



PureAlps

2016 – 2020



Schadstoffe in den Alpen

Wirkungen auf ein
sensibles Ökosystem



IMPRESSUM

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für
Umwelt (LfU)

www.lfu.bayern.de

Umweltbundesamt Österreich

www.umweltbundesamt.at

Text und inhaltliche Bearbeitung:

LfU: Alexandra Grundmann, Patricia Darmstadt, Dr. Michael Gierig, Dr. Wolfgang Körner, Dr. Gabriela Ratz, Dr. Korbinian Freier

AT: Monika Denner, Maria Uhl, Wolfgang Moche, Barbara Perthen-Palmisano, Sabine Enzinger

Layout:

LfU, Referat 13

Bildnachweis:

siehe Seite 31

Druck:

???

Gedruckt auf 100 % Recyclingpapier,
zertifiziert nach dem „Blauen Engel“

Auflage:

2.000

Stand:

2022

Diese Publikation ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte sind vorbehalten. Die publizistische Verwertung der Veröffentlichung – auch von Teilen – wird jedoch ausdrücklich begrüßt. Bitte nehmen Sie Kontakt mit dem Herausgeber auf, der Sie – wenn möglich – mit digitalen Daten der Inhalte und bei der Beschaffung der Wiedergaberechte unterstützt.

Die Publikation wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Für die Inhalte fremder Internetangebote sind wir nicht verantwortlich.

INHALT

Inhalt	1
Vorwort	2
Zusammenfassung	3
DIE ALPEN – EIN SENSIBLES ÖKOSYSTEM	4
Umweltschadstoffe: Die Dosis macht das Gift	6
Monitoring von Schadstoffen	7
Bioakkumulation in alpinen Nahrungsnetzen	8
SCHADSTOFFMONITORING IN DENTIEREN DES ALPENRAUMS	10
PureAlps – Belastung der Alpen durch Umweltchemikalien	11
Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)	13
Flammschutzmittel (FSM)	16
Polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) und Polychlorierte Biphenyle (PCB)	18
Quecksilber	21
(FRÜH-)WARNSYSTEM: SCHADSTOFFSCREENING IN DEN ALPEN	26
Abkürzungsverzeichnis	28
Quellenangaben	28
Literaturverzeichnis	29
Bildnachweis	31

VORWORT



Liebe Leserinnen und Leser,

Erzeugnisse der Chemieindustrie sind aus unserer Welt nicht wegzudenken. Zahllose industrielle und konsumentennahe Produkte wären ohne moderne Chemikalien nicht vorstellbar. Gleichwohl haben einige dieser Stoffe das Potenzial, selbst in geringsten Mengen Umwelt und Mensch zu schädigen. Der Alpenraum mit seinen hochsensiblen Ökosystemen bedarf dabei eines besonderen Schutzes. Deshalb sind das Bayerische Landesamt für Umwelt und das österreichische Umweltbundesamt schon seit 2005 problematischen Schadstoffen im Alpenraum gemeinsam auf der Spur.

In dieser Broschüre wollen wir einigen oft gestellten Fragen nachgehen, die sich mit der Belastung von empfindlichen Ökosystemen in den Alpen beschäftigen: Wirken sich schon geringe Konzentrationen von schwer abbaubaren Schadstoffen auf Organismen aus, welche Maßnahmen zur Minimierung von Risiken waren erfolgreich und welche sind künftig zum Schutz der alpinen Ökosysteme notwendig?

Daten aus dem Umweltmonitoring können einen wichtigen Beitrag zur Regulierung der Einträge dieser Schadstoffe leisten. Damit können Erkenntnisse über deren Verbreitung gewonnen, problematische Entwicklungen erkannt und regulatorische Maßnahmen zur Risikominimierung eingeleitet werden. Sie sind eine wichtige Grundlage für die Weiterentwicklung chemikalienrechtlicher Regelwerke. Erst durch internationale Maßnahmen zur Einschränkung und ggf. Beendigung der Produktion, Verwendung und Freisetzung von persistenten organischen Schadstoffen können deren Risiken wirkungsvoll minimiert werden. In Zukunft müssen in Monitoring-Programme verstärkt auch Ersatzstoffe für bereits verbotene Chemikalien integriert werden. Obwohl diese zur Substitution von gefährlich eingestuft Chemikalien entwickelt wurden, stellen sie nicht selten ebenfalls ein Risiko für Mensch und Umwelt dar. Unser gemeinsames Ziel ist es, die von Chemikalien ausgehenden Risiken durch nationale und internationale Maßnahmen zu reduzieren und letztlich zu vermeiden.

Dr. Christian Mikulla
Präsident des Bayerischen Landesamts
für Umwelt

Monika Mörth, MAS
Mag. Georg Rebernick
Geschäftsführer Umweltbundesamt
Österreich

ZUSAMMENFASSUNG

Schadstoffe können über viele Wege in die Umwelt gelangen. Industrielle Produktion, Verbrennungsprozesse, Verkehr, Stromerzeugung insbesondere aus Kohlekraftwerken, intensive Landwirtschaft, Emissionen aus dem Gebäudesektor, private Haushalte und weitere Verursacher können Quellen für verschiedenste Chemikalien sein. Zusätzlich werden längst verbotene Chemikalien aus globalen Altlasten weiterhin in die Umwelt eingetragen. Der Klimawandel verstärkt die Mobilisierung von Chemikalien und damit die Einträge in die Atmosphäre, über die sich schwer abbaubare (persistente) organische Chemikalien (persistent organic pollutants, POP) über den gesamten Globus verbreiten können – auch in die Alpen.

Das Umweltrisiko von POP ist daher als ein globales Problem zu betrachten, für das es Lösungen auf nationaler und internationaler Ebene bedarf. Viele dieser anthropogenen Stoffe sind bereits so gut wie überall in der Umwelt nachweisbar. Der Mensch hinterlässt seinen chemischen Fußabdruck! Die EU-Kommission hat daher den Aktionsplan zur Schadstofffreiheit („Zero pollution Action Plan“) verabschiedet. Dieser sieht vor, dass bis 2050 die Verschmutzung von Luft, Wasser und Boden soweit minimiert wird, dass keine Gefahr mehr für natürliche Ökosysteme droht.

Schadstoffmonitoring ist dabei ein wichtiges Werkzeug zur Bewertung und Überwachung von Chemikalieneinträgen in unsere Ökosysteme. In ökologisch besonders sensiblen Gebieten wie den Alpen können Langzeitmessungen aus der Spurenanalytik bereits frühzeitig auf mögliche besorgniserregende Entwicklungen aufmerksam machen. Damit stellt das Schadstoffmonitoring in den Alpen ein wichtiges und empfindliches Frühwarnsystem dar.

Mit der Broschüre „Monitoring von Schadstoffen in den Alpen“ wurden 2019 die PureAlps-Programme und ihre Vorgängerprojekte einer breiten Öffentlichkeit vorgestellt. Der Bericht legt dar, warum die Alpen eine Kältefalle für Schadstoffe sind und stellt die Ergebnisse umfassender Depositions- und Immissionsmessungen vor.

Um Hinweise über das Umweltverhalten und die Anreicherung von POP in Organismen (Biota) zu erhalten, wurden repräsentative Proben von wildlebenden Tieren an verschiedenen Stufen in der Nahrungskette untersucht. Durch dieses Biota-Screening lässt sich die Belastungssituation in den Alpen erfassen. Gerade über die langfristige Entwicklung der Belastungssituation des Alpenraums mit diesen neuartigen Schadstoffen liegen bislang nur unzureichend Daten vor.

Mit den Messdaten für atmosphärisch verbreitete Schadstoffe und aus dem Biota-Screening können problematische Stoffe frühzeitig identifiziert und ggf. für regulatorische Maßnahmen vorgeschlagen werden. Durch den Nachweis und die Trendentwicklungen von bereits regulierten und nicht-regulierten besorgniserregenden Stoffen und deren Ersatzsubstanzen in den untersuchten alpinen Ökosystemen wird verdeutlicht, wie lange sich manche Stoffe auch nach einer Regulierung noch in der Umwelt bemerkbar machen können. Die Ergebnisse der PureAlps-Programme zeigen aber auch eindrücklich, dass Regulierung auf internationaler Ebene ein wirksamer Weg zur Verminderung einer Belastung ist. Eine Fortführung des Monitorings und die Aufnahme neuer relevanter Schadstoffe sind daher ein wichtiger Baustein für die Minimierung des Eintrags problematischer Chemikalien und die Basis für künftige nationale und internationale Regelungen.

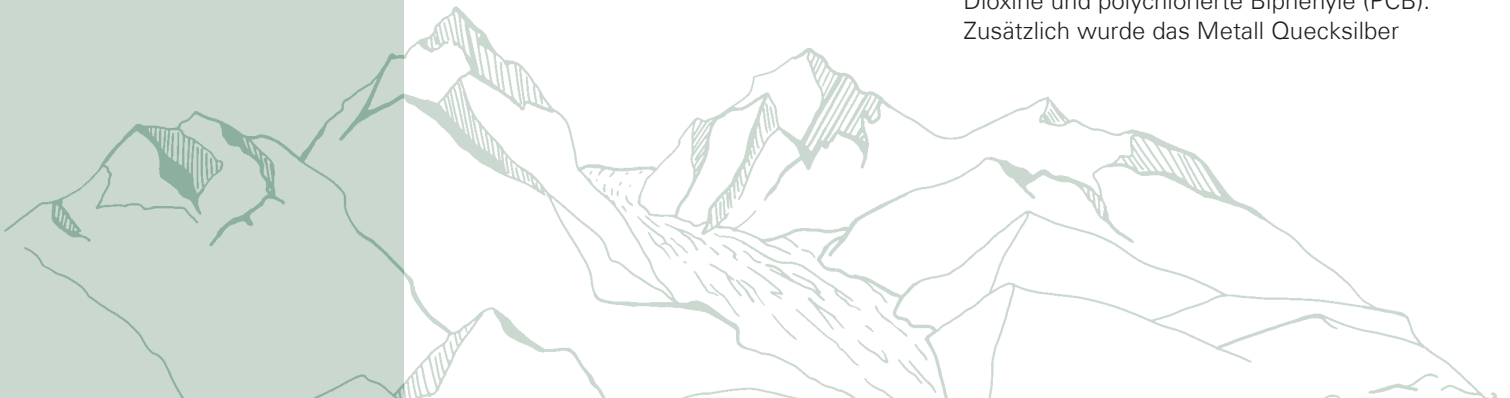
Die Alpen – ein sensibles Ökosystem

Die Alpen im Herzen Europas sind **Lebensraum** zahlreicher Tier- und Pflanzenarten, die perfekt an die raueren Bedingungen angepasst sind und die es teilweise sogar nur hier gibt. Zudem werden im Alpenraum hochwertige **Futter- und Lebensmittel** produziert und die **Wasserversorgung** für viele Menschen hängt direkt mit einem intakten Zustand des Ökosystems Alpen zusammen.

Wir haben in unserer modernen Industriegesellschaft täglich Umgang mit einer Vielzahl an chemischen Stoffen. Da überrascht es wenig, dass diese Chemikalien Spuren hinterlassen. Schwer abbaubare organische Schadstoffe (englisch **persistent organic pollutants**, POP) können über **Luftströmungen** weiträumig und in großen Höhen bis in den alpinen Raum hinein transportiert werden. Dort werden diese Stoffe über **atmosphärische Deposition** in Umweltkompartimente wie Boden und Gewässern eingetragen und können sich über **Nahrungsnetze** in Pflanzen und Tieren anreichern. Nationale Gesetze, europäische Verordnungen und internationale Abkommen

tragen dazu bei, Umwelt und Mensch vor den Risiken der POP zu schützen. Auch neuartige Schadstoffe, sogenannte **emerging pollutants**, über die noch wenig bekannt ist, sollten aufmerksam beobachtet werden. Nur so kann man Erkenntnisse darüber gewinnen, ob und wieviel von einem potenziellen Schadstoff in die Umwelt gelangt, und wie man die damit verbundenen Risiken frühzeitig beherrschbar machen kann.

Auch im Projekt PureAlps wurden POP in verschiedenen Medien untersucht. In der vorliegenden Broschüre werden die Ergebnisse zu folgenden POP präsentiert: per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS), halogenierte Flammschutzmittel (FSM), Dioxine und polychlorierte Biphenyle (PCB). Zusätzlich wurde das Metall Quecksilber



untersucht, das ebenso problematische Eigenschaften aufweist wie die POP, da es über weite Strecken transportiert werden kann und sich in Organismen und im Ökosystem anreichert.

POP

engl. **p**ersistent **o**rganic **p**ollutants, sind Schadstoffe, die in der Umwelt schwer abbaubar sind, über viele Jahrzehnte dort verbleiben, sich in der Nahrungskette anreichern (Bioakkumulation), sowie über längere Strecken mit den Luftströmungen transportiert werden können.

Atmosphärische Deposition

Stoffeinträge aus der Atmosphäre (Luft) auf die Erdoberfläche (Boden, Gewässer)



Abb. 1: Gämsen sind perfekt an ihren Lebensraum angepasst. Auch in ihren Körpern sind Schadstoffe nachweisbar und spiegeln die Belastung der alpinen Umwelt wider.

UMWELTSCHADSTOFFE: DIE DOSIS MACHT DAS GIFT



Abb. 2: Messtation auf der Zugspitze

Langlebige Chemikalien werden zum Teil gezielt bei der Produktion vieler Alltagsprodukte eingesetzt. Bereits verbotene POP entstehen zum Teil auch unbeabsichtigt als Nebenprodukt oder unerwünscht bei Verbrennungsprozessen. Die Substanzen können über verschiedene Wege in der Umwelt verbreitet werden. Sie gelangen zum Beispiel in die Atmosphäre und können sich aufgrund ihrer Langlebigkeit über den gesamten Globus verteilen. Aus der Luft gelangen die Stoffe durch den Niederschlag oder Staub in unsere Ökosysteme. Die Verbreitung von Chemikalien ist sehr komplex und wird durch zahlreiche Faktoren wie beispielsweise Temperatur, Luftdruck und Niederschlag beeinflusst. So verändert auch der Klimawandel die Verteilung von Chemikalien in der Umwelt: Durch steigende Temperaturen werden POP aus Böden, Ozeanen, schmelzenden Gletschern und Permafrostböden wieder freigesetzt und in Gewässer oder die Atmosphäre eingetragen; extreme Wetterereignisse, wie zum Beispiel Flut und Überschwemmungen können Sedimente mobilisieren und darin abgelagerte Stoffe wieder in den Gewässerkreislauf bringen. Auch die veränderten Meeres- und atmosphärischen Strömungen beeinflussen insgesamt die globale Verteilung von Substanzen.

Für die meisten Chemikalien gilt der alte Grundsatz nach Paracelsus: Die Dosis macht

das Gift. Eine schädliche Wirkung setzt also erst ab einer bestimmten Konzentration ein. Wenn sich ein Schadstoff jedoch nicht abbaut und zudem über die Nahrungskette anreichert, ist es oft nur eine Frage der Zeit, bis möglicherweise problematische Konzentrationen erreicht werden. Durch unser aller Umgang mit solchen Chemikalien kommen viele bereits weit verbreitet als zivilisatorische Grundbelastung in Spurenkonzentrationen vor. Die heutigen modernen Analyseverfahren ermöglichen es, diese geringen Konzentrationen aufzuspüren. Deshalb sind zentrale Aufgaben von Umweltbehörden und -laboren: Messen, Überwachen und Bewerten. Der Bewertung kommt hierbei eine besondere Bedeutung zu, nur sie kann bei der Einordnung helfen. Der bloße Nachweis einer Substanz in einem Organismus bedeutet nicht zwangsläufig, dass diese auch eine Auswirkung auf das Funktionieren bzw. die Gesundheit des Organismus hat.

Mit dieser Strategie erhalten wir wichtige Hinweise über Belastungen, denen ein Ökosystem ausgesetzt ist. Besonders besorgniserregend für Mensch und Umwelt sind Stoffe, die **persistent**, **bioakkumulierend** und **toxisch** sind. Stoffe, die diese **PBT-Kriterien** erfüllen, können beabsichtigt oder unbeabsichtigt in die Umwelt eingebracht werden.

Von allen weltweit hergestellten Chemikalien haben derzeit mehr als 2.000 bekannte Stoffe das Potenzial für diese Einstufung. Daher ist es für den Schutz von Mensch und Umwelt und insbesondere den Erhalt sensibler Ökosysteme wichtig zu wissen, ob und in welchen Mengen diese Stoffe nachgewiesen werden können, ob sie sich in Organismen anreichern und dort negative Effekte auf Populationsebene und Artengemeinschaften verursachen können.

PBT-Kriterien

Persistent = langlebig

Bioakkumulierend = anreichernd

Toxisch = giftig

Umweltchemikalien, die alle drei Eigenschaften vereinen, sind besonders besorgniserregend, da sie lange Verweilzeiten in der Umwelt haben, sich in Tieren und Pflanzen anreichern und eine giftige Wirkung erzeugen können.

MONITORING VON SCHADSTOFFEN

POP verbreiten sich primär atmosphärisch über **Luftströmungen** und über den **Wasserkreislauf**. Aufgrund ihrer Langlebigkeit und des daher möglichen atmosphärischen **Ferntransports** erreichen sie auch entlegenste Gebiete. Dort können sie sich durch verstärkte Kondensation besonders in kühleren Regionen ansammeln. Dieser Effekt wird auch „cold trapping“ genannt. So kommt es, dass Spuren menschlicher Aktivitäten selbst in Gebieten nachgewiesen werden können, in denen sie nie produziert oder eingesetzt worden sind, wie in der Arktis, Antarktis oder in Gebirgen wie den Alpen. Diese Orte werden zu **Kältefallen** für Schadstoffe. Die Alpen wirken als meteorologische Barriere mitten in Europa. Die hohen Niederschläge und kühleren Temperaturen begünstigen die Auswaschung von Schadstoffen. So konnte im Projekt PureAlps zum alpinen Schadstoffmonitoring gezeigt werden, dass die Eintragsraten über den Niederschlag für Quecksilber und per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) an der Zugspitze höher sind als im bayerischen Flachland¹.

Kontinuierliches **Monitoring** ermöglicht es, bereits entstandene Belastungen in der Umwelt sichtbar zu machen und die Einhaltung von Richtwerten und Umweltqualitätszielen zu überprüfen. Gesetzlich verankert ist das Umweltmonitoring von POP unter anderem in der POP-Verordnung (POP-V), im deutschen Bundes-Bodenschutzgesetz und in der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie. Auch bei der Pflanzenschutzmittelzulassung oder Zulassungs- und Beschränkungsaufgaben unter REACH spielen die Ergebnisse von Monitoringdaten eine Rolle. Für die mittlerweile nahezu weltweit verbotenen Organochlor-Pestizide zeigt sich seit den Beschränkungsmaßnahmen eine Abnahme in der Luftkonzentration und dem Eintrag über

den Niederschlag. Gesetzliche Regelungen wie das Stockholmer Übereinkommen, die POP-V oder die REACH-V sind also erfolgreich. Näheres zu den Depositionen wird in der Broschüre von 2019 präsentiert².

Seit über 15 Jahren werden Einträge von POP an der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus unterhalb des Gipfels der Zugspitze in Bayern und am Sonnblick Observatorium in den österreichischen Alpen im Niederschlag und in der Luft gemessen. Im Projekt PureAlps wurden darüber hinaus auch in Proben von wildlebenden Tieren des Alpenraums neuere Umweltchemikalien analysiert. Mit diesen langfristigen Messprogrammen können kritische Entwicklungen und mögliche Gefahren für das sensible Ökosystem der Alpen frühzeitig erkannt und geeignete Schutzmaßnahmen eingeleitet werden.



Abb. 3: Die Probenahme im Hochgebirge stellt hohe Anforderungen an Mensch und Material.

Monitoring

Messung und Überwachung von Umweltschadstoffen in verschiedenen Umweltkompartimenten wie Luft, Boden, Wasser und Biota.

Europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL)

Gemäß der WRRL sind prioritäre Stoffe zu überwachen.

REACH (engl. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals)

Verordnung (EU) Nr. 1907/2006 zur Registrierung, Auswertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien auf dem Europäischen Markt. Seit 1. Juni 2007 in Kraft.

Stockholmer Übereinkommen über persistente organische

Schadstoffe (Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs)): Global Monitoring Plan, POP Bewertungsverfahren

POP-Verordnung

Verordnung (EU) 2019/1021 über persistente organische Schadstoffe

BIOAKKUMULATION IN ALPINEN NAHRUNGSNETZEN

Einige POP reichern sich besonders stark in der belebten Umwelt an. Das geschieht über die Aufnahme aus der direkten Umgebung und über sogenannte **Trophiestufen (vgl. Abb. 4)** entlang von Nahrungsketten. Der Begriff **Bioakkumulation** beschreibt die Aufnahme allgemein und Anreicherung von Substanzen in Organismen über einen bestimmten Zeitraum hinweg. Betrachtet man allein die Aufnahme und Anreicherung über die Nahrung, wird von Biomagnifikation gesprochen. Da es in der Natur sehr schwierig bis unmöglich ist, die isolierte Aufnahme von Substanzen über die Nahrung zu betrachten, muss im Folgenden immer mitberücksichtigt werden, dass die Aufnahme von Substanzen aus der direkten Umwelt über die Atemwege oder die Haut ebenso möglich ist.

Wird ein bioakkumulierender Stoff in ein Ökosystem eingetragen, kann er durch Organismen der unteren Trophiestufen aufgenommen werden. Von diesen ernähren sich wiederum Konsumenten der zweiten Ordnung, die den Konsumenten der dritten Ordnung als Nahrungsquellen dienen. Die potenzielle Schadstoffbelastung steigt mit jeder dieser Trophiestufen an (Biomagnifikation). Am Ende der Kette können im Extremfall Konzentrationen erreicht werden, die für eine Population negative Auswirkungen haben.

Beispielsweise können am Ende der Nahrungskette besonders hohe Schadstoffkonzentrationen in Eier oder in die Muttermilch von Säugetieren gelangen und an die Jungtiere weitergegeben werden. Mithilfe von ökotoxikologischen Untersuchungen werden solche negativen Einflüsse von Stoffen und Stoffgemischen betrachtet, analysiert und entsprechende **Richt- und Grenzwerte** für akzeptable, nicht schädigende Belastungen gemäß dem Stand der Wissenschaft abgeleitet.

Bioakkumulation

Anreicherung von Schadstoffen in Organismen. Meist handelt es sich dabei um fettlösliche Schadstoffe, die sich in fetthaltigem Gewebe der Tiere einlagern und zusätzlich über die Nahrungskette aufkonzentriert werden.

Biota

Alle Lebewesen der Umwelt (Pflanzen, Tiere und Pilze)

Population

Gesamtheit von Individuen einer Art, die sich in ihrem Lebensraum über mehrere Generationen hinweg miteinander fortpflanzen. Die Population ist ein Schutzziel im Artenschutz.

Ökotoxikologie

Untersucht die Auswirkungen von chemischen Stoffen auf Lebewesen und Ökosysteme. Dabei werden alle biologischen Ebenen der Umwelt betrachtet.

Die biologischen Ebenen

Von Molekülen über die Zelle und das Individuum zur Population bis hin zu einem ganzen Ökosystem werden verschiedene Ebenen in der Biologie betrachtet. Dabei werden die Zusammenhänge in jeder Ebene komplexer. Jedoch steigt auch die Aussagekraft von Untersuchungsergebnissen bei der Interpretation. Die Ebenen beeinflussen sich wechselseitig.

- 1** Produzenten bauen Biomasse aus anorganischer Substanz auf und bilden damit eine wichtige Basis im Nahrungsnetz. Typische Vertreter sind Photosynthese betreibende Organismen wie diese Unterwasserpflanzen.
- 2** Konsumenten der 1. Ordnung (z. B. Planktonkrebse, Schnecken, wasserlebende Insekten bzw. Insektenstadien) ernähren sich überwiegend von Phytoplankton oder anderen Wasserpflanzen.

- 3** Konsumenten der 2. Ordnung (z. B. Fische, Amphibien) ernähren sich überwiegend von den Konsumenten 1. Ordnung.
- 4** Konsumenten 3. Ordnung (z. B. fischfressende Wasservögel und Säugetiere) ernähren sich von Konsumenten 2. Ordnung.

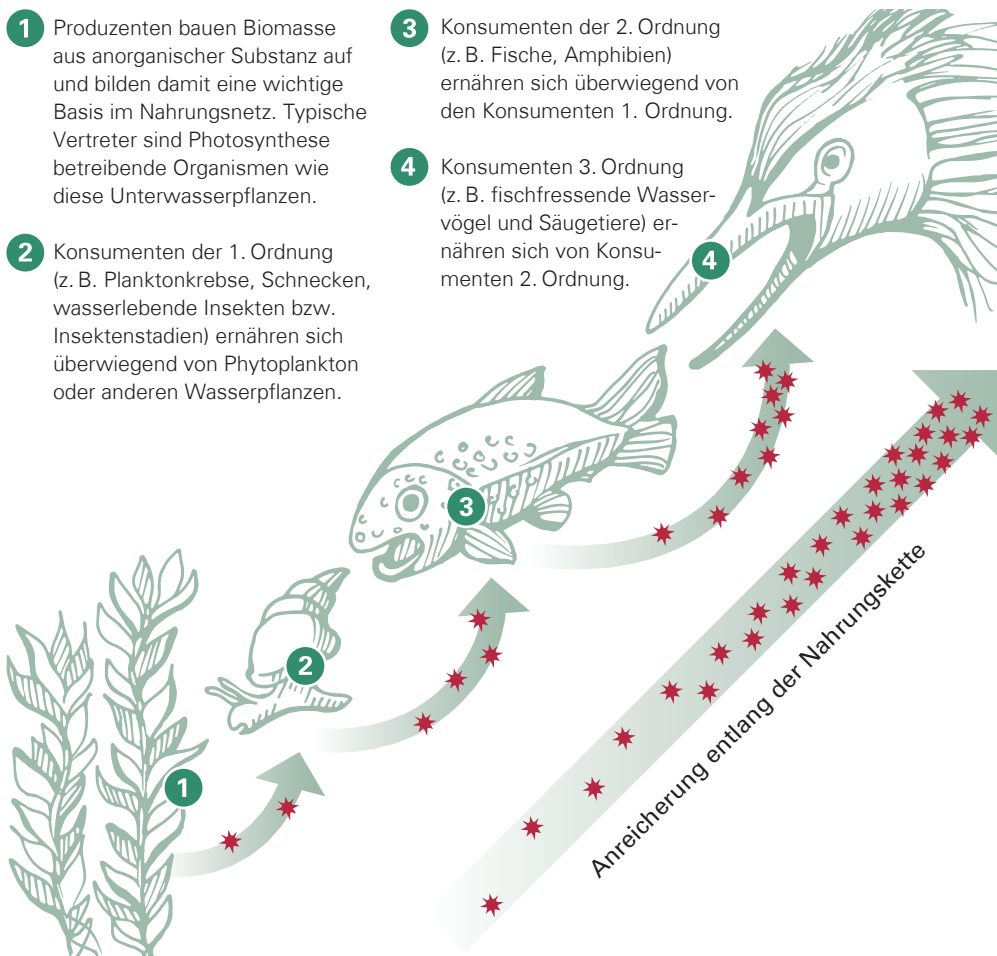


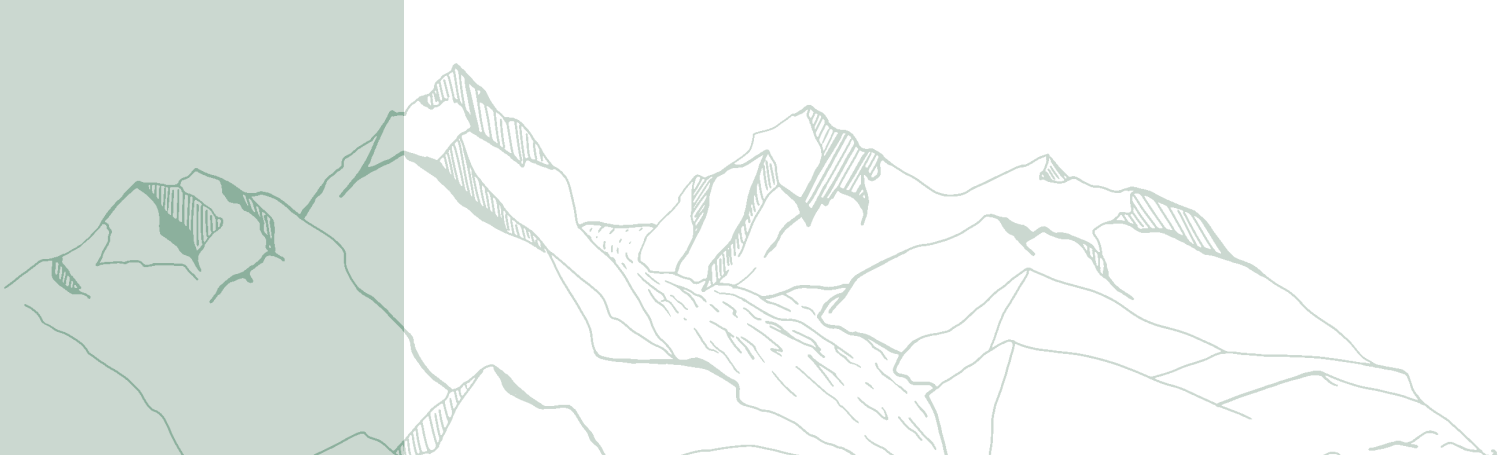
Abb. 4: Anreicherung über verschiedene Trophiestufen hinweg

Schadstoffmonitoring in den Tieren des Alpenraums

Tiere und Pflanzen werden schon seit Jahrhunderten zur Beobachtung der Umwelt eingesetzt. **Monitoring** mit Flechten gibt zum Beispiel Auskunft über die Luftqualität und Einflüsse des Klimawandels. Programme zur Schadstoffüberwachung ermöglichen die Erfassung und Bewertung von Wirkungen auf die Umwelt. Die Ergebnisse aus einem langfristigen **Bio-monitoring** erlauben Aussagen über die Höhe und Entwicklungstendenzen einer Schadstoffbelastung. Mithilfe solcher umfassenden Datensätze können Ökosysteme sorgfältig kontrolliert und besser geschützt werden.

Biomonitoring

Biomonitoring beschreibt den Einsatz von Pflanzen und Tieren zur Erfassung von Veränderungen in der Umwelt oder der Akkumulation von Stoffen. Je nach Umfang und Ausrichtung können so Daten über die Höhe einer Belastungssituation und über die Wirkung der Chemikalien auf Ökosysteme gewonnen werden.



PUREALPS – BELASTUNG DER ALPEN DURCH UMWELTCHEMIKALIEN

Die Überwachung von Luftschadstoffen in den österreichischen und bayerischen Alpen wird seit 2005 durchgeführt. Dadurch konnten bereits wichtige Erkenntnisse über den Ferntransport und die Langlebigkeit von neuartigen Schadstoffen gewonnen werden. Das PureAlps-Forscherteam aus Bayern und Österreich hat sich ab 2016 auch mit der Frage beschäftigt, ob sich die gemessenen Luftschadstoffe und ihr Eintrag über den Niederschlag in den im Alpenraum lebenden Organismen widerspiegeln. In der Broschüre von 2019 wurden bereits die Ergebnisse der Luft- und Niederschlagsmessungen zu Organochlorpestiziden, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und polychlorierten Biphenylen (PCB) in der Kältefalle der Alpen vorgestellt. Ebenso wurden Stoffgehalte in Bodenproben und Humusaufgaben sowie die Gehalte in Fichtennadeln bestimmt und diskutiert. Während der vierjährigen Projektphase wurde zusätzlich

zu den Untersuchungen der Luft und des Niederschlags ein Biota-Screening durchgeführt. Dabei wurde der Verbleib von weiteren Stoffen wie zum Beispiel per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS), neuartigen Flammschutzmitteln und Quecksilber in alpinen Ökosystemen untersucht.

Im Rahmen eines ersten Screenings wurde eine große Bandbreite an Stichproben aus den unterschiedlichen Umweltkompartimenten genommen sowie erstmals auch Proben der in den Alpen heimischen Tierwelt untersucht. Um Erkenntnisse über die Anreicherung von POPs über die **Nahrungsketten bzw. -netze** zu erhalten, wurden Proben aus den unterschiedlichen Trophiestufen auf Schadstoffe hin analysiert. Untersucht wurden beispielsweise Fische, Pflanzenfresser wie Gämsen und Murmeltiere, aber auch Raubtiere wie Füchse, Greifvögel und fischfressende Vögel.

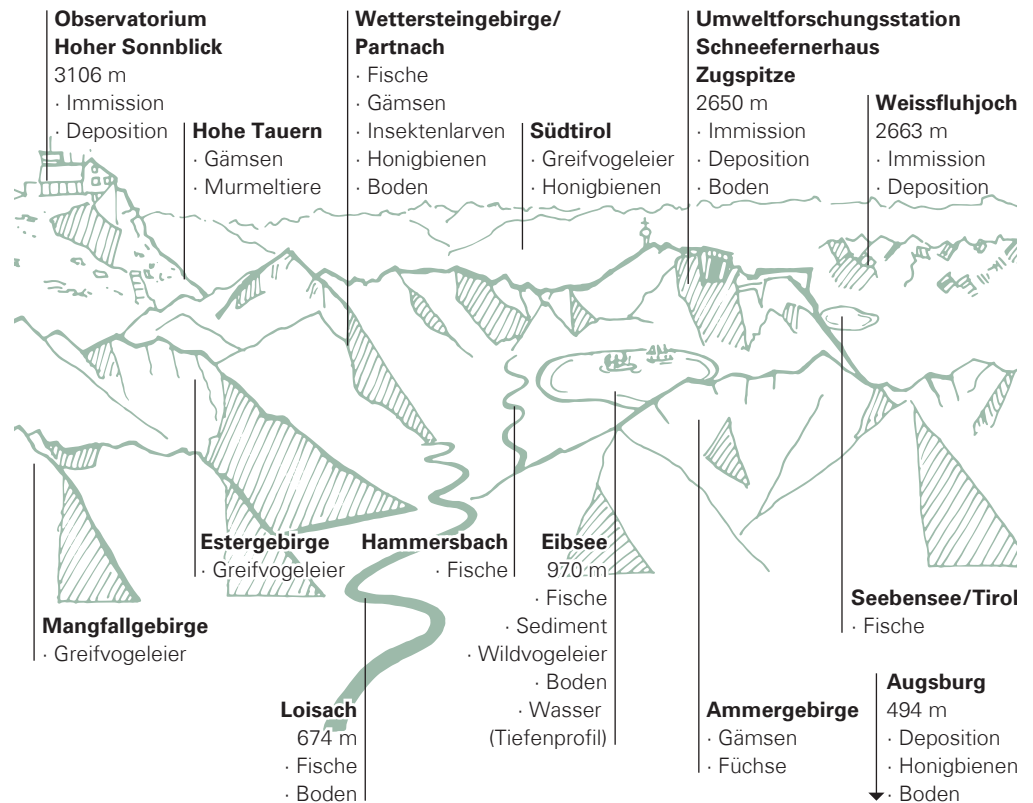
Abb. 5–7: Von links nach rechts: Murmeltiere, Gämsen und Füchse sind typische Bewohner des Alpenraums. Muskel- und Leberproben dieser Tiere geben Aufschluss über die Belastungssituation in den Alpen.



Gämsen und Murmeltiere sind typische Alpenbewohner und repräsentieren als Pflanzenfresser die zweite Trophiestufe in der Nahrungskette des terrestrischen Ökosystems. Sowohl in den österreichischen als auch in den bayerischen Alpen konnten Proben von Gämsen und in Österreich zusätzlich von Murmeltieren analysiert werden. Als nächstes Glied in der Nahrungskette folgen auf Pflanzenfresser die Fleischfresser. Zur Untersuchung des Vorkommens von persistenten Chemikalien in Fleischfressern wurden als typische Vertreter der Wildtiere in den Alpen der Steinadler und der Fuchs gewählt.

Es wurden Muskel- und Leberproben von bereits erlegten Tieren und abgestorbene Vögel aus verlassenen Gelegen analysiert. Da die Leber auch als Entgiftungsorgan des Körpers fungiert, können sich die Werte aus Muskelfleisch und Leber beim gleichen Tier erheblich unterscheiden.

Abb. 8: Überblick über die Herkunft der PureAlps Proben. Diese Übersichtsgrafik zeigt die verschiedenen Orte, an denen Proben im Rahmen des PureAlps Programms gewonnen wurden.



PER- UND POLYFLUORIERTE ALKYLSTANZEN (PFAS)

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS, synonym auch PFC) stammen vor allem aus der Herstellung wasser- und schmutzabweisender Beschichtungen, aus Feuerlöschschäumen und aus verschiedenen Industrieprozessen. Eine Beispielanwendung ist das allseits bekannte Teflon. Die PFAS stellen eine sehr umfangreiche Gruppe von Industriechemikalien mit nahezu 10.000 verschiedenen Substanzen dar. Die bedeutendsten Vertreter der PFAS sind Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS). Diese gehören aufgrund ihrer PBT-Eigenschaften zu den problematischen Umweltchemikalien. Sie rückten in den vergangenen 20 Jahren immer mehr in den Fokus der Öffentlichkeit und wurden auch als erste Vertreter der Stoffgruppe über das Stockholmer Übereinkommen beschränkt. Aufgrund der problematischen Eigenschaften der PFAS und der bereits deutlich gewordenen Umwelt- und Gesundheitsbelastungen gibt es derzeit auf EU-Ebene Bestrebungen die gesamte Stoffgruppe der PFAS für nichtzwingend notwendige Anwendungen (sog. „Non-essential use“) einzuschränken und ggf. zu verbieten.

Die Ergebnisse aus PureAlps zeigen, dass PFAS über die Atmosphäre in urbane und ländliche Regionen, aber auch in den Alpenraum in vergleichbarer Größenordnung eingetragen werden. Beprobte wurden die Gewässer am Fuße der Zugspitze wie Partnach, Hammersbach, Loisach oder der Eibsee. Kaum nachweisbare Gehalte im Wasser und trotzdem nachweisbare Konzentrationen

im Muskelfleisch von Fischen (z. B. Summe der PFAS 0,75 bis 4,8 µg/kg Frischgewicht bei den aus Seen stammenden Fischproben) belegen, dass sich PFAS in Fischen anreichern können. Bei Fischen in den genannten Fließgewässern zeigt sich tendenziell eine stärkere Anreicherung als bei Fischen der untersuchten Seen. Vergleicht man die im Rahmen von PureAlps gefundenen PFAS-Konzentrationen in den Fischen mit denen aus anderen Gewässern, so liegen die Konzentrationen eher im niedrigen Bereich. Die aktuell gültige Umweltqualitätsnorm der europäischen Wasserrahmenrichtlinie von derzeit 9,1 µg/kg für PFOS in Muskelfleisch von Fischen wird in keiner der Fischproben überschritten. Neuere Erkenntnisse aus einer Studie der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit EFSA könnten insbesondere für eine Gruppe von vier PFAS (PFOA, PFOS, PFHxS und PFNA) dazu führen, dass künftig deutlich strengere Bewertungskriterien angelegt werden.

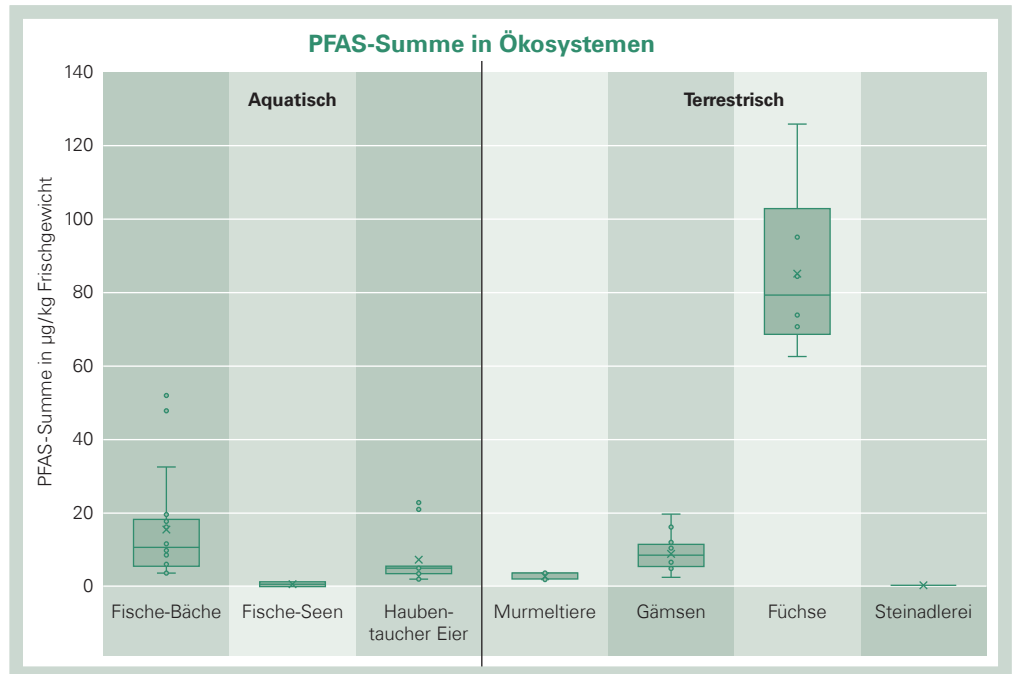
Europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL)

Die europäische WRRL gibt den gesetzlichen Rahmen um die europäischen Gewässer in einen „guten“ Zustand, sowie chemisch als auch ökologisch, zu überführen und den Gewässerzustand regelmäßig zu überwachen. Die Kriterien zur Bewertung sind in der Richtlinie genau definiert. Dazu zählt auch das Einhalten von Grenzwerten für bestimmte Stoffe, die in den Anhängen als prioritär oder prioritär gefährlich gelistet sind.

Umweltqualitätsnorm

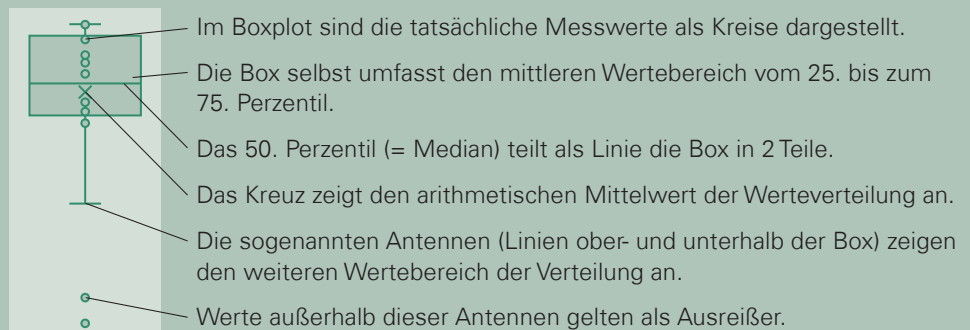
Die WRRL definiert den chemischen Zustand von Gewässern über die Einhaltung von Umweltqualitätsnormen für ausgewählte Chemikalien. Die Stoffe und ihre Normen sind in der österreichischen Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer bzw. in der deutschen Oberflächengewässerverordnung (Anlage 8) gelistet. Wird eine der Umweltqualitätsnormen nicht eingehalten, wird der chemische Zustand des Wasserkörpers als „nicht gut“ eingestuft. Werden alle Umweltqualitätsnormen eingehalten, ist der chemische Zustand als „gut“ zu bewerten.

Abb. 9: Überblick über die Summengenhalte der PFAS-Substanzen in verschiedenen Biotaprobenn (Muskel und Ei). Der Vergleich zwischen Fischen, die in Bächen leben und denen, die im See leben, verweist auf eine stärkere Anreicherung bei Fließgewässern bewohnenden Fischen. Bei den terrestrischen Proben sieht man deutlich höhere Konzentrationen im Muskelfleisch des räuberisch lebenden Fuchses im Gegensatz zu den pflanzenfressenden Murmeltieren und Gämsen. Ein einzelnes Steinadlerrei konnte ebenfalls auf den Gehalt von PFAS analysiert werden. Hier zeigte sich eine niedrige Konzentration.



Legende Boxplot

Mit einem Boxplot wird die Verteilung von Messwerten veranschaulicht. Dafür werden die vorliegenden Messwerte aufsteigend sortiert und die sortierte Messwertreihe in 100 gleich große Teile (Perzentile) aufgeteilt. Das 25. Perzentil stellt beispielsweise den Wert dar, bei dem 25% der aufsteigend sortierten Messwerte kleiner und 75% größer sind als dieser Wert.



In Eiern von Haubentauchern liegen die PFAS-Konzentrationen mit 2,1 bis 23,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Frischgewicht über den Konzentrationen im Muskelfleisch von Fischen, die im See leben. Dies lässt sich zum einen durch den höheren Fettgehalt im Eidotter gegenüber Muskelfleisch erklären und zum anderen dadurch, dass Haubentaucher in der Nahrungskette weiter oben stehen und sich zum Großteil von Fischen ernähren. Somit können die hohen Werte ebenfalls ein Hinweis über eine Anreicherung entlang der Nahrungskette sein.

Im Vergleich mit Eiern von Wanderfalken aus Baden-Württemberg, die PFOS-Gehalte von über 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht haben³, liegen die Gehalte der Eier von Haubentauchern mit maximal 47,6 μg PFOS/kg Trockengewicht deutlich darunter.

Bei den landlebenden Tieren sind Füchse als Raubtiere erwartungsgemäß höher belastet als Gämsen und Murmeltiere. Letztendlich belegen die Ergebnisse des Biota-Screenings das Vorkommen von PFAS in abgelegenen aquatischen und terrestrischen Ökosystemen und die bioakkumulierenden Stoffeigenschaften. Allerdings können PFAS in den Tieren des Alpenraums trotz leicht erhöhter atmosphärischer Deposition an den hochalpinen Messstationen (Umweltforschungsstation Schneefernerhaus und Sonnblickobservatorium) in deutlich geringeren Konzentrationen nachgewiesen werden als im Tiefland und überschreiten derzeit keine Umweltqualitätsnorm (UQN) für Biota-proben. Das Biota-Monitoring soll fortgesetzt werden, um ggf. steigende Trends frühzeitig erkennen zu können.

Die Biota-proben bestätigen die Verbreitung von PFAS in abgelegenen Regionen wie den Alpen. Um ausreichend belastbare Ergebnisse für eine ggf. erforderliche Regulierung der gesamten Stoffgruppe auf EU-Ebene bzw. international zu erhalten, wäre eine Fortführung des Biota-Monitorings wünschenswert.

Abb. 10: Füchse stehen am Ende der Nahrungskette und können einige Schadstoffe daher stärker akkumulieren.



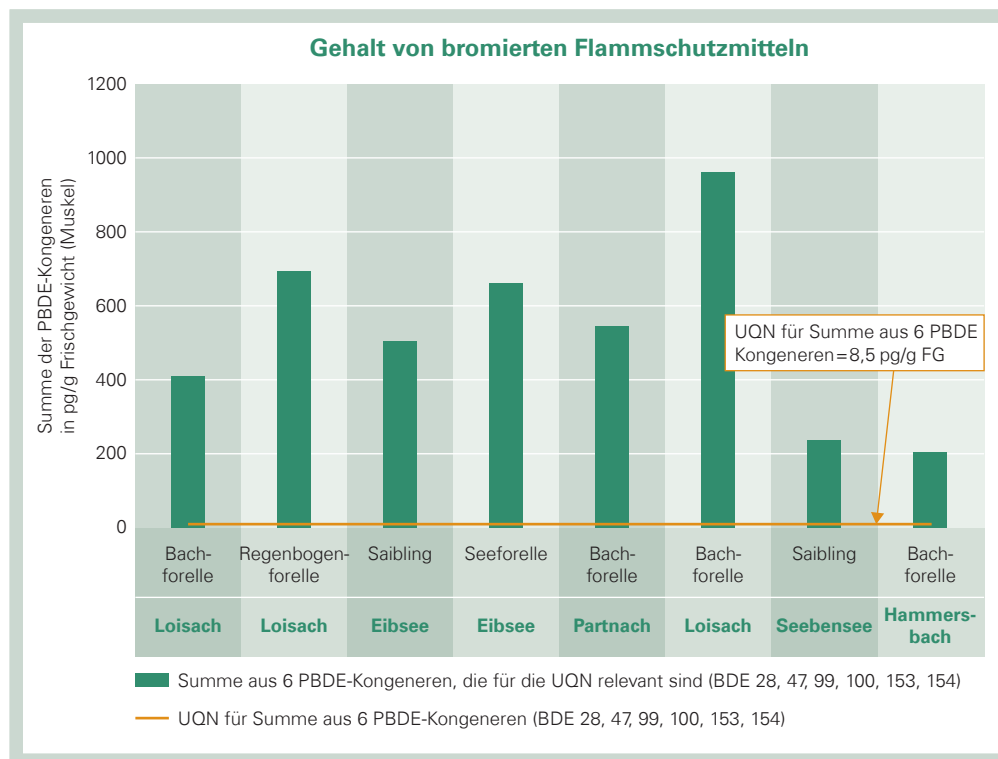
FLAMMSCHUTZMITTEL (FSM)

Bromierte Flammschutzmittel, wie zum Beispiel die Gruppe der polybromierten Diphenylether (PBDE), werden in vielen Textilien und Kunststoffen, aber auch in Dämmstoffen von Gebäuden eingesetzt. Sie verringern die Entflammbarkeit und können auf diese Weise die Ausbreitung von Bränden verzögern. Sie werden beispielsweise in Autos und Flugzeugen, aber auch in Elektrogeräten eingesetzt. PBDE werden bereits seit über 40 Jahren eingesetzt und gelten inzwischen als besonders langlebig, bioakkumulierend und toxisch. Manche Vertreter dieser Substanzgruppe sind inzwischen durch Verbote oder Einschränkungen geregelt. So auch das früher weit verbreitete Hexabromcyclododecan (HBCD), das bereits seit 2013 über

das Stockholmer Übereinkommen reguliert ist. Es gibt allerdings inzwischen auch eine bisher rechtlich nicht geregelte Gruppe neuartiger bromierter FSM, die zum Teil als Ersatzstoffe für verbotene Vorgänger genutzt werden, aber teils auch persistent und bioakkumulierend sind.

Im Projekt PureAlps wurden PBDE in Murmeltieren, Gämsen, Füchsen und in Stichproben von Steinadlereiern bestimmt, sowie in verschiedenen Fischarten, Haubentauchereiern und Sediment aus dem Eibsee. Da die Immissions- und Depositionsmessungen ein ubiquitäres Vorkommen von PBDE belegen, überrascht es nicht, dass diese auch in Biota nachzuweisen sind.

Abb. 11: Summengehalte der sechs polybromierten Diphenylether (PBDE)-Kongeneren: 28, 47, 99, 100, 153 und 154 in Fischen aus alpinen Gewässern (Loisach, Partnach, Hammersbach und Eibsee). Gehalte bezogen auf pg/g Frischgewicht des Fischmuskels. FG = Frischgewicht.



Bis heute sind nur Substanzen der PBDE und HBCD gemäß Wasserrahmenrichtlinie reguliert. Deren UQN müssen routinemäßig in Fischproben überwacht werden. Für die bereits regulierten PBDE wurden durchweg Überschreitungen der UQN in den Fischen alpiner Gewässer gefunden (Abb. 11).

In Eiern von Haubentauchern wurden deutlich höhere Gehalte an PBDE gefunden. So liegt der mittlere Gehalt der Summe von sechs PBDE (den Einzelsubstanzen BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154) bei den Fischproben bei 523 pg/g Frischgewicht (FG) und bei den Haubentauchereiern bei 1504 pg/g FG. Auch hier kann dies dahingehend gedeutet werden, dass die Substanzen sich entlang der Trophieebenen anreichern. Ebenso wie bei den Gehalten der PFAS in den unterschiedlichen Biotaprobenn, muss trotzdem berücksichtigt werden, dass unterschiedliche Matrices ausgewertet wurden (Eier und Muskelfleisch), sowie die Probenahme auf gesunde Fische ausgerichtet war und es sich bei den gesammelten Eiern um Eier handelt, bei denen es nicht zum Schlupf kam. Vergleicht man die Werte der PBDE mit Gehalten in Silbermöweneiern aus den Jahren 2007 bis 2015 von der Nord- und Ostsee (Umweltprobenbank 2021, Datenrecherche – Umweltprobenbank des Bundes), liegen die Werte der Haubentauchereier deutlich niedriger. So liegt der mittlere Gehalt in den Silbermöweneiern bei 16.964 pg/g FG.

Trotz bestehender Regulierung und dem damit verbundenen Rückgang des Austrags in die Umwelt überschreiten Gehalte von verbotenen Flammschutzmitteln aufgrund ihrer Langlebigkeit die Umweltqualitätsnorm der Wasserrahmenrichtlinie für Fische noch bis zu 100-fach. Persistente Stoffe, die einmal freigesetzt wurden, verschwinden also nur sehr langsam wieder aus der Umwelt. Ein Grund mehr, möglichst frühzeitig Daten zu den Konzentrationen problematischer Stoffe in der Umwelt zu ermitteln.

Diese hohe Belastung erklärt sich möglicherweise durch den Eintrag aus umliegender Industrie und Siedlungsgebieten, Einträgen aus den Flüssen Elbe, Oder und Ems, sowie Einträge, die über die Meere verbreitet werden.

Insgesamt zeigt sich in den Alpen eine Belastungssituation bei den Flammschutzmitteln, die zur Überschreitung der Umweltqualitätsnorm führt (vgl. Abb. 11). Vergleicht man aber langjährige Daten zur Konzentration in der Luft und in der Deposition, kann man bereits erkennen, dass die Belastungen einen abnehmenden Trend aufweisen. Die Beschränkungen von PBDE und HBCD zeigen also erste Erfolge. Die Gehalte in den Biotaprobenn unterstreichen, dass derartige Stoffe sehr lange in der Umwelt verbleiben und die Anreicherung in den Organismen einer gewissen zeitlichen Verzögerung unterliegt. Zusätzlich könnten weiterhin Emissionen aus bereits bestehenden Produkten und ungewollten beziehungsweise unbekanntem Altlasten zu den Belastungen in den Tieren beitragen. Dies macht deutlich, dass möglichst frühzeitig gehandelt werden muss, da Minimierungsmaßnahmen oftmals erst nach einem gewissen Zeitraum wirken. Ein Frühwarnsystem, wie es beim Monitoring in den Alpen besteht, ist ein effektives Instrument für eine vorsorgende Chemikalienbewertung und ggf. -regulierung.



Abb. 12: Die Umweltanalytik von Spurenstoffen erfordert hochempfindliche Messgeräte und präzises Arbeiten.

POLYCHLORIERTE DIOXINE (PCDD) UND FURANE (PCDF) UND POLYCHLORIERTE BIPHENYLE (PCB)



Abb. 13: Die Dioxinanalytik erfordert einen hoch spezialisierten Laborbereich.

Polychlorierte Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane (**PCDD/F**) oder vereinfacht Dioxine und Furane entstehen in geringen Mengen als unerwünschte Nebenprodukte bei Verbrennungsvorgängen und thermischen Prozessen. Durch Verbot des Biozids Pentachlorphenol und weitere Minderungsmaßnahmen z. B. für Müllverbrennungsanlagen, in der Metallerzeugung und anderen Bereichen, ist der Eintrag in die Umwelt stark zurückgegangen. Allerdings sind diese Stoffe gut fettlöslich und reichern sich daher an Oberflächen von Pflanzen, in Böden, Sedimenten und im Fettgewebe an. Außerdem sind es sehr stabile chemische Verbindungen. **PCB** (Polychlorierte Biphenyle) wurden bis zu ihrem Verbot 1985 in großen Mengen weltweit produziert und für unterschiedlichste Zwecke (z. B. Transformatorenöle, Weichmacher, Anstriche, Fugendichtungsmasse) eingesetzt. Aus diesen damals oft auch in Wohngebäuden eingesetzten Materialien können sich immer noch PCB verflüchtigen und in die Umwelt gelangen.

Grenzwerte

Grenzwerte sind wissenschaftlich begründete und politisch festgelegte Höchstkonzentrationen, um Chemikalien in der Umwelt zu regulieren. Sie sollen Werte repräsentieren, bei denen für Mensch und Umwelt keine negativen Folgen zu erwarten sind.

Grenzwerte in Hühnereiern

Für die Summe von PCDD und PCDF gilt ein Grenzwert von 2,5 pg TEQ/g Fett Hühnerei.

Für die Summe aus PCDD/F und dioxinähnlichen PCB gilt ein Grenzwert von 5 pg TEQ/g Fett Hühnerei.

Für die Summe der nicht dioxinähnlichen PCB (sogenannte sechs Indikator PCBs) gilt ein Grenzwert von 40 ng/g Fett Hühnerei.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Dioxinen und PCB sind sehr ähnlich und daher wurden beide Gruppen im Stockholmer Übereinkommen gelistet. Aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit werden die Einzelsubstanzen zur Bewertung oft zusammenaddiert und als Summenparameter betrachtet. Außerdem orientiert sich die Bewertung der Stoffe an sogenannten Toxizitätsäquivalenten (TEQs). Die TEQs stellen jede Substanz in Relation zur giftigsten der zugehörigen Einzelsubstanzen, im Falle der Dioxine dem 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (2,3,7,8-TCDD). Dieses Konzept ist nützlich, um die Giftigkeit einer ganzen Stoffgruppe vergleichen und bewerten zu können. Im Folgenden werden die Konzentrationen entsprechend als TEQ-Werte angegeben.

Auf Dioxine und PCB wurden Murmeltiere, Gämsen und Füchse als Vertreter der Landlebewesen aus ländlichen und alpinen Regionen, sowie Wildvogeleier und Fische untersucht. Am Ende der aquatischen und terrestrischen Nahrungskette werden durchaus hohe bis sehr hohe PCDD/F und PCB-Summengehalte in den Tieren in einem regional begrenzten Gebiet nachgewiesen.

Bei Säugetieren zeigt sich oft der Effekt, dass Jungtiere stärker belastet sind als ältere Artgenossen. Mit der Muttermilch werden große Mengen an den gut fettlöslichen PCDD/F und PCBs aufgenommen. In heranwachsenden Tieren, die nicht mehr gesäugt werden, sinken die Gehalte in Muskeln und Leber vorübergehend wieder ab. Allerdings steigen die Konzentrationen durch Aufnahme dieser bioakkumulierenden Substanzen mit der Nahrung mit zunehmendem Alter wieder an. Am stärksten betroffen sind die untersuchten Haubentauchereier aus dem

Eibsee. Die gemessenen Konzentrationen von PCDD/F und von PCB in Haubentauchereiern liegen weit über den EU Lebensmittelhöchstwerten für Hühnereier (siehe Abb. 15). So beträgt der Lebensmittelgrenzwert in Hühnereiern für die Summe aus PCDD und PCDF 2,5 pg TEQ/pg Fett. Die Werte der Haubentauchereier für PCDD und PCDF liegen zwischen 24 und 57 pg TEQ/g Fett. Die Lebensmittelgrenzwerte sind zum Schutz des Menschen ausgelegt, weshalb es keine entsprechenden Grenzwerte für Haubentauchereier gibt, da diese normalerweise nicht vom Mensch verzehrt werden. Da Hühner- und Haubentauchereier aber in Größe und

Fettgehalt durchaus ähnlich sind, kann der Grenzwert zumindest vergleichend herangezogen werden. Es ist davon auszugehen, dass Tiere, die die Eier verzehren ebenfalls eine Belastung erfahren. Die hohen Gehalte in Vogeleiern werden auch in Studien mit weiteren Vogelarten in anderen Regionen wie Polen und China festgestellt⁴, allerdings zeigen Eier von Möwen aus einem spanischen Nationalpark bezüglich der PCB-Belastung deutlich niedrigere Werte⁵. Für die Alpenregion sind die Gehalte also eher als hoch einzuordnen. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig, um die Ursachen der Belastungen zu ermitteln.

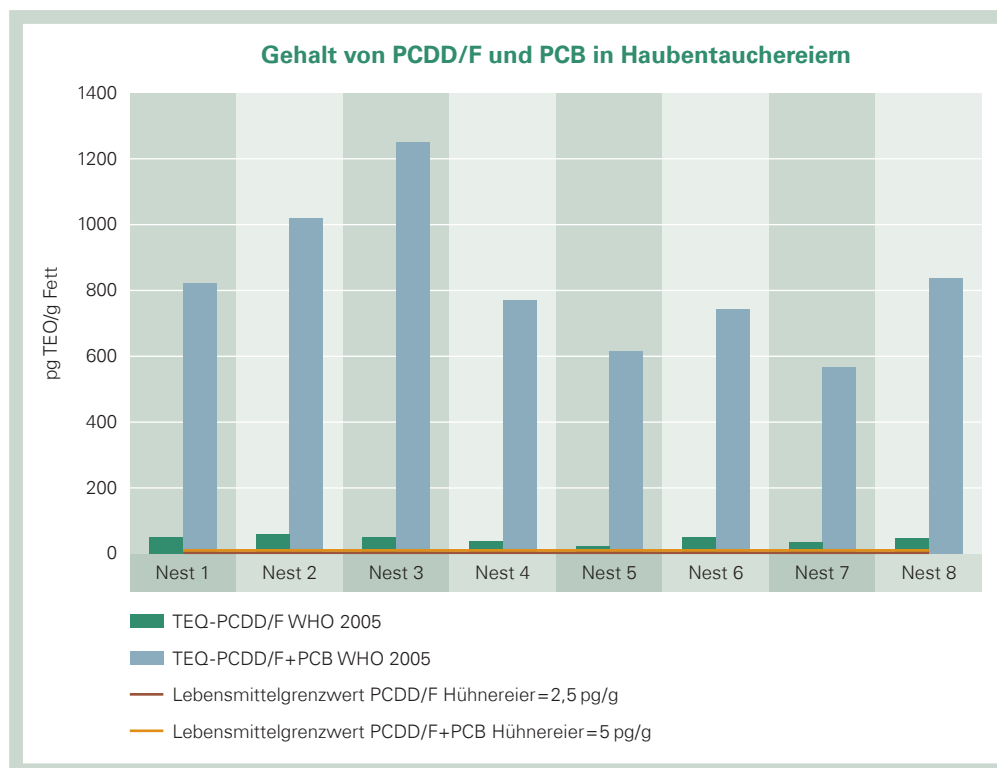


Abb. 14: Der Steinadler (*Aquila chrysaetos*) ist als Endglied der Nahrungskette im terrestrischen Ökosystem gut geeignet für Untersuchungen zur Schadstoffanreicherung im alpinen Raum (Untersuchung von Schalenresten verlassener Gelege und Federn).

Abb. 15: Summengehalte von Dioxinen (PCDD), Furanen (PCDF) und dioxinähnlichen Polychlorierten Biphenylen (PCB), sowie deren zugehörige europäische Lebensmittelgrenzwerte. Die Toxizitätsäquivalente (TEQ) beziehen sich auf die Berechnungsvorgaben der World Health Organisation (WHO) von 2005.

Die Fischproben zeigen gegenüber den Haubentauchereiern deutlich niedrigere Werte mit durchschnittlichen Gehalten von 0,032 pg TEQ/g Fett für die Summe aus PCDD und PCDF und 7,5 pg TEQ/g Fett bei den nicht dioxinähnlichen Indikator-PCBs. Die Lebensmittelgrenzwerte von 3,5 pg TEQ/g FG für die PCDD/F und 125 ng TEQ/g FG bei den Indikator PCBs werden in den untersuchten Fischproben eingehalten. Eine UQN von 1,2 pg TEQ/g FG für die Summe aus PCDD/F, Indikator PCBs und dioxinähnlichen PCBs besteht für das Schutzgut „Endglieder der aquatischen Nahrungskette“. Von einer Fischprobe wird diese UQN überschritten, die anderen sechs Fischproben liegen darunter. Die geringeren Gehalte von PCDD/F und PCB in den Fischproben könnten unter anderem damit begründet werden, dass es sich um eine unterschiedliche Beprobungsmatrix handelt. PCDD/F und PCB sind sehr lipophil und reichern sich extrem gut in Fett an. Die Eier haben einen höheren Fettanteil als die beprobten Fischmuskeln. So könnten sich zumindest teilweise die höheren Gehalte erklären lassen. Zu einem anderen Teil können die Daten auf eine mögliche Anreicherung von PCDD/F und PCB über die Nahrungskette hinweisen, da der Haubentaucher sich von Fischen ernährt.

Die Konzentrationen von PCDD/F in der Luft zeigen über die Jahre 2006 bis 2019 eine Abnahme, was auf Erfolge bei der Minimierung der Einträge in die Umwelt zurückzuführen ist. Trotz alledem ist das Ökosystem weiterhin mit PCDD/F-Einträgen belastet und weitere Daten sind notwendig, um die festgestellte abnehmende Tendenz weiter zu verfolgen.

Der Summehalt der PCDD/F und PCB in den untersuchten Haubentauchereiern überschreitet den EU-Lebensmittelgrenzwert für Hühnereier um ein Vielfaches, in Vergleichsstudien aus urbanen Gegenden werden ähnlich hohe Werte gefunden. Die heutigen noch vorhandenen PCDD/F und PCB stammen zumeist aus den früheren, mittlerweile überwiegend verbotenen Anwendungen und werden die Natur noch lange belasten.

QUECKSILBER

Quecksilber ist im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Substanzen ein natürlich vorkommendes Element in der Erdkruste. In dieser Form stellt Quecksilber kein Risiko für die Umwelt dar, da es fest im Erz gebunden ist. Quecksilber wurde über die Jahrhunderte in vielen industriellen Prozessen und auch in Verbraucherprodukten eingesetzt und wird heute unter anderem bei der Verbrennung von Braun- und Steinkohle freigesetzt. Auch wenn Kohlekraftwerke mittlerweile durch gute Luftfilteranlagen große Mengen an Quecksilber herausfiltern können, entweicht immer noch ein Teil in die Umwelt. Auch Bergbauaktivitäten (v. a. kleingewerblicher Goldabbau) führt global gesehen zu relevanten Einträgen in die Umwelt. Durch Vulkanausbrüche, verwitternde Felsen und Waldbrände wird Quecksilber auf natürliche Weise in die Umwelt eingetragen. Zur Eindämmung von anthropogenen Quecksilber-Emissionen sind das Minamata-Abkommen und die Quecksilber-Verordnung der EU ein wesentlicher Beitrag zur Verbesserung der Umweltqualität.

In Böden und Gewässern kann sich Quecksilber dann unterschiedlich weiter verteilen. So kann es zum Beispiel durch Mikroorganismen in Böden und Sedimenten in eine organische Verbindung (Methylquecksilber) umgewandelt werden, die sich wiederum in Lebewesen anreichert und um einiges giftiger ist als die ursprünglichen anorganischen Verbindungen. Über unterschiedliche Pfade kann es auch wieder zurück in die Atmosphäre gelangen. Bei all diesen Prozessen kann sich Quecksilber weltweit verteilen. So wundert es nicht, dass man den Stoff auch in den Alpen sowohl im Niederschlag als auch in Gewässern und Tieren nachweisen kann.

Beim Niederschlag zeigte sich, dass die Depositionsraten im Jahr 2018 an der Zugspitze und in Garmisch-Partenkirchen höher lagen als am Sonnblick und an der Flachlandstation in Augsburg.

In den untersuchten Gewässern lagen die Gehalte unter der Bestimmungsgrenze. Im Sediment des Eibsees wurden Werte zwischen 0,33 und 0,35 $\mu\text{g Hg/g}$ Trockengewicht bestimmt. Vergleicht man die Sedimentbelastung des Eibsees mit Sedimenten aus dem Schwarzwald und dem Harz liegt der Quecksilbergehalt in einem mittleren Bereich⁶.



Abb. 16: Kohlekraftwerk

Quecksilber und seine unterschiedlichen Formen

(Vgl. Quecksilber – Das schillernde Gift und seine Umweltgeschichte*)

Organisches Quecksilber

Zu den organischen Quecksilberverbindungen gehört v. a. Methylquecksilber als die giftigste Form. Diese Form entsteht hauptsächlich in Sedimenten durch die bakteriellen Aktivitäten. Methylquecksilber kann in der Folge von kleinen Wasserlebewesen aufgenommen werden und sich entsprechend über die Nahrungskette anreichern.

Elementares Quecksilber

Dies bezeichnet reines Quecksilber, wie es vom Menschen hauptsächlich verwendet wird. Würde man es verschlucken, ist es toxikologisch weniger bedenklich, da es unverändert wieder ausgeschieden werden kann. Seine Dämpfe sind allerdings stark toxisch und schädigend für das zentrale Nervensystem.

Anorganisches Quecksilber

Die bekannteste anorganische Verbindung ist Quecksilbersulfid und bezeichnet das Erz Cinnabarit. In dieser Form ist Quecksilber relativ immobil und kaum bioverfügbar. Andere anorganische Verbindungen entstehen zum Beispiel bei der Photooxidation von elementarem Quecksilber in der Atmosphäre. Diese Formen sind gut wasserlöslich und werden verstärkt über Niederschlag in Böden und Gewässer eingetragen, wo sie in die organischen Quecksilber-Formen umgewandelt werden können.

* Bestellen unter: https://www.bestellen.bayern.de/shoplink/ifu_all_00170.htm

Bei den Fischen aus den Gebirgsbächen und den beiden alpinen Seen zeigte sich, dass in allen Fischen die UQN von $20\mu\text{g}/\text{kg}$ Frischgewicht zum Schutz von fischfressenden Tieren überschritten wurde. Diese Überschreitung zeigt sich auch flächendeckend in Bayern⁷ und Österreich. Im Eibsee fallen die Fische mit erhöhten Quecksilberkonzentrationen auf (siehe Abb. 18). Die Werte liegen deutlich unterhalb von Lebensmittelgrenzwerten*, deuten aber auf eine besondere Belastungssituation am Eibsee hin. Die Fische im sedimentreichen Eibsee nehmen mehr Quecksilber auf als Fische im ebenfalls alpinen, jedoch sedimentarmen Seebensee und als Fische, deren Habitat im bayrischen Flachland liegt. Bei der Ursachenfindung ist

man mit der Komplexität von Ökosystemen konfrontiert, die das Umweltverhalten von Quecksilber beeinflusst:

- Beschaffenheit/Sedimente und vorhandene Mikroorganismen im See, die die Umwandlung von Quecksilber in Methylquecksilber fördern, welches stärker von Lebewesen angereichert wird.
- Vorhandensein von Algen, die Methylquecksilber aufnehmen und der Nahrungskette zuführen.
- Ernährungsgewohnheiten der Fische.
- Unterschiedliche Eintragspfade bei Seebensee und Eibsee – Eintrag von Quecksilber über Deposition, aber auch über Schmelzwasser möglich.

Abb. 17: Gefangene Bachforelle aus der Loisach (Probenahme 2016). Die UQN zum Schutz fischfressender Tiere ($20\mu\text{g}\text{Hg}/\text{kg}$ Frischgewicht) wird in den untersuchten alpinen Gewässern überschritten.



* Der Lebensmittelgrenzwert für Muskelfleisch von Fischen wie Seesaibling und Forelle liegt bei $500\mu\text{g}\text{Hg}/\text{kg}$ Frischgewicht

Die Fische im Eibsee werden unter anderem von Haubentauchern gefressen. Entsprechend wurden diese ebenfalls untersucht. Um den Bestand nicht zu belasten, wurden abgestorbene Eier aus den verlassenen Gelegen nach der Brutzeit eingesammelt. Der Quecksilbergehalt bei Haubentauchereiern liegt etwa doppelt so hoch wie in den Fischen. Dies entspricht den Erwartungen, dass sich Quecksilber über die Nahrungskette hinweg anreichert. Allgemein sind die Haubentauchereier vom Eibsee stärker mit Quecksilber belastet als die Eier anderer Wasservögeleier, wie einige Studien zeigen. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Haubentaucher nicht am Eibsee über-

wintern. Es stehen keine Daten zur Menge der Quecksilberaufnahme an den Überwinterungsorten zur Verfügung. Inwiefern die Belastung durch die Ernährung von Fischen des Eibsees stammt oder ob der Haubentaucher während seiner Überwinterung hohe Gehalte an Quecksilber aufnimmt, ist unbekannt.

Die Eier des Haubentauchers werden von Tieren wie Raben und Füchsen gefressen. Bei Konzentrationen von Methylquecksilber in der Beute von 0,25 mg/kg oder höher kann es in Säugetieren und Vögeln zu negativen Effekten wie Lethargie, Gewichtsverlust oder mangelndem Bruterfolg führen.

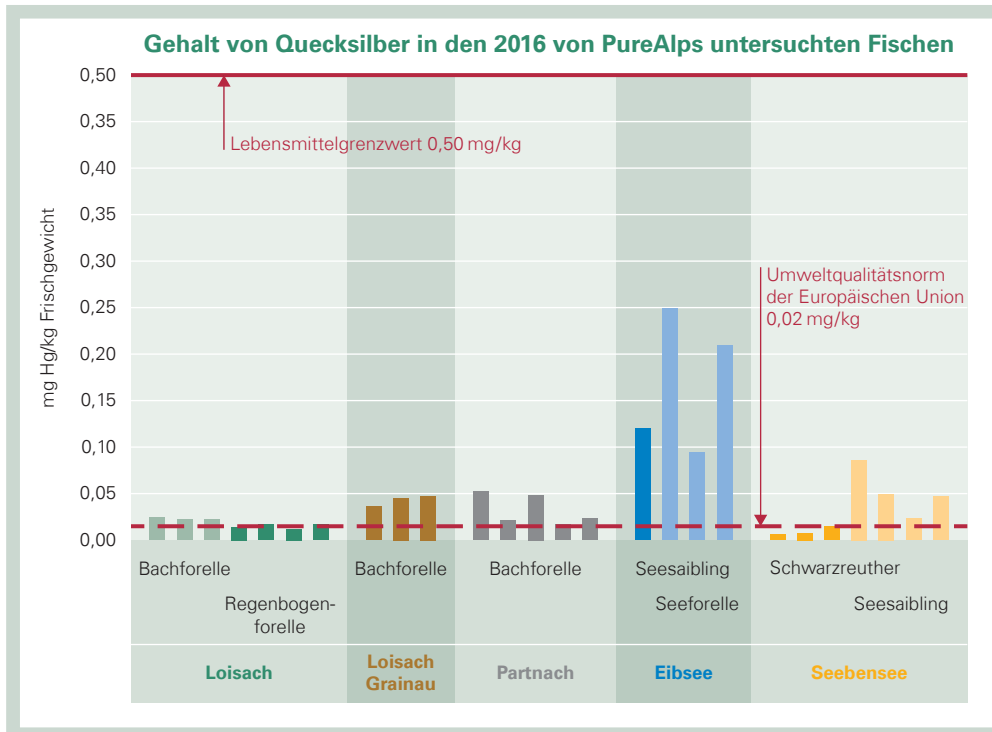
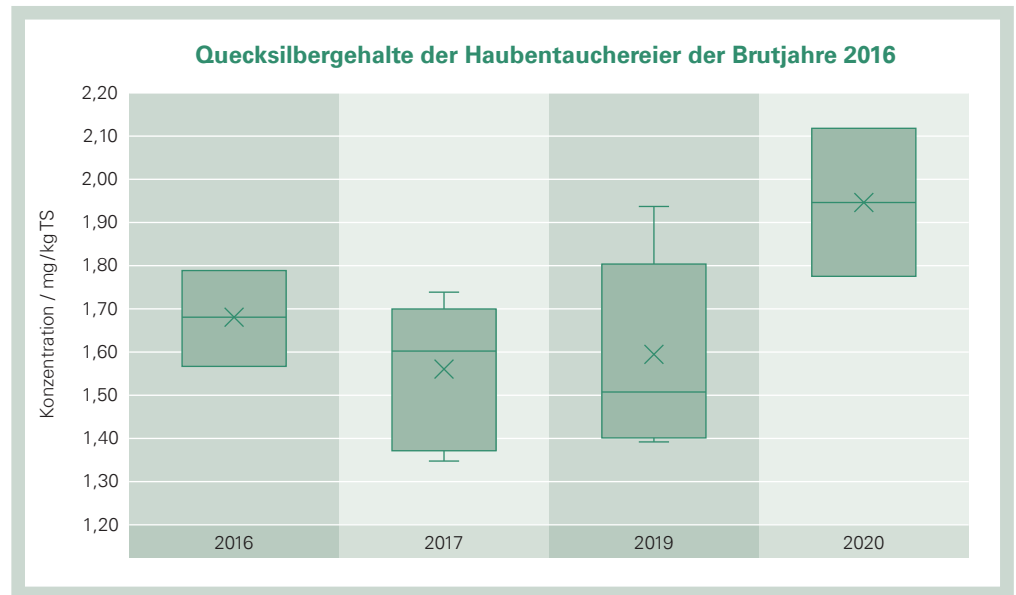


Abb. 18: Gehalt von Quecksilber in den untersuchten Fischen. Ein Balken steht für den Gehalt in der Muskulatur eines Fisches bezogen auf das Frischgewicht.



Abb. 19: Haubentaucher mit gefangenem Fisch

Abb. 20: Quecksilbergehalte der Haubentauchereier der Brutjahre 2016 (n=2), 2017 (n=6), 2019 (n=8) und 2020 (n=2) in mg/kg TS



Die Gehalte von Gesamtquecksilber in den untersuchten alpinen Oberböden liegen im oberen Bereich der Werte, die im Rahmen einer Studie zu Böden in Europa durchgeführt wurde⁸. Eine Erklärung der höheren Konzentration in den Böden könnte ein verstärkter Eintrag über die Deposition in den Alpen sein.

Die Gehalte von Quecksilber im Muskelgewebe der Gämse und Murmeltiere sind nicht auffällig. Bei den untersuchten Füchsen zeigen sich aber ähnlich hohe Konzentrationen wie sie bei Füchsen in bekannten belasteten Regionen festgestellt wurden⁹. Akute oder chronische toxikologische Auswirkungen dieser Konzentrationen bei Rotfüchsen sind bislang nicht bekannt, allerdings weisen sie auf eine besondere Belastungssituation in den Alpen hin.

Die gewonnenen Daten belegen die bereits bekannte Anreicherung von Quecksilber entlang der Nahrungskette. Außerdem zeigt sich diese Anreicherung verstärkt für die Proben aus dem aquatischen Bereich, insbesondere beim Eibsee (siehe Abb. 21). Die Gründe für die erhöhten Werte sind derzeit noch unklar, die Entwicklung wird weiterverfolgt.

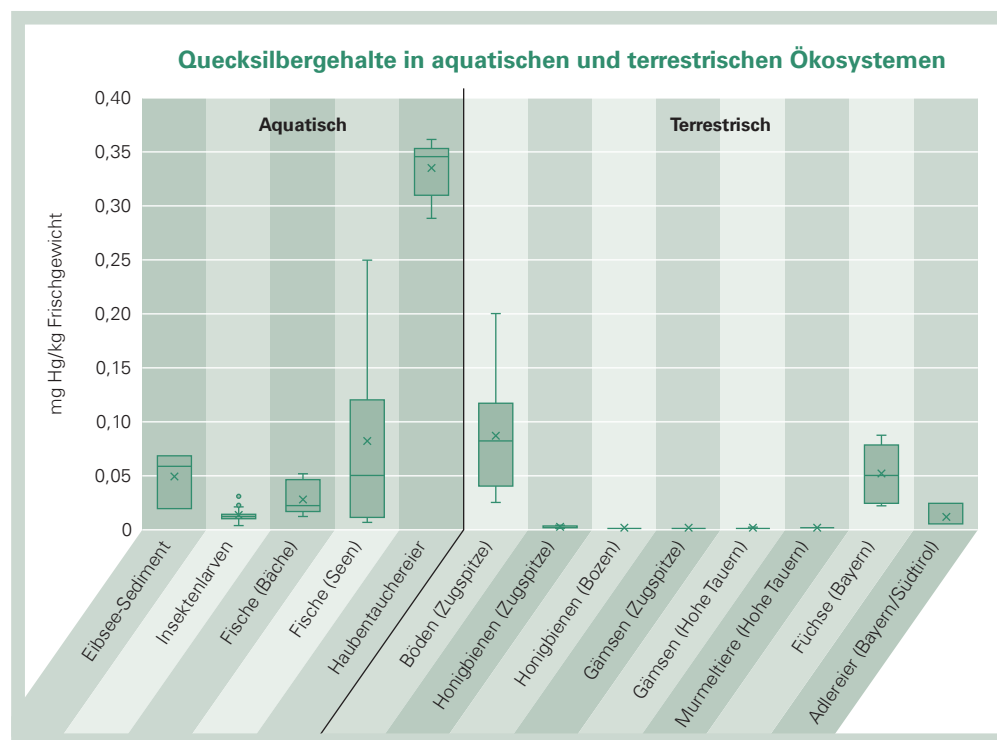


Abb. 21: Vergleich der Quecksilbergehalte in aquatischen und terrestrischen Ökosystemen. Die tendenziell höheren Belastungen einiger Tiere und der Böden bedürfen noch weiterer Untersuchungen.

(Früh-)Warnsystem: Schadstoffscreening in den Alpen

Nicht regulierte Stoffe und Chemikalien bergen ein potenzielles Umwelt-
risiko. Monitoringprogramme liefern Hintergrundwissen und schaffen
Datengrundlagen für die Regulation durch internationale Abkommen und
Verordnungen der EU. Hier ist ein Strategiewechsel notwendig: Die Regulie-
rung nach Stoffgruppen und nicht nach Einzelsubstanzen. Ersatzstoffe, die
strukturell den zu ersetzenden Stoffen ähneln, sind oft nicht umweltverträg-
licher und die Regulierung einzelner Substanzen ist sehr zeitaufwendig und
hinkt deshalb immer hinterher. Konkrete Überlegungen gibt es hier zum
Beispiel für die Gruppe der PFAS, die erstmals als komplette Stoffgruppe
unter dem europäischen Chemikalienrecht REACH reguliert werden soll.

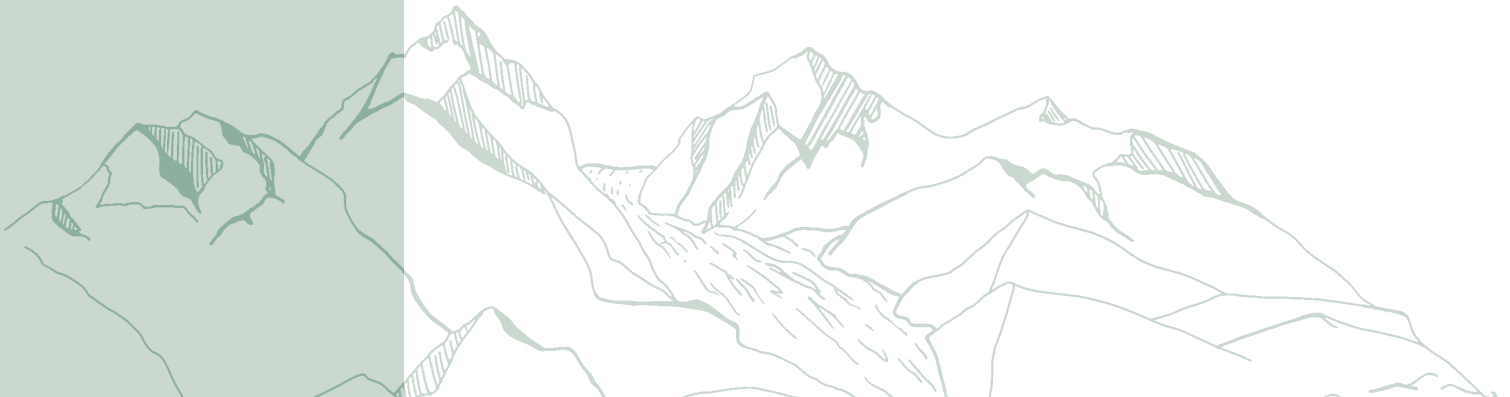




Abb. 22: Global verbreitete Schadstoffe finden sich auch in den Ökosystemen der Alpen. Monitoringprogramme liefern Hintergrundwissen und schaffen Datengrundlagen für die Regulation durch internationale Abkommen und Verordnungen der EU.

Kontinuierliches Monitoring ermöglicht die schnelle Erfassung neuartiger potenziell schädlicher Umweltchemikalien, evaluiert die Wirksamkeit von Maßnahmen und ist dabei ein wichtiges Werkzeug um die Zero Pollution Strategie der EU zu unterstützen. Depositionsmessungen und Stichproben aus dem Biota-Screening lassen Rückschlüsse auf die Gesamtbelastung im Alpenraum zu. Eine Erweiterung der Untersuchungen auf zusätzliche ökologisch relevante Ebenen und Stoffe kann dieses Frühwarnsystem für alpine Ökosysteme weiter verbessern.

Das PureAlps-Biotascreening hat gezeigt, dass verschiedene Tierarten von unterschiedlichen besorgniserregenden Stoffgruppen betroffen sein können. Daten aus Polargebieten sind bekannt (AMAP Programm), Ergebnisse aus MONARPOP bis PureAlps ergänzen diese nun für den europäischen Zentralraum. Bei den PFAS sind die Ergebnisse aus den alpinen Fischproben nicht nur für die Umwelt von Bedeutung, sondern auch in Bezug auf die geringer tolerierbare Aufnahme durch den Menschen.

Biodiversität schützen durch intensivere Forschung – insbesondere bei der Abschätzung des Gefährdungspotenzials der Kombinationswirkung von Chemikalien (Stoffmischungen) fehlen derzeit noch Werkzeuge und Datengrundlagen. Hier ist EU-weit und international Forschungsbedarf angesagt. In den Proben von Vögeln, Fischen und anderen Lebewesen lässt sich die Belastung der Umwelt mit Stoffen und Chemikalien lesen. Umweltprobenbanken stellen deshalb einen wertvollen Beitrag als Wissensspeicher für die Zukunft dar und sollten daher gefördert und weiter ausgebaut werden.

So können Stoffe, die erst nach und nach ihr Schadpotenzial bzw. Effekte in der Umwelt zeigen, in speziell gelagerten Biotaprobe(n) (zum Beispiel Vogeleiern) auch Jahre später noch auf Rückstände analysiert werden.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AMAP	Arctic Monitoring and Assessment Programme
FSM	Flammschutzmittel
HBCD	Hexabromocyclododecan
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PBT	persistent, bioakkumulierend und toxisch
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD/PCDF	allgemein „Dioxine und Furane“ fachsprachlich polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane
PFAS	per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen
POPs	Engl.: persistent organic pollutants; Deut.: persistente organische Schadstoffe
POP-V	POP-Verordnung
REACH	Engl.: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
TEQ	Toxizitätsäquivalent
UQN	Umweltqualitätsnorm
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie

QUELLENANGABEN

¹ Abschlussbericht „PureAlps 2016–2020“

² Broschüre PureAlps 2016–2020 „Monitoring von Schadstoffen in den Alpen“ 2019

³ Schwarz et al. 2016

⁴ Reindl. et al. 2019, Wang et al. 2012

⁵ Morales et al. 2016

⁶ Schütze et al. 2020

⁷ Buchmeier et al. 2020

⁸ Ballabio et al. 2021

⁹ Piskorová et al. 2004

LITERATURVERZEICHNIS

- AGES (2016): Aufnahme von Quecksilber über Lebensmittel. Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit; Fachbereich Integrative Risikobewertung, Daten und Statistik; Wien. https://wissenaktuell.ages.at/download/0/0/ce7babca15353a-4e02d28ee67cb3129741efb8ff/fileadmin/AGES2015/Wissen-Aktuell/Wissen_aktuell_2022/AGES_Wissen_Aktuell_-_Aufnahme_von_Quecksilber_%C3%BCber_Lebensmittel_-_mit_Summary.pdf
- Ballabio, C., Jiskra, M., Osterwalder, S., Borrelli, P., Montanarella, L., Panagos, P. (2021). A spatial assessment of mercury content in the European Union topsoil. *Science of the Total Environment*, 769, 144755. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144755>
- Barr, J. F. (1986). Population dynamics of the common loon (*Gavia immer*) associated with mercury-contaminated waters in northwestern Ontario. Canadian Wildlife Service. Occasional Paper No. 56. Canadian Wildlife Service, Ottawa, Ontario, 25 pp. CW69-1-56-eng.pdf (publications.gc.ca)
- Kalisinska, E., Lisowski, P. & Kosik-Bogacka, D. I. Red Fox *Vulpes vulpes* (L., 1758) as a Bioindicator of Mercury Contamination in Terrestrial Ecosystems of North-Western Poland. *Biol Trace Elem Res* 145, 172–180 (2012). <https://doi.org/10.1007/s12011-011-9181-z>
- LfU 2020. Bayerisches Landesamt für Umwelt. Buchmeier, G., Diemer, J., Forster, G., Huber A., Gebser, V., Schwaiger, J., Scholz-Göppel, K., Schwarten, H., Körner, W., Knoll, M., Kotnig, A., Mair, A., Mayr, I., Steil, G., Strunk, J., Waller, U., Sengl, M., Fiorette, M., Krezmer, S., Melzer, S., Rohleder, M., Schnell, M., Schweinfurter, B., Wanzinger M. Bayerisches Fischschadstoffmonitoring: Quecksilber und organische Verbindungen. Hg.: Bayerisches Landesamt für Umwelt. Bayerisches Fischschadstoffmonitoring (bayern.de)
- Morales, L., Gene'rosa Martrat, M., Parera .J., Bertolero, A., Ábalos, M., Santos, F.J., et al. Dioxins and dl-PCBs in gull eggs from Spanish Natural Parks (2010–2013). *Sci Total Environ*. 2016; 550: S. 114–122. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.01.064.
- Piskorová, L., Vasilková, Z., & Krupicer, I. (2003). Heavy metal residues in tissues of wild boar (*Sus scrofa*) and red fox (*Vulpes vulpes*) in the Central Zemplin region of the Slovak Republic. *Czech Journal of Animal Science*, 48(3), 134–138.
- Reindl, A. R., Falkowska, L., Grajewska, A. (2019). Halogenated organic compounds in the eggs of aquatic birds from the Gulf of Gdansk and Wloclawek Dam (Poland). *Chemosphere*.; 237: S. 124463. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124463.
- Scheringer, M., Fantke, P., Weber, R. (2015). How can we avoid the lock-in problem in the substitution of hazardous chemicals used in consumer products ? *Organohalogen Compounds* 76: 914–917.

- Schütze, M., Gatz, P., Gilfedder, B.-S., Biester, H. (2021). Why productive lakes are larger mercury sedimentary sinks than oligotrophic brown water lakes. *Limnology and Oceanography* 66, 1316–1332. <https://doi.org/10.1002/lno.11684>
- Schwarz, S., Rackstraw, A., Behnisch, P. A., Brouwer, A., Köhler, H. R., Kotz A., Kuballa, T., Malisch, R., Neugebauer, F., Schilling, F., Schmidt, D., Von der Trenck, K.T. (2016). Peregrine falcon egg pollutants. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 98 (8), 886-923. <https://doi.org/10.1080/02772248.2015.1126717>
- Shaw S. D. et al. (2010). Halogenated Flame Retardants: Do the Fire Safety Benefits Justify the Risks? *Reviews on Environmental Health*, 25 (4), pp. 261
- Uhl, M., Kaiser, A.-M., Brielmann, H., Dirnböck, T., Hartmann, C., Kratz, K., Lenz, K., Liebmann, B., Müller-Grabher, D., Spangl, W., Tesar, M., Titz, M., Winter, B., Fürst, A.: Umsetzung des Minamata-Übereinkommens über Quecksilber in Österreich. *Datengrundlagen/Monitoring/Status 2020*. Wien, 2021, Reports, Band 0785, ISBN: 978-3-99004-609-8
- UNEP – United Nations Environment Programme (2021a): Minamata Convention on Mercury. Text and annexes. <https://www.unep.org/resources/report/minamata-convention-mercury-text-and-annexes>
- VERORDNUNG (EU) 2017/852 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 17. Mai 2017 über Quecksilber und zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 1102/2008.
- Wang Y, Lam JCW, So MK, Yeung LWY, Cai Z, Hung CLH, Lam PKS. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in waterbird eggs of Hong Kong, China. *Chemosphere*. 2012; 86: S. 242–247. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.09.032.
- Wiener, J. G., Krabbenhoft, D.P., Heinz, G. H., Scheuhammer, A. M. (2003). Ecotoxicology of Mercury. In: *Handbook of Ecotoxicology*. Eds. David J. Hoffman, Barnett A. Rattner, G. Allen Burton Jr., John Cairns Jr. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. 2nd edition. Pp 409–463.
- Freier, K., Ratz, G., Körner, W., Janz, P. (Bayerisches Landesamt für Umwelt); Weiss, P., Moche, W., Denner, M. (Umweltbundesamt). Abschlussbericht „PureAlps 2016–2020“ Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2020.
- Broschüre PureAlps 2016–2020 „Monitoring von Schadstoffen in den Alpen“, Bayerisches Landesamt für Umwelt, Umweltbundesamt Österreich, 2019

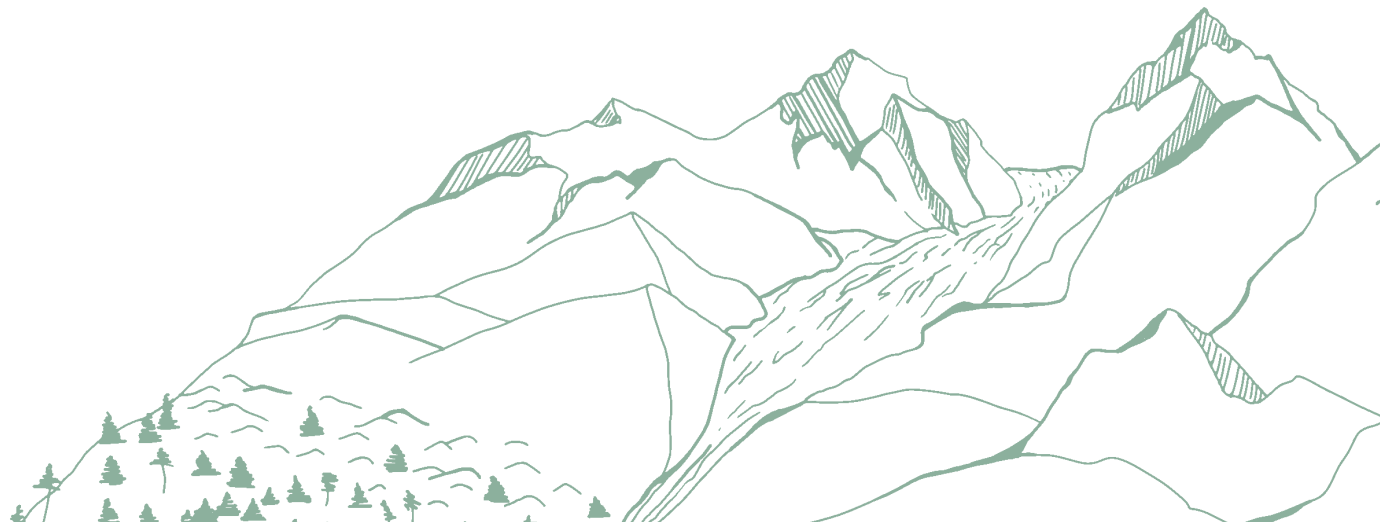
BILDNACHWEIS

Adobe Stock: © janstria – stock.adobe.com, S. 11 r.; © michal – stock.adobe.com, S. 15;
© Imaginis – stock.adobe.com, S. 21; © Bernd Wolter – stock.adobe.com, S. 24;

Daniel Gierig, Titel, S. 5; Nikolas Winter, S. 22;

Gemeinfrei, Wikipedia, Johann Jaritz, S. 19;

LfU: Dr. Korbinian Freier, S. 6; Dr. Michael Gierig, S. 7, 11 l. und m., 17, 18, 27; Sophia Pospiech, S. 4, 10, 26, 33 und Rücks.; Frank Karlstetter, S. 9 und 12;





PureAlps

2016 – 2020

