

Bayerisches Landesamt für
Umwelt



PureAlps 2016–2020

Monitoring von persistenten organischen Schadstoffen und Quecksilber im Alpenraum (Immission, Deposition und Biota)

Abschlussbericht

Projektleitung

Monika Denner (Umweltbundesamt), Korbinian Freier (Bayerisches Landesamt für Umwelt)

Autoren

Korbinian Freier, Gabriela Ratz, Wolfgang Körner, Patricia Janz (Bayerisches Landesamt für Umwelt)
Peter Weiss, Wolfgang Moche, Monika Denner (Umweltbundesamt)

Probenahme

Hoher Sonnblick: Wolfgang Moche (Umweltbundesamt)

Zugspitze: Korbinian Freier, Gabriela Ratz, Luise Wölfle (Bayerisches Landesamt für Umwelt), Manfred Kirchner, Gert Jakobi (Helmholtz-Zentrum München)

Analytik

Umweltbundesamt Laboratories (U), LfU Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Helmholtz-Zentrum München, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Agrolislab GmbH

Kooperationspartner

Bayerische Staatsforsten (BaySF), Forstbetrieb Oberammergau

Bienenzuchtverein Werdenfels

Karlsruhe Institute of Technology KIT, Institute of Meteorology and Climate Research, Atmospheric Environmental Research (IMK-IFU)

Koppelfischerei Garmisch-Partenkirchen

Kraftwerk Farchant, A. Poettinger & Co. KG

LfU Vogelschutzwarte

Marc Rieppel, Max Geigl (Eibsee)

Markus Levi (Honig-Bienen Königsbrunn)

Nationalpark Hohe Tauern Salzburg

Sergio Angeli (Honig-Bienen Bozen/Südtirol)

Simone Lechner, Paul Bader (Seebensee)

Sonnblick Observatorium

Südtiroler Jagdverband

Umweltforschungsstation Schneefemerhaus, Zugspitze

Umweltmonitoring UMW

Wasserwirtschaftsamt Weilheim

Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik (Trajektorienberechnung, Luftmassen-Herkunftsregionen)

Umschlagfoto

© B. Gröger

Danksagung

Wir bedanken uns bei allen KooperationspartnerInnen, die zu den vorliegenden Ergebnissen beigetragen haben.

Die Arbeiten zum Projekt PureAlps wurden vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz (StMUV) und vom Österreichischen Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie (BMK) finanziert und vom Österreichischen Bundesministerium für Soziales, Gesundheit, Pflege und Konsumentenschutz (BMSGPK) unterstützt.

Weitere Informationen zu Umweltbundesamt-Publikationen unter: <http://www.umweltbundesamt.at/>

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH

Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich

Das Umweltbundesamt druckt seine Publikationen auf klimafreundlichem Papier.

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2020

Alle Rechte vorbehalten

ISBN 978-3-99004-567-1

ABSTRACT

From 2005 to 2019 ambient-air concentrations and bulk-deposition of persistent organic pollutants (POPs) were monitored in several projects at the three Alpine peaks Hoher Sonnblick (AT), Weißfluhjoch (CH; monitoring until 2013) and Zugspitze (DE). Most recently, this monitoring was continued within the Bavarian-Austrian cooperation PureAlps. Within PureAlps, the measurement of the deposition of mercury (Hg) and perfluorinated and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) as well as the examination of animal samples from the region for all mentioned pollutants were included.

For the first time, PureAlps provides data on the bioaccumulation of POPs in the ecosystems of the Alps. By combining data about atmospheric input of pollutants and their accumulation in animals, PureAlps allows a classification of the pollutants according to three highly relevant criteria for chemical regulation: first, the persistence of the pollutants, second, evidence of long-distance transport and third, evidence of bioaccumulation. PureAlps thus provides important data for the efficiency monitoring of existing regulations and for risk prevention with regard to novel pollutants.

The pollutant class of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) show varied trends: The PCDD/Fs in ambient-air and in deposition tend to decrease over the time frame of monitoring. For PCBs no decreases are recorded. In contrast, at the Sonnblick Observatory (SBO) there are even significant increases monitored for PCBs. Target values for air pollution control are partly exceeded by PCDD/Fs and PCBs, so at the SBO 20 % of the sampling intervals are above deposition rates of 4 pg TEQ/m²/d.

The levels of PCDD/Fs and PCBs in spot checks of golden eagles' eggs (*Aquila chrysaetos*) are in a range that could indicate negative impacts on reproduction. Alpine aquatic systems, however, seem to be more affected according to our results with spot checks of great crested grebes' eggs (*Podiceps cristatus*) showing very high PCDD/F and PCB levels.

In the class of organochlorine pesticides (OCPs), the majority of the regulated substances decrease significantly over the time series in air concentrations and deposition rates. There are only selective increases at lower levels for oxy-chlordane, Mirex and octachlorostyrene. Additionally, hexachlorobutadiene, hexachlorobenzene and pentachlorobenzene continue to have relatively high ambient air concentrations and deposition rates, which are probably due to combustion processes.

The results on halogenated flame retardants (hFRs) confirm the success of the regulation of polybrominated diphenyl ethers (PBDE), which predominantly show decreases in air concentrations and deposition rates. However, there is also an increase in novel, previously unregulated flame retardants such as BTBPE (1,2-bis (2,4,6-tribromophenoxy) ethane).

For the levels in animals, the already regulated BDE consistently show exceedances of the environmental quality standard (EQS) in the fish of alpine waters (*Salmo trutta fario*) and very high concentrations in spot checks of eggs of sea eagles (*Haliaeetus albicilla*). Many new types of hFRs can be found in honeybees (*Apis mellifera*) and golden eagle eggs, but bioaccumulation seems to be

more pronounced in alpine aquatic systems. From all investigated new hFRs, DBDPE (decabromodiphenylethane) was found in highest concentrations in animals.

For poly- and perfluoroalkylic substances (PFAS), the measurements show that this substance class is introduced into the Alpine region via the atmosphere and that the deposition rates are comparable to those in other areas in the lowlands or in urban areas. The measurements in the animals confirm the ubiquitous occurrence and accumulation in the alpine food chains. In contrast to fish in rivers from the lowlands, which are often above the EQS for PFOS, the fish examined in PureAlps are well below this threshold. The predators from the terrestrial and aquatic areas are also not noticeably polluted. From this it can be concluded that although PFAS do accumulate in the alpine biosphere, there are currently no critical concentrations as in other areas.

The deposition of mercury shows significant high values at the northern fringe of the Alps. In comparison with measurement data from EMEP, deposition of mercury at Zugspitze is among the highest in Europe. In contrast, in the central Alps at Hoher Sonnblick, the Hg deposition is in the lower range. The high level of mercury deposition leads to corresponding concentrations in animals. In comparison with the EQS, especially the aquatic ecosystems of the Alps are above limiting thresholds. Most of the fish examined in the context of the project show mercury levels above the EQS of 0.02 mg/kg, which is used to protect fish-eating animals. In particular, the isotopic mercury data from fish from the investigated alpine lake indicate that the mercury stored in the sediments plays an important role. This assumption could also apply to persistent organic substances such as PCBs and dioxins. In contrast, for high alpine rivers measured mercury contents of insect-larvae suggest that insects can represent an important uptake pathway for Hg for the riverine fish. The examined eggs of great crested grebes show higher levels of mercury-pollution than those reported in long-term studies of eggs from peregrine falcons and silver gulls from Germany. The bioaccumulation of mercury in alpine ecosystems is more pronounced for aquatic systems than for terrestrial ones.

In an intensive measurement campaign in 2017-2018, currently used pesticides were also determined in the deposition in Garmisch-Partenkirchen in the valley and at the UFS at the Zugspitze. Atmospheric entry of substances such as terbutylazine, S-metolachlor, flufenacet, tebuconazole, prosulfocarb, spiroxamine and epoxiconazole into areas remote from the source at predominantly low concentrations were detected. Only the neonicotinoid thiacloprid has been measured in the valley repeatedly in concentrations that are in the same order of magnitude as its regulatory acceptable concentration.

The results of PureAlps show that there is pollution in the Alpine region from persistent pollutants that are transported over long distances. The concentrations in environmental media decrease in particular for regulated substances but increase for others. The results demonstrate that international regulations with regard to problematic chemicals are effective and therefore of great importance for the protection of the ecosystems in the Alps.

ZUSAMMENFASSUNG

Von 2005 bis 2019 wurden in mehreren Projekten an den drei Alpengipfeln Hoher Sonnblick (AT), Weißfluhjoch (CH; Monitoring bis 2013) und Zugspitze (DE) die Luftkonzentrationen und Depositionen von persistenten organischen Schadstoffen (engl.: *persistent organic pollutants*, POP) erhoben: Zwischen 2005 und 2007 wurde im Rahmen des internationalen Monitoringprojekts MONARPOP die Belastung des Alpenraums mit POP erfasst. Nachfolgend wurden in kleineren Projekten die Luft- und Depositionsmessungen an den drei Berggipfeln fortgeführt. Zuletzt wurden diese Erhebungen im Rahmen des Bayerisch-Österreichischen Kooperationsprojekts PureAlps fortgesetzt und um die Messung der Deposition von Quecksilber (Hg) und per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) sowie um die Untersuchung von Tierproben aus der Region auf diese Schadstoffe erweitert.

Erstmalig liefert PureAlps Ergebnisse zur Bioakkumulation der untersuchten Schadstoffe in Ökosystemen der Alpen. Die Daten erlauben mit der Verbindung aus atmosphärischen Kenndaten zu Immission und Deposition und den Schadstoffkonzentrationen in Tieren erstmalig eine Einstufung der Schadstoffe nach drei für die Chemikalienregulierung hoch relevanten Kriterien: Erstens, die Persistenz der Schadstoffe, zweitens Beleg des Ferntransports und drittens Beleg der Bioakkumulation von Schadstoffen. Damit liefert PureAlps wichtige Daten zur Kontrolle bestehender Regulationen und zur Risikovorsorge im Hinblick auf neuartige Schadstoffe.

Die Schadstoffklasse der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) und polychlorierten Biphenyle (PCB) zeigte unterschiedliche Trends: Während die PCDD/F in der Luft und in der Deposition tendenziell abnehmen, sind für PCB keine Abnahmen und am Sonnblick Observatorium (SBO) sogar signifikante Zunahmen zu verzeichnen. Zielwerte der Luftreinhaltung werden durch PCDD/F und PCB teilweise überschritten, so liegen am SBO 20 % der Messperioden über Depositionsraten von 4 pg TEQ/m²/d.

Die Gehalte von PCDD/F und PCB in Stichproben von Steinadlereiern liegen in einem Bereich, in dem deren Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigt werden könnte. Alpine aquatische Systeme scheinen stärker betroffen zu sein, wie Ergebnisse bei Stichproben von Haubentauchereiern mit ihren sehr hohen PCDD/F und PCB Gehalten nahelegen.

Bei der Klasse der Organochlorpestizide (OCP) nimmt ein Großteil der regulierten Substanzen signifikant über die Zeitreihe in Luftkonzentrationen und Depositionsraten ab. Zunahmen ergeben sich nur punktuell für Oxy-Chlordan, Mirex und Octachlorstyrol. Dagegen weisen Hexachlorbutadien, Hexachlorbenzol und Pentachlorbenzol weiterhin relativ hohe Luftkonzentrationen und Depositionsraten auf, welche vermutlich auf Verbrennungsprozesse zurückzuführen sind.

Die Ergebnisse zu den halogenierten Flammschutzmitteln (hFSM) bestätigen Erfolge der Regulation der polybromierten Diphenylether (PBDE), die überwiegend Rückgänge in Luftkonzentrationen und Depositionsraten zeigen. Allerdings zeigen sich auch Zunahmen neuartiger, bisher nicht regulierter Flammschutzmittel wie BTBPE (1,2-Bis(2,4,6-tribromphenoxy)ethan). Für die Gehalte in Tieren zeigten auch die bereits regulierten BDE durchwegs Überschreitungen der Umweltqualitätsnorm (UQN) in den Fischen alpiner Gewässer und sehr hohe Konzentrationen in Stichproben von Seeadlereiern. In Bienen und Steinadlereiern lassen

sich viele neuartige Flammschutzmittel feststellen, allerdings scheint die Bioakkumulation in alpinen aquatischen Systemen bei hFSM stärker ausgeprägt zu sein als in nicht aquatischen. Von den neuartigen hFSM wurde DBDPE (Decabromdiphenylethan) in den Tieren in höheren Konzentrationen gefunden.

Für die PFAS zeigen die Messungen, dass sie über die Atmosphäre in den Alpenraum eingetragen werden und die Depositionsraten vergleichbar mit jenen in anderen Gebieten im Tiefland oder in urbanen Gebieten sind. Die Messungen in den Tieren belegen das ubiquitäre Vorkommen und die Anreicherung in den alpinen Nahrungsketten. Im Unterschied zu Fischen in Flüssen aus dem Tiefland, deren Belastung mit PFOS vielfach über der UQN liegt, sind die in PureAlps untersuchten Fische deutlich unter dieser Schwelle. Auch sind die Prädatoren aus dem terrestrischen und aquatischen Bereich nicht auffällig belastet. Daraus lässt sich schließen, dass zwar PFAS in der alpinen Biosphäre akkumulieren, aktuell aber noch keine kritischen Konzentrationen wie in anderen Gebieten vorliegen.

Die Hg-Deposition zeigt in einem Transekt Alpenvorland-nördlicher Alpenrand-Zentralalpen eine signifikant höhere Deposition am nördlichen Alpenrand. Im Vergleich mit anderen europäischen Messdaten liegt diese Deposition im Spitzenfeld. In den Zentralalpen am Hohen Sonnblick liegt die Hg-Deposition im Vergleich zu anderen Regionen in Europa eher im unteren Bereich und in einer vergleichbaren Größe wie in anderen Regionen Österreichs und Deutschlands. Die hohen Hg-Einträge führen auch bei den Tieren zu entsprechenden Konzentrationen, sodass im Vergleich mit der UQN speziell die aquatischen Ökosysteme der Alpen einer Belastung ausgesetzt sind. Der Großteil, der im Rahmen des Projektes untersuchten Fische zeigt Hg-Gehalte über der UQN von 0,02 mg/kg, die dem Schutz fischfressender Tiere dient. Insbesondere die Hg-Daten in Fischen aus dem Eibsee deuten darauf hin, dass das im Sediment gespeicherte Quecksilber zu einer höheren Belastung führen kann. Diese Annahme könnte auch für die persistenten organischen Stoffe wie PCB und Dioxine gelten.

Da die Ursachen für UQN-Überschreitungen von Hg in Fischen im schwebstoffarmen Partnach-Gewässer wissenschaftlich nicht gut erklärbar sind, wurden zur ökologischen Kontrolle des Gewässerzustands die wirbellosen, mit bloßem Auge erkennbaren Kleintiere (Makrozoobenthos, MZB) auf Hg untersucht. MZB verwerten das anfallende organische Material in Gewässern und dienen als Nahrungsgrundlage für die darin lebenden Fische. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Insekten einen bedeutenden Aufnahmepfad von Hg für die im Projekt erfassten Fische darstellen könnten.

Die untersuchten Eier von Haubentauchern weisen höhere Belastungen auf als jene, die in langjährigen Untersuchungen von Eiern von Wanderfalken und Silbermöwen aus Deutschland berichtet werden. In den untersuchten terrestrischen Tieren der Alpen reichert sich Hg deutlich weniger an als im aquatischen Bereich.

In einer Intensivmesskampagne wurden neben den persistenten Schadstoffen auch Pflanzenschutzmittel in der Deposition in Garmisch-Partenkirchen im Tal und an der UFS bestimmt. Dabei wurde ein atmosphärischer Eintrag von Stoffen wie Terbutylazin, S-Metolachlor, Flufenacet, Tebuconazol, Prosulfocarb, Spiroxamine und Epoxiconazol in quellenferne Gebiete nachgewiesen. Im Tal ist auch das Neonikotinoid Thiachloprid wiederholt in relevanten Konzentrationen gemessen worden.

Die Ergebnisse von PureAlps zeigen, dass es im Alpenraum Belastungen durch langlebige Schadstoffe, die über weite Strecken transportiert werden, gibt und dass sie insbesondere für regulierte Stoffe abnehmen und für andere zunehmen. Für den Schutz der Nahrungsgrundlagen und der Ökosysteme in den Alpen sind internationale Regulierungen hinsichtlich problematischer Chemikalien wirksam und somit von hoher Bedeutung