

Der atmosphärische Eintrag von schwer abbaubaren Schadstoffen im Alpenraum

Atmospheric Deposition of Persistent Pollutants in the Alps

von Korbinian Freier, Monika Denner, Wolfgang Körner, Wolfgang Moche, Gabriela Ratz, Peter Weiss

Schlüsselwörter: *PureAlps, MONARPOP, Umweltforschungsstation Schneefernerhaus, Sonnblick Observatorium, persistente organische Schadstoffe, POP, Quecksilber, REACH*

Keywords: *PureAlps, MONARPOP, Environmental Research Station Schneefernerhaus, Sonnblick Observatory, persistent organic pollutants, POP, mercury, REACH*

Die Alpen sind dem Eintrag einer breiten Palette von persistenten Schadstoffen ausgesetzt. Dazu zählen Chemikalien wie Flammenschutzmittel und Pestizide sowie unerwünschte Verbrennungsprodukte wie Dioxine. Trotz relativ geringer Luftkonzentrationen dieser Schadstoffe ist der Eintrag in den Alpen über den Effekt der Kältefalle und durch die teilweise sehr hohen Niederschlagsmengen nur wenig geringer als in Emissionsgebieten. Die aktuelle Belastung der Alpen ist im Vergleich mit dem mitteleuropäischen Tiefland als gering bis durchschnittlich zu bewerten, Effekte auf die Biosphäre sind jedoch durch die Anreicherung in der Nahrungskette bei den gemessenen Konzentrationen nicht auszuschließen. Das bedeutet, dass zum Schutz der Biodiversität in den Alpen der Eintrag von persistenten Schadstoffen dauerhaft überwacht werden muss.

The Alps are facing an input of a wide range of persistent pollutants. These include chemicals such as flame retardants and pesticides, as well as combustion by-products such as dioxins. Despite relatively low concentrations in ambient air of these pollutants, the deposition in the Alps is only slightly lower than in emission areas due to the effect of cold trapping and high precipitation amounts. The current levels of persistent pollutants in the Alps is considered to be low to average in comparison with the Central European lowland, but at the measured concentrations, effects on the biosphere cannot be excluded by the accumulation in the food chain. This means that in order to protect biodiversity in the Alps, the entry of persistent pollutants must be permanently monitored.

Einleitung

Chemikalien sind aus unserem industrialisierten Alltag nicht mehr wegzudenken und sie tragen umfassend zu unserem Wohlstand bei. Täglich haben wir mit einer breiten Palette von ihnen Kontakt und sei es über die flammgeschützte Kunststoffplatte, die früh morgens das Radio in unseren Badezimmern am Laufen hält. Überraschend ist, dass einige problematische Chemikalien, wie beispielsweise Flammenschutzmittel aus Elektronikbauteilen, auch fernab ihres Einsatzortes messbar sind: Sie finden sich selbst in der klaren Luft über Alpengipfeln.



◀ **Abb. 1:** An der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus unterhalb des Zugspitzgipfels (oben) und am Sonnblick Observatorium in den Hohen Tauern (unten) gewinnen das Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) und das Umweltbundesamt Österreich Proben zur Bestimmung der Luftkonzentrationen persistenter Schadstoffe. (Foto oben: M. Neumann, UFS GmbH, Foto unten: E. Ludewig, Sonnblick Observatorium).

Besonders problematisch sind Schadstoffe, die als schwer abbaubare organische Schadstoffe oder *persistent organic pollutants* (POP) bezeichnet werden. Neben ihrer schlechten Abbaubarkeit in der Umwelt (Persistenz), können sie sich über die Nahrungskette anreichern (Bioakkumulation) und zeigen bereits in geringen Konzentrationen problematische toxische Eigenschaften (wie Kanzerogenität, Mutagenität, hormonelle Wirkungen). Diese Eigenschaften werden mit PBT abgekürzt (Persistenz, Bioakkumulation, Toxizität). Auch Quecksilber zählt zu den PBT-Stoffen, da es als Element stabil ist, sich in der Nahrungskette anreichert und eine hohe Toxizität aufweist.

Erst seit 2007, mit dem Inkrafttreten der REACH-Verordnung¹, müssen in der Europäischen Union für alle Chemikalien, die produziert oder importiert werden, umfassende Daten zu deren Umweltverträglichkeit vorliegen. Es ist das weltweit strengste Chemikaliengesetz und verpflichtet die Hersteller und Verwender zum ersten Mal dazu, Daten zur Umweltverträglichkeit von Chemikalien vorzulegen. Bis 2018 lief eine Übergangsfrist, bis zu der alle in der EU verwendeten Chemikalien unter REACH bei der europäischen Chemikalienagentur (ECHA) registriert sein sollten. Allerdings ist dies bis 2018 lediglich für 21.500 Chemikalien erfolgt (Braunschweiler, 2018), so viele wie noch nie, allerdings noch weit weniger als die über 100.000 Chemikalien, die weltweit in Verwendung sind. Zudem sind die Daten von 12 % bis 61 % dieser registrierten Chemikalien als unvollständig zu bewerten (Oertel et al., 2018).

Sofern ausreichend Daten zur Charakterisierung vorliegen und eine internationale Abstimmung erfolgreich stattfindet, werden POP über die seit Mai 2004 in Kraft getretene, von inzwischen 182 Staaten ratifizierte Stockholm-Konvention weltweit reguliert; das hochgiftige Quecksilber unterliegt der seit August 2017 in Kraft getretenen Minamata-Konvention. Allerdings sind in der Stockholm-Konvention aktuell (Stand 2019) nur 33 Substanzen und Substanzgruppen gelistet, wie etwa polychlorierte Biphenyle (PCB), polychlorierten Dibenzo-p-Dioxine und -furane (PCDD/F, umgangssprachlich „Dioxine“) und Insektenvernichtungsmittel wie DDT (Dichlor-Diphenyl-Trichlorethan).

Aus der großen Menge an unregulierten Chemikalien und aus der Notwendigkeit, die Effektivität der Beschränkungsmaßnahmen zur Minimierung des Eintrags von persistenten Schadstoffen in die Umwelt zu überprüfen, ergibt sich für Umweltbehörden ein zweifacher Handlungsauftrag: Zum einen muss überprüft werden, ob regulierte POP in ihren Umweltkonzentrationen wirklich abnehmen. Zum anderen müssen Monitoringverfahren entwickelt werden, die die Gesetzgeber in die Lage versetzen, problematische und bisher unregulierte Chemikalien als solche zu detektieren, um Beschränkungen oder Zulassungsverbote zu begründen.

1 REACH: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals, siehe <https://echa.europa.eu/de/regulations/reach/understanding-reach>.

Die Messprogramme auf bayerischer und österreichischer Seite greifen diese Handlungsaufträge für den nördlichen und östlichen Alpenraum auf, indem sie langjährige Messreihen zu den Schadstoffkonzentrationen in Luft und Niederschlag schaffen und den bestehenden Umfang an überwachten Stoffen stetig ausbauen. Damit fungieren diese Projekte als Frühwarnsysteme für den Eintrag von POP in die Umwelt. Mit Bezug zu diesen Projekten werden von 2018 bis 2021 in den Untersuchungsgebieten an der Zugspitze und am Hohen Sonnblick auch die Gehalte an atmosphärisch transportierten Pestiziden und POP in wildlebenden Insekten erfasst.

Die Messprogramme MONARPOP bis PureAlps: Standorte und Methoden

Trotz einer relativ geringen Dichte an chemischer Industrie ist der Alpenraum dem Eintrag von global transportierten Schadstoffen besonders ausgesetzt: Zum einen stellen die Alpen eine wirksame Barriere für Luftströmungen dar, was zu hohen Niederschlagsmengen insbesondere am Nordalpenrand führt. Hohe Niederschläge führen zu einem höheren Eintrag, besonders wenn Schadstoffe einen geringen Dampfdruck aufweisen und daher zu einem großen Teil an Aerosolen adsorbiert sind. Für mittel- bis schwerflüchtige chemische Verbindungen, zu denen POP zählen, besteht zudem eine Neigung zur „globalen Destillation“, das bedeutet, sie lagern sich bevorzugt in Regionen mit kaltem Klima ab und kondensieren dort aus. Senken für global transportierte POP aus physikalisch-chemischer Sicht sind daher die Kältepole der Erde wie die Arktis, die Antarktis und Gebirgsregionen wie die Alpen.

Mit dem Alpine-Space Projekt MONARPOP wurde im Jahr 2005 für den Alpenraum ein Umweltmonitoring zu persistenten Schadstoffen initiiert, das zum ersten Mal die Einträge und die



Abb. 2: Lage der Observatorien im Alpenraum. (Grafik: LfU).

Belastungssituation umfassend klärte (Offenthaler et al., 2009). Während in MONARPOP Daten aus dem bayerischen, österreichischen, italienischen, slowenischen und schweizerischen Alpenraum erfasst wurden, schränkte sich nach dem Auslaufen des Projekts im Jahr 2009 der Fokus auf die Gebirgs-Observatorien am Hohen Sonnblick in Österreich, am Weissfluhjoch in der Schweiz und an der Zugspitze in Bayern ein (Abb. 2). Schließlich sind 2013 auch die Analysen für das Weissfluhjoch eingestellt worden, weshalb sich dieser Artikel auf die Ergebnisse der Stationen am Hohen Sonnblick und an der Zugspitze konzentriert.

Auf österreichischer Seite erfolgt das Monitoring am Sonnblick Observatorium (SBO) auf 3106 m Höhe am Hohen Sonnblick in den Hohen Tauern. Dieser Standort spiegelt die klimatischen Verhältnisse des Alpenhauptkamms wieder mit einer jährlichen mittleren Niederschlagsmenge von 1829 mm (2005-2013) und einer mittleren Jahrestemperatur von $-5,7^{\circ}\text{C}$. In Bayern erfolgen die Probenahmen an der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (UFS) auf 2650 m und etwa 300 Meter unterhalb des Gipfels der Zugspitze. Die mittlere Niederschlagsmenge ist an der UFS deutlich höher mit 2551 mm pro Jahr, die Jahresmitteltemperatur ist aufgrund der niedrigeren Höhenlage milder mit etwa $-2,8^{\circ}\text{C}$.



Abb. 3: Links: Steuerungsaggregat (oben) und Kartuschenwechsler (unten) zur aktiven Luft-Probenahme. Rechts: Beheizbarer Sammeltrichter (oben) und Adsorber-Kartuschen (unten) für die Beprobung der Deposition. (Fotos: K. Freier, LfU).

An beiden Standorten werden mit identischen Verfahren Luft und Deposition beprobt. Die Luftproben beinhalten dabei sowohl Partikel als auch gasförmige Bestandteile, die Deposition setzt sich zusammen aus den Einträgen von Regen, Schnee und Staubbiederschlägen.

Zur Gewinnung der Luftproben werden im Intervall von etwa 6 Wochen zwischen 3.000 und 12.000 Liter Luft über Adsorber-Kartuschen gezogen (Abb. 3 links). Höhere Luftvolumina sind dabei für POP nötig, deren Konzentrationen in der Luft sehr gering sind, wie beispielsweise Dioxine. Die angesaugte Luft strömt über Kartuschen, in denen Partikel in einem Glasfaserfilter festgehalten werden und gasförmige POP sich an konditionierte Adsorber-Füllungen binden (PU-Schäume, XAD-Harze). Die Probenahme richtet sich nach VDI-DIN 3498-01 und VDI-DIN 3498-02-2464-04.

Die Deposition wird in einem ähnlichen Verfahren beprobt, bei dem das Niederschlagswasser und in ihm gelöste Stäube über einen beheizten Glastrichter zu einer Kartusche geführt werden (Abb. 3 rechts). In der Kartusche filtert Quarzwolle die Partikel. Im Niederschlag gelöste POP werden über ein konditioniertes Adsorbermaterial (XAD) aus dem Niederschlagswasser abgetrennt. Die Beprobung erfolgt nach DIN 19739-1.

Details zu den Probenahmemethoden für Luft und Deposition sind beschrieben in Offenthaler et al. (2009). Für den Fall von Quecksilber, das in seinem Umweltverhalten ähnlich problematisch ist wie POP, erfolgt die Beprobung der Deposition über die Sammlung des monatlichen Niederschlagswassers, wobei in dem Sammelbehälter verdünnte Salzsäure vorliegt, die elementares Quecksilber in eine ionische Form überführt und dadurch das Wiederausgasen verhindert (DIN EN 15853). Neben der Beprobung von Luft und Deposition wurden in dem Projekt MONARPOP auch Böden und Fichtenadeln im gesamten mittleren bis östlichen Alpenraum auf POP untersucht (Offenthaler et al., 2009).

Die Analyse der Proben erfolgt im Falle der POP nach entsprechender Aufarbeitung in den Laboratorien des Bayerischen Landesamts für Umwelt (LfU) und des Umweltbundsamts Österreich (UBA) mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie. Bis 2017 war in die Analytik auch das Helmholtz-Zentrum München eingebunden. Für Quecksilber in der Deposition wird die Atomfluoreszenzspektrometrie genutzt (DIN EN ISO 17852). Details zur Analytik finden sich in (Kirchner et al., 2016; Kirchner et al., 2019; LfU, 2014). Die Qualitätssicherung der Probenahmen erfolgt über die Einbindung von Feldblindwerten. Das bedeutet, bei jeder Probenahme werden Kartuschen mitgeführt, die exakt die gleiche Behandlung im Feld und im Labor erfahren wie die tatsächlich exponierten Kartuschen, nur mit dem Unterschied, dass sie im Feld verschlossen bleiben. So kann sichergestellt werden, dass bei den Messungen keine Artefakte bestimmt werden, die aus Kontaminationen im Feld und im Labor stammen. Nur sofern die Messwerte mindestens doppelt so hoch liegen wie die Blindwerte aus den Feldblindproben, werden die Werte als gültig angenommen.

Ergebnisse der Monitoring-Programme

Das vordergründige Ergebnis des Messprogramms ist für Laien überraschend, für Umweltchemiker jedoch zu erwarten: An den hochalpinen Standorten lassen sich so gut wie alle persistenten Chemikalien messen, die im menschlichen Wirtschaftskreislauf genutzt werden oder wurden. Darunter finden sich Dioxine, perfluorierte Chemikalien, chlororganische Insektizide und neuartige bromierte Flammschutzmittel. Tabelle 1 fasst diese Chemikalien und deren dominierende Quellen zusammen.

Tab. 1: Im Rahmen des Monitorings an der UFS/Zugspitze und am SBO/Hoher Sonnblick untersuchte und detektierte Chemikalien in Außenluft.

Substanzgruppe	Beispiele	ursprüngliche Quellen
Organochlorpestizide (OCP)	<ul style="list-style-type: none"> • DDT und Umwandlungsprodukte • Lindan • Hexachlorbenzol • Endosulfan 	Insektizid Insektizid und Holzschutzmittel Fungizid und Verbrennungsprozesse Insektizid
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	<ul style="list-style-type: none"> • Benzo[a]pyren • Phenanthren 	Verbrennungsprozesse
Polychlorierte Dibenzop-dioxine und -furane (PCDD/PCDF)	<ul style="list-style-type: none"> • 2,3,7,8-TCDD (Seveso-Dioxin) 	Verbrennungsprozesse und Nebenprodukt chemischer Synthesen
Polychlorierte Biphenyle (PCB)	PCB 126 (dioxinähnliches PCB) Indikator-PCB: PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180	Weichmacher, Flammschutzmittel, Isolieröl, Verbrennungsprozesse
Halogenierte Flamm-schutzmittel*	<ul style="list-style-type: none"> • Polybromierte Diphenylether (PBDE), z. B. DecaBDE • Hexabromcyclododecan (HBCD) • Decabromdiphenylethan (DBDPE) 	Flammschutz in Kunststoffen und Textilien Flammschutz in Gebäude-Dämmplatten Ersatzstoff für DecaBDE
Perfluorierte Tenside und Fluortelomer-Alkohole *	<ul style="list-style-type: none"> • Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA) 	Wasserabweisende Beschichtungen
Quecksilber*		Chloralkali-Elektrolyse, Verbrennung von Stein- und Braunkohle

* die mit Stern markierten Stoffe wurden nicht seit Beginn des Monitorings durchgehend gemessen oder sind nur Teil von Schwerpunktprojekten wie POPAlp, EMPOP und PureAlps.

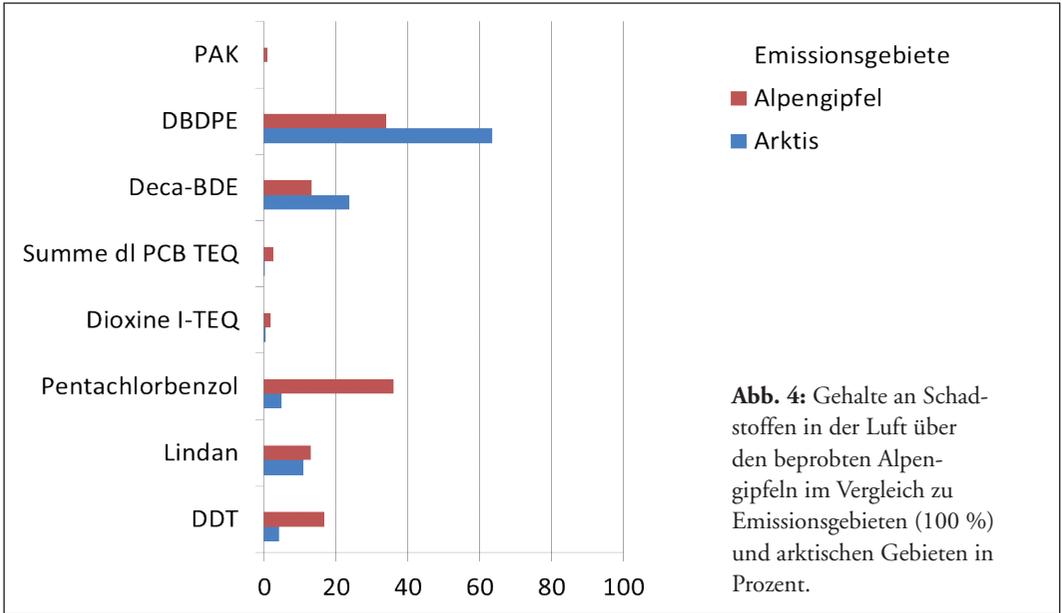
Die Luftkonzentrationen der POP an den Alpengipfeln ist etwa drei- bis hundertmal geringer als in städtischen oder industriellen Emissionsgebieten und in einer ähnlichen Größenordnung wie in der Arktis (Abb. 4).

Die aktuellen mittleren Luftkonzentrationen ausgewählter gemessener Schadstoffe sind in Tabelle 2 dargestellt. Dabei zeigen sich für eine breite Anzahl von Organochlorpestiziden deutliche Rückgänge über die vergangenen 10 Jahre, die beispielsweise für den Fall des Insektizids Endosulfan-I und -II auf ein internationales Verbot über das Stockholm-Abkommen zurückzuführen sind. Der zeitliche Verlauf des Rückgangs für Endosulfan-I und -II ist beispielhaft in Abbildung 5 dargestellt.

Tab. 2: Aktuelle Luftkonzentrationen (Mediane) ausgewählter Schadstoffe an den Observatorien UFS und SBO. Die Angabe bei Dioxinen und dioxinähnlichen PCB erfolgt in Toxizitätsequivalenten (TEQ) referenziert auf die Giftwirkung von Seveso-Dioxin.

Stoff/Gruppe	aktuelles Konzentrationsniveau in Alpenluft [Pikogramm/Normkubikmeter Luft]	Tendenz 2005–2016
α -Hexachlorcyclohexan (α -HCH)	5,51	Rückgang
Lindan (γ -HCH)	4,92	Rückgang
Pentachlorbenzol	39,31	Rückgang, allerdings auf hohes Niveau
Pentachloranisol	6,13	Rückgang
4,4'-Dichlordiphenyltrichlorethan (4,4'-DDT)	0,67	Rückgang
Chlordan (trans + cis)	0,77	Rückgang
Heptachlor (+ cis-Heptachlorepoxyd)	0,97	Rückgang
Endosulfan-I + II	3,41	starker Rückgang
2,4,4'-Tribromdiphenylether (BDE 28)	0,14	starker Rückgang
Dioxine (PCDD/F)	0,000 4 TEQ	keine
dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (dl-PCB)	0,000 28 TEQ	keine
Indikator PCB*	5,3	keine
Hexachlorbenzol	81,6	keine
β -, δ -, ϵ -HCH	in Summe 5,79	keine
DDT-Gruppe (2,4'-DDT, 4,4'-DDD, 2,4'-DDD, 4,4'-DDE, 2,4'-DDE)	in Summe 1,92	keine
oxy-Chlordan	0,35	keine
trans-Heptachlorepoxyd	0,19	keine
Aldrin	0,02	keine
Dieldrin	1,28	keine
Endrin	0,05	keine
Methoxychlor	0,1	keine
Mirex	0,09	keine
Octachlorstyrol	0,75	Zunahme
Decabrom-diphenyl-ethan (DBDPE)	1,3	starke Zunahme

* Indikator PCB sind in technischen Gemischen besonders häufig vorkommende polychlorierte Biphenyle.



Auch das Flammschutzmittel Bromdiphenylether 28 (BDE-28), das unter anderem in Elektronikbauteilen eingesetzt war, zeigt in Folge eines Verbots durch die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) eine deutliche Abnahme. Dagegen lassen sich für viele POP keine nennenswerten Änderungen in den Luftkonzentrationen an den Alpenobservatorien belegen. Besonders deutlich ist das für den Fall der Dioxine und dioxinähnlichen PCB, die zwar in den 1990er Jahren in der Luft in Europa einen Rückgang um 80% zeigten (UBA, 2014), seitdem aber in der Alpenluft stagnieren.

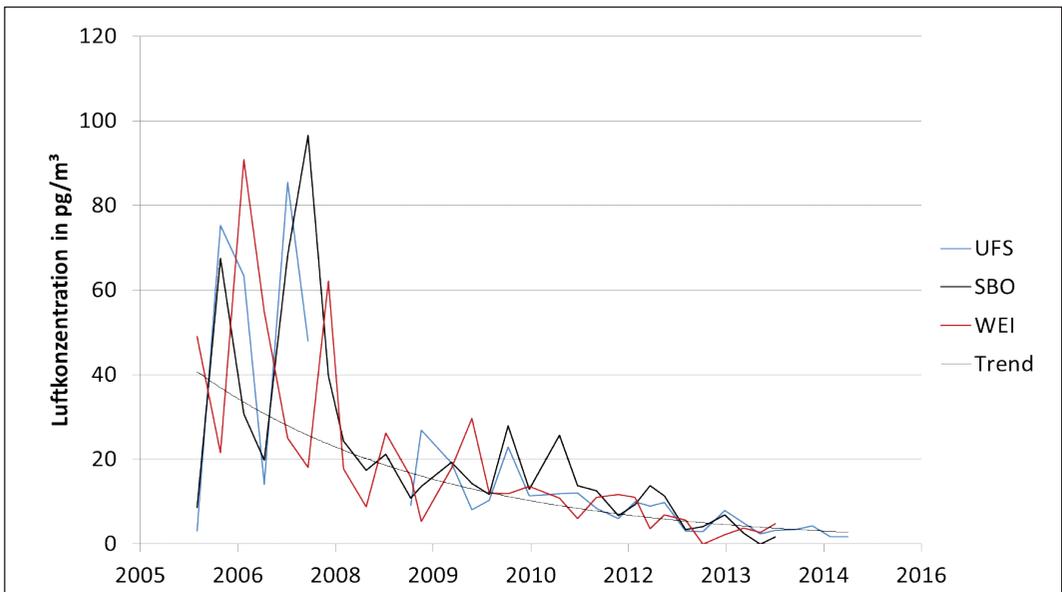


Abb. 5: Rückgang der Luftkonzentrationen des Insektizids Endosulfan um 93% zwischen 2006 und 2015 (Summenkonzentration aus Endosulfan-I und -II) an den Standorten Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (UFS), Sonnblick Observatorium (SBO) und Weissfluhjoch (WEI).

Für einen kleineren Teil der persistenten Schadstoffe lassen sich auch Zunahmen in den Luftkonzentrationen feststellen. So nimmt beispielsweise das neuerdings als Flammenschutzmittel eingesetzte Decabromdiphenylethan (DBDPE) in den Luftkonzentrationen stark zu. DBDPE wird als Ersatzstoff für regulierte Bromdiphenylether (BDE) in Kunststoffbauteilen aller Art beispielsweise Elektronikgeräten zur Unterdrückung der Entflammbarkeit eingesetzt. Die starken Zunahmen aus dem vorliegenden Monitoring decken sich mit Untersuchungen des deutschen Umweltbundesamts, in denen DBDPE als einer der dominierenden neuen persistenten Schadstoffe in der Umwelt identifiziert wurde (Dreyer et al., 2018).

Trotz der sehr geringen Luftkonzentrationen von POP kommt es in den Alpen zu einer relativ ausgeprägten Deposition der Schadstoffe. Dies liegt an den kälteren Temperaturen und den hohen Niederschlägen und entspricht dem Phänomen einer Kältefalle (vgl. Shunthirasingham et al., 2013). So sind die Luftkonzentrationen von Dioxinen zwar um den Faktor 50 geringer als in Emissions-Gebieten, die Depositionsraten unterscheiden sich jedoch nur um den Faktor 10 (LfU, 2014). Das gleiche gilt für PAK, deren Luftkonzentrationen im Vergleich zu Emissions-Gebieten um den Faktor 100 niedriger liegen, die Deposition jedoch nur um den Faktor 10 (LfU, 2014).

Eine ausgeprägt starke Deposition durch den Einfluss der Alpen als Barriere für Luftströmungen, der aufgrund der Höhenlage niedrigen Temperaturen sowie der sommerlichen Neigung zu

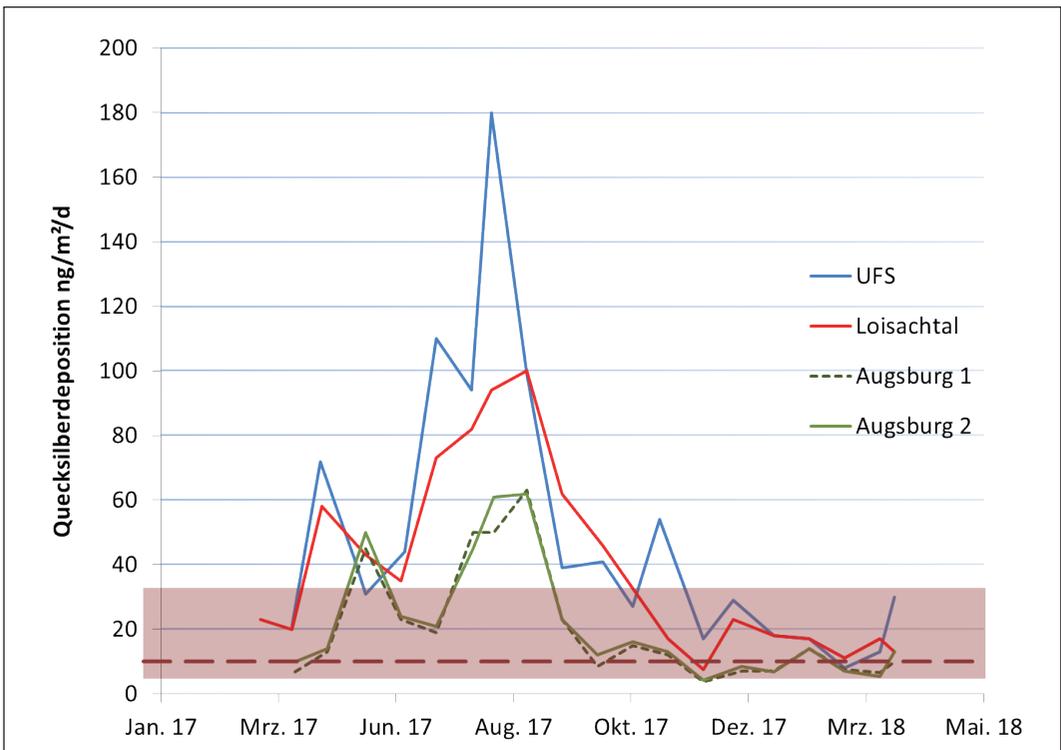


Abb. 6: Jahresgang der mittleren täglichen Deposition von Quecksilber an der UFS, im Loisachtal und in Augsburg (zwei Parallelmessungen). Der geschummerte Bereich entspricht der mittleren jährlichen Deposition (Minimum, Median, Maximum der Jahresmittelwerte) für Messstationen aus dem europäischen EMEP-Messnetz (Bieser et al., 2014).

Gewittern ergibt sich für Quecksilber (Abb. 6). Eine einjährige Messkampagne von März 2017 bis März 2018 ergab deutlich höhere Einträge von Quecksilber sowohl in der Gipfellage (UFS, 2650 m ü. NN) als auch in der Tallage (Loisachtal, 736 m ü. NN) im Vergleich zu einer Station im Tiefland (Augsburg, 495 m ü. NN). Im Vergleich mit dem Jahresmittel von Quecksilberdeposition für das bayerische Flachland (2014 bis 2016) von 7-12 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{a}$ bewegt sich der Eintrag in Augsburg mit 8 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{a}$ im für Mitteleuropa erwarteten Bereich während die Jahresmenge im Loisachtal mit 15 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{a}$ etwa doppelt so hoch ist und an der UFS mit 17 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{a}$ nochmals höher. Die Korrelation mit den Niederschlagsmengen ist dabei nur für das Flachland belegbar ($R^2=0,68$), für das Loisachtal und die UFS ist die Niederschlagsmenge nur gering korreliert mit der Quecksilberdeposition. Das dürfte daran liegen, dass es auch darauf ankommt, wie ausgeprägt die atmosphärische Mischungsschicht ist, weil dort die Konzentration von gasförmigem Quecksilber am höchsten ist (Bieser et al., 2014). Die Höhe der atmosphärischen Mischungsschicht unterscheidet sich an den alpinen Standorten Loisachtal und UFS sehr stark zwischen Sommer und Winterhalbjahr (Sigmund et al., 2019) und damit auch die Menge an Quecksilber, die über den Niederschlag ausgewaschen werden kann.

Herkunft der Schadstoffe

Die detektierten Schadstoffe stammen sowohl aus Quellen innerhalb der Alpen, aus dem europäischen Umfeld als auch aus außereuropäischen Quellen. Der Beitrag dieser Quellen ist je nach Schadstoffklasse unterschiedlich.

So zeigen die Gehalte des Holzschutzmittels Lindan in Böden der Alpen im Mittel eine doppelt so hohe Konzentration als der Mittelwert für Böden in Deutschland (UBA, 2019). Dies spricht für einen höheren Eintrag aus lokalen Quellen, beispielsweise durch den hohen Anteil an Holz in Gebäuden im Alpenraum. Auch zeigen Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) als Verbrennungsprodukte insbesondere der Holzfeuerung im Vergleich zu Randlagen der Alpen erhöhte Gehalte in Böden der Zentralalpen (Offenthaler et al., 2009).

Schadstoffe mit einem engeren Bezug zu industriellen Emissionen, wie beispielsweise Dioxine, werden dagegen mehr von außen in die Alpen als innerhalb des Alpenraumes emittiert (Belis et al., 2009). Dies gilt insbesondere für die Gebiete am Nordalpenrand, wo Staulagen und hohe Niederschlagsmengen das Auswaschen von Schadstoffen aus der Atmosphäre begünstigen.

Auch anhand der Zusammensetzung der individuellen Schadstoffe und ihrer Abbauprodukte lässt sich feststellen, dass die Quellen sowohl in Europa also auch global verteilt sind. So lassen sich für das seit den 1950er Jahren eingesetzte und vielfach erst in den 1990er Jahren verbotene Insektizid DDT – die US-Biologin Rachel Carson wies in ihrem 1962 erschienenen Buch „Silent Spring“ auf dessen Gefährlichkeit hin - insbesondere bei Südanströmung gealterte Abbauprodukte messen (Kirchner et al., 2016). Die Quellen für das gealterte DDT dürften im Mittelmeerraum und insbesondere im Po-Delta liegen, wo das Insektenvernichtungsmittel bis Ende der 1970er Jahre eingesetzt wurde. Gleichzeitig lässt sich konstant eine Hintergrundbelastung mit aktuell eingesetztem, ungealtertem DDT detektieren (Kirchner et al., 2016), da das Insektizid weiterhin in den Tropen zur Bekämpfung von Malaria eingesetzt wird.

Für den Eintrag von Quecksilber zeigen sowohl Modellrechnungen (Sunderland and Selin, 2013) als auch hochauflösende Messungen der Luftkonzentrationen am Jungfrauoch/Schweiz (Denzler et al., 2017), dass bis zu 80 % der Einträge aus Quellen innerhalb Europas stammen. Dabei stellen Gebiete mit Stein- und Braunkohlekraftwerken die Hauptemissionsquellen dar (Denzler et al., 2017).

Bewertung des aktuellen Schadstoffeintrages

Insgesamt ist die Belastung der Alpen mit POP und Quecksilber als überwiegend gering bis durchschnittlich einzustufen. Die Konzentrationen in den Umweltmedien entsprechen in etwa jenen anderer Berggebiete (Eyrikh et al., 2017; Jakobi et al., 2015; Kirchner et al., 2019).

Die gemessenen Konzentrationen zeigen allerdings auch, dass die Alpen nicht eine unbelastete Insel in einer ansonsten mit anthropogenen Schadstoffen belasteten Welt sind. Stattdessen reichern sich auch in den alpinen Umweltmedien langfristig persistente Schadstoffe an. Aufgrund des Effekts der Kältefalle gilt dies trotz der überwiegend sehr geringen Luftkonzentrationen.

Die größte Senke für persistente Schadstoffe stellen auch in den Alpen die Böden dar, die zwischen 10- und 100-fach höhere Konzentrationen aufweisen als beispielsweise Fichtennadeln (Offenthaler et al., 2009). Damit akkumulieren in den Böden der Alpen langfristig persistente Schadstoffe. Zugleich schützen die Böden andere Umweltmedien wie Grund- und Oberflächengewässer vor höheren Belastungen. Besonders in Zeiten des Klimawandels, der durch die höheren Temperaturen einen schnelleren Abbau der organischen Substanz in Böden bewirkt, kommt daher dem Bodenschutz im Alpenraum eine besondere Bedeutung zu.

In wie weit der Eintrag persistenter Schadstoffe im Alpenraum bereits negative Auswirkungen auf die Ökosysteme hat, lässt sich mit den Daten zu Luftkonzentrationen und Depositionsraten derzeit noch schwer beurteilen. Für abgelegene Seen der Pyrenäen und der hohen Tatra belegen beispielsweise Untersuchungen, dass durch die Belastungen mit PCB, DDT-Abbauprodukten, Lindan und Hexachlorbenzol der Hormonhaushalt von Fischen verändert ist und sich verweiblichende Effekte eindeutig nachweisen lassen (Jarque et al., 2015). Auch wenn die aktuellen Konzentrationen der Schadstoffe in den untersuchten Seen nicht direkt eine Bedrohung für die Fortpflanzung der Fische darstellt, so ist dennoch ein Beleg dafür gegeben, dass atmosphärische Deposition von PBT-Stoffen auch in entlegenen Gebieten zu messbaren Reaktionen in Lebewesen führt (Jarque et al., 2015).

Dass selbst geringe Einträge wie im Falle der Dioxine und dioxinähnlichen PCB über die Nahrungskette zu deutlichen Belastungen führen können, zeigen Untersuchungen des LfU aus dem Jahr 2011 in Gämsen aus dem Nationalpark Berchtesgaden (LfU, 2016). Dabei zeigten 15 untersuchte Tiere in ihren Lebern hohe Konzentrationen von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB von 80 pg/g Fett (Median). Dieser Wert stellt zwar nach Bewertung durch das Bayerische Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL) noch keine Gefahr für den menschlichen Verzehr von Wildbret dar (LfU, 2016). Für Prädatoren wie den Steinadler mit einem Anteil von Gämsen in seiner Beute in den bayerischen Alpen von bis zu 40 % (Fünfstück, 2018, pers. Komm.) sind

jedoch negative Auswirkungen wie Verringerung der Fertilität nicht auszuschließen (vgl. Schwarz et al., 2016). Um die Anreicherung der POP in der Biosphäre der Alpen grundlegender zu ermitteln, führen von 2016-2020 das LfU und das UBA in den Projekten PureAlps Untersuchungen an Tieren aus dem Wettersteingebiet und den Hohen Tauern durch². Dabei werden sowohl Nahrungsketten aus dem aquatischen Bereich (Wasserinsekten, Fische, Haubentaucher) als auch dem terrestrischen Bereich (Honigbienen, Gämse, Murmeltiere, Füchse, Steinadler) in die Untersuchung mit einbezogen. Zusätzlich liegt in dem von 2018-2021 laufenden INTERREG-Projekt protectAlps ein Fokus auf dem langfristigen Eintrag von Stickstoffverbindungen in den Alpenraum und auf der Schadstoffbelastung wildlebender Insekten³.

Schlussfolgerungen

Durch ihre vielseitigen Lebensräume stellen die Alpen einen wertvollen Rückzugsraum für die Biodiversität in Europa dar. Dabei ist es allgemein akzeptiert, dass zum Erhalt der Biodiversität in den Alpen traditionelle Landnutzungsformen, Schutzgebiete und eine geeignete Vernetzung der Schutzgebiete einen hohen Stellenwert einnehmen. Dass diese Schutzgebiete dennoch dem Eintrag global verbreiteter Schadstoffe ausgesetzt sind, wie die vorgestellten Messprogramme belegen, ist in der Öffentlichkeit überwiegend unbekannt.

Zum Schutz der Biodiversität in den Alpen ist es daher von großer Bedeutung, dass neben der Einrichtung, dem Erhalt und der Vernetzung von Schutzgebieten und der Vermeidung der Überdüngung nährstoffarmer Lebensräume auch der Eintrag an persistenten Schadstoffen dauerhaft überwacht wird.

Denn einerseits kommt es durch die dynamische Verlagerung von Industrieproduktionsstätten stets zu neuen Emissionsquellen. Andererseits gelingt es in Europa trotz des weltweit strengsten Chemikaliengesetzes noch immer nicht, neue potentiell problematische Schadstoffe bereits frühzeitig als solche zu erkennen und deren Verwendung zu beschränken. Dadurch ist auch in Zukunft nicht ausgeschlossen, dass weitere, neuartige persistente Schadstoffe in die Atmosphäre eingebracht werden. Dies trifft insbesondere auf außereuropäische Quellen zu.

Da die Alpen über den Effekt der Kältefalle ähnlich hohe Einträge an persistenten Schadstoffen aufweisen können wie Emissions-Gebiete, müssen die Einträge persistenter Schadstoffe in den Alpenraum mit einem langfristig angelegten Monitoringprogramm überwacht werden. Zudem ist im Sinne eines Frühwarnsystems anzustreben, dass neuartige persistente Schadstoffe möglichst effektiv detektiert werden, um sie im Rahmen der europäischen und internationalen Chemikalienüberwachung einer Regulierung unterwerfen zu können.

2 Webseite PureAlps: www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/purealps.

3 Webseite protectAlps: www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/protectalps.

Danksagung

Unser Dank gilt den Kolleginnen und Kollegen in den Laboratorien des LfU, des UBA Österreichs und des Helmholtz-Zentrums, sowie allen Probenehmern und Unterstützerinnen und Unterstützern von den Observatorien UFS, WEI und SBO sowie am KIT-IFU in Garmisch-Partenkirchen. Die Autoren danken zudem allen Beteiligten, die zu den vorliegenden Ergebnissen beigetragen haben, insbesondere aus den Projekten MONARPOP, POPAlp, EMPOP, VAO-II und PureAlps.

Die aktuellen Projekte PureAlps werden finanziert vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz (StMUV) und vom Österreichischen Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus (BMNT). Weitere Projekte, die diesem Beitrag zugrunde liegen, wurden finanziert von der Europäischen Union, im Rahmen des INTERREG-B Alpenraumprogramms Alpine Space (MONARPOP), sowie vom StMUV und BMNT.

Literatur

- Belis, C.A., Offenthaler, I., Uhl, M., Nurmi-Legat, J., Bassan, R., Jakobi, G., Kirchner, M., Knoth, W., Kräuchi, N., Levy, W., Magnani, T., Moche, W., Schramm, K.-W., Simončič, P., Weiss, P. (2009): A comparison of Alpine emissions to forest soil and spruce needle loads for persistent organic pollutants (POPs). *Environmental Pollution* 157 (12), 3185–3191. 10.1016/j.envpol.2009.05.035.
- Bieser, J., Simone, F. de, Gencarelli, C., Geyer, B., Hedgecock, I., Matthias, V., Travníkov, O., Weigelt, A. (2014): A diagnostic evaluation of modeled mercury wet depositions in Europe using atmospheric speciated high-resolution observations. *Environmental science and pollution research international* 21 (16), 9995–10012. 10.1007/s11356-014-2863-2.
- Braunschweiler, H. (2018): Registration post 2018 - Dossier Updates. REACH Compliance–A BfR-Workshop on data quality in registration dossiers.
- Denzler, B., Bogdal, C., Henne, S., Obrist, D., Steinbacher, M., Hungerbühler, K. (2017): Inversion Approach to Validate Mercury Emissions Based on Background Air Monitoring at the High Altitude Research Station Jungfraujoch (3580 m). *Environmental science & technology* 51 (5), 2846–2853. 10.1021/acs.est.6b05630.
- Dreyer, A., Neugebauer, F., Rüdél, H., Klein, R., Lohmann, N., Rauert, C., Koschorreck, J. (2018): Halogenated flame retardants in tree samples applied as bioindicators for atmospheric pollution. *Chemosphere* 208, 233–240. 10.1016/j.chemosphere.2018.05.033.
- Eyríkh, S., Eichler, A., Tobler, L., Malygina, N., Papina, T., Schwikowski, M. (2017): A 320 Year Ice-Core Record of Atmospheric Hg Pollution in the Altai, Central Asia. *Environmental science & technology* 51 (20), 11597–11606. 10.1021/acs.est.7b03140.
- Jakobi, G., Kirchner, M., Henkelmann, B., Körner, W., Offenthaler, I., Moche, W., Weiss, P., Schaub, M., Schramm, K.-W. (2015): Atmospheric bulk deposition measurements of organochlorine pesticides at three alpine summits. *Atmospheric Environment* 101, 158–165. 10.1016/j.atmosenv.2014.10.060.

- Jarque, S., Quirós, L., Grimalt, J.O., Gallego, E., Catalan, J., Lackner, R., Piña, B. (2015): Background fish feminization effects in European remote sites. *Scientific reports* 5, 11292. 10.1038/srep11292.
- Kirchner, M., Freier, K., Ratz, G., Jakobi, G., Körner, W., Ludewig, E., Schaub, M., Schramm, K.-W., Weiss, P., Moche, W. (2019): Air concentrations and deposition of dioxins and furans at three high Alpine monitoring stations: Trends and dependence on air masses. in preparation.
- Kirchner, M., Jakobi, G., Körner, W., Levy, W., Moche, W., Niedermoser, B., Schaub, M., Ries, L., Weiss, P., Anritter, F., Fischer, N., Bernhard Henkelmann, B.H., Schramm, K.-W. (2016): Ambient Air Levels of Organochlorine Pesticides at Three High Alpine Monitoring Stations: Trends and Dependencies on Geographical Origin. *Aerosol Air Qual. Res.* 16 (3), 738–751. 10.4209/aaqr.2015.04.0213.
- LfU (2014): Monitoring neuartiger Schadstoffe im Bayerischen Alpenraum (EMPOP) – Endbericht. Umwelt Spezial, Augsburg.
- LfU (2016): Untersuchungen zur Akkumulation verschiedener persistenter Schadstoffe in terrestrischen Wildtieren. Umwelt Spezial, Augsburg.
- Oertel, A., Maul, K., Menz, J., Kronsbein, A.L., Sittner, D., Springer, A., Müller, A.-K., Herbst, U., Schlegel, K., Schulte, A. (2018): REACH Compliance: Data availability in REACH registrations Part 2: Evaluation of data waiving and adaptations for chemicals ≥ 1000 tpa.
- Offenthaler, I., Bassan, R., Belis, C.A., Garo-Stach, I., Ganz, S., Iozza, S., Jakobi, G., Kaiser, A., Kirchner, M., Knoth, W., Krauchi, N., Levy-Lopez, W., Moche, W., Nurmi-Legat, J., Raccanelli, S., Schramm, K.-W., Schroeder, P., Sedivy, I., Simoncic, P., Staudinger, M., Thanner, G., Uhl, M., Vilar, U., Weiss, P. (2009): MONARPOP Technical Report, 2. überarbeitete Auflage ed., Vienna.
- Schwarz, S., Rackstraw, A., Behnisch, P.A., Brouwer, A., Köhler, H.-R., Kotz, A., Kuballa, T., Malisch, R., Neugebauer, F., Schilling, F., Schmidt, D., Theo von der Trenck, K. (2016): Peregrine falcon egg pollutants. *Toxicological & Environmental Chemistry* 98 (8), 886–923. 10.1080/02772248.2015.1126717.
- Shunthirasingham, C., Wania, F., MacLeod, M., Lei, Y.D., Quinn, C.L., Zhang, X., Scheringer, M., Wegmann, F., Hungerbühler, K., Ivmeyer, S., Heil, F., Klocke, P., Pacepavicius, G., Alae, M. (2013): Mountain Cold-Trapping Increases Transfer of Persistent Organic Pollutants from Atmosphere to Cows' Milk. *Environ. Sci. Technol.* 47 (16), 9175–9181. 10.1021/es400851d.
- Sigmund, A., Freier, K.P., Rehm, T., Ries, L., Schunk, C., Menzel, A., Thomas, C.K. (2019): Lifting the veil: Multivariate statistical air mass discrimination for high-alpine observatories. submitted.
- Sunderland, E.M., Selin, N.E. (2013): Future trends in environmental mercury concentrations: Implications for prevention strategies. *Environmental health a global access science source* 12, 2. 10.1186/1476-069X-12-2.
- UBA (2014): Dioxine und dioxinähnliche PCB in Umwelt und Nahrungsketten, Dessau-Roßlau.
- UBA (2019): Umweltprobenbank des Bundes und der Länder, <https://www.umweltprobenbank.de/de>.

Anschriften der Verfasser:

Dr. Korbinian P. Freier
PD Dr. Wolfgang Körner
Dr. Gabriela Ratz
Bayerisches Landesamt für Umwelt
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
Korrespondierender Autor: korbinian.freier@lfu.bayern.de

Monika Denner
Wolfgang Moche
Dr. Peter Weiss
Umweltbundesamt GmbH
Spittelauer Lände 5
1090 Wien
Österreich