UMWELT & GESELLSCHAFT UMWELT & GESELLSCHAFT



Bayerisches Landesamt für Umwelt

PureAlps 2016–2020



DARSPEKTIVEN FÜR **UMWELT** & GESELLSCHAFT



Bayerisches Landesamt für Umwelt

PureAlps 2016-2020

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

Abschlussbericht



Dezember, 2020

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), Agroisolab 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 Schneefernerhaus, 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

INHALT

ABSTRACT			
ZUSAMMENFASSUNG			
1	EINLEITUNG11		
2	KENNDATEN ZU DEN UNTERSUCHTEN PROBEN 13		
2.1	Standorte13		
2.2	Deposition		
2.2.1	Trichter-Adsorber-System		
2.2.2	Trichter-Flasche-System		
2.2.3	Depositionsprobenahme FSM, OCP, PCCD/F und PCB 16		
2.2.4	Depositionsprobenahme PFAS17		
2.2.5	Depositionsprobenahme Quecksilber (UFS)		
2.2.6	Depositionsprobenahme Quecksilber (SBO)		
2.3	Immission		
2.3.1	High volume sampling		
2.3.2	Low volume sampling		
2.3.3	Probenahmeperioden Immission		
2.4	Aquatische Proben		
2.4.1	Gewässer		
2.4.2	Sedimente		
2.4.3	Insektenlarven		
2.4.4	Fische		
2.4.5	Wildvogeleier		
2.5	Terrestrische Proben		
2.5.1	Boden		
2.5.2	Bienen		
2.5.3	Gämsen		
2.5.4	Füchse		
2.5.5	Murmeltiere		
2.5.6	Steinadlereier		
3			
	ERGEBNISSE UND DISKUSSION		
3.1	Dioxine/PCB		
3.1 3.1.1	ERGEBNISSE UND DISKUSSION 36 Dioxine/PCB 36 PCDD/F-Luftkonzentrationen 36		
3.1 3.1.1 3.1.2	ERGEBNISSE UND DISKUSSION 36 Dioxine/PCB 36 PCDD/F-Luftkonzentrationen 36 PCB-Luftkonzentrationen 41		
3.1 3.1.1 3.1.2 3.1.3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION36Dioxine/PCB36PCDD/F-Luftkonzentrationen36PCB-Luftkonzentrationen41PCDD/F-Depositionen47		
3.1 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION36Dioxine/PCB36PCDD/F-Luftkonzentrationen36PCB-Luftkonzentrationen41PCDD/F-Depositionen47PCB-Depositionen50		
3.1 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION36Dioxine/PCB36PCDD/F-Luftkonzentrationen36PCB-Luftkonzentrationen41PCDD/F-Depositionen47PCB-Depositionen50Bedeutung der Deposition52		
3.1 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5 3.1.6	ERGEBNISSE UND DISKUSSION36Dioxine/PCB36PCDD/F-Luftkonzentrationen36PCB-Luftkonzentrationen41PCDD/F-Depositionen47PCB-Depositionen50Bedeutung der Deposition52Legende zu den Tabellen54		
3.1 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5 3.1.6 3.1.7	ERGEBNISSE UND DISKUSSION36Dioxine/PCB36PCDD/F-Luftkonzentrationen36PCB-Luftkonzentrationen41PCDD/F-Depositionen47PCB-Depositionen50Bedeutung der Deposition52Legende zu den Tabellen54Aquatische Proben54		
3.1 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5 3.1.6 3.1.7 3.1.8	ERGEBNISSE UND DISKUSSION36Dioxine/PCB36PCDD/F-Luftkonzentrationen36PCB-Luftkonzentrationen41PCDD/F-Depositionen47PCB-Depositionen50Bedeutung der Deposition52Legende zu den Tabellen54Aquatische Proben59		
3.1 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5 3.1.6 3.1.7 3.1.8 3.1.9	ERGEBNISSE UND DISKUSSION36Dioxine/PCB36PCDD/F-Luftkonzentrationen36PCB-Luftkonzentrationen41PCDD/F-Depositionen47PCB-Depositionen50Bedeutung der Deposition52Legende zu den Tabellen54Aquatische Proben59Diskussion76		

3.2.1	Deposition	79
3.2.2	Immission	81
3.2.3	Diskussion	83
3.3	Halogenierte Flammschutzmittel	89
3.3.1	Deposition	93
3.3.2	Immission	100
3.3.3	Aquatische Proben	105
3.3.4	Terrestrische Proben	113
3.3.5	Diskussion	128
3.4	Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen	131
3.4.1	Deposition	132
3.4.2	Aquatische Proben	138
3.4.3	Terrestrische Proben	142
3.4.4	Diskussion	146
3.5	Quecksilber und Quecksilberisotope	147
3.5.1	Deposition	148
3.5.2	Aquatische Proben und Quecksilberisotope bei Fischen	150
3.5.3	Terrestrische Proben	156
3.5.4	¹³ C und ¹⁵ N Stabilisotope	160
3.5.5		161
3.5.1	Exkurs: Biel in Fuchsen und Adiern	162
3.6	Pflanzenschutzmittel	164
3.6.1	Deposition	165
3.6.1 3.6.2	Deposition Diskussion	165 167
3.6.1 3.6.2 4	Deposition Diskussion SYNOPSIS	165 167 169
3.6.1 3.6.2 4 5	Deposition Diskussion SYNOPSIS VERÖFFENTLICHUNGEN UND KOOPERATIONEN	165 167 169 172
3.6.1 3.6.2 4 5 6	Deposition Diskussion SYNOPSIS VERÖFFENTLICHUNGEN UND KOOPERATIONEN ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	165 167 169 172 175
3.6.1 3.6.2 4 5 6 7	Deposition Diskussion SYNOPSIS VERÖFFENTLICHUNGEN UND KOOPERATIONEN ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS ABBILDUNGSVERZEICHNIS	165 167 169 172 175 177
3.6.1 3.6.2 4 5 6 7 8	Deposition Diskussion SYNOPSIS VERÖFFENTLICHUNGEN UND KOOPERATIONEN ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS ABBILDUNGSVERZEICHNIS TABELLENVERZEICHNIS	165 167 169 172 175 177 185
3.6.1 3.6.2 4 5 6 7 8 9	Deposition Diskussion SYNOPSIS VERÖFFENTLICHUNGEN UND KOOPERATIONEN ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS ABBILDUNGSVERZEICHNIS TABELLENVERZEICHNIS LITERATURVERZEICHNIS	165 167 169 172 175 177 185 190
3.6.1 3.6.2 4 5 6 7 8 9 10	Deposition Diskussion SYNOPSIS VERÖFFENTLICHUNGEN UND KOOPERATIONEN ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS ABBILDUNGSVERZEICHNIS TABELLENVERZEICHNIS LITERATURVERZEICHNIS ANHANG	165 167 169 172 175 177 185 190 202
3.6.1 3.6.2 4 5 6 7 8 9 10 10.1	Deposition Diskussion SYNOPSIS VERÖFFENTLICHUNGEN UND KOOPERATIONEN ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS ABBILDUNGSVERZEICHNIS TABELLENVERZEICHNIS LITERATURVERZEICHNIS ANHANG Probenahme-Daten	165 167 169 172 175 177 185 190 202 202
3.6.1 3.6.2 4 5 6 7 8 9 10 10.1 10.2	Deposition Diskussion SYNOPSIS VERÖFFENTLICHUNGEN UND KOOPERATIONEN ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS ABBILDUNGSVERZEICHNIS TABELLENVERZEICHNIS LITERATURVERZEICHNIS ANHANG Probenahme-Daten OCP – Deposition	165 167 169 172 175 177 185 190 202 202 219
3.6.1 3.6.2 4 5 6 7 8 9 10 10.1 10.2 10.3	Deposition Diskussion SYNOPSIS VERÖFFENTLICHUNGEN UND KOOPERATIONEN ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS ABBILDUNGSVERZEICHNIS TABELLENVERZEICHNIS LITERATURVERZEICHNIS ANHANG Probenahme-Daten OCP – Deposition OCP – Immission	165 167 169 172 175 175 177 185 190 202 202 219 230
3.6.1 3.6.2 4 5 6 7 8 9 10 10.1 10.2 10.3 10.4	Deposition Diskussion SYNOPSIS VERÖFFENTLICHUNGEN UND KOOPERATIONEN ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS ABBILDUNGSVERZEICHNIS TABELLENVERZEICHNIS LITERATURVERZEICHNIS ANHANG Probenahme-Daten OCP – Deposition OCP – Immission	165 167 169 172 175 175 177 185 190 202 202 219 230 238
3.6.1 3.6.2 4 5 6 7 8 9 10 10.1 10.2 10.3 10.4 10.5	Deposition Diskussion SYNOPSIS VERÖFFENTLICHUNGEN UND KOOPERATIONEN ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS ABBILDUNGSVERZEICHNIS TABELLENVERZEICHNIS LITERATURVERZEICHNIS ANHANG Probenahme-Daten	165 167 169 172 175 175 177 185 190 202 202 219 230 238 234
3.6.1 3.6.2 4 5 6 7 8 9 10 10.1 10.2 10.3 10.4 10.5 10.6	Deposition Diskussion SYNOPSIS VERÖFFENTLICHUNGEN UND KOOPERATIONEN ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS ABBILDUNGSVERZEICHNIS TABELLENVERZEICHNIS LITERATURVERZEICHNIS ANHANG Probenahme-Daten OCP – Deposition OCP – Immission FSM-Immission FSM-Immission	165 167 169 172 175 175 175 185 190 202 202 219 219 238 244 252
3.6.1 3.6.2 4 5 6 7 8 9 10 10.1 10.2 10.3 10.4 10.5 10.6 10.7	Deposition Diskussion SYNOPSIS VERÖFFENTLICHUNGEN UND KOOPERATIONEN ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS ABBILDUNGSVERZEICHNIS TABELLENVERZEICHNIS LITERATURVERZEICHNIS ANHANG Probenahme-Daten OCP – Deposition OCP – Deposition FSM-Immission FSM-Deposition FSM in Biota Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen	165 167 169 172 175 175 177 185 202 202 202 219 230 238 244 252 260
3.6.1 3.6.2 4 5 6 7 8 9 10 10.1 10.2 10.3 10.4 10.5 10.6 10.7 10.8	Deposition Diskussion	165 167 169 172 175 175 177 185 190 202 202 219 230 238 244 252 260 269

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 Zug-spitze (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-larvea 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 terbuthylazine, S-metolachlor, flufenacet, tebuconazole, prosulfocarb, spiroxamine and epoxiconazole into areas remote from the source at predominantly low concentrations were detected. Only the neonicotinoid thiachloprid 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 Terbuthylazin, 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.

1 EINLEITUNG

Das Projekt MONARPOP wurde 2005 als eine Initiative von Institutionen der Alpenanrainerstaaten Deutschland, Italien, Österreich, Schweiz und Slowenien gestartet. Es sollte den Eintrag und die Belastung der Alpen mit persistenten organischen Schadstoffen (POP) erheben und wurde durch die Europäische Union im Rahmen des Interreg III B Programms "Alpine Space" finanziert (siehe http://www.monarpop.at/). In einem großflächigen, regionalen und alpinen Untersuchungsprogramm wurde die räumliche Belastungsverteilung der POP in regionaler und vertikaler Auflösung erfasst (OFFENTHALER et al. 2008, WEISS et al. 2009). Nach Abschluss dieser ersten Projektphase 2007 wurden die Luft- und Depositionsmessungen an den drei Alpengipfeln Hoher Sonnblick (AT), Weißfluhjoch (CH) und Zugspitze (DE) konsistent weitergeführt. Mit Ende 2013 wurde die Probenahme auf dem Weißfluhjoch eingestellt, die Messungen am Hohen Sonnblick (SBO) und der Zugspitze (UFS) weiterhin ermöglicht.

Ende 2015 wurde auch die Projektserie MONARPOP beendet und alle vorliegenden Ergebnisse in einem Bericht (UMWELTBUNDESAMT 2015) zusammengefasst.

Anschließend wurde das Untersuchungsdesign angepasst und im reduzierten Umfang von November 2015 bis Oktober 2019 an der Zugspitze und am Hohen Sonnblick weitergeführt, im Zeitraum 2017 bis 2019 unter dem bayerisch-österreichischen Kooperationsprojekt PureAlps.

Mittlerweile liegen für die beiden Standorte Zugspitze (UFS) und Hoher Sonnblick (SBO) Zeitreihen von 2005 bis 2019, für das Weißfluhjoch bis 2013, für Luft- und -Depositionsergebnisse persistenter organischer Schadstoffe vor (KIRCHNER et al. 2011, 2015, JAKOBI et al. 2014, LFU 2014, LFU & UMWELTBUNDESAMT 2019).

Die Ergebnisse des Projektes dienen der Wirksamkeitsüberprüfung der UN Stockholm-Konvention zu POP und finden Eingang in den zugehörigen "Global Monitoring Reports" zu dieser Konvention (UNEP 2009, 2015, 2019).

Der gegenständliche Bericht ergänzt die Ergebnisse der Luft- und Depositionsmessungen auf PCDD/F und PCB von 2005 bis 2019 an den drei Alpengipfeln Hoher Sonnblick, Weißfluhjoch (bis 2013) und Zugspitze um die aktuellen Daten der letzten Messperioden im Rahmen von PureAlps für die Standorte Hoher Sonnblick (SOB) und Zugspitze (UFS). Zudem werden die Ergebnisse der PFASund Hg-Depositionsmessungen im Rahmen von PureAlps vorgestellt.

Ein Schwerpunkt von PureAlps lag auf der Erfassung des Zusammenhangs aus Eintrag und Anreicherung der POP sowie Hg in der Nahrungskette. Zu diesem Zweck wurde ein breites Spektrum an Tierproben auf verschiedene POP-Gehalte und Hg untersucht. Dazu zählten wasserlebende Insektenlarven (nur Hg), Fische, Muskelfleisch und Leber von Gämsen sowie Murmeltieren, Honigbienen und Eier von Haubentauchern sowie Stein- und Seeadlern.

Unter anderem sollten folgende Forschungsfragen geklärt werden:

- Wie sieht die Anreicherung des alpinen Raums mit POP, Hg und weiteren ausgewählten Schadstoffen aus?
- Ist der Eintrag von Hg in alpine Ökosysteme vergleichbar mit den bekannten Depositionsraten aus dem europäischen Tiefland?
- Gibt es Unterschiede in der Deposition zwischen präalpinen, alpinen und hochalpinen Standorten?

- Kommt es zur Anreicherung von Hg (und POP) in Fischen durch Sedimentbelastungen?
- Stellen Makrozoobenthos (Insekten) einen bedeutenden Aufnahmepfad von Hg für Fische dar?
- Welchen Anteil hat die atmosphärische Deposition an der Hg-Belastung der Böden?

Weiters wurde untersucht, welche Schadstoffbelastung (Hg, PBDE, nFSM) Honigbienen im Projektgebiet aufweisen. Honigbienen wurden im Rahmen des Projektes zum Schadstoffmonitoring eingesetzt, da sie fast allgegenwärtig vorkommen und eine hohe Sensitivität gegenüber Umweltschadstoffen aufweisen. Durch ihre Mobilität bei gleichzeitiger Standortfixierung im Radius von etwa 1,5 km um den Bienenstock können die Monitoringergebnisse zur Erhebung von Belastungen im kleinräumigen Umfeld genutzt werden (Fingerprint).

2 KENNDATEN ZU DEN UNTERSUCHTEN PROBEN

2.1 Standorte

Für die Immissions- und Depositionsmessungen wurden in PureAlps die Umweltforschungsstation Schneefernerhaus/Zugspitze (UFS) und das Sonnblick Observatorium (SBO) am Hohen Sonnblick (Abbildung 1) ausgewählt. Dort wurden die bestehenden Zeitreihen zu PCDD/F, PAH, OCP und FSM verlängert. Zur Untersuchung regionaler Unterschiede wurden im Rahmen der Depositionsmessung von PFAS und Hg auch in Augsburg und in Garmisch-Partenkirchen Proben genommen. Diese vier Standorte unterscheiden sich erheblich in Höhenlage, Jahresmitteltemperaturen und Niederschlagsmengen:

- Augsburg Siebentischwald und Prittriching, auf 483–563 m Höhe, 840 mm Jahresniederschlag, Durchschnittstemperatur 8,5 °C
- KIT/IMK-IFU in Garmisch-Partenkirchen (GaP) auf 723 m Höhe, 1231 mm Jahresniederschlag, Durchschnittstemperatur 7,2 °C
- UFS auf 2650 m Höhe (Zugspitze), 1987 mm Jahresniederschlag, Durchschnittstemperatur –3,7 °C
- SBO auf 3106 m Höhe (Hoher Sonnblick), 1829 mm Jahresniederschlag, Durchschnittstemperatur –5,7 °C



Abbildung 1: Untersuchungsstandorte in PureAlps.

Die Proben der Tiere stammen vor allem aus dem Gebiet der Zugspitze und aus den Hohen Tauern. Bei seltenen Proben (Steinadlereier) wurde aus dem Beprobungsraum hinausgegangen, um eine ausreichende Menge an Proben zu erhalten. Honigbienen wurden in einem Transekt Augsburg-Garmisch-Bozen untersucht. Details zu den Probenahmeorten der Tiere finden sich in den Kapiteln 2.4 und folgende.

2.2 Deposition

2.2.1 Trichter-Adsorber-System

Die Depositionsprobenahme für PCDD/F, PCB, OCP und FSM erfolgte mit einem beheizten Trichter-Adsorber Verfahren nach VDI 2090 Blatt 2¹. Dieser besteht aus einem Glastrichter mit einer Sammeloberfläche von 0,053 m², an dessen unteren Ende die mit XAD-2-Harz gefüllte Depositionssammlerkartusche mit Hilfe einer Schraubklemme befestigt ist (Abbildung 2). Der beheizbare Glastrichter mit der Sammlerkartusche befindet sich in einem mit beheizbaren Drähten ausgestatteten Metallgehäuse, sodass auch der Schnee aufgefangen werden kann. Zu jeder Depositionskartusche wird ein Feldblindwert geführt, der im Depositionssammler über den gesamten Probenahmezeitraum von drei Monaten aufbewahrt wird. In den Glaskartuschen befindet sich das Adsorbermaterial XAD-2 (Supelpak[™]-2SV, Styrol-Divinylbenzol), welches die Schadstoffe aus dem Niederschlag aufnimmt.



Für jede der zu analysierenden Schadstoffgruppen wurden eine, beziehungsweise für die FSM zwei Kartuschen, wie beschrieben beprobt und untersucht.

¹ VDI 2090 BLATT 2 (2002): Messen von Immissionen – Bestimmung der Deposition von schwerflüchtigen organischen Substanzen – Bestimmung der PCDD/F-Deposition; Trichter-Adsorber-Probenahme und GC/HRMS-Analyse. Ausgabe 2002-12.

2.2.2 Trichter-Flasche-System

Die Probenahme der Gesamtdeposition als Summe der nassen und trockenen Deposition zur Untersuchung von Hg, PFAS und PSM wurde mit Hilfe eines Trichter-Flasche-Systems unterschiedlicher Modelle abhängig vom Probenahmeort nach VDI Richtlinie 4320 Blatt 1², 4320 Blatt 3³ und DIN EN 15853⁴ durchgeführt.

An den Standorten UFS, GaP, Siebentischwald in Augsburg und Prittriching wurde ein offener elektrischer Bulk-Niederschlagsammler der Firma Eigenbrodt GmbH & Co. KG (E-Bulk) eingesetzt. Dieser besteht aus einem beheizbaren Glastrichter mit einer Sammeloberfläche von 0,0460 m², dessen Ende mit einem zehn Liter PE-Sammelgefäß über einen Teflonschlauch verbunden ist (Abbildung 3). Die Flasche befindet sich in einem temperierbaren Gehäuse bei 7 bis 8 °C. Im E-Bulk an der UFS wurde die Kühlung aufgrund der Verwendung vom Kältemittel R134a ausgebaut, um Messreihen des Umweltbundesamtes nicht durch eine Querkontamination zu gefährden.



Abbildung 3: Elektrischer Niederschlagsammler an der UFS (links); Bergerhoff-Sammler auf dem LfU-Gelände (rechts).

Für die Parallel-Depositionsmessungen auf dem LfU-Gelände wurden zwei Bulk-Sammler Typ LUBW (Bergerhoff) in einer fest ausgelegten Höhe von 1,5 m über dem Boden aufgestellt. Diese offenen Sammler weisen eine Auffangfläche von 0,0311 m² und eine Sammelflasche auf.

² VDI Richtlinie 4320 Blatt 1: Messung atmosphärischer Depositionen – Probenahme mit Bulk- und Wet-only-Sammlern – Grundlagen. Ausgabe 2010-01.

³ DI Richtlinie 4320 Blatt 3: Messung atmosphärischer Depositionen – Bestimmung der Deposition von wasserlöslichen Anionen und Kationen – Probenahme mit Bulk- und Wet-Only-Sammlern. Ausgabe 2017-01.

⁴ DIN EN 15853: Außenluftbeschaffenheit – Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung der Quecksilberdeposition. Ausgabe 2010-11.

Für die Depositionsprobenahme von Hg und PFAS am SBO wurden als Probenahmegeräte adaptierte Trichter-Adsorbersysteme verwendet. Für die Hg-Probenahme wurde statt der Adsorberkartusche eine Glasflasche in den Probenraum eingebaut, die wie unter 2.2.6 beschrieben nach jedem Niederschlagsereignis entleert wurde.

Für die Probenahme der PFAS wurde statt der gefüllten Adsorberkartusche eine leere Kartusche in den Probenraum eingebaut und das durchlaufende Niederschlagswasser wie unter 2.2.4 beschrieben in einem darunter aufgestellten Kunststoffkanister gesammelt (siehe Abbildung 4).

Abbildung 4: Depositionssammler für PFC (Bildmitte links mit Kunststoffgefäß) und Quecksilber (rechts) am SBO.



© Umweltbundesamt/W. Moche

LfU umweltbundesamt[®]

Depositionsprobenahme PCDD/F, PCB, OCP Periode MONARPOP (2005) bis November 2010

Von Beginn des Projektes MONARPOP im Jahr 2005 an erfolgte die Probenahme kontinuierlich und die Kartuschen der Depositionssammler wurden alle drei bis vier Monate gewechselt, aufbereitet und analysiert.

Periode November 2010 bis November 2015

Ab November 2010 wurden die Kartuschen alle drei bis vier Monate gewechselt, die Extrakte der Kartuschen aus den zweiten und dritten Quartalen beziehungsweise dem vierten Quartal eines Jahres mit dem ersten Quartal des darauffolgenden Jahres vereinigt und analysiert, wodurch für jedes Jahr ein Ergebnis für das Sommerhalbjahr und ein Ergebnis für das Winterhalbjahr vorliegt.

2.2.3 Depositionsprobenahme FSM, OCP, PCCD/F und PCB

Zur Probenahme wurden zwei Depositionskartuschen parallel drei Monate an den Messstationen UFS und SBO exponiert (Tabelle 40). Nach Ablauf des gewünschten Probenahmezeitraumes wurde der Glastrichter an der UFS mit circa 50–100 ml VE-Wasser gespült. Wenn das vollentionisierte Wasser durch die Kartusche gelaufen war, wurde die Kartusche des Depositionssammlers abgenommen.

Am SBO wurde der Glastrichter mehrmals mit insgesamt circa 100 ml Aceton gespült, das am unteren Ende des Trichters in einer verschraubbaren Glasflasche aufgefangen wurde (Spüllösung).

Die exponierten Glaskartuschen wurden in die Untersuchungslaboratorien transportiert und bis zur Analyse gekühlt aufbewahrt. Die quantitative Bestimmung erfolgte nach der Extraktion und Aufreinigung der Extrakte.

2.2.4 Depositionsprobenahme PFAS

Wie in den Untersuchungen zur Hg-Gesamtdeposition, wurde der atmosphärische Eintrag von per- und polyfluorierten Verbindungen in die Ökosysteme auch als Gesamtdeposition an fünf Messstellen an der Zugspitze/UFS, GaP, Augsburg (Siebentischwald, Prittriching) mittels E-Bulks und am Hohen Sonnblick/SBO mit einem Bulk-Depositionssammler im Zeitraum von Ende März 2018 bis April/Mai 2019 bestimmt (Tabelle 41).

SBO:

Im Sommer wurde der gesammelte Niederschlag nach jedem Niederschlagsereignis in einem weiteren mit Methanol gereinigten 10 I Kunststoffkanister vereinigt und tiefgekühlt gelagert. Im Winter blieb der 10 I Kunststoffkanister unter dem Sammler stehen, da die Probe bei Außentemperaturen unter 0 °C sofort gefroren war. Von den gesammelten Monatsproben wurden 2 x 500 ml abgefüllt und für die Analytik tiefgekühlt in das Labor geschickt.

UFS:

Der Niederschlag wurde in einem mit Methanol gereinigten 10 I PE-Sammelkanister im Kalendermonatsrhythmus gesammelt. Nach Beendigung der Probenahme wurden aus dem gefüllten Kanister 2 x 450 ml entnommen und in mit Methanol gereinigten 500 ml PE-Flaschen bis zur Analyse mittels SPE-Anreicherung und anschließender HPLC-MS/MS-Messung im LfU-Labor gefroren aufbewahrt. Die Niederschlagsmenge wurde vermerkt. Die Blindwerte der Sammler wurden erfasst.

2.2.5 Depositionsprobenahme Quecksilber (UFS)

Die entlang eines Transekts durchgeführten Messungen der Hg-Gesamtdeposition erfolgten an drei Messorten Augsburg, Loisachtal am Campus Alpin in Garmisch-Partenkirchen und Zugspitze/UFS. Dieser Transekt zeichnet sich durch eine deutliche Niederschlagzunahme und Temperaturabnahme von Augsburg zur Zugspitze hin aus. Parallel dazu wurden Depositionsmessungen am SBO durchgeführt, um die Unterschiede im atmosphärischen Hg-Eintrag an zwei alpinen Messpunkten zu untersuchen. Mit Ausnahme des Standortes Augsburg, wo auf dem LfU-Gelände zwei Bergerhoff-Sammler aufstellt wurden, waren alle anderen deutschen Standorte mit einem elektrischen Niederschlagsammler bestückt und wurden dreiwöchig beziehungsweise vierwöchig im Zeitraum von Februar 2017 bis März 2018 beprobt (Tabelle 42). Ab diesem Zeitpunkt wurden die Messungen am SBO nur noch bis September 2019 betrieben. Zum Stabilisieren von Hg-Verbindungen im Sammelgefäß während der Probenahme wurden je nach Standort und Sammelgefäß 100 ml bis 800 ml 0,3%ige Salzsäure vorgelegt. Für jede Probenahme wurde ein Blindwert mitgeführt, der die Vorbereitung des Sammelgefäßes, die Probenaufarbeitung und die Quantifizierung umfasste und nicht zum Probenahmeort transportiert wurde.

Nach der Probenahme wurde die Niederschlagsmenge im Sammelgefäß im Untersuchungslabor des LfU gravimetrisch bestimmt und die Depositionsprobe mit 1% iger Salzsäure konserviert. Zur Bestimmung der Hg-Gesamtdeposition wurde das in DIN EN ISO 17852⁵ und DIN EN 15853⁶ beschriebene Verfahren mittels Atomfluoreszenzspektrometrie angewendet.

Für die Bestimmung der Hg-Isotopensignatur wurden im April, Juni und August 2019 an den Messstellen Zugspitze/UFS und in Loisachtal die E-Bulks zusätzlich beprobt und auch auf Gesamtdeposition untersucht. Die Reinigung des Glastrichters und des daran befestigten Teflonschlauches erfolgte zuerst mit 1 %iger Salzsäure aus einer Glasflasche und danach mit 500 ml Ultrapure Wasser. Die Stabilisierung der Niederschlagsprobe während der 30-tägigen Probenahme erfolgte mit 200 ml 0,3 %iger Salzsäure.

2.2.6 Depositionsprobenahme Quecksilber (SBO)

Die Probenahme der Hg-Deposition erfolgte gemäß ÖNORM EN 15853 7.2.1 (A.1)⁷ mit einem Bulk-Sammler (Trichter-Flasche-Kombination; Sammelfläche 0,049 m²) (Abbildung 5). Der Trichter und Probenraum des Depositionssammlers wurde beheizt, um als Schnee gefallene Deposition zu schmelzen und Glasbruch zu vermeiden. In der Flasche zur Probenahme wurde frische Säure vorgelegt (Vorlage von 50 ml 0,5% iger Salzsäure pro 1 l in Glasflasche). Nach jedem Niederschlagsereignis wurden die gesammelten Proben aus der Flasche in einem großen Glasgefäß (10 l) vereinigt und tiefgekühlt gelagert. Am Hohen Sonnblick/SBO wurden im Zeitraum Februar 2017 bis September 2019 fortlaufend Depositionsproben gesammelt und in monatlichen Intervallen Mischproben hergestellt (Monatsmischproben, Tabelle 43). Begleitend wurden Blindwertproben (Laborblindwerte) sowie Feldblindwerte analysiert (1000 ml Reinstwasser im Labor vorgelegt und am SBO mit 50 ml 0,5% iger Salzsäure versetzt und wieder ins Labor rückgeführt).

Durch die Art der Sammlung mittels Bulk-Sammler liegen trockene und nasse Deposition gemischt vor, die Hg-Konzentration in der Flüssigkeit ist daher nicht

⁵ DIN EN ISO 17852 (2008): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Quecksilber – Verfahren mittels Atomfluoreszenzspektrometrie (ISO 17852:2006). Ausgabe 2008-04.

⁶ DIN EN 15853: Außenluftbeschaffenheit – Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung der Quecksilberdeposition. Ausgabe 2010-11.

⁷ ÖNORM EN 15853 (2010): Außenluftbeschaffenheit – Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung der Hg-Deposition. Ausgabe 2010-08.

mit der Konzentration im Niederschlag gleichzusetzen. Aus diesem Grund wird die Deposition immer als Eintrag und nicht als Konzentration angegeben.



Abbildung 5: Trichter-Flasche (Bulk-Sammler) am SBO.

2.3 Immission

2.3.1 High volume sampling

Die seit Frühjahr 2005 aufgebaute Sammelkonfiguration zur aktiven Luftprobenahme wurde unverändert für die Projekte PureAlps übernommen.^{8,9} Diese besteht aus einem 4-Kanal-High-Volume-Sammler für Dioxine/PCB-Messungen (Firma Kroneis) und einem 6-Kanal-Low-Volume-Sammler für OCP-Messungen (Firma Digitel Elektronik AG) (Abbildung 6). Die Luftprobenahme erfolgte hingegen im Unterschied zu vorangegangenen Projekten unabhängig von der Herkunft der Luftmassen.

⁸ Projektbericht "MONARPOP-Technical Report, Hrsg. Federal Ministry of Agriculture, Forestry, Environment and Water Management, 2009.

⁹ Projektbericht "Erfassung von persistenten organischen Schadstoffen im bayerischen Alpenraum Projekt: POPALP", Hrsg. Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2011.

Abbildung 6: Sammelkonfiguration der 4-Kanal-High-Volume-Sammler (4K-HVS) und 6-Kanal-Low-Volume-Sammler (6K-LVS) am Standort UFS.



Die High-Volume-Sammelanlage setzt sich zusammen aus einem auf einem Stahlpfosten befestigten zylindrischen Gehäuse, in dem sich die Steuerungsmotorik zur Kanalwahl befindet. Unten am Gehäuse sind zwei von vier möglichen Filterköpfen mittels Schnellkupplungen angehängt. Die Filterköpfe bestehen aus zwei Einzelteilen (Durchmesser 103 mm, innere Tiefe 140 mm), die miteinander durch einen Bajonettverschluss verbunden sind und jeweils eine Neopren-Isolierummantelung besitzen. Der untere Teil ist ein beheizter Ansaugstutzen und der obere Probenahmekopf beinhaltet zwei Polyurethan-Schäume (Durchmesser 10,5 bis 11 mm, Höhe 5 cm) und einen Glasfaserfilter (Durchmesser 12 cm).

Um die Durchflussrate von 6 m³/h im HVS zu erreichen, ist eine externe Kohleschieber-Pumpe angehängt. Die zentrale Steuerung beider Sammler erfolgt mit Hilfe von einem beheizbaren, programmierbaren und über Internet überwachbaren Pumpenaggregat DPA 96M (Digitel Elektronik AG). Alle zur Steuerung und Funktionskontrolle des DPA 96M notwendigen Parameter, Störungsmeldungen sowie alle Probenahmevolumina sind in mehreren Dateien enthalten und können täglich über WinSCN abgerufen werden.

Jede Messperiode von drei Monaten begann am Kanal 1 und nach Ablauf von sechs Wochen veranlasste die Pumpaggregat-Steuerung den Kanalwechsel von 1 auf 2.

2.3.2 Low volume sampling

Der 6-Kanal-Low Volume Sammler (LVS) zur Erfassung von OCP in der Außenluft ist in die Sammelkonfiguration integriert und wird über das programmierbare Pumpaggregat DPA 96M gesteuert, sodass die Kanalschaltung an beiden Sammlern (HVS und LVS) gleichzeitig passiert. Neben der elektronischen Regelung enthält DPA 96M die Pumpe des LVS (30 l/min). Unterhalb der Steueranlage befindet sich das Mehrkanalsystem "Spinne", wobei nur die Kanäle 1 und 2 von möglichen 6 mit zwei ineinander geschalteten Kartuschen belegt sind. Über ein metallisches Anschlussstück, in dem ein gereinigtes Glasfaserfilter (GF8, Durchmesser 47 mm) sitzt, ist die Glaskartusche luftdicht mit der Ansaugeinheit verbunden. Die untere Kartusche (Länge 220 mm, Durchmesser 50 mm, Fritte 160– 250 µm, beide Schliffe NS 45/40) ist leer und dient als Verlängerung. Die obere Glaskartusche gleicher Maße ist mit 50 g gereinigtem XAD-2 Harz (Supelpak[™]-2SV, Styrol-Divinylbenzol, 20–60 mesh) gefüllt. Mit einer Durchflussrate von 30 l/min wird die Außenluft sechs Wochen durch die Adsorberkartusche am Kanal 1 und weitere sechs Wochen durch die Kartusche am Kanal 2 gepumpt.

Für die Immissionsmessungen von halogenierten Flammschutzmitteln wurde im September 2012 ein weiterer Low Volume Sammler DPA 96M (Digitel Elektronik AG) installiert.¹⁰ Dieser besteht aus einem beheizbaren, programmierbaren und über Internet überwachbaren Pumpaggregat DPA 96M mit einer integrierten Pumpe (Digitel Elektronik AG) und einem gebogenen Ansaugrohr, an dessen Ende sich ein mit der Öffnung nach unten gerichteter Probenahmekopf aus Stahl befindet (Abbildung 7).

Alle zur Steuerung und Funktionskontrolle des DPA 96M notwendigen Parameter, Störungsmeldungen sowie alle Probenahmevolumina sind in mehreren Dateien enthalten und können täglich über eine FTP-Client Software WinSCN abgerufen werden.

¹⁰ Projektbericht "Monitoring neuartiger Schadstoffe im Bayerischen Alpenraum EMPOP", Hrsg. Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2014.

Abbildung 7: 1-Kanal-Low-Volume Sammler (links) und dessen Pumpen-/Steueraggregat DPA 96M (rechts).



Der Probenahmekopf beinhaltet zwei gereinigte Polyurethan-Schaumfilter GA 3035 (Höhe 50 mm, Durchmesser 60 mm) und einen Glasfaserfilter MG160 (Durchmesser 50 mm). Die Durchflussrate beträgt auch hier 30 l/min.

Für jede Expositionsperiode der OCP- und FSM-Messungen wurde jeweils ein Feldblindwert mitgeführt, der im Gehäuse des 1-Kanal-Low Volume Sammlers über den gesamten Probenahme-Zeitraum von drei Monaten aufbewahrt wurde.

2.3.3 Probenahmeperioden Immission

Die Methoden der erstmals im Rahmen des Projektes entwickelten Probenahme von Luft und Deposition sowie der chemischen Analytik entsprechen jenen der Projektphase bis 2007 und sind in einem technischen Bericht des Projektes MONARPOP (OFFENTHALER et al. 2008) im Detail beschrieben. Sie werden daher im vorliegenden Bericht nur überblicksmäßig dargestellt, beziehungsweise werden nur die ab dem Jahr 2016 eingeführten Änderungen beschrieben.

An den drei Alpengipfeln Hoher Sonnblick, Weißfluhjoch und Zugspitze wurden aktiv mit High-Volume-Sammlern Luftproben geworben. Mit Oktober 2013 wurde die Probenahme am Weißfluhjoch eingestellt.

Periode MONARPOP (2005) bis November 2010

Von Beginn des Projektes MONARPOP im Jahr 2005 an erfolgte die Probenahme kontinuierlich und alle drei bis vier Monate wurden die Filter der Luftsammler gewechselt, aufbereitet und analysiert. Die Luft wurde getrennt auf vier Filtern beprobt, wobei jeder Filter eine unterschiedliche Herkunftsregion der an den Gipfeln ankommenden Luftmassen repräsentierte.

Periode November 2010 bis November 2015

Ab November 2010 wurden die Filter alle drei bis vier Monate gewechselt, die Extrakte der Filter aus den zweiten und dritten Quartalen eines Jahres beziehungsweise dem vierten Quartal eines Jahres mit dem ersten Quartal des darauffolgenden Jahres vereinigt und analysiert, wodurch für jedes der Quellgebiete für jedes Jahr ein Ergebnis für das Sommerhalbjahr und ein Ergebnis für das Winterhalbjahr vorliegt. Die Luftprobenahme erfolgte weiterhin getrennt auf vier Filtern, wobei jeder Filter eine unterschiedliche Herkunftsregion der an den Gipfeln ankommenden Luftmassen repräsentierte.

Periode ab November 2015

Seit dem Filterwechsel im November 2015 wurde die Luftprobenahme kontinuierlich mit nur einem Filter unabhängig von der Herkunft der Luftmassen durchgeführt. Aufgrund dieser Änderung war es nun möglich, die Beprobung der Filter automatisch nach Datum zu steuern und damit unabhängig vom Besuch eines Betreuers zu wechseln. Die Filter wurden bis April 2018 am SBO monatlich zum Monatsersten gewechselt, wobei die Filter am Probenehmer installiert blieben und die Beprobung automatisch von einer Filterkartusche auf die nächste umgeschaltet wurde. Der tatsächliche Austausch der Filterkartuschen erfolgte alle drei bis vier Monate, gemeinsam mit den Depositionssammlern. Auf der Zugspitze wurden die Probenahmeperioden weiterhin zum Besuchstermin des Betreuers alle drei bis vier Monate beendet, beziehungsweise die Filterköpfe ausgetauscht, ein eventueller Wechsel dazwischen erfolgte automatisch. Die Analyse der Luftund Depositionsproben erfolgte nach dem in Periode November 2010 bis November 2015 beschriebenen Schema.

Die Sammelperioden zu Immissionsuntersuchungen von OCP, PCCD/F und PCB sind in Tabelle 44 dargestellt, wobei die Proben auf PCCD/F und PCB durchgehend im Labor des Umweltbundesamt Österreich und auf OCP bis Juli 2017 im Labor des Helmholtz Zentrums in München analysiert wurden. Seit Oktober 2017 erhaltene Immissions- und Depositionsproben werden auf OCP im Labor des LfU untersucht (in diesem Bericht nicht enthalten).

Mit September 2012 begann die Probenahme zur Erfassung von halogenierten Flammschutzmitteln in Immissionsproben an der UFS Schneefernerhaus und mit April 2017 am SBO (Tabelle 45). Die exponierten Probenahmeköpfe samt Feldblindwert wurden in das Untersuchungslabor des LfU transportiert und bis zur Analyse gekühlt aufbewahrt. Die quantitative Bestimmung erfolgte nach der Extraktion und Aufreinigung der Extrakte.

2.4 Aquatische Proben

2.4.1 Gewässer

2.4.1.1 Flüsse und Bäche

In Anlehnung an das Handbuch technischer Gewässeraufsicht von LfU und WWA¹¹ wurden vier alpine Wasserkörper zwecks PFAS-Analyse im Oktober 2018 beprobt: Partnach, Hammersbach, Loisach, und Eibsee (Abbildung 8). Für die Hg-Untersuchungen wurden die Wasserproben entlang der Partnach genommen. Die Wahl der Probenahmestellen richtete sich nach den Orten, an denen die Fische gefangen wurden.



Abbildung 8: Lage der Probenahmestellen zur PFAS-Analyse verschiedener alpiner Flüsse.

> Die Entnahme der PFAS-Einzelprobe in den Bächen erfolgte vom Ufer aus, mit einem offenen 1 I-Schöpfbecher aus Glas (befestigt auf einer Teleskopstange) circa 20 cm unterhalb der Wasseroberfläche, wobei die Öffnung des Schöpfbechers in die Strömungsrichtung wies (Tabelle 46). Die Entnahmestelle befand sich ungefähr 2 m vom Ufer entfernt. Der Schöpferbecher wurde mit dem zu beprobenden Wasser mehrmals vorgespült und das Spülwasser wurde unterhalb des Entnahmepunktes entleert. Das Wasser aus dem Schöpfer wurde in zwei mit Methanol vorgespülte PE-Gefäße (500 ml) übergeführt (Gefäße randvoll gefüllt).

¹¹ STMUG (2016): Handbuch technischer Gewässeraufsicht. Landesamt für Umwelt und Wasserwirtschaftsamt (Hrsg.).

http://www.stmug.bybn.de/wasser_intern/fachuebergreifend/arbeitshilfen_mustergutachten/index. htm (Zugriff 2016).

Am selben Tag wurden die Proben in das Untersuchungslabor gebracht und bis zur Analyse bei -20 °C gelagert.

Für die Aufklärung der Belastungen der Fische in der Partnach mit Quecksilber wurden entlang des Bergflusses, vom Ursprung bis zur Einmündungsstelle des Ferchenbachs, mehrere Wasserproben gezogen, die zusätzlich auf Abhängigkeitsgrößen DOC¹², pH-Wert und Temperatur untersucht wurden (Abbildung 9, Tabelle 47).



Abbildung 9: Lage der Probenahmestellen entlang der Partnach für die Quecksilberuntersuchungen in Oberflächengewässern und Makrozoobenthos: 1 - Partnachursprung, 2 - Messstation der Universität Augsburg, 3 – ggü. Reintalangerhütte, 4 – "Kleinalaska" der Partnach, 5 – oberhalb Bockhütte, 6 - oberhalb Ferchenbach.

Die Entnahme der Einzelproben erfolgte vom Ufer aus mit einer Kunststoffspritze und einem Spritzenvorsatzfilter (< 0,45 μ m) unterhalb der Wasseroberfläche von circa 5 cm, wobei die Öffnung des Filters in die Strömungsrichtung wies. Die Entnahmestelle befand sich maximal 1 m vom Ufer entfernt.

Die Spritze mit Filter für die Hg-Analyse wurde mit dem zu beprobenden Wasser vorgespült und das Spülwasser wurde unterhalb des Entnahmepunktes entleert. Das filtrierte Wasser wurde in ein 22 ml Glasröhrchen gefüllt.

Für die DOC-Analyse gemäß DIN EN 1484 (H3) (1997) mittels Analytik Jena multiN/C 2100 wurde die Probenahme-Einrichtung mit circa 40 ml deionisiertem Wasser gespült und das filtrierte Wasser in ein 100 ml Kunststoffgefäß gefüllt und mit verdünnter Salzsäure (15 %) auf pH 2 stabilisiert. Für die pH-Analyse wurde das Oberflächenwasser mit der Spritze ohne Spritzenvorsatzfilter in ein 50 ml Kunststoff-Zentrifugationsfläschchen abgefüllt. Am nächsten Tag wurden die Proben in das Untersuchungslabor gebracht und in den folgenden Tagen auf die oben genannten Parameter untersucht.

¹² DOC – engl.: dissolved organic carbon; de.: gelöster organisch gebundener Kohlenstoff

Zur Temperaturmessung wurde das Thermometer direkt in das fließende Gewässer an mindestens drei Stellen um die Wasserentnahmestelle in einer Tiefe von 10–20 cm solange gehalten, bis die Temperatur stabil blieb.

2.4.1.2 Seen

Für die Aufklärung der Belastungen der Fische im Eibsee mit per- und polyfluorierten Substanzen wurden jeweils drei Wasserproben an zwei Stellen im Eibsee (gegenüber Bootsverleih und gegenüber Mast, Abbildung 10) gezogen: Schöpfprobe beziehungsweise Oberflächenwasserprobe, Tiefenwasser und Integralwasser. Zum Zeitpunkt der Probenahme war eine stabile Schichtung der Wassertemperatur ausgebildet, da der Sommer 2018 deutlich wärmer ausfiel als in den Jahren zuvor.



Die Entnahme der Oberflächenwasserprobe erfolgte vom Boot aus mit einem offenen 1 I-Schöpfbecher aus Glas (befestigt auf einer Teleskopstange) in einer Wassertiefe von circa 30 cm.

Die tiefste Stelle des Eibsees befindet sich ungefähr 40 m unter der Seeoberfläche. Unter Berücksichtigung des Temperaturausgleichs bis zum Grund, der Seetiefe und der Lage der Probenahmestellen wurde die Entnahme der Tiefenprobe auf 10 m und jene der Integralprobe aus der Wassersäule von 1 bis 20 m festgelegt. Die Tiefenproben wurden vom Boot aus mit einem Tiefenschöpfer aus einer Tiefe von 10 m entnommen. Unter Verwendung eines Tiefen-Integralschöpfers, welcher beim Durchfahren der Wassersäule von 1 bis 20 m kontinuierlich eine Mischprobe der gesamten Wassersäule entnahm, wurde eine Integralwasserprobe gezogen. Alle Wasserentnahme-Einrichtungen wurden mit dem zu beprobenden Wasser mehrmals vorgespült und das Spülwasser wurde auf der anderen Seite des Bootes entleert. Das Wasser aus dem Schöpfer wurde in zwei mit

Abbildung 10: Lage der Probenahmestellen im Eibsee zu Untersuchungen von Wasserproben und Sedimenten: gegenüber Mast und Bootsverleih – Sedimente, Wasser; gegenüber Kreuz-Insel – Sedimente. Methanol gespülte PE-Gefäße (500 ml) übergeführt (Befüllung randvoll). Am selben Tag wurden die Proben in das Untersuchungslabor gebracht und bis zur Analyse bei –20 °C gelagert. Die Kenndaten zu den Proben finden sich in der Tabelle 48.

2.4.2 Sedimente

Um zu überprüfen, ob das im Sediment gespeicherte Quecksilber zu einer höheren Belastung in Fischen führen kann, wurden Sedimente im Eibsee mittels eines Bodengreifers nach Ekman mit der Greiffläche von circa 30 cm vom Seegrund bis zu einer Tiefe von 5 cm entnommen.¹³

Die Probenahmestellen waren die gleichen wie bei der Gewässerprobenahme im Oktober 2018 zuzüglich einer neuen PN-Stelle gegenüber der Kreuz-Insel (Abbildung 10, Tabelle 49). Die entnommenen Sedimente wurden in zwei mit vollentionisiertem Wasser vorgespülten 1 I-PP-Flaschen überführt und bis zur Nachbehandlung bei einer Temperatur von etwa 5 °C aufbewahrt (Abbildung 11).

Die Sedimentproben wurden im Labor des Wasserwirtschaftsamts Weilheim auf eine Fraktion < 63 µm und auf eine weitere Fraktion < 2 mm nass gesiebt, wobei vollentionisiertes Wasser verwendet wurde. Im Labor des LfU wurde die Fraktion < 63 µm bei 40 °C für die Hg-Analyse vorgetrocknet und die Fraktion < 2 mm für die Analyse von Dioxinen/PCB und hFSM gefriergetrocknet.

¹³ Handbuch technischer Gewässeraufsicht (tGewA). Qualitative Mess- und Beobachtungsaufgaben. Überwachung der Gewässerqualität – Fließgewässer. Messprogramm Metalle-Schwebstoff, S. 5–6.



Abbildung 11: Erscheinungsbild von drei frisch gezogenen Sedimentproben aus dem Eibsee.

2.4.3 Insektenlarven

Im Sommer 2018 wurden Insektenlarven als Vertreter das Makrozoobenthos (MZB) der Partnach auf Hg-Gehalte untersucht, da die Ursachen für UQN-Überschreitungen von Hg in Fischen im schwebstoffarmen Partnach-Gewässer wissenschaftlich nicht schlüssig erklärbar waren. Analysiert wurden wichtige Ordnungen von MZB, die das Larvenstadium im Wasser und das Adultstadium auf dem Land verbringen: Eintagsfliegenlarven (Ephemeroptera), Köcherfliegenlarven (Trichoptera) und Steinfliegenlarven (Plecoptera). Die Larven von Mücken und echten Fliegen (Zweiflügler oder Diptera) waren in die Untersuchungen ebenfalls einbezogen.

Entlang der Partnach wurden die entsprechenden Stellen von der Reintalangerhütte bis zur Einmündung des Ferchenbachs ausgewählt, um den Hg-Eintrag durch die zunehmende Waldbodenschicht zu identifizieren (Abbildung 9). Mit Hilfe von Biologen des Wasserwirtschaftsamts Weilheim, die regelmäßig nach Anforderungen der EU-Wasserrahmenrichtlinie die Beprobung aquatischer Flora in den bayerischen Gewässern durchführen, konnte eine qualifizierte Entnahme von MZB erfolgen. Die Beprobung erfolgte entgegen der Fließrichtung mit Entnahme mehrerer Teilproben an einer PN-Stelle. Da die Partnach eine geringere Tiefe aufweist, wurden größere Steine umgekippt und die darunter lebenden Insektenlarven mittels eines Keschers aufgefangen. Das Probenmaterial mehrerer Teilproben wurde in einen mit Wasser gefüllten Eimer überführt und die Flüssigkeit anschließend durch ein Sieb abgegossen. Die im Sieb liegenden Organismen wurden in eine viereckige Weißschale verbracht und die Trennung der Insektenlarven von nicht brauchbarem Material vor Ort vorgenommen (Abbildung 12). Das entnommene Material wurde mit 70 % Ethanol konserviert. Bei der ersten Probenahme erfolgte die Individuensichtung vor Ort und bei der zweiten Probenahme im Labor des Wasserwirtschaftsamts Weilheim.

Die Insektenlarven einer Art wurden zu einer Poolprobe vereinigt und für die Hg-Analyse luftgetrocknet (Tabelle 50). Jedes Individuum einer Poolprobe wurde mittels eines Feststoffanalysators im LfU-Labor untersucht und ein Gesamt-Mittelwert für jede Poolprobe gebildet.



Abbildung 12: Sortierung der Makrozoobenthos am Ufer der Partnach.

2.4.4 Fische

Mit Hilfe der lokalen Fischereirechtsinhaber wurden insgesamt 29 Fische in folgenden Gewässern gewonnen (Abbildung 8):

- Loisach bei Grainau, oberhalb der Kögerleine (739 m)
- Loisach in Farchant, oberhalb des Kraftwerks/unterhalb des Kläranlageneinlaufs (671 m)
- Partnach, oberhalb des Ferchenbachs (815 m)
- Hammersbach, oberhalb der Brücke (760 m)
- Eibsee an der tiefsten Stelle (973 m)
- Seebensee, Tirol (1.658 m)

Die Probenahmen fanden im Sommer/Herbst 2016 und im August 2017 in Hammersbach statt. Es wurden standortprägende Salmoniden entsprechend den Vorgaben der WRRL ausgewählt und befischt. Für die Untersuchungen wurde die Muskulatur (Filet, ohne Haut, mit Unterhautfettgewebe) vorgesehen und zusätzlich Leberproben asserviert.

Aus den Gewässern konnten nur 3–7 Wildlinge entnommen werden, um den Fischbestand nicht zu gefährden. In der Loisach in Farchant wurden zur Ausweitung der Anzahl auch Regenbogenforellen beprobt, im Eibsee zusätzlich zu Seeforellen ein Seesaibling. Im Seebensee waren Seesaiblinge die einzig vorkommende Salmonidenart, wobei drei der sieben gefangenen Fische vor sechs Jahren besetzt wurden. In den hoch liegenden Seen der Hohen Tauern war die Probenahme aufgrund der fehlenden Fische nicht möglich.

In der Fischsektion des LfU-Labors wurden die gefangenen Fische auf Gewicht, Länge, Alter, Geschlecht, Reifungsgrad der Gonaden, Zustand der Gallenblase, Fettleber, Eingeweidefett sowie Magen- und Darminhalt untersucht.¹⁴ Zur Vorbereitung der Analyse wurden aus den Filets von 3–4 Fischen gleicher Gattung und einer Messstelle eine Poolprobe gebildet, die dann zerkleinert, homogenisiert und anschließend einer Gefriertrocknung zur Wassergehaltsbestimmung unterzogen wurde. Der Tabelle 51 können die Arten mit allgemeinen Daten sowie Anzahl der Individuen je Poolprobe entnommen werden. Die Untersuchung von PCDD/F, PCB, FSM, Hg-Isotope und ¹⁴C/¹⁵N-Isotope erfolgte grundsätzlich auf Basis von Poolproben, während Hg und PFAS auch in Muskeln und Lebern der Einzelfische bestimmt wurden.

2.4.5 Wildvogeleier

Mit Unterstützung der Staatlichen Vogelschutzwarte Garmisch-Partenkirchen erfolgte die Probenahme von insgesamt 14 abgestorbenen Haubentauchereiern (*Podiceps cristatus*) auf den Inseln im Eibsee ausschließlich nach Beendigung der Brutzeit in den Jahren 2016 und 2017 (Abbildung 13, Tabelle 52). Das Eierproben-Spektrum wurde durch die aufgegebenen Gelege von zwei Seeadlern (*Haliaeetus albicilla*) aus dem Fränkischen Seeland erweitert.

¹⁴ "Bayerisches Fisch- und Muschel-Schadstoffmonitoring", Hrsg. Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2020 (noch nicht erschienen: Stand 13.07.2020).



Abbildung 13: Haubentaucher auf dem Eibsee.

Zur Nahrungsgrundlage von Haubentauchern zählen vor allem Fische, Wasserinsekten und kleine Krebse.¹⁵ Hiermit stehen die Haubentaucher am Ende der aquatischen Nahrungskette im Eibsee und können die Schadstoffe in einem besonderen Maß anreichern. Seeadler ernähren sich von Fischen, aber auch von Säugetieren und Vögeln, die in Gewässernähe vorkommen.¹⁶ Demzufolge eignen sich die beiden Vogelarten als Indikatoren für die Anreicherung von Schadstoffen in aquatischen Ökosystemen.

Im Labor wurden die nach Probenahme tiefgefrorenen Eierproben kurze Zeit aufgetaut, von der Schale (falls eine vorhanden war) getrennt und mittels eines Laborlöffels gut homogenisiert. Dabei wurde aus den Eiern je eines Geleges eine Poolprobe hergestellt. Die Volleiproben, Eigelb und Eiweiß vereinigt, wurden gefriergetrocknet und anschließend im Mörser mit Stößel gestampft und zerkleinert. Für die vollständige Homogenisierung wurden diese Proben über Nacht im Überkopfschüttler behandelt.

Folgende Analyten wurden in diesen Proben bestimmt: PCDD/F, PCB, PFAS, klassische und neuartige FSM, ¹⁵N/¹³C-Verhältnisse sowie Hg. Zusätzlich erfolgte eine Fett- und Wassergehaltsbestimmung.

¹⁵ https://www.nabu.de/tiere-und-pflanzen/voegel/portraets/haubentaucher/

¹⁶ https://www.nabu.de/tiere-und-pflanzen/voegel/portraets/seeadler/

2.5 Terrestrische Proben

2.5.1 Boden

Für die Beurteilung des Beitrags der atmosphärischen Deposition an der Hg-Belastung der Böden, wurden drei Bodenproben in und um Augsburg, drei im Loisachtal, sechs entlang der Partnach, sechs um Eibsee und drei auf dem Zugspitzplatt genommen (Abbildung 14¹⁷, Abbildung 15, Tabelle 53).

Abbildung 14: Lage der Probenahmestellen in und um Augsburg zu Untersuchungen von Bodenproben auf Quecksilber.



¹⁷ Mirjam Dietrich (06.2019–07.2020) Bewertung der Atmosphärischen Hg-Einträge in alpine Ökosysteme; Masterarbeit, Universität Augsburg.



Abbildung 15: Lage der Probenahmestellen im Zugspitzgebiet zu Untersuchungen von Bodenproben auf Quecksilber.

Gemäß der BBodSchV¹⁸ wurden aus den mit Spatel genommenen Proben große Wurzeln und Steine vor Ort entfernt. Im LfU-Labor wurde der Boden nochmals auf Steine und feine Wurzeln gesichtet und anschließend bei 35 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach dem Sieben auf \leq 2 mm erfolgte die Vermahlung der Feinfraktion mit der Kugelmühle, die anschließend mittels Feststoffanalysator gemäß EPA Methode 7473 (2007-02) auf Hg untersucht wurde.

2.5.2 Bienen

Für die Probenahme von Honigbienen (*Apis mellifera*) wurde ein Transekt von Norden nach Süden zwischen Augsburg und Bozen angelegt, das am nördlichen Alpenrand über Garmisch-Partnerkirchen verläuft. Die Auswahl der Transektstellen ermöglicht einen Schadstoffvergleich zwischen den am nördlichen Alpenrand und im Alpenvorland lebenden Bienen.

Bienen eignen sich für das Schadstoffmonitoring besonders, da sie sehr einfach zu züchten sind, ihr Nahrungsmittelbedarf sehr gering ist und sie fast allgegenwärtig sind und eine hohe Sensitivität gegenüber Umweltschadstoffen aufweisen. Wegen ihrer schnellen, kontinuierlichen Regenerationszeit und ihrer hohen Mobilität bei gleichzeitiger Fixierung um den Standort des Bienenstocks ist es durch die Analyse der Bienen möglich, einen chemischen "Fingerabdruck" eines Gebietes mit einem Radius von etwa 1,5 Kilometer zu erhalten.

Es wurden im Zeitraum zwischen Juli und Oktober 2016 insgesamt 18 Bienenproben (etwa 10 g Bienen pro Probe, ca. 100–120 Stück) von drei Standorten genommen: Augsburg, Zugspitzregion und Südtirol (Tabelle 54). Die Beprobung der Bienenstöcke in der Zugspitzregion fand in Tegernau und bei der Vogelschutzwarte in Garmisch-Partenkirchen sowie in Grainau (2 x) statt. In Königs-

¹⁸ BBodSchV –Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12 Juli 1999 (BGBI. I S. 1554), die zuletzt durch Art. 3 Abs. 4 V. v. 27.09.2017 (BGBI. I S. 3465) geändert worden ist.

brunn, südlich von Augsburg, wurden insgesamt vier Proben aus zwei unterschiedlichen Bienenstöcken genommen. Vom südlichen Alpenrand stammen zwei Bienenproben aus einem Stock in Renon in ländlichem Umfeld und zwei weitere Bienenproben aus einem Stock in Bozen in urbanem Umfeld.

Im darauffolgenden Jahr (06.–08.2017) wurden weitere Proben an den Standorten in Königsbrunn und um Garmisch-Partenkirchen am Kreuzeck am Berg und in Grainau im Tal genommen. Aus jedem Stock stammte eine Probe aus erwachsenen Bienen und aus Bienenlarven

Für die Hg-Analyse wurde jede Poolprobe mittels Feststoffanalysator gemäß EPA Methode 7473 (2007-02) im LfU-Labor untersucht und daraus ein Gesamt-Mittelwert für jede Poolprobe gebildet. Die restlichen Bienen- und Larvenproben wurden gefriergetrocknet und anschließend mittels Messermühle zerkleinert. Für die weitere vollständige Homogenisierung wurden diese Proben über Nacht im Überkopfschüttler behandelt und auf PCB sowie polybromierten Diphenylethern (PBDE) untersucht.

2.5.3 Gämsen

2.5.3.1 Deutschland

Die Gämsen (*Rupicapra rupicapra*) aus Bayern wurden in der Jagdsaison 2016 von August bis Dezember durch die Bayerischen Staatsforsten aus dem Forstbetrieb Oberammergau im Einzugsgebiet der Zugspitze erlegt (Nahrungserwerb Wild). Insgesamt liegen elf Tierproben vor, davon stehen nur sieben Gämsenmuskelproben im Alter zwischen ein und zwei Jahren zur Verfügung (Tabelle 55). Zwei der Tiere waren Kitze (< 1 Jahr), für die nur Leberproben vorliegen.

Die Muskel- und Fleischproben wurden direkt bei der Erlegung des Wildes entnommen und anschließend tiefgefroren. Am LfU wurden alle Proben gefriergetrocknet, homogenisiert und deren Wassergehalt bestimmt. Die Gehalte an PCDD/F, PCB und Hg wurden im akkreditierten Prüflabor des Umweltbundesamt Österreich analysiert, halogenierte Flammschutzmittel und per- und polyfluorierte Verbindungen wurden am LfU Augsburg untersucht. Für die Bestimmung von Isotopenverhältnissen ¹⁵N/¹⁴N und ¹³C/¹²C wurde das akkreditierte Prüflabor Agroisolab GmbH beauftragt. Vorhandene Probenreste wurden als Rückstellproben tiefgekühlt aufbewahrt.

2.5.3.2 Österreich

In Österreich wurden in Zusammenarbeit mit dem Nationalpark Hohe Tauern Salzburg durch die Berufsjäger der Nationalparkverwaltung Salzburg in der Jagdsaison von August bis Dezember 2017 neun Gämsen erlegt. Im Rahmen von PureAlps wurden Muskelfleisch und Leber der Gämsen für die Untersuchung auf verschiedene organische Schadstoffe und Hg herangezogen, die Nutzung der weiteren Wildteile oblag der Nationalparkverwaltung. Von den Tieren (allesamt weiblich) wurden Muskelfleisch und Leber getrennt analysiert und verfügbare Probenreste als Rückstellproben aufbewahrt. Von den Gämsen waren zwei Tiere unter ein Jahr alt, vier Tiere ein Jahr alt, zwei Tiere zwei Jahre alt und ein Tier elf Jahre alt (Tabelle 56). Analysiert wurden PCDD/F, dioxin-ähnliche PCB (DL-PCB) und nicht-dioxin-ähnliche PCB (NDL-PCB) sowie Hg.

2.5.4 Füchse

Für die Untersuchung auf verschiedene organische Schadstoffe und Hg wurden durch die Bayerischen Staatsforste (Forstbetrieb Oberammergau) für PureAlps Ende 2018/Anfang 2019 sechs Füchse (*Vulpes vulpes*) im Ammergebirge erlegt, welches direkt im Norden an das Zugspitzgebiet anschließt (Tabelle 58). Zwei von sechs Tieren waren jünger als ein Jahr und weiblich. Das Alter von weiteren vier Füchsen (drei männlich; ein Fuchs weiblich) konnte nicht bestimmt werden.

Im Labor wurden die nach Probenahme tiefgefrorenen Muskel- und Leberproben gefriergetrocknet und anschließend mittels Messermühle zerkleinert. Für die vollständige Homogenisierung wurden diese Proben über Nacht im Überkopfschüttler behandelt. Rückstellproben wurden tiefgekühlt aufbewahrt.

Folgende Analyten wurden in diesen Proben bestimmt: PCDD/F, PCB, PFAS, ¹⁵N/¹³C-Verhältnisse sowie Hg und Pb. Zusätzlich erfolgte eine Fett- und Wassergehaltsbestimmung.

2.5.5 Murmeltiere

Im September 2017 wurden in Zusammenarbeit mit dem Nationalpark Hohe Tauern Salzburg durch die Berufsjäger der Nationalparkverwaltung für das Projekt PureAlps fünf Murmeltiere erlegt (ein Murmeltier Alter ein Jahr – weiblich; zwei Murmeltiere im Alter von fünf Jahren – jeweils männlich und weiblich; ein Murmeltier Alter sechs Jahre – weiblich; ein Murmeltier Alter sieben Jahre – weiblich). Die Murmeltiere stammten aus den Jagdgebieten in Untersulzbach, Obersulzbach und im Habachtal. Im Rahmen des Projektes wurden Muskelfleisch und Leberproben zur Analyse aufbereitet und nach den Analysen vorhandene Probenreste als Rückstellproben aufbewahrt. Die Tabelle 57 gibt eine Übersicht zu den Murmeltieren.

2.5.6 Steinadlereier

Der Steinadler (*Aquila chrysaetos*) ist als Endglied der Nahrungskette im terrestrischen Ökosystem gut geeignet für Untersuchungen zur Schadstoffanreicherung im alpinen Raum. Mit Unterstützung der Staatlichen Vogelschutzwarte Garmisch-Partenkirchen wurde in der ersten Jahreshälfte 2018 ein abgestorbenes Ei im Mangfallgebirge und in der zweiten Jahreshälfte ein abgestorbenes Ei im Estergebirge (Wank) entnommen (Tabelle 59). Das dritte abgestorbene Ei stammte aus dem Sarntal im Südtirol und wurde am 4. Juli 2019 aus dem Horst entnommen.

Die Vorbereitung der Eier für die Analyse erfolgte analog zu Haubentauchereiern. Zusätzlich zu Untersuchungen auf PCDD/F, PCB, PFAS, klassische und neuartige FSM, ¹⁵N/¹³C-Verhältnisse sowie Hg wurden diese Proben auf Blei untersucht, da sich die Steinadler auch von den Eingeweiden des erlegten Wildes ernähren und in der Jagd bleihaltige Munition zugelassen ist.
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 Dioxine/PCB

Im nachfolgenden Ergebnisteil werden, aufgrund der besseren Übersichtlichkeit, in erster Linie Summengehalte der PCDD/F und PCB angegeben. Für die Darstellung von Trends, der Jahresgehalte und der Gehalte der Messperioden wurden zudem, entsprechend den zeitlichen Anteilen der Einzelwerte an der betrachteten Periode, aus den vorhandenen Einzelergebnissen je Windmassenherkunft gewichtete Mittel berechnet. Die Probenahmen und Messungen erfolgten unter Berücksichtigung hoher Qualitätskriterien (ISO 16000–14). Die Analytik wurde am Umweltbundesamt durchgeführt, das gleichzeitig das Nationale Referenzlabor für Dioxine und PCB in Futter- und Lebensmitteln in Österreich ist. Alle angegebenen Werte liegen über der analytischen Bestimmungsgrenze, der ein Signal/Rauschverhältnis von 6 zu 1 zugrunde liegt.

3.1.1 PCDD/F-Luftkonzentrationen

Die Ergebnisse der Messperioden von 10/2016 bis 10/2019 unterscheiden sich nicht maßgeblich von jenen der Perioden unmittelbar davor und auch weiterhin bestehen keine signifikanten Unterschiede in der PCDD/F Luftkonzentration zwischen Hohem Sonnblick und Zugspitze.

Die PCDD/F-Luftkonzentrationen an den drei hochalpinen Standorten entsprechen mit maximal 2.9 fg WHO-TEQ/m³ etwa dem Konzentrationsbereich von anderen entlegenen Gebieten und sind erwartungsgemäß um eine bis zwei Größenordnungen geringer als jene in Ballungsgebieten oder nahe Emittenten. Dies zeigen Vergleiche mit Ergebnissen aus anderen Studien (vgl. nachfolgende Ergebnisse mit Tabelle 1 bis Tabelle 3). In verschiedenen Stadtregionen Österreichs schwankten die Jahresmittelwerte zwischen 36 fg I-TEQ/m³ und 237 fg I-TEQ/m³, an einem abgelegenen Standort (Zöbelboden) des österreichischen Nationalparks "Kalkalpen" betrug das Dreijahresmittel von 1997 bis 1999 2,7 fg I-TEQ/m³ für die Sommerzeit und 4,4 fg I-TEQ/m³ für die Winterzeit (MOCHE & THANNER 2003). Vor einem städtischen Hintergrund und an einem ländlichen Standort in Bayern lagen die Mediane der PCDD/F-Konzentrationen in den Jahren 2002–2004 im Sommer bei 6,7 und 9,0 fg WHO-TEQ/m³ und im Winter bei 33 und 35 fg WHO-TEQ/m³ (LFU 2006). In städtischen Gebieten Baden-Württembergs (Deutschland) lagen die durchschnittlichen Dioxin-Konzentrationen zwischen 53 und 99 fg I-TEQ m³, während die durchschnittlichen PCDD/F-Konzentrationen in ländlichen Gebieten Mitte der neunziger Jahre bei 14-27 fg I-TEQ/m³ betrugen (WALLENHORST et al. 1997). Im Ballungsraum Rhein-Ruhr ergaben die Jahresmittelwerte der PCDD/F-Konzentrationen im Zeitraum 2000–2010 15–50 fg I-TEQ/m³ (BRUCKMANN et al. 2013). Innerhalb des Nationalen Dioxin-Luftüberwachungsnetzes (NDAMN) lagen die PCDD/F-Konzentrationen in der Luft in ländlichen Gebieten im Bereich von 6–15 fg TEQ/m³ und in abgelegenen Gebieten der USA im Bereich von 0,1-3 fg TEQ/m³ (EPA und UNEP 2009). Ergebnisse aus Ny-Alesund, Spitzbergen (Norwegen), zeigen, dass die Summe der PCDD/F-Konzentrationen zwischen 67 und 105 fg/m³ in Frühjahrs- und Sommerproben lag (SCHLABACH et al. 1996).

	PCDD/F-Luftkonzentrationen (JMW)								
	Hoher S	Sonnblick	Weißf	luhjoch	Zug	spitze			
Jahr	fg/Nm³	fg TEQ/Nm ³	fg/Nm³	fg TEQ/Nm ³	fg/Nm³	fg TEQ/Nm ³			
2006	70	1,31	52	0,81	69	1,21			
2007	78	1,06	86	1,58	174	2,65			
2008	64	0,88			74	1,21			
2009	78	1,19	27	0,37	54	0,65			
2010	64	0,39	21	0,19	30	0,10			
2011	72	1,08	42	0,50	59	0,55			
2012	114	2,90	78	1,26	65	1,53			
2013	43	0,53			60	0,58			
2014	32	0,17			43	0,40			
2015	39	0,47			43	0,80			
2016	32	0,42			29	0,47			
2017	65	0,58			34	0,40			
2018	68	0,49			43	0,29			
2019	70	0,38			37	0,24			

Tabelle 1: Jahresmittelwerte der PCDD/F-Luftkonzentrationen an den einzelnen Standorten. (Quelle: Umweltbundesamt)

 Tabelle 2:
 PCDD/F-Luftkonzentrationen in fg/Nm³ an den einzelnen Standorten, in den einzelnen Perioden¹ (MMJJ–MMJJ) und getrennt nach Luftmassenherkünften.

(NW = Nordwest, NE = Nordost, S = S"uddata, undefined = keine der drei Regionen, m = gewichteter Periodenmittelwert)^{2,3} Fußnoten siehe S. 54. (Quelle: Umweltbundesamt)

				I	PCDD/I	F-Luftk	onzent	tratione	en (fg/N	lm³)					
		Hoher	Sonnl	blick			Weiß	sfluhjoo	ch			Ζι	ugspitz	е	
	L	.uftmas	senhe	rkunft		L	uftmas	senher	kunft			Luftma	ssenhe	erkunft	
Periode	NW	NE	S	unde- fined	m	NW	NE	S	unde- fined	m	NW	NE	S	unde- fined	m
1205-0306	38,7	7,7	87,7	35,6	38,8	127,5	94,7	109,8	122,0	116,9	87,6	39,9	172,4	71,3	89,2
0306-0706	9,4	5,9	5,4	3,2	6,0	18,7	57,0	17,8	30,4	26,0	13,7	21,9	28,2	0,0	18,5
0706-1106	110,7	290,0	211,0	132,9	158,3	14,9		49,0		22,7	145,3	22,5	35,2	16,5	71,4
1106-0307	75,7	54,1	56,6	120,9	81,2	76,0	123,8	98,2	84,5	89,1	119,8	202,0		138,8	147,6
0307-0607	60,3	176,0	103,6	145,9	104,2	94,9	90,3	100,9	163,7	101,4	140,3	401,3	262,2		256,8
0607-0907	51,8	92,2	55,6	75,0	62,9	252,7		94,6	59,7	119,1	153,5	47,6	250,0	63,7	116,8
0907-0108	74,0	90,3	40,0	48,7	63,7	36,7	60,2	76,2	90,3	59,5					
0108-0408	49,9	74,5	83,7	88,8	74,2	81,0		35,2	33,7	50,6		77,6			77,6
0408-0708	110,0	52,5	84,4	58,8	77,1						93,0	91,0	47,7	0,0	57,0
0708-1108	44,5	89,1	46,0		53,7								58,8		58,8
1108-0309	24,7	86,5		25,2	39,2						29,2	74,8	21,1	614,0	129,0
0309-0609	4,7	88,5	52,1	25,7	36,7	53,8	25,4	21,7	26,4	24,7	44,9	99,5	19,9		43,7
0609-0909	53,1	1532,0	43,9	31,5	215,4		14,0	3,3		11,3	15,2	51,6	36,9	66,8	37,1
0909-0110	23,7	12,8		34,9	28,5	32,0		40,5	39,9	39,5	50,9	22,0	15,9	71,5	43,0
0110-0410	28,3	28,5		167,2	77,9	15,8			26,4	18,8		25,0	34,7	17,9	24,8
0410-0810	31,0	17,3	62,4	28,9	37,5	2,3	45,9	13,1	66,0	17,1	18,5	25,2	19,6	37,2	21,8
0810-1110	89,0	71,0	27,0	54,0	59,2										
1110-0411	38,0	45,0		520,0	129,3	19,0	120,0	24,0	52,0	35,6	35,0	66,0	130,0	5,5	49,8
0411-1011	77,0	52,0	32,0	29,0	47,5	36,0	76,0	64,0	27,0	44,6	40,0	130,0	44,0	86,0	62,6
1011-0512	37,0	48,0	30,0	88,0	45,9	36,0	97,0	39,0	36,0	45,3	42,0	76,0	16,0	24,0	37,6
0512-1012	800,0	350,0	29,0	220,0	195,0	56,0	460,0		66,0	103,2	110,0		62,0	83,0	78,4
1012-0513	82,0	56,0		67,0	69,5	98,0	180,0	62,0	36,0	75,5	74,0	70,0	70,0	100,0	78,4
0513-1013	39,0	29,0	13,0	65,0	32,8	52,0	320,0	250,0	300,0	172,5	20,0	200,0	44,0	61,0	51,7
1013-0414	16,0		14,0	25,0	16,7						67,0	78,0	56,0	36,0	56,5
0414-1014											27,0	0,0	16,0	18,0	16,4
1014-0515	76,0	34,0	65,0	43,0	56,1						48,0	92,0	30,0	76,0	55,2
0515-1215	6,5	140,0	27,0	11,0	29,7						30,0		36,0	20,0	56,6
1215-0416					38,0										7,2
0416-1016					44,0										30,0
1016-0417					49,0										40,0
0417-1017					65,0										29,0
1017-0418					79,0										39,0
0418-1018					65,0										47,0
1018-0419					63,0										37,0
0419-1019					73,0										37,0
Min	4,7	5,9	5,4	3,2	6,0	2,3	14,0	3,3	26,4	11,3	13,7	0,0	15,9	0,0	7,2
Max	800,0	1532,0	211,0	520,0	215,4	252,7	460,0	250,0	300,0	172,5	153,5	401,3	262,2	614,0	256,8
Median	47,2	56,0	46,0	54,0	61,0	44,3	92,5	49,0	52,0	45,3	46,5	72,4	36,9	61,0	47,0

 Tabelle 3:
 PCDD/F-Luftkonzentrationen in fg TEQ/Nm³ an den einzelnen Standorten, in den einzelnen Perioden¹

 (MMJJ-MMJJ) und getrennt nach Luftmassenherkünften.
 (NW = Nordwest, NE = Nordost, S = Süd, undefined = keine der drei Regionen, m = gewichteter

Periodenmittelwert)^{2,3} Fußnoten siehe S. 54. (Quelle: Umweltbundesamt)

	PCDD/F-Luftkonzentrationen (fg TEQ/Nm ³)														
		Hohe	r Sonn	blick			Weil	Sfluhjo	ch			Z	ugspit	ze	
	L	uftma	ssenhe	erkunft		L	uftmas	senhe	rkunft		Luftmassenherkunft				
Periode	NW	NE	S	unde- fined	m	NW	NE	S	unde- fined	m	NW	NE	S	unde- fined	m
1205-0306	0,54	0,00	1,05	0,44	0,48	1,85	1,91	1,58	1,19	1,67	0,48	0,59	2,59	0,95	0,96
0306-0706	0,05	0,02	0,01	0,00	0,02	0,47	0,65	0,48	0,38	0,47	0,30	0,38	0,31	0,00	0,27
0706-1106	1,87	5,97	4,15	3,05	3,10	0,02		0,44		0,12	3,63	0,02	0,38	0,03	1,49
1106-0307	1,67	0,54	2,13	2,09	1,82	1,59	3,50	2,11	1,80	1,96	2,74	3,68		2,68	2,93
0307-0607	1,15	2,93	1,80	4,25	1,93	1,41	2,08	2,01	4,49	2,02	2,62	3,75	3,06		3,09
0607-0907	0,19	0,21	0,34	0,41	0,32	5,59		1,23	0,10	1,85	3,31	0,37	3,45	0,97	1,80
0907-0108	0,63	0,61	0,06	0,06	0,36	0,05	0,10	2,75	0,23	0,97					
0108-0408	1,09	1,38	1,15	0,31	0,87	2,05		1,45	0,40	1,28		1,07			1,07
0408-0708	2,97	0,39	0,90	0,73	1,11						2,33	2,55	1,30	0,00	1,52
0708-1108	0,58	1,06	0,95		0,85								0,68		0,68
1108-0309	0,30	1,30		0,26	0,52						0,60	1,37	0,21	7,66	1,71
0309-0609	0,26	1,39	2,68	0,73	1,51	0,78	0,32	0,40	0,23	0,40	0,45	1,95	0,07		0,59
0609-0909	1,81	14,73	0,39	0,61	2,55		0,14	0,00		0,11	0,00	0,63	0,78	1,27	0,60
0909-0110	0,03	0,04		0,02	0,03	0,00		0,47	0,62	0,51	0,13	0,00	0,03	0,02	0,04
0110-0410	0,21	0,07		0,18	0,17	0,30			0,21	0,28		0,00	0,11	0,02	0,05
0410-0810	0,04	0,00	0,02	0,00	0,02	0,000	0,004	0,000	0,002	0,0005	0,12	0,05	0,08	0,54	0,14
0810-1110	0,05	0,06	0,02	0,11	0,05										
1110-0411	0,10	0,29		14,00	2,73	0,10	2,00	0,54	0,44	0,46	0,08	0,03	0,54	0,01	0,15
0411-1011	0,75	0,34	0,17	0,10	0,35	0,24	0,52	0,61	0,41	0,43	0,18	3,70	0,40	0,00	0,71
1011-0512	0,40	0,40	0,13	1,10	0,43	0,48	1,20	1,10	0,19	0,73	0,69	0,48	0,59	0,01	0,46
0512-1012	26,00	13,00	0,05	6,80	5,97	0,34	9,70		0,97	1,64	3,60		1,90	3,10	2,59
1012-0513	0,94	0,48		1,80	1,04	1,20	3,90	1,20	0,61	1,27	0,98	1,70	0,39	2,60	1,22
0513-1013	0,41	0,64	0,05	0,20	0,31	0,09	0,47	0,21	0,31	0,18	0,17	1,10	0,41	0,23	0,35
1013-0414	0,15		0,03	0,01	0,05						0,19	0,27	0,12	0,17	0,17
0414-1014											0,09	0,00	0,05	0,10	0,06
1014-0515	0,95	0,00	0,27	0,16	0,37						0,70	1,70	1,90	1,00	1,27
0515-1215	0,08	4,40	0,15	0,03	0,53						0,15		0,36	0,05	0,2
1215-0416					0,44										0,07
0416-1016					0,41										0,60
1016-0417					0,35										0,49
0417-1017					0,53										0,35
1017-0418					0,91										0,40
0418-1018					0,36										0,30
1018-0419					0,32										0,17
0419-1019					0,41										0,27
Min	0,03	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,04
Max	26,00	14,73	4,15	14,00	5,97	5,59	9,70	2,75	4,49	2,02	3,63	3,75	3,45	7,66	3,09
Median	0,47	0,48	0,27	0,31	0,43	0,40	0,92	0,61	0,40	0,51	0,47	0,61	0,40	0,17	0,49

Trends und Korrelationen

Die statistische Auswertung ergibt signifikante Abnahmen der PCDD/F Luft-Konzentrationen. Am Hohen Sonnblick vor allem für die höherchlorierten Kongenere, auf der Zugspitze für beinahe alle PCDD/F und Summenparameter (Abbildung 16, Abbildung 17, Tabelle 4).

Tabelle 4:	Hoher Sonnblick	Zugspitze
Signifikante Abnahmen der Luftkonzentrationen am Hohen Sonnblick und auf der Zugspitze für folgende PCDD/F. (Quelle: Umweltbundesamt)	Summe HxCDD, 123478-HxCDF, 123678-HxCDF, 234678-HxCDF, 1234678-HpCDF, 1234789-HpCDF, OCDF, Summe -HxCDF, Summe - HpCDF	12378-PeCDD, 123678-HxCDD, 123789-HxCDD, OCDD, Summe PeCDD, Summe HxCDD, Summe HpCDD, 2378-TCDF, 23478-PeCDF, 123478-HxCDF, 123678-HxCDF, 234678-HxCDF, 1234678-HpCDF, 1234789-HpCDF, OCDF, Summe PeCDF, Summe HxCDF, Summe HpCDF, Summe PCDD, Summe 2378-Isomere, PCDD/F TEQ (ITEF), PCDD/F TEQ (WHO-98)



Abbildung 16: Zeitreihe der PCDD/F-Luftkonzentrationen an den drei Standorten.



Abbildung 17: Zeitreihe der PCDD/F-Luftkonzentrationen in TEQ an den drei Standorten.

Die Standorte Hoher Sonnblick und Zugspitze korrelieren signifikant positiv bezüglich der in Toxizitätsequivalenten (TEQ) umgerechneten Konzentrationen von PCDD/F, bezüglich jener der direkten Konzentrationen PCDD/F (Summe) jedoch nicht.

3.1.2 PCB-Luftkonzentrationen

Die PCB-Luftkonzentrationen der letzten Messperioden zeigen am Hohen Sonnblick einen deutlichen Anstieg gegenüber den unmittelbaren Perioden davor. Die PCB-Luftkonzentrationen der Periode 10/2017 bis 04/2018 am Hohen Sonnblick sind die höchsten Gehalte, die in der 14-jährigen Messperiode an diesem Standort gemessen wurden, und auch der Jahresmittelwert der höchste bisher festgestellte (Tabelle 5 bis Tabelle 8). Die Ursachen dafür sind nicht bekannt. Die PCB-Luftkonzentrationen waren im Verlauf der gesamten Zeitreihe auf der Zugspitze signifikant höher als am Hohen Sonnblick, in den letzten Jahren hat sich dies jedoch umgekehrt – mittlerweile werden am Hohen Sonnblick die höheren Gehalte gemessen (Tabelle 5 bis Tabelle 8).

Durch die stetige Abnahme der PCDD/F-TEQ-Konzentrationen und die stagnierenden beziehungsweise zunehmenden PCB-TEQ-Trends, sind die PCB-TEQ-Luftkonzentrationen mittlerweile vergleichbar mit den PCDD/F-TEQ-Luftkonzentrationen (vgl. Tabelle 7 mit Tabelle 3). Somit hat die PCB-Belastung der Luft in Bezug auf dioxinähnliche Toxizität mittlerweile einen vergleichbaren Stellenwert wie die Dioxin-Luftbelastung. Ähnlich wie bei den PCDD/F sind die PCB-Luftkonzentrationen an den drei hochalpinen Messstellen erwartungsgemäß um eine Größenordnung geringer als in Ballungsräumen (LFU 2006, UMWELTBUNDESAMT 2003) und auf ähnlichem Niveau wie an arktischen Messstellen beziehungsweise in entlegenen Gebieten der USA (Monitoringprogramme AMAP und NDAMN; UNEP 2009). Tabelle 5: Jahresmittelwerte der PCB-Luftkonzentrationen (Summe der sechs "Indikator-PCB") an den einzelnen Standorten. (Quelle: Umweltbundesamt)

	PCB-Luftkonzentrationen (JMW)								
	Hoher Sonnblick	Weißfluhjoch	Zugspitze						
	pg/Nm³	pg/Nm ³	pg/Nm ³						
2006	7,1	13,5	11,2						
2007	8,8	11,9	11,2						
2008	6,0		5,6						
2009	3,2	4,1	4,9						
2010	4,5	5,4	5,3						
2011	7,1	15,8	16,2						
2012	13,2	10,0	11,5						
2013	5,2		12,4						
2014	6,6		20,4						
2015	7,1		18,6						
2016	4,0		4,8						
2017	14,1		10,0						
2018	20,3		13,7						
2019	19,3		13,7						

 Tabelle 6:
 PCB-Luftkonzentrationen (Summe der sechs "Indikator"-PCB) in pg/Nm³ an den einzelnen Standorten, in den einzelnen Perioden¹⁾ (MMJJ–MMJJ) und getrennt nach Luftmassenherkünften

 (NW = Nordwest, NE = Nordost, S = Süd, undefined = keine der drei Regionen, m = gewichteter

 Periodenmittelwert)^{2,3} Fußnoten siehe S. 54. (Quelle: Umweltbundesamt)

					PCB-	Luftko	nzentra	ationer	n (pg/Nr	n³)					
		Hohe	r Sonn	blick			Wei	ßfluhjo	och			Z	ugspit	ze	
		Luftma	ssenhe	erkunft		L	uftma	ssenhe	erkunft			Luftma	assenh	erkunft	
Periode	NW	NE	S	unde- fined	m	NW	NE	S	unde- fined	m	NW	NE	S	unde- fined	m
1205-0306	5,7	11,9	16,2	9,8	9,6	20,8	23,3	29,7	30,0	24,8	15,3	30,4	30,7	24,2	22,8
0306-0706	6,2	7,7	7,8	7,1	7,2	11,5	45,9	17,9	26,1	22,0	9,8	12,7	9,5	10,6	10,5
0706-1106	7,5	11,2	6,3	5,9	7,0	1,9		3,0		2,2	8,7	15,1	8,2	6,6	8,9
1106-0307	2,7	6,6	4,1	4,8	4,0	3,1	4,9	2,8	2,4	2,9	2,5		3,3	1,9	2,4
0307-0607	8,1	18,7	18,2	58,7	16,3	9,4	27,5	18,3	63,3	20,9	18,6	26,5	18,2		20,5
0607-0907	6,2	19,5	7,8	8,8	8,3	15,1	15,9	16,6	15,8		11,2	9,3	23,6	7,9	12,3
0907-0108	2,9	3,9	4,6	9,6	4,6		10,0	5,1	11,6	7,6					
0108-0408	5,3	13,3	8,6	7,1	7,8							13,0			13,0
0408-0708	14,7	11,5	3,0	7,9	7,2						12,0	12,6	7,5	24,1	11,3
0708-1108	4,7	5,4	4,7	6,9	5,2								5,6		5,6
1108-0309	1,8	6,4			3,2						2,3	3,1	2,5	3,8	2,7
0309-0609	2,8	9,7	3,1	3,7	3,7	6,7	11,2	2,5	5,9	3,9	7,5	6,9	4,0		5,4
0609-0909	3,8	4,9	5,0	3,9	4,4		5,6	10,4		6,8	7,4	8,8	5,0	6,4	6,5
0909-0110	1,5	3,5	1,4	0,9	1,4	6,8		3,2	1,3	2,5	2,5	8,0	2,2	2,2	2,8
0110-0410	1,7	2,1		1,4	1,7	1,8			2,9	2,1		2,2	1,1	3,6	2,5
0410-0810	2,5	2,4	3,8	2,8	2,9	1,8	5,8	5,2	14,7	4,9	4,1	9,9	2,4	5,7	4,4
0810-1110	9,0	10,7	7,8	11,5	9,3										
1110-0411	3,9	3,7		14,0	5,7	6,0	94,3	23,3	9,2	19,3	4,8	63,8	17,3	20,0	13,0
0411-1011	7,7	8,9	3,9	14,4	8,2	15,0	38,2	10,2	15,2	15,6	13,9	22,7	13,4	26,8	17,4
1011-0512	6,1	5,3	7,3	7,8	6,5	11,9	17,9	9,5	8,7	11,0	13,3	42,1	11,6	11,6	17,1
0512-1012	59,1	21,0	15,3	29,3	23,6	1,6	75,8	7,0	8,4	10,3	18,2		6,5	8,4	12,6
1012-0513	4,4	3,3		4,8	4,2	7,3	21,5	3,9	9,0	7,6	6,5	11,9	6,3	5,8	6,8
0513-1013	9,8	4,4	4,8		6,2	6,2	18,6	8,0	10,1	8,0	8,4	33,5	8,9	21,6	13,2
1013-0414	4,3	11,3	2,9	9,6	5,2						18,2	38,3	18,8	19,3	20,8
0414-1014											35,0	19,1	7,6	18,8	17,3
1014-0515	8,3	19,4	10,2	5,8	9,0						12,4	20,6	55,8	4,1	24,2
0515-1215	4,3	11,9	6,3	5,7	6,3						15,1		11,1	9,0	11,1
1215-0416					2,4										4,8
0416-1016					6,8										5,5
1016-0417					2,7										3,5
0417-1017					11,4										10,1
1017-0418					31,0										16,9
0418-1018					15,8										8,37
1018-0419					18,5										21,4
0419-1019					19,6										9,7
Min	1,5	2,1	1,4	0,9	1,4	1,6	4,9	2,5	1,3	2,1	2,3	2,2	1,1	1,9	2,4
Max	59,1	21,0	18,2	58,7	31,0	20,8	94,3	29,7	63,3	24,8	35,0	63,8	55,8	26,8	24,2
Median	5,0	8,3	5,6	7,1	6,7	6,8	18,6	8,0	9,7	7,6	10,5	13,0	7,9	8,4	10,5

Tabelle 7:PCB-Luftkonzentrationen (Summe aller dioxinähnlichen PCB mit TEQ) in fg TEQ/Nm³ an den einzelnen
Standorten, in den einzelnen Perioden¹⁾ (MMJJ–MMJJ) und getrennt nach Luftmassenherkünften
(NW = Nordwest, NE = Nordost, S = Süd, undefined = keine der drei Regionen, m = gewichteter
Periodenmittelwert)^{2.3.4} Fußnoten siehe S. 54. (Quelle: Umweltbundesamt)

	PCB-Luftkonzentrationen (fg TEQ/Nm ³)														
		Hohe	r Sonn	blick			Wei	ßfluhjo	och			Z	ugspit	ze	
		Luftma	ssenh	erkunft		I	Luftma	ssenhe	erkunft			Luftma	assenh	erkunft	
Periode	NW	NE	s	unde- fined	m	NW	NE	s	unde- fined	m	NW	NE	S	unde- fined	m
1205-0306	0,08	0,17	0,20	0,11	0, 12	1,77	0,37	0,38	0,31	0,94	0,63	1,87	1,51	0,33	0,98
0306-0706	0,06	0,05	0,08	0,06	0,07	0,12	0,50	0,21	0,24	0,23	0,10	0,13	0,11	0,11	0,11
0706-1106	0,07	0,19	0,07	0,08	0,08	0,03		0,04		0,03	0,10	0,16	0,08	0,08	0,10
1106-0307	0,03	0,06	0,03	0,06	0,04	0,03	0, 12	0,03	0,02	0,03	0,03		0,04	0,02	0,03
0307-0607	0,09	0,13	0,16	0,44	0,14	0,11	1,40	0,21	0,40	0,46	0,20	0,21	0,15		0,19
0607-0907	0,05	0,09	0,26	0,06	0,13	0,23		0,63	0,15	0,38	0,11	0,09	1,68	0,06	0,43
0907-0108	0,03	0,04	0,04	0,13	0,05		0,48	0,37	0,15	0,36					
0108-0408	0,33	0,88	0,54	0,28	0,44							0,20			0,20
0408-0708	0,84	1,13	0,36	0,17	0,47						0,21	0,19	0,43	0,53	0,36
0708-1108	0,06	0,07	0,07	0,44	0,13								0,38		0,38
1108-0309	0,15	0,61			0,29						0,50	0,26	0,57	0,14	0,44
0309-0609	0,30	0,57	0,28	0,30	0,32	0,13	1,13	0,13	0,13	0,19	1,41	0,43	0,05		0,42
0609-0909	0,78	1,20	0,09	0,09	0,45		0,49	1,13		0,65	0,63	0,74	0,45	0,47	0,54
0909-0110	0,03	0,07	0,02	0,01	0,02	1,33		0,25	0,12	0,28	0,16	0,11	0,25	0,25	0,22
0110-0410	0,20	0,28		0,02	0,15	0,11			0,03	0,09		0,03	0,02	0,18	0,10
0410-0810	0,03	0,02	0,05	0,04	0,03	0,02	0,08	0,71	0,20	0,33	0,51	0,74	0,29	0,06	0,40
0810-1110	0,07	0,08	0,06	0,08	0,07										
1110-0411	0,04	0,10		0,17	0,08	0,57	1,50	0,35	0,12	0,48	0,04	1,30	0,30	0,35	0,21
0411-1011	0,08	0,11	0,03	0,20	0,10	0,22	0,91	0,16	0,22	0,26	0,15	0,24	0,14	0,44	0,21
1011-0512	0,08	0,11	0,11	0,10	0,10	0,20	0,30	0,15	0,16	0,18	0,22	4,60	0,39	1,40	1,25
0512-1012	0,92	0,09	0,24	0,46	0,34	0,02	4,30	0,13	0,45	0,45	0,22		0,47	0,86	0,50
1012-0513	0,45	0,04		0,06	0,21	0,39	1,40	0,05	0,50	0,37	0,08	0,15	0,37	0,09	0,20
0513-1013	0,11	0,03	0,04		0,06	0,07	0,17	0,11	0,12	0,10	0,09	2,20	0,43	0,44	0,46
1013-0414	0,47	0,33	0,03	0,14	0,17						0,22	0,63	0,23	0,18	0,26
0414-1014											0,65	0,27	0,08	0,21	0,25
1014-0515	0,08	0,22	0,11	0,06	0,09						1,50	0,57	2,30	0,06	1,20
0515-1215	0,74	1,10	0,07	0,06	0,30						0,78		0,42	0,27	0,4
1215-0416					0,08										0,2
0416-1016					0,41										0,3
1016-0417					0,09										0,15
0417-1017					0,29										0,38
1017-0418					3,30										0,61
0418-1018					0,45										0,33
1018-0419					0,36										0,25
0419-1019					0,44										0,35
Min (seit 0607)	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,08	0,05	0,03	0,09	0,04	0,03	0,02	0,06	0,06
Max (seit 0607)	0,92	1,20	0,54	0,46	3,30	1,33	4,30	1,13	0,50	0,65	1,50	4,60	2,30	1,40	1,40
Median (seit 0607)	0,11	0,11	0,07	0,10	0,14	0,20	0,70	0,20	0,15	0,33	0,22	0,27	0,38	0,25	0,33

Tabelle 8:PCB118-Luftkonzentrationen in fg/Nm³ an den einzelnen Standorten, in den einzelnen Perioden1)
(MMJJ-MMJJ) und getrennt nach Luftmassenherkünften
(NW = Nordwest, NE = Nordost, S = Süd, undefined = keine der drei Regionen, m = gewichteter

Periodenmittelwert)^{2,3} Fußnoten siehe S. 54. (Quelle: Umweltbundesamt)

Trends und Korrelationen

Im Unterschied zu den Dioxinen nehmen die PCB-Luftkonzentrationen nicht ab, sondern am Hohen Sonnblick sogar signifikant zu und bleiben ohne signifikantem Trend auf der Zugspitze (Abbildung 18, Abbildung 19). Für den Hohen Sonnblick wurden für folgende PCB signifikante Zunahmen nachgewiesen: PCB77, PCB 105, PCB 114, PCB 118, PCB TEQ (WHO 98), PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, Summe Indikator PCB.





Abbildung 19: Zeitreihe der PCB77-Luftkonzentrationen an den drei Standorten (ohne Zugspitze-Ausreißer in Periode 1011-0512).



Die Standorte Hoher Sonnblick und Zugspitze korrelieren signifikant positiv bezüglich der Luftkonzentrationen von PCB (Summe der sechs "Indikator-PCB"), bezüglich der TEQ-Summen von PCB jedoch nicht.

3.1.3 PCDD/F-Depositionen

Die letzten Messperioden zeigen bei den PCDD/F-Depositionen am Hohen Sonnblick durchschnittliche (PCDD/F TEQ) bis überdurchschnittliche (PCDD/F gesamt), auf der Zugspitze unterdurchschnittliche bis durchschnittliche Werte. Die PCDD/F-Depositionen sind am Hohen Sonnblick signifikant höher als auf der Zugspitze (Tabelle 9, Tabelle 10). In den Wintermonaten wurden am Hohen Sonnblick signifikant höhere Einträge als in der warmen Jahreszeit gemessen, an der Zugspitze jedoch nicht (Tabelle 10).

Daten aus dem Jahr 2004 aus Nordrhein-Westfalen geben circa 10 pg TEQ/m²/d als urbane PCDD/F-Hintergrunddeposition an (LANDESANSTALT FÜR UMWELT-SCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG 2004). Von drei bayerischen Standorten (einer urbaner Hintergrund, zwei ländliche Gebiete) werden für die Jahre 2002 und 2003 PCDD/F-Depositionsmediane zwischen 1,7 und 5,2 pg TEQ/m²/d berichtet (LFU 2006). Aus urbanen Gebieten Sachsen-Anhalts werden PCDD/F-Jahresdepositionsmittelwerte 2005 bis 2009 im Bereich von etwa 2–22 pg TEQ/m²/d, mit einem weitaus überwiegenden Anteil der Werte unter 4 pg TEQ/m²/d angegeben (LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ SACHSEN-ANHALT 2010).

Die PCDD/F-Einträge vor allem am Hohen Sonnblick, aber auch an der Zuspitze liegen in vergleichbarer Größenordnung wie die Einträge an diesen urbanen Standorten. Die PCDD/F Einträge am Weißfluhjoch sind deutlich geringer (Tabelle 10).

	PCDD/F-Deposition (JMW)								
	Hoher S	Sonnblick	Weiß	fluhjoch	Zug	jspitze			
	pg/m²/d	pg TEQ/m²/d	pg/m²/d	pg TEQ/m²/d	pg/m²/d	pg TEQ/m²/d			
2006	859	5,38	41	0,31	179	1,94			
2007	1.061	6,32	42	0,33	248	3,55			
2008	1.251	4,68	32	0,50	236	2,97			
2009	146	1,56			66	0,31			
2010	122	1,21	25	0,06	54	0,02			
2011	218	1,37	53	0,22	35	0,21			
2012	263	1,78			47	0,61			
2013	379	5,86			32	0,30			
2014	913	15,97			109	1,43			
2015	901	4,47			73	0,81			
2016	147	2,14			76	0,66			
2017	511	2,57			76	0,86			
2018	740	2,67			74	0,67			
2019	471	2,08			69	0,59			

Tabelle 9: Jahresmittelwerte der PCDD/F-Depositionen an den einzelnen Standorten. (Quelle: Umweltbundesamt) Tabelle 10: PCDD/F-Depositionen an den einzelnen Standorten in den einzelnen Perioden ¹ (MMJJ–MMJJ) ² Fußnoten siehe S. 54. (Quelle: Umweltbundesamt)

PCDD/F-Deposition									
	Hoher So	onnblick	Weißflu	ıhjoch	Zugs	pitze			
Periode	pg/m²/d	pg TEQ/m²/d	pg/m²/d	pg TEQ/m²/d	pg/m²/d	pg TEQ/m²/d			
0505-0905	354	2,33	56	0,38	99	1,09			
0905-0306	464	4,82	105	0,52	274	2,67			
0306-0706	138	2,13	36	0,55	166	1,08			
0706-1106	428	2,60	18	0,06	49	0,19			
1106-0307	4.037	19,75	14	0,05	369	6,72			
0307-0607	292	4,12	57	0,45	157	3,28			
0607-0907	465	2,41	35	0,60	194	1,89			
0907-0108	381	3,21	52	0,11	364	4,03			
0108-0408	6.439	18,16	41	0,41	224	3,20			
0408-0708	268	2,70	1	0,00	196	3,34			
0708-1108	17	0,32	46	0,97	304	3,21			
1108-0309	174	2,63			187	1,16			
0309-0609	146	2,20							
0609-0909	141	0,38			42	0,12			
0909-0110	131	1,16	26	0,07	63	0,18			
0110-0410	176	2,74	14	0,03	30	0,03			
0410-0810	78	0,22	24	0,05	45	1,28			
0810-1110	120	0,94	5	0,00	54	0,02			
1110-0411	130	1,30	120	0,38	15	0,10			
0411-1011	220	1,10	29	0,14	36	0,07			
1011-0512	350	2,20	13	0,17	58	0,71			
0512-1012					57	0,86			
1012-0513	120	1,10	31	0,37	15	0,05			
0513-1013	360	0,90	10	0,06	18	0,04			
1013-0414	820	21			130	2,00			
0414-1014									
1014-0515	1.100	5,9			72	0,42			
0515-1215	840	3,7			68	1,00			
1215-0516	180	3,7			98	0,96			
0516-1016	120	0,57			58	0,27			
1016-0417	120	1,3			75	0,86			
0417-1017	690	2,8			67	0,75			
1017-0418	590	3,6			98	1,1			
0418-1118	760	2,1			39	0,2			
1118-0419	950	3,5			120	1,2			
0419-1019	240	1,4			43	0,27			
Min	17	0,2	1	0,0	15	0,0			
Max	6.439	21,0	120	1,0	369	6,7			
median	280	2,4	30	0,2	70	0,9			

Trends und Korrelationen

Die statistische Auswertung über alle Perioden ergab für den Hohen Sonnblick keinen signifikanten Trend einer Abnahme des PCDD/F Eintrags, für die Zugspitze jedoch schon und zwar für fast alle analysierten PCDD/F (Abbildung 20, Abbildung 21).

Gab es über weite Strecken der Zeitreihe signifikant positive Korrelationen hinsichtlich der Depositionen von PCDD/F für die Standorte Hoher Sonnblick und Zugspitze (d. h. einen ähnlichen zeitlichen Trend des Eintrags), so ist in den letzten Jahren eine Entkoppelung der PCDD/F-Deposition an diesen beiden Standorten zu beobachten, die insbesondere auf die auffällig höheren PCDD/F-Einträge am Hohen Sonnblick zurückzuführen ist (Abbildung 20).



Abbildung 20: PCDD/F-Depositionen an den drei Standorten (ohne Ausreißer am Hohen Sonnblick in den Perioden 1106-0307 und 0108-0408).



Abbildung 21: PCDD/F-Depositionen in TEQ an den drei Standorten (ohne Ausreißer am Hohen Sonnblick in den Perioden 1106-0307, 0108-0408 und 1013-0514).

3.1.4 PCB-Depositionen

Die PCB Depositionen waren in den letzten Perioden am Hohen Sonnblick mit einer Ausnahme durchschnittlich und auf der Zugspitze unterdurchschnittlich bis durchschnittlich. Die Ausnahme am Hohen Sonnblick betrifft die PCB-Deposition in der Periode 10/2017 bis 04/2018, in der am Hohen Sonnblick die höchste bisher festgestellte PCB-Deposition (ausgedrückt in TEQ) der gesamten Zeitreihe nachgewiesen wurde (Tabelle 12). Dieses Ergebnis korreliert mit den hohen PCB-Luftkonzentration an diesem Standort in diesem Zeitraum (siehe Kapitel 3.1.2). Die Ursachen für diese hohen Werte sind unbekannt.

Von drei bayerischen Standorten (mit urbanem (1) und ländlichem Hintergrund (2)) wurden in den Jahren 2002 und 2003 PCB-Depositionsmediane zwischen 38 und 40 ng/m²/d (Summe der sechs Indikator-PCB) beziehungsweise zwischen 0,91 und 1,1 pg TEQ/m²/d (für die dioxinähnlichen PCB) gemessen (LFU 2006). Aus urbanen Gebieten Sachsen-Anhalts werden PCB-Jahresdepositionsmittelwerte von 2005 bis 2009 im Bereich von rund 0,2–3 pg TEQ/m²/d mit einem weitaus überwiegenden Anteil der Werte deutlich unter 1 pg TEQ/m²/d berichtet (LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ SACHSEN-ANHALT 2010). Die Standorte Hoher Sonnblick und Zugspitze weisen PCB-Einträge auf, die nicht viel niedriger beziehungsweise ähnlich den PCB-Einträgen an diesen urbanen Standorten sind (siehe Tabelle 11, Tabelle 12).

Die PCB-Deposition, ausgedrückt in Toxizitätsäquivalenten dioxinähnlicher Substanzen, liegt etwa eine Größenordnung niedriger als die PCDD/F-Deposition (vgl. Tabelle 9 mit Tabelle 12). Dies stellt ebenfalls einen Unterschied zu den Luftkonzentrationen dar, wo die beiden Schadstoffgruppen besonders in den letzten Jahren ähnliche Toxizitätskonzentrationen aufweisen (siehe Kapitel 3.1.2).

PCB-Deposition (JMW)								
	Hoher Sonnblick	Weißfluhjoch	Zugspitze					
	pg/m²/d	pg/m²/d	pg/m²/d					
2006	4.498	1.098	3.742					
2007	5.741	2.738	2.957					
2008	1.980	1.708	4.413					
2009	1.861		2.059					
2010	2.476	2.292	4.530					
2011	1.803	2.239	1.832					
2012	2.149		1.771					
2013	1.139		664					
2014	1.407		3.614					
2015	1.409		4.519					
2016	298		707					
2017	1.765		1.693					
2018	2.045		1.331					
2019	1.191		748					

Tabelle 11: Jahresmittelwerte der PCB-Depositionen (Summe der sechs "Indikator-PCB") an den einzelnen Standorten. (Quelle: Umweltbundesamt)

			-CB-Debosi	tion		
	Hoher S	Sonnblick	Weißf	luhjoch	Zug	spitze
Periode	Σ TE-PCB pg TEQ/m²/d	Σ Indikator- PCB pg/m²/d	Σ TE-PCB pg TEQ/m²/d	Σ Indikator- PCB pg/m²/d	Σ TE-PCB pg TEQ/m²/d	Σ Indikator- PCB pg/m²/d
0505-0905	0,24	990	0,30	1.104	0,30	1.324
0905-0306	0,31	1.070	0,02	760	0,05	2.130
0306-0706	0,02	795	0,02	582	0,03	1.286
0706-1106	0,04	2.250	0,04	1.720	0,11	5.190
1106-0307	0,25	22.860	0,02	1.359	0,09	8.140
0307-0607	0,06	3.100	0,14	5.160	0,05	2.078
0607-0907	0,74	1.295	0,51	1.345	0,62	2.470
0907-0108	0,38	1.000	0,22	2.300	0,46	1.670
0108-0408	0,72	4.750	0,06	2.420	0,54	1.503
0408-0708	0,43	2.051	0,04	1.525	0,54	9.760
0708-1108	0,40	1.004	0,58	1.288	0,92	2.320
1108-0309	0,19	752			0,37	1.590
0309-0609	0,43	1.450			0,04	3.030
0609-0909	0,05	4.250			0,06	2.400
0909-0110	0,42	923	0,50	2.440	0,02	1.01
0110-0410	0,03	1.390	0,29	940	0,21	1.297
0410-0810	0,02	855	0,03	1.695	0,01	420
0810-1110	0,06	6.720	0,08	4.490	0,10	4.530
1110-0411	0,03	1.047	0,05	1.938	0,02	822
0411-1011	0,03	1.290	0,05	2.960	0,03	1.250
1011-0512	0,08	4.300	0,03	935	0,16	4.760
0512-1012	0,02	870			0,06	283
1012-0513	0,13	1.060	0,02	590	0,01	166
0513-1013	0,05	1.162	0,06	2.800	0,13	548
1013-0414	0,67	1.230			0,21	2.240
0414-1014					0,12	4.390
1014-0515	0,30	1.760			0,06	3.760
0515-1215	0,27	1.300			0,48	5.950
1215-0516	0,063	145			0,095	526
0516-1016	0,043	150			0,075	674
1016-0417	0,20	956			0,22	1.029
0417-1017	0,24	708			0,33	2.150
1017-0418	1,5	5.110			0,22	1.430
0418-1118	0,18	980			0,19	1.760
1118-0419	0,25	903			0,032	335
0419-1019	0,2	1.330			0,15	960
Min	0,02	145	0,02	582	0,01	166
Max	1,50	22.860	0,58	5.160	0,92	9.760
median	0.20	1.162	0.05	1.610	0.11	1.630

Tabelle 12: PCB-Depositionen an den einzelnen Standorten in den einzelnen Perioden¹ (MMJJ–MMJJ)^{3,4} Fußnoten siehe S. 54. (Quelle: Umweltbundesamt)

Trends und Korrelationen

Es wurden für wenige Kongenere signifikante Trends einer Abnahme der PCB-Deposition an den drei Standorten während des Beobachtungszeitraums festgestellt, für die Gesamtgehalte jedoch nicht (Abbildung 22). Auf der Zugspitze waren dies Abnahmen des Eintrags von PCB 81, PCB 126, PCB 169, PCB 114, PCB 153 und PCB 180, am Hohen Sonnblick PCB 169 und PCB 180.

Die Standorte Hoher Sonnblick und Zugspitze korrelieren signifikant positiv hinsichtlich der Depositionen von PCB, es gibt somit ähnliche zeitliche Trends der PCB-Deposition an beiden Standorten.





3.1.5 Bedeutung der Deposition

Die ähnlich hohen PCDD/F und PCB-Einträge an den entlegenen alpinen Standorten der vorliegenden Untersuchung im Vergleich zu urbanen Standorten (siehe Kapitel 3.1.3 und 3.1.4) sind einigermaßen bemerkenswert und verdeutlichen den ubiquitären Eintrag dieser Schadstoffe in alpinen Regionen. Mögliche Ursachen dafür stellen die vergleichsweise hohen Niederschläge in den Alpen, Prallhangeffekte und die niedrigen Temperaturen an den alpinen Standorten (Kältefalle) dar. Dieser ähnliche PCDD/F und PCB-Eintrag an den Alpengipfeln im Vergleich zu urbanen Gebieten stellt auch einen Unterschied zu den PCDD/F- und PCB-Luftkonzentrationen an den drei Standorten dar, die um eine bis mehrere Größenordnungen niedriger sind als in urbanen Gebieten (siehe Kapitel 3.1.1 und 3.1.2).

Der deutsche Länderausschuss für Immissionsschutz (LAI) schlägt auf Basis einer tolerablen Humanexposition mit dioxinähnlichen Schadstoffen und auf Basis von Bodenrichtwerten unter Berücksichtigung von Aufnahmefaktoren beziehungsweise -pfaden sowie Transferfaktoren dieser Schadstoffe zwischen den Medien einen Zielwert für die langfristige Luftreinhalteplanung von 4 pg TEQ/m²/d für die gemeinsame TEQ-Deposition von PCDD/F und PCB vor (LAI 2004). Dieser Zielwert wird am Hohen Sonnblick alleine von den PCDD/F bereits in mehreren Jahren überschritten (Tabelle 9) – ein weiteres Indiz für maßgebliche PCDD/F-Einträge auch in entlegenen alpinen Gebieten. Zählt man die durchwegs geringeren PCB-TEQ Einträge zu den PCDD/F-Einträgen dazu, sind acht von 36 gemessenen Perioden (also rd. 20 % aller Perioden) am Hohen Sonnblick über diesem Zielwert. Die Jahresmittelwerte am Weißfluhjoch und an der Zugspitze unterschreiten diesen Richtwert selbst bei zusätzlicher Einrechnung der PCB, lediglich drei gemessene Perioden auf der Zugspitze liegen über diesem Zielwert.

Der Grund für die im Vergleich mit der Zugspitze höhere PCDD/F Deposition am Hohen Sonnblick ist derzeit nicht bekannt. Aus den vorhandenen Depositionsdaten der zwei beziehungsweise bis 2013 drei Messstellen kann dafür keine Begründung abgeleitet werden.

Die beiden Messstellen Hoher Sonnblick und Zugspitze stellen Einzelstandorte aus dem Alpenraum dar und sind damit nicht notwendigerweise repräsentativ für den gesamten zentralalpinen beziehungsweise nordalpinen Raum. Für die Identifizierung repräsentativer Unterschiede zwischen den alpinen Regionen müsste das Messnetz umfangreicher sein, zum Beispiel ein Messprogramm mit mehreren Depositionssammlern entlang dem Nordrand der Alpen und im Zentralen Bereich.

Im Projekt MONARPOP gab es ein solches Messnetz für Nadeln, Humus und Mineralboden. Betrachtet man diese Monitoringdaten, so weisen Proben vom Nordrand der Alpen höhere Gehalte an PCDD/F und PCB auf als Proben aus dem zentralen Bereich der Alpen (OFFENTHALER et al. 2008). Das bedeutet, dass am Nordrand auch der Eintrag über die Deposition höher ist. Erwartungsgemäß sollte damit auch die Deposition auf der Zugspitze höher als am Hohen Sonnblick sein. Dies trifft aber nicht zu. Möglicherweise ist die Bedeutung des Ferntransportes für die Höhe der PCDD/F Deposition am Hohen Sonnblick weniger bedeutend und der Grund für die höheren PCDD/F Depositionen am Hohen Sonnblick wäre in den lokalen beziehungsweise regionalen Gegebenheiten zu suchen.

Dies könnte ein Einfluss durch lokale oder regionale Quellen am Hohen Sonnblick sein, und/oder unterschiedliche meteorologische Einflüsse aufgrund der Lage. Die Unterschiede könnten etwa in der Topografie begründet sein. Die Messstelle am Hohen Sonnblick liegt direkt am Gipfel am Ende eines nord-süd gerichteten Tales, die Messstelle auf der Zugspitze an einem Südhang unterhalb des Gipfels in einer Kessellage, die nach Osten hin offen ist. Dieser Unterschied könnte möglicherweise die Beeinflussung der Messstelle Hoher Sonnblick durch lokale Emittenten verstärken.

Die Deposition ist maßgeblich für den Schadstoffeintrag in die Landschaft verantwortlich. In Monitoringprogrammen und auch unter der Wirksamkeitskontrolle der UN Stockholm-Konvention und deren Globalem Monitoringplan wird jedoch vor allem die Luftkonzentration dieser Schadstoffe erhoben. Rückschlüsse aus den Ergebnissen der Luftkonzentrationen zur Beaufschlagung der Landschaft beziehungsweise der untersuchten Standorte mit diesen Schadstoffen sollten somit mit großer Sorgfalt interpretiert werden.

3.1.6 Legende zu den Tabellen

- 1. An einzelnen Standorten kann es in einzelnen Perioden leichte Abweichungen von den in der Tabelle angegebenen Periodenzeiträumen geben.
- 2. Ab Dezember 2015 wurde keine luftmassenherkunftsabhängige Probenahme mehr durchgeführt, daher existieren hier keine Werte zu den einzelnen Quellgebieten. Diese Felder sind grau hinterlegt. Der in der Spalte "m" eingetragene Wert ist kein berechneter, gewichteter Mittelwert, sondern die für die Periode gemessene Luftkonzentration.
- 3. Ursachen für fehlende Werte können sein:
 - a. keine Messung, etwa aufgrund von beeinträchtigenden Arbeiten am Standort (z.B. Renovierungsarbeiten am Weißfluhjoch);
 - b. Sammlerausfall aufgrund von Störungen;
 - c. Ausfall der Probe aufgrund von Schäden bei Probenahme, Transport oder Probenaufbereitung;
 - d. geringe oder gar keine Sammelzeiten beziehungsweise -volumina aufgrund selten oder nicht auftretender Herkunft der Luftmassen in der Messperiode und
 - e. Verwerfen unplausibler Werte (z. B. Qualitätssicherungskriterien bei Messung nicht eingehalten und Wiederholung der Probe nicht möglich, Blindwert, Kongenerenmuster)
- 4. Die Perioden mit kursiv geschriebenen Gehalten in Tabelle 7 und Tabelle 12 sind bei den Gesamt-PCB-TEQ-Konzentrationen nicht mit den Perioden mit normal geschriebenen Gehalten vergleichbar, da in den normal geschriebenen Perioden aufgrund tieferer Nachweisgrenzen jene TE-PCB mit tendenziell geringen Konzentrationen öfter nachweisbar waren, was sich auf die Gesamt-TEQ-Konzentration auswirkt.

3.1.7 Aquatische Proben

Fische

In Deutschland wurden für fünf Standorte insgesamt sieben Poolproben von Fischen und auf PCDD/F und PCB untersucht.

Die nachfolgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Fischmuskelproben dargestellt als Mittelwert ± Standardabweichung in pg TEQ/g FG. In Tabelle 13 sind die Ergebnisse getrennt nach PCDD/F und DL-PCB für die untersuchten Muskelproben der einzelnen Fische in pg TEQ/g FG und in Abbildung 24 die Ergebnisse der NDL-PCB in ng/g FG dargestellt.

Tabelle 13: Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g FG in Muskeln von Fischen angegeben als Mittelwert ± Standardabweichung. (Quelle: Umweltbundesamt)

	PCDD/F	DL-PCB	PCDD/F-DL-PCB	NDL-PCB
	[pg TEQ/g FG]	[pg TEQ/g FG]	[pg TEQ/g FG]	[ng/g FG]
Fisch DE	$0,032 \pm 0,030$	0,57 ± 0,65	$0,59 \pm 0,65$	7,5 ± 9,16

In den Fischproben liegen die Gehalte der DL-PCB um 1 bis 2 Größenordnungen höher als jene der PCDD/F (Abbildung 23).

Im Vergleich dazu wurden für Brassen (Muskel) in Donau, Elbe und Rhein (2018) folgende Konzentrationen nachgewiesen: 0,7 bis 6,5 pg TEQ/g FG (Median: 1,1 pg TEQ/g FG) für PCDD/F und 0,9 bis 10,7 pg TEQ/g FG (Median 2,7 pg TEQ/g FG) für PCB (https://umweltprobenbank.de/de; abgerufen am 29.09.2020).

Die Lebensmittelgrenzwerte von 3,5 pg TEQ/g FG für die PCDD/F, 6,5 pg TEQ/g FG für die Summe aus PCDD/F und DL-PCB und 125 ng TEQ/g FG werden in allen untersuchten Poolproben aus PureAlps eingehalten.

In diesem Zusammenhang ist die neue Ableitung der EFSA zu menschlicher Gesundheit von Relevanz. Das Gremium hat für Dioxine und dioxinähnliche PCB (DL-PCB) in Lebensmitteln eine neue tolerierbare wöchentliche Aufnahmemenge (TWI) von 2 pg TEQ pro kg Körpergewicht bestimmt. Der neue TWI-Wert ist um den Faktor sieben geringer als die vom ehemaligen Wissenschaftlichen Lebensmittelausschuss der Europäischen Kommission im Jahr 2001 festgelegte tolerierbare Aufnahmemenge (EFSA 2018).

Die EFSA hat das Ergebnis früherer Bewertungen bestätigt, dass die ernährungsbedingte Exposition gegenüber Dioxinen und DL-PCB, die ubiquitär in geringen Mengen in Lebens- und Futtermitteln vorkommen, ein Gesundheitsrisiko darstellt. Daten aus europäischen Ländern deuten für alle Altersgruppen auf eine Überschreitung der von der EFSA neu abgeleiteten tolerierbaren Aufnahmemenge hin.

Die in der Wasserrahmenrichtlinie definierte UQN für die Gesundheit des Menschen liegt bei 6,5 pg TEQ/g FG. Dieser Wert ist identisch mit dem Lebensmittelgrenzwert und wird ebenfalls in allen Proben eingehalten. Für das Schutzgut "Endglieder der aquatischen Nahrungskette" ist eine UQN von 1,2 pg TEQ/g FG angegeben. Diese UQN wird von einer Fischprobe überschritten, die anderen sechs Fischproben liegen im Bereich von 17 % bis 54 % dieser UQN.



Abbildung 23: PCDD/F und DL-PCB Gehalte in deutschen Fischmuskelproben.



Wildvogeleier

Es wurden Eier aus acht Nestern von Haubentauchern am Eibsee und aus zwei Nestern von Seeadlern aus dem fränkischen Seenland beprobt. In den insgesamt zehn Eiern wurden PCDD/F und PCB analysiert.

Die nachfolgende Tabelle 14 enthält die Ergebnisse der Wildvogeleier dargestellt als Mittelwert ± Standardabweichung in pg TEQ/g Fett. In Abbildung 25 sind die Ergebnisse für die untersuchten Eiproben aus den einzelnen Nestern getrennt nach PCDD/F und DL-PCB in pg TEQ/g Fett und in Abbildung 26 die Ergebnisse für die NDL-PCB in ng/g Fett dargestellt.

Tabelle 14: Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g Fett in Wildvogeleiern angegeben als Mittelwert ± Standardabweichung. (Quelle: Umweltbundesamt)

	PCDD/F [pg TEQ/g Fett]	DL-PCB [pg TEQ/g Fett]	PCDD/F-DL-PCB [pg TEQ/g Fett]	NDL-PCB [ng/g Fett]
Hauben- tauchereier DE	44 ± 11	783 ± 213	826 ± 221	2425 ± 1043
Seeadlereier DE	92 ± 11	655 ± 78	744 ± 89	10300 ± 990

In den Wildvogeleiern wurden extrem hohe Konzentrationen an PCDD/F und PCB gefunden. Zur Einordnung der Gehalte ist ein Vergleich mit dem von der Europäischen Kommission festgelegten Lebensmittelgrenzwert für Hühnereier als Orientierung hilfreich. Dieser Grenzwert soll den Schutz des Menschen vor der Aufnahme zu großer Mengen an PCDD/F und PCB über die Lebensmittel sicherstellen. Bei der Festlegung wurde auch die Hintergrundbelastung der Lebensmittel berücksichtigt. Der Grenzwert gilt für Hühnereier, die Haubentauchereier sind aber in Größe und Fettgehalt durchaus mit Hühnereiern vergleichbar. Haubentauchereier werden zwar von Menschen nicht verzehrt, trotzdem kann dieser Grenzwert in übertragenem Sinn auch zum Schutz von Fressfeinden der Haubentaucher herangezogen werden. Der Grenzwert gilt in der gesamten EU und wird auch in Freilandeiern, bis auf wenige Ausnahmen, eingehalten. Überschreitungen sind meist auf industriell kontaminierte Böden zurückzuführen. Ein Vergleich dieser Grenzwerte mit den Gehalten in den untersuchten Wildvogeleiern ergibt für PCDD/F eine Überschreitung des Grenzwertes um das 10 bis 40fache und für den Grenzwert für die Summe PCDD/F-DL-PCB um das 112 bis 250-fache. Der Grenzwert für die Summe NDL-PCB wurde um das 30 bis 275fache überschritten.

Die WHO hat das Modell der toxischen Äquivalenzfaktoren (TEF) zur Berechnung der Toxischen Äquivalente (TEQ) zweimal adaptiert. Im Jahr 1998 wurde von der WHO das vorher verwendete sogenannte I-TEF Modell nach einer Neubewertung der Toxizität der einzelnen Kongenere durch das WHO Modell 1998 ersetzt. Eine weitere Neubewertung führte zur Veröffentlichung des TEF Modells WHO 2005. Dieses WHO TEF Modell 2005 ist das derzeit gültige und gibt die Toxizität eines Kongenerengemisches im Verhältnis zum 2,3,7,8-TCDD für den Menschen an. Wenn nicht anders angegeben, werden alle TEQ Werte in diesem Bericht mit dem WHO TEF Modell 2005 berechnet.

Bei der Veröffentlichung des TEF Modells 1998 wurde von der WHO auch ein TEF Modell für Vögel berechnet. Werden diese TEF Faktoren für Vögel für die Berechnung eines vogelspezifischen TEQ verwendet, so ergeben sich die Konzentrationen wie sie in Tabelle 15 angegeben sind. Die vogelspezifische Toxizität der gefundenen Kongenerenprofile ist auf Basis des TEF Modells 1998 für Haubentaucher bei den PCDD/F um einen Faktor 1,4 bis 1,5 höher als für Säugetiere, bei den DL-PCB um 4 bis 10 % niedriger. Bei den Seeadlern unterscheidet sich das Kongenerenprofil von jenem der Haubentaucher, sodass die Toxizität für die Vögel bei den PCDD/F um einen Faktor 2 höher ist als für Säugetiere, bei den DL-PCB aber im Unterschied zu den Haubentauchern ebenfalls um einen Faktor 1,5 höher ist.

Tabelle 15:	Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ (WHO1998 Vögel)/g Fett
	in Haubentauchereiern (spezifischer TEQ für Vögel) angegeben als
	Mittelwert ± Standardabweichung.
	(Quelle: Umweltbundesamt)

	PCDD/F [pg TEQ/g Fett]	DL-PCB [pg TEQ/g Fett]	PCDD/F-DL-PCB [pg TEQ/g Fett]	NDL-PCB [ng/g Fett]
Hauben- tauchereier DE	74 ± 19	831 ± 231	906 ± 243	-
Seeadlereier DE	220 ± 30	1351 ± 166	1571 ± 196	-



Diese hohen Konzentrationen am Ende der aquatischen Nahrungskette sind erstaunlich und werfen die Frage auf, ob diese möglicherweise negative Einflüsse auf die Entwicklung der Jungvögel haben könnten. Alle acht untersuchten Haubentaucher-Gelege stammen vom Eibsee und repräsentieren statistisch abgesichert nur die Situation am Eibsee. Ob diese hohe Belastung spezifisch für den Eibsee ist oder in allen höhergelegenen Seen der Alpen ein Problem darstellt, lässt sich aufgrund der vorliegenden wenigen Daten nicht sagen. Die hohen Konzentrationen in den Seeadlereiern, die aus einer anderen Region stammen, deuten eher auf ein ubiquitäres Problem hin. Weitere Untersuchungen wären aus Artenschutzgründen zu empfehlen.



Abbildung 26: NDL-PCB Gehalte in Wildvogeleiern.

3.1.8 Terrestrische Proben

3.1.8.1 Gämsen

In Österreich wurden neun Gämsen und in Deutschland elf Gämsen erlegt und die Muskel- und Leberproben der Tiere auf PCDD/F und PCB untersucht. Von den elf erlegten deutschen Gämsen wurden von allen elf Tieren die Leberproben untersucht aber nur von sieben Tieren Muskelproben.

Die beiden nachfolgenden Aufstellungen in Tabelle 16 und Tabelle 17 enthalten die Ergebnisse dargestellt als Mittelwert ± Standardabweichung für die Muskelund Leberproben in pg TEQ/g Fett und in Tabelle 18 sind die Ergebnisse der Leberproben zusätzlich in pg TEQ/g FG angegeben. Die zusätzliche Angabe in pg TEQ/g FG dient zur besseren Vergleichbarkeit mit den EU-Lebensmittelgrenzwerten. In Abbildung 27 und Abbildung 28 sind die Ergebnisse für die untersuchten Muskelproben der einzelnen Gämsen getrennt für PCDD/F und DL-PCB in pg TEQ/g Fett und in Abbildung 29 und Abbildung 30 die Ergebnisse der NDL-PCB in ng/g Fett dargestellt. In Abbildung 31 und Abbildung 32 sind die Ergebnisse für die untersuchten Leberproben der einzelnen Gämsen getrennt für PCDD/F und DL-PCB in pg TEQ/g FG und in Abbildung 33 und Abbildung 34 die Ergebnisse der NDL-PCB in ng/g FG dargestellt.

Tabelle 16: Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g Fett in Muskeln von Gämsen angegeben als Mittelwert ± Standardabweichung. (Quelle: Umweltbundesamt)

	PCDD/F [pg TEQ/g Fett]	DL-PCB [pg TEQ/g Fett]	PCDD/F-DL-PCB [pg TEQ/g Fett]	NDL-PCB [ng/g Fett]
Gämsen AT	$0,62 \pm 0,93$	$1,3 \pm 0,44$	$1,9 \pm 1,3$	5,1 ± 2,2
Gämsen DE	$0,38 \pm 0,56$	$1,5 \pm 0,48$	$1,9 \pm 0,88$	17 ± 18

Tabelle 17: Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g Fett in Leber vonGämsen angegeben als Mittelwert ± Standardabweichung.(Quelle: Umweltbundesamt)

	PCDD/F [pg TEQ/g Fett]	DL-PCB [pg TEQ/g Fett]	PCDD/F-DL-PCB [pg TEQ/g Fett]	NDL-PCB [ng/g Fett]
Gämsen AT	$7,9 \pm 6,7$	9,6 ± 5,9	17,5 ± 12,4	6,9 ± 1,8
Gämsen DE	1,8 ± 1,4	$5,5 \pm 4,9$	$7,2 \pm 6,2$	$4,0 \pm 1,6$

Tabelle 18: Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g FG in Leber von Gämsen angegeben als Mittelwert ± Standardabweichung. (Quelle: Umweltbundesamt)

	PCDD/F [pg TEQ/g FG]	DL-PCB [pg TEQ/g FG]	PCDD/F-DL-PCB [pg TEQ/g FG]	NDL-PCB [ng/g FG]
Gämsen AT	0,51 ± 0,43	$0,64 \pm 0,40$	$1,2 \pm 0,80$	0,46 ± 0,10
Gämsen DE	0,11 ± 0,10	0,35 ± 0,34	0,46 ± 0,45	0,25 ± 0,11

Die Gehalte der PCDD/F und DL-PCB liegen in den deutschen und österreichischen Proben in der gleichen Größenordnung, bei den PCDD/F sind die Gehalte in den deutschen Proben sowohl in den Muskelproben als auch in den Leberproben geringer. Bei den DL-PCB sind die Gehalte in den deutschen Leberproben niedriger, in den Muskelproben ist es umgekehrt, da sind die Gehalte in den österreichischen Proben geringer. Die geringen Unterschiede erlauben aber eine gemeinsame Betrachtung.

Bei den NDL-PCB sind drei deutsche Gämsenmuskelproben auffällig. Diese Proben unterscheiden sich durch höhere Gehalte und durch ein unterschiedliches Kongenerenmuster, in dem die niedrigchlorierten PCB dominieren.

Für Gämsen sind keine Vergleichsdaten aus alpinen Regionen in der zugänglichen Literatur verfügbar. Es gibt auch keinen Lebensmittelgrenzwert für Wild, der zur Bewertung herangezogen werden könnte. Es wurden daher Vergleichswerte von Untersuchungen an Rotwild, Rehen und Wildschweinen aus Bayern und Polen herangezogen.

Bei diesen Vergleichen ist zu berücksichtigen, dass Rotwild größer ist als Gämsen und Wildschweine im Gegensatz zu den Gämsen Allesfresser sind. Trotzdem sind diese Literaturdaten eine gute Orientierungshilfe für die Einordnung der Ergebnisse dieser Studie.

Gämsen gehören biologisch gesehen zur Unterfamilie der Ziegenartigen und gelten als Jagdwild. Daher ist als Orientierungshilfe zur Einschätzung der gefundenen Konzentrationen in den Gämsenmuskelproben ein Vergleich mit dem EU-Lebensmittelgrenzwert für Fleisch und Fleischerzeugnisse von Rindern und Schafen möglich. Auch Schafe gehören zur Unterfamilie der Ziegenartigen. Die Ergebnisse in den Gämsenleberproben können mit dem EU-Lebensmittelgrenzwert für Dioxine und PCB in Lebern an Land lebender Tiere verglichen werden. Hier werden zwei Grenzwerte unterschieden, erstens für Leber und ihre Verarbeitungserzeugnisse von Geflügel, Rindern und Schweinen und zweitens für Leber und ihre Verarbeitungserzeugnisse von Schafen. Die Grenzwerte für Schafsleber sind bei den Dioxinen und DL-PCB höher als jene für Geflügel, Rinder und Schweine. Zusätzlich wurden die Ergebnisse mit den österreichischen Mittelwerten aus dem Kontaminantenbericht der AGES für die Jahre 2006 bis 2011 verglichen (AGES 2015).

Vergleich mit Literaturdaten

Die einzige bisher publizierte Studie zur Belastung von Gämsen mit Dioxinen und DL-PCB wurde in Bayern durchgeführt (LFU 2016): In 15 Gämsenleberproben aus dem Nationalpark Berchtesgaden aus der Jagdsaison 2010 wurden sehr hohe Konzentrationen an PCDD/F gefunden, die mit einem Mittelwert von 67,3 pg TEQ/g Fett (Bereich: 2,9–184 pg TEQ/g Fett) im Durchschnitt mehr als 35-fach höher lagen als in den Gämsenlebern aus dem Zugspitzgebiet und über 8-fach höher als in den Proben aus Österreich (Tabelle 17). Die PCDD/F-Konzentrationen in den Gämsenlebern aus dem NP Berchtesgaden lagen im Mittel fast 3-fach höher als die Gehalte in Rehlebern aus dem gleichen Gebiet und dem gleichen Jahr. Gämsenmuskulatur konnte in dieser Studie nicht untersucht werden.

Auch die Konzentrationen der DL-PCB waren in den Gämsenlebern aus dem NP Berchtesgaden mit einem Mittelwert von 40,1 pg TEQ/g Fett (Bereich: 6,6– 105 pg TEQ/g Fett) sehr hoch und lagen durchschnittlich 7-fach höher als in den Gämsenlebern aus dem Zugspitzgebiet und viermal so hoch wie in den Proben aus Österreich. Die DL-PCB-Konzentrationen in den Gämsenlebern aus dem NP Berchtesgaden lagen rund 50 % höher als die in den zeitgleich untersuchten Rehleberproben aus dem gleichen Gebiet. Entsprechend lagen die Gesamt-TEQ-Werte der Gämsenleberproben aus dem NP Berchtesgaden mit durch-schnittlich 108 pg TEQ/g Fett 15-fach höher als in den Proben aus dem Zugspitzgebiet und rund sechsmal so hoch wie in den Gämsenlebern aus Österreich. Ebenso wie im Zugspitzgebiet (Abbildung 32) war auch im NP Berchtesgaden jeweils eine Gamsleber auffallend gering und eine sehr hoch mit PCDD/F und DL-PCB belastet.

In den Muskelproben der Gämsen ist die Belastung mit PCB höher als die Belastung mit PCDD/F, mit Ausnahme jener österreichischen Gämsenprobe, die die höchste PCDD/F Belastung aufweist. Damit unterscheiden sich die Ergebnisse der Gämsen dieser Studie von jenen in Wildtierproben aus Polen, in denen die Belastung in den Muskelproben mit PCDD/F und PCB ähnlich hoch ist (WARENIK-BARNY et al. 2016). Der Vergleich mit den zusätzlichen Daten zu Hirsch und Wildschwein soll eine Einordnung der Gehalte ermöglichen, auch wenn, wie oben ausgeführt, Gewicht beziehungsweise Nahrungsspektrum deutliche Unterschiede zu Gämsen aufweisen.

Der Vergleich der Mittelwerte der Muskelproben zeigt, dass die PCDD/F Gehalte in den österreichischen Gämsen um ein Viertel niedriger sind als in den polnischen Hirschproben (Tabelle 19) und um ein Drittel niedriger sind als in den polnischen Rehproben (WARENIK-BARNY et al. 2016). Die Mittelwerte der DL-PCB Gehalte in den Gämsen sind um die Hälfte niedriger als in den polnischen Hirschproben, aber in etwa der gleichen Größenordnung wie in den polnischen Rehproben. Die Gehalte der NDL-PCB sind in den Gämsen, polnischen Hirschund Rehproben vergleichbar.

	PCDD/F [pg TEQ/g Fett]	DL-PCB [pg TEQ/g Fett]	PCDD/F-DL-PCB [pg TEQ/g Fett]	NDL-PCB [ng/g Fett]
Hirsch	2,63 ± 1,48	2,45 ± 1,65	5,08 ± 3,07	6,21 ± 3,71
Reh	1,85 ± 0,84	1,65 ± 0,82	3,49 ± 1,37	7,70 ± 6,92
Wildschwein	1,23 ± 1,22	$0,65 \pm 0,50$	1,87 ± 1,63	14,82 ± 22,77

Tabelle 19: Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEC	Q/g Fett in Muskeln dreier
Wildtierarten aus polnischen Wäldern angegeben	als Mittelwert
± Standardabweichung (Warenik-Barny et al. 20	16).











Abbildung 29: NDL-PCB Gehalte in österreichischen Gämsenmuskelproben.

Ergebnisse aus Bayern (Oettinger Forst) aus der Jagdsaison 2010 zeigen, dass die Belastung sowohl mit PCDD/F als auch mit DL-PCB in bayrischem Rehfleisch ähnlich hoch ist wie in den Muskelproben der Gämsen aus der aktuellen Studie (LFU 2016). Ebenso deutet das Verhältnis zwischen PCDD/F und DL-PCB Belastung in Richtung der DL-PCB, wenn auch nicht so deutlich wie in den Gämsenproben.



Abbildung 30: NDL-PCB Gehalte in deutschen Gämsenmuskelproben.

In den Leberproben der Gämsen der aktuellen Studie ist die Gesamtbelastung mit PCDD/F und PCB deutlich geringer als in den polnischen Wildtierproben (Tabelle 20). Betrachtet man das Verhältnis der Belastung mit DL-PCB und PCDD/F, so ist es in den Gämsenleberproben ähnlich hoch, in den polnischen Wildtierproben ist die Belastung mit PCDD/F um einen Faktor 2 höher als mit DL-PCB. Auch in den bayrischen Gämsenleberproben aus dem NP Berchtesgaden waren die Gehalte an PCDD/F meistens höher als die Gehalte an DL-PCB: Der Anteil der DL-PCB am Gesamt-TEQ-Wert lag durchschnittlich bei 36 % (LFU 2016).

Die höhere Belastung an DL-PCB im Verhältnis zu den PCDD/F in den Gämsen dieser Studie scheint auf einen höheren Eintrag an PCB in die Umwelt im inneralpinen Bereich hinzudeuten.

Tabelle 20: Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g FG in Leber dreier Wildtierarten aus polnischen Wäldern angegeben als Mittelwert ± Standardabweichung (WARENIK-BARNY et al. 2016).

	PCDD/F [pg TEQ/g FG]	DL-PCB [pg TEQ/g FG]	PCDD/F-DL-PCB [pg TEQ/g FG]	NDL-PCB [ng/g FG]
Hirsch	-	-	$5,54 \pm 3,07$	2,04 ± 1,65
Reh	-	-	$4,04 \pm 2,38$	$0,72 \pm 0,64$
Wildschwein	-	-	1,65 ± 1,63	0,61 ± 0,57



Abbildung 31: PCDD/F und DL-PCB Gehalte in österreichischen Gämsenleberproben.













Vergleich mit Lebensmittelgrenzwerten

Wie oben beschrieben, wurden für die Beurteilung der Gämsenmuskelproben die Lebensmittelgrenzwerte für Fleisch von Rindern und Schafen beziehungsweise für Leber von an Land lebenden Tieren herangezogen. Diese Grenzwerte gibt es für das TEQ-PCDD/F, das Toxische Äquivalent berechnet aus den PCDD/F, und das TEQ-PCDD/F-DL-PCB, das Toxische Äquivalent berechnet aus der Summe aus PCDD/F und DL-PCB, nach dem WHO Modell 2005 und für die Summe der NDL-PCB, jeweils angegeben als *upper bound* (obere Schranke). Für Fleisch von Rindern und Schafen liegen diese Werte bei 2,5 pg TEQ/g Fett für das TEQ-PCDD/F, bei 4 pg TEQ/g Fett für das TEQ-PCDD/F-DL-PCB und bei 40 ng/g Fett für die Summe der NDL-PCB.

Für Leber von an Land lebenden Tieren liegen diese Werte bei 0,3 pg TEQ/g FG für das TEQ-PCDD/F, bei 0,5 pg TEQ/g FG für das TEQ-PCDD/F-DL-PCB und bei 3 ng/g FG für die Summe der NDL-PCB. Für Schafsleber liegen diese bei 1,25 pg TEQ/g FG für das TEQ-PCDD/F und bei 2,0 pg TEQ/g FG für das TEQ-PCDD/F-DL-PCB.

Bei den insgesamt sechzehn Gämsenmuskelproben überschreitet eine österreichische Probe mit 2,8 pg TEQ/g Fett und eine deutsche Probe mit 2,7 pg TEQ/g Fett den Grenzwert für das TEQ-PCDD/F. Beide Proben überschreiten auch mit 4,5 pg TEQ/g Fett (AT) beziehungsweise 4,7 pg TEQ/g Fett (DE) den Grenzwert für das TEQ-PCDD/F-DL-PCB. Der Grenzwert für die Summe NDL-PCB wird von einer deutschen Probe mit 54 ng/g Fett überschritten, zwei deutsche Proben liegen bei der Hälfte beziehungsweise einem Drittel des Grenzwertes. Die restlichen deutschen Proben und alle österreichischen Muskelproben liegen unter einem Fünftel des Grenzwertes für Fleisch von Rindern und Schafen.

Der Vergleich mit dem Grenzwert ergibt bei sechs österreichischen Gämsenleberproben mit 0,31 bis 1,2 pg TEQ/g FG und einer deutschen Gämsenleberprobe mit 0,39 pg TEQ/g FG Überschreitungen für das TEQ-PCDD/F. Der Grenzwert für das TEQ-PCDD/F-DL-PCB wird mit 0,56 bis 2,7 pg TEQ/g FG von sieben österreichischen Gämsenleberproben und mit 0,71 beziehungsweise 1,7 pg TEQ/g FG von zwei deutschen Gämsenleberproben überschritten. Die beiden österreichischen Gämsenleberproben mit der höchsten Belastung überschreiten mit 2,3 und 2,7 pg TEQ/g FG auch den höheren Grenzwert für Schafsleber. Die Ergebnisse der Summe der NDL-PCB erreichten in den Gämsenleberproben beider Länder maximal ein Fünftel des Grenzwertes.

Vergleich mit Kontaminantenbericht:

Der Kontaminantenbericht der österreichischen Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit GmbH (AGES 2015) für die Jahre 2006 bis 2011 fasst die Analysenergebnisse der Lebensmitteluntersuchungen in Österreich für diesen Zeitraum zusammen. Für die Summe TEQ-PCDD/F-DL-PCB wird ein österreichischer Mittelwert für Rindfleisch von 1,33 pg TEQ/g Fett angegeben. Die Gehalte von zehn (AT 7, DE 3) Gämsenmuskelproben liegen im Bereich dieses österreichischen Mittelwerts, fünf (AT 2, DE 3) Proben liegen am für diese Jahre gefundenen Maximalwert von 2,67 pg TEQ/g Fett und drei (AT 2, DE 1) Proben überschreiten diesen Maximalwert.

Für Leber von terrestrischen Tieren gibt der Kontaminantenbericht einen Mittelwert von 4,39 pg TEQ/g Fett und einen Maximalwert von 10,57 pg TEQ/g Fett an. Dieser Mittelwert wird von acht der elf deutschen Gämsenleberproben und von allen sieben österreichischen Gämsenleberproben dieser Studie überschritten, der niedrigste gefundene österreichische Wert liegt bei 7,5 pg TEQ/g Fett. Die am höchsten belasteten deutschen und österreichischen Gämsenleberproben überschreiten den Maximalwert um das 2-fache beziehungsweise 4-fache.

Kongenerenmuster:

Bei der Berechnung des Toxischen Äquivalentes fällt auf, dass in den Muskelproben der Gämsen vier Kongenere zu 86 % des TEQ beitragen, zu 36 % das PCB 126, zu 29 % das 1,2,3,7,8-PeCDD, zu 11 % das 2,3,4,7,8-PeCDF und zu 10 % das 2,3,7,8-TCDD. In den Leberproben sieht diese Verteilung etwas anders aus, hier tragen drei Kongenere zu 83 % des TEQ bei, und zwar zu 53 % das PCB 126, zu 18 % das 2,3,4,7,8-PeCDF und zu 12 % das 1,2,3,7,8-PeCDD. Diese Verteilungen gelten für die höher belasteten Proben, in denen fast alle Kongenere nachweisbar sind.

Korrelation Gehalt/Alter der Tiere:

Da insgesamt nur wenige Tiere beprobt wurden, ist eine Aussage über einen eventuellen Zusammenhang des Alters der Tiere mit der gefundenen Konzentration nur äußerst eingeschränkt möglich. Die Gehalte innerhalb der Gruppe der Tiere mit gleichem Alter schwanken stark.

Betrachtet man die Mittelwerte der PCDD/F Gehalte in den Leberproben in den einzelnen Altersklassen wie in Abbildung 35 dargestellt, so ist ein Trend plausibel. Am stärksten belastet sind die Tiere, die weniger als ein Jahr alt waren. In der Gruppe der einjährigen Tiere nimmt der Gehalt stark ab, dann nehmen die Gehalte mit zunehmendem Alter wieder zu, erreichen aber auch im elfjährigen Tier nicht das Niveau von den Tieren die weniger als ein Jahr alt waren. Bei den DL-PCB ist ein ähnlicher Verlauf erkennbar. Abbildung 35: mittlere Gehalte an PCDD/F in pg/g FG in Gämsenleberproben nach Alter der Tiere.



Ein solcher Konzentrationsverlauf ist für Säugetiere nicht überraschend. Mit der Muttermilch werden große Mengen an PCDD/F und PCB aufgenommen, was bei den Jungtieren wegen des geringen Körpergewichts zu hohen Konzentrationen in Muskeln und Leber führt. Das Absetzen der Muttermilch und die Zunahme des Körpergewichts führen dazu, dass die Gehalte in den heranwachsenden Tieren abnehmen. In weiterer Folge führt die langjährige Aufnahme dieser bioakkumulierbaren Substanzen mit der Nahrung wieder zu einem Anstieg der Gehalte in den Tieren.

3.1.8.2 Murmeltiere

In Österreich wurden fünf Murmeltiere erlegt und die Muskel- und Leberproben der Tiere auf PCDD/F und PCB untersucht.

Die beiden nachfolgenden Aufstellungen in Tabelle 21 und Tabelle 22 enthalten die Ergebnisse dargestellt als Mittelwert ± Standardabweichung für die Muskelund Leberproben in pg TEQ/g Fett und in Tabelle 23 sind die Ergebnisse der Leberproben zusätzlich in pg TEQ/g FG angegeben. Die zusätzliche Angabe in pg TEQ/g FG dient der besseren Vergleichbarkeit mit den EU-Lebensmittelgrenzwerten. In Abbildung 36 sind die Ergebnisse getrennt für PCDD/F und DL-PCB für die untersuchten Muskelproben der einzelnen Murmeltiere in pg TEQ/g Fett dargestellt. Die Abbildung 37 zeigt die Ergebnisse der PCDD/F und DL-PCB in den Leberproben der Murmeltiere in pg TEQ/g FG. Die NDL-PCB Gehalte der Murmeltierproben sind in Abbildung 38 für Muskelproben in ng/g Fett und in Abbildung 39 für Leberproben in ng/g FG dargestellt.

Tabelle 21: Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g Fett in Muskeln vor
Murmeltieren angegeben als Mittelwert ± Standardabweichung.
(Quelle: Umweltbundesamt)

Tierart	PCDD/F	DL-PCB	PCDD/F-DL-PCB	NDL-PCB
	[pg TEQ/g Fett]	[pg TEQ/g Fett]	[pg TEQ/g Fett]	[ng/g Fett]
Murmeltier	0,082 ± 0,12	$0,50 \pm 0,14$	$0,59 \pm 0,19$	1,34 ± 0,37

Tabelle 22: Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g Fett in Leber vonMurmeltieren angegeben als Mittelwert ± Standardabweichung.(Quelle: Umweltbundesamt)

Tierart	PCDD/F	DL-PCB	PCDD/F-DL-PCB	NDL-PCB
	[pg TEQ/g Fett]	[pg TEQ/g Fett]	[pg TEQ/g Fett]	[ng/g Fett]
Murmeltier	0,51 ± 0,22	$0,95 \pm 0,74$	$1,47 \pm 0,78$	$2,76 \pm 0,75$

Tabelle 23: Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g FG in Leber vonMurmeltieren angegeben als Mittelwert ± Standardabweichung.(Quelle: Umweltbundesamt)

Tierart	PCDD/F	DL-PCB	PCDD/F-DL-PCB	NDL-PCB
	[pg TEQ/g FG]	[pg TEQ/g FG]	[pg TEQ/g FG]	[pg/g FG]
Murmeltier	$0,018 \pm 0,014$	$0,062 \pm 0,035$	$0,079 \pm 0,030$	0,19 ± 0,013

Vergleich mit Literaturdaten

Für Murmeltiere sind keine Vergleichsdaten in der zugänglichen Literatur verfügbar. Es gibt auch keinen Lebensmittelgrenzwert für Wild, der herangezogen werden könnte. Die Werte wurden daher mit den Ergebnissen anderer Tierproben aus dieser Studie verglichen.

Die Gehalte in den Muskel- und Leberproben der Murmeltiere sind deutlich niedriger als in den Muskel- und Leberproben der Gämsen. Nur die Gehalte der NDL-PCB sind in den Leberproben der Murmeltiere ähnlich hoch wie in den Leberproben der deutschen Gämsen.

In den Muskel- und Leberproben ist auch bei den Murmeltieren, die Belastung mit PCB höher als die Belastung mit PCDD/F. Damit unterscheiden sich auch Murmeltierproben von den Wildtierproben aus Polen, wo die Belastung mit PCDD/F höher als mit PCB beziehungsweise ähnlich hoch ist.



Abbildung 36: PCDD/F und DL-PCB Gehalte in Murmeltiermuskelproben







Abbildung 38: NDL-PCB Gehalte in Murmeltiermuskelproben



Abbildung 39: NDL-PCB Gehalte in Murmeltierleberproben

Kongenerenmuster

Auffällig sind die Unterschiede im Kongenerenmuster bei den NDL-PCB zwischen Gämsen und Murmeltieren (Abbildung 40). In den Gämsenproben überwiegen wie in den meisten Lebensmittelproben die Gehalte an höherchlorierten PCB (PCB 138, PCB 153), während in den Murmeltierproben die niedrigchlorierten PCB (PCB 28, PCB 52) die höheren Konzentrationen aufweisen. Dieser Unterschied ist in den Leberproben deutlicher sichtbar als in den Muskelproben, da in den Muskelproben der Gämsen die Schwankungen größer sind als in den Leberproben, was vermutlich an den stärker schwankenden Fettgehalten in den Muskelproben liegt.


Abbildung 40: Vergleich der Kongenerenmuster der NDL-PCB in österreichischen Leberproben.

3.1.8.3 Füchse

In Deutschland wurden sechs Füchse erlegt und die Muskel- und Leberproben der Tiere auf PCDD/F und PCB untersucht. Die beiden nachfolgenden Aufstellungen in Tabelle 24 und Tabelle 25 enthalten die Ergebnisse dargestellt als Mittelwert ± Standardabweichung für die Muskel- und Leberproben in pg TEQ/g Fett und in Tabelle 26 sind die Ergebnisse der Leberproben zusätzlich in pg TEQ/g FG angegeben. Die zusätzliche Angabe in pg TEQ/g FG dient zur besseren Vergleichbarkeit mit den EU-Lebensmittelgrenzwerten. In Abbildung 41 sind die Ergebnisse getrennt für PCDD/F und PCB für die untersuchten Muskelproben der einzelnen Füchse in pg TEQ/g Fett dargestellt. Die Abbildung 42 zeigt die Ergebnisse der Leberproben der Füchse in pg TEQ/g FG. Die NDL-PCB Gehalte der Fuchsproben sind in Abbildung 43 für Muskelproben in ng/g Fett und in Abbildung 44 für Leberproben in ng/g FG dargestellt.

Tabelle 24: Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g Fett in Muskeln von Füchsen angegeben als Mittelwert ± Standardabweichung. (Quelle: Umweltbundesamt)

Tierart	PCDD/F	DL-PCB	PCDD/F-DL-PCB	NDL-PCB
	[pg TEQ/g Fett]	[pg TEQ/g Fett]	[pg TEQ/g Fett]	[ng/g Fett]
Füchse DE	0,032 ± 0,041	0,91 ± 0,31	$0,95 \pm 0,34$	27 ± 16

Tabelle 25: Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g Fett in Leber von Füchsen angegeben als Mittelwert ± Standardabweichung. (Quelle: Umweltbundesamt)

Tierart	PCDD/F	DL-PCB	PCDD/F-DL-PCB	NDL-PCB
	[pg TEQ/g Fett]	[pg TEQ/g Fett]	[pg TEQ/g Fett]	[ng/g Fett]
Füchse DE	18 ± 3,4	11 ± 3,2	29 ± 5,7	51 ± 43

Tabelle 26: Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g FG in Leber von
Füchsen angegeben als Mittelwert ± Standardabweichung.
(Quelle: Umweltbundesamt)

Tierart	PCDD/F	DL-PCB	PCDD/F-DL-PCB	NDL-PCB
	[pg TEQ/g FG]	[pg TEQ/g FG]	[pg TEQ/g FG]	[ng/g FG]
Füchse DE	$1,22 \pm 0,30$	0,74 ± 0,18	$1,96 \pm 0,42$	3,12 ± 2,11

Die Fuchsproben sind einerseits wegen der größeren Unterschiede in den Gehalten zwischen Muskel- und Leberproben auffällig, andererseits wegen der hohen NDL-PCB Gehalte in beiden Probenarten. Weiterhin unterscheiden sich die Fuchsproben im Verhältnis der Gehalte an PCDD/F und PCB von den Gämsenund Murmeltierproben. Während in den Muskelproben das TEQ fast ausschließlich von den DL-PCB dominiert wird, überwiegt in den Leberproben der Gehalt an PCDD/F.







Abbildung 42: PCDD/F und DL-PCB Gehalte in deutschen Fuchsleberproben.





Die Gehalte in Muskelproben der Füchse sind bis auf die NDL-PCB niedriger als in den Muskelproben der Gämsen. Die Gehalte in den Leberproben der Füchse liegen über den Gehalten in den Gämsenlebern, aber niedriger als die Gehalte in den polnischen Wildtieren.

Die NDL-PCB Gehalte sind sowohl in den Muskel- als auch in den Leberproben auffällig hoch. Auch unterscheidet sich das Kongenerenmuster. Während in den Murmeltieren die niedrigchlorierten PCB überwiegen und in den Fischen, Gämsen und Vögel die PCB 138 und PCB 153, dominieren in den Füchsen die PCB 153 und PCB 180 das Kongenerenmuster. Diese Substanzklasse scheint sich im Fuchs stärker anzureichern als in den anderen untersuchten Säugetierarten.

3.1.8.4 Wildvogeleier

Es wurden Steinadlereier aus zwei Nestern in Deutschland und aus einem Nest in Südtirol beprobt. In den insgesamt drei Eiern wurden PCDD/F und PCB analysiert.

Die nachfolgende Tabelle 27 enthält die Ergebnisse der Steinadlereier, dargestellt als Mittelwert ± Standardabweichung in pg TEQ/g Fett. In Abbildung 45 sind die Ergebnisse für die untersuchten Eiproben aus den einzelnen Nestern getrennt nach PCDD/F und DL-PCB in pg TEQ/g Fett und in Abbildung 46 die Ergebnisse der NDL-PCB in ng/g Fett dargestellt.

Tabelle 27: Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g Fett in Steinadlereiernangegeben als Mittelwert ± Standardabweichung.

(Quelle: Umweltbundesamt)

	PCDD/F	DL-PCB	PCDD/F-DL-PCB	NDL-PCB
	[pg TEQ/g Fett]	[pg TEQ/g Fett]	[pg TEQ/g Fett]	[ng/g Fett]
Steinadlereier	8 ± 1,2	42 ± 7,2	$50 \pm 6,0$	1477 ± 726

In den Steinadlereiern wurden ebenfalls hohe Konzentrationen an PCDD/F und PCB, vor allem NDL-PCB, gefunden. Auffallend ist auch hier, dass wie auch schon in den Füchsen die beiden PCB 153 und PCB 180 das Kongenerenmuster der NDL-PCB dominieren, was möglicherweise charakteristisch für die terrestrische Nahrungskette sein könnte.

Wie schon bei den Haubentauchereiern und Seeadlereiern werden die TEF Faktoren für Vögel für die Berechnung eines vogelspezifischen TEQ verwendet. Die so berechneten vogelspezifischen TEQ Konzentrationen sind in Tabelle 28 angegeben. Die Toxizität der gefundenen Kongenerenprofile ist auf Basis des TEF Modells 1998 für die Steinadler bei den PCDD/F um einen Faktor 1,5 bis 1,7 höher als für Säugetiere, bei den DL-PCB um 4 bis 35 % niedriger. Somit ist das PCDD/F zu DL-PCB Verhältnis bei den Steinadlern ähnlich dem der Haubentaucher und verschieden zu den Seeadlern, was so nicht erwartet wurde.

Tabelle 28: Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ (WHO1998 Vögel)/g Fett in Steinadlereiern (spezifischer TEQ für Vögel) angegeben als Mittelwert ± Standardabweichung. (Quelle: Umweltbundesamt)

	PCDD/F [pg TEQ/g Fett]	DL-PCB [pg TEQ/g Fett]	PCDD/F-DL-PCB [pg TEQ/g Fett]	NDL-PCB [ng/g Fett]
Steinadlereier	16 ± 2,2	47 ± 6,8	$63 \pm 4,8$	1477 ± 726



Abbildung 46: NDL-PCB Gehalte in deutschen und italienischen Steinadlereiern.



Die PCDD/F und PCB Konzentrationen sind auch am Ende der terrestrischen Nahrungskette hoch, wenn auch niedriger als in den Haubentauchern und Seeadlern. Aufgrund der geringen Probenanzahl kann eine verallgemeinerte Aussage nicht getroffen werden. Dafür wären weitere Untersuchungen notwendig und wünschenswert.

3.1.9 Diskussion

Die Ergebnisse zu den PCDD/F-Luftkonzentrationen und -Depositionsraten zeigen durchschnittliche Werte in den letzten Messperioden bis 2019. Im Unterschied dazu waren die PCB-Luftkonzentrationen am Hohen Sonnblick in den letzten Perioden vergleichsweise hoch, sodass mittlerweile am Hohen Sonnblick höhere PCB-Luftkonzentrationen als auf der Zugspitze gemessen werden. Die PCB-Luftkonzentrationen und -Depositionen der Periode 10/2017 bis 04/2018 am Hohen Sonnblick sind bezogen auf Toxizitätsäquivalente die höchsten Gehalte, die in der 13-jährigen Messperiode an diesem Standort gemessen wurden. Die Ursachen dafür sind nicht bekannt.

Signifikante Trends einer Abnahme für die PCDD/F-Luftkonzentrationen an beiden Standorten Hoher Sonnblick und Zugspitze und für die PCDD/F-Deposition am Standort Zugspitze wurden festgestellt. Die vergleichsweise höheren PCB-Luftkonzentrationen in den letzten Perioden am Hohen Sonnblick führen dazu, dass an diesem Standort mittlerweile ein signifikanter Trend einer Zunahme der PCB-Luftkonzentration auftritt.

Standortsunterschiede zwischen Hohem Sonnblick und Zugspitze bestehen in der Weise, dass der Hohe Sonnblick höhere PCDD/F-Depositionsraten aufweist als die Zugspitze.

Die PCDD/F- und PCB-Luftkonzentrationen an den drei untersuchten Alpengipfeln sind um ein bis zwei Größenordnungen geringer als in emittentennahen Gebieten und entsprechen jenen aus anderen entlegenen Regionen (z. B. arktischen Gebieten). Im Unterschied zu den Luftkonzentrationen werden bei den PCDD/F- und PCB-Depositionsraten an den drei Alpengipfeln jedoch Konzentrationen in ähnlicher Größenordnung wie an quellnahen Standorten gemessen. Die Schadstoffdeposition gilt als Indikator für den Eintrag von Schadstoffen in die Landschaft (Pflanzen, Boden) sowie für die Belastung der Wildtiere und ermöglicht Aussagen über die Anreicherung in der Nahrungskette. Somit sind die Messergebnisse für die Depositionen der PCDD/F und PCB ein Beleg für die Belastung entlegener alpiner Standorte mit diesen Schadstoffen. Die Unterschiede in der Indikation zwischen den Luftkonzentrationen und der Deposition dieser Schadstoffe zeigen auch deutlich, dass die Einbeziehung der Deposition für die Beurteilung des Schadstoffeintrags in die Landschaft eine sinnvolle Ergänzung zur Bewertung anhand der Luftkonzentration darstellt. Die Wirksamkeitsüberprüfung im Rahmen der UN Stockholm-Konvention zu persistenten organischen Verbindungen sieht aber derzeit nur die Messung der Luftkonzentrationen vor.

Durch die stetige Abnahme der PCDD/F-TEQ-Konzentrationen und die stagnierenden beziehungsweise zunehmenden PCB-TEQ-Trends, ist die Toxizitätsbelastung der Luft durch PCB mittlerweile vergleichbar mit jener durch der von PCDD/F. Bei der Deposition ist jedoch die Toxizitätsbelastung durch PCDD/F etwa eine Größenordnung höher als bei den PCB.

In den Murmeltieren sind die PCDD/F- und PCB-Gehalte niedrig, aber dennoch von Relevanz, da die Schadstoffe bereits in geringen Mengen ein Gesundheitsrisiko darstellen können (vgl. EFSA 2018). In den Gämsen ist die Belastung höher und überschreitet in einigen Proben den Lebensmittelgrenzwert für Fleisch von Rindern und Schafen und für Leber von an Land lebenden Tieren.

Von den untersuchten sieben Fischen zeigen im Vergleich zu den UQN Werten sechs Fische unauffällige Gehalte, ein Fisch weist Gehalte auf, die die UQN für die Nahrungskette überschreiten. Ob es sich hierbei um einen Ausreißer handelt oder ein gewisser Anteil der Fischpopulation höhere Konzentrationen aufweist, lässt sich aufgrund der geringen Probenzahl nicht sagen. Am Ende der aquatischen und der terrestrischen Nahrungskette wurden durchwegs hohe bis sehr hohe Gehalte in den Tieren gefunden, und dies obwohl die Tiere aus ländlichen und alpinen Gegenden stammen. Bei den fischfressenden Räubern sind die Konzentrationen am höchsten. Aufgrund der Tatsache, dass die Proben aus einem regional sehr begrenzten Gebiet stammen, müssen die Ergebnisse vorsichtig interpretiert werden.

Im Projekt konnten erstmals für den alpinen Bereich Daten erhoben werden, die auf eine mögliche Anreicherung von PCDD/F und PCB über die Nahrungskette hindeuten.

3.2 Organochlorpestizide

Organochlorpestizide (OCP) sind gekennzeichnet durch ihre Langlebigkeit und ihre Fähigkeit zur Anreicherung in Organismen (Bioakkumulation und/oder Biomagnifikation). Diese Eigenschaften in Verbindung mit ihren unterschiedlichen chronisch toxischen Wirkungen haben dazu geführt, dass sie auf globaler Ebene 2004 verboten wurden. Ihre jahrzehntelange Anwendung, Produktion und teilweise weiterhin unbeabsichtigte Entstehung führen dazu, dass diese Stoffe nach wie vor in den verschiedenen Umweltkompartimenten nachweisbar sind.

Wie bereits in den Vorgängerprojekten MONARPOP und EMPOP wurden an der UFS auf der Zugspitze und am SBO am Hohen Sonnblick die Immission und Deposition folgender OCP bestimmt:

- Hexachlorcyclohexan (HCH)-Isomere (α, β, γ, δ, ε)
- Hexachlorbenzol (HCB)
- Pentachlorbenzol (PeCB)
- 2,3,4,5,6-Pentachloranisol (PCA)
- Octachlorstyrol (OCS),
- cis-, trans- und oxy-Chlordan (CHL)
- Heptachlor (HC)
- cis-Heptachlorepoxid
- Endosulfan I und II
- Aldrin
- Dieldrin
- Endrin
- Mirex
- DDX (Summe aus Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT), Dichlordiphenyldichlorethen (DDE) und Dichlordiphenyldichlorethan (DDD)

Neu hinzugenommen wurden:

- Hexachlorbutadien (HCBD, seit 2014)
- trans-Heptachlorepoxid (2010 bis 2015)
- Endosulfansulfat (seit 2011)
- Pentachlorbenzol (PeCB, seit 2010)

Diese neuen Zielsubstanzen wurden anhand der aktuellen Fachliteratur als relevant für das Monitoring eingestuft und in die Untersuchungen aufgenommen. So kommen HCBD und PeCB oft im Zusammenhang mit HCB vor, welches in hohen Konzentrationen bereits an der UFS und dem SBO gemessen wurde. 2015 wurden die Messungen für Methoxychlor, trans-Heptachlorepoxid und Aldrin aufgrund sehr geringer Konzentrationen eingestellt.

Detaillierte Beschreibungen zu den Methoden der Immissions- und Depositionserfassung sind unter Kapitel 2.1 und 2.2 zu finden.

3.2.1 Deposition

Eine signifikante Abnahme der Deposition an der UFS auf der Zugspitze und am SBO am Hohen Sonnblick ist zu beobachten für: α -Hexachlorcyclohexan (HCH), β -HCH, δ -HCH, Octachlorstyrol (OCS), o,p'-Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT), o,p'-Dichlordiphenyldichlorethan (DDD), p,p-Dichlordiphenyldichlorethen (DDE), trans-Chlordan, cis- und trans-Heptachlorepoxid, Dieldrin, Endrin, Endosulfan I, Endosulfan II, Endosulfansulfat. Die gemessenen Depositionen über den gesamten Messzeitraum sind im Vergleich zu den ermittelten Depositionen der letzten fünf Jahre in Abbildung 102, Tabelle 60 und Tabelle 61 im Anhang zusammengestellt. Exemplarisch sind in Abbildung 47 die Messreihen und eine Boxplot-Grafik für Endosulfan I gezeigt. Die Abnahmen zeigen die Wirksamkeit von Regulierungsmaßnahmen wie der UN Stockholm-Verordnung.



Abbildung 47: Deposition von Endosulfan I am Hohen Sonnblick und an der Zugspitze. Die Abnahme der Deposition von 2012 bis 2017 ist an beiden Stationen signifikant. Die gestrichelte Linie zeigt die Trendgerade.

Abk.: UFS/SBO: Daten der vollen Zeitreihe; UFS/SBOref: aktuelle Werte über die zuletzt gemessenen fünf Jahre als Referenz; R²: Bestimmtheitsmaß, * = signifikant

Im Gegensatz zu den Abnahmen der meisten OCP wird für oxy-Chlordan eine signifikante Zunahme der Deposition an beiden Messstationen festgestellt. Ebenfalls eine signifikante Zunahme wurde für Mirex an der Station SBO nachgewiesen. Die Depositionsraten sind in Tabelle 29 zusammengefasst und im Anhang (Abbildung 103 bis Abbildung 106) dargestellt. Die Zeitreihe für oxy-Chlordan weist durch je drei Messwerte an SBO und UFS, die bis zu 12-fach über dem langjährigen Mittel liegen, darauf hin, dass in den letzten Jahren (zwischen 2015 und 2017) ein Emissionsereignis stattgefunden hat.

Tabelle 29: Organochlorpestizide für die eine signifikante Zunahme der
Depositionsmengen im Vergleich zu den Vorjahren gemessen wurden:
Oxychlordan und Mirex. Referenzperiode: 2012–2017.
(Quelle: Helmholtz Zentrum München)

Gemessene Substanz	Median der Referenz- periode	Minimum der Referenz- periode	Maximum der Referenz- periode	Referenz- periode
		[pg/m²/d]		
oxy-Chlordan (USF)	27,4	4,89	294	2011–2016
oxy-Chlordan (SBO)	23,3	5,50	375	2012–2017
Mirex (SBO)	7,71	3,27	11,9	2012–2016

Die höchste Depositionsrate wurde für γ -HCH (Lindan) mit 2.367 pg/m²/Tag (UFS, Median der Referenzperiode 2012–2017) und 9.330 pg/m²/Tag (SBO, Median der Referenzperiode 2012–2017) gemessen. Da in unmittelbarer Nähe zur Messstation am Hohen Sonnblick eine direkte Lindanquelle besteht (Nutzung von Holzschutzmitteln in der Vergangenheit), werden die Daten von γ -HCH am SBO nicht weiter diskutiert. Für die Zugspitze wird nach γ -HCH, die höchste Depositionsrate für Dieldrin und α -HCH gemessen. Am Hohen Sonnblick sind Depositionsraten für Dieldrin und Endosulfan I nach γ -HCH am höchsten (siehe Tabelle 30).

Tabelle 30: Aufgelistet sind in der Tabelle die höchsten Medianwerte der letzten fünf Jahre für die Depositionen an der Zugspitze (UFS) und am Hohen Sonnblick (SBO). Die Werte sind gerundet. (Quelle: Helmholtz Zentrum München)

Median der Referenzperiode (2012–2017) [pg/m²/d]				
	UFS		SBO	
ү-НСН	2367*	γ-HCH	9330	
Dieldrin	900,2*	Dieldrin	864,5*	
α-HCH	672,4*	Endosulfan I	618,9*	

Für Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) ist an der UFS eine signifikante Abnahme der Deposition zu beobachten. Am SBO ist die Abnahme der Deposition nicht statistisch signifikant, aber insgesamt um die Hälfte geringer (siehe Abbildung 48, Tabelle 62 und Abbildung 107 im Anhang).



Abbildung 48: Die Balken zeigen die Mediane der Depositionswerte von Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und seinen Metaboliten Dichlordiphenydichlorethan (DDD) und Dichlordiphenyldichlorethen (DDE) an den Messstellen Umweltstation Schneefernerhaus (UFS) und Sonnblick Observatorium (SBO). Die Werte beziehen sich auf den Zeitraum 2012 bis 2017.

Dargestellt sind in den angezeigten schwarzen Linien die Maximal und Minimalwerte. * Gibt an, ob die Werte signifikant geringer sind als die Werte von 2005 bis 2017.

3.2.2 Immission

Eine signifikante Abnahme an den Beobachtungsstationen UFS und SBO ist für folgende Stoffe über den Beprobungszeitraum nachgewiesen: α -Hexachlorcyclohexan (HCH), Endosulfan I, 4,4-Dichlordiphenyldichlorethen (p,p'-DDE), cis-Heptachlorepoxid, 4,4-Dichlordiphenyltrichlorethan (p,p'-DDT), o,p'-DDT, cisund trans-Chlordan, Endosulfan II und o,p'-DDE. Es kann somit auch an den Immissionswerten größtenteils die Wirksamkeit der POP-Regulation belegt werden. Für die Immissionen von Octachlorstyrol wurde allerdings eine signifikante Zunahme am Standort Zugspitze festgestellt (siehe Tabelle 31 und Abbildung 49).

Tabelle 31: Immissionswerte für Octachlorstyrol an der Zugspitze (UFS) und am Hohen
Sonnblick (SBO). Referenzperiode: 2012–2017. Erste Messung: 2006.
(Quelle: Helmholtz Zentrum München)

Substanz	Median der Referenzperiode	Minimum der Referenzperiode	Maximum der Referenzperiode
		[pg/Nm³]	
Octachlorstyrol (UFS) (*)	0,795	0,447	1,23
Octachlorstyrol (SBO) (n. s.)	0,806	0,504	1,54

*: signifikante Zunahme der Konzentrationen.

n. s.: nicht signifikante Zunahme der Konzentrationen.

Abbildung 49: Immission von Octachlorstyrol am Hohen Sonnblick (SBO) und an der Zugspitze (UFS). Die Zunahme der Immission im Zeitraum von 2012 bis 2017 ist nur an der UFS signifikant.



Die höchsten gemessenen Immissionswerte wurden an der Zugspitze festgestellt für Hexachlorbutadien, Hexachlorbenzol und Pentachlorbenzol. Ein signifikanter Trend kann nicht ausgemacht werden, da die Werte stark schwanken (Abbildung 108 bis Abbildung 111). Die höchsten Immissionen am Hohen Sonnblick sind ähnlich (Tabelle 32).

Tabelle 32: Aufgelistet sind in der Tabelle die Medianwerte > 10 pg/Nm³ der letzten fünf Jahre für die Immission an der Zugspitze (UFS) und am Hohen Sonnblick (SBO). In Klammern steht der Zeitraum der Referenzmessungen. (Quelle: Helmholtz Zentrum München)

Median der Referenzperiode					
UFS		SBO			
	[pg/Nm³]				
Hexachlorbutadien (2014–2017)	1178*	Hexachlorbutadien (2014–2017)	803,9		
Hexachlorbenzol (2012–2017)	93,92	Hexachlorbenzol (2012–2017)	93,93		
Pentachlorbenzol (2012–2017)	37,33	Pentachlorbenzol (2012–2017)	36,05		
		γ-Hexachlorcyclohexan [#] (2012–2017)	135,0		

[#]In unmittelbarer Nähe zu der Messstation befindet sich eine direkte Lindanquelle, weshalb die Werte nicht weiter ausgewertet werden.

*: Signifikante Abnahme der Immissionen (p < 0,05). Die Werte sind gerundet.

Die Werte für Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und seine Metabolite Dichlordiphenyldichlorethan (DDD) und Dichlordiphenyldichlorethen (DDE) zeigen größtenteils eine signifikante Abnahme (ausgenommen DDD, das in sehr gehringen Konzentrationen gemessen wurde). Im Unterschied zu den Depositionswerten (Abbildung 48) wurden bei den Immissionswerten (Abbildung 50 und Tabelle 63 bis Tabelle 65 im Anhang) für DDE höhere Konzentrationen gemessen als für DDT, was durch die unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften zu erklären ist (DDE ist wichtigstes Abbauprodukt von DDT und beständiger). Die Konzentrationen für DDT und DDE sind an der Zugspitze ungefähr doppelt so hoch wie am Hohen Sonnblick. Bei DDD ist dieser Effekt nicht zu beobachten.



Abbildung 50: Die Balken zeigen die Mediane der Immissionswerte von Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und seinen Metaboliten Dichlordiphenydichlorethan (DDD) und Dichlordiphenyldichlorethen (DDE) an den Messstellen Umweltstation Schneefernerhaus (UFS) und Sonnblick Observatorium (SBO). Die Werte beziehen sich auf den Zeitraum 2012 bis 2017.

Dargestellt sind in den angezeigten schwarzen Linien die Maximal und Minimalwerte.

* gibt an, ob die Werte signifikant geringer sind als die Werte von 2005 bis 2017.

3.2.3 Diskussion

Insgesamt zeigt sich eine Abnahme in der Deposition und Immission der gemessenen Substanzen. Dies bestätigt die Wirksamkeit der Chemikalienregulierung durch die POP-Konvention und ihrer europäischen und nationalen Umsetzung.

Ausnahmen zeigen sich an beiden Stationen durch die auffällige Zunahme an Depositionswerten von oxy-Chlordan. An der Station SBO ist darüber hinaus eine signifikante Zunahme der Depositionen von Mirex festgestellt worden, diese liegt allerdings in einem niedrigen Wertebereich (20,3 pg/m²/Tag über den Zeitraum Oktober 2016 bis Februar 2017). Die Verläufe der Jahresmittel der Depositionswerte sind in Abbildung 51 dargestellt. Für die Immissionswerte ist nur für Octachlorstyrol eine signifikante Zunahme festzustellen.

Die höchsten Depositionswerte wurden für γ -HCH, Dieldrin und α -HCH an der UFS gemessen. Am SBO führten die Substanzen γ -HCH, Dieldrin und Endosulfan I die Spitze an. Bis auf γ -HCH zeigen alle Depositionsraten der genannten Subtanzen eine signifikante Abnahme im Vergleich zu den vorherigen Jahren.

Die höchsten Konzentrationen in der Luft wurden für HCBD, HCB und PeCB an der UFS und für HCBD, (γ -HCH¹⁹), HCB und PeCB am SBO gemessen (Tabelle 63 und Tabelle 64).

Interpretation zu den Immissions- und Depositionsdaten

Oxy-Chlordan und Octachlorstyrol

Sowohl Mirex als auch Chlordan gehören zu den ersten zwölf Substanzen, die von der UN Stockholm Konvention 2004 zum globalen Verbot zur Herstellung, Verkauf und Anwendung gelistet wurden. Theoretisch müsste also auch die Deposition dieser beiden Substanzen abnehmen. Es wurde aber in den letzten fünf Jahren eine signifikante Zunahme der Deposition für oxy-Chlordan am Standort UFS und für Mirex am SBO festgestellt (Abbildung 51). Oxy-Chlordan ist der Hauptmetabolit von trans- und cis-Chlordan in Tieren (SCHWEMMER et al. 1970). Als Haupteintragsquelle für oxy-Chlordan wird in der Literatur die Evaporation als Abbauprodukt von cis- und trans-Chlordan aus belasteten Böden genannt (SHEN et al. 2009). Der Effekt einer Zunahme der Deposition ist bei trans- und cis-Chlordan jedoch nicht zu beobachten. Die entsprechenden Messwerterhöhungen für oxy-Chlordan wurden am SBO das erste Mal in der Messperiode Oktober 2016 bis Februar 2017 (375 pg/m²/Tag) gemessen und für die UFS in der Messperiode Mai bis August 2016 (294 pg/m³/Tag). Die Daten der um bis zu 12-fach erhöhten Messwerte überschneiden sich zeitlich mit der Sanierung einer Fläche bei Dielsdorf in der Schweiz, an deren Standort früher mit Chlordan gearbeitet wurde (STRAUMANN 2005)²⁰.



Abbildung 51: Die Depositionswerte für oxy-Chlordan und Mirex zeigen einen signifikanten Anstieg. Mirex wurde nur am SBO bestimmt. Dargestellt sind die Jahresmittelwerte, sofern mehrere Messwerte für ein Jahr vorhanden sind.

¹⁹ Die HCH-Werte, die am SBO gemessen werden, müssen von der Auswertung ausgeschlossen werden, da sich in direkter N\u00e4he zu dem Messger\u00e4t eine HCH-Quelle befindet.

²⁰ https://eberhard.ch/referenzen/inhalt/welti-furrerdielsdorf/?cHash=1b19756dcd1b18bc7bb87db8342e172e&L=0

Ebenso wie für oxy-Chlordan in Bezug auf die Depositionswerte, wurde für Octachlorstyrol bei den Luftkonzentrationen eine signifikante Zunahme festgestellt. Insgesamt sind die Immissionswerte für Octachlorstyrol an beiden Standorten relativ niedrig mit Medianwerten von 0,795 pg/Nm³ (UFS) und 0,806 pg/Nm³ (SBO) bezogen auf die Referenzperiode 2012–2017. Dennoch ist es wichtig herauszufinden, was zu einer Steigerung des Eintrags geführt hat und wie sich der Trend weiterentwickeln wird.

Octachlorstyrol ist nicht in den Anhängen der Stockholm Konvention gelistet, oder zur Aufnahme vorgeschlagen worden. Es besitzt allerdings die charakteristischen Eigenschaften eines POP. Es kann als ungenutztes Nebenprodukt bei Prozessen entstehen, bei denen unter hohen Temperaturen Kohlenstoff und Chlor miteinander reagieren. Dies wurde unter anderem für die elektrolytische Herstellung von Magnesium aus Magnesiumchlorid mit Graphitelektroden nachgewiesen (LUNDE & BAUMANN-OFSTAD 1976). Ebenso wurde es als Nebenprodukt bei der Entgasung von Aluminium mit Hexachlorethan detektiert (VOGELSANG et al. 1986). Als weitere Quelle werden die unbeabsichtigte Entstehung bei der Herstellung von Chlorgas und von chlorierten Lösungsmitteln sowie bei der Verbrennung von chlorierten Stoffen wie Polyvinylchlorid genannt (Umweltprobenbank des Bundes²¹).

Für Deutschland zeigt ein Monitoring von Octachlorstyrol in Fischen, dass seit 1993 eine Abnahme der Konzentration zu verzeichnen ist (Umweltprobenbank des Bundes).²² Dass die Immission entgegen dieses Trends nun wieder ansteigt, könnte unter anderem auf eine defekte Filteranlage, eine freigelegte Altlast, eine inkorrekte Entsorgung oder den Eintrag über Ferntransport hinweisen.

Hexachlorcyclohexan (HCH)

Die HCH-Isomere α , β und γ wurden 2010 von der Stockholm Konvention in den Anhang A aufgenommen und sind damit in ihrer Produktion und Verwendung verboten (UMWELTBUNDESAMT 2017b). Allerdings bestanden weiterhin bestimmte Ausnahmen in der Anwendung als humanmedizinisches Mittel gegen Kopfläuse und Krätze, welche 2019 aus der Stockholm Konvention gestrichen wurden. In Deutschland und Österreich wurde Lindan (bestehend aus über 90 % γ-HCH) 2000 als Pestizid und 2008 als Biozid verboten. Die Werte, die für die HCH Isomere am SBO erfasst werden, können nicht ausgewertet werden, da sie durch eine HCH-Quelle in unmittelbarer Nähe zum Messgerät beeinträchtigt werden. An der UFS stellt y-HCH die Substanz mit dem höchsten Depositionswert (bezogen auf den Median der Referenzperiode 2012 bis 2017) dar, gefolgt von Dieldrin und α-HCH. Die hohen Werte sind höchstwahrscheinlich nach wie vor durch die Altlasten der früher sehr hohen Produktion und Verwendung von y-HCH zu erklären (VIJGEN et al. 2019). Die Werte für die HCH Isomere (α -, β -, δ -, und ϵ -HCH) sind entsprechend niedriger und spiegeln in ihren Depositionsmengen die Verhältnisse im technischen HCH wider. Technisches HCH besteht zu 55-80 % aus α-, zu 5–14 % aus β-, zu 8–15 % aus δ- und zu 3–5 % aus ε-HCH (VIJGEN et al.

 ²¹ <u>https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/analytes/10057</u>. Stand 15. April 2020
 ²² Ebd.

2019). Somit entstanden bei der Lindan-Produktion auf 1 t Lindan zwangsläufig 8–12 t unbrauchbare HCH-Isomere (nur das γ-Isomer hat eine insektizide Wirkung). Technisches HCH wurde in der Bundesrepublik Deutschland bereits 1981, in Österreich über zehn Jahre später in seiner Anwendung verboten²³ und damit die Verwendung des isolierten γ-Isomers (Lindan) gefördert. Die noch heute nachgewiesenen Immissionen und Depositionen der übrigen Isomere (mit besonders hohen Werten für das α-Isomer) stammen höchstwahrscheinlich aus nicht korrekt entsorgtem Abfall aus der Produktion von Lindan. Die Problematik von nicht korrekt entsorgtem HCH-haltigem Abfall besteht weltweit (WEBER et al. 2008, VIJGEN et al. 2011, NAVARRO et al. 2019, VIJGEN et al. 2019). Aus den erfassten Altlasten (in Deutschland 373.000 t HCH; Stand: 2010)²⁴ entweichen kontinuierlich Substanzen, die in die unterschiedlichen Umweltkompartimente übergehen und entsprechend in der Luft messbar werden. Insgesamt zeigt sich jedoch, dass die Verbote durch die Stockholm-Konvention zu einer Abnahme der HCH Depositionen und Immissionen führen.

Hexachlorbutadien (HCBD)

HCBD wurde 2015 auf den Anhang A (für die Kontrolle der beabsichtigten Produktion) und 2017 auf den Anhang C (zur Kontrolle der unbeabsichtigten Entstehung) der Stockholm Konvention aufgenommen²⁵. Am häufigsten wurde es als Lösungsmittel für andere chlorhaltige Verbindungen verwendet. Außerdem fällt es als Nebenprodukt bei der Herstellung von chlorierten Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Tetrachlorethen, Trichlorethen und Tetrachlorkohlenstoff an sowie bei der Herstellung von Magnesium und bei Verbrennungsprozessen (UNEP et al. 2013). Als Hauptemissionsquelle für HCBD auf globaler Ebene wurde die unbeabsichtigte Entstehung bei industriellen Prozessen und bei Abfallbehandlungen identifiziert (ZHANG et al. 2019). Darunter fällt die Verflüchtigung aus unzureichend gesicherten Halden und Deponien, aber auch bei diversen Verbrennungsprozessen.

Bei einer Untersuchung von ehemaligen Standorten in Japan und Deutschland, an denen Choralkali beziehungsweise Soda mittels Leblanc Prozess hergestellt wurde, wurden auch noch 50–100 Jahre nach der Standortschließung die ungewollten Nebenprodukte HCB, HCBD und PeCB in der Erde gefunden (TAKASUGA et al. 2020). Durch den Dampfdruck von HCBD (20 Pa bei 20 °C²⁶) ist es sehr wahrscheinlich, dass bereits große Mengen aus dem Boden in die Luft übergegangen sind und dies auch weiterhin tun werden. HCB, HCBD und PeCB werden oft zusammen detektiert und scheinen denselben Prozessen zu entspringen, wie zum Beispiel bei der Herstellung chlorhaltiger Lösungsmittel (ZHANG et al. 2015). HCBD wird ebenfalls in der Arktis gemessen, mit regelmäßigen Jahresmaxima von 21 pg/m³ bezogen auf die Jahre 2002 bis 2012 (BALMER et al. 2019). Die gemessenen HCBD Konzentrationen an der Zugspitze und am Hohen Sonnblick (Median von 1178 pg HCBD/Nm³ an der Zugspitze, 804 pg/m³ am Hohen Sonnblick über den Zeitraum 2014–2017) liegen deutlich über den Werten, die in der

²³ https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:31979L0117&from=EN

²⁴ http://www.ihpa.info/actions/hch/map/

²⁵ http://www.POP.int/TheConvention/ThePOP/TheNewPOP/tabid/2511/Default.aspx

²⁶ http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=0896

Arktis gemessen wurden, aber auch unter den Immissionen in Nähe von konkreten Punktquellen. In der Angrenzung einer Chloralkali-Anlage in Spanien wurden durchschnittliche Werte von 0,21 μ g/m³ gemessen (VAN DROOGE et al. 2018). An Randgebieten von Shanghai (China) mit Punktquellen für die Emission von HCBD wurden geometrische Mittelwerte von 8700 μ g HBCD/m³ gemessen (CHENG et al. 2019). Demnach kommen für die gemessenen Immissionswerte in den Alpen zum einen der Eintrag über Ferntransport aus Fernost in Frage und zum anderen europäische Altlasten, die nach wie vor kontinuierlich zum Eintrag in die Luft beitragen.

Hexachlorbenzol (HCB)

HCB wurde ursprünglich als Fungizid genutzt, dessen Verwendung 1981 in der Bundesrepublik Deutschland und 1992 in Österreich verboten wurde.²⁷ Es entsteht darüber hinaus unter anderem als Nebenprodukt bei der Produktion von Agro- und Industriechemikalien (z. B. chlorhaltigen Lösemitteln) und als ungewolltes Nebenprodukt bei Verbrennungsprozessen (BAILEY 2001, BARBER et al. 2005). Da HCB in zahlreichen OCP als Verunreinigung enthalten war, wurde es zusammen mit anderen OCP über Jahre emittiert. HCB wurde außerdem in mehreren berichteten Fällen durch die Verbrennung von Abfällen (VAN-BIRGELEN 1998, BREIVIK et al. 2004) oder durch Re-emission aus kontaminierten Böden (POKHREL et al. 2018, CHAKRABORTY et al. 2015) in die Umwelt entlassen. In Österreich ist die Emission von HCB im Zeitraum 1990 bis 2018 um 58 % und im Vergleich 2018 mit 2017 um 9,6 % zurückgegangen; ein signifikanter Anstieg in den Jahren 2012, 2013 und 2014 war durch unbeabsichtigte Freisetzung von HCB in einem österreichischen Zementwerk zurückzuführen. Als Hauptursache für die Emissionen an HCB in Österreich sind Kleinfeuerungen zu identifizieren, gefolgt von Emissionen aus der Eisen- und Stahlindustrie (UMWELTBUNDESAMT 2020).

93,9 pg HCB/m³ wurden als Immission an der Zugspitze und am Hohen Sonnblick (Median des Zeitraumes 2012 bis 2017) bestimmt. Diese Konzentration ähnelt dem Wert, der für HCB als Hintergrundkonzentration in Ost-China berichtet wird: 14–522 pg/m³ (2012–2015). Für die Immissionswerte in Ost-China wird vermutet, dass über 90 % des gemessenen HCBs aus Verbrennungsprozessen und thermischen Industrieprozessen stammt (MAO et al. 2020). Dies könnte auch auf die gemessenen Konzentrationen in den Alpen zutreffen.

Für HCB wurden in Europa in der jüngeren Vergangenheit zwei Fälle publik, die die Einträge zumindest beispielhaft erklären können: Bei der unsachgemäßen Verbrennung von HCB-haltigem Blaukalk in einem Kärntner Zementwerk (Österreich, 2014; UMWELTBUNDESAMT 2018b) wurde HCB in die Luft freigesetzt, das sich schließlich über Deposition auf Gras, welches als Futter für Weidetiere diente, in tierischen Lebensmitteln (z. B. im Fleisch, Milch, Butter, Eier) wiederfand. Die Grenzwerte für Lebensmittel wurden überschritten, wodurch die Behörden aufmerksam wurden und den Emittenten ausfindig machen konnten, der das kontaminierte Blaukalk-Material aus der Deponie bei zu niedriger Temperatur in

²⁷ EU-Richtlinie (79/117/EWG) <u>https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:31979L0117&from=EN</u>

zu großen Mengen verbrannte.²⁸ Die belasteten Futtermittel mussten entsorgt werden, Weidetiere geschlachtet und Milchprodukte teilweise aus dem Handel zurückgerufen werden.²⁹ Ein weiterer Fall, der die Altlastenproblematik aufzeigt, war die Sanierung einer HCB-Deponie in der Ukraine, deren Aushub in Polen verbrannt werden sollte. Allerdings war die Verbrennungsanlage, trotz offizieller Genehmigung, nicht für die entsprechenden Mengen ausgelegt und der HCB-haltige Müll wurde über Jahre inkorrekt gelagert. Dadurch konnte HCB in den Boden, das Grundwasser und die Luft entweichen (LYSISCHENKO et al. 2015, WEBER et al. 2015).

Pentachlorbenzol (PeCB)

PeCB wurde 2009 auf den Anhang A und C der Stockholm Konvention gesetzt und war damit in seiner Verwendung und Produktion verboten. Als Emissionsquellen für PeCB werden verschiedene chlorchemische und metallurgische Prozesse genannt. Außerdem ist PeCB teilweise als Verunreinigung in Chlorpestizidgemischen enthalten oder entgast aus alten Elektrogeräten. PeCB kann zudem als Nebenprodukt bei Verbrennungsprozessen freigesetzt werden (BAILEY et al. 2009, MADAJ et al. 2018). Durch das Verbot der Produktion und Verwendung reduzieren sich die Eintragsquellen hauptsächlich auf nicht intendierten Eintrag in die Umwelt, der allerdings zunimmt (GONG et al. 2017). HCB und PeCB werden beide als Nebenprodukte von unvollständigen Verbrennungsprozessen und als Verunreinigungen in chemischen Prozessen, die Chlor verwenden, benannt (GONG et al. 2017). Die Annahme, dass HCB, PeCB und HCBD bei ähnlichen Prozessen entstehen und emittieren (ZHANG et al. 2019), wird von den Messdaten aus den Alpen bestätigt (siehe Tabelle 32). HCBD stellt den größten Anteil der gemessenen Immissionen mit 1178 pg/m³, gefolgt von HCB mit 93,92 pg/m³ und PeCB mit 37,33 pg/m³ an der Zugspitze dar (Medianwerte der Periode 2012 bis 2017). Die Werte sind vergleichbar mit den gemessenen Immissionswerten in Österreich am Hohen Sonnblick. Ähnliche Werte wurden für PeCB ebenfalls in Nordamerika mit 45 pg/m³ (17–136 pg/m³, Jahresdurchschnitt [SHEN et al. 2005]) gemessen.

Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und Abbauprodukte

DDT ist ein Lehrbuchbeispiel für einen POP, der sich über die Nahrungskette anreichert. Die unbeabsichtigte Wirkung des Pestizids auf das Hormonsystem wurde vor allem bekannt durch die Ausdünnung von Eierschalen bei Greifvögeln, die eine erfolgreiche Brut verhinderte und zum Rückgang von zahlreichen Vogelpopulation führte (RATCLIFFE 1963, RATCLIFFE 1967, HICKEY & ANDERSON 1968, PEAKALL & KIFF 1988). Die Eigenschaften der Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität führten weltweit zu Verboten der Substanz. Bereits Anfang der 1970er Jahre wurde die Verwendung von DDT in der Bundesrepublik Deutschland verboten, seit den 1990er Jahren wurde der Stoff in der gesamten EU nicht mehr verwendet. Für die Jahre 2012 bis 2014 meldeten nur noch Indien, Mosambik und Südafrika die Verwendung von DDT zur Bekämpfung der Malaria (UNEP 2016).

²⁸ <u>https://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/schadstoff/hcb/, Stand:</u> 19.04.2020

²⁹ https://kaernten.orf.at/v2/news/stories/2683507/, Stand: 21.04.2020; https://www.vol.at/kaerntnersonnenalm-molkerei-stellt-produktion-vorlaeufig-ein/4168760, Stand: 21.04.2020

Trotz des frühen Verbotes von DDT, ist die Substanz und deren Abbauprodukte nach wie vor an der UFS und dem SBO mit Depositionsmaximalwerten von 602 pg/m²/Tag (UFS) und 782 pg/m²/Tag (SBO) im Zeitraum 2012 bis 2017 nachweisbar. Das Verhältnis von DDT (p,p'-DDT) zu seinen Abbauprodukten (DDD, DDE) zeigt an, ob die Substanz regional (EU) oder über Ferntransport (z.B. Indien, Afrika) eingetragen wird (KIRCHNER et al. 2016). Die Messergebnisse belegen, dass zum Teil über Langstreckentransport neu eingesetztes DDT aus tropischen Ländern eingetragen wird (z.B. Indien) und dass auch noch nach jahrzehntelangem Verbot DDT aus europäischen Quellen wie landwirtschaftlichen Hauptanwendungsgebieten entweicht. Insgesamt zeigt sich ein Rückgang in den Daten zu Immission und Deposition von DDX (Summe von DDT und relevanter Abbauprodukte) an der UFS und dem SBO. Dass die Werte dennoch so hoch sind, verdeutlicht die Relevanz einer frühzeitigen Erkennung von problematischen Stoffen, die einer Reglementierung bedürfen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass für die meisten Substanzen eine Abnahme in den Depositions- und Immissionswerten nachzuweisen ist. Die geringsten Werte sind für Aldrin und Heptachlor gemessen worden. Substanzen, die einen Anstieg zeigen sind Octachlorstyrol (signifikante Zunahme der Immissionswerte) und oxy-Chlordan (signifikante Zunahme der Depositionswerte).

Als Emissionsquellen kommen hauptsächlich Altlasten, die ungewollte Entstehung bei industriellen Prozessen und die unzureichende Verbrennung in Frage. Diese Emissionsquellen bestehen nicht nur national oder EU-weit, sondern haben internationale Relevanz.

3.3 Halogenierte Flammschutzmittel

Die Messungen von halogenierten Flammschutzmitteln in Depositionsproben werden seit August 2010 an der UFS/Zugspitze und seit Oktober 2013 am SBO/Hohen Sonnblick durchgeführt. Zusätzlich erfolgt deren Bestimmung in Immissionsproben an der Zugspitze seit Oktober 2012 und am Hohen Sonnblick mit Beginn des Projektes Pure Alps seit Juli 2017. Schwerpunktmäßig wurden in diesem Projekt verschiedene Biotaproben auf Flammschutzmittel (FSM) untersucht.

In den bis Oktober 2019 untersuchten Umweltproben wurden 19 Flammschutzmittelwirkstoffe bestimmt: 8 PBDE-Kongenere, HBB, PBEB, PBT, *p*-TBX, DBDPE, BTBPE, DP_{syn} und DP_{anti} sowie HBCD als Summe aller Isomere. Ab 2017 wurde das Analytenspektrum durch aCI10DP und aCI11DP erweitert:

- BDE 28 2,4,4'-Tribromdiphenylether
- BDE 47 2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether
- BDE 99 2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether
- BDE 100 2,2',4,4',6-Pentabromdiphenylether
- BDE 153 2,2',4,4',5,5'-Hexabromdiphenylether
- BDE 154 2,2',4,4',5,6'-Hexabromdiphenylether
- BDE 183 2,2',3,4,4',5',6-Heptabromdiphenylether
- BDE 209 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decabromdiphenylether
- Σ HBCD α-, β-, γ-Hexabromcyclododecan und weitere Isomere

- HBB Hexabrombenzol
- PBEB Pentabromethylbenzol
- PBT Pentabromtoluol
- *p*-TBX Tetrabrom-*p*-xylol
- DBDPE 1,2-Bis(pentabromphenyl)ethan
- DP_{syn} syn-Dechloran Plus
- DP_{anti} anti-Dechloran Plus
- aCI10DP anti-Decachlor-Dechloran Plus
- aCI11DP anti-Undecachlor-Dechloran Plus
- **BTBPE** 1,2-Bis(2,4,6-tribromphenoxy)ethan

Für die oben genannten Substanzen, die alle stabil gegenüber Schwefelsäure sind, gibt es am LfU seit 2010 ein Bestimmungsverfahren mit GC-MS, das auf verschiedene Umweltmedien anwendbar ist und 2014 auf ein GC-MS/MS-Verfahren erweitert wurde.^{10,30} Im Zuge des Projektes wurde die instrumentelle Methode vom GC-MS/MS TSQ Quantum XLS Ultra an das TSQ 8000 evo und an sein Nachfolgermodell TSQ 9000 (alle Thermo Fisher Scientific) mit der Advanced Electron Ion (AEI)-Ionenquelle transferiert. Durch den Einsatz der neuen AEI-Technik war es möglich, die Bestimmungsgrenzen für PBDE zu senken.

In einem am LfU von 2015 bis 2017 durchgeführten Projekt wurden weitere halogenierte Flammschutzmittel und deren Abbauprodukte mit Potenzial zur Persistenz und Bioakkumulation identifiziert und ein Analyseverfahren für Klärschlamm und Boden etabliert³¹:

- TBNPA Tribromneopentylalkohol
- TBPh 2,4,6-Tribromphenol
- ATE 2-(Allyloxy)-1,3,5-tribrombenzol
- α/β-TBECH α-/β-1,2-Dibrom-4-(1,2-dibromethyl)cyclohexan
- BATE 2-Bromallyl-2,4,6-tribromophenylether
- TBCT 2,3,4,5-Tetrabrom-6-chlortoluol
- DPTE 1,3,5-Tribrom-2-(2,3-dibrompropoxy)benzol
- EHTBB 2-Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabrombenzoat
- BEHTBP Bis(2-ethylhexyl)-2,3,4,5-tetrabromphthalat
- **TBPIC** 1,3,5-Tris(2,3-dibrompropyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)trion
- **OBIND** 4,5,6,7-Tetrabrom-1,1,3-trimethyl-3-(2,3,4,5-tetrabromphenyl)indan
- TBPT 2,4,6-Tris(2,4,6-tribromphenoxy)-1,3,5-triazin

Die Anwendung des bisherigen Verfahrens war wegen der Instabilität dieser Substanzen gegenüber der oxidierenden Schwefelsäure nicht möglich. Eine Masterarbeit erweiterte das Anwendungsspektrum der neuen Methode mit dem GC-

³⁰ Projektbericht "Etablierung eines GC-MS/MS-Gerätes mit erhöhter Massenauflösung für die Umweltanalytik und Anwendung bei Immissionsmessungen", Hrsg. Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2016

³¹ Projektbericht "Nachweis besorgniserregender Chemikalien in der Umwelt", Hrsg. Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2018

MS/MS TSQ 8000 evo für die Matrix Vollei und Fischmuskulatur, mit der die Haubentauchereier und Fische aus dem Eibsee untersucht wurden.³² Derzeit beschäftigt sich eine weitere Masterarbeit mit der Etablierung eines Messverfahrens am GC-MS/MS TSQ 9000 zur Erfassung von neuartigen Flammschutzmitteln (nFSM) in den Medien Vollei, Fisch und Immission.³³

FSM besitzen die Eigenschaft, die Entflammbarkeit von Gegenständen zu verringern und auf diese Weise die Ausbreitung von Bränden zu verzögern. Aufgrund ihrer chemischen Struktur und Halogensubstitution sind manche FSM kaum in der Umwelt abbaubar und können sich in Lebewesen anreichen. Eine toxische Wirkung auf die Organismen ist dabei nicht auszuschließen (SHAW et al. 2010; SHAW et al. 2014).

Eine wichtige Substanzgruppe sind die polybromierten Diphenylether (PBDE), die seit über 40 Jahren im großen Umfang vor allem in Elektrogeräten und Polyurethanschäumen als additive FSM eingesetzt werden. Von 209 theoretisch möglichen PBDE-Kongeneren (Mono- bis Decabromierungsgrad) wurden im Projekt lediglich acht Substanzen untersucht, die in technischen Gemischen von Penta-, Octa- und DecaBDE in hohen Anteilen vorkommen: BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209. Wegen deren persistenten, bioakkumulierenden und toxischen Eigenschaften (PBT- und vPvB-Stoffe) sind die Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und Deca-BDE beziehungsweise deren Gemische durch Verbote und Einschränkungen geregelt. Beispielhaft dafür sind folgende Regelungen zu nennen:

- RL 2003/11/EG: EU-weit seit 2004 f
 ür Penta- und OctaBDE (Verbot) ³⁴
- RoHS-RL: EU-weit seit 2008 f
 ür DecaBDE (Verbot f
 ür neue Elektro- und Elektronikger
 äte)³⁵
- Kandidatenliste f
 ür besonders besorgniserregende Stoffe (SVHC) der REACH-VO als PBT- und vPvB-Stoff: EU-weit seit 2012 f
 ür DecaBDE (Einschränkung)³⁶
- UN Stockholm-Konvention: weltweit seit 2009 für Tetra-, Penta-, Hexa-, HeptaBDE und seit 2017 für DecaBDE (Eliminierung)

³² Verena Reitsam (10.2018–04.2019) Determination of emerging brominated Flame retardants in wild bird eggs from the Alpine Region and other biota samples using GC-MS/MS; Universität Ulm

³³ Moritz Nichterlein (02.2020–07.2020) Etablierung einer Nachweismethode für neue bromierte Flammschutzmittel in Immissions- und Biotaproben mit einem Gaschromatographie-Tandem-Massenspektrometer; Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg

³⁴ RL 2003/11/EG: RICHTLINIE 2003/11/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 6. Februar 2003 zur 24. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Pentabromdiphenylether, Octabromdiphenylether), L 42/45 vom 15.2.2003

³⁵ RoHS-RL: Richtlinie 2011/65/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten; ABI. L 174 vom 1.7.2011

³⁶ Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe; zuletzt geändert am 28.04.2020

- WRRL (EG) Nr. 2000/60: EU-weit als "prioritär gefährliche Stoffe" für Tetra-, Penta-, Hexa- und HeptaBDE (Grenzwerte)³⁷
- EU-POP-VO: Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und DecaBDE³⁸

HBCD fand bis 2017 umfassenden Einsatz als additives FSM vor allem in expandierten und extrudierten Polystyrol-Hartschäumen (EPS und XPS) für Wärmedämmungsmaterialien. Von den 16 möglichen Stereoisomeren sind die drei Enantiomerenpaare α-, β- und γ-HBCD aufgrund des mit Abstand höchsten Gewichtsanteils im technischen Gemisch von Bedeutung. Seit 2013 ist HBCD auf der POP-Liste der Stockholm-Konvention mit dem Ziel der weltweiten Eliminierung von Produktion und Verwendung. Bereits seit 2011 ist HBCD im Anhang XIV der REACH-VO³⁶ in der Liste der zulassungspflichtigen Stoffe gelistet. Die in diesem Rahmen 2014 erteilte Zulassung für die weitere Verwendung in Polystyrol-Wärmedämmmaterialien war bis 21.08.2017 befristet. Durch die Aufnahme in die Neufassung der EU-POP-VO³⁹ dürfen HBCD-haltige Materialien nur verkauft beziehungsweise auf den Markt gebracht werden, wenn der Gehalt unter 100 mg/kg liegt, was eine unbeabsichtigte Spurenverunreinigung darstellt.

Eine bisher rechtlich ungeregelte Gruppe von neuartigen bromierten FSM bilden HBB, PBT, PBEB, *p*-TBX, DBDPE und BTBPE, die zum Teil Verwendung als Ersatzstoffe für FSM finden, die EU- und weltweiten Verboten unterliegen. Von großer Bedeutung ist DBDPE, das anstelle von DecaBDE verwendet wird. Diesen Stoffen werden aufgrund der ähnlichen chemischen Struktur zu PBDE und des relativ hohen Bromierungsgrades persistente und bioakkumulierende Eigenschaften zugeschrieben.

Eine besondere Gruppe der chlorierten Flammschutzmittel sind Dechloran Plus Verbindungen, die als *anti-* und *syn*-Stereoisomer im technischen Gemisch im Verhältnis von etwa 3:1 vorkommen. Durch die Einwirkung von UV-Licht werden die beiden Stereoisomere dechloriert, wobei das *anti-*DP schneller in seine Transformationsprodukte aCI11DP und aCI10DP zerfällt (SVERKO et al. 2008). *Anti-* und *syn-*DP wurden zuerst als Ersatz für das Insektizid Mirex, das 2004 durch die Stockholm-Konvention verboten wurde, und später in Kleb- und Dichtstoffen sowie in Bindemitteln eingesetzt. Seit Januar 2018 steht DP in der EU auf der Liste der für eine Zulassung in Frage kommenden besonders besorgniserregenden Stoffe der REACH-Verordnung. Seit einem Jahr ist dieses FSM als Kandidat für die Aufnahme in die Liste der persistenten Schadstoffe im Rahmen der Stockholm-Konvention gelistet.

Die neueste Generation von polyhalogenierten Substanzen, die als additive oder reaktive Flammschutzmittel in der Herstellung von Polymeren, thermoplastischen Kunststoffen und Textilien eine Verwendung fanden beziehungsweise finden, werden teilweise in der EU nicht mehr produziert (ATE, α/β -TBECH, TBCT, DPTE, OBIND).⁴⁰ Dennoch werden sie in der Umwelt teilweise detektiert. BATE

³⁷ WRRL (EG) Nr. 2000/60: Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik; ABI. L 327 vom 22.12.2000

³⁸ VERORDNUNG (EU) 2019/1021 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 20. Juni 2019 über persistente organische Schadstoffe (Neufassung). L 169/45 vom 25.06.2019

³⁹ POP-VO: Verordnung (EG) Nr. 2019/1021 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Juni 2019 (Neufassung), L 169/45 vom 25.06.2019

⁴⁰ Die Einsatzbereiche in Erzeugnissen sind aus den Dossier der ECHA entnommen.

ist bekannt als Transformationsprodukt von DPTE (VETTER et al. 2014). Mit der Produktionsmenge von teilweise mehr als 1.000 t/a sind die potenziell persistenten und bioakkumulierenden FSM wie TBNPA, TBPh, BEHTBP, TBPIC und TBCT rechtlich nicht geregelt. Das Fehlen der Messverfahren, insbesondere die Aufreinigungsmethoden der Probenextrakte, sowie der isotopenmarkierten Standards erschweren deren Untersuchung in der Umwelt.

Berücksichtigung von Daten unter der erzielten Bestimmungsgrenze

Bei der Berechnung der Mittelwerte und Medianwerte wurden die Einzelwerte, die unterhalb der erzielten Bestimmungsgrenze (entspr. 2-facher Laborblindwert bzw. Feldblindwert) und unterhalb der Bestimmungsgrenze des Messverfahrens liegen, nicht berücksichtigt.

3.3.1 Deposition

PBDE wurden in fast jeder Depositionsprobe der UFS und des SBO im Probenahmezeitraum von 2010 bis 2019 erfasst, wobei BDE 209 die höchsten Werte erreicht (UFS: Median 5,40 ng/m²d; SBO: Median 171 ng/m²d) (Tabelle 69, Tabelle 70, Tabelle 33). Mit einem Median-Wert von 5,40 ng/m²d ist die Depositionsrate für BDE 209 an der UFS deutlich niedriger als im Zeitraum 2005–2010, in dem im Rahmen des Projektes POPALP ein Median von 60,9 ng/m²d gemessen wurde. Allerdings lagen die PBDE-Depositionsraten bezogen auf Mediane am SBO deutlich höher als an der UFS: Während für BDE 28 und 183 der Unterschied nur einen Faktor 2–3 betrug, lag der Faktor für BDE 99 bei 123. Der Vergleich der Medianwerte für BDE 209 im gesamten Beprobungszeitraum ergibt einen Unterschied um den Faktor 32 (SBO 171 ng/m²d und UFS 5,40 ng/m²d). Die insgesamt hohen Depositionsraten am Hohen Sonnblick kommen dadurch zustande, dass in den Zeiträumen vom Oktober 2013 bis Februar 2015 sowie vom April 2018 bis Oktober 2019 sehr hohe Depositionsraten von bis zu 2.074 ng/m²d erfasst wurden. Anhaltspunkte, warum die Depositionsraten in diesen Zeiträumen so hoch waren, gibt es nicht.

Tabelle 33: Statistische Auswertung der Depositionszeitreihen zu halogenierten Flammschutzmitteln an den Standorten Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) und am Hohen Sonnblick (SBO). Depositionsraten in ng/m²d. (Quelle: LfU)

	UFS Median	SBO Median	UFS Trend a)	SBO Trend a)	UFS aktuell	SBO aktuell
	11.2010- 10.2019	10.2013- 10.2019				
BDE 28	0,0306	0,105	\leftrightarrow	\downarrow	0,0256	0,0824
BDE 47	0,206	9,68	\leftrightarrow	\downarrow	0,142	7,83
BDE 99	0,116	14,4	↓ *	↓ *	0,0309	12,1
BDE 100	0,0416	3,05	\leftrightarrow	\downarrow	0,0416	2,68
BDE 153	0,0185	1,52	↓ *	↓ *	0,0162	1,34
BDE 154	0,0249	0,968	↓ *	↓ *	0,022	0,884
BDE 183	0,0907	0,220	\leftrightarrow	\leftrightarrow	0,0759	0,184
BDE 209	5,40	171	↑*	↑*	5,82	163
HBB	0,0853	0,0286	\downarrow	↑	0,0663	0,0280
PBEB	0,0043	0,0013	↓ *	↑	0,0030	0,0013
PBT	0,0386	0,0347	\leftrightarrow	\leftrightarrow	0,0351	0,0347
p-TBX	0,0020	0,0005	↓ *	k. Ana	0,0004	0,0005
DBDPE	122	11,9	\leftrightarrow	\downarrow	115	10,6
DP _{syn}	3,21	9,52	\downarrow	↑	3,19	10,6
DPanti	5,59	8,26	\leftrightarrow	↑	5,59	8,26
aCI10DP	0,0008	0,0040	k. Ana		k. Ana	0,0040
aCI11DP	0,0508	0,0876	\downarrow	↓	0,0508	0,0876
HBCD Summe	11,0	4,61	ſ	\downarrow	17,1	4,16
BTBPE	0,0288	17,1	↑	↑*	0,0281	17,8

^{a)} Bezeichnung der Symbole: ↑ - zunehmender Trend der Konzentrationen, ohne Signifikanz, ↓ abnehmender Trend der Konzentrationen, ohne Signifikanz, ↔ - relativ gleichbleibende Konzentrationen, * - signifikanter Trend;

^{b)} aktuelle FSM-Konzentration an der angegebenen Messstation als Median der Messwerte der letzten fünf Jahre vor dem letzten Messwert;

^{c)} keine statistische R-Analyse, da nicht ausreichend Daten vorliegen

In der Summe sind die Depositionsraten der fünf Hauptkongenere des technischen PentaBDE-Gemisches (BDE 47, 99, 100, 153, 154) zwischen den beiden Stationen nicht vergleichbar: An der UFS lag der Mittelwert bei 1,57 ng/m²d; während am SBO mit 107 ng/m²d im Mittel fast zwei Größenordnungen höhere Depositionsraten gemessen wurden (Tabelle 71).

Der zeitliche Verlauf der PBDE-Depositionsraten an der UFS zeigte im Zeitraum von Februar 2014 bis Oktober 2019 zwei steile Anstiege für BDE 209 von April 2015 bis November 2015 sowie von April 2018 bis Juli 2019 (Abbildung 52). Eine mögliche Ursache für die erste schlagartige Zunahme ist nicht bekannt, technische Probleme bei den Sammelgeräten sind durch Maßnahmen der Qualitätssicherung ausgeschlossen. Der zweite Anstieg der Depositionsraten für BDE 209 fällt zeitlich mit Sanierungsarbeiten in der Eingangshalle der UFS zusammen. Im Juni 2018 wurden die Kabeltrassen erneuert, die für den hohen BDE 209-Wert von 55–65 ng/m²d verantwortlich sein könnten. Die Hauptbauphase der Eingangshalle fand zwischen Oktober und Dezember 2018 statt. Zuerst wurden die

alten Zwischenwände mit Glaswolle abgebaut und anschließend einige Brandschutzarbeiten im Rahmen des Umbaus ausgeführt. Dies könnte die weiter ansteigende Depositionsrate von BDE 209 ab dem Oktober 2018 erklären. Der letzte Messwert für die Periode vom Juli bis Oktober 2019 pendelte sich wieder auf ein Niveau vor 2015 ein.



Abbildung 52: Verlauf der PBDE-Deposition vom Februar 2014 bis Oktober 2019 an der UFS/Zugspitze.

Seit Beginn der Depositionsmessungen am SBO im Oktober 2013 wurde eine deutliche Abnahme für BDE 47, 99 und 209 bis Mitte 2015 verzeichnet (Abbildung 53). Im weiteren Verlauf der Zeitreihe stiegen die bis April 2018 relativ konstanten Messwerte für BDE 209 (38–163 ng/m²d) sprunghaft bis auf über 2.000 ng/m²d an. Ausschlaggebend dafür war die Erneuerung der Werkseilbahn in den Probenahmeintervallen vom April bis November 2018, die möglicherweise als lokale Quelle für BDE 209 in Frage käme. Knapp ein Jahr nach dem Abschluss der Hauptbauphase war BDE 209 prominent in den Depositionsproben am Hohen Sonnblick nachweisbar (672 ng/m²d).



Abbildung 53: Verlauf der PBDE-Depositionen vom Oktober 2013 bis Oktober 2019 am Hohen Sonnblick Observatorium.

Zur Darstellung der langfristigen PBDE-Entwicklung wurden Langzeitverläufe der an den beiden Standorten gemessen Depositionsraten von neun Jahren an der UFS und sechs Jahren am Hohen Sonnblick mittels R-Software ausgewertet. Die statistische Auswertung zeigt eine signifikante Abnahme der Depositionsraten für BDE 99, 153 und 154 über 9 Jahre an der UFS und über 6 Jahre am Hohen Sonnblick (Abbildung 54, Abbildung 114, Abbildung 115). Am stärksten ist der rückläufige Trend am Hohen Sonnblick erkennbar. Am festgestellten Anstieg für BDE 209 sind Umbaumaßnahmen an den beiden Standorten wesentliche Ursachen. Bei den anderen PBDE ist die Abnahme schwächer oder kein Trend feststellbar (Tabelle 33). Das zeigt anschaulich, dass einerseits die rechtlich verbindlichen Verbote und Einschränkungen, beispielsweise durch die Europäische Chemikalienregulierung, zu einem zeitlich versetzten Rückgang von PBDE in den Umweltmedien führen. Anderseits verbleiben die längst verbotenen PBT-Stoffe wie BDE 47 über Jahrzehnte im Stoffkreislauf und können permanent in die Umwelt freigesetzt werden.



Abbildung 54: Statistische Auswertung der Depositionszeitreihen zu BDE 99 an den Standorten Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) vom 2010 bis 2019 und am Sonnblick Observatorium (SBO) vom 2013 bis 2019.

Zum Vergleich werden die Jahresmittelwerte der acht PBDE in der Deposition von Staubniederschlagmessungen im Umfeld einer Kabel- und Metallaufbereitungsanlage in Wonfurt vom 29.04.2015 bis 03.02.2016 herangezogen, die mit Bergerhoff-Becher-Methode bestimmt wurden.⁴¹ Als Referenzpunkt wurde der Messpunkt MP 3 ausgewählt, der am weitesten entfernt, nordöstlich der Firma lag und annähernd die ländliche Hintergrundbelastung mit PBDE in vergleichbarer Größenordnung repräsentierte. Der Jahresmittelwert für acht PBDE betrug dabei 2,47 ng/m²d mit BDE 209-Anteil bei circa 34 %. Zusätzlich dominierten in der Probe BDE 47 und BDE 99. An der Zugspitze dagegen betrug die Summe der acht PBDE im gesamten Messzeitraum im Mittel 16,57 ng/m²/d (Tabelle 71) mit BDE 209-Anteil bei circa 87 % und am Hohen Sonnblick 575 ng/m²/d mit BDE 209-Anteil bei circa 81 %. Deutlich präsent waren auch hier BDE 99 und BDE 47. Die beiden Depositionssummenwerte überschreiten erheblich den Wert mit städ-tischem Hintergrund.

Unter den nFSM wiesen DBDPE, HBCD (Summe), DP_{anti} und DP_{syn} an der UFS/Zugspitze relativ hohe Depositionsraten in absteigender Reihenfolge im Zeitraum vom November 2010 bis Oktober 2019 auf (Mittelwerte: 205; 17,4; 6,8; 3,2 ng/m²/d) (Tabelle 69, Tabelle 70, Tabelle 71). Hingegen war der Depositionseintrag am SBO/Hoher Sonnblick von DPDPE geringer (Mittelwert 56 ng/m²d) und sowohl von beiden DP-Isomeren als auch von BTBPE höher (Mittelwerte:

⁴¹ Fortführung der Staubniederschlagsmessungen im Umfeld der Fa. Loacker, Wonfurt, Landkreis Haßberge, im Zeitraum 12.11.2014 bis 03.02.2016; Endbericht,

https://www.hassberge.de/fileadmin/data/Loacker/2016_Endbericht_Staubniederschlagsmessung ______11-2014_bis_02-2016.pdf (update 21.07.2020)

9,6; 10,8; 23,4 ng/m²/d). Der Mittelwert von HBCD an der UFS lag wie im Vorgängerprojekt EMPOP über dem Wert von BDE 209 (14,5 ng/m²d), während BDE 209 am SBO den HBCD-Wert um Faktor 30 überstieg.

Betrachtet man die Mediane der Depositionsraten, so lagen die Werte von HBB, DP_{syn}, DP_{anti} und BTBPE an der UFS in den letzten 10 Jahren unterhalb der Medianwerte vom SBO, während PBEB, *p*-TBX, DBDPE und HBCD an der UFS dominieren (Tabelle 33).

An der UFS wurde in der Deposition von DP_{anti} zu DP_{syn} ein Verhältnis von 2:1 berechnet, was in etwa einer Zusammensetzung im technischen DP-Gemisch entspricht. Das Verhältnis beider Isomeren kann auch mit dem sogenannten Quotienten beider Isomerengehalte f_{anti} bewertet werden (f_{anti} = DP_{anti}/(DP_{anti} + DP_{syn})), der im technischen Gemisch zwischen 0,645 (SVERKO et al. 2008) und 0,80 liegt (HOH et al. 2006). Am Hohen Sonnblick wurden sogar etwas höhere Depositionsraten für DP_{syn} als für DP_{anti} gefunden. f_{anti} betrug an der UFS 0,68 und am SBO 0,47. Die Bestimmung von beiden Dechlorierungsprodukten von DP_{anti} zeigte eine höhere Depositionsrate von aCl11DP zu aCl10DP im Verhältnis von 100:1 an der Zugspitze und 30:1 am Hohen Sonnblick.

Im zeitlichen Verlauf der Depositionsraten an der UFS von 2014 bis Ende 2019 fällt auf, dass DBDPE über den gesamten Zeitraum starke Schwankungen mit dem höchsten Wert von 1.578 ng/m²d vor der Umbauphase der Eingangshalle aufzeigt (Abbildung 55). Bemerkenswert hohe Feldblindwerte vom 30.04 bis 13.11.2015 störten die Aufzeichnung des Depositionsverlaufs von DBDPE. Dennoch wurde der zweithöchste DBDPE-Wert mit 577 ng/m²d eine Periode zuvor (30.01.–30.04.2015) detektiert. Übereinstimmend dazu stieg die Deposition von BDE 209 im gleichen Zeitraum an.

Eine lokale Freisetzungsquelle für DBDPE, die mit dem Abschluss der Bauarbeiten nicht beseitigt werden konnte, ist in diesem Fall nicht auszuschließen. Der Anstieg von HBCD ist wie bei BDE 209 auf die Sanierungsarbeiten im bekannten Zeitraum zurückzuführen.



Abbildung 55: Verlauf der Depositionsraten von nFSM vom Februar 2014 bis Oktober 2019 an der UFS/Zugspitze.

Bemerkenswert sind die Anstiege von DBDPE, BTBPE, HBCD und beiden DPs im atmosphärischen Eintrag am Hohen Sonnblick, die erst in der Messperiode nach dem Abschluss der Erneuerung der Werkseilbahn festzustellen waren (Abbildung 56).



Abbildung 56: Verlauf der Depositionswerte von nFSM vom Oktober 2013 bis Oktober 2019 am Sonnblick Observatorium mit mind. fünf Messwerten in der Messreihe.

Die statistische Auswertung der 10- beziehungsweise 6-jährigen Messreihe zeigt eine signifikante Abnahme der Depositionsraten für PBEB und *p*-TBX an der UFS und eine signifikante Zunahme für BTBPE am SBO als Folge der Seilbahnerneuerung (Tabelle 33, Abbildung 116, Abbildung 117).

3.3.2 Immission

Die Mittelwerte der Luftkonzentrationen von PBDE lagen an den beiden Standorten im Zeitraum vom April 2014 bis Oktober 2019 in der gleichen Größenordnung wie im Projekt EMPOP (UFS: 10.2012–24.04.2014, Tabelle 68). Lediglich die Werte für BDE 154, 183 und 209 waren höher. Im Gegensatz zu den Immissionsproben waren die gemessenen PBDE-Depositionsraten an der UFS deutlich niedriger als am Hohen Sonnblick (3.3.1), mit Ausnahme für BDE 28 und BDE 183. Einzelne Messwerte sind in Tabelle 66 und Tabelle 67 dargestellt.

So wurden für BDE 28, 47, 100 und 209 mittlere Immissionen zwischen 0,101 und 0,853 pg/m³ und für BDE 99, 153, 154 und 183 zwischen 0,0093 und 0,0579 pg/m³ an der Zugspitze erfasst. Am Hohen Sonnblick konnte für BDE 209 die mittlere Luftkonzentration von 6,69 pg/m³ und für die sieben weiteren PBDE-Kongenere zwischen 0,0055 und 0,230 pg/m³ bestimmt werden. In der Summe waren die mittleren Luftkonzentrationen der fünf Hauptkongenere des technischen PentaBDE-Gemisches (BDE 47, 99, 100, 153, 154) vergleichbar: UFS: 0,415 pg/m³ und SBO: 0,351 pg/m³. Der Vergleich der Summe der Depositionsraten dieser fünf PBDE-Kongenere an beiden Standorten lieferte allerdings am SBO im Mittel um fast zwei Größenordnungen höhere Depositionsraten (3.3.1). Vier von neun möglichen Messungen für BDE 209 am Hohen Sonnblick schwankten zwischen 2,00 und 16,4 pg/m³. Die Ursache für diese Schwankungen konnte nicht geklärt werden, potenziell könnten unterschiedliche Luftmassen dafür verantwortlich sein.

In der Luft am Toolik-See im arktischen Alaska wurde BDE 209 in der mittleren Konzentration von 0,50 pg/m³ im Jahr 2013 erfasst (DAVIE-MARTIN et al. 2016). In einem Land wie China, wo die Produktion und Verwendung von PBDE sehr verbreitet ist, wurden in den entlegenen Nordlandesteilen durchschnittliche Luftkonzentrationen von 41 ± 72 pg/m³ für BDE 209 gemessen (WANG et al. 2012). An der Luftmessstation am LfU in Augsburg mit städtischem Hintergrund wurden in einer einjährigen Messkampagne (2011–2012) für sieben Kongenere und für BDE 209 höhere Luftkonzentrationen von 1,7 pg/m³ und 2,1 pg/m³ (Mittelwerte) als in den Alpen erfasst, mit Ausnahme für BDE 209 am Hohen Sonnblick (KÖRNER & KASTENHOFER 2015).

Im zeitlichen Verlauf der PBDE-Luftkonzentrationen an der UFS ist nur der Anstieg von BDE 209 vom Oktober 2018 bis Ende Juni 2019 auffällig (Abbildung 57). Wie bei den Depositionsmessungen ist diese Zunahme durch die Umbauphase der Eingangshalle erklärbar, in der dieses additive FSM durch Diffusion aus den Materialien und durch Freisetzung von Staubpartikeln verstärkt in die Umgebungsluft entweichen hätte können.



Abbildung 57: Verlauf der PBDE-Konzentrationen vom April 2014 bis Oktober 2019 an der UFS/Zugspitze.

Am Hohen Sonnblick werden erst seit Juli 2017 FSM in der Luft gemessen. Die festgestellten Konzentrationen lagen öfter unterhalb der erzielten Bestimmungsgrenze, zum Teil wegen hoher Labor- beziehungsweise Feldblindwerte. Deshalb konnte die in den Depositionsproben festgestellte Zunahme an BDE 209 in der Bauphase der Werkseilbahn nicht beobachtet werden (Abbildung 58). Im zeitlichen Konzentrationsverlauf von BDE 28, 47, 99 und 100 waren die Werte unauffällig.



Abbildung 58: Verlauf der FSM-Konzentrationen vom Juli 2017 bis Oktober 2019 am Sonnblick Observatorium mit mind. fünf Messwerten in der Messreihe.

Die statistische Auswertung der gesamten Messzeitreihe zeigte eine signifikante Abnahme der Immissionen für BDE 28, 154 und 183 an der UFS und eine Zunahme von BDE 154 am Hohen Sonnblick (Tabelle 34, Abbildung 112, Abbildung 113). Allerdings ist die Zunahme am Hohen Sonnblick äußerst gering ausgeprägt und es liegen nur drei Messpunkte vor. Stattdessen passen die Werte in ihrer Größenordnung sehr gut zu dem insgesamt abklingenden Trend an der Zugspitze, womit naheliegt, dass es sich um zufällige Schwankungen handelt.

	UFS Median	SBO Median	UFS Trend ^{a)}	SBO Trend ^{a)}	UFS aktuell ^{b)}
	10.2012– 10.2019	07.2017– 10.2019			
BDE 28	0,140	0,0442	↓ *	↓	0,0847
BDE 47	0,159	0,243	\downarrow	↑	0,153
BDE 99	0,0429	0,0623	\downarrow	↑	0,0421
BDE 100	0,0216	0,0287	\leftrightarrow	↑	0,0200
BDE 153	0,0172	0,0132	\downarrow	k. Ana ^{c)}	0,0172
BDE 154	0,0177	0,0059	↓ *	↑*	0,0077
BDE 183	0,040	0,0097	↓ *	k. Ana	0,0192
BDE 209	0,733	4,19	Ļ	Ļ	0,798
HBB	0,227	0,672	↑	1	0,233
PBEB	0,0523	0,0064	\leftrightarrow	1	0,0302
PBT	0,234	0,172	\leftrightarrow	1	0,374

Tabelle 34 Statistische Auswertung der Immissionszeit reihen zu halogenierter Flammschutzmitteln ar den Standorter Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) und am Hohen Sonnblich (SBO) Konzentrationsangabe in pg/m³ (Quelle: LfU

	UFS Median	Median SBO Median		SBO Trend ^{a)}	UFS aktuell ^{b)}
	10.2012– 10.2019	07.2017– 10.2019			
p-TBX	0,0200	0,0019	\downarrow	↑*	0,0104
DBDPE	0,915	1,69	\downarrow	\downarrow	0,766
DP _{syn}	0,0876	0,190	\leftrightarrow	\downarrow	0,0756
DP _{anti}	0,223	0,322	\leftrightarrow	\downarrow	0,194
aCI10DP	n. n. ^{d)}	n. n.	k. Ana	k. Ana	n. n.
aCI11DP	0,0024	n. n.	\downarrow	\downarrow	n. n.
HBCD Summe	0,450	0,751	\downarrow	\leftrightarrow	0,365
BTBPE	0,0250	0,132	\leftrightarrow	k. Ana	0,0250

^{a)} Bezeichnung der Symbole: ↑ - zunehmender Trend der Konzentrationen, ohne Signifikanz, ↓ abnehmender Trend der Konzentrationen, ohne Signifikanz, ↔ - relativ gleichbleibende Konzentrationen, * - signifikanter Trend;

^{b)} aktuelle FSM-Konzentrationen an der angegebenen Messstation als Median der Messwerte der letzten fünf Jahre vor dem letzten Messwert;

^{c)} keine statistische R-Analyse, da nicht ausreichend Daten vorliegen;

^{d)} n. n.- nicht nachweisbar

Die Luftkonzentrationen für die nFSM lagen im unteren pg/m³-Bereich. Im Allgemeinen lagen die nFSM-Konzentrationen an beiden Messstationen in einer vergleichbaren Größenordnung, mit Ausnahmen für PBEB, DBDPE und BTBPE. So wurden für *p*-TBX, BTBPE und DP-Abbauprodukt aCI11DP gemittelte Immissionen zwischen 0,0104 und 0,0267 pg/m³ und für HBB, PBT, DP_{syn/anti}, DBDPE und Σ HBCD zwischen 0,298 und 1,30 pg/m³ an der Zugspitze erfasst (Tabelle 68). Die Verwendung von nFSM anstelle von zum Beispiel PBDE könnte generell deren höhere Luftkonzentrationen erklären, die aber immer noch meist unterhalb der Werte im städtischen Hintergrund lagen (WANG et al. 2012). Der mittlere Wert 33,6 pg/m³ für PBEB an der Zugspitze kommt dadurch zustande, dass einer von neun erfassten Werten 302 pg/m³ beträgt und dadurch den Mittelwert erhöht. Eine Ursache für diesen potenziellen Ausreißer konnte nicht gefunden werden, sowohl die Feldblindwertprobe als auch die Laborblindwertprobe in der Messperiode 03.04.2017–03.07.2017 waren unauffällig.

Am Hohen Sonnblick wurden für PBEB, *p*-TBX und aCI11DP gemittelte Luftkonzentrationen zwischen 0,0034 und 0,009 pg/m³ und für alle anderen nFSM zwischen 0,174 und 6,74 pg/m³ mit den höchsten Werten für BTBPE und DBDPE bestimmt. Das zweite *anti*DP-Abbauprodukt aCI10DP wurde in keiner der Proben detektiert beziehungsweise lag unterhalb der erzielten Bestimmungsgrenze.

Im Gegensatz zu den Depositionsmessungen wurden hier Konzentrationsverhältnisse zwischen DP_{anti} und DP_{syn} an den beiden Probenahmeorten zutreffend für ein technisches DP-Gemisch festgestellt: UFS mit 3,7 und SBO mit 2,0. Der Anteil von f_{anti} an der UFS betrug 0,79 und am SBO 0,66, was gut mit publizierten Daten korreliert (SVERKO et al. 2008, HOH et al 2006).

Bemerkenswert ist die erheblich hohe Luftkonzentration von schwerflüchtigem DBDPE mit 6,74 pg/m³ und BTBPE mit 3,84 pg/m³ am Standort Hoher Sonnblick, die mit der hohen Konzentration von BDE 209 mit 6,69 pg/m³ übereinstimmt. Seit

den 1990er Jahren fungiert DBDPE als Ersatz für BDE 209 und wurde in der Messperiode vor sowie nach dem Abschluss der Seilbahnerneuerung mit maximalen Werten zwischen 3,7 und 26,7 pg/m³, so wie bereits in den Depositionsmessungen detektiert (Abbildung 58). In der Messperiode 10.10.2017–09.02.2018 war BTBPE sowohl in der Immission mit 11,3 pg/m³ als auch in der Deposition mit fast 35 pg/m²d dominant, was den jeweils hohen Mittelwert verursachte.

Übereinstimmend mit den Depositionsmessungen an der UFS wurde für DBDPE in der Messperiode 04.07.–04.10.2018 zu Beginn der Eingangshalle-Sanierung ein Peak festgestellt, der erneut in einer leichteren Form im Zeitraum vom April bis Juli 2019 auftrat (Abbildung 59). Es ist wahrscheinlich, dass DBDPE während der Baumaßnahmen verstärkt freigesetzt wurde. Die Ursachen für die Zunahme von DP_{syn/anti} und DBDPE in Immissionen vom Oktober 2016 bis Januar 2017 sind nicht bekannt.



Abbildung 59: Verlauf der Konzentrationen von nBFS an der UFS/Zugspitze vom April 2017 bis Oktober 2019.

Ein mathematisch signifikanter Trend ergab sich für diese Gruppe an Stoffen nur für p-TBX an der Zugspitze (Tabelle 34). Allerdings ist dieser aufgrund einer zu geringen Menge an Messpunkten aktuell als nicht stichhaltig zu bewerten.

3.3.3 Aquatische Proben

Fische

Die pathologisch-anatomischen Untersuchungen der Einzelfische, die für die Herstellung der Poolproben verwendet wurden, ergaben keine krankhaften Befunde und waren allgemein in einem guten Zustand (Tabelle 51). PBDE und Σ HBCD wurden in jeder Poolprobe von acht Standorten gefunden, während BTBPE, p-TBX, PBEB, HBB und beide DP-Abbauprodukte entweder nicht detektiert wurden oder unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen (Tabelle 35). Deutliche Anteile an den PentaBDE-Kongeneren (47, 99, 100) und BDE 209 wurden in allen Fischmuskeln mit Ausnahme der Bachforellen aus Partnach und Loisach bei Grainau festgestellt, in denen BDE 209 eine untergeordnete Rolle spielte (Abbildung 60). BDE 154 war in allen Fischen aus Loisach und Partnach wenig präsent.

Die Gesamtbelastung mit PBDE war am ausgeprägtesten in den Fischproben aus Eibsee und Loisach. Dabei konnte kein Unterschied in den PBDE-Konzentrationen zwischen den in Seen und Bächen lebenden Fischen festgestellt werden. Allerdings ist zwischen dem Fettgehalt und der BDE 209-Konzentration in der Fischmuskulatur ein Zusammenhang zu erkennen (r = 0,22): Proben mit höheren Fettgehalten gehen mit höheren BDE 209-Gehalten einher (Tabelle 72).

FSM-Gehalt (<i>ng/g TS</i>)								
Fangort	Loisach uh KA	Loisach uh KA	Eibsee	Eibsee	Partnach oh Ferchen- bach	Loisach uh Grainau	Seebensee	Hammers- bach
Fischart	Bach- forelle	Regenbo- genfo- relle	Seesai- bling	See- forelle	Bach- forelle	Bach- forelle	Seesai- bling	Bach- forelle
Proben-Nr.:	16LIMNO- 3331-007	16LIMNO- 3331-016	16LIMNO- 3331-017	16LIMNO- 3331-019	16LIMNO- 3331-026	16LIMNO- 3331-037	16LIMNO- 3331-044	17LIMNO- 3748-210
BDE 28	0,0030	0,0320	0,0205	0,0363	0,0267	0,0242	0,0112	0,0063
BDE 47	0,830	1,70	0,931	1,48	1,39	3,13	0,427	0,357
BDE 99	0,444	1,01	0,922	0,611	0,617	0,791	0,256	0,324
BDE 100	0,231	0,335	0,332	0,468	0,171	0,297	0,234	0,145
BDE 153	0,0460	0,0895	0,195	0,123	0,0419	0,100	0,0744	0,0441
BDE 154	0,0840	0,0646	0,223	0,244	0,0267	0,0466	0,155	0,0469
BDE 183	0,0100	0,0188	0,0154	0,0168	0,0110	0,0106	0,0160	0,0147
BDE 209	3,69	1,01	1,23	2,67	0,0797	0,0932	0,143	0,120
∑ PBDE	5,63	4,26	3,87	5,65	2,28	4,40	1,17	0,924
HBB	n. n. ^{a)}	n. n.	< BG ^{b)} (0,033)	< BG	< BG (0,033)	< BG (0,033)	< BG (0,033)	< BG (0,033)
PBEB	n. n.	n. n.	n. n.	< BG (0,017)	n. n.	< BG (0,017)	n. n.	n. n.
PBT	< BG (0,017)	< BG	0,0769	0,173	< BG (0,017)	0,05342	0,0288	0,0203
p-TBX	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	< BG (0,017)	n. n.	n. n.

Tabelle 35: Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Fischen (ng/g TS) aus dem Einzugsgebiet Zugspitze. (Quelle: LfU)

FSM-Gehalt (<i>ng/g TS</i>)								
Fangort	Loisach uh KA	Loisach uh KA	Eibsee	Eibsee	Partnach oh Ferchen- bach	Loisach uh Grainau	Seebensee	Hammers- bach
Fischart	Bach- forelle	Regenbo- genfo- relle	Seesai- bling	See- forelle	Bach- forelle	Bach- forelle	Seesai- bling	Bach- forelle
Proben-Nr.:	16LIMNO- 3331-007	16LIMNO- 3331-016	16LIMNO- 3331-017	16LIMNO- 3331-019	16LIMNO- 3331-026	16LIMNO- 3331-037	16LIMNO- 3331-044	17LIMNO- 3748-210
DBDPE	4,02	5,11	35,9	18,8	< BG (0,667)	37,9	6,25	2,00
DP _{syn}	< BG (0,017)	0,0271	0,105	0,141	< BG (0,017)	< BG (0,017)	< BG (0,017)	< BG (0,017)
DP _{anti}	< BG (0,033)	0,0376	0,128	0,120	< BG (0,033)	< BG (0,033)	< BG (0,033)	< BG (0,033)
aCI10DP	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	< BG (0,017)	n. n.	n. n.	n. n.
aCI11DP	n. n.	n. n.	n. n.	< BG (0,017)	n. n.	n. n.	< BG (0,017)	< BG (0,017)
Σ HBCD	1,35	0,487	6,32	3,39	0,862	2,20	1,72	1,33
BTBPE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

^{a)} n. n.- nicht nachweisbar;

^{b)} Messwert < BG (Wert) - < Bestimmungsgrenze des Messverfahrens für den jeweiligen Analyten (ng/g TS).



Unter den nFSM dominierte DBDPE (Abbildung 61). Bis auf die Bachforelle aus der Partnach waren in allen Proben Gehalte zwischen 2 und 35,9 ng/g TS festzustellen. Die höchsten HBCD-Gehalte wurden in den beiden Fischproben aus dem Eibsee gefunden (3,39 und 6,32 ng/g TS). Fische aus dem Eibsee zeigten zusätzlich deutlich höhere DP-Einzelisomere (0,105–0,141 ng/g TS), während diese FSM nur in der Regenbogenforelle aus der Loisach gefunden wurden.

Bayerisches Landesamt für Umwelt, Umweltbundesamt
Wien 2020



Abbildung 61: Vergleich des prozentualen Anteils einzelner nFSM in den untersuchten Fischmuskulaturen. Gehalte bezogen auf ng/g TS.

Gemäß der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, Richtlinie 2000/60/EG) sind PBDE und HBCD als prioritäre Stoffe eingestuft, deren UQN in Biota überwacht werden müssen. Beim Vergleich der PBDE- und HBCD-Daten aus dem LfU-Fischmonitoringprogramm (33 Fische, < 33 Probenahmestellen, Jahr 2018) zeigten Fische aus den alpinen Gewässern ähnliche Konzentrationen für BDE 47, 99, 100, 154 und HBCD. Deutlich niedriger sind die Gehalte für BDE 28 und BDE 153.¹⁴ Dieser Vergleich basiert auf dem Mittelwert der Konzentrationen aller Messtellen unter Berücksichtigung der Min- und Max-Werte. BDE 183 und 209 wurden in diesem Programm nicht untersucht. Die UQN für sechs PBDE-Kongenere von 0,085 ng/g FG ist deutlich überschritten, während für HBCD alle Werte deutlich unter der UQN von 167 μg/kg FG liegen (Tabelle 73).

In einer Studie zur Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Belastung ausgewählter Umweltmatrizes aus der Umweltprobenbank wurde im Zeitraum 2015 bis 2016 in Brassen aus deutschen Flüssen kein DBDPE und für die DP nur Werte zwischen weniger als 0,0130 und maximal 0,40 ng/g TS gefunden (DREYER et al 2019). Dies ist vergleichbar mit den Ergebnissen der Eibseefische. BDE 209 war nur in geringen Konzentrationen in Brassen nachweisbar. Die in arktischen oder antarktischen Gewässern gefangenen Fische waren stärker mit sieben BDE-Kongeneren und BDE 209 belastet als die in alpinen Gewässern lebenden Fische.

Im Rahmen einer Masterarbeit wurde ein schnelles und lösungsmittelsparendes Messverfahren für die Erfassung von elf weiteren neuen hFSM etabliert. Damit wurde in der Seeforellen-Poolprobe aus dem Eibsee nur DPTE mit dem Gehalt von 210 pg/g TS bestimmt, es waren keine weiteren der untersuchten säurelabilen FSM nachweisbar.
Wildvogeleier

Aus dem aquatischen Ökosystem wurden neben Fischproben (Muskelfleisch) auch Eier von Haubentauchern aus dem Eibsee untersucht (Tabelle 52). Die Ergebnisse zeigen, dass bei allen untersuchten Volleiproben aus acht Gelegen eine Grundbelastung mit den Hauptkongeneren des technischen PentaBDE-Gemisches (47, 99, 100, 153, 154) vorliegt (Abbildung 62). Die höchsten PBDE-Summenwerte wurden in den beiden Volleiproben aus dem Jahr 2016 (insgesamt drei Eier) und in der Pooleiprobe 3_2017, bestehend aus vier Eiern, bestimmt und lagen zwischen 8,3 und 13,2 ng/g TS (Tabelle 36). Die Gehalte von BDE 28, BDE 183 und BDE 209 machen nur einen geringen Anteil an der Summe aus. Die Ergebnisse in ng/g Fett sind Tabelle 74 im Anhang zu entnehmen.





Im Vergleich zu den Eiern der Haubentaucher zeigen die Eier der Seeadler eine mindestens um den Faktor 16 höhere Belastung mit PBDE (∑8PBDE: 138 und 105 ng/g TS), wobei BDE 47 bis BDE 154 dominieren (Abbildung 62 B). Von Seeadlern ist bekannt, dass sie auch große Fische erbeuten können. In Abhängigkeit des Aufenthaltsortes oder der Nahrungsverfügbarkeit erweitern Seeadler ihr Beutespektrum auch durch Wasservögel. Hingegen erbeuten Haubentaucher eher kleine Fische und zusätzlich kleine Krebse sowie Wasserinsekten. Insgesamt erscheint der Unterschied im PBDE-Summengehalt durch unterschiedliche Nahrungsangebote zustande zu kommen. Trotz zwei unterschiedlicher Fangorte weisen die beiden Vogelarten, die an der Spitze der Nahrungskette im jeweiligen Ökosystem stehen, ein vergleichbares Muster der PentaBDE-Kongenere auf.

Tabelle 36: Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Haubentauchereiern aus dem Eibsee und in Seeadlereiern aus dem fränkischen Seenland (ng/g TS). (Quelle: LfU)

FSM-Gehalt (<i>ng/g TS</i>)										
Haubentaucher Seeadler										
Proben-Nr. 18LFU-A0249-	001	002	003	004	005	006	007	008	009	010
	1_2016	2_2016	3_2017	4_2017	5_2017	6_2017	7_2017	8_2017		
Eieranzahl per Gelege	1	2	4	2	1	1	1	3	1	1
Trocken- substanz, %	20,2	21,5	22,2	22,6	19,9	21,2	20,4	20,9	19,0	17,2
BDE 28	0,0667	0,0909	0,114	0,107	0,0567	0,119	0,127	0,0696	2,12	1,57
BDE 47	4,67	5,98	8,12	3,74	3,67	3,84	3,44	3,18	73,1	55,8

	FSM-Gehalt (<i>ng/g TS</i>)									
Haubentaucher Seeadler										
Proben-Nr. 18LFU-A0249-	001	002	003	004	005	006	007	008	009	010
	1_2016	2_2016	3_2017	4_2017	5_2017	6_2017	7_2017	8_2017		
Eieranzahl per Gelege	1	2	4	2	1	1	1	3	1	1
Trocken- substanz, %	20,2	21,5	22,2	22,6	19,9	21,2	20,4	20,9	19,0	17,2
BDE 99	1,25	1,74	1,24	0,680	0,848	0,591	0,613	0,722	12,8	10,4
BDE 100	1,36	1,80	2,32	0,927	1,09	0,881	0,862	0,728	25,7	20,0
BDE 153	0,343	0,477	0,490	0,280	0,335	0,225	0,259	0,196	11,1	8,01
BDE 154	0,511	0,653	0,665	0,373	0,376	0,346	0,311	0,266	10,1	7,56
BDE 183	0,0291	0,0333	0,0272	0,0200	0,0184	< BG ^{a)} (0,017)	< BG (0,017)	0,0190	1,49	1,07
BDE 209	0,145	0,153	0,270	0,147	0,121	0,200	0,067	0,165	1,21	0,410
∑ 8 PBDE	8,37	10,93	13,24	6,27	6,51	6,21	5,68	5,35	138	105
HBB	n. n. ^{b)}	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
PBEB	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	< BG (0,008)	n. n.
PBT	< BG (0,008)	0,0114	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	0,0112	n. n.	0,0088	n. n.
p-TBX	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
DBDPE	1,11	7,10	2,14	1,34	4,47	14,6	5,49	1,17	1,07	1,37
DP _{syn}	0,169	0,184	0,300	0,147	0,163	0,143	0,159	0,172	0,507	0,377
DP _{anti}	0,289	0,298	0,457	0,307	0,269	0,261	0,301	0,297	1,14	0,886
aCI10DP	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
aCI11DP	0,0496	0,0492	0,125	0,0427	0,0489	0,0358	0,0364	0,0747	0,105	0,0672
ΣHBCD	304	386	259	222	280	242	280	75,1	57,9	51,2
BTBPE	< BG (0,500)	< BG (0,500)	< BG (0,500)	n. n.	< BG (0,500)	< BG (0,500)	n. n.	n. n.	< BG (0,500)	< BG (0,500)

 ^{a)} Messwert < BG (Wert) - < Bestimmungsgrenze des Messverfahrens f
ür den jeweiligen Analyten (ng/g TS);

^{b)} n. n.- nicht nachweisbar.

Von elf untersuchten nFSM, darunter zwei Abbauprodukte des DP_{anti}, waren BTBPE, p-TBX, PBEB, HBB und aCl10DP weder in Haubentaucher- noch in Seeadlereiern nachweisbar (Tabelle 36). PBT war in zwei von acht Haubentauchereiproben und in beiden Seeadlereiern in Konzentrationen um 0,01 ng/g TS zu finden. Die höchsten Gehalte wurden für HBCD gemessen: Haubentaucher 75– 386 ng/g TS und Seeadler 51,2–57,9 ng/g TS. Das Verhältnis der DP-Stereoisomere DP_{anti} und DP_{anti} von 2–3 zu 1 in DP-Anwendungsprodukten spiegelt sich in den Messergebnissen wider: Durchschnittlich wurden 0,31 ng/g TS DP_{anti} und 0,23 ng/g TS DP_{syn} in Haubentauchereiern sowie 1,01 ng/g TS DP_{anti} und 0,44 ng/g TS DP_{syn} in Seeadlereiern nachgewiesen. Das hochbromierte FSM DBDPE wurde in deutlich höheren Gehalten als die von BDE 209 gefunden (1,07–14,6 ng/g TS).

Für die Bewertung der FSM-Gehalte gibt es in Wildvogeleiern und auch in Lebensmitteln derzeit keine geregelten Höchstgehalte, lediglich eine Empfehlung der Kommission vom 2. März 2014 zur Überwachung auf Spuren bromierter FSM in Lebensmitteln (L 65/39). Da sich die Silbermöwe hauptsächlich von Fischen ernährt, ist ein Vergleich mit den hier untersuchten fischfressenden Wildvögeln möglich. In Eiern der Silbermöwe (n = 3) von der deutschen Nordseeküste (Jadebusen) wurde ein ähnliches Anreicherungsmuster der fünf PBDE-Kongenere (47–154) wie in den Eiern von Haubentauchern und Seeadlern gefunden, jedoch in deutlich höheren Konzentrationen als in Eiern der Haubentaucher und niedriger als in denen der Seeadler (DREYER et al. 2019). Die Werte für BDE 209 lagen deutlich höher als in den hier untersuchten Eiern. Die Gehalte an BDE 183 zwischen Möwen- und Seeadlereiern sowie an DPs zwischen Möwen- und Haubentauchern sind vergleichbar.

Die Auswertung des Zusammenhangs zwischen dem Fettgehalt und den FSM-Konzentrationen in dreizehn Eiern beziehungsweise Eipoolproben von drei verschiedenen Vogelarten ergab eine Korrelation für HBCD ($R^2 = 0.82$). Mit abnehmendem Fettgehalt gehen die HBCD-Werte zurück. Für die anderen neuartigen FSM ist keine Korrelation gegeben.

Zusätzlich wurden in drei von acht Haubentauchereiproben (18LFU-A0249-002, -004, -007) DPTE und sein Metabolit BATE im Verhältnis 10:1 erfasst. Die gemessenen Konzentrationen von DPTE lagen zwischen 0,5 und 3,7 ng/g TS, die sich mit Einbezug des Fettgehaltes im unteren Bereich der Konzentrationen in Wanderfalken aus Süddeutschland befinden (VETTER et al. 2014). Im Vergleich zum Topprädator aus dem marinen Ökosystem der Nordsee (Silbermöwe) lag der DPTE-Wert im ähnlichen Bereich (DREYER et al. 2019).

FSM-Biomagnifikation im Ökosystem Eibsee

Zur Betrachtung der Biomagnifikation im Eibsee wurden die Summengehalte der gemessenen acht PBDE und nFSM in Fischen und Haubentauchereiern gegenübergestellt (Abbildung 63 A/B). Die Zusammensetzung von den Kongeneren des PentaBDE-Gemisches spiegelte sich in beiden Probenarten wider. Hingegen war BDE 209 ausschließlich in den dreijährigen Eibsee-Fischen dominant. Die hier untersuchten Fische werden jedoch von den Haubentauchern aufgrund ihrer Größe nicht direkt verzehrt.



Abbildung 63: Summengehalte der acht PBDE-Kongenere in Fischen und Haubentauchereiern (2016 n = 2; 2017 n = 6)(A); Summengehalt der acht PBDE in µg/kg FG in Fischen (n = 2) und Haubentauchereiern (n = 8) dargestellt als Boxplot (B) mit einer Unterscheidung zwischen Frischgewichtsbezug (blau) und Trockengewichtsbezug (rot).

Eine Zunahme der Konzentrationen nFSM über zwei trophische Ebenen (von Fisch zu Haubentaucher) wird im Boxplot-Diagramm deutlich (Abbildung 64 B). Bei der näheren Betrachtung der einzelnen nFSM stellt man fest, dass die Fische überwiegend mit dem schwerflüchtigen DBDPE belastet sind, während in den Eiern der Haubentaucher HBCD dominiert (Abbildung 64 A). In geringeren Mengen findet sich DBDPE auch in Haubentauchern, was jedoch eine Biomagnifikation ausschließt.

Abbildung 64: Summengehalte der nFSM in Fischen und Haubentauchereiern (2016 n = 2; 2017 n = 6) (A); Summengehalt der nFSM in µg/kg FG in Fischen (n = 2) und Haubentauchereiern (n = 8) dargestellt als Boxplot (B) mit einer Unterscheidung zwischen Frischgewichtsbezug (blau) und Trockengewichtsbezug (rot).



3.3.4 Terrestrische Proben

Bienen

Nur die Bienenproben (jeweils 10 g) aus dem Jahr 2016 wurden bisher auf PBDE und nFSM im Rahmen einer in 2016–2017 angefertigten Masterarbeit untersucht. ⁴² Zum Zeitpunkt der Durchführung der Experimente zur Masterarbeit gab es am LfU kein Verfahren zur Erfassung von Dechloran Plus Abbauprodukten. Im Weiteren werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammenfassend erläutert.

In der Mehrheit der Proben liegen die Konzentrationen der meisten PBDE-Kongenere mit Ausnahme von BDE 209 unter dem Wert der hier erzielten Bestimmungsgrenze (Tabelle 37). Eine Ausnahme bilden der Bienenstock Grainau und der Bienenstock in Bozen. Die Summenkonzentration der sieben PBDE (BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183) betrug in Grainau 23,2 pg/g TS und in Bozen 166 pg/g TS. Hier werden lokale Schadstoffquellen vermutet. In Pollenproben aus Polen betrug der Mittelwert der Summe der BDE-Kongenere 10,9 pg/g (Roszko et al. 2016). Dieser Gehalt liegt im Bereich der Konzentrationen, die für die Summe der sieben BDE-Kongenere in Honigbienen in Augsburg (0,78– 2,1 pg/g TS), in Renon (7,9 pg/g TS) und im Einzugsgebiet Zugspitze (14,7 pg/g TS) gemessen wurden. Im Gegensatz dazu wurden die schwerflüchtigen Substanzen wie BDE 209, DBDPE und HBCD in allen Bienenproben in relativ hohen Konzentrationen nachgewiesen (Abbildung 65).

FSM-Gehalt (<i>pg/g TS</i>)									
	Augst	ourg ^{a)}		Einzugsgeb	Südtirol ^{a)}				
Ort der Probe- nahme	Königs- brunn I	Königs- brunn II	Tegernau	Grainau (Lernbien- enstand)	Ga-P	Grainau	Renon	Bolzano	
Datum der Probenahme	19.07.16	19.07.16	26.07.16	26.07.16	22.07.16	26.07.16	06.10.16	09.10.16	
Proben-Nr.: 16LFU-WI0137-	005/006	007/008	001	002	004	003	009/010	011/012	
BDE 28	< 0,807 ^{b)}	0,995	0,710	0,410	< 0,413	< 0,413	0,613	0,427	
BDE 47	< 12,3	< 12,3	< 10,5	10,9	1,3	< 10,5	7,31	31,2	
BDE 99	< 6,95	< 6,95	< 10,7	< 10,7	< 10,7	< 10,7	< 4,07	27,8	
BDE 100	< 2,87	< 2,87	2,40	1,55	0,857	< 0,727	< 1,07	7,10	
BDE 153	0,783	0,845	< 0,820	1,57	<0,312	< 0,820	< 0,873	13,0	
BDE 154	< 0,0733	0,298	< 0,0227	0,453	< 0,246	< 0,0203	0,0198	1,56	
BDE 183	< 2,39	< 0,0893	< 3,67	8,39	< 3,67	< 3,67	< 3,49	84,8	
BDE 209	2.221	530	279	1.299	7.514	132	291	91,3	
∑ 7 PBDE ohne BDE209	0,783	2,14	3,11	23,2	14,7	< BG	7,95	166	
HBB	< 5,90	< 5,90	1,65	1,63	0,853	1,80	1,47	7,69	
PBEB	< 0,0303	< 0,0910	< 0,0243	< 0,0213	< 0,0360	< 0,0297	< 0,0267	< 0,0318	

Tabelle 37:	Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Bienen von drei verschiedenen Probenahmestellen
	Augsburg, Einzugsgebiet Zugspitze und Südtirol (pg/g TS). ⁴² (Quelle: LfU)

⁴² WACHINGER R. (08.2016–01.2017): Investigation of Persistent Organic Pollutants in Environment Samples of the Alpine Ecosystem; Universität Ulm

FSM-Gehalt (<i>pg/g TS</i>)									
	Augst	ourg ^{a)}		Einzugsgeb	Südtirol ^{a)}				
Ort der Probe- nahme	Königs- brunn I	Königs- brunn II	Tegernau	Grainau (Lernbien- enstand)	Ga-P	Grainau	Renon	Bolzano	
Datum der Probenahme	19.07.16	19.07.16	26.07.16	26.07.16	22.07.16	26.07.16	06.10.16	09.10.16	
Proben-Nr.: 16LFU-WI0137-	005/006	007/008	001	002	004	003	009/010	011/012	
PBT	3,74	2,68	5,36	4,27	3,28	< 2,87	< 5,40	5,98	
p-TBX	< 0,0073	< 0,0157	< 0,0213	< 0,0150	< 0,0120	< 0,0100	< 0,0113	< 0,0285	
DBDPE	18,7	15,7	35,0	18,4	2,12	< 0,938	129	109	
DP _{syn}	30,7	6,51	1,49	2,18	9,11	< 1,25	< 2,25	5,48	
DP _{anti} ^{d)}	198	39,7	< 48,1	< 48,1	< 48,1	< 48,1	< 49,0	< 49,0	
aCI10DP	n. u. ^{c)}	n. u.	n. u.	n. u.	n. u.	n. u.	n. u.	n. u.	
aCI11DP	n. u.	n. u.	n. u.	n. u.	n. u.	n. u.	n. u.	n. u.	
ΣHBCD	1.956	1.007	7.034	116	378	87,2	467	5.558	
BTBPE	1,25	0,102	< 0,680	< 0,680	< 0,680	< 0,680	15,3	< 0,193	

^{a)} Gemittelter Wert einer Doppelbestimmung;

C-DP_{anti} 0,5 % des nativen DP_{anti} enthielt.

^{b)} Messwert < Bestimmungsgrenze entspr. 2-facher Laborblindwert (ng/g TS);

c) n. u. – nicht untersucht;



^{d)} Abzug des Feldblindwertes vom gemessenen Wert, da das als interner Standard verwendete ¹³

Abbildung 65: Konzentrationen von BDE 209, ∑ HBCD, DBDPE und der Summe von sieben BDE-Kongeneren (28, 47, 99, 100, 153, 154, 183) > BG in Honigbienen für alle Standorte.

> Diese schwerflüchtigen Substanzen wurden auch in den an der Zugspitze gesammelten Immissions- und Depositionsproben meist in den höchsten Konzentrationen im Vergleich zu allen anderen untersuchten Flammschutzmitteln gefunden. Für BDE 209 wurden durchschnittliche Konzentrationen von 1.375 pg/g TS in Augsburg, 2.306 pg/g TS im Gebiet am Fuß der Zugspitze und 191 pg/g in Südtirol festgestellt. BDE 209 lag unter der Nachweisgrenze in Honigproben, die

in Brasilien, Spanien, Portugal, Marokko und Slowenien zwischen 2010 und 2012 entnommen wurden (MOHR et al. 2014).

DBDPE zeigte eine relativ moderate durchschnittliche Konzentration in den Bienenproben aller Standorte. In Augsburg betrug der Durchschnittswert 17,2 pg/g TS, in der Region Garmisch-Partenkirchen 18,5 pg/g TS und in Südtirol 119 pg/g TS. Die durchschnittliche Konzentration von DBDPE in Honigproben aus fünf Ländern war mit 0,80 pg/g TS signifikant niedriger (MOHR et al. 2014).

Die höchsten Werte wurden jedoch für HBCD gemessen: in Augsburg 1.482 pg/g TS, im Gebiet von Garmisch-Partenkirchen 1.904 pg/g TS und in Südtirol 3.013 pg/g TS. Um die Honigbienen im Winter vor Kälte zu schützen, sind die Bienenstöcke mit Styroporscheiben bedeckt. Diese Überwinterungspraxis könnte die hohen Konzentrationen von HBCD in allen Bienenstöcken erklären.

Die Mittelwerte für BTBPE betrugen in Augsburg 0,674 pg/g TS, im Gebiet um Garmisch-Partenkirchen 0,340 pg/g TS und in Südtirol 7,68 pg/g TS und liegen im Bereich der gemessenen Konzentration in Pollenproben (< 7,81 pg/g) (Roszko et al. 2016). Die nFSM HBB und PBT wurden in fast allen Proben nachgewiesen, deren Konzentrationen waren allerdings niedriger als diejenigen von DBDPE und HBCD. Die für HBB gemessenen Mittelwerte betrugen 2,95 pg/g TS am Standort Augsburg, 1,49 pg/g TS um Garmisch-Partenkirchen und 1,47 pg/g TS in Südtirol, wobei ein singulärer Maximalwert von 7,69 pg/g TS aus Bolzano bei der Mittelwertbildung für Südtirol nicht berücksichtigt wurde. Wie in den meisten Immissions- und Depositionsproben lagen PBEB und p-TBX unter der Bestimmungsgrenze und konnten in keiner Probe bestimmt werden.

DP_{anti} zeigte sich nur in den Proben von Königsbrunn in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze (Tabelle 37). Der relativ hohe Mittelwert von 137 pg/g TS für die Summe beider DP-Stereoisomere könnte durch eine lokale Quelle oder Immission aus Quellen der nahe gelegenen Stadt Augsburg zustande gekommen sein. Das erwartete Verhältnis von DP_{anti} zu _{syn} von 2:1 bis 3:1 konnte in keiner Probe beobachtet werden, sondern lag deutlich höher.

Die Bienen sind die Lieferanten des tierischen Lebensmittels Honig. Dennoch gibt es keine Grenz- beziehungsweise Richtwerte für Dechlorane Plus und bromierte Flammschutzmittel in Lebensmitteln. Daher ist es schwierig, die gemessenen Konzentrationen einzuordnen.

Die Europäische Kommission forderte die Mitgliedstaaten mit ihrer Empfehlung vom 2. März 2014 zur Überwachung auf Spuren bromierter Flammschutzmittel in Lebensmitteln und die Übermittlung der bewerteten Konzentrationen an die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) auf. Dies wird die Datenbasis für FSM im Honig verbessern und dazu beitragen, dass die gemessenen Konzentrationen künftig besser eingeordnet werden können.

Steinadlereier

Bis auf BDE 28 in der Eiprobe aus Südtirol (< BG von 0,007 ng/g TS) konnten alle PBDE in allen Proben in Konzentrationen von 0,0221–9,53 ng/g TS (Konz. Einzelkongenere) nachgewiesen werden (Tabelle 38). Dabei lagen die Gehalte von BDE 47, 99, 100, 154 in den Eiproben aus Mangfall- und Estergebirge tendenziell höher (0,878–2,93 ng/g TS), während im Vollei aus Südtirol der Gehalt von BDE 209 dominierte. Ähnliche Gehalte wurden in allen drei Proben für BDE 153 gefunden (2,07–2,40 ng/g TS).

Für PBDE ergab sich ein unterschiedliches Kongenerenprofil in einer Volleiprobe aus Südtirol verglichen mit dem technischen PentaBDE-Gemisch (Abbildung 66). In dieser Probe überwog BDE 209 mit 9,5 ng/g TS, gefolgt von BDE 153 mit 2,07 ng/g TS. Für die hier untersuchten Steinadlereier ergab sich für die Summe der acht PBDE-Kongenere eine vergleichbare Belastung (7,83–13,6 ng/g TS).

Tabelle 38: Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Steinadlereiern aus drei verschiedenen Alpenregionen, bezogen auf ng/g TS und ng/g Fett. (Quelle: LfU)

FSM-Gehalt		ng/g TS		ng/g Fett				
Proben-Nr.	18LFU- A0249-011	18LFU-A0249-012	19LFU-A0489- 017	18LFU- A0249-011	18LFU- A0249-012	19LFU- A0489-017		
Eieranzahl per Gelege	1	1	1	1	1	1		
Region	Mangfall	Ester	Südtirol	Mangfall	Ester	Südtirol		
Trockensubstanz, %	19,9	15,6	22,1					
Fettgehalt	-	-	-	5,7	3,8	4,4		
BDE 28	0,0221	0,0187	< BG (0,007) ^{a)}	0,077	0,0768	< BG ^{b)}		
BDE 47	1,10	2,93	0,235	3,85	12,1	1,20		
BDE 99	0,878	2,39	0,561	3,08	9,84	2,85		
BDE 100	1,83	2,21	0,234	6,43	9,09	1,19		
BDE 153	2,40	2,26	2,07	8,42	9,32	10,5		
BDE 154	1,38	0,941	0,314	4,84	3,87	1,59		
BDE 183	0,125	0,636	0,611	0,439	2,62	3,10		
BDE 209	0,104	1,02	9,53	0,367	4,21	43,4		
∑ PBDE	7,83	12,4	13,6	27,5	51,1	63,9		
HBB	n. n. ^{c)}	< BG (0,017)	< BG (0,017)	n. n.	< BG	< BG		
PBEB	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		
PBT	0,0103	n. n.	0,0147	0,0361	n. n.	0,0745		
p-TBX	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		
DBDPE	1,31	< 1,71 ^{d)}	35,5	4,61	$< 2 \text{ x LBW}^{e}$	180		
DP _{syn}	n. n.	n. u. ^{f)}	n. u.	n. n.	n. u.	n. u.		
DP _{anti}	0,602	n. u.	n. u.	2,11	n. u.	n. u.		
aCI10DP	n. n.	n. u.	n. u.	n. n.	n. u.	n. u.		
aCI11DP	0,0441	n. u.	n. u.	0,155	n. u.	n. u.		
Σ -HBCD	1,65	5,03	0,733	5,78	20,7	3,72		
BTBPE	n. n.	n. b. ^{g)}	n. b.	n. n.	n. b.	n. b.		

^{a)} Messwert < BG (Wert) – < Bestimmungsgrenze des Messverfahrens für den jeweiligen Analyten (ng/g TS);

^{b)} < BG – s. BG (ng/g TS); ^{c)} n. n. – nicht nachweisbar; ^{d)} < Messwert – Bestimmungsgrenze entspr. 2-facher Laborblindwert;

e) < LBW – s. 2-facher LBW (ng/g TS); ^{f)} n. u. – nicht untersucht; ^{g)} n. b – nicht bestimmbar.



Abbildung 66: Vergleich des prozentualen Anteils einzelner PBDE in Volleiern von Steinadlern aus drei Gebirgsregionen in den Alpen. Gehalte bezogen auf ng/g TS.

Wie schon in den Bienen von drei verschiedenen Standorten und auch in aquatischen Proben machen DBDPE und die Summe HBCD den größten Anteil der gesamten Belastung mit nFSM aus (Tabelle 38). Das Ei aus dem Mangfallgebiet enthielt an HBCD 1,65 ng/g TS, das Ei aus dem Estergebiet 5,03 ng/g TS und das Ei aus Südtirol die geringste Menge von 0,733 ng/g TS. Der maximale Wert von 35,5 ng/g TS war im Vollei aus Südtirol für DBDPE festzustellen, gefolgt von 1,31 ng/g TS im Vollei vom Mangfallgebirge. In sehr geringen Mengen wurde in Eiproben aus dem Mangfallgebirge und aus Südtirol PBT mit einem Durchschnittswert von 0,0125 ng/g TS nachgewiesen.

BTBPE, p-TBX, PBEB und HBB konnten wie in den Eierproben von Haubentauchern und Seeadlern in keiner Probe nachgewiesen werden. Außer einer Volleiprobe aus dem Mangfallgebirge wurden Dechloran Plus und seine Abbauprodukte in keiner weiteren Probe untersucht. Dabei zeigen die Ergebnisse das Vorhandensein von DB_{anti} und aCl11DP in einer geringen Menge von 0,602 beziehungsweise 0,0441 ng/g TS. Aufgrund des fehlenden DP_{syn} kann kein Verhältnis von beiden DP-Isomeren zueinander ermittelt werden.

Unterschiedliche FSM-Muster (wegen der Vergleichbarkeit bezogen auf Fettgehalt) in den Eiern aus nördlichen (Mangfall, Ester) und südlichen Alpen (Südtirol) lassen sich möglicherweise durch die Nahrungsgewohnheiten der Steinadler erklären. In der Hauptnahrung der bayerischen Steinadler stehen ganz oben die Gämsen, während der Steinadler aus Südtirol, dessen Ei untersucht wurde, Füchse verspeiste. Das zeigen die Funde von Fuchsresten im Adlerhost. Die FSM-Analyse von bayerischen Füchsen aus dem Wettersteingebirge steht noch aus.

Die Eier der Wanderfalken aus Süddeutschland (2014, n = 11) waren mit deutlich höheren Mengen an PBDE (200–1370 ng/g Fett) belastet und liegen damit mindestens um Faktor sieben höher als die hier gefundenen Werte in Steinadlereiern. In einer Studie aus 2017 wurden 39 PBDE (VETTER et al. 2017) und in dieser Studie nur acht PBDE untersucht. Vergleichbar war dennoch die Dominanz von BDE 47, 153 und 154 in den Eiproben der Wanderfalken und Steinadler (VETTER et al. 2017).

Die hier bestimmten Gehalte für HBCD liegen im unteren bis mittleren Konzentrationsbereich von Wanderfalken (1,6–66 ng/g Fett). Die weiteren neuartigen Flammschutzmittel wie HBB, PBEB, DPTE, BATE und ATE, die in den meisten Wanderfalken gefunden wurden (1,1–33,3 ng/g Fett), konnten in Steinadlereiern nicht nachgewiesen werden. Interessanterweise ist der Anteil von HBCD im Haubentaucherei mit dem höchsten Fettgehalt von 10 % höher als in den untersuchten Eiproben von Seeadlern (5,5 % Fett) und Steinadlern (4 % Fett).

Durch Vergleich der Durchschnittskonzentrationen bezogen auf Fettgehalt in den Eierproben von Wildvögeln zeigte sich eine stärkere Anreicherung der acht PBDE-Hauptkongenere in Seeadlern mit 393 ng/g Fett (n = 3), gefolgt von Steinadlern mit 47,5 ng/g Fett (n = 3) und von Haubentauchern mit 16,2 ng/g Fett (n = 8). Bei der Betrachtung der PBDE-Anteile in den hier untersuchten Proben fällt die Ähnlichkeit des Belastungsmusters der beiden fischfressenden Vogelarten aus zwei verschiedenen Regionen in Bayern auf. Dabei sind BDE 47, 100, 99, 153/154 in absteigender Reihenfolge sehr dominant. Im Gegensatz zu den Eiern der beiden aquatischen Topprädatoren zeigen die drei untersuchten Steinadlereier jeweils ein völlig unterschiedliches PBDE-Muster. Im Steinadlerei aus Südtirol dominiert BDE 209 sehr stark und in der Probe aus dem Estergebirge liegt die Konzentration von BDE 209 in gleicher Größenordnung wie die anderen PBDE-Kongenere. Im Steinadlerei aus dem Mangfallgebirge liegt hingegen die Konzentration von BDE 209 jeweils eine Größenordnung niedriger als die Gehalte von BDE 47, 99, 100, 153 und 154, d.h. nur in dieser Probe zeigt sich ein ähnliches PBDE-Muster wie in den untersuchten Haubentauchereiern und Seeadlereiern.

Der Korrelationskoeffizient beträgt 0,82. Die Dominanz von BDE 209 in Steinadlereiern ist viel ausgeprägter als bei den Wildvögeln aus dem marinen Ökosystem. Hier wird deutlich, dass die Topprädatoren aus zwei Ökosystemen (terrestrisch und aquatisch) gleiche, schwerflüchtige FSM dennoch mit unterschiedlichen Anteilen anreichern.

Gämsen

Für die Untersuchung standen Leber und Muskulatur von insgesamt 20 Tieren zur Verfügung, die in der Jagdsaison 2016 und 2017 im Einzugsgebiet der Zugspitze (n = 11) und in der Region der Hohen Tauern (n = 9) erlegt worden waren (Tabelle 55, Tabelle 56). Von den elf Gämsen aus dem Zugspitzgebiet wurden jedoch aus wirtschaftlichen Gründen nur sieben Muskulaturproben abgegeben.

Die Belastung mit acht PBDE war in der Muskulatur der Gämsen aus dem Zugspitzgebiet in einem Konzentrationsbereich von 0,0113 bis 7,10 ng/g TS und aus Region der Hohen Tauern im Bereich von 0,0429 bis 0,6760 ng/g TS (Tabelle 75, Tabelle 76). Dabei wurden BDE 47 und BDE 99 am häufigsten in den Muskulaturproben aus beiden Gebieten im Konzentrationsbereich zwischen 0,0076 und 4,82 ng/g TS detektiert (57–89 %), während BDE 154 in keiner der Muskelproben der österreichischen Gämsen erfasst wurde (Abbildung 67). Zusätzlich dominiert in der österreichischen Gämsenmuskulatur BDE 209 (in allen auswertbaren Proben), wobei allerdings der Spitzenwert von 0,873 ng/g TS in einer Probe aus Deutschland gefunden wurde. In einer deutschen Muskelprobe wurde eine Maximalkonzentration von 4,82 ng/g TS für BDE 99 bestimmt. Unter Vernachlässigung der Konzentrationsspitzen bei der Muskelprobe 17LFU-WI-0027-007 liegt die Konzentrationssumme der acht PBDE-Kongenere bis 0,948 ng/g TS. Hier ist



anzumerken, dass die GC-MS/MS-Messung einer Muskulaturprobe aus Österreich nicht auswertbar war.

Abbildung 67: Konzentrationen von acht PBDE in Muskulatur von Gämsen aus dem Einzugsgebiet Zugspitze (grau) und aus der Region der Hohen Tauern (blau) in ng/g TS.

Von elf untersuchten nFSM wurden nur HBB, PBT, DBDPE, DP_{anti} und _{syn} in der Muskulatur von Gämsen aus beiden Regionen nachgewiesen, wobei der Spitzenwert von 2,64 ng/g TS für DBDPE in einer deutschen Gämse gefunden wurde (Tabelle 75, Tabelle 76, Abbildung 68). Bezogen auf den Medianwert sind die DBDPE-Konzentrationen in der Muskulatur der deutschen Gämsen im Vergleich mit den Gehalten in der Muskulatur der österreichischen Gämsen um das Dreifache höher. Für PBT lagen die maximalen Konzentrationen in der Muskulatur von Gämsen mit 0,144 bzw. 0,182 ng/g TS in beiden Regionen in einem vergleichbaren Bereich, wobei diese Sustanz nur in einer der sieben Muskulaturproben der deutschen Gämsen gefunden wurde. Für HBB, DP_{anti} und _{syn} konnten sowohl bei Gämsen aus Österreich als auch aus Deutschland nur vergleichbar geringere Konzentrationen festgestellt werden (0,0086–0,0849 ng/g TS).



Abbildung 68: Konzentrationen von neuen Flammschutzmitteln in Muskulatur von Gämsen aus dem Einzugsgebiet Zugspitze (grau) und aus der Region der Hohen Tauern (blau) in ng/g TS.

Wie aus der (Abbildung 68) ersichtlich ist, wurden fünf nFSM am häufigsten in Gämsenmuskelproben aus der Region der Hohen Tauern detektiert. Unter Berücksichtigung der gemessenen DP-Isomere in einer Probe beträgt das Verhältnis des DP_{anti} zu DP_{syn} bei Gämsen 1,8 im Einzugsgebiet Zugspitze und 1,5 in den Hohen Tauern, was mit dem Verhältnis aus dem technischen DP-Gemisch (3:1) nicht übereinstimmt.

Wie in der Gämsenmuskulatur wurden auch in der Leber am häufigsten BDE 47 und 99 in beiden alpinen Regionen und zusätzlich BDE 209 in den Hohen Tauern erfasst (64–100 %, Tabelle 77, Tabelle 78, Abbildung 69). Die einzelnen PBDE-Werte in der Leber liegen für die Region Zugspitze im Bereich von 0,0033– 2,86 ng/g TS und für die Region Hohe Tauern 0,0039–1,24 ng/g TS. In zwei Einzelproben von der Region Zugspitze wurden Spitzenkonzentrationen von 0,616 ng/g TS für BDE 99 und 2,86 ng/g TS für BDE 209 bestimmt. Trotz der Konzentrationsspitzen lässt sich dennoch sagen, dass der PBDE-Medianwert in Wildgämsen aus den Hohen Tauern (\sum 8 PBDE 0,412 ng/g TS) in einem höheren Belastungsbereich liegt, als derjenige der Gämsen aus der Zugspitze Region (\sum 8 PBDE 0,0890 ng/g TS).



Abbildung 69: Konzentrationen von acht PBDE in Leber von Gämsen aus dem Einzugsgebiet Zugspitze (grau) und aus der Region der Hohen Tauern (blau) in ng/g TS.

In der Gämsenleber wurden HBB, PBT, DBDPE, DP_{anti/syn} und gelegentlich Σ HBCD erfasst, wobei die nFSM in den österreichischen Proben häufiger detektiert wurden (Abbildung 70). Alle anderen FSM wurden entweder nicht detektiert (wie *p*-TBX, BTBPE) oder lagen häufiger unterhalb der Bestimmungsgrenze (wie aCl11DP, PBEB). Das höchste Konzentrationsniveau wurde für DBDPE, gefolgt von DP_{anti} ermittelt. In den meisten Gämsenlebern aus der Zugspitze Region lag DBDPE aufgrund der hohen Laborblindwerte unterhalb der erzielten Bestimmungsgrenze (0,461–0,820 ng/g TS). In der Gämsenleber weist das DP_{anti}:DP_{syn}-Verhältnis einen höheren Wert von circa 2,1 (Zugspitze) und 2,4 (Hohe Tauern) auf als in der Muskulatur. Im Medianvergleich liegt die Leberbelastung mit den nFSM in den Hohen Tauern in einem höheren Bereich (Median Σ 5 nFSM 0,556 ng/g TS) als in der Zugspitze Region (Median Σ 5 nFSM 0,0305 ng/g TS).



Abbildung 70: Konzentrationen von neuen Flammschutzmitteln in Lebern von Gämsen aus dem Einzugsgebiet Zugspitze (grau) und aus der Region der Hohen Tauern (blau) in ng/g TS.

Murmeltiere

Für die Untersuchung standen insgesamt fünf Tiere im Alter von ein bis sieben Jahren (3 weibliche, 2 männliche) zur Verfügung, die in der Jagdsaison 2017 in der Region der Hohen Tauern erlegt worden waren (Tabelle 57).

Die Penta- und OctaBDE-Kongenere weisen mit Maximalwerten von unterhalb 0,338 ng/g TS in der Muskulatur und 0,0200 ng/g TS in der Leber die geringsten Gehalte auf (Abbildung 71, Tabelle 79). Generell ergeben sich die höchsten Befunde für BDE 209 von bis zu 3,25 ng/g TS in beiden untersuchten Murmeltiergeweben. In den Leberproben lagen mit Ausnahme von BDE 99 und BDE 209 die Gehalte aller anderen sechs PBDE-Kongenere entweder in allen oder in vier der fünf Proben unterhalb der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze.



Abbildung 71: Konzentrationen von acht PBDE in Muskulatur (grau) und Leber (blau) von fünf Murmeltieren aus der Region der Hohen Tauern in ng/g TS.

Von den elf nFSM wurden in der Muskulatur und in der Leber der Murmeltiere aus der Region der Hohen Tauern DBDPE, aCI11DP, DP_{syn} und _{anti} im Konzentrationsbereich von 0,0082 bis 0,770 ng/g TS erfasst (Abbildung 72, Tabelle 79). In einzelnen Fällen wiesen die Leberproben zusätzlich HBB, PBEB, aCI10DP und Σ HBCD auf, mit einem Spitzenwert von 824 ng/g TS für Σ HBCD. PBT wurde in allen fünf Lebern in einem niedrigen Bereich zwischen 0,0195 und 0,0871 ng/g TS gemessen. In der Leber liegt das Konzentrationsverhältnis von DP_{anti} zu DP_{syn} mit einem Wert von 1,5 und in der Muskulatur von 1,9 niedriger als im technischen Dechloran Plus-Gemisch (Verhältnis 3:1).



Abbildung 72: Konzentrationen von neuen Flammschutzmitteln in Muskulatur (grau) und Leber (blau) von fünf Murmeltieren aus der Region der Hohen Tauern in ng/g TS.

VERGLEICH GÄMSEN mit MURMELTIEREN

Die Zusammensetzung hinsichtlich der einzelnen PBDE-Kongenere ist für die Muskulatur terrestrischer Proben weitgehend abhängig vom Probenahmeort und der Tierart. Hauptrepräsentant in der Gämsenmuskulatur aus der Zugspitzregion ist das BDE Kongener BDE 99, gefolgt von BDE 209 und BDE 47. In der Muskulatur der österreichischen Proben dominiert vor allem BDE 209. Die Murmeltiermuskulatur enthält zusätzlich BDE 183.

Im Vergleich zu den Messdaten in der Muskulatur ist die Zusammensetzung hinsichtlich der PBDE-Kongenere in der Leber der deutschen und österreichischen Gämsen sehr ähnlich (Abbildung 73). Als dominantes Kongener tritt grundsätzlich BDE 209 auf, gefolgt von Vertretern des technischen Penta-BDE-Gemisches BDE 99 und BDE 47. In der Leber der Murmeltiere beträgt der BDE 209-Anteil bis zu 98 % und der BDE 183-Anteil circa 1 %.

Im Gegensatz zu den Proben aus den Hohen Tauern lassen sich in deutschen Gämsen bei der PBDE-Kongenerzusammensetzung Unterschiede zwischen der Muskulatur und Leber feststellen. Hauptkongenere in der Muskulatur sind die Vertreter der technischen Penta-BDE-Mischung (BDE 99, 47) sowie DecaBDE (BDE 209) und in der Leber BDE 209.



Abbildung 73: Vergleich des prozentualen Anteils einzelner PBDE in Muskulatur und Leber von Gämsen und Murmeltieren aus dem Einzugsgebiet Zugspitze (DE) und aus der Region der Hohen Tauern (AT). Mittelwert-Gehalte bezogen auf ng/g TS: Gämsen-Muskel DE (n = 7), Gämsen -Muskel Ö (n = 9), Gämsen -Leber DE (n = 11), Gämsen -Leber und Muskel AT (je n = 9).

Die Profile der nFSM zeigen bei fünf Proben die Dominanz von DBDPE, gefolgt von PBT und DP_{anti} (Abbildung 74). Abweichungen sind bei der Gämsenmuskulatur aus den Hohen Tauern zu beobachten. Hier treten PBT, HBB, DP_{anti} und _{syn} in gleichen Anteilen bis zu 23 % auf und der Anteil von DBDPE beträgt nur 10 %. In der Leber verschiebt sich der DBDPE-Anteil auf 65 %. Die FSM-Profile der Murmeltier-Proben unterscheiden sich von Gämsenproben durch die Anwesenheit von Transformationsprodukten des Dechloran Plus aCI10DP (Muskel, Leber) und aCI11DP (Leber).



Abbildung 74: Vergleich des prozentualen Anteils einzelner neuen Flammschutzmittel in Muskulatur und Leber von Gämsen und Murmeltieren aus dem Einzugsgebiet Zugspitze (DE) und aus der Region der Hohen Tauern (AT). Mittelwert-Gehalte bezogen auf ng/g TS: Gämsen-Muskel DE (n = 7), Gämsen -Muskel AT (n = 9), Gämsen -Leber D(n = 11), Gämsen -Leber und Muskel AT (je n = 9).

In der Abbildung 75 und Abbildung 76 sind die Summengehalte der PBDE und der nFSM nach Proben-, Matrixart und Alpenregion als Boxplot dargestellt. Für einen aussagekräftigen Vergleich der Belastungssituation der alpinen Regionen ist allerdings die gleichmäßige Verteilung der Tieranzahl und die Probenhomogenität hinsichtlich des Alters, Geschlechts vorauszusetzen. Dies war bei dieser Untersuchung nur teilweise möglich, da die Tiere unter Schutz stehen und nicht in großer Anzahl erlegt werden dürfen. Deswegen kann an dieser Stelle nur eine unspezifische Unterscheidung zwischen Regionen und Tierarten vorgenommen werden.

Die Summengehalte der sieben PBDE in Gämsenproben weisen in der Gämsenmuskulatur aus der Zugspitzregion einen höheren Wert, vergleichbar mit dem Summengehalt der Murmeltiermuskulatur, als in den anderen Proben auf. Die Einbeziehung von BDE 209 in die Summengehalte ergibt für die Muskulatur der Murmeltiere eine stärkere Belastung mit PBDE, dies gilt auch für die Leber. Während die Gämsenmuskulatur aus der Region der Zugspitze stärker mit acht PBDE belastet ist als die Muskulatur der österreichischen Gämsen, ist bei den Leberproben ein umgekehrter Zusammenhang festzustellen. Dieser Unterschied ist auf die hohen Gehalte von BDE 209 in der Leber zurückzuführen. Bei der Boxplot Darstellung ist die große Streuung der Messwerte deutlich zu erkennen, da unter anderem die Probenhomogenität nicht gegeben ist.

Abbildung 75: 2.500 DE o. BDE 209 in pg/g FG (blau); Σ 8 PBDE in pg/g FG (rot) 2.000 1.500 1.000 Σ7 PBDE ο. 500 X × 0 Murmetter Muskel AT Gamsen Muskel DE Gänsen Leber DE Gämsen Muskel AT Gänsen Leber AT Murmettier Leber AT FG. umweltbundesamt[®] Quelle: LfU LfU

Summengehalt der sieben PBDE ohne BDE 209 (blau) und acht PBDE (rot) in Muskulatur (n = 7) und Leber (n = 11) von Gämsen aus dem Einzugsgebiet Zugspitze (DE) und aus der Region der Hohen Tauern (AT) (je n = 9) sowie von Murmeltieren aus der Region der Hohen Tauern (AT) (je n = 5); Gehalte, dargestellt als Boxplot, beziehen sich auf pg/g



Abbildung 76: Summengehalt der neuen Flammschutzmittel in Muskulatur (n = 7) und Leber (n = 11) von Gämsen aus dem Einzugsgebiet Zugspitze (DE) und aus der Region der Hohen Tauern (AT) (je n = 9) sowie von Murmeltieren aus der Region der Hohen Tauern (AT) (je n = 5); Gehalte, dargestellt als Boxplot, beziehen sich auf pg/g FG.

Die Belastung der Leber mit nFSM scheint im Vergleich der vorliegenden Daten beim Murmeltier am ausgeprägtesten zu sein, da in einer einzigen Probe HBCD in einer Summenkonzentration von 824 ng/g TS gefunden wurde (Abbildung 76). Wenn man diese Maximalkonzentration beim Vergleich unberücksichtigt lässt, liegt der nFSM-Summengehalt der Murmeltierleber auf einem niedrigeren Niveau als in der Muskulatur (analog PBDE-Vergleich).

Bei einem Vergleich der Belastungssituation mit den nFSM besteht eine Ähnlichkeit der PBDE-Belastung zwischen den untersuchten Tierarten und deren Organen. Die Muskulatur der deutschen Gämsen erscheint stärker belastet zu sein als die der österreichischen, dies gilt umgekehrt für die Leberproben. Möglicherweise ist dies auch auf Tierart-spezifische Unterschiede aus einer Region (Hohe Tauern) zurückzuführen, die wohl von der Ernährungsart abhängen könnte, falls die bodennah lebenden Murmeltiere bevorzugt Gräser aufnehmen, während sich Gämsen von Buschblättern und Kräutern ernährt.

Inwieweit ein Zusammenhang der gesamten Flammschutzmittelbelastung mit dem Geschlecht, Alter und Fettgehalt besteht, lässt sich in dieser Studie nicht feststellen, da die Anzahl der Proben einer Spezifikation nicht repräsentativ ist. Rückschlüsse auf gesundheitliche Risiken für die Organismen des terrestrischen Ökosystems durch die gefundenen hFSM lassen sich aus den Messwerten nicht ziehen, da die Daten zur toxikologischen Wirkung der FSM bei längerfristiger Exposition für Tiere wie Gämsen und Murmeltiere nicht vorliegen. Für PBDE und HBCD existieren bereits Umweltqualitätsnormen in Fischen und Sedimenten, aber nicht für Organismen im terrestrischen Kompartiment. Deswegen entfällt an dieser Stelle der Vergleich.

Die Gehalte der PBDE sind in den untersuchten Gämsenlebern aus der Region der Zugspitze und der Hohen Tauern höher als in 15 Gämsenlebern aus dem Nationalpark Berchtesgaden aus der Jagdsaison 2010 (LFU 2016). Der Medianwert für das häufig detektierte PBDE-Kongener BDE 47 (n = 9 von 15) beträgt bei diesen Proben 0,062 ng/g Fett, während die Gämsenleber aus dem Gebiet Zugspitze 0,10 ng/g Fett und die Gämsenleber aus den Hohen Tauern 0,148 ng/g Fett aufweisen. Die BDE 209-Werte lagen bei allen Proben aus dem NP Berchtesgaden unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05–3,5 ng/g Fett. In den hier untersuchten Leberproben schwanken die Gehalte für BDE 209 zwischen 0,290 und 12,3 ng/g Fett (DE: n = 3 von 11) sowie zwischen 0,579 und 9,150 ng/g Fett (AT: n = 8 von 9).

Die FSM-Daten zeigen, dass diese Schadstoffgruppe im terrestrischen Ökosystem nachweisbar ist, zumal die hier untersuchten Tiere in den abgeschiedenen Regionen der Alpen leben. Die Aufnahme von FSM findet höchstwahrscheinlich über die pflanzliche Nahrung wie Gras und Blätter statt, die ihrerseits die Schadstoffe über die atmosphärische Deposition aufnehmen, da in solchen abgelegenen Regionen in der Regel keine größeren lokalen Schadstoffquellen vorkommen.

3.3.5 Diskussion

Die Ergebnisse der Immissions- und Depositionsmessungen am SBO und an der Zugspitze/UFS belegen ein ubiquitäres Vorkommen von PBDE in der Biosphäre, sogar in den abgelegenen alpinen Regionen. Dabei ist eine deutlich höhere PBDE-Deposition am SBO zu verzeichnen. Wie im Fall von den erhöhten PCDD/F-Depositionsraten am Hohen Sonnblick konnte auch hier keine Erklärung gefunden werden. Eine vermutete lokale PBDE-Quelle konnte bisher nicht ent-deckt werden. Möglicherweise spielen hier auch die regionalen Schadstoffeinträge in Verbindung mit der geographischen Lage beider Stationen eine wesentliche Rolle. Die UFS Schneefernerhaus liegt unterhalb der Zugspitze, an einem Südhang und nach Osten hin offen, während das SBO am Gipfel des Hohen Sonnblicks am Ende eines nord-süd gerichteten Tales seinen Standort hat. Unabhängig davon, konnte an den beiden Standorten im Probenahmezeitraum der letzten neun Jahre eine Abnahme der Depositionen für BDE 99, 153 und 154, Hauptkongenere des rechtlich geregelten PentaBDE und zum Teil des OctaBDE, festgestellt werden.

Anders als bei Depositionsereignissen sind die Immissionswerte für die PBDE mit wenigen Ausnahmen (BDE 154, 183 und 209) an beiden Standorten im vergleichbaren Konzentrationsbereich, der die im städtischem Hintergrund, wie in Augsburg, deutlich unterschreitet. Dies spricht für den vorwiegenden Eintrag dieser Schadstoffgruppe über Ferntransport. Darüber hinaus ist an der Zugspitze ein Rückgang von BDE 28, 154 und 183 (= Penta- und OctaBDE-Gemisch) festzustellen, der mit der Abnahme von BDE 154 in Depositionsproben übereinstimmt. Der kurze Zeitraum der Immissionsprobenahmen am Hohen Sonnblick erlaubt noch keine Rückschlüsse zu zeitlichen Trends. Die Ergebnisse zeigen anschaulich, dass einerseits die rechtlich verbindlichen Verbote beziehungsweise Einschränkungen, die seit über 15 Jahren ihre Gültigkeit haben, zu einer zeitlich versetzten Reduzierung von PentaBDE und OctaBDE in den Depositionen und Immissionen führen. Andererseits verbleiben die verbotenen persistenten Stoffe über lange Zeiträume im Stoffkreislauf und können dadurch permanent in die Umwelt freigesetzt werden. Die lokalen Emissionen durch Sanierungsarbeiten an den beiden alpinen Stationen demonstrieren beispielhaft, wie in einem kurzen Zeitraum eine erhebliche Menge von BDE 209 in die Umgebung eingetragen werden konnte. Ebenso sind diese Baumaßnahmen die Hauptursache für Belastungsspitzen durch DBDPE und HBCD an beiden Standorten und zusätzlich von BTBPE und DP-Stereoisomeren am Hohen Sonnblick.

Die nFSM, darunter DBDPE als Ersatz-FSM für den inzwischen weitgehend verbotenen DecaBDE (BDE 209), finden sich in der Umgebungsluft und im Niederschlag an den beiden Messstationen in den Alpen. Die Auswertung der Depositionsmessungen zeigt auf, dass DBDPE, HBCD, PBEB, p-TBX und HBB in einem höheren Ausmaß an der Zugspitze eingetragen werden, während für DP-Stereoisomere und seine Abbauprodukte die Einträge über Niederschlag am Hohen Sonnblick dominieren. Gegensätzlich dazu ist die Immission am Hohen Sonnblick stärker mit DBDPE, HBCD und HBB belastet. Am Hohen Sonnblick zeigen sowohl die Immissions- als auch Depositionsproben deutlich höhere Konzentrationen an BTBPE als an der Zugspitze. Alle anderen nFSM liegen hier in einem vergleichbaren Konzentrationsbereich. Allerdings erreichten die Immissionswerte keine Konzentrationen wie im städtischem Hintergrund in Augsburg (KÖRNER & KASTENHOFER 2015).

Eine Regulierung in Bezug auf die Produktion und Verwendung von nFSM gibt es nur für drei von neun hier untersuchten Chemikalien: seit 2011 beziehungsweise 2017 für HBCD durch REACH (Anhang XIV) und seit 2015 durch die UN Stockholm-Konvention sowie seit 2018 für beide DP-Stereoisomere als PBT-Stoffe auf der SVHC-Kandidatenliste von REACH. Die bis Oktober 2019 ausgewerteten Daten belegen keinen Trend für die beiden Stoffe. Allerdings sind signifikante Abnahmen für die ungeregelten FSM PBEB und p-TBX in den Depositionsproben an der Zugspitze festzustellen, für die bisher keine eindeutige Erklärung vorliegt.

Die Belastung der Fische, die in zwei alpinen Seen und vier Bächen im Einzugsgebiet der Zugspitze leben, zeichnet sich durch eine Dominanz von PBDE aus. Dabei liegen die Konzentrationen von DBDPE deutlich über denjenigen von BDE 209. Bei den PBDE dominierten die Hauptkongenere des PentaBDE-Gemisches (47, 99, 100) und auch BDE 209 in sechs von acht untersuchten Fischmuskulaturen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die BDE 209-Gehalte mit steigendem Gesamtfettgehalt in Fischen korrelieren.

Anhand der Untersuchungen von Eierproben von Haubentauchern konnte eine Anreicherung von PentaBDE-Kongeneren und HBCD detektiert werden, dabei wurde die HBCD-Konzentration mit steigendem Fettgehalt im Vollei jedoch niedriger. Eine Anreicherung für BDE 209 und DBDPE war hier nicht festzustellen.

Die Seeadlereier aus dem Gebiet der Fränkischen Seen zeigen eine erhebliche Belastung mit PBDE und nFSM wie DP. Ein anderes Beutespektrum sowie der Verzehr größerer Fische könnten neben der geographischen Lage eine Erklärung dafür sein. Der Haupteintrag von den in den Fischen und Haubentauchereiern gefundenen FSM in die alpinen Gewässer könnte die Deposition sein: Die detektierten FSM sind sowohl in der Deposition als auch in den Tieren enthalten. Eine lokale Freisetzungsquelle in der Nähe der Probenahmestelle konnte nicht identifiziert werden. Da FSM nicht wasserlöslich sind, akkumulieren sie schnell an Sedimenten beziehungsweise Schwebstoffen, die wiederum Eingang in die Nahrungskette finden.

Bis heute werden nur zwei FSM-Stoffgruppen als prioritäre Stoffe mit einem hohen Anreicherungspotenzial innerhalb der Nahrungskette gemäß der EU-Wasserrahmenrichtlinie in Fischmuskelproben reguliert: PBDE und HBCD. In den PureAlps-Proben ist dabei die UQN für sechs PBDE-Kongenere von 0,085 ng/g FG deutlich überschritten worden, während diejenige für HBCD von 167 µg/kg FG unterschritten wurde.

Die aus dem terrestrischen Ökosystem der Alpen stammenden Tierproben zeigen das ubiquitäre Vorkommen der hFSM auch in abgeschiedenen Regionen auf. Die Bienen aus dem Einzugsgebiet Zugspitze und Südtirol sind in gleichem Maße mit BDE 209 und seiner Ersatzchemikalie DBDPE sowie mit HBCD belastet. Zusätzlich kann in diesen Proben das nFSM BTBPE nachgewiesen werden, das in Steinadlereiern, Gämsen und Murmeltieren nicht gefunden wurde. Weitere Tierarten, die von Pflanzen als Nahrungsquelle abhängig sind, sind die Gämsen und Murmeltiere. Diese weisen Unterschiede hinsichtlich der Schadstoffakkumulation auf der geografischen Ebene sowie in Bezug auf Tierart und Organe (Muskulatur, Leber) auf. In der Gämsenmuskulatur aus der Zugspitzregion liegen die FSM-Gehalte deutlich über den Werten in der Muskulatur aus den Hohen Tauern. Mit Ausnahme der Gämsenmuskulatur aus der Zugspitzregion, wo die Hauptkongenere des PentaBDE-Gemisches (47, 99) dominieren, ist in allen Proben BDE 209 nachweisbar. Die Leber der österreichischen Gämsen ist deutlich stärker mit BDE 209 und nFSM belastet als die Gämsenleberproben aus der Zugspitzregion.

Murmeltierproben enthalten grundsätzlich höhere Gehalte an FSM als Proben von Gämsen aus den zwei Alpengebieten. Ein Zusammenhang zwischen Fettgehalt und Belastung als eine mögliche Erklärung kann hier nach der statistischen Auswertung nicht festgestellt werden, obwohl fettreiche Muskulatur deutlich höhere FSM-Konzentrationen bezogen auf die Trockensubstanz als Leber hat. Eine mögliche Erklärung für die höheren Gehalte in Murmeltieren ist die unterschiedliche Pflanzennahrung der beiden Tiere: Die in Bodenhöhlen lebenden Murmeltiere nehmen vermehrt Gräser und wahrscheinlich auch Bodenpartikel auf, während sich Gämsen von Buschblättern und Kräutern ernähren. Darüber hinaus wurden in beiden Murmeltierorganen die Transformationsprodukte von Dechloran Plus gefunden, wobei die Konzentrationen von Dechloran Plus nicht wesentlich höher ausfallen als in den Gämsenproben.

In den Steinadlern aus dem Mangfall- und Estergebirge scheint BDE 209 nicht bzw. nur mäßig zu akkumulieren, obwohl sie sich in diesem Gebiet überwiegend von Gämsen ernähren. Dieser Trend wurde bereits im aquatischen Ökosystem des Eibsees am Beispiel von Fischen und Haubentauchereiern beobachtet. Die Übertragung von anderen PBDE und nFSM wie PBT und DBDPE könnte über die Gämsen als Hauptnahrungsquelle erfolgen, da diese Stoffe auch in der Gämsenmuskulatur aus der Zugspitzregion gefunden wurden. Diese Erklärung trifft jedoch auf HBCD nicht zu, da es in den Gämsenproben nicht nachgewiesen wurde. Die Steinadlereiprobe aus Südtirol weist dagegen sehr hohe BDE 209Gehalte auf. Für die Anreicherung von BDE 209 könnten andere Nahrungsquellen, wie zum Beispiel Füchse, die im Adlerhost gefunden wurden, eine Rolle spielen. Hier lassen sich die regionalen Unterschiede in der Anreicherung von bestimmten Schadstoffen verdeutlichen.

3.4 Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind eine Gruppe von persistenten organischen Schadstoffen, die zwar bereits seit den 1930er Jahren industriell eingesetzt werden, jedoch erst in jüngerer Vergangenheit um das Jahr 2000 als problematische Umweltchemikalien in das öffentliche Blickfeld geraten sind (GIESY & KANNAN 2002).

PFAS werden oder wurden in nahezu allen Bereichen des modernen Lebens eingesetzt und finden zum Beispiel in der Fluorpolymerproduktion ("Teflon"), in Metallbeschichtungen, bei Oberflächenbehandlung von Textilien, Papier und Leder, in Reinigungsprodukten, in Feuerlöschschäumen, in der Fotografie und in der Halbleiterindustrie Verwendung (POSNER et al. 2013).

Mittlerweile listet die OECD über 4700 PFAS Substanzen (OECD 2018) und in der EU (Kommission, ECHA, Mitgliedstaaten) gibt es Bestrebungen, die gesamte Stoffgruppe für nicht-essenzielle Anwendungen zu verbieten. Der Grund dafür sind die hohen Kosten, die aufgrund von Kontamination und Folgen für Umwelt und Gesundheit entstehen (OECD 2018, <u>https://echa.europa.eu/de/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas</u>).

Über die UN Stockholm-Konvention sind aus dieser Gruppe seit 2009 PFOS (Perfluoroktansolfonsäure) und seit 2019 PFOA (Perfluoroktansäure) sowie deren Vorläuferverbindungen global reguliert. In Europa zählen zudem PFBS (Perfluorbutansulfonsäure), PFHxS (Perfluorhexansulfonsäure), PFNA (Perfluornonansäure), PFDA (Perfluordecansäure) sowie eine weitere Verbindung⁴³ zu den besonders Besorgnis erregenden Substanzen (SVHC-Liste unter REACH). PFHxS und PFHxS-Vorläuferstoffe befinden sich im Aufnahmeprozess zum Stockholmer Übereinkommen (PFHxS wurde aufgrund ihrer vPvB-Eigenschaften zur Aufnahme in die Kandidatenliste nominiert). Weitere Risikominimierungsmaßnahmen werden derzeit im Rahmen von REACH geprüft und laufend Maßnahmen erarbeitet. Eine Beschränkung der längerkettigen Perfluorkarbonsäuren (C9-C14 PFCAs) und deren Salze und Vorläufer wurde bereits beschlossen (Registry of restriction intentions).⁴⁴

PFAS stehen in Mitteleuropa in Verbindung mit lokalen Schadensfällen, unter anderem verursacht durch Emissionen aus Produktionsstätten (FROMME et al. 2017), Rückständen von Feuerlöschschäumen (WEIß et al. 2012) oder durch Ausbringung belasteter Klärschlämme (ULRICH et al. 2016) und Papierschlämme (SÖHLMANN et al. 2018).

Global schätzt man die Emissionen von PFAS vor 2015 auf 2.610–21.400 Tonnen und in den darauffolgenden 15 Jahren bis 2030 rechnet man mit weiteren

^{43 2,3,3,3-}tetrafluor-2-(heptafluoropropoxy)propionsäure

⁴⁴ https://echa.europa.eu/de/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas

20–6.420 Tonnen (PFAS mit einer Kettenlänge von C4–C14 [WANG et al. 2014]). Diese Emissionen bewirken neben lokalen Schadensfällen auch eine globale Hintergrundkontamination, die schon seit Jahrzehnten selbst in entlegensten Gebieten im Niederschlag und in der Biosphäre nachgewiesen wird (z. B. SMITHWICK et al. 2006, KIRCHGEORG et al. 2015).

Am PureAlps-Standort Zugspitze wurden Fluortelomeralkohole (FTOH) bereits im Zeitraum von 2006–2010 in der Immission untersucht, die damit allerdings nur ein Teilspektrum der PFAS darstellen. 8:2 FTOH und 10:2 FTOH konnten damals in jeder Probe detektiert werden, 6:2 FTOH wurde in über 80 % der Proben detektiert (LFU 2014).

Eine Probenahme der Deposition mit einem breiteren Spektrum an PFAS erfolgte erst mit Beginn des PureAlps-Projekts ab 2016. Zudem wurde in der gleichen Zeit die Anreicherung in der Biosphäre untersucht.

Folgende 16 PFAS wurden in dem Messprogramm untersucht:

- Perfluorbutansäure (PFBA)
- Perfluorpentansäure (PFPeA)
- Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)
- Perfluorhexansäure (PFHxA)
- Perfluorheptansäure (PFHpA)
- Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)
- Perfluoroctansäure (PFOA)
- Perfluornonansäure (PFNA)
- Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)
- Perfluordecansäure (PFDA)
- Perfluorundecansäure (PFUdA)
- Perfluordodecansäure (PFDoA
- 4:2 Fluortelomersulfonsäure (4:2-FTS)
- 6:2 Fluortelomersulfonsäure (6:2-FTS)
- 8:2 Fluortelomersulfonsäure (8:2-FTS)
- ADONA/DONA 85

3.4.1 Deposition

Untersuchungsmethoden

Die Bestimmung des PFAS-Eintrags erfolgte anhand der Bulk-Deposition (Gesamtniederschlag und Staubdeposition) an zwei Standorten um Augsburg (in den Diagrammen als "Aux" zusammengefasst), in Garmisch-Partenkirchen im Tal, an der UFS und am SBO. Eingesetzt wurden E-Bulk-Sammler der Firma Eigenbrodt. Die Entnahme der Niederschlagsproben erfolgte über ein Jahr hinweg von März 2018 bis Mai 2019. Die Analytik erfolgte am LfU in Augsburg gemäß DIN 38407-42 (LC-MS/MS nach Direktinjektion). Als gültige Messwerte wurde nur akzeptiert, wenn die Werte in den Proben mindestens zweifach über dem Blindwert des Probenahmeverfahrens lagen. Bei gültigen Messwerten, die über der Nachweisgrenze aber unter der Bestimmungsgrenze lagen, wurde mit der halben Bestimmungsgrenze für die Summenbildung gerechnet.



Abbildung 77: Fundhäufigkeiten der gemessenen PFAS in der Deposition.

Ergebnisse

Von den einzelnen PFAS wurden in ausnahmslos allen Depositionsproben PFOA detektiert und in fast allen PFBA, PFHxA und PFHpA (Abbildung 77 und Tabelle 80). Die übrigen PFAS wurden mehr oder weniger regelmäßig über der Bestimmungsgrenze erfasst. Lediglich PFOSA 78 und 4:2 FTS wurden in keiner einzigen Probe detektiert. DONA 85 wurde zwar regelmäßig (> 75 %) in Proben aus Augsburg und Garmisch-Partenkirchen gefunden, jedoch an den hochalpinen Standorten in keiner einzigen Probe. Dies könnte ein Hinweis auf eher regionale Quellen von DONA 85 sein, da möglicherweise eine Durchmischung mit unbelasteten Luftmassen der freien Troposphäre die Konzentrationen an den Alpengipfeln unter die Bestimmungsgrenze drückt.

Die Konzentrationen der einzelnen PFAS in der Deposition als Niederschlag mit gelöster trockener Deposition bewegen sich in Bereichen von der halben Bestimmungsgrenze (0,00625 ng/L für DONA und 0,25 ng/L für alle weiteren PFAS) bis hin zu 5,6 ng/L (PFBA in Augsburg). Im Median sind es etwa 0,3 ng/L. Die höchsten Konzentrationen zeigen (in abnehmender Reihenfolge) PFBA, PFHpA, PFHxA, 6:2 FTS, PFOA, PFNA und PFOS (Abbildung 118). Die übrigen PFAS wurden überwiegend nur mit Konzentrationen zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze erfasst.

Die Deposition der Summe an PFAS bewegte sich an den fünf untersuchten Standorten zwischen 4,0 und 9,3 μ g/m²/Jahr (Median 6,3 μ g/m²/Jahr). Die höchsten mittleren Einträge zeigten dabei die hochalpinen Standorte UFS/Zugspitze und SBO/Hoher Sonnblick (Abbildung 78).





Abbildung 79: Jahresgesamtdeposition der untersuchten einzelnen PFAS.

Die Jahresgesamtdeposition wird dominiert von PFBA, das 45,7 % der Einträge ausmachte (Abbildung 79). Daneben trugen auch PFHxA, PFHpA, PFOA und PFNA einen größeren Teil zur Gesamtdeposition bei.



Abbildung 80: Jahresgang der Deposition der Summe aller gemessenen PFAS.

Die Summe der gemessenen PFAS zeigten einen leichten Jahresgang mit höheren Depositionsraten im Sommer (Abbildung 80). Dabei waren die Einträge der PFAS mit einer Kettenlänge von C4 bis C8 relativ ausgeglichen zwischen Sommer- und Wintermonaten, während PFNA, PFDA und PFUdA deutlich höhere Einträge in den Sommermonaten zeigten (Abbildung 118 bis Abbildung 131 im Anhang). Bemerkenswert ist auch, dass die Einträge von PFOS im Flachland beziehungsweise urbanen Umland (Standorte Augsburg) einen leichten Jahresgang zeigen, an den anderen Standorten jedoch stark ereignisbezogen wirken, da sie dort sehr heterogen erfolgen (Abbildung 81). Die Depositionsraten übersteigen dann die Einträge um Augsburg um ein Vielfaches.



Abbildung 81: Atmosphärische Einträge von PFOS über den Messzeitraum hinweg.

Abbildung 82: Korrelation der monatlichen PFAS Deposition mit der monatlichen Niederschlagsmenge. Zur besseren Vergleichbarkeit ist die PFAS Deposition auf Jahreswerte hochgerechnet. Signifikante Korrelationen (p < 0,05; Pearson) ergaben sich für Augsburg P und Garmisch-Partenkirchen mit R² von 0.63 und 0.61.



Bei der PFAS-Deposition insgesamt scheint es im Verhältnis zum Niederschlag unterschiedliche Eintragsprozesse zwischen Tiefland und Gebirge zu geben (Abbildung 82). So korreliert die PFAS-Deposition (insbesondere von PFHxA, PFHpA, PFNA und PFDA) nur für die Standorte um Augsburg und in Garmisch-Partenkirchen mit den monatlichen Niederschlagsmengen. Für die hochalpinen Standorte UFS und SBO ergeben sich für die Summe an PFAS sowie die Einzelverbindungen keine ausgeprägten Korrelationen mit den Niederschlagsmengen. Einzig die Deposition von PFOA korreliert an allen Standorten mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 > 0,4$ mit den monatlichen Niederschlägen. Dies spricht für relativ homogene Luftkonzentrationen von PFOA.

Die Gesamtdeposition von PFOS ist an den Standorten Garmisch-Partenkirchen, UFS und SBO mit jeweils 0,22/0,49/0,26 μ g/m²/a deutlich höher als an den Augsburger Standorten mit 0,10 und 0,08 μ g/m²/a. Auch das spricht dafür, dass die Quellen und Prozesse, die dem PFAS Eintrag in den Alpen zugrunde liegen, andere sind als im Tiefland.

Zum Vergleich der gemessenen Depositionsraten gibt es nur wenige Literaturdaten aus anderen Regionen und Ländern, obwohl die Deposition zumindest in den USA von behördlicher Seite im National Atmospheric Deposition Program (NADP) erfasst wurde⁴⁵. Für die Summe an PFAS wurde eine nasse Deposition in einem Industriegebiet in China von 4,3 bis 62 µg/m²/a nachgewiesen und 0,4 bis 20 µg/m²/a für Standorte außerhalb Chinas (JOHANSSON et al. 2018). Für nasse Deposition in Norddeutschland wurden 0,8 bis 17 µg/m²/Jahr angegeben (DREYER et al. 2010). Die in PureAlps gemessenen Gesamtdepositionsraten liegen damit im gleichen Wertebereich. Das belegt, dass die Alpen ähnlichen Einträgen von PFAS ausgesetzt sind wie andere Gebiete, sowohl mit industriellem als auch mit ländlichem Charakter.

Die Dominanz von PFBA in der Deposition und die Rangfolge der weiteren PFAS entspricht den Ergebnissen weiterer Untersuchungen (DREYER et al. 2010), TANIYASU et al. 2013), womit sich ein globales und dauerhaftes Muster für die Deposition von PFAS für kontinentale Beobachtungsorte ergibt (im Unterschied dazu werden PFBA und PFPeA in Regenproben auf dem offenen Ozean kaum detektiert).

Für die Deposition von PFAS existieren keinerlei Grenzwerte. Ein Vergleich bietet sich lediglich mit Grenzwerten der Oberflächengewässer an. Ein derartiger Vergleich ist gerechtfertigt, wenn man annimmt, dass die beprobte Mischung aus nasser und trockener Deposition direkt in Oberflächengewässer fließen würde. Grenzwerte liegen für Deutschland allerdings nur für PFOA und PFOS vor.

Den Leitwert für PFOA in Trinkwasser von 100 ng/L unterschreiten alle Proben um etwa den Faktor 200.

Die EU UQN für PFOS, gültig für Oberflächengewässer, mit einer Jahresdurchschnittskonzentration von 0,65 ng/L wird dagegen in zwei Proben am Standort Garmisch-Partenkirchen und in jeweils einer Probe an den Standorten UFS und SBO überschritten.

⁴⁵ Siehe <u>https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2019AGUFM.A33D.02S/abstract</u>; mit den Autoren wurde Kontakt aufgenommen, aber bis Redaktionsschluss konnten keine Daten eingesehen werden.

3.4.2 Aquatische Proben

Gewässer

Im PureAlps-Gebiet wurde an Loisach (2 x), Partnach (1 x), Hammersbach (1 x) und Eibsee (6 x, Oberflächen- und Tiefenwasser) per Schöpfproben Wasser zur Analytik auf PFAS entnommen und im Labor von Schwebstoffen getrennt. Die Analytik erfolgte am LfU in Augsburg gemäß DIN 38407-42 (LC-MS/MS nach Direktinjektion).

In allen Wasserproben war PFOA detektierbar, jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,5 ng/l, sodass sich ein plausibler Wert von 0,25 ng/l ergibt. Im Eibsee war zudem PFBA im Oberflächenwasser detektierbar mit 1,8 und 1,0 ng/L. Zusätzlich detektiert aber nicht quantifiziert werden konnten: 6:2-FTS und PFHpA im Eibsee, PFHxS in Loisach und Hammersbach, sowie PFBS in der Partnach und einer Probe vom Eibsee.

Die Detektion in der Deposition auf der einen Seite und Gehalte unter der Nachweisgrenze in den Gewässern auf der anderen Seite sprechen dafür, dass über die Atmosphäre eingetragene PFAS sehr schnell an Schwebstoffen adsorbieren. Diese Vermutung wird auch dadurch gestützt, dass eher kurzkettigere und damit wassergängigere PFAS in den Gewässern detektiert wurden.

Fische

Die Fische in den Gewässern Loisach (vor und nach Garmisch-Partenkirchen), Partnach, Eibsee, Seebensee und Hammersbach wurden im Herbst 2016 und 2017 entnommen. Es handelte sich (sofern nicht anders angegeben) um wildlebende Bachforellen im Alter von drei Jahren. Die Sectio und die Analytik erfolgten gemäß Vorgaben der Wasserrahmenrichtlinie. Die Fische (Muskeln) wurden vorerst als Poolproben aus mindestens drei Individuen je Standort untersucht. Im weiteren Verlauf wurden aus den Bächen Einzelfische in Form von Filets und Lebern untersucht, unter anderem, um den Einfluss des Skigebiets vom Zugspitzplatt zu untersuchen.

Die Analytik erfolgte auf alle 16 PFAS außer auf DONA, das (damals) nicht im Messumfang enthalten war, in Anlehnung an die DIN 38414-14 (LC-MS/MS nach methanolischer Extraktion).

In Poolproben von Fischen aller untersuchter Standorte konnte PFAS detektiert werden, wobei in den Bächen PFOS dominiert und in den Seen PFUdA (siehe Abbildung 83). Im Gegensatz zu Schadstoffen wie Hg (siehe Kapitel 3.5) scheinen im Fall der PFAS die Seen (Eibsee und Seebensee) geringer belastet zu sein als die Bäche. Demnach scheinen PFAS von einem Vorkommen von Feinsediment, wie es im Untersuchungsgebiet nur im Eibsee und Seebensee auftritt, entkoppelt zu sein.

Die Detektion der PFAS in den Fischen belegt den atmosphärischen Eintrag der PFAS, auch wenn diese in den Gewässern selbst nicht in nennenswerten Konzentrationen detektiert werden konnten, weil sie vermutlich an Schwebstoffe gebunden sind.



Abbildung 83: Konzentrationen der untersuchten PFAS in Poolproben der Fischmuskeln.

Die Einzelfischanalyse konnte die überwiegende Anzahl an untersuchten PFAS in den Fischen nachweisen (Abbildung 84). In allen Fischen wurde PFOS, PFUdA und PFDoA detektiert; in mehr als der Hälfte der Fische wurde PFBA, PFNA und PFDA nachgewiesen.



Abbildung 84: Detektionshäufigkeiten der einzelnen PFAS in den Fischen (Muskeln und Lebern).

Die Konzentrationen bewegten sich für die Summen an gemessenen PFAS im Bereich von 0,75 bis 4,8 µg/kg FG (Median 3,6 µg/kg) in den Muskeln. In den Lebern lagen sie bei 3,9 bis 52 µg/kg FG (Median 11 µg/kg). Sowohl in den Muskeln als auch in den Lebern war PFOS am höchsten konzentriert, mit 0,25 bis 2,9 µg/kg FG im Filet (Median 0,99 µg/kg FG) und 2,3 bis 43 µg/kg FG in den Lebern (Median 5,5 µg/kg FG). PFOS dominierte auch die Summenkonzentrationen der PFAS mit einem Anteil von 27 % in den Filets beziehungsweise 50 % in Lebern. Interessanterweise korrelieren die Konzentrationen von sowohl PFOS als auch der Summe der PFAS zwischen Muskeln und Lebern der Fische nicht ($R^2 < 0,1$). Daraus folgt, dass man für die untersuchten Fische aus Konzentrationen in den Muskeln nicht auf Konzentrationen in den Lebern schließen kann.



Abbildung 85: Konzentrationen der untersuchten PFAS in Einzelfischen (Muskeln und Lebern).

> Zur Bewertung der Konzentrationen liegt nur für PFOS mit 9 µg/kg FG für Fischfilet eine UQN der Europäischen Union für Fische vor. Dieser Wert wurde von allen Fischen unterschritten (Abbildung 85). Die am höchsten belasteten Fische in der Loisach wiesen lediglich ein Drittel des Wertes auf.

> Auch im Vergleich zu Messungen der Umweltprobenbank des Bundes und der Länder (UPB) sind die Fische im Untersuchungsgebiet nur gering mit PFAS belastet. So liegt die Mehrheit der beprobten Fische aus der UBP bei PFOS über der UQN, zuletzt 2016 mit Spitzenwerten von bis zu 50 µg/kg FG PFOS⁴⁶.

Wildvogeleier (Haubentaucher, Seeadler)

Die Haubentauchereier wurden am Eibsee im Sommer 2016 und 2017 aus verlassenen und unbebrüteten Gelegen entnommen. Insgesamt wurden elf Eier auf alle 16 PFAS außer DONA untersucht. Die Seeadlereier stammen aus dem nichtalpinen fränkischen Seenland und wurden zu Vergleichszwecken untersucht. Bei den Seeadlereiern wurde auch DONA untersucht, aber bei einer Bestimmungsgrenze von 0,1 μ g/L nicht detektiert.

Die Konzentrationen beziehen sich auf Liter frischen Eiinhalts (homogenisiertes Eiklar und Eigelb), der direkt in das HPLC injiziert wurde.

⁴⁶ Umweltprobenbank, abgerufen am 16.07.2020

https://umweltprobenbank.de/de/documents/investigations/results/analytes?analytes=10260+102 72&sampling_areas=&sampling_years=&specimen_types=10006

Bei allen Haubentauchereiern wurden PFNA, PFOS, PFDA, PFUdA und PFDoDA gefunden (Abbildung 86). Jedes dritte Ei enthielt PFOA und zwei der elf Eier enthielten PFBA. Die anderen PFAS wurden bei Bestimmungsgrenzen von 0,5 μ g/L nicht in Haubentauchereiern detektiert. Das gleiche Detektionsmuster zeigte sich auch für die Seeadlereier.



Abbildung 86: PFAS-Konzentrationen in Eiern von Haubentauchern (Eibsee) und Seeadlern (fränkisches Seenland).

In der Summe enthielten die Eier der Haubentaucher zwischen 2,1 und 23,2 μ g/L der analysierten PFAS (Median 5,2 μ g/L). Wie bei den Fischen im Eibsee ergaben sich auch bei den Haubentauchern aus dem Eibsee für PFUdA die höchsten Konzentrationen von im Median 2,6 μ g/L und im Spitzenwert 8,9 μ g/L (Abbildung 86). PFOS zeigte Konzentrationen von im Median 1,5 μ g/L und im Spitzenwert 9,5 μ g/L. An dritter Stelle stand PFDA mit 0,8 μ g/L und 1,7 μ g/L als Spitzenwert. Die Rangfolge dieser drei PFAS ist identisch mit jener in den Fischen des Eibsees und belegt, dass das Ökosystem des Eibsees tatsächlich die Nahrungsgrundlage der Haubentaucher darstellt.

Die Biomagnifikationsrate auf Frischgewicht bezogen beträgt zwischen Fischen und Haubentauchereiern im Eibsee 5–32 für PFOS, 2–14 für PFUdA und 2–3 für PFDA (jeweils auf Median und Maximalkonzentrationen bezogen).

Bis auf PFOS zeigen die Eier der beiden Seeadler ähnliche Gehalte an PFAS wie die der Haubentaucher. Für PFOS ergaben sich allerdings deutlich höhere Werte bei den Seeadlereiern mit 18 und 25 μ g/L was auch zu einer deutlich höheren Konzentration der Summe an analysierten PFAS führt mit 23,1 und 32,2 μ g/L.

Vergleicht man die Umweltqualitätsnorm der Europäischen Union für PFOS in Fischen von 9 µg/kg FG mit den Konzentrationen in den Eiern, so liegen zwei Haubentauchereier und beide Seeadlereier über diesem Wert. Sie stellen damit eine potenzielle Belastung für höhere Ebenen der Nahrungskette dar.

Im Vergleich mit Wanderfalkeneiern aus Baden-Württemberg, die PFOS-Gehalte von über 100 μ g/kg TG haben (SCHWARZ et al. 2016), liegen die Eier der Haubentaucher für PFOS mit maximal 47,6 μ g/kg TG deutlich darunter. Die Seeadler bewegen sich dagegen mit 89 und 124 μ g/kg TG für PFOS in einer ähnlichen Größenordnung.

Von einem direkten akut toxischen Effekt für die Embryos für Haubentaucher und Seeadler ist eher nicht auszugehen, da hierzu ein Wert von 500 µg/kg TG für PFOS (NOAEL) überschritten sein müsste (O'BRIEN et al. 2009). In Anbetracht der niedrigen tolerierbaren wöchentlichen Aufnahmemenge (TWI) für den Menschen mit 4,4 ng/kg Körpergewicht PFAS (Summe PFOS, PFOA, PFHxS, PFNA) (EFSA 2020) wären künftig auch Untersuchungen zu möglichen chronischen Wirkungen sinnvoll.⁴⁷

3.4.3 Terrestrische Proben

Murmeltiere und Gämsen (Österreich und Bayern)

Muskelfleisch und Lebern von fünf Murmeltieren aus Österreich, neun Gämsen aus Österreich und elf Gämsen aus Bayern wurden auf PFAS untersucht (Tabelle 81). Die Analytik basierte auf der DIN 38414-14 (LC-MS/MS nach methanolischer Extraktion).

Im Muskelfleisch dieser Tiere wurden keinerlei PFAS detektiert, mit einer einzigen Ausnahme: In allen Gämsen aus Bayern wurde PFBA detektiert in einem Wertebereich von 0,25 bis 0,84 μ g/kg FG. Dieser überraschende Befund wurde durch die Messungen der PFAS in den Lebern bestätigt, bei denen in 64 % der bayerischen Gämsen PFBA detektiert wurde mit 0,25 bis 2,14 μ g/kg FG (Median 1,12 μ g/kg FG) und nur in einer einzigen österreichischen Gämse (mit 7,46 μ g/kg FG). Murmeltiere zeigten auch in der Leber kein PFBA. Dies weist auf eine sehr heterogene Belastung mit PFBA hin.

Bei den Gämsen wurden in nahezu 100 % aller Lebern PFNA, PFOS, PFUdA und PFDoA detektiert (Abbildung 87). Auch PFDA trat in über 40 % der Lebern auf, PFBA nur in über 64 % der Lebern der Gämsen aus Bayern. PFHxA trat dagegen nur in den Lebern der Gämsen aus Österreich auf. PFOA wurde bei einer Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/kg kaum detektiert.



Abbildung 87: Detektionshäufigkeiten der untersuchten PFAS in Lebern von Gämsen und Murmeltieren.

⁴⁷ https://www.efsa.europa.eu/de/news/pfas-food-efsa-assesses-risks-and-sets-tolerable-intake

Überraschend ist, dass die dominierenden PFAS in den Lebern der Murmeltiere identisch mit jenen der Gämsen sind bis auf eine Ausnahme: PFOS konnte in Murmeltieren gar nicht nachgewiesen werden, obwohl PFOS in den Gämsen in den höchsten Konzentrationen aller PFAS auftrat (Abbildung 88). Dies könnte mit einem unterschiedlichen Metabolismus beziehungsweise Exkretionsmechanismus bei den Nagetieren zusammenhängen, wie er auch für Ratten und Mäuse im Unterschied zu Affen und Menschen für PFOA und PFOS berichtet wird (BJORK et al. 2011, CHANG et al. 2012). Daraus lässt sich schließen, dass Gämsen für eine Akkumulation von PFOS weitaus anfälliger sein könnten als Murmeltiere.



Abbildung 88: Konzentrationen der gemessenen PFAS in Gämsen und Murmeltieren.

Die Konzentrationen der Summen aller gemessenen PFAS in den Lebern bewegen sich bei den Gämsen aus Bayern zwischen 3,2 und 13,2 μ g/kg FG (Median 8,6) und bei den Gämsen aus Österreich zwischen 2,8 und 20,0 μ g/kg FG (Median 11,1). Die tendenziell höheren Werte für Österreich unterscheiden sich allerdings nicht signifikant von den bayerischen Werten.

Die Summen der PFAS-Konzentrationen unterscheiden sich zwischen Gämsen und Murmeltieren in Österreich signifikant (p < 0,05). Das geht auf die Diskrepanz bei der Akkumulation PFOS zurück, sodass die Murmeltiere niedrige PFAS-Summenkonzentrationen von 2,2 bis 4,1 μ g/kg FG (Median 3,8) zeigen.

Die höchsten Konzentrationen für einzelne Substanzen zeigt PFOS in den Gämsenlebern mit einem Höchstgehalt von 8,43 µg/kg FG und Medianen von 4,5 µg/kg FG für Österreich und 3,4 µg/kg FG für Bayern (Abbildung 88). Alle weiteren detektierten PFAS bewegten sich in einem Bereich von der Bestimmungsgrenze (0,5 µg/kg) bis etwa 3,5 µg/kg FG (mit der Ausnahme eines Maximalwertes von PFBA).

Für PFAS in Wildtierlebern liegen keine Grenzwerte vor. Im Vergleich zu Rehlebern aus der Umweltprobenbank des Bundes und der Länder (UBP) sind die gemessen Werte in einem ähnlichen Wertebereich. So zeigen Rehlebern 2015
Werte für PFOS von bis zu 3,8 µg/kg FG⁴⁸. Im Vergleich dazu liegen die Werte der österreichischen Gämsen leicht darüber und die der bayerischen Gämsen leicht darunter. Dagegen sind Wildschweine in Bayern sehr viel stärker belastet mit Werten für PFOS in Lebern zwischen 100 und über 1.000 µg/kg FG.⁴⁹

Füchse

Muskelfleisch und Lebern von sechs Füchsen aus Bayern wurden auf PFAS untersucht. Die Analytik basierte auf der DIN 38414-14 (LC-MS/MS nach methanolischer Extraktion). Die Bestimmungsgrenzen für die untersuchten PFAS lagen bei 0,5 μ g/kg FG.

In mehr als der Hälfte der Füchse wurden in den Muskeln PFHxA, PFDA, PFUdA und PFDoA detektiert, in allen Muskeln wurden PFOA, PFNA und PFOS nachgewiesen (Tabelle 82). In mehr als der Hälfte der Füchse wurden in den Lebern PFHxA detektiert, in allen Füchsen in der Leber PFNA, PFOS, PFDA, PFUdA und PFDoA. Bemerkenswerterweise trat in den Lebern der Füchse PFOA überhaupt nicht auf, obwohl es in allen Muskeln gefunden wurde.

Die Konzentrationen einzelner PFAS lagen in den Muskeln stets unter 3,7 μ g/kg FG (Abbildung 89). Die kurzkettigen PFHxS und PFHxA lagen in der Leber in deutlich niedrigeren Konzentrationen als im Vergleich zum Muskel vor, die langkettigen PFAS waren in der Leber deutlich höher konzentriert mit dem 2,6-fachen der Muskeln (PFDoA mit im Mittel 2,1 μ g/kg FG) und maximal dem 26-fachen der Muskeln (PFOS mit im Mittel 63 μ g/kg FG).

Die Summe der PFAS lagen in den Muskeln bei Werten zwischen 1,1 und 53 μ g/kg FG (Median 4,1) und in den Lebern bei Werten zwischen 63 und 126 μ g/kg FG (Median 80). PFOS trug zu dieser Summe in den Muskeln im Mittel 20 % bei, in den Lebern im Mittel 73 %.

⁴⁸ Umweltprobenbank, abgerufen am 16.07.2020:

https://umweltprobenbank.de/de/documents/investigations/results/analytes?analytes=10272&sam pling_areas=&sampling_years=&specimen_types=10013

⁴⁹ Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit 2020, 45. Wochenbericht PFAS, KW 21



Abbildung 89: PFAS Konzentrationen in Muskeln und Lebern von sechs bayerischen Füchsen.

Die Füchse sind als Prädatoren erwartungsgemäß höher mit PFAS belastet als die herbivoren Gämsen und Murmeltiere. Im Vergleich zu Wildschweinen in Bayern mit Konzentrationen von PFOS zwischen 100 und über 1.000 µg/kg FG sind die Füchse, die im Rahmen von PureAlps untersucht worden sind, jedoch deutlich geringer belastet.⁵⁰ Auch im Vergleich mit Eisbären als polare Topprädatoren, die in der Summe Konzentrationen für die PFAS zwischen 408 und 938 µg/kg FG zeigen (LETCHER et al. 2018), sind die Füchse aus PureAlps deutlich geringer belastet.

Zur Einstufung der Belastung der Füchse für die Bedeutung im Ökosystem gibt es keine direkte Umweltqualitätsnorm. Vergleicht man die gemessenen PFOS Konzentrationen mit der Umweltqualitätsnorm der Europäischen Union für Fische, die dem Schutz von Beutegreifern dient (*secondary poisoning*), so liegen nur die Lebern über diesem Wert. Das Muskelfleisch der Füchse liegt mit PFOS-Konzentrationen von im Mittel 2,4 µg/kg FG deutlich darunter.

Steinadlerei

Für die PFAS-Analytik lag zum Zeitpunkt der Untersuchungen im Labor nur ein Ei aus dem Mangfallgebirge vor. Die Analytik erfolgte analog der Eier von Haubentauchern und Seeadlern.

In dem Steinadlerei wurden PFOS, PFNA, PFDA, PFUdA und PFDoA detektiert, allerdings nur PFOS über der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/L. PFOS wurde in einer Konzentration von 0,39 µg/L erfasst. Mit der Annahme, dass die übrigen detektierten PFAS bei 50 % der Bestimmungsgrenze liegen, ergibt sich ein Summenwert für die PFAS von 0,59 µg/L. Im Vergleich mit Wanderfalkeneiern aus Baden-Württemberg mit PFOS-Gehalten von über 100 µg/kg TG (SCHWARZ et al. 2016), liegt das Steinadlerei daher mit umgerechnet 1,95 µg/kg TG deutlich darunter. Sofern dieses eine Ei repräsentativ sein sollte, wäre damit im Falle des

⁵⁰ Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit 2020, 45. Wochenbericht PFAS, KW 21

Steinadlers keine besondere Belastungssituation mit den gemessenen PFAS, insbesondere PFOS gegeben. Diese Schlussfolgerung legen auch Untersuchungen anhand von Federn nahe, bei denen für vier Sperber aus einem urbanen Umfeld in den bayerischen Alpen im Mittel PFOS-Gehalte von 11,8 μ g/kg TG detektiert wurden, während für Federn von zwei bayerischen Steinadlern im Mittel PFOS-Gehalte von 7,6 μ g/kg TG gemessen wurden (RÖGER 2020).

3.4.4 Diskussion

Trotz der leicht höheren atmosphärischen Deposition von PFAS an den hochalpinen Standorten UFS und SBO zeigen sich in den untersuchten Lebewesen aus den alpinen Ökosystemen keine auffällig höheren Konzentrationen an PFAS. Die untersuchten Proben belegen dennoch für alpine Ökosysteme Anreicherungen von PFAS sowohl im aquatischen als auch in terrestrischen Nahrungsnetzen (Abbildung 90).





Innerhalb der aquatischen Systeme zeigen die Bäche deutlich stärkere Anreicherungen an PFAS als die beiden alpinen Seen. Dies spricht dafür, dass vor allem PFOS sehr stark direkt aus der Wasserphase aufgenommen wird. Fische in Bächen sind durch die Strömung einem sehr viel höheren Wasservolumen pro Zeiteinheit ausgesetzt. Daher erfolgt dort eine stärkere Akkumulation. Dies unterscheidet PFOS deutlich von anderen Schadstoffen, wie beispielsweise Hg (siehe Kapitel 3.5), wo den Prozessen im Sediment eine entscheidende Rolle bei der Bioakkumulation in Fischen zukommt.

3.5 Quecksilber und Quecksilberisotope

Quecksilber ist persistent, toxisch und kann auch über die Gasphase entweichen und ist daher ähnlich problematisch wie die organischen Schadstoffe, die in PureAlps den Schwerpunkt des Monitorings bilden. Zudem kann Hg unter sauerstoffarmen Bedingungen und im bakteriellen und tierischen Stoffwechsel zu stark bioakkumulativem Methyl-Hg metabolisiert werden, das zudem um Größenordnungen toxischer ist als elementares Hg.

Aus dem aquatischen Bereich ist bekannt, dass Hg-Belastungen von Ökosystemen ein europaweit ubiquitäres Problem darstellen. So zeigt das Monitoring im Rahmen der europäischen Wasserrahmenrichtlinie, dass insgesamt 41 % der europäischen Wasserkörper aufgrund Hg-Belastungen in keinem guten chemischen Zustand sind (EU 2018). In diesen Gewässern wird durch Hg die Umweltqualitätsnorm für Biota überschritten, was bedeutet, dass zumindest rechnerisch fischfressende Prädatoren flächendeckend einer zu hohen Belastung ausgesetzt sind.

Es ist bekannt, dass Hg-Deposition aus der Atmosphäre einen Großteil der Umweltbelastung mit Hg ausmacht (EU 2018). Die aktuellen Hauptemissionsquellen sind auf globaler Ebene mit einem Anteil von 38 % die kleingewerbliche Goldgewinnung und mit 21 % die Verbrennung von Stein- und Braunkohle. In Europa stammen die größten aktuellen Emissionen aus der Verbrennung von Stein- und Braunkohle (46 %), wobei Europa zu den gesamten globalen Emissionen 3,6 % beiträgt (UNEP 2019). Europa spielt vor allem indirekt für die globalen Emissionen eine Rolle, beispielsweise über Importe von Gold und Importe von energieintensiven Produkten. Die anthropogenen Emissionen übersteigen global die natürlichen Emissionen um den Faktor 5. Zudem zirkuliert einmal emittiertes Hg sehr lange zwischen den Umweltkompartimenten, bis es durch Ablagerung in marine Sedimente dem aktiven Kreislauf entzogen wird (AMOS 2013). Aus diesem Grund sind die gegenwärtigen atmosphärischen Hg-Konzentrationen etwa 4,5-fach höher, als sie ohne menschliche Aktivitäten wären (UNEP 2019).

Es ist naheliegend, dass auch ursprüngliche Lebensräume, wie terrestrische und aquatische Ökosysteme, in den Alpen durch atmosphärischen Ferntransport belastet sind. Das Ausmaß der Belastung terrestrischer Ökosysteme mit Hg wird jedoch im Gegensatz zu den Wasserkörpern in Deutschland nur punktuell erfasst (z. B. durch die Umweltprobenbank des Bundes und der Länder) und ist gesetzlich nur indirekt über verfassungsgemäße Vorsorgepflichten geregelt.

In PureAlps wurde die Deposition und die Bioakkumulation von Hg mit folgenden Fragestellungen untersucht:

- Ist die Deposition von Hg in alpine Ökosysteme vergleichbar mit den bekannten Depositionsraten aus dem europäischen Tiefland?
- Gibt es Unterschiede in der Deposition zwischen präalpinen, alpinen und hochalpinen Standorten?
- Wie wirkt sich die Hg-Deposition auf die Belastungen der Tiere aus, mit den Schwerpunkten fluviale, limnische und terrestrische alpine Ökosysteme?
- Lassen sich Rückschlüsse ziehen, in wie weit eine Absenkung der Luftkonzentrationen durch weitere Emissionsbeschränkungen für Hg zu einer schnellen Abnahme der Belastung der alpinen Ökosysteme führt?

Abbildung 91:

Vergleich der monatlichen Bulk-

2017. Ungleiche

Buchstaben zeigen

signifikante Unterschiede an (p < 0,05;

Wilcoxon-Test). Die

etwa monatlichen

Einträge während der

Probenahmeperioden

wurden zur besseren

Vergleichbarkeit auf Jahreswerte hochgerechnet.

Deposition an den vier

untersuchten Standorten

3.5.1 Deposition

Untersuchungsmethoden

Für Aussagen zu langjährigen Änderungen in den Luftkonzentrationen von Hg liegen mit dem Europäischen Monitoringprogramm EMEP ausreichend Daten vor.⁵¹ Dabei sind relativ homogene Luftkonzentrationen auf der Nordhemisphäre gegeben, mit höheren Konzentrationen im Winter und niedrigeren im Sommer (JISKRA et al. 2018, UNEP 2019). Aufgrund von Emissionsbeschränkungen konnte die Deposition aus der Atmosphäre seit den 1990er Jahren um 10 % bis 30 % reduziert werden (UNEP 2019).

Aufgrund dieser profunden Datengrundlage wurde in PureAlps der Schwerpunkt auf die Quantifizierung des Einflusses der Alpen auf die Höhe der Hg-Deposition gelegt. Dazu wurden Depositionsproben in einem Transekt aus Voralpenland in die Zentralalpen an den Untersuchungsstandorten Augsburg, Garmisch-Partenkirchen, UFS und SBO gewonnen.

Die Bestimmung der Deposition (Nassdeposition von Hg in Regenwasser und Trockendeposition von partikulär gebundenem Hg) erfolgte an allen Standorten durch Bulk-Niederschlagssammler. Niederschlagswasser wurde dazu gemäß DIN EN 15853 monatlich gesammelt und Hg in der Depositionsprobe durch Atomfluoreszenzspektrometrie bestimmt (DIN EN ISO 17852).

Im Unterschied zu den untersuchten POP, bei denen in PureAlps langfristige Trends verfolgt werden, wurde die Deposition von Hg nur zwischen 2017 und 2019 untersucht. Die monatliche Beprobung erfolgte, um die jahreszeitliche Dynamik zu erfassen.



UFS: Umweltforschungsstation Schneefernerhaus/Zugspitze; SBO: Sonnblick Observatorium

⁵¹ https://www.emep.int/

Ergebnisse

Die Messkampagne zeigt signifikante Unterschiede (p < 0,05) bei der Hg-Deposition zwischen Tiefland, Alpenrand und Zentralalpen (Abbildung 91). Im Tiefland am Standort Augsburg bewegt sich die mittlere Jahresdeposition mit 7,6 g/km²/a (Median) in einem für Mitteleuropa eher niedrigem Bereich. Am Alpenrand ist sie mit 14,9 g/km²/a in Garmisch-Partenkirchen und 17,3 g/km²/a an der UFS deutlich höher. Am SBO liegt sie mit 9,8 g/km²/a wieder im eher unteren Bereich. Wie variabel diese Einträge sind, zeigt die Fortführung der Messungen um ein weiteres Jahr am SBO, wo die mittlere Jahresdeposition 2018 mit 5,1 g/km²/a deutlich niedriger lag als im Jahr zuvor. Auch im Jahresverlauf sind die monatlichen Depositionsraten sehr variabel. Entsprechend den Niederschlagsmengen erfolgt ein deutlich höherer Eintrag in den Sommermonaten (siehe zeitlichen Verlauf der Hg-Einträge in Abbildung 132).

Aus dem Tiefland ist bekannt, dass die Hg-Deposition stark mit den Niederschlagsmengen korreliert (EMEP 2019 und LFU, interne Daten). Auch die in PureAlps erfassten Depositionsraten korrelierten mit den Niederschlagsmengen, allerdings nur für den Standort Augsburg deutlich ausgeprägt ($R^2 = 0,68$). Für Garmisch-Partenkirchen, die UFS und das SBO korreliert die Hg-Deposition stattdessen nur gering mit den Niederschlagsmengen.

Die Hg-Deposition für die Standorte Augsburg und SBO liegt in einer vergleichbaren Größe wie in anderen Regionen Österreichs und Deutschlands: So schwankt die berechnete Hg-Deposition in vier urbanen Gebieten Österreichs zwischen 6,4 g/km²/a und 40 g/km²/a (Zusammenstellung in UMWELTBUNDESAMT 2016a). Für Bayern liegen Depositionsraten, die mit dem gleichen Verfahren gemessen wurden wie in PureAlps, im Jahresmittel bei 7,3 g/km²/a (2014/2015, LFU, interne Daten).

Für die Standorte Garmisch-Partenkirchen und UFS führen vor allem in den Sommermonaten vermutlich durch das Gebirge verstärkte atmosphärische Prozesse zu einer höheren Hg-Deposition als durch die reine Niederschlagsmenge zu erwarten wäre. Dies liegt potentiell an häufiger auftretenden Gewittern, wodurch speziell Hg(II) sehr effektiv auch aus der freien Troposphäre ausgewaschen wird (NAIR et al. 2013). Außerdem dürfte die Alpenrandlage mit vermehrten Stauniederschlägen insgesamt zu einer höheren Auswaschung führen (BIESER et al. 2014). Zuletzt ist in den Alpen auch die atmosphärische Mischungsschicht viel höher entwickelt, teilweise reicht sie bis über die Zugspitze (SIGMUND et al. 2019), sodass der Niederschlag eine längere Strecke in höher mit Hg belasteter Atmosphäre zurücklegt.

In Kombination mit hohen Niederschlagsraten zeigen damit die Standorte Garmisch-Partenkirchen und UFS als Alpenrandlagen eine im europäischen Vergleich deutlich erhöhte Hg-Deposition. Der Vergleich der vorliegenden Ergebnisse mit den im EMEP gelisteten Messstationen aus ganz Europa für 2017 zeigt (Abbildung 92), dass die PureAlps-Standorte Garmisch-Partenkirchen und UFS europaweit die höchsten Hg-Einträge aufweisen (EMEP 2019). Allerdings wird im EMEP nur die nasse Deposition erfasst, eine Extrapolation dieser Daten zu einer Bulk-Deposition wie sie in PureAlps erfasst wurde, ist nicht ohne weiteres möglich. Abbildung 92: Vergleich der jährlichen Hg-Deposition mit den Niederschlagsmengen. Die Daten aus PureAlps 2017/2018 entsprechen der totalen Deposition, die Werte des EMEP-Messnetzes entsprechen der gemessenen nassen Deposition aus 2017.



Im Gegensatz zu den Einträgen am nördlichen Alpenrand sind die Einträge am SBO insbesondere im Verhältnis zu den Niederschlagsmengen eher gering. Dies stützt die Annahme, dass ein Großteil der atmosphärischen Hg-Fracht an den Alpenrandlagen ausgewaschen wird. Alternativ könnte die Ursache darin zu finden sein, dass die Station am Hohen Sonnblick sehr häufig über der atmosphärischen Mischungsschicht liegt. Dadurch ist das Potential der Auswaschung von Hg geringer, wenn beispielsweise bei herbstlichen Inversionswetterlagen Niederschlag in Form von Nebeltröpfchen nur unterhalb der Mischungsschicht auftritt.

3.5.2 Aquatische Proben und Quecksilberisotope bei Fischen

Gewässer

Das Wasser der Gewässer Partnach und Loisach wurde an fünf Standorten, an denen auch Insektenlarven und zum Teil Fischproben gewonnen wurden, auf Hg untersucht. An allen Standorten lagen die Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze. Dieses Ergebnis ist typisch für Gewässer, da das Hg im Wasser überwiegend an Schwebstoffe adsorbiert und bei der Filtration der Wasserproben abgeschieden wird (HARDING et al. 2006).

Sediment des Eibsees

Da die alpinen Bäche und Flüsse Partnach, Hammersbach und Loisach nur wenig Feinsediment aufweisen, wurden Sedimentproben nur für den Eibsee untersucht (aus logistischen Gründen wurde darauf beim Seebensee verzichtet). Die Sedimentproben wurden auf < 63 µm gesiebt und bei 35 °C getrocknet. Die Hg-Messung am LfU wurde mit einem Feststoffanalysator (DMA-80 oder SMS-100) gemäß EPA Method 7473:2007-02 durchgeführt. Die Hg-Gehalte des Sediments lagen für drei Probenahmestellen in einem Bereich von 330 bis 352 µg/kg TG. Im Vergleich zu regelmäßig bestimmten Gehalten von Hg in limnischen Schwebstoffen der Deutschen Umweltprobenbank⁵² liegt dieser Wert im Maximalbereich und ist damit konsistent mit den hohen gemessenen Depositionsraten.

Da anorganisches Hg durch Mikroorganismen im Sediment zu Methyl-Hg metabolisiert werden kann, besteht mit den gemessenen Gehalten ein potenziell langfristiger Vorrat an bioverfügbarem Hg im Sediment.

Insektenlarven in der Partnach

Insektenlarven der Ordnungen Zweiflügler, Köcherfliegen, Steinfliegen und Eintagsfliegen wurden über den oberen Verlauf der Partnach hin beprobt (siehe Kapitel 2.4.3). Damit sollte eine Tendenz der Hg-Gehalte in Abhängigkeit von der Höhenlage überprüft werden. Pro Standort wurden je fünf Poolproben von zwei funktional unterschiedlichen Gruppen genommen: Primärkonsumenten (Filtrierer/Weidegänger) und Prädatoren ("Räuber"). Die Bestimmung der luftgetrockneten Tiere erfolgte mit Atomabsorptionsspektrometrie (EPA Method 7473).

Die Messergebnisse liegen für filtrierende Insektenlarven im Median bei 0,054 mg Hg/kg TM (Minimum 0,03; Maximum 0,14) und für räuberische Insektenlarven bei 0,041 mg Hg/kg TM (Minimum 0,01; Maximum 0,07). Diese Werte liegen in einem ähnlichen Bereich wie für nördliche Breiten für Zweiflügler berichtet (HARDING et al. 2006). Damit können die untersuchten Insekten einen bedeutenden Aufnahmepfad von Hg für die im Projekt erfassten Fische darstellen, da in deren Mageninhalt zum Teil Reste derartiger Insektenlarven gefunden wurden.



Abbildung 93: Hq-Gehalte in Insektenlarven aus dem Oberlauf der Partnach; "Reintalangerhütte" auf 1366 m ist der am höchsten gelegene Standort, "oh Ferchenbach" mit etwa 850 m der am tiefsten gelegene. Unterschiedliche Buchstaben zeigen signifikante Unterschiede in den Gehalten an (p < 0,06; Wilcoxon-Test). An allen Standorten unterscheiden sich die Gehalte von Filtrierern und Räubern signifikant (p < 0, 1).

⁵²https://umweltprobenbank.de/de/documents/investigations/results/analytes?analytes=10003&sam pling_areas=&sampling_years=&specimen_types=10080 abgerufen am 28.05.2020

Bei den Messergebnissen zeigen sich zwei Auffälligkeiten (Abbildung 93):

- 1. Die Gehalte in den Insektenlarven nehmen mit abnehmender Höhenlage bis zur Bockhütte ab. Diese Abnahme ist für Insektenlarven der Kategorien Filtrierer und Räuber an allen bis auf einen Standort signifikant. An der deutlich tiefer liegenden Probenahmestelle "oh Ferchenbach" nehmen die Gehalte wieder signifikant zu. Diese Zunahme könnte dem dort weitaus größeren Einfluss von Auskämmeffekten der Waldvegetation und der damit verbundenen höheren Aufnahme der Luftverunreinigungen geschuldet sein, die in den oberen Höhenlagen gar nicht bis gering vorhanden ist (BLACKWELL & DRISCOLL 2015). Korrelationen mit pH-Werten, Temperatur, und DOC haben sich nicht ergeben.
- 2. Die filtrierenden Insektenlarven weisen signifikant höhere Hg-Gehalte auf als die räuberischen. Das zeigt, dass die entnommenen Filtrierer nicht die Nahrungsgrundlage für die beprobten räuberischen Insekten sind. Stattdessen müssen die Räuber einen Teil ihrer Nahrung beispielsweise über Destruenten decken, die sich von terrestrischer Biomasse wie beispielsweise Laubfall ernähren und dadurch niedrigere Hg-Werte aufweisen.



Abbildung 94: Wildling einer Bachforelle aus der Loisach.

Fische

In den Gewässern Partnach, Hammersbach, Loisach, Eibsee und Seebensee rund um die Zugspitze wurden je nach Verfügbarkeit Bachforellen ("Wildlinge", keine Besatzfische), Seeforellen, Regenbogenforellen und Seesaiblinge auf ihre Hg-Gehalte überprüft. Die gemessenen Werte sollten in Bezug gesetzt werden (a) zu den gemessenen atmosphärischen Einträgen und (b) zu Unterschieden in den fluvialen und limnischen Gewässersystemen (Partnach/Loisach vs. Eibsee/Seebensee). Da die Wildlinge der Bachforellen für die lokalen Fischpopulationen sehr wertvoll sind, wurde mit drei bis vier Fischen pro Standort eine möglichst minimale Menge entnommen (Abbildung 94). Alle entnommenen Fische waren drei Jahre alt (bis auf die Bachforellen am Standort Farchant, dort vier Jahre). Weitere Kenndaten zu den gewonnenen Fischen finden sich in Abbildung 133 und Tabelle 83. Die Messung erfolgte nach EPA Method 7473. Der überwiegende Teil der untersuchten Fische wies Hg-Konzentrationen in der Muskulatur von weniger als 0,05 mg/kg auf. Der Durchschnitt für Bach- und Seeforellen aus Bayern liegt dreifach höher bei etwa 0,15 mg/kg (LFU 2013). Dennoch liegen 70 % der PureAlps-Fische über der Umweltqualitätsnorm von 0,02 mg/kg, die dem Schutz fischfressender Tiere dient. Abbildung 95 zeigt die Hg-Gehalte der Fische sortiert nach Standort und Art.

Die Fische aus dem Eibsee waren mit bis zu 0,250 mg Hg/kg FG höher belastet als die anderen im Projekt untersuchten Fische. Diese Belastung ist mit den hohen Depositionsraten und den entsprechend höheren Gehalten im Seesediment erklärbar. Einen möglichen Einfluss des Sediments zeigen auch die Seesaiblinge aus dem Seebensee⁵³, mit leicht höheren Werten als in den restlichen Gewässern. Die Schwarzreiter aus dem Seebensee (Kümmerform der Seesaiblinge), die sich ihrem Mageninhalt zum Zeitpunkt der Probenahme zufolge nur von Plankton aus dem Freiwasser ernährt haben, wiesen geringere Hg-Gehalte auf als die Seesaiblinge, die sich unter anderem von Insektenlarven vom Seegrund ernährt haben.

Die im Vergleich zu Fischen aus der Loisach bei Farchant leicht erhöhten Werte in Fischen aus dem Oberlauf der Loisach bei Grainau und der Partnach sind konsistent mit der höheren Deposition in den Hochlagen.



Abbildung 95: Hg-Gehalte der in PureAlps im Jahr 2016 beprobten Fische.

Den Lebensmittelgrenzwert für Hg von 0,5 mg/kg FG überschreitet keiner der beprobten Fische.

Um qualitativ beurteilen zu können, ob die Fische im Eibsee und Seebensee potenziell durch historisch abgelagertes Hg aus dem Sediment belastet sind, während Fische in den Bächen, die frei von Feinsediment sind, dem Pfad Nieder-

⁵³ Allerdings wurden im Seebensee keine Sedimentproben entnommen. Daher beruht die Aussage für den Seebensee nur auf einem Analogieschluss zum Eibsee.

schlag-Wasser ausgesetzt sind, wurden die Isotopengehalte des Hgs in Poolproben der Fische bestimmt (Tabelle 84). Es ist aus Untersuchungen bekannt, dass die Isotopenzusammsetzung des Hgs Aufschlüsse über die Herkunft beziehungsweise den Prozess geben kann (PERROT 2010). Die Bestimmung erfolgte an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PBT) mittels MC-ICP-Massenspektrometrie.

Die statistische Auswertung der Ergebnisse sowohl mit Cluster- als auch mit Hauptkomponentenanalyse (Abbildung 96) ergab, dass sich die Fische aus den Bächen von denjenigen aus den Seen anhand ihrer Zusammensetzung der Hg-Isotope eindeutig unterscheiden lassen. Die Fische aus Eibsee und Seebensee unterscheiden sich dabei um 71 % von den Fischen der untersuchten Bäche und Flüsse.

Die Fische in den Seen zeichnen sich vor allem durch deutlich ins positivere verschobene Werte bei δ^{199} Hg, δ^{201} Hg, Δ^{199} Hg und Δ^{201} Hg aus (Tabelle 85).

Loading PC1 -2 0 2 3 -1 1 3 0.6 0.4 N M_204Hg Score PC2 (19.7 %) 0.2 202Hg 201Hg 0.0 M 200Hg -0.2 ۲. M 198Hg Loisach/F Reg see Seesaibling -0.4 N M_196Hg 6 ò -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 Score PC1 (71.7 %) umweltbundesamt[®] Quelle: LfU LfU

Dies bestätigt die Hypothese, dass der Belastung der Fische in alpinen Bächen und Seen unterschiedliche Hg-Reservoirs zugrunde liegen. Für die Seen liegt die Vermutung nahe, dass das Hg aus dem Sediment die Belastung dominiert, während die Fische in den Bächen direkt dem Eintrag aus der Atmosphäre ausge-

Darstellung der unterschiedlichen Quecksilberisotopengehalte in den Fischen (rote Kreise) mittels Hauptkomponentenanalyse. Die Gewichtung (Loading) der ersten Hauptkomponente (PC1) wird hauptsächlich durch Hg199 und Hg201 charakterisiert.

Abbildung 96:

setzt sind. Ein Vergleich mit Literaturdaten (HINTELMANN et al. 2011) lässt demnach den Schluss zu, dass eine (weitere) Absenkung der Luftkonzentrationen von Hg schnelle positive Effekte auf die Hg-Belastung der Fische in den Bächen hätte. Für die Seen ist stattdessen zu erwarten, dass Änderungen in den Luftkonzentrationen keine raschen Effekte erzielen werden, da die Belastung der Fische mit den großen Vorräten an Hg im Sediment in Verbindung steht.

Haubentauchereier

Die acht beprobten Gelege von Haubentauchern aus den Jahren 2016 und 2017 zeigten sehr hohe Hg-Gehalte von 0,35 mg/kg FG (Median) mit einem Minimum von 0,29 mg/kg und einem Maximalwert von 0,36 mg/kg.

Als äquatischer Prädator der höchsten Trophieebene am Eibsee ist dieser Gehalt erwartungsgemäß höher als in den Fischen. Bezogen auf das Trockengewicht liegen Werte der Haubentauchereier (Median 1,63 mg/kg TG) allerdings weit über Werten, die sich in Eiern von Wanderfalken und Fischadlern aus Baden-Württemberg, Bayern und Kanada mit 0,45 bis 0,5 mg Hg/kg TG messen lassen (SCHWARZ et al. 2016). Sie liegen damit über Werten von Silbermöwen aus der deutschen Nord- und Ostsee, für die man als (teilweise) maritim lebende Vögel höhere Werte erwarten würde. Die Silbermöwen zeigten im Mittel der Jahre 1997–2019 Hg-Konzentrationen von etwa 1 mg/kg TG (Umweltprobenbank).⁵⁴ Ebenso liegen diese Werte deutlich über einem Schwellenwert von 0,12 mg/kg TG, bis zu dem bei Ibissen in Fütterungsversuchen mit Methyl-Hg keine schädlichen Wirkungen beobachtet wurden (NOAEL-Wert, FREDERICK & JAYASENA 2011). Da Hg in Fischen überwiegend als Methyl-Hg vorliegt, ist davon auszugehen, dass auch das Hg in den Eiern der Haubentaucher überwiegend in der Form von Methyl-Hg vorliegt. Laut Beobachtungen lokaler Ornithologen ist die Population der Haubentaucher am Eibsee derzeit stabil bis zunehmend (pers. Komm. Jochen Fünfstück, LfU).

Doch der Vergleich mit der UQN für Fische in Oberflächengewässern von 0,02 mg/kg FG, mit der fischfressende Vögel und Säugetiere geschützt werden sollen, legt nahe, dass durch derartig hohe Gehalte negative Effekte im betroffenen Ökosystem zu erwarten sind. Dies bezieht sich sowohl auf die Haubentaucher selbst, als auch auf alle, zu deren Nahrungsspektrum die Eier zählen (Füchse, Rabenkrähen). Konzentrationen von Methyl-Hg in der Beute zwischen 0,25 mg/kg bis 0,4 mg/kg können in Säugetieren und Vögeln zu negativen Effekten wie Lethargie, Gewichtsverlust und mangelndem Bruterfolg führen (WOLFE et al. 1998).

⁵⁴ https://umweltprobenbank.de/de/documents/investigations/results/analytes?analytes= 10003&sampling_areas=&sampling_years=&specimen_types=10026 abgerufen am 22.06.2020

3.5.3 Terrestrische Proben

Böden

Im Zugspitzgebiet wurden im Jahr 2018 Bodenproben (Oberboden) von insgesamt 18 Standorten auf ihren Gehalt an Hg analysiert. Die Bodenproben wurden zuvor bei 35 °C getrocknet, auf < 2 mm gesiebt und anschließend für die Homogenisierung der Proben gemahlen (vgl. BBodSchV). Die weitere Analytik erfolgte analog zu den Sedimentproben.

Es ergaben sich Gehalte im Median von 255 μ g/kg Trockensubstanz (Minimum 6,4 bis Maximum 421 μ g/kg). Korrelationen des Hg-Gehalts mit der Höhenlage zeigten sich nicht.

Im Vergleich zu regelmäßig bestimmten Gehalten von Hg im Oberböden der Deutschen Umweltprobenbank⁵⁵ liegt dieser Wert für naturnahe Gebiete im Maximalbereich und bestätigt damit die hohen Hg-Einträge an den Randlagen der Alpen.

Honigbienen

Für die Hg-Analyse standen insgesamt 17 Proben von Honigbienen aus dem Transsekt Augsburg – Garmisch-Partenkirchen – Bozen zur Verfügung (je 10 g Bienen). Nach Gefriertrocknung der Proben erfolgte die Hg-Messung mit Atomabsorptionsspektrometrie (EPA Method 7473).

Im Mittel (Median) enthielten die Bienen in Augsburg 0,0003 mg/kg Hg FG, in Garmisch-Partenkirchen 0,0021 mg/kg und in Bozen 0,0008 mg/kg. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Daten aus den äquatischen Ökosystemen werden die Gehalte auch hier in mg/kg angegeben. Der Unterschied der vor- und zentralalpinen Standorte zu Garmisch-Partenkirchen ist signifikant (p < 0,05) (Abbildung 97). Mit diesem 3 bis 7-fach höheren Wert in Garmisch-Partenkirchen zeigt sich auch für die terrestrische Biosphäre die höhere Verfügbarkeit von Hg durch die hohen Depositionsraten an den Alpenrandlagen. Im Vergleich mit wenig verfügbaren Literaturdaten, die sich mit Trockengewichtsbezug von 0,008 bis 3,25 mg/kg bewegen, liegen die beobachteten Werte (mit Trockengewichtsbezug: Median 0,002, Maximum 0,015 mg/kg) dennoch im unteren Bereich (TOTH et al. 2016, GIZAW et al. 2020).

Um festzustellen, ob die Bienen Hg als Staub aus der Luft aufnehmen oder über ihre Nahrung, wurden für Augsburg und Garmisch-Partenkirchen die Hg-Gehalte von ausgewachsenen Bienen (Imagos) mit jenen von Bienenlarven verglichen. Dabei stellte sich heraus, dass die Bienenlarven, die in den Waben von Staubbelastung abgeschirmt sind, vergleichbare hohe Hg-Gehalte wie die Imagos zeigten. Daraus lässt sich schließen, dass Hg über die Nahrung aufgenommen wird.

Der Vergleich eines Standortes in Garmisch-Partenkirchen am Berg (Kreuzeck) mit den Standorten im Tal ergab zudem keine deutlichen kleinräumigen Unterschiede in Bezug auf die Höhenlage. Dagegen zeigten die Poolproben der Bienen aus einem urbanen Umfeld bei Bozen (0,00092–0,00095 mg/kg FG; n = 2) deutlich höhere Belastungen als Bienen aus dem ländlichen Umfeld von Bozen

⁵⁵ https://umweltprobenbank.de/de/documents/investigations/results/analytes?analytes=10003& sampling_areas=&sampling_years=&specimen_types=10122 abgerufen am 28.05.2020



(0,00049-0,00059 mg/kg FG; n = 2). Derartig hohe Belastungen von Bienen durch Schwermetalle im städtischen Umfeld sind bekannt (GIZAW et al. 2020).



Gämsen

Insgesamt 16 Gämsen standen zur Untersuchung auf Hg zur Verfügung, davon neun aus Österreich (Hohe Tauern) und sieben aus Bayern (Zugspitzgebiet). Nach Gefriertrocknung der Muskel- und Leberproben erfolgte ein mikrowellenunterstützter Druckaufschluss mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxid und die Hg-Bestimmung in den Aufschlussproben mit Fließinjektions-Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (ÖNORM EN ISO 12846, Reduktionsmittel NaBH₄). Die Messergebnisse sind in Abbildung 98 dargestellt.



Abbildung 98: Hg-Gehalte in Muskel (blau) und Leber (rot) in Gämsen (aus 2016/2017), Murmeltieren (2017) und Füchsen (2018) (Angaben in mg/kg FG). Im Muskelfleisch zeigten die Gämsen aus Österreich Hg-Konzentrationen von 0,0007 mg/kg FG bis 0,0021 mg/kg FG (Median 0,0012 mg/kg FG). Die Konzentrationen im Muskelfleisch der Gämsen aus Bayern lagen allesamt unter der Nachweisgrenze, die etwa bei 0,0008 mg/kg FG liegt. Ein ähnliches Bild ergab sich für die etwa 6-fach höheren Konzentrationen in den Lebern, die in Österreich zwischen 0,001 mg/kg FG und 0,03 mg/kg FG lagen (Median 0,0062 mg/kg FG), und in Bayern kaum über der Nachweisgrenze von etwa 0,0007 mg/kg FG. Der Befund, dass Gämsenlebern aus Bayern überwiegend Hg-Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze aufweisen, ist konsistent mit Untersuchungen des LfU in Gämsenlebern aus dem Nationalpark Berchtesgaden (LFU, 2016).

Eine Korrelation der Hg-Gehalte in Muskeln und Lebern der Gämsen mit dem Alter und dem Geschlecht der Tiere lässt sich nicht nachweisen.

In der EU gibt es keinen Grenzwert für Hg in terrestrischen Lebensmitteln bis auf Muskelfleisch von Fischen und Nahrungsergänzungsmittel. Der Grenzwert für Muskelfleisch von Fischen beträgt 0,5 mg/kg FG. In der nationalen österreichischen Gesetzgebung gibt es einen Aktionswert für Hg in Wildfleisch. Dieser beträgt 0,03 mg/kg. Im AGES Bericht zur Aufnahme von Hg über Lebensmittel (AGES 2016) ist ein Mittelwert für Hg in Fleisch aus Österreich von 0,0006 mg/kg FG angegeben. Der Maximalwert für Hg in österreichischen Fleischproben liegt bei 0,022 mg/kg FG. Die Hg-Gehalte in den untersuchten Gämsenmuskeln liegen damit im Bereich dieses Vergleichswertes.

Für Hg in Leber gibt es zwar keine nationalen Aktionswerte für Wildtierleber, jedoch für Österreich Aktionswerte für Rinder, Schweine und Kalbsleber, die alle mit 0,1 mg/kg FG festgelegt sind. Selbst das Maximum in den untersuchten Gämsen unterschreitet diesen Wert deutlich.

Zur weiteren Einordnung der Daten wurde der Vergleich mit der UQN im aquatischen Bereich von 0,02 mg/kg FG vorgenommen, der Prädatoren schützen soll. Dieser wird für das Muskelfleisch von nur einer Gämse mit 0,021 mg/kg FG minimal überschritten und für die Leber nur von zwei Gämsen minimal mit 0,021 mg/kg FG beziehungsweise geringfügig mit 0,03 mg/kg FG. Die gemessenen Hg-Werte in Muskelfleisch und Leber von den Gämsen in den Hohen Tauern sind höher als im Zugspitzgebiet, obwohl dort für die Deposition und auch in Honigbienen niedrigere Hg-Werte nachgewiesen wurden. Eventuell spielt hierbei bei der Nahrungsgrundlage der Gämse die trockene Deposition eine größere Rolle und/oder Auskämmeffekte der vorherrschenden Vegetation.

Murmeltiere

Insgesamt fünf Murmeltiere aus den Hohen Tauern wurden mit dem gleichen Verfahren wie die Gämsen auf ihre Gehalte an Hg in Muskelfleisch und Leber untersucht (Abbildung 98). Die Hg-Gehalte in den Muskeln der Murmeltiere unterscheiden sich mit einem Konzentrationsbereich von 0,0011 bis 0,023 mg/kg FG (Median 0,0017 mg/kg FG) nicht signifikant von den Gehalten in den Gämsen. Auch die Hg-Gehalte in den Leberproben der Murmeltiere unterscheiden sich mit einem Konzentrationsbereich von 0,0022 bis 0,01 mg/kg FG (Median 0,0029 mg/kg FG) nicht signifikant von den Gämsen.

Für den menschlichen Verzehr liegen diese Werte unter dem nationalen österreichischen Aktionswert für Leber von terrestrischen Tieren. Mit Referenz zur UQN aus dem aquatischen Bereich, die für die Sekundärvergiftung abgeleitet wurde, liegen zwei von fünf Muskelfleischproben der Murmeltiere und drei von fünf Leberproben der Tiere geringfügig über 0,02 mg/kg.

Rotfüchse

Aus Bayern konnten im weiteren Umfeld der Zugspitze (20 km-Radius) Muskelund Leberproben von sechs Rotfüchsen (*Vulpes vulpes*) als Prädatoren gewonnen werden. Nach Gefriertrocknung der Proben erfolgte die Hg-Messung mit Atomabsorptionsspektrometrie (EPA Method 7473).

Wie für Raubtiere zu erwarten, zeigen die Füchse (Abbildung 98) deutlich höhere Werte als die Gämsen und Murmeltiere mit Hg-Konzentrationen im Muskel von 0,022 mg/kg FG bis 0,087 mg/kg FG (Median 0,050 mg/kg FG) und in der Leber mit 0,064 mg/kg FG bis 0,30 mg/kg FG (Median 0,17 mg/kg FG). Mit diesen Hg-Gehalten stellen die untersuchten Füchse zwar eine potenziell kritisch mit Hg belastete Nahrungsquelle für Topprädatoren wie den Steinadler dar, die Ernährung von Steinadlern in den bayerischen Alpen basiert allerdings nur zwischen 8 % und 14 % auf Füchsen (Daten aus 2006; pers. Komm. Jochen Fünfstück, LfU). Daher ist für Steinadler aufgrund dieser vorhandenen Datenlage nicht von einer toxikologisch kritischen Belastung durch Hg aus Füchsen auszugehen.

Adlereier

Die drei Steinadlereier (*Aquila chrysaetos*) aus Bayern und Südtirol wurden nach Gefriertrocknung mit Atomabsorptionsspektrometrie (EPA Method 7473) auf Hg untersucht. Dabei zeigt das Ei aus Südtirol mit einem Hg-Gehalt von 0,025 mg/kg FG deutlich höhere Werte als die beiden Eier aus Bayern mit je 0,005 mg/kg FG. Probenehmer aus Südtirol berichteten von Überresten von zwei Füchsen und zwei Mardern im Horst des Südtiroler Adlers (pers. Komm. Lothar Gerstgrasser, Jagdverband Südtirol), was eventuell die höheren Hg-Gehalte mit einer sekundären Aufnahme aus den Raubsäugern erklären könnte.

Alle für Steinadler bestimmten Werte liegen in einem deutlich niedrigeren Bereich im Vergleich zu Greifvögeln aus Baden-Württemberg, Bayern und Kanada (SCHWARZ et al. 2016) und um den Faktor 14 bis 50 niedriger als die Gehalte der in PureAlps bestimmten Haubentauchereier (siehe 3.5.2). Auch für Methyl-Hg bei Ibissen abgeleitete NOAEL-Werte (Endpunkte: homosexuelles Paarungsverhalten und abnehmende Eiproduktivität) werden für den Südtiroler Adler knapp und für die Bayerischen Adler deutlich unterschritten (FREDERICK & JAYASENA 2011). Damit ist davon auszugehen, dass in den untersuchten terrestrischen Ökosystemen der Alpen für Topprädatoren wie dem Steinadler aktuell keine problematische Anreicherung von Hg über die Nahrungskette erfolgt.

Abbildung 99: Vergleich der Hg-Gehalte in aquatischen und terrestrischen Ökosystemen. Die Werte beziehen sich auf Konzentrationen mit Frischgewichtsbezug (blaue Balken) und Trockengewichtsbezug (rote Balken), bei Bestimmung von Gehalten von Muskel und Leber sind in der Grafik nur die Muskelgehalte angegeben.



3.5.4 ¹³C und ¹⁵N Stabilisotope

Um einen Zusammenhang zwischen Status in der Nahrungskette (Trophieebene) und Schadstoffbelastung herzustellen, wurden alle Biotaproben auf ihre Verhältnisse der Stabilisotope von Kohlenstoff und Stickstoff untersucht (δ^{13} C und δ^{15} N). In abgeschlossenen Ökosystemen wie Seen lassen sich über die Isotopenverhältnisse sehr gut Trophieebenen zuordnen, da schwerere Isotope im Stoffwechsel diskriminiert werden und es daher zu einer Anreicherung über die Nahrungskette kommt (FISK et al. 2001).

Für die PureAlps-Proben insgesamt hat sich keine eindeutige Zuordnung der Trophieebenen über δ^{13} C und δ^{15} N ergeben (Abbildung 134 und Abbildung 135). Es lässt sich lediglich eine Tendenz zu höheren δ^{15} N Werten bei höherer Schadstoffbelastung mit beispielsweise Hg erkennen. Der Grund für diese gering ausgeprägte Korrelation ist vermutlich, dass die untersuchten Lebensräume in ihren Bezugsquellen für reaktiven Stickstoff zu heterogen sind, um eindeutige Zusammenhänge zwischen den Trophieebenen anzeigen zu können. Selbst in dem an sich abgeschlossenen System Eibsee zeigen Fische und Haubentaucher gemäß δ^{15} N nur einen geringen Zusammenhang zwischen höheren δ^{15} N-Werten und einer stärkeren Hg-Akkumulation (Abbildung 100). Das liegt vermutlich daran, dass die beprobten Fische zu groß sind, als dass sie eine Nahrungsgrundlage der



Haubentaucher sein könnten. Hauptnahrung der Haubentaucher sind im Eibsee beispielsweise deutlich kleinere Rotaugen.

Abbildung 100: Korrelation der Hg-Gehalte (y-Achse) mit den d15N-Werten (x-Achse) bei Fischen und Haubentauchereiern aus dem Eibsee.

Insgesamt wurde aufgrund der genannten Gründe auf eine detailliertere Untersuchung der Zusammenhänge der Bioakkumulation und der δ^{13} C und δ^{15} N-Werte verzichtet.

3.5.5 Diskussion

Bei der Betrachtung der atmosphärischen Hg-Einträge und der Anreicherung in der Biosphäre in den Untersuchungsgebieten stechen zwei Besonderheiten ins Auge: Zum einen die sehr hohen Hg-Einträge aus dem atmosphärischen Hintergrund am (nördlichen) Alpenrand und zum anderen die deutlich ausgeprägtere Bioakkumulation in den aquatischen Systemen und dort speziell in den Seen (Abbildung 99).

Die starke Belastung alpiner Seen ist überraschend, da zum Beispiel der Eibsee keinerlei weitere anthropogene Einträge beispielsweise aus kommunalen Abwässern erfährt. Aufgrund der hohen Hg-Konzentrationen in den Eiern der Haubentaucher lassen sich ökotoxikologische Effekte für die Vögel und für Prädatoren in dem Bereich nicht grundsätzlich ausschließen.

Ob und in welchem Maße die aktuellen Einträge von Hg aus der Luft für die Belastung im Eibsee verantwortlich sind, konnte anhand der vorhandenen Datenlage nicht geklärt werden. Die unterschiedlichen Isotopenmuster der Fische zwischen Bächen und Eibsee lassen den Schluss zu, dass die maßgebliche Belastung im Eibsee auf sedimentbürtigem Hg beruht. Ein Großteil der Belastung könnte daher auf historische Einträge zurückzuführen sein. Eine dauerhafte und umfassende Absenkung der (globalen) Luftkonzentrationen von Hg und eine gleichzeitige Immobilisierung von historischem Hg im Sediment könnte zu einer langfristigen Verbesserung beitragen.

Die alpinen Bäche sind im Umkehrschluss direkter von den Luftkonzentrationen des Hg beeinflusst. Dadurch zeigen sie deutlich niedrigere Belastungen und sollten relativ schnell auf eine Absenkung aktueller Luftkonzentrationen mit einer Unterschreitung der Umweltqualitätsnorm reagieren.

Die Daten aus PureAlps zeigen für Quecksilber auf, dass die Belastungen in den aquatischen Systemen ausgeprägter sind als für die terrestrischen Anteile im Untersuchungsgebiet. Zwar zeigen die Böden aufgrund der hohen atmosphärischen Einträge verhältnismäßig hohe Konzentrationen. Das dort gespeicherte Hg scheint jedoch nur in geringem Umfang für die untersuchte Biosphäre von Bedeutung zu sein, wie die äußerst geringen Messwerte der bayerischen Gämsen zeigen.

Die höheren Werte in den Gämsen aus den Hohen Tauern (bei gleichzeitig geringerer mit den PureAlps-Messverfahren bestimmter Bulk-Deposition) lassen vermuten, dass der maßgebliche Eintragspfad für Tiere über die Aufnahme von Hg-belasteten Pflanzen erfolgt und die Zusammensetzung der Nahrung in den Hohen Tauern eine andere ist, als an der Zugspitze. Zu dieser Hypothese fügt sich ins Bild, dass das einzig verfügbare Steinadlerei aus den Zentralalpen (aus Südtirol/Sarntal) entsprechend seiner Beute höhere Hg-Konzentrationen zeigt als die beiden Adlereier aus den Nordalpen. Aufgrund des sehr geringen Stichprobenumfangs von n = 3 sollten diese Daten jedoch mit aller Vorsicht interpretiert werden, da die Beobachtung auch durch unterschiedliche Beutespektren oder kleinräumige Unterschiede verursacht worden sein könnte.

3.5.6 Exkurs: Blei in Füchsen und Adlern

Das Schwermetall Blei ist nicht Gegenstand des eigentlichen Untersuchungsprogramms um PureAlps. Um aktuelle Fragestellungen zum Blei aufzugreifen, wurden dennoch die vorliegenden Proben von Steinadlern und Füchsen auf deren Bleigehalte hin untersucht.

Um zu überprüfen, ob sich in Eiern von Steinadlern (n = 3) auch Blei aus Beutetieren findet, wurden die Eier mit ICP-MS (gemäß DIN EN ISO 17294-2:2017-01 nach Königswasseraufschluss) auf ihren Bleigehalt untersucht. Zum Vergleich wurden auch die Fuchslebern und -muskel mit der gleichen Methodik analysiert.



Abbildung 101: Quecksilber und Bleigehalte in Eiern von Steinadlern sowie Füchsen (Muskel und Leber).

Die Analyse zeigt nur in dem Adlerei aus Südtirol nachweisbare Mengen an Blei (zum Vergleich sind in Blau die Hg-Gehalte dargestellt) (Abbildung 101). Die Bleigehalte des Südtiroler Adlers sind zwar vergleichbar mit Konzentrationen von Blei in den Lebern der Füchse (n = 6), allerdings gibt es Untersuchungen an Fischadlern, die zeigen, dass sich die Bleibelastung von Greifvögeln nicht sicher über die Gehalte in Eiern erfassen lässt (GROVE et al. 2009). Dadurch kann zu der Gefährdung von Steinadlern aus dem Untersuchungsraum durch eine diffuse Aufnahme von Blei nur ausgesagt werden, dass es große Unterschiede in der Belastung dieser einzelnen Tiere zu geben scheint.

Mit Isotopenuntersuchungen von Blei in Muskeln, Lebern und Knochen für die Schweiz konnte belegt werden, dass speziell Steinadler einer diffusen Aufnahme von Blei durch bleihaltiger Jagdmunition ausgesetzt sind (MADRY et al. 2015). Die Aufnahme erfolgt hierbei durch das Fressen von Aas mit Munitionsrückständen, beispielsweise von Aufbruch von erlegtem Wild. Füchse sind diesem Aufnahmepfad ebenfalls ausgesetzt und wurden daher in PureAlps zum Vergleich herangezogen. Dabei sind die in den Fuchslebern gefundenen Konzentrationen um den Faktor 100 niedriger als die bei verendeten Adlern gemessenen Bleikonzentrationen (MADRY et al. 2015). Allerdings entsprechen die Werte in den Fuchslebern ziemlich exakt den am häufigsten für Schweizer Adler in der Leber berichteten Bleikonzentrationen (MADRY et al. 2015). Zur Einordung einer möglichen Gefährdung, zumindest von Prädatoren der Füchse wie den Steinadlern, können zwei Richtwerte der europäischen Wasserrahmenrichtlinie herangezogen werden.⁵⁶ Zum Schutz von fischfressenden Vögeln sollte ein Bleigehalt im Futter von 16,9 µg/kg nicht überschritten werden. Zum Schutz von fischfressenden Säugetieren gilt der Richtwert 3,6 µg/kg im Futter. Die gemessenen Bleikonzentrationen in den Muskeln der Füchse liegen also um das Zwei- bis Zehnfache über unbedenklichen Konzentrationen, in den Lebern um das 20- bis 100-fache. Eine Gefährdung des Steinadlers über sekundär aus den Füchsen aufgenommenes Blei, die etwa 10 % seines Beutespektrums ausmachen (LfU, pers. Komm. Fünfstück), ist nicht völlig auszuschließen.

3.6 Pflanzenschutzmittel

Im Rahmen von PureAlps wurde auch das Vorkommen von aktuell eingesetzten Pflanzenschutzmitteln (PSM) in der Deposition untersucht. Zu Grunde lag die Frage, ob ferntransportierte PSM eine Rolle beim Rückgang der Häufigkeit von Insekten abseits der intensiv genutzten landwirtschaftlichen Gebiete spielen (HALLMANN et al. 2017) und in wie weit auch Herbizide in quellenferne Gebiete verfrachtet werden könnten.

Neben relativ stabilen Verbindungen, die sich in kurzen Zeiträumen nicht in größerem Umfang abbauen, sollten dabei auch Verbindungen untersucht werden, die sich im Bereich von wenigen Tagen in der Umwelt abbauen können. Aus diesem Grund wurde vom 15.05.2018 bis 4.06.2018 eine Intensivmesskampagne in Garmisch-Partenkirchen (GaP) im Tal und an der UFS durchgeführt, bei der nicht jeweils die Gesamtdeposition innerhalb mehrerer Wochen oder Monate untersucht wurde, sondern insgesamt elf separate Niederschlagsereignisse. Als Probenehmer dienten elektrische Bulk-Sammler, wie sie auch im bayernweiten PSM-Depositionsmessnetz eingesetzt werden (LFU 2018). Um den Abbau von PSM durch lange Standzeiten im Probenehmer zu verhindern, wurden die Proben direkt nach den einzelnen Niederschlagsereignissen gewonnen und bei – 18°C bis zur Analyse gefroren.

Die Analyse erfolgte am LfU mit einer Online-Festphasenextraktion gekoppelt mit LC-HRMS in Anlehnung an DIN 38407-36:2014-09. Spezieller Fokus lag dabei auf den Neonicotioniden Acetamiprid, Clothianidin, Imidacloprid, Thiacloprid und Thiamethoxam. Außerdem sollte auf besonders häufig eingesetzte PSM beziehungsweise bei bisherigen Depositionsmessungen des LfU in Bayern auffälligen PSM hin untersucht werden, wie beispielsweise Terbuthylazin, Prosulfocarb oder Pendimethalin. Insgesamt wurden die Proben auf 127 PSM und PSM-Metaboliten untersucht (Median der Bestimmungsgrenzen 2 ng/L; Minimum 0,2; Maximum 10 ng/L; siehe Tabelle 86)

⁵⁶ LEAD EQS Dossier 2011 im Vollzug der Richtlinie 2000/60/EG (Wasserrahmenrichtlinie) (EU 2011): PNEC ("Predicted No Effect Concentration")

3.6.1 Deposition

Aufgrund des kurzen Beprobungszeitraumes wurden bei den PSM keine mittleren jährlichen Depositionsraten betrachtet, sondern lediglich deren Konzentrationen im Niederschlag. Dies diente auch einer relativen Vergleichbarkeit mit PSM-Daten aus der Gewässerüberwachung.

Von den 127 untersuchten PSM wurden 20 Verbindungen zumindest am Standort GaP detektiert (Tabelle 39). Zehn PSM wurden sowohl an der UFS als auch in GaP mit einer Detektionshäufigkeit von 100 % gefunden, darunter fünf Fungizide, vier Herbizide und ein Herbizid-Metabolit. In den höchsten Konzentrationen von über 40 ng/L in GaP und über 15 ng/L an der UFS wurden Terbuthylazin, dessen Metabolit Terbuthylazin-Desethyl sowie S-Metolachlor erfasst. Von den als Schwerpunkt untersuchten Neonikotinoiden wurde nur am Standort GaP Thiacloprid in drei von fünf Niederschlagsereignissen mit einer mittleren Konzentration von 1,5 ng/L nachgewiesen.

Die erfassten PSM traten überwiegend in etwa doppelter Konzentration am Standort GaP auf. Lediglich das Herbizid Prosufocarb trat an der UFS in höheren Konzentrationen auf (signifikant für p < 0,2). Insgesamt ergibt sich für die Rangfolge der detektierten PSM zwischen GaP und UFS keine Korrelation, was dafür spricht, dass die erfassten Konzentrationen am Berg keine einfache Verdünnung der Konzentrationen im Tal sind. Stattdessen ist davon auszugehen, dass entweder die Quellen der PSM an der UFS in anderen Gebieten liegen, wofür auch die höheren Prosulfocarb-Konzentrationen sprächen. Oder es spielen die unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften der PSM bei der Deposition mit deutlich unterschiedlichen Temperaturen und Niederschlagstypen eine Rolle.

Tabelle 39: Auflistung der detektierten Pflanzenschutzmittel, sowie der gesuchten, aber nicht vorgefundenen Schwerpunktchemikalien (Mediane unterschieden sich kaum von den Mittelwerten). Die Sortierung erfolgte anhand der höchsten mittleren Konzentrationen in GaP und der Detektionshäufigkeiten. (Quelle: LfU)

			Garmisch-Partenkirchen		Umweltforschungsstation Schneefernerhaus				
Verbindung	Einsatzzweck	RAK-Wert	Mittelwert	Standard-	Detektions-	Mittelwert	Standard-	Detektions-	Verhältnis
0		(UBA 2019)		abweichung	häufigkeit		abweichung	häufigkeit	Gap : UFS
		ng/L	ng/L	_		ng/L	_	-	-
	Vorauflauf-								
Terbuthylazin	herbizid	2.500	56,1	10,6	100%	27,9	2,5	100%	2,0
S-Metolachlor	Herbizid	1.220	33,5	12,9	100%	21,6	4,5	100%	1,6
	Metabolit von								
Terbuthylazin.desethyl	Terbutylazin	/	44,7	16,6	100%	16,8	2,8	100%	2,7
Prothioconazol_1	Fungizid	1.090	14,2	4,2	100%	6,6	1,4	100%	2,2
Flufeneest	vorautiaut-	12,000	0.2	2.7	100%		0.9	100%	2.1
Flutellacet	TIELDIZIU	12.000	9,2	2,1	100%	4,4	0,8	100%	2,1
Tebuconazol	Fungizid	625	4.8	0.8	100%	2.1	0.5	100%	2.3
	Vorauflauf-	020	1,0	0,0	100/0		0,0	100/0	2,0
Prosulfocarb	herbizid	3.800	4,0	1,6	100%	5,4	1,7	100%	0,7
Azoxystrobin	Fungizid	229	3,9	0,6	100%	1,7	0,2	100%	2,3
Spiroxamine	Fungizid	200	2,6	0,4	80%	2,4	0,2	33%	1,1
Fenpropimorph	Fungizid	195	2,5	0,2	40%			0%	
		160	2.4		4000/			4000/	2.0
Epoxiconazoi	Fungizia	460	2,4	0,4	100%	0,9	0,2	100%	2,8
Icaridin	Renellent	,	22		20%			0%	
	Repellent	/	2,2		2070			070	
Fluxapyroxad	Fungizid	3.590	2.0		20%			0%	
			,-						
Pethoxamid	Herbizid	2.670	1,6	0,4	100%			0%	
	Insektizid/								
Thiacloprid	Neonicotinoid	4	1,5	0,1	60%			0%	
Dimethomorph	Fungizid	5.600	1,2	0,3	40%			0%	
Tarkuthulazin 2 hudrouu	Ivietabolit von	,	1.2	0.2	100%			00/	
Terbuthylazin.2.nydroxy	Algizid in	/	1,2	0,2	100%			0%	
Terbutryn	Dispersionsfarbe	34U	11	0.1	40%			0%	
reibuli yn	Dispersionsial be	(WRREERR OOR)	1,1	0,1	4070			070	
Isopyrazam	Fungizid	258	0.6	0.2	100%	0.6		17%	1.1
			,						
Trifloxystrobin	Fungizid	86	0,6	0,1	100%	0,3	0,1	100%	1,6
	Insektizid/								
Acetamiprid	Neonicotinoid	18			0%			0%	
	Insektizid/								
Clothianidin	Neonicotinoid	7			0%			0%	
Incide along with	Insektizid/	C .			00/			00/	
midacioprid	Neonicotinoia	9			υ%			0%	
Pendimethalin	Herbizid	630			0%			0%	
- chuimethuim	Insektizid/	030			070			070	
Thiamethoxam	Neonicotinoid	43			0%			0%	

3.6.2 Diskussion

Generell liegen die Detektionshäufigkeiten und Konzentrationen der untersuchten PSM im Vergleich zum Flachland im erwarteten Bereich. Die am häufigsten detektierten PSM wie Terbuthylazin, S-Metolachlor, Flufenacet, Tebuconazol, Prosulfocarb, Spiroxamine und Epoxiconazol gehören auch zu den am häufigsten in Deutschland eingesetzten PSM (UMWELTBUNDESAMT 2018, LFU 2018). Überraschend ist, dass Pendimethalin als ebenfalls in großen Tonnagen eingesetztes und auch im bayerischen Tiefland häufig detektiertes PSM nicht nachgewiesen worden ist.

Die Anzahl von insgesamt 20 detektierten PSM liegt ebenfalls im erwarteten unteren Bereich im Vergleich zu Messungen im bayerischen Voralpenland mit circa 30 detektierten PSM und Mittel- und Nordbayern mit bis zu 50 detektierten PSM (LFU 2018).

Die Liste der gefundenen PSM ist vergleichbar mit besonders häufig festgestellten PSM in deutschen Kleinstgewässern (UMWELTBUNDESAMT 2018), allerdings ergibt sich dabei keinerlei Korrelation zwischen den Rangfolgen der detektierten PSM.

Das Neonikotinoid Thiacloprid ist das einzige nachgewiesene Insektizid, was zu erwarten war, da es das in Deutschland am meisten eingesetzte Insektizid ist (UMWELTBUNDESAMT 2018). Gleichzeitig wird dieses Neonikotinoid auch am häufigsten in Bienen nachgewiesen (ROSENKRANZ et al. 2013).

Generell ist festzuhalten, dass auch in Hinblick auf aktuell eingesetzte PSM die Alpen keinen Reinraum mehr darstellen. PSM werden über die Atmosphäre in messbaren Konzentrationen auch in entlegene Gebiete eingetragen.

Zur Bewertung der Konzentrationen der PSM-Einträge insbesondere in terrestrische Ökosysteme gibt es keine gesetzlichen Regelungen, die Höchstwerte festlegen würden. Mangels geeigneter Zielwerte werden daher die im Rahmen der Zulassung von PSM-Wirkstoffen ökotoxikologisch für Gewässerorganismen abgeleiteten regulatorisch akzeptablen Konzentrationen als Maßstab verwendet (RAK-Werte).⁵⁷ Dies dient dem Ziel eines relativen Vergleichs. Da im alpinen Raum Niederschläge im felsigen Gelände direkt in Oberflächengewässer übergehen können, ist dieser Vergleich zu einem gewissen Maß auch gerechtfertigt. Sofern die detektierten Stoffe als PSM zugelassen sind, ist der RAK-Wert in Tabelle 39 aufgeführt. Für den Stoff Terbutryn, der nicht zu den PSM gehört, sondern ein Biozid ist, konnte anstelle eines RAK-Werts eine UQN aus der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie zur Bewertung herangezogen werden.

Der relative Vergleich der Konzentrationen der in PureAlps nachgewiesenen PSM ergibt überwiegend deutliche Unterschreitungen der RAK-Werte beziehungsweise des UQN-Wertes um den Faktor 10 bis 100.⁵⁸ Demnach sind die in der Deposition an den oben genannten Messstellen festgestellten Konzentrationen mit Bezug auf diese Gewässerorganismen geltenden RAK-Werte nicht auffällig.

⁵⁷ https://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24661 Zugriff am 08.04.2020

⁵⁸ Für das Insektenrepellent Icaridin gibt es ab Konzentrationen von 98 ng/L Hinweise auf schädliche Einflüsse auf Amphibien (ALMEIDA et al. 2018); auch diese Konzentration ist um mehr als den Faktor 10 unterschritten

Aus diesem Muster fällt lediglich das Neonikotinoid Thiacloprid heraus, für das die gefundenen Konzentrationen mit einem Mittelwert von 1,5 ng/L relativ nahe an dem RAK-Wert von 4 ng/L liegen. Das ist umso bemerkenswerter, als dass an der Probenahmestelle GaP im Umkreis von mindestens 20 Kilometern nur Grünlandwirtschaft betrieben wird und daher kein Einsatz dieses Stoffes erfolgen sollte.⁵⁹

Trotz einer fehlenden Überschreitung des RAK-Werts ist die wiederholte Detektion von Thiacloprid bemerkenswert. Das liegt darin begründet, dass die Abbaubarkeit der Neonikotinoide als gering einzustufen ist (HLADIK et al. 2018). Außerdem blockieren Neonikotinoide irreversibel die neuronalen Übertragungen in Insekten (EASAC & LEPOLDINA 2015). Daraus ergibt sich eine Summationswirkung bei Neonikotinoiden, die trotz Konzentrationen knapp unter dem RAK-Wert über längere Zeiträume negative ökotoxikologische Effekte haben könnte. Als Expositionspfad für Insekten ist die direkte Aufnahme des Niederschlags über Blattoberflächen wahrscheinlich, sowie ein Einfluss von direkt abfließendem Niederschlag auf aquatische Larvenstadien.

Die Detektion von Thiacloprid im Rahmen des vorliegenden Projekts könnte als Hinweis für einen potenziell relevanten Anteil derartiger Insektizide am Insektensterben abseits intensiv genutzter landwirtschaftlicher Gebiete sein. Umfassendere Daten zu der Thematik sind von dem europaweiten Projekt "PESPAT" der Masaryk-Universität zu erwarten, zu dem auch von der UFS und dem SBO in 2020 Luftproben zur Analytik auf PSM beigesteuert wurden.

⁵⁹ Der nächstmögliche Einsatzort für Thiacloprid liegt im Tiroler Inntal im Süden von GaP in etwa 20 Kilometer Entfernung. GaP ist jedoch von diesem potenziellen Einsatzort durch das Mieminger- und Wettersteingebirge sehr stark abgeschirmt. Daher ist der effektive Abstand zu den nächstgelegenen Einsatzgebieten im bayerischen Voralpenland im Norden von GaP größer als 20 Kilometer.

4 SYNOPSIS

Insgesamt bestätigen und verfestigen die in PureAlps gewonnenen Daten die Erkenntnisse der Vorläuferprojekte seit MONARPOP und belegen zudem den Nutzen eines derartigen Monitorings. Maßgebliche Erkenntnisse zum Eintrag der Schadstoffe sind:

- Die Alpen sind dauerhaft Einträgen einer breiten Palette von persistenten Schadstoffen ausgesetzt.
- Die Messungen belegen den Ferntransport von über 100 persistenten Verbindungen und weiteren Chemikalien, darunter Dioxine, PCB, OCP, Flammschutzmittel, PFAS, Hg und Pflanzenschutzmittel; darunter auch viele Stoffe, die global bisher nicht reguliert sind.
- Die Luftkonzentrationen der gemessenen Stoffe sind überwiegend deutlich niedriger als in Emissionsgebieten.
- Niedrige Luftkonzentrationen sind nicht indikativ f
 ür eine niedrige Belastungssituation in den Alpen; stattdessen f
 ühren klimatische und atmosph
 ärische Prozesse im Gebirge zu (a) h
 öheren Depositionsraten im Vergleich zu den niedrigen Luftkonzentrationen (Dioxine und PCB) oder (b) absolut h
 öheren Eintr
 ägen im Vergleich zu Eintr
 ägen in Tieflagen (PFAS und Hg).
- Die Einträge der unterschiedlichen Schadstoffklassen erfolgen stoffspezifisch und nicht "parallel": Während beispielsweise Dioxine, PCB und PFAS aktuell am SBO mit höheren Depositionsraten erfasst werden, wird Hg vermehrt am nördlichen Alpenrand ausgewaschen.

Der Emissionsquellen der eingetragenen Schadstoffe lassen sich nur bedingt identifizieren und deren Effekte in den Ökosystemen sind schwer zu erfassen. Dennoch zeichnen sich übergeordnete Erkenntnisse im Themenfeld "Emissionsquellen, toxische Relevanz und Regulierung" ab:

- Internationale Regulation wirkt: eine große Zahl regulierter Stoffe insbesondere aus der Gruppe der OCP zeigen in Folge der Regulierungen deutliche Abnahmen, ebenso ein Teil der Flammschutzmittel (BDE).
- Die Belastungssituation sowohl der Luft als auch der Tiere f
 ür die Dioxine (PCDD/F) und PCB mit
 ähnlicher toxischer Wirkung wird immer mehr von den PCB dominiert. Dies belegt zum einen Erfolge in der Eind
 ämmung der bei Verbrennungsprozessen entstehenden Dioxine, andererseits weist es auf die weiterhin bestehende Problematik bei den PCB hin: Diese Stoffgruppe wurde erst sp
 ät reguliert, sodass deren diffuse Verbreitung vor allem in der Bausubstanz noch einige Zeit zu einer Belastung der Umwelt beitragen wird.
- Für OCP rücken bezüglich der Emissionsquellen zwei Komponenten ins Zentrum: Zum einen können höhere Konzentrationen an den alpinen Stationen direkt mit Offenlegungen alter Schadensfälle und Altlasten in Verbindung gebracht werden. Die zweite Komponente weiterhin hoher Luftkonzentrationen von einzelnen OCP sind mit hoher Wahrscheinlichkeit ungefilterte Verbrennungsprozesse in Regionen außerhalb Europas. Dies unterstreicht die Bedeutung internationaler Abkommen zum Schutz von Ökosystemen in den Alpen. Projekte wie PureAlps dienen dazu, möglichst schnell und umfassend Daten zu liefern, auf deren Grundlage eine internationale Regulierung derartiger Emissionsquellen entschieden werden kann.

- Für die Flammschutzmittel wird deutlich, dass sich Erkenntnisse aus anderen Ökosystemen auch für die Alpen bestätigen: Sowohl die wenigen regulierten Substanzen als auch viele nichtregulierte neuartige Substanzen werden ferntransportiert und zeigen Bioakkumulation. Zwar belegen die Zeitreihen für die Flammschutzmittel, dass Beschränkungen wie bei den PBDE wirken, die Stoffe aber dauerhaft in der Umwelt bleiben und weiterhin zu Problemen führen können, wie die UQN-Überschreitungen der PBDE in den alpinen Fischen nahelegen. Zudem werden alte Flammschutzmittel durch neuartige ersetzt, die jedoch ähnlich kritische Eigenschaften zeigen, was die gemessenen Gehalte des (regulierten) HBCD in den Fischen und des (bisher nicht regulierten) DBDPE in Seeadlern deutlich machen.
- Bei den Flammschutzmitteln besteht die Herausforderung in der Umweltüberwachung darin, dass diese Stoffe umfassend eingesetzt werden und beispielsweise auf (Bau-)Produkten nicht gekennzeichnet sind, sodass die Stationen SBO und UFS belastet sein können und damit teilweise lokale Emissionen globale Hintergrundbelastungen überlagern. Der Nachweis der Flammschutzmittel in den Tieren belegt dennoch den Eintrag dieser Stoffe auch abseits menschlicher Bauten. Dadurch wird deutlich, dass zur Überwachung neuartiger Stoffe das Tandem eines Monitorings der Luftkonzentrationen und von Gehalten in Zielorganen von Tieren sehr effizient ist: Die methodisch leichtere Erfassung in Luft und Deposition erlaubt die Identifikation relevanter Stoffe; die Bestimmung in Zielorganen validiert den ubiquitären Eintrag und die Bioakkumulation.
- Für die PFAS bestätigt PureAlps deren ubiquitäre Verbreitung über die Luft und die daraus resultierende Anreicherung in der Biosphäre für die Alpen. Zwar erreichen die Konzentrationen in den Tieren keine so hohen Werte wie in der Nähe von Schadensfällen, dennoch ist eine allgegenwärtige Hintergrundbelastung gegeben. Für die Nahrungsketten der Alpen scheint die Belastung mit PFAS aktuell nicht von ausgeprägter Relevanz. Erfahrungen zu den PCB zeigen jedoch, wie wichtig eine schnelle Regulation derartiger POP ist.
- Die Einträge von Hg in die Alpen aus der Atmosphäre scheinen durch die globale Hintergrundkonzentration verursacht zu sein. Durch atmosphärische Prozesse kommt es dabei speziell an den Alpenrandlagen zu höheren Einträgen als im Flachland und einer zum Teil sehr starken Anreicherung speziell in den aquatischen Systemen, worauf die hohen Hg-Gehalte in den Eiern der Haubentaucher hinweisen. Für das Hg besteht daher mit hoher Wahrscheinlichkeit eine negative ökotoxikologische Relevanz für aquatische Systeme an den Randlagen der Alpen. Aus diesem Grund ist das Minamata-Abkommen zur globalen Eindämmung von anthropogenen Hg-Emissionen auch für den Alpenraum von hoher Relevanz zur Verbesserung der Umweltqualität.
- Für den Steinadler, als Top-Prädator der terrestrischen alpinen Systeme und damit als Indikator für deren Belastung mit Schadstoffen, konnten Hinweise auf zwei konkrete Risiken durch eingetragene Schadstoffe erfasst werden: (a) Für die Gruppe der Dioxine und PCB sind die Konzentrationen in den Adlereierstichproben in einer Höhe, für die eine Einschränkung der Fortpflanzungsfähigkeit aufgrund von Befunden aus der Literatur zumindest möglich erscheint.
 (b) Im Hinblick auf BDE ergaben die Messungen insbesondere für BDE 209 in den wenigen untersuchten Steinadlereiern höhere Gehalte als bei den Wildvögeln aus dem marinen Ökosystem. Wie die Ergebnisse nahelegen, kommt auch für terrestrische alpine Gebiete der weiteren Eindämmung des Eintrags von Dioxinen und PCB sowie BDE eine hohe Bedeutung zu.

Zukünftig könnte es sinnvoll sein, auch Kombinationswirkungen zu betrachten, da im Bereich niedriger, statistisch nicht signifikant wirkender Einzelstoffkonzentrationen Effekte der Mischungen (Mischungstoxizitäten) von Bedeutung sein können. Die Berücksichtigung von Kombinationswirkungen zur Abschätzung des (öko)-toxikologischen Gefährdungspotentials von Stoffmischungen wird EU-weit und international immer mehr Aufmerksamkeit erhalten. Das Monitoring sollte soweit möglich somit Einzelsubstanzen berücksichtigen und um Effektmonitoring ergänzt werden (WERNERSSON 2015).

5 VERÖFFENTLICHUNGEN UND KOOPERATIONEN

Publikationen:

Freier, K. P.; Körner, W.; Gierig, M.; Moche, W.; Denner, M.; Weiss, P.; Ries, L.; Kirchner, M.; Jakobi, G.; Schramm, K. W.: Long-Term Monitoring of Persistent Pollutants at GAW Stations; Poster bei GAW Tagung 01.02. 2017

Sigmund, A.; Freier, K.; Rehm, T.; Kirchner, M.; Mauder, M.; Thomas, C. K.: Toward nowcasting the mixing layer regime at the environmental reseach station Schneefernerhaus, Zugspitze; Poster bei VAO II Virtuelles Alpenobservatorium in Bolzano, 28.–30.03.2017

Freier, K. P.; Körner, W.; Gierig, M.; Moche, W.; Denner, M.; Weiss, P.: PureAlps: Long-Term Monitoring of Persistent Pollutants; Poster bei VAO II Virtuelles Alpenobservatorium in Bolzano, 28.–30.03.2017

Freier, K. P.; Moche, W.; Weiss, P.; Denner, M.: PureAlps-Schadstoffmonitoring; In: SBO Wissenschaftliche Aktivitäten 2017 Broschüre

PFC-Paradoxon – Pure Alps oder Purer Alptraum, Magazin, in Kooperation mit Macromedia Hochschule München, Hrsg. Bayerisches Landesamt für Umwelt (2018)

Sigmund, A.; Freier, K.; Rehm, T.M.; Ries, L.; Schunk, C.; Menzel, A.; Thomas, C.K.: Multivariate statistical air mass classification for the high-alpine observatory at the Zugspitze Mountain, Germany; In: Atmospheric Chemistry and Physics, 19(19), 12477–12494 (2019)

Freier, K. P.; Denner, M.; Körner, W.; Moche, W.; Ratz, G.; Weiss, P.: Der atmosphärische Eintrag von schwer abbaubaren Schadstoffen im Alpenraum – Atmospheric Deposition of Persistent Pollutants in the Alps. In: Jahrbuch des Vereins zum Schutz der Bergwelt (München), 84. Jahrgang 2019, S. 187–202

Ratz, G.; Freier, K.; Körner, W.; Mauder, M.: Frühwarnsystem an der Umweltforschungsstation – Atmosphärischer Eintrag von schwer abbaubaren Chemikalien im Alpenraum; In: UFS Wissenschaftliche Resultate 2017/2018, Hrsg. Umweltforschungsstation Schneefernerhaus GmbH (2019)

Interview mit Prof. Michael Bittner (Institut für Physik der Universität Augsburg) über das Thema "Schadstoffe in den Alpen"; In: Umweltbericht Bayern 2019, Hrsg. Bayerisches Landesamt für Umwelt (2019)

Beitrag des Bayerischen Landesamtes für Umwelt in der Imagebroschüre "Die Umweltforschungsstation Schneefernerhaus|Zugspitze Zentrum für Höhen- und Klimaforschung in Bayern", Hrsg. Umweltforschungsstation Schneefernerhaus GmbH (2019)

Kirchner, M.; Freier, K. P.; Denner, M.; Ratz, G.; Jakobi, G.; Körner, W.; Ludewig, E.; Schaub, M.; Schramm, K.-W.; Weiss, P.; Moche, W.: Air concentrations and deposition of chlorinated dioxins and furans (PCDD/F) at three high alpine monitoring stations: Trends and dependence on air masses; In: Atmospheric Environment 223: 117199 (2020)

PureAlps 2016–2020 – Monitoring von Schadstoffen in den Alpen, in Kooperation mit dem Umweltbundesamt Österreich, Hrsg. Bayerisches Landesamt für Umwelt (2020)

Praktika:

Regina Wachinger (10.05–01.07.2016) Institut für analytischen und bioanalytische Chemie der Universität Ulm, Studium Wirtschaftschemie

Damla Sentürk (21.11–02.12.2016) Institut für analytischen und bioanalytische Chemie der Universität Ulm, Studium Wirtschaftschemie

Anna Neff (01.10.2018–28.02.2019) Technische Universität München, Studium Umweltplanung und Ingenieurökologie

Corina Bodirsky (05.08.–31.10.2019) Institut für analytischen und bioanalytische Chemie der Universität Ulm, Studium Wirtschaftschemie

Lena Klara Träger (07.10–29.11.2019) Technische Universität München, Studium Biochemie

Lea Eckert (10.02.–10.04.2020) Institut für Geographie der Universität Augsburg, Studium Geographie

Bachelorarbeit:

Katharina Schölch (08.2018–04.2019) Entwicklung einer Probenaufarbeitungsmethode zur Multikomponenten-Bestimmung von persistenten organischen Schadstoffen (POP) in Wirbeltieren und Insekten aus dem alpinen Raum; Hochschule für angewandte Wissenschaften München

Masterarbeiten:

Armin Sigmund (01.2018–08.2018) Proof of concept for real-time air mass discrimination at the Schneefernerhaus, Zugspitze; Universität Bayreuth

Verena Reitsam (10.2018–04.2019) Determination of emerging brominated Flame retardants in wild bird eggs from the Alpine Region and other biota samples using GC-MS/MS; Universität Ulm

Mirjam Dietrich (06.2019–07.2020) Bewertung der Atmosphärischen Hg-Einträge in alpine Ökosysteme; Universität Augsburg

Moritz Nichterlein (02.2020–08.2020) Etablierung einer Nachweismethode für neue bromierte Flammschutzmittel in Immissions- und Biotaproben mit einem Gaschromatographie-Tandem-Massenspektrometer; Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg

Stefanie Röger (02.2020–08.2020) Bestimmung von Hg- und Bleigehalten sowie perfluorierten Chemikalien in Federn und Gewebe von Sperbern zu einfachen Bewertung der Schadstoffbelastung von Prädatoren in terrestrischen Ökosystemen; Hochschule für Wirtschaft und Umwelt Nürtingen-Geislingen

Filme:

Schadstoffe an der Zugspitze, Unkraut – Ihr Umweltmagazin bei BR Fernsehen, Beitrag vom 08.13.2018

Imagefilm PureAlps (2019), https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/purealps/index.htm Umweltgiften auf der Spur, Unkraut – Ihr Umweltmagazin bei BR Fernsehen, Beitrag vom 02.03.2020

Workshops:

Freier, K.: Manche mögen's kalt – Wo landen Schadstoffe und was passiert, wenn es wärmer wird; KidZ-Projekts der Uni Innsbruck, 14.03.2017

Freier, K.: Pure Alps Workshop, Lehrer Workshop "Umweltchemikalien im Alpenraum" in der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus, 06.12.2017

Ratz, G.; Dietrich, M.: PerspektivForum PerspektivForum Zukunftsfragen "Klimawandel im alpinen Raum" der Stiftung Jugend forscht e. V., Workshop "Untersuchungen zur Anreicherung von persistenten organischen Stoffen sowie Quecksilber in alpinen Ökosystemen", Umweltforschungsstation Schneefernerhaus, 10.–12.09.2019

Vorträge:

Freier, K.: From atmosphere to biota – Elucidating the fate of persistent toxic substances in the Alps, PTS Leipzig 2016

Wachinger, R.; Körner, W.; Waller, U.; Moche, W.; Freier, K. P.; Angeli, S.; Leopold, K.; Jakobi, G.; Kirchner, M.: Immission und Deposition of flame retardadants determined in high alpine monitoring stations and corresponding accumulation on honey bees, VAO –Symposium, Bolzano, Italien, 28.–30.03.2017

Freier, K.: POP Monitoring am LfU, Expertendialog Stoffgespräch, München, 09.05.2018

Freier, K.; Ratz, G.; Mauder, M.; Rehm, T.; Huber, A.; Koch, C.; Diemer, J.; Gierig, M.: Comparing atmospheric mercury deposition at Zugspitze to deposition rates in the valley and pre-alpine lowland; VAO-Symposium in Grenoble, France, 13.–15.03.2018

Freier, K.: Who wants to live forever? Persistente organische Stoffe, Vortragsreihe Umweltschutz – Schutz der natürlichen Ressourcen, Wintersemester 2018/2019 Universität Augsburg, LfU Augsburg, 05.11.2018

Freier, K.: Catch me if you can. Persistente organische Schadstoffe, Staffel-Gymnasium Murnau, 10.01.2019

Dietrich, M.; Ratz, G.; Mauder, M.; Rehm, T.; Moche, W.; Denner, M.; Diemer, J.; Wetzel, K.-F.; Freier, K. P.: Atmospheric mercury deposition and accumulation in Alpine ecosystem; VAO Symposium, Bern, Schweiz, 04.–06.02.2020

Ratz, G.: Schadstoff-Monitoring in den Alpen als Frühwarnsystem-Das unsichtbare sichtbar machen, Themenabende des Natur Umwelt Kultur-Ressorts des DAV Sektion Augsburg, 09.03.2020

6 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AGES	Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssi- cherheit GmbH	
BDE	bromierte Diphenylether	
BTBPE	1,2-Bis(2,4,6-tribromphenoxy)ethan	
DOC	Dissolved organic carbon (gelöster organisch gebundener Kohlenstoff)	
DBDPE	Decabromdiphenylethan (halogeniertes Flammschutzmittel)	
FG	Frischgewicht	
FSM	Flammschutzmittel	
GaP	Garmisch-Partenkirchen	
hFSM	halogenierte Flammschutzmittel	
HBCD	Hexabromcyclododecan	
∑ HBCD	α-, β-, γ-Hexabromcyclododecan und weitere Isomere	
Hg	Quecksilber	
HPLC-MS/MS	Hochdruckflüssigkeitschromatographie mit Massenspektro- metrie-Kopplung (Tandemmassenspektrometrie)	
HVS	High-Volume Sampler	
KIT/IMK-IFU	Karlsruhe Institute of Technology KIT, Institute of Meteorol- ogy and Climate Research, Atmospheric Environmental Re- search (IMK-IFU) in Garmisch-Partenkirchen	
LfU	Bayerisches Landesamt für Umwelt	
LVS	Low Volume Sampler	
MONARPOP	Monitoring Network in the Alpine Region for persistent and other organic pollutants (http://www.monarpop.at/)	
MZB	Makrozoobenthos	
NP	Nationalpark	
nFSM	Neuartige Flammschutzmittel	
oh	oberhalb	
OCP	Organochlorpestizide und chlororganische Industriechemi- kalien	
PAH	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe	
Pb	Blei	
PBDE	Polybromierte Diphenylether	
РСВ	polychlorierte Biphenyle	
DL-PCB	dioxin-like PCB (dioxinähnliche PCB)	

NDL-PCB	non-dioxin-like PCB (nicht dioxinähnliche PCB)
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane
PE	Polyethylen
PFC	per- und polyfluorierte Chemikalien (frühere Bezeichnung; nunmehr PFAS gebräuchlich)
PFAS	per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen
PFOS	Perfluoroktansulfonsäure
PN-Stelle	Probenahmestelle
POP	persistent organic pollutants (persistente organische Schad- stoffe)
PSM	Pflanzenschutzmittel
SBO	Sonnblick Observatorium, Hoher Sonnblick
SPE	Solid Phase Extraction (Festphasenextraktion)
TEQ	toxic equivalents (toxische Äquivalente oder Toxizitäts- equivalent) bei PCDD/F und DL-PCB
TG	Trockengewicht
UFS	Umweltforschungsstation Schneefernerhaus
UQN	Umweltqualitätsnorm
VE-Wasser	Vollentionisiertes Wasser
XAD-2	Supelpak [™] -2SV, Styrol-Divinylbenzol

7 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1:	Untersuchungsstandorte in PureAlps13
Abbildung 2:	Depositionssammler14
Abbildung 3:	Elektrischer Niederschlagsammler an der UFS und Bergerhoff-Sammler auf dem LfU-Gelände15
Abbildung 4:	Depositionssammler für PFC und Quecksilber am SBO16
Abbildung 5:	Trichter-Flasche (Bulk-Sammler) am SBO19
Abbildung 6:	Sammelkonfiguration der 4-Kanal-High-Volume-Sammler (4K-HVS) und 6-Kanal-Low-Volume-Sammler (6K-LVS) am Standort UFS
Abbildung 7:	1-Kanal-Low-Volume Sammler und dessen Pumpen- /Steueraggregat DPA 96M22
Abbildung 8:	Lage der Probenahmestellen zur PFAS-Analyse verschiedener alpiner Flüsse
Abbildung 9:	Lage der Probenahmestellen entlang der Partnach für die Quecksilberuntersuchungen in Oberflächengewässern und Makrozoobenthos25
Abbildung 10:	Lage der Probenahmestellen im Eibsee zu Untersuchungen von Wasserproben und Sedimenten26
Abbildung 11:	Erscheinungsbild von drei frisch gezogenen Sedimentproben aus dem Eibsee28
Abbildung 12:	Sortierung der Makrozoobenthos am Ufer der Partnach29
Abbildung 13:	Haubentaucher auf dem Eibsee
Abbildung 14:	Lage der Probenahmestellen in und um Augsburg zu Untersuchungen von Bodenproben auf Quecksilber32
Abbildung 15:	Lage der Probenahmestellen im Zugspitzgebiet zu Untersuchungen von Bodenproben auf Quecksilber
Abbildung 16:	Zeitreihe der PCDD/F-Luftkonzentrationen an den drei Standorten
Abbildung 17:	Zeitreihe der PCDD/F-Luftkonzentrationen in TEQ an den drei Standorten41
Abbildung 18:	Zeitreihe der PCB-Luftkonzentrationen (Summe sechs Indikator PCB) an den drei Standorten46
Abbildung 19:	Zeitreihe der PCB77-Luftkonzentrationen an den drei Standorten
Abbildung 20:	PCDD/F-Depositionen an den drei Standorten49
Abbildung 21:	PCDD/F-Depositionen in TEQ an den drei Standorten49
Abbildung 22:	PCB-Deposition (Summe sechs Indikator PCB) an den drei Standorten

Abbildung 23:	PCDD/F und DL-PCB Gehalte in deutschen Fischmuskelproben	55
Abbildung 24:	NDL-PCB Gehalte in deutschen Fischmuskelproben	56
Abbildung 25:	PCDD/F und DL-PCB Gehalte in deutschen Wildvogeleiern.	58
Abbildung 26:	NDL-PCB Gehalte in deutschen Wildvogeleiern.	58
Abbildung 27:	PCDD/F und DL-PCB Gehalte in österreichischen Gämsenmuskelproben	62
Abbildung 28:	PCDD/F und DL-PCB Gehalte in deutschen Gämsenmuskelproben	62
Abbildung 29:	NDL-PCB Gehalte in österreichischen Gämsenmuskelproben	63
Abbildung 30:	NDL-PCB Gehalte in deutschen Gämsenmuskelproben	63
Abbildung 31:	PCDD/F und DL-PCB Gehalte in österreichischen Gämsenleberproben	64
Abbildung 32:	PCDD/F und DL-PCB Gehalte in deutschen Gämsenleberproben	65
Abbildung 33:	NDL-PCB Gehalte in österreichischen Gämsenleberproben.	65
Abbildung 34:	NDL-PCB Gehalte in deutschen Gämsenleberproben	66
Abbildung 35:	mittlere Gehalte an PCDD/F in pg/g FG in Gämsenleberproben nach Alter der Tiere	68
Abbildung 36:	PCDD/F und DL-PCB Gehalte in Murmeltiermuskelproben	70
Abbildung 37:	PCDD/F und DL-PCB Gehalte in Murmeltierleberproben	70
Abbildung 38:	NDL-PCB Gehalte in Murmeltiermuskelproben	71
Abbildung 39:	NDL-PCB Gehalte in Murmeltierleberproben	71
Abbildung 40:	Vergleich der Kongenerenmuster der NDL-PCB in österreichischen Leberproben.	72
Abbildung 41:	PCDD/F und DL-PCB Gehalte in deutschen Fuchsmuskelproben	73
Abbildung 42:	PCDD/F und DL-PCB Gehalte in deutschen Fuchsleberproben	73
Abbildung 43:	NDL-PCB Gehalte in deutschen Fuchsmuskelproben	74
Abbildung 44:	NDL-PCB Gehalte in deutschen Fuchsleberproben	74
Abbildung 45:	PCDD/F und DL-PCB Gehalte in deutschen und italienischen Steinadlereiern	76
Abbildung 46:	NDL-PCB Gehalte in deutschen und italienischen Steinadlereiern	76
Abbildung 47:	Deposition von Endosulfan I am Hohen Sonnblick und an der Zugspitze.	79

Abbildung 48:	Mediane der Depositionswerte von Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und seinen Metaboliten Dichlordiphenydichlorethan (DDD) und Dichlordiphenyldichlorethen (DDE) an den Messstellen Umweltstation Schneefernerhaus (UFS) und Sonnblick Observatorium (SBO)
Abbildung 49:	Immission von Octachlorstyrol am Hohen Sonnblick (SBO) und an der Zugspitze (UFS)
Abbildung 50:	Mediane der Immissionswerte von Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und seinen Metaboliten Dichlordiphenydichlorethan (DDD) und Dichlordiphenyldichlorethen (DDE) an den Messstellen Umweltstation Schneefernerhaus (UFS) und Sonnblick Observatorium (SBO)
Abbildung 51:	Depositionswerte für oxy-Chlordan und Mirex84
Abbildung 52:	Verlauf der PBDE-Deposition vom Februar 2014 bis Oktober 2019 an der UFS/Zugspitze95
Abbildung 53:	Verlauf der PBDE-Depositionen vom Oktober 2013 bis Oktober 2019 am Hohen Sonnblick Observatorium
Abbildung 54:	Statistische Auswertung der Depositionszeitreihen zu BDE 99 an den Standorten Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) vom 2010 bis 2019 und am Sonnblick Observatorium (SBO) vom 2013 bis 2019
Abbildung 55:	Verlauf der Depositionsraten von nFSM vom Februar 2014 bis Oktober 2019 an der UFS/Zugspitze
Abbildung 56:	Verlauf der Depositionswerte von nFSM vom Oktober 2013 bis Oktober 2019 am Sonnblick Observatorium mit mind. fünf Messwerten in der Messreihe
Abbildung 57:	Verlauf der PBDE-Konzentrationen vom April 2014 bis Oktober 2019 an der UFS/Zugspitze101
Abbildung 58:	Verlauf der FSM-Konzentrationen vom Juli 2017 bis Oktober 2019 am Sonnblick Observatorium mit mind. fünf Messwerten in der Messreihe102
Abbildung 59:	Verlauf der Konzentrationen von nBFS an der UFS/Zugspitze vom April 2017 bis Oktober 2019104
Abbildung 60:	Vergleich des prozentualen Anteils einzelner PBDE in den untersuchten Fischmuskulaturen106
Abbildung 61:	Vergleich des prozentualen Anteils einzelner nFSM in den untersuchten Fischmuskulaturen107
Abbildung 62:	Gehalte von PBDE in Haubentauchereiern aus dem Eibsee und in Seeadler-Eiern aus dem fränkischen Seenland
Abbildung 63:	Summengehalte der acht PBDE-Kongenere in Fischen und Haubentauchereiern111
Abbildung 64:	Summengehalte der nFSM in Fischen und Haubentauchereiern112
Abbildung 65:	Konzentrationen von BDE 209, ∑ HBCD, DBDPE und der Summe von sieben BDE-Kongeneren (28, 47, 99, 100, 153, 154, 183) > BG in Honigbienen für alle Standorte114
---------------	---
Abbildung 66:	Vergleich des prozentualen Anteils einzelner PBDE in Volleiern von Steinadlern aus drei Gebirgsregionen in den Alpen
Abbildung 67:	Konzentrationen von acht PBDE in Muskulatur von Gämsen aus dem Einzugsgebiet Zugspitze und aus der Region der Hohen Tauern119
Abbildung 68:	Konzentrationen von neuen Flammschutzmitteln in Muskulatur von Gämsen aus dem Einzugsgebiet Zugspitze und aus der Region der Hohen Tauern
Abbildung 69:	Konzentrationen von acht PBDE in Leber von Gämsen aus dem Einzugsgebiet Zugspitze und aus der Region der Hohen Tauern121
Abbildung 70:	Konzentrationen von neuen Flammschutzmitteln in Lebern von Gämsen aus dem Einzugsgebiet Zugspitze und aus der Region der Hohen Tauern
Abbildung 71:	Konzentrationen von acht PBDE in Muskulatur und Leber von fünf Murmeltieren aus der Region der Hohen Tauern123
Abbildung 72:	Konzentrationen von neuen Flammschutzmitteln in Muskulatur und Leber von fünf Murmeltieren aus der Region der Hohen Tauern
Abbildung 73:	Vergleich des prozentualen Anteils einzelner PBDE in Muskulatur und Leber von Gämsen und Murmeltieren aus dem Einzugsgebiet Zugspitze und aus der Region der Hohen Tauern
Abbildung 74:	Vergleich des prozentualen Anteils einzelner neuen Flammschutzmittel in Muskulatur und Leber von Gämsen und Murmeltieren aus dem Einzugsgebiet Zugspitze (DE) und aus der Region der Hohen Tauern (AT). Mittelwert-Gehalte bezogen auf ng/g TS: Gämsen-Muskel DE (n = 7), Gämsen -Muskel AT (n = 9), Gämsen -Leber D (n = 11), Gämsen -Leber und Muskel AT (je n = 9)
Abbildung 75:	Summengehalt der sieben PBDE ohne BDE 209 und acht PBDE in Muskulatur (n = 7) und Leber (n = 11) von Gämsen aus dem Einzugsgebiet Zugspitze und aus der Region der Hohen Tauern
Abbildung 76:	Summengehalt der neuen Flammschutzmittel in Muskulatur (n = 7) und Leber (n = 11) von Gämsen aus dem Einzugsgebiet Zugspitze und aus der Region der Hohen Tauern
Abbildung 77:	Fundhäufigkeiten der gemessenen PFAS in der Deposition133
Abbildung 78:	Monatliche Deposition der Summe aller gemessenen PFAS.134
Abbildung 79:	Jahresgesamtdeposition der untersuchten einzelnen PFAS134

Abbildung 80:	Jahresgang der Deposition der Summe aller gemessenen PFAS135
Abbildung 81:	Atmosphärische Einträge von PFOS über den Messzeitraum136
Abbildung 82:	Korrelation der monatlichen PFAS Deposition mit der monatlichen Niederschlagsmenge136
Abbildung 83:	Konzentrationen der untersuchten PFAS in Poolproben der Fischmuskeln
Abbildung 84:	Detektionshäufigkeiten der einzelnen PFAS in den Fischen (Muskeln und Lebern)139
Abbildung 85:	Konzentrationen der untersuchten PFAS in Einzelfischen (Muskeln und Lebern)140
Abbildung 86:	PFAS-Konzentrationen in Eiern von Haubentauchern (Eibsee) und Seeadlern (fränkisches Seenland)141
Abbildung 87:	Detektionshäufigkeiten der untersuchten PFAS in Lebern von Gämsen und Murmeltieren
Abbildung 88:	Konzentrationen der gemessenen PFAS in Gämsen und Murmeltieren
Abbildung 89:	PFAS Konzentrationen in Muskeln und Lebern von sechs bayerischen Füchsen
Abbildung 90:	Summen der gemessenen PFAS in den jeweiligen Tieren146
Abbildung 91:	Vergleich der monatlichen Bulk-Deposition an den vier untersuchten Standorten 2017
Abbildung 92:	Vergleich der jährlichen Hg-Deposition mit den Niederschlagsmengen150
Abbildung 93:	Hg-Gehalte in Insektenlarven aus dem Oberlauf der Partnach
Abbildung 94:	Wildling einer Bachforelle aus der Loisach152
Abbildung 95:	Hg-Gehalte der in PureAlps im Jahr 2016 beprobten Fische. 153
Abbildung 96:	Darstellung der unterschiedlichen Quecksilberisotopengehalte in den Fischen mittels Hauptkomponentenanalyse154
Abbildung 97:	Hg-Gehalte in Honigbienen157
Abbildung 98:	Hg-Gehalte in Muskel und Leber in Gämsen (aus 2016/2017), Murmeltieren (2017) und Füchsen (2018)157
Abbildung 99:	Vergleich der Hg-Gehalte in aquatischen und terrestrischen Ökosystemen160
Abbildung 100:	Korrelation der Hg-Gehalte mit den d15N-Werten bei Fischen und Haubentauchereiern aus dem Eibsee161
Abbildung 101:	Quecksilber und Bleigehalte in Eiern von Steinadlern sowie Füchsen (Muskel und Leber)163

Abbildung 102:	a) – o): Boxplot Diagramme der Organochlorpestizide, für die sowohl an der Zugspitze als auch am Hohen Sonnblick eine signifikante Abnahme der Depositionen gemessen wurde2	19
Abbildung 103:	Zeitreihe und Boxplot Darstellung der Deposition von oxy- Chlordan am Hohen Sonnblick (SBO) und an der Zugspitze (UFS)22	21
Abbildung 104:	Zeitreihe und Boxplot Darstellung der Deposition von trans- Chlordan am Hohen Sonnblick (SBO) und an der Zugspitze (UFS)	22
Abbildung 105:	Zeitreihe und Boxplot Darstellung der Deposition von cis- Chlordan am Hohen Sonnblick (SBO) und an der Zugspitze (UFS)22	23
Abbildung 106:	Zeitreihe und Boxplot Darstellung der Deposition von Mirex am Hohen Sonnblick (SBO)22	24
Abbildung 107:	Darstellung der Depositionsmessungen von Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und seinen Metaboliten Dichlordiphenydichlorethan (DDD) und Dichlordiphenyldichlorethen (DDE) als Boxplot-Grafik an den Standorten Zugspitze und Hoher Sonnblick22	29
Abbildung 108:	Zeitreihe und Boxplot Darstellung der Immission von Hexachlorbutadien am Hohen Sonnblick (SBO) und an der Zugspitze (UFS)	30
Abbildung 109:	Zeitreihe und Boxplot Darstellung der Immission von Hexachlorbenzol am Hohen Sonnblick (SBO) und an der Zugspitze (UFS)	31
Abbildung 110:	Zeitreihe und Boxplot Darstellung der Immission von Pentachlorbenzol am Hohen Sonnblick (SBO) und an der Zugspitze (UFS)	32
Abbildung 111:	Zeitreihe und Boxplot Darstellung der Immission von γ-Hexachlorcyclohexan am Hohen Sonnblick (SBO) und an der Zugspitze (UFS)23	33
Abbildung 112:	Statistische Auswertung der Immissionen zu BDE 28 (A) und BDE 154 (B) an den Standorten Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) und am Sonnblick Observatorium (SBO)	42
Abbildung 113:	Statistische Auswertung der Immissionen zu BDE 183 (A) und p-TBX (B) an den Standorten Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) und am Sonnblick Observatorium (SBO)	43
Abbildung 114:	Statistische Auswertung der Depositionszeitreihen zu BDE 153 an den Standorten Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) und am Sonnblick Observatorium (SBO)24	48

Abbildung 115:	Statistische Auswertung der Depositionszeitreihen zu BDE 154 (A) und BDE 209 (B) an den Standorten Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) und am Sonnblick Observatorium (SBO).	249
Abbildung 116:	Statistische Auswertung der Depositionszeitreihen zu p-TBX (A) und PBEB (B) an den Standorten Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) und am Sonnblick Observatorium (SBO).	250
Abbildung 117:	Statistische Auswertung der Depositionszeitreihen zu BTBP an den Standorten Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) und am Sonnblick Observatorium (SBO).	РЕ 251
Abbildung 118:	Mittlere Konzentrationen der untersuchten PFAS in der Gesamtdeposition (nasse + gelöste trockene Deposition)	261
Abbildung 119:	Deposition (nass + trocken) von PFBA über den Jahresgang	261
Abbildung 120:	Deposition (nass + trocken) von PFPeA über den Jahresgang	262
Abbildung 121:	Deposition (nass + trocken) von PFBS über den Jahresgang.	262
Abbildung 122:	Deposition (nass + trocken) von PFHxA über den Jahresgang.	263
Abbildung 123:	Deposition (nass + trocken) von PFHpA über den Jahresgang.	263
Abbildung 124:	Deposition (nass + trocken) von PFHxS über den Jahresgang.	264
Abbildung 125:	Deposition (nass + trocken) von PFOA über den Jahresgang.	264
Abbildung 126:	Deposition (nass + trocken) von PFOS über den Jahresgang.	265
Abbildung 127:	Deposition (nass + trocken) von PFNA über den Jahresgang.	265
Abbildung 128:	Deposition (nass + trocken) von PFUdA über den Jahresgang.	266
Abbildung 129:	Deposition (nass + trocken) von PFDA über den Jahresgang.	266
Abbildung 130:	Deposition (nass + trocken) von PFDoA über den Jahresgang.	267
Abbildung 131:	Deposition (nass + trocken) von 6:2 FTS über den Jahresgang.	267
Abbildung 132:	Zeitreihe der monatlich bestimmten Quecksilberdeposition an den vier untersuchten Standorten	269

Abbildung 133:	Vergleich der Längen und Gewichte der in PureAlps 2016 gefangenen Fische.	.271
Abbildung 134:	Korrelation von Hg-Gehalt und d15N Isotopensignatur bei allen untersuchten Biotaproben aus dem aquatischen Bereich	.272
Abbildung 135:	Korrelation von Hg-Gehalt und d15N Isotopensignatur bei allen untersuchten Biotaproben aus dem terrestrischen Bereich	.273

8 TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1:	Jahresmittelwerte der PCDD/F-Luftkonzentrationen an den einzelnen Standorten37
Tabelle 2:	PCDD/F-Luftkonzentrationen in fg/Nm ³ an den einzelnen Standorten, in den einzelnen Perioden
Tabelle 3:	PCDD/F-Luftkonzentrationen in fg TEQ/Nm ³ an den einzelnen Standorten
Tabelle 4:	Signifikante Abnahmen der Luftkonzentrationen am Hohen Sonnblick und auf der Zugspitze für folgende PCDD/F40
Tabelle 5:	Jahresmittelwerte der PCB-Luftkonzentrationen (Summe der sechs "Indikator-PCB") an den einzelnen Standorten
Tabelle 6:	PCB-Luftkonzentrationen (Summe der sechs "Indikator"-PCB) in pg/Nm ³ an den einzelnen Standorten, in den einzelnen Perioden
Tabelle 7:	PCB-Luftkonzentrationen (Summe aller dioxinähnlichen PCB mit TEQ) in fg TEQ/Nm ³ an den einzelnen Standorten, in den einzelnen Perioden
Tabelle 8:	PCB118-Luftkonzentrationen in fg/Nm ³ an den einzelnen Standorten, in den einzelnen Perioden45
Tabelle 9:	Jahresmittelwerte der PCDD/F-Depositionen an den einzelnen Standorten47
Tabelle 10:	PCDD/F-Depositionen an den einzelnen Standorten in den einzelnen Perioden
Tabelle 11:	Jahresmittelwerte der PCB-Depositionen (Summe der sechs "Indikator-PCB") an den einzelnen Standorten50
Tabelle 12:	PCB-Depositionen an den einzelnen Standorten in den einzelnen Periode
Tabelle 13:	Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g FG in Muskeln von Fischen
Tabelle 14:	Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g Fett in Wildvogeleiern
Tabelle 15:	Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ (WHO1998 Vögel)/g Fett in Haubentauchereiern57
Tabelle 16:	Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g Fett in Muskeln von Gämsen
Tabelle 17:	Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g Fett in Leber von Gämsen
Tabelle 18:	Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g FG in Leber von Gämsen
Tabelle 19:	Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g Fett in Muskeln dreier Wildtierarten aus polnischen Wäldern61

Tabelle 20:	Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g FG in Leber dreier Wildtierarten aus polnischen Wäldern64
Tabelle 21:	Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g Fett in Muskeln von Murmeltieren69
Tabelle 22:	Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g Fett in Leber von Murmeltieren69
Tabelle 23:	Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g FG in Leber von Murmeltieren69
Tabelle 24:	Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g Fett in Muskeln von Füchsen72
Tabelle 25:	Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g Fett in Leber von Füchsen72
Tabelle 26:	Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g FG in Leber von Füchsen73
Tabelle 27:	Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ/g Fett in Steinadlereiern75
Tabelle 28:	Konzentrationen von PCDD/F und PCB in pg TEQ (WHO1998 Vögel)/g Fett in Steinadlereiern75
Tabelle 29:	Organochlorpestizide für die eine signifikante Zunahme der Depositionsmengen im Vergleich zu den Vorjahren gemessen wurden: Oxychlordan und Mirex80
Tabelle 30:	Höchste Medianwerte der letzten fünf Jahre für die Depositionen an der Zugspitze (UFS) und am Hohen Sonnblick (SBO)
Tabelle 31:	Immissionswerte für Octachlorstyrol an der Zugspitze (UFS) und am Hohen Sonnblick (SBO)81
Tabelle 32:	Medianwerte > 10 pg/Nm ³ der letzten fünf Jahre für die Immission an der Zugspitze (UFS) und am Hohen Sonnblick (SBO)
Tabelle 33:	Statistische Auswertung der Depositionszeitreihen zu halogenierten Flammschutzmitteln an den Standorten Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) und am Hohen Sonnblick (SBO)
Tabelle 34:	Statistische Auswertung der Immissionszeitreihen zu halogenierten Flammschutzmitteln an den Standorten Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) und am Hohen Sonnblick (SBO)
Tabelle 35:	Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Fischen (ng/g TS) aus dem Einzugsgebiet Zugspitze105
Tabelle 36:	Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Haubentauchereiern aus dem Eibsee und in Seeadlereiern aus dem fränkischen Seenland (ng/g TS)

Tabelle 37:	Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Bienen von drei verschiedenen Probenahmestellen Augsburg, Einzugsgebiet Zugspitze und Südtirol (pg/g TS)113
Tabelle 38:	Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Steinadlereiern aus drei verschiedenen Alpenregionen, bezogen auf ng/g TS und ng/g Fett
Tabelle 39:	Auflistung der detektierten Pflanzenschutzmittel, sowie der gesuchten, aber nicht vorgefundenen Schwerpunktchemikalien
Tabelle 40:	Sammelperioden zu POP-Depositionsuntersuchungen im Zeitraum von 2013 bis 2019 an der Zugspitze/UFS und am Hohen Sonnblick/SBO202
Tabelle 41:	Sammelperioden zu Depositionsuntersuchungen von PFAS im Zeitraum von 2018 bis 2019 an der Zugspitze/UFS Schneefernerhaus, in Garmisch-Partenkirchen, in Augsburg und am Sonnblick Observatorium (SBO)
Tabelle 42:	Sammelperioden zu Depositionsuntersuchungen von Quecksilber im Zeitraum von 2017 bis 2019 an der Zugspitze/UFS, in Garmisch-Partenkirchen/GaP, in Augsburg auf dem LfU-Gelände
Tabelle 43:	Übersicht Depositionsproben für Quecksilberuntersuchungen am Hohen Sonnblick (SBO)204
Tabelle 44:	Sammelperioden zu Immissionsuntersuchungen von OCP, PCCD/F und PCB im Zeitraum von 2014 bis 2019 an der Zugspitze/UFS und am Hohen Sonnblick/SBO205
Tabelle 45:	Sammelperioden zu Immissionsuntersuchungen von FSM im Zeitraum von 2014 bis 2019 an der Zugspitze/ UFS und am Hohen Sonnblick/SBO206
Tabelle 46:	Oberflächengewässer-Probendaten für die PFAS-Analyse207
Tabelle 47:	Oberflächengewässer-Probendaten für die Hg-, pH-, T- und DOC-Analyse
Tabelle 48:	Wasserprobendaten für die PFAS-Analyse209
Tabelle 49:	Sedimentproben aus dem Eibsee209
Tabelle 50:	Insektenlarvenproben aus der Partnach209
Tabelle 51:	Allgemeindaten zu den untersuchten Fischen aus den alpinen Gewässern
Tabelle 52:	Eierproben von Haubentauchern und Seeadlern213
Tabelle 53:	Im Projekt untersuchte Bodenproben213
Tabelle 54:	Im Projekt untersuchte Bienenproben
Tabelle 55:	Kenndaten zu den untersuchten Gämsenproben aus dem Einzugsgebiet Zugspitze216
Tabelle 56:	Probenübersicht Gämsen aus Österreich

Tabelle 57:	Probenübersicht Murmeltiere aus Österreich218
Tabelle 58:	Kenndaten zu den untersuchten Fuchsproben aus dem Wettersteingebirge218
Tabelle 59:	Eierproben von Steinadlern im alpinen Raum218
Tabelle 60:	Liste der Depositionswerte für die Umweltstation Schneefernerhaus (UFS), sortiert nach absteigender Depositionsmenge225
Tabelle 61:	Liste der Depositionswerte für das Sonnblick Observatorium (SBO); sortiert nach absteigender Depositionsmenge226
Tabelle 62:	Messwerte der Depositionen von Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und seinen Metaboliten an den Messstellen Umweltstation Schneefernerhaus (UFS) und Hoher Sonnblick (SBO)
Tabelle 63:	Liste der Immissionswerte für die Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (UFS), sortiert nach absteigender Konzentration234
Tabelle 64:	Liste der Immissionswerte für den Hohen Sonnblick (SBO) sortiert nach absteigender Konzentration236
Tabelle 65:	Messwerte der Immissionen von DDT und seinen Metaboliten an den Messstellen Umweltstation Schneefernerhaus (UFS) und Hoher Sonnblick (SBO)
Tabelle 66:	Luftkonzentrationen halogenierter Flammschutzmittel in pg/Nm ³ an der Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) vom April 2014 bis Oktober 2019
Tabelle 67:	Luftkonzentrationen halogenierter Flammschutzmittel in pg/Nm ³ am Hohen Sonnblick (SBO) vom April 2017 bis Oktober 2019
Tabelle 68:	Mittlere Immissionen halogenierter Flammschutzmittel in pg/m ³ an der Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) und am Hohen Sonnblick (SBO) in den in der Tabelle angegebenen Messperioden
Tabelle 69:	Depositionen halogenierter Flammschutzmittel in ng/m²/d an der Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) vom Februar 2014 bis Oktober 2019
Tabelle 70:	Depositionen halogenierter Flammschutzmittel in ng/m²/d am Hohen Sonnblick (SBO) vom Oktober 2013 bis Oktober 2019
Tabelle 71:	Mittlere Depositionen halogenierter Flammschutzmittel in ng/m²/d an der Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) und am Sonnblick Observatorium (SBO)247
Tabelle 72:	Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Fischen (pg/g Fett) aus dem Einzugsgebiet Zugspitze252
Tabelle 73:	Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Fischen (pg/g FG) aus dem Einzugsgebiet Zugspitze253

Tabelle 74:	Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Haubentauchereiern aus dem Eibsee und in Seeadler-Eiern aus dem fränkischen Seenland (ng/g Fett)254
Tabelle 75:	Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Muskulatur von Gämsen aus dem Einzugsgebiet Zugspitze (ng/g TS)255
Tabelle 76:	Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Muskulatur von Gämsen aus der Region der Hohen Tauern (ng/g TS)256
Tabelle 77:	Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Leber von Gämsen aus dem Einzugsgebiet Zugspitze (ng/g TS)257
Tabelle 78:	Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Leber von Gämsen aus der Region der Hohen Tauern (ng/g TS)258
Tabelle 79:	Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Muskulatur und Leber von Murmeltieren aus der Region der Hohen Tauern (ng/g TS)
Tabelle 80:	Konzentrationen (als nasse Deposition + gelöste trockene Deposition) und Detektionshäufigkeiten der untersuchten PFAS
Tabelle 81:	Konzentrationen der untersuchten PFAS in Lebern von Gämsen (Österreich und Bayern) und Murmeltieren (Österreich)
Tabelle 82:	Konzentrationen der untersuchten PFAS in Muskeln und Lebern von Füchsen aus Bayern269
Tabelle 83:	Kenndaten zu den in 2016 im Rahmen von PureAlps gewonnenen Fischen270
Tabelle 84:	Quecksilber-Isotopenverhältnisse mit Bezug zur Masse des Hg ¹⁹⁸ in den Fischen aus den untersuchten Gewässern271
Tabelle 85:	Delta-Notation der Isotopensignaturen der untersuchten Fische.
Tabelle 86:	Untersuchte PSM, Wirkungsweise (für die detektierten PSM) und Bestimmungsgrenzen273

9 LITERATURVERZEICHNIS

AGES (2016): Aufnahme von Quecksilber über Lebensmittel. Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit; Fachbereich Integrative Risikobewertung, Daten und Statistik; Wien. https://www.ages.at/download/0/0/3e6c533f097b9ae6c289c68e4f9a16f5388862b 0/fileadmin/AGES2015/Themen/Rückstände_Kontaminanten_Dateien/AGES_BE RICHT_Aufnahme_von_Quecksilber_ueber_Lebensmittel_2_BF.PDF

AGES (2015): RAUSCHER-GABERNIG, E. & MIHATS, D.: Bewertung der Ergebnisse des Monitorings zu Dioxinen und Polychlorierten (2005–2011). Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit; Fachbereich Integrative Risikobewertung, Daten und Statistik; Wien. https://www.ages.at/download/0/0/e140a869886fb4143f943ebc2d57ba57ee9eb9

95/fileadmin/AGES2015/Themen/Schaderreger_Bilder/Rückstände_Kontamina nten_Dateien/Kontaminantenbericht_zu_Dioxinen_PCBs_2005_2011_050315.pdf

- AMOS, H. M.; JACOB, D. J.; STREETS, D. G. & SUNDERLAND, E. M. (2013): Hexachlorobutadiene (HCBD) contamination in the Arctic environment: A review. Emerging Contaminants 5, pp. 116–122.
- BRUCKMANN, P.; HIESTER, E.; KLEES, M.; ZETSCH, C. (2013): Trends of PCDD/F and PCB concentrations and depositions in ambient air in Northwestern Germany. Chemosphere 93, pp. 1471–1478.
- BALMER, J. E.; HUNG, H.; VORKAMP, K.; LETCHER, R. J.; MUIR, D. C. G. (2019): Hexachlorobutadiene (HCBD) contamination in the Arctic environment: A review. Emerging Contaminants 5, pp. 116–122. https://doi.org/10.1016/j.emcon.2019.03.002.
- BAILEY, R. E. (2001): Global hexachlorobenzene emissions. Chemosphere (43) 2, pp. 167–182. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00186-7.
- BAILEY, R. E.; VAN WIJK, D.; THOMAS, P. C. (2009): Sources and prevalence of pentachlorobenzene in the environment. Chemosphere 75 (5), pp. 555–564. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.038
- BARBER, J. L.; SWEETMAN, A. J.; VAN WIJK, D.; JONES, K. C. (2005): Hexachlorobenzene in the global environment: Emissions, levels, distribution, trends and processes. Science of The Total Environment (349) 1–3, pp. 1–44. <u>https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.03.01</u>
- BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT (LFU) (2018): Entwicklung der PSM-Belastung in Bayerischen Gewässern – Bilanz nach 30 Jahren PSM-Monitoring. Augsburg.
- BBODSCHV (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12 Juli 1999 (BGBI. I S. 1554), zuletzt geändert durch Art. 3 Abs. 4 V. v. 27.09.2017 (BGBI. I S. 3465).
- BIESER, J.; SIMONE, F. DE; GENCARELLI, C.; GEYER, B.; HEDGECOCK, I.; MATTHIAS, V. ET AL. (2014): A diagnostic evaluation of modeled mercury wet depositions in Europe using atmospheric speciated high-resolution observations. In Environmental science and pollution research international 21 (16), pp. 9995–10012. DOI: 10.1007/s11356-014-2863-2.

- BJORK, J. A.; BUTENHOFF, J. L. & WALLACE, K. B. (2011): Multiplicity of nuclear receptor activation by PFOA and PFOS in primary human and rodent hepatocytes. Toxicology, 288(1–3), pp. 8–17.
- BLACKWELL, B. D. & DRISCOLL, C.T. (2015): Deposition of Mercury in Forests along a Montane Elevation Gradient. Environmental Science & Technology 2015 49 (9), pp. 5363–5370, DOI: 10.1021/es505928w
- BREIVIK, K.; ALCOCK, R.; LI, Y. F.; BAILEY, R. E.; FIEDLER, H.; PACYNA, J. M. (2004): Primary sources of selected POP: regional and global scale emission. Environ. Pollut. 128, pp. 3–16.
- CHAKRABORTY, P.; ZHANG, G.; LI, J.; SIVAKUMAR, A.; JONES, K. C. (2015): Occurrence and sources of selected organochlorine pesticides in the soil of seven major Indian cities: assessment of air soil exchange. Environ. Pollut. 204, pp. 74–80.
- CHANG, S. C.; NOKER, P. E.; GORMAN, G. S.; GIBSON, S. J.; HART, J. A.; EHRESMAN, D. J. & BUTENHOFF, J. L. (2012): Comparative pharmacokinetics of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in rats, mice, and monkeys. Reproductive Toxicology, 33(4), pp. 428–440.
- CHENG, Z.; SUN, Z.; ZHU, S.; LOU, Z.; ZHU, N.; FENG, L. (2019): The identification and health risk assessment of odor emissions from waste landfilling and composting. Sci. Total Environ. 649, pp. 1038–1044. <u>https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.230</u>
- DAVIE-MARTIN, C. L.; HAGEMAN, K. J.; CHIN, Y.-P.; NISTOR, B. & HUNG, H. (2016): Concentrations, gas-particle distributions, and source indicator analysis of brominated flame retardants in air at Toolik Lake, Arctic Alaska, Environ. Sci. Process. Impacts. 18, pp. 1274–1284.
- DIETRICH, M. (2020): Bewertung der Atmosphärischen Hg-Einträge in alpine Ökosysteme; Masterarbeit (06.2019–07.2020), Universität Augsburg.
- DREYER, A.; MATTHIAS, V.; WEINBERG, I. & EBINGHAUS, R. (2010): Wet deposition of polyand perfluorinated compounds in Northern Germany. Environmental Pollution, 158(5), pp. 1221–1227.
- DREYER, A.; NEUGEBAUER, F.; LOHMANN, N.; RÜDEL, H.; TEUBNER, D.: GROTTI, M.: RAUERT, C. & KOSCHORREK, J. (2019): Recent finding of halogenated flame retardants (HFR) in the German and Polar environment. Environ. Pollut. 253, pp. 850-863.
- EFSA (2018): Scientific Opinion. Risk for animal and human health related to the presence of dioxins and dioxin-like PCBs in feed and food. http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/5333
- EFSA (2020): Scientific Opinion. Risk to human health related to the presence of perfuoroalkyl substances in food. https://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/pub/6223.
- EUROPEAN ACADEMIES SCIENCE ADVISORY COUNCIL (EASAC) & DEUTSCHE AKADEMIE DER NATURFORSCHER LEOPOLDINA (2015): Ecosystem services, agriculture and neonicotinoids. <u>http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:gbv:3:2-63718</u>.
- EU (2000): Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (Wasserrahmenrichtlinie WRRL).

- EU (2018): Chemicals in European waters. Knowledge developments. Edited by European Environment Agency.
- FISK, A. T.; HOBSON, K. A. & NORSTROM, R. J. (2001): Influence of chemical and biological factors on trophic transfer of persistent organic pollutants in the northwater polynya marine food web. Environ. Sci. Technol. 35, 732e738.
- FREDERICK, P. & JAYASENA, N. (2010): Altered pairing behaviour and reproductive success in white ibises exposed to environmentally relevant concentrations of methylmercury. Proc R Soc B Biol Sci. 278, pp. 1851–1857 doi:10.1098/rspb.2010.2189
- FROMME, H.; WÖCKNER, M.; ROSCHER, E. & VÖLKEL, W. (2017): ADONA and perfluoroalkylated substances in plasma samples of German blood donors living in South Germany. International journal of hygiene and environmental health, 220(2), pp. 455–460.
- GIESY J.P. & KANNAN, K. (2002): Perfluorochemical Surfactants in the Environment, Environmental Science & Technology, pp. 147A–152A.
- GIZAW, G.; KIM, Y.; MOON, K. ET AL. (2020): Effect of environmental heavy metals on the expression of detoxification-related genes in honey bee Apis mellifera. Apidologie. https://doi.org/10.1007/s13592-020-00751-8
- GONG, W.; FIEDLER, H.; LIU, X.; WANG, B. & YU, G. (2017): Emission factors of unintentional HCB and PeCBz and their correlation with PCDD/PCDF. Environmental Pollution 230, pp. 516–522. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.082.
- GROVE, R. A.; HENNY, C. J. & KAISER, J. L. (2009): Osprey: Worldwide Sentinel Species for Assessing and Monitoring Environmental Contamination in Rivers, Lakes, Reservoirs, and Estuaries. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B 12(1), pp. 25–44.
- HALLMANN, C. A.; SORG, M.; JONGEJANS, E.; SIEPEL, H.; HOFLAND, N.; SCHWAN, H. ET AL.
 (2017): More than 75 percent decline over 27 years in total flying insect biomass in protected areas. In PIoS one 12 (10), e0185809. DOI: 10.1371/journal.pone.0185809.
- HARDING, K. M.; GOWLAND, J. A.; DILLON, P. (2006): Mercury concentration in black flies Simulium spp. (diptera, Simuliidae) from soft-water streams in Ontario, Canada. Environmental Pollution 143, pp. 529–535.
- HICKEY, J. J. & ANDERSON, D. W. (1968): Chlorinated hydrocarbons and eggshell changes in raptorial and fish-eating birds. Science 162, pp. 271–273.
- HINTELMANN H. (2011) METAALCIUS: A Whole Ecosystem Experiment to Study the Environmental Fate of Mercury. In: Quantum; Ebinghaus R. & Flöser, G. (eds): Persistent Pollution – Past, Present and Future. Springer, Berlin, Heidelberg.
- HLADIK, M. L.; MAIN, A. R. & GOULSON, D. (2018): Environmental Risks and Challenges Associated with Neonicotinoid Insecticides. In Environmental science & technology 52 (6), pp. 3329–3335. DOI: 10.1021/acs.est.7b06388
- Hoh, E.; Zhu, L. N. & Hites, R. A. (2006): Dechlorane Plus, a Chlorinated Flame Retardant, in the Great Lakes; Environ. Sci. Technol. 40, pp. 1184-1189.

- INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY (IPCS) (1989): WHO Task group on environmental health criteria for DDT and its derivatives - environmental aspects.
 Environmental Health Criteria (83). World Health Organisation, Geneva. ISBN 92 4 154283 7. http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc83.htm;
- JAKOBI, G.; KIRCHNER, M.; HENKELMANN, B.; KÖRNER, W.; OFFENTHALER, I.; MOCHE, W.; WEISS, P.; SCHAUB, M. & SCHRAMM, K. W. (2014): Atmospheric bulk deposition measurements of organochlorine pesticides at three alpine summits. Atmospheric Environment 101, pp. 158–165.
- JOHANSSON, J. H.; SHI, Y.; SALTER, M. & COUSINS, I. T. (2018): Spatial variation in the atmospheric deposition of perfluoroalkyl acids: source elucidation through analysis of isomer patterns. Environmental Science: Processes & Impacts, 20(7), pp. 997–1006.
- KIRCHNER, M.; JAKOBI, G.; LEVY, W.; KOCSIS, G.; HENKELMANN, B.; PFISTER, G.; BERNHÖFT, S.; FISCHER, N. & SCHRAMM, K.-W. (2011): Erfassung von persistenten organischen Schadstoffen im bayerischen Alpenraum Projekt: POPALP. Endbericht – Teil Boden, Nadeln, Deposition, Luft. Landesamt für Umwelt, Augsburg. http://www.lfu.bayern.de/umweltgualitaet/umweltbeobachtung/schadstoffe_luft/projekte/doc/schlussbericht_popalp.pdf
- KIRCHNER, M.; JAKOBI, G.; KORNER, W.; LEVY, W.; MOCHE, W.; NIEDERMOSER, B.; SCHAUB, M.; RIES, L.; WEISS, P.; ANTRITTER, F.; FISCHER, N.; HENKELMANN; B.; 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, pp. 738–751. https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.04.0213
- KÖRNER W. & KASTENHOFER S. (2015): Ermittlung der städtischen Hintergrundkonzentrationen bromierter Flammschutzmittel in Außenluft. Mitt Umweltchem Ökotox. 3, S. 80–86.
- LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (2004): Literaturstudie zur Ermittlung des Depositionswertes von Dioxinen, Furanen und dioxinähnlichen PCB. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe. http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/14558/U12-U46-N03.pdf?command=downloadContent&filename=U12-U46-N03.pdf
- LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ SACHSEN-ANHALT (2010): Immissionsschutzbericht 2009. Halle/Saale.

http://www.mu.sachsen-anhalt.de/lau/luesa/reload.html?berichteimmissionsschutz.html

LAI – Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft für Immissionsschutz (2004): Bewertung von Schadstoffen, für die keine Immissionswerte festgelegt sind – Orientierungswerte für die Sonderfallprüfung und für die Anlagenüberwachung sowie Zielwerte für die langfristige Luftreinhalteplanung unter besonderer Berücksichtigung der Beurteilung krebserzeugender Luftschadstoffe. Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft für Immissionsschutz (LAI), München.

http://www.lanuv.nrw.de/gesundheit/pdf/LAI2004.pdf

LETCHER, R. J. ET AL. (2018): Legacy and new halogenated persistent organic pollutants in polar bears from a contamination hotspot in the Arctic, Hudson Bay Canada. Science of The Total Environment, 2018, 610. Jg., pp. 121–136.

- LFU UND UMWELTBUNDSAMT Bayerisches Landesamt für Umwelt und Umweltbundeamt Österreich: Freier, K. P.; Kirchner, M.; Denner, M.; Ratz, G.; Weiss, P.; Körner, W.; Moche, W. (2019): Monitoring persistenter Schadstoffe in den Alpen.
- LFU Bayerisches Landesamt für Umwelt (2006): Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern. Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg. http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_dioxine_pcb/ermittlun g_immissionsbelastung/doc/projekt_7050_dimm_abschlussbericht.pdf
- LFU Bayerisches Landesamt für Umwelt (2013): Bayerisches Fisch- und Muschel-Schadstoffmonitoring. Umwelt Spezial, Augsburg.
- LFU Bayerisches Landesamt für Umwelt (2014): Monitoring neuartiger Schadstoffe im Bayerischen Alpenraum (EMPOP). Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg. https://www.bestellen.bayern.de/shoplink/lfu_all_00126.htm
- LFU Bayerisches Landesamt für Umwelt (2016): Untersuchungen zur Akkumulation verschiedener persistenter Schadstoffe in terrestrischen Wildtieren. Umwelt Spezial, Augsburg. https://www.bestellen.bayern.de/shoplink/lfu_all_00136.htm
- LFU Bayerisches Landesamt für Umwelt (2017): PureAlps 2016–2019 Kompakt-Zwischenbericht: Hg-Deposition (Augsburg, Garmisch-Partenkirchen, Zugspitze) LfU Augsburg. https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/purealps/index.htm
- LOHMANN, R. & JONES, K. C. (1998): Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes. The Science of the Total Environment 219, pp. 53–81.
- LUNDE, G., BAUMANN, O. E. (1976): Determination of fat-soluble chlorinated compounds in fish. Fresenius Z Anal Chem 282, pp. 395–399. https://doi.org/10.1007/BF00423591
- LYSYCHENKO, G.; WEBER, R.; KOVACH, V.; GERTSIUK, M.; WATSON, A. & KRASNOVA, I. (2015): Threats to water resources from hexachlorobenzene waste at Kalush City (Ukraine)—a review of the risks and the remediation options. Environ Sci Pollut Res 22, pp. 14391–14404. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5184-1.
- MADAJ, R.; SOBIECKA, E. & KALINOWSKA, H. (2018): Lindane, kepone and pentachlorobenzene: chloropesticides banned by Stockholm convention. Int. J. Environ. Sci. Technol. 15, pp. 471–480. <u>https://doi.org/10.1007/s13762-017-1417-9</u>
- MADRY, M. M.; KRAEMER, T.; KUPPER, J.; NAEGELI, H.; JENNY, H.; JENNI, L. & JENNY, D. (2015): Excessive lead burden among golden eagles in the Swiss Alps. Environ Res Lett. 10: 034003. Available from http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-9326/10/3/034003/pdf
- MAO, S.; ZHANG, G.; LI, J.; GENG, X.; WANG, J.; ZHAO, S.; CHENG, Z.; XU, Y.; LI, Q. & WANG, Y. (2020): Occurrence and sources of PCBs, PCNs, and HCB in the atmosphere at a regional background site in east China: Implications for combustion sources. Environmental Pollution. <u>https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114267.</u>
- MOCHE, W. & THANNER, G. (2002): Ambient Air Monitoring of PCDD/F and PCB in Austria; Organohal. Compds. 57, pp. 5–6.
- MOHR S.; GARCÍA-BERMEJO À.; HERRERO L.; GÓMARA B.; COSTABEBER I.H. & GONZÁLEZ M.J. (2014): Levels of brominated flame retardants (BFRs) in honey samples from different geographic regions, Science Total Environ, 472, pp. 741–745.

- NAIR, U. S.; WU, Y.; HOLMES, C. D.; TER SCHURE, A.; KALLOS, G. & WALTERS, J. T. (2013): Cloud-resolving simulations of mercury scavenging and deposition in thunderstorms. Atmospheric Chemistry and Physics, 13(19), pp. 10143–10157.
- NAVARRO, I.; DE LA TORRE, A.; SANZ, P.; ARJOL, M. A.; FERNÁNDEZ, J. & MARTÍNEZ, M. A. (2019): Organochlorine pesticides air monitoring near a historical lindane production site in Spain. Science of The Total Environment 670, pp. 1001–1007. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.313
- O'BRIEN, J. M.; CAREW, A. C.; CHU, S.; LETCHER, R. J. & KENNEDY, S. W. (2009): PFOS Toxicity in Domestic Chicken (G. g. domesticus) Embryos in the Absence of Effects on PPARa-Regulated Genes. Comparative Biochemistry and Physiology, Part C 149, pp. 524–530.
- OECD 2018: ENV/JM/MONO(2018) 7. ENVIRONMENT DIRECTORATE JOINT MEETING OF THE CHEMICALS COMMITTEE AND THE WORKING PARTY ON CHEMICALS, PESTICIDES AND BIOTECHNOLOGY. TOWARD A NEW COMPREHENSIVE GLOBAL DATABASE OF PER- AND POLYFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFASs): SUMMARY REPORT ON UPDATING THE OECD 2007 LIST OF PER- AND POLYFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFASs). Series on Risk Management No. 39.
- OFFENTHALER, I.; MOCHE, W.; SCHWARZL, B.; THANNER, G.; UHL, M.; VAN OMMEN, K.; BASSAN, R.; BELIS, C.; JAKOBI, G.; KIRCHNER, M.; KRÄUCHI, N.; SCHRAMM, K.-W.; LEVY-LOPEZ, W.; SEDIVY, I.; SIMONČIČ, P. & WEISS, P. (2007): Dioxins and dioxin-like pollutants in alpine forests. Organohal. Compds. 69, pp. 608–611.
- OFFENTHALER, I.; BASSAN, R.; BELIS, C.; GARO-STACH, I.; GANZ, S.T.; IOZZA, S.; JAKOBI, G.;
 KAISER, A.; KIRCHNER, M.; KNOTH, W.; KRÄUCHI, N.; LEVY, W.; MOCHE, W.; NURMI-LEGAT, J.; RACCANELLI, S.T.; SCHRAMM, K-W.; SCHRÖDER, P.; SEDIVY, I.; SIMONČIČ,
 P.; STAUDINGER, M.; THANNER, G.; UHL, M.; VILHAR, U. & WEISS, P. (2008):
 MONARPOP Technical Report. Federal Ministry of Agriculture, Forestry,
 Environment and Water Management, Wien. ISBN 3-902338-93-8.
 http://www.monarpop.at/downloads/MONARPOP_Technical_Report.pdf.
- SCHLABACH, M.; BISETH, A. & GUNDERSON, H. (1996): Sampling and measurements of PCDD/ PCDF and non-ortho PCB in Arctic air at Ny-Alesund. Spitsbergen. Organohal. Comp. 28, pp. 325–329.
- 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, DOI: 10.1080/02772248.2015.1126717
- SHAW, S. D.; BLUM, A.; WEBER, R.; KANNAN, K.; RICH, D.; LUCAS, D.; KOSHLAND, C. P.; DOBRACA, D.; HANSON, S. & BIRNBAUM, L. S. (2010): Halogenated flame retardants: do the fire safety benefits justify the risks? Reviews on environmental health, 25(4), pp. 261
- STIEGER, G.; SCHERINGER, M.; NG, C. A. & HUNGERBÜHLER, K. (2014): Assessing the persistence, bioaccumulation potential and toxicity of brominated flame retardants: Data availability and quality for 36 alternative brominated flame retardants. Chemosphere, 116, pp. 118–123.

- PERROT, V.; EPOV, V. N.; PASTUKHOV, M. V.; GREBENSHCHIKOVA, V. I.; ZOUITEN, C.; SONKE, J. E. & AMOUROUX, D. (2010): Tracing sources and bioaccumulation of mercury in fish of Lake Baikal– Angara River using Hg isotopic composition. Environmental science & technology, 44(21), pp. 8030–8037.
- PEAKALL, D. B. & KIFF, L. F. (1988): DDE contamination in Peregrines and American Kestrels and its effect on reproduction. In book: Peregrine Falcon populations: their management and recovery. Chapter: 34, Publisher: The Peregrine Fund, Inc., Editors: T.J. Cade, J.H. Enderson, C.G. Thelander, C.M. White, pp. 337– 350.
- Рокнее, B.; Gong, P.; Wang, X.; CHEN, M.; Wang, C. & GAO, S. (2018): Distribution, sources, and air – soil exchange of OCPs, PCBs and PAHs in urban soils of Nepal, Chemosphere 200, pp. 532–541. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.119.
- POSNER, S.; ROOS, S.; POULSEN, P. B.; JÖRUNDSDOTTIR, H. Ó.; GUNNLAUGSDÓTTIR, H.;
 TRIER, X.; JENSEN, A. A.; KATSOGIANNIS, A. A.; HERZKE, D.; BONEFELD-JÖRGENSEN, E.
 C.; JÖNSSON, C.; PEDERSEN, G. A.; GHISARI, M. & JENSEN, S. (2013): Per- and polyfluorinated substances in the Nordic Countries Use, occurence and toxicology. in: Norden (Ed.). Nordic Council of Ministers, pp. 230.
- RATCLIFFE, D. A. (1963): The status of the Peregrine in Great Britain, Bird Study, 10:2, pp. 56–90. https://doi.org/10.1080/00063656309476042
- RATCLIFFE, D. A. (1967): Decrease in Eggshell Weight in Certain Birds of Prey. Nature 215, pp. 208–210. <u>https://doi.org/10.1038/215208a0</u>.
- RÖGER, S. (2020): Determining Mercury, Lead, Per- and Polyfluoralkyl Substances
 (PFASs) in Feathers and Internal Tissues of the Eurasian Sparrowhawk (*Accipiter nisus*) to Evaluate the Contaminant Exposure of Predators in the Alpine Region;
 Masterarbeit, Hochschule für Wirtschaft und Umwelt Nürtingen-Geislingen
- ROSENKRANZ, P.; OHE, W. V. D.; MORITZ, R. F. A.; GENERSCH, E.; BÜCHLER, R.; BERG, S. & OTTEN, C. (2013): Deutsches Bienenmonitoring "DeBiMo". Schlussbericht Projektzeitraum: 01/2011–12/2013. Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE).
- ROSZKO, M. L.; KAMINSKA, M.; SZYMCZYK, K. & JEDRZEJCZAC, R. (2016): Levels of Selected Persistent Organic Pollutants (PCB, PBDE) and Pesticides in Honey Bee Pollen Sampled in Poland. Public Libr. Sci: One 2016
- SCHWEMMER, B.; COCHRANE, W. P. & POLEN, P. P. (1970): Oxychlordane, Animal Metabolite of Chlordane: Isolation and Synthesis. Science (169) 3950, pp. 1087. https://doi.org/10.1126/science.169.3950.1087
- SHEN, L.; WANIA, F.; LEI, Y.D.; TEIXEIRA, C.; MUIR, D.C.G. & BIDLEMAN, T. F. (2005): Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America. Environ. Sci. Technol. 39, pp. 409–420.
- SIGMUND, A; FREIER, K. P.; REHM, T.; RIES, L.; SCHUNK, C.; MENZEL, A. & THOMAS, K. (2019): Multivariate statistical air mass classification for the high-alpine observatory at the Zugspitze Mountain, Germany. In Atmospheric Chemistry and Physics 19 (19), pp. 12477–12494. DOI: 10.5194/acp-19-12477-2019.

- SMITHWICK, M.; NORSTROM, R. J.; MABURY, S. A.; SOLOMON, K.; EVANS, T. J.; STIRLING, I. & MUIR, D. C. (2006): Temporal trends of perfluoroalkyl contaminants in polar bears (Ursus maritimus) from two locations in the North American Arctic, 1972–2002. Environmental science & technology, 40(4), pp. 1139–1143.
- SÖHLMANN, R.; STRIEGEL, G. & LANGE, F. T. (2018): Die Anwendung der Summenparameter EOF und AOF bei der Untersuchung der Tiefenverlagerung von Perfluoralkyl-und Polyfluoralkylverbindungen (PFAS) in belasteten Böden in Mittelbaden. In Mitt Umweltchem Ökotox. S. 89–91.
- STMUG (2016): Handbuch technischer Gewässeraufsicht von LfU und WWA (Hrsg.): Qualitative Mess- und Beobachtungsaufgaben. Überwachung der Gewässerqualität – Fließgewässer. Messprogramm Metalle-Schwebstoff, S. 5–6.
- STRAUMANN, L. (2005): Nützliche Schädlinge. Angewandte Entomologie, chemische Industrie und Landwirtschaftspolitik in der Schweiz 1874–1952.
 INTERFERENZEN 9. Chronos Verlag, Zürich. <u>https://doi.org/10.3929/ethz-a-004757997</u>
- SVERKO, E.; TOMY, G. T.; MARVIN, C. H.; ZARUK, D.; REINER, E.; HELM, P. A.; HILL, B. & McCarry, B.E. (2008): Dechlorane Plus Levels in Sediment of the Lower Great Lakes; Environ. Sci. Technol. 2008, 42, pp. 361-366.
- TAKASUGA, T.; TAKEMORI, H.; YAMAMOTO, T.; HIGASHINO, K.; SASAKI, Y. & WEBER, R. (2020): Comprehensive monitoring of chlorinated aromatic and heteroaromatic pollutants at sites contaminated by chlorine production processes to inform policy making, Emerging Contaminants 6, pp. 133–142. https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.03.001.
- Тотн, Т.; КОРЕRNICKA, М.; SABO, R. & KOPERNICKA, T. (2016): The Evaluation of Mercury in Honey Bees and their Products from Eastern Slovakia, Animal Science and Biotechnologies, 49 (1)
- ULRICH, H.; FREIER, K. P. & GIERIG, M. (2016): Getting on with persistent pollutants: Decreasing trends of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in sewage sludge. Chemosphere, 161, pp. 527–535.
- UMWELTBUNDESAMT (2003): MOCHE, W. & THANNER, G.: Dioxinimmissionsmessungen Leoben 1999–2000. Berichte, Bd. BE-0227. Umweltbundesamt, Wien.
- UMWELTBUNDESAMT (2015): WEISS, P. & MOCHE W.: MONARPOP Ergebnisse der Dioxin- und PCB-Messungen in Luft und Deposition. Reports, Bd. REP-0546. Umweltbundesamt, Wien.
- UMWELTBUNDESAMT (2016a): UHL, M.; LEITNER, S.; CIara M., DENNER, M.; HAIDER, S.;
 OFFENTHALER, I.; PAZDERNIK, K.; MÜLLER-GRABHERR, D.; REISINGER, H.; TULIPAN, M.
 & WINTER, B.: Umsetzung des Minamataübereinkommens über Quecksilber in Österreich Datengrundlagen/Monitoring 2016. Umweltbundesamt Wien, Report REP-0578, ISBN 978-3-99004-391-2, S. 55.
 http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0578.pdf
- UMWELTBUNDESAMT (2016b): Schwermetall-Depositionen in Deutschland. Umweltbundesamt Berlin, https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/schwermetalldepositionen - textpart-1.
- UMWELTBUNDESAMT (2017a): Nationaler Durchführungsplan der Bundesrepublik Deutschland zum Stockholmer Übereinkommen. TEXTE 84/2017.

- UMWELTBUNDESAMT (2017b): National Implementation Plan of the Federal Republic of Germany to the Stockholm Convention. TEXTE 85/2017. Dessau-Roßlau. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2 017-09-13_texte_85-2017_stockholmer-abkommen_en.pdf
- UMWELTBUNDESAMT (2018): Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pestiziden Teil 2. Konzeption eines repräsentativen Monitorings zur Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft. Edited by Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau
- UMWELTBUNDESAMT (2018a): Görtschitztal. Untersuchungen an Mensch und Umwelt. Umweltbundesamt Österreich, Report REP-0652, ISBN 978-3-99004-470-4, S. 184. https://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/rep0652.pdf.
- UMWELTBUNDESAMT (2020): Austria's informative inventory report (IIR). Submission under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution and Directive (EU) 2016/2284 on the reduction of national emissions of certain atmospheric pollutants. Report REP-0723, ISBN 978-3-99004-543-5, pp. 520.
- UNEP United Nations Environment Programme (2009): Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants under the Stockholm Convention Artice 16 on Effectiveness Evaluation. First Regional Monitoring Report – Western Europe and Other (WEOG) Group. UNEP, Geneva. http://chm.POP.int/Portals/0/Repository/GMP/UNEP-POP-GMP-RMR-WEOG.English.PDF
- UNEP United Nations Environment Programme (2013): Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its ninth meeting. Addendum. Risk management evaluation on hexachlorobutadiene. Persistent Organic Pollutants Review Committee Ninth meeting, Rome. http://www.POP.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POP-POPRC.9-13-Add.2.English.pdf
- UNEP United Nations Environment Programme (2015): Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants under the Stockholm Convention Article 16 on Effectiveness Evaluation. Second Regional Monitoring Report – Western Europe and Other (WEOG) Group. UNEP, Geneva.
- UNEP United Nations Environment Programme (2019): Technical background report to the global mercury assessment. Tromsø: AMAP/UNEP (United nations environment programme/arctic monitoring and assessment programme).
- UNEP United Nations Environment Programme (2016): Report of the DDT expert group on the assessment of the production and use of DDT and its alternatives for disease vector control. Geneva. http://chm.POP.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POP-DDT-EG.6-5.En.pdf
- VAN-BIRGELEN, A. (1998): Hexachlorobenzene as a possible major contributor to the dioxin activity of human milk. Environ. Health Perspect. 106, pp. 683–688.
- VAN DROOGE, B. L.; MARCO, E. & GRIMALT, J. O. (2018): Atmospheric pattern of volatile organochlorine compounds and hexachlorobenzene in the surroundings of a chloralkali plant. Sci. Total Environ. 628–629, pp. 782–790. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.088
- VETTER W.; GALLISTL C.; SCHLIENZ A.; PRESTON T.; MÜLLER J. & VON DER TRENCK K. T. (2014): Brominated flame retardants (BFRs) in eggs from birds of prey from Southern Germany. Environ Pollut. 2017; 231(Pt 1), pp. 569–577.

- VIJGEN, J.; ABHILASH, P. C.; LI, Y. F.; LAL, R.; FORTER, M.; TORRES, J.; SINGH, N.; YUNUS, M.; TIAN, C.; SCHÄFFER, A. & WEBER, R. (2011): Hexachlorocyclohexane (HCH) as new Stockholm Convention POP – a global perspective on the management of Lindane and its waste isomers. Environ Sci Pollut Res (18), pp. 152–162. https://doi.org/10.1007/s11356-010-0417-9
- VIJGEN, J.; DE BORST, B.; WEBER, R.; STOBIECKI, T. & FORTER, M. (2019): HCH and lindane contaminated sites: European and global need for a permanent solution for a long-time neglected issue. Environ. Poll. 248, pp. 696–705. <u>https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.029</u>
- VOGELGESANG, J.; KYPKE-HUTTER, K.; MALISCH, R. ET AL. (1986): The origin of a contamination of fish from the river Neckar with hexachlorobenzene, octachlorostyrene and pentachlorobenzene: Formation in an industrial process. Z Lebensm Unters Forch 182, pp. 471–474. <u>https://doi.org/10.1007/BF01043270</u>
- WANG, C.; LI W.; CHEN, J.; WANG, H.; LI, T. & SHEN, G. (2012): Summer atmospheric polybrominated diphenyl ethers in urban and rural areas of northern China. Environ Pollut. 171, pp. 234–240.
- WANG, Z.; COUSINS, I. T.; SCHERINGER, M.; BUCK, R. C. & HUNGERBÜHLER, K. (2014): Global emission inventories for C4–C14 perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: production and emissions from quantifiable sources. Environment international, 70, pp. 62–75.
- WALLENHORST, T.; KRAUß, P. & HAGENMAIER, H. (1997): PCDD/F in ambient air and deposition in Baden-Württemberg, Germany. Chemosphere 34, pp. 1369–1378.
- WARENIK-BARNY, M.; STRUCINSKI, P. & PISKORSKA-PLISZCZYNSKA, J. (2016): Dioxins and PCBs in game animals: Interspecies comparison and related consumer exposure, Environment International 89–90, pp. 21–29.
- WEBER, R.; GAUS C.; TYSKLIND, M.; JOHNSTON, P.; FORTER, M.; HOLLERT, H.; HEINISCH, H.;
 HOLOUBEK, I.; LLOYD-SMITH, M.; MASUNAGA, S.; MOCCARELLI, P.; SANTILLO, D.; SEIKE,
 N.; SYMONS, R.; TORRES, J. P. M.; VERTA, M.; VARBELOW, G.; VIJGEN, J.; WATSON, A.;
 COSTNER, P.; WOELZ, J.; WYCISK, P. & ZENNEGG, M. (2008): Dioxin- and POPcontaminated sites contemporary and future relevance and challenges. Environ
 Sci Pollut Res 15, pp. 363–393. https://doi.org/10.1007/s11356-008-0024-1
- WEBER, R.; SCHLUMPF, M.; NAKANO, T. & VIJGEN, J. (2015): The need for better management and control of POP stockpiles. Environ Sci Pollut Res 22, pp. 14385–14390. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5162-7
- WEISS, P.; HALSALL, C.; HOLOUBEK, I.; KALLENBORN, R.; SCHRAMM, K.-W.; VIGHI, M. & WANIA,
 F. (Guest Editors) (2009): Special Issue Persistent Organic Pollutants in
 Mountains. Environ. Poll. 157, pp. 3183–3313.
- WEIB, O.; WIESMÜLLER, G. A.; BUNTE, A.; GÖEN, T.; SCHMIDT, C. K.; WILHELM, M. & HÖLZER, J. (2012): Perfluorinated compounds in the vicinity of a fire training area – human biomonitoring among 10 persons drinking water from contaminated private wells in Cologne, Germany. International journal of hygiene and environmental health, 215(2), pp. 212–215.
- WERNERSSON, A. S., CARERE, M., MAGGI, C., TUSIL, P., SOLDAN, P., JAMES, A., ... & BUCHINGER, S. (2015): The European technical report on aquatic effect-based monitoring tools under the water framework directive. Environmental Sciences Europe, 27(1), pp. 7.

- WOLFE, M. F.; SCHWARZBACH, S. & SULAIMAN, R. A. (1998): The effects of mercury on wildlife: a comprehensive review. Environ. Toxicol. Chem. 17, pp. 146–160.
- ZHANG, L.; YANG, W.; ZHANG, L. & LI, X. (2015): Highly chlorinated unintentionally produced persistent organic pollutants generated during the methanol-based production of chlorinated methanes: A case study in China. Chemosphere 133, pp. 1–5. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.044.
- ZHANG, H.; SHEN, Y.; LIU, W.; HE, Z.; FU, J.; JIANG, G. & CAI, Z. (2019): A review of sources, environmental occurrences and human exposure risks of hexachlorobutadiene and its association with some other chlorinated organics. Environ. Pollut. 253, pp. 831–840. <u>https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.090</u>

NORMEN und ARBEITSHILFEN

- DIN EN 1484 (H3) (1997). Wasseranalytik Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC). Ausgabe 1997-08 (zurückgezogene Norm).
- DIN EN 15853 (2010). Außenluftbeschaffenheit Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung der Quecksilberdeposition. Ausgabe 2010-11.
- DIN EN ISO 17852 (2008): Wasserbeschaffenheit Bestimmung von Quecksilber -Verfahren mittels Atomfluoreszenzspektrometrie (ISO 17852:2006). Ausgabe 2008-04.
- EPA 7473 (2007). Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry. (2007-02).
- ISO 16000-14 (2009). Innenraumluftverunreinigungen Teil 14: Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener polychlorierter dioxin-ähnlicher Biphenyle (PCB) und polychlorierter Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane (PCDD/PCDF) -Extraktion, Reinigung und Analyse mit hochauflösender Gaschromatographie und Massenspektrometrie. Ausgabe 2009-05.
- ÖNORM EN 15853 (2010): Außenluftbeschaffenheit Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung der Hg-Deposition. Ausgabe 2010-08.
- ÖNORM EN ISO 12846 (2012): Wasserbeschaffenheit Bestimmung von Quecksilber-Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) mit und ohne Anreicherung. Ausgabe 2012-07.
- VDI 2090 BLATT 2 (2002). Messen von Immissionen Bestimmung der Deposition von schwerflüchtigen organischen Substanzen – Bestimmung der PCDD/F-Deposition; Trichter-Adsorber-Probenahme und GC/HRMS-Analyse. Ausgabe 2002-12.
- VDI 4320 BLATT 1 (2010). Messung atmosphärischer Depositionen Probenahme mit Bulk- und Wet-only-Sammlern – Grundlagen. Ausgabe 2010-01.
- VDI 4320 BLATT 3 (2017). Messung atmosphärischer Depositionen Bestimmung der Deposition von wasserlöslichen Anionen und Kationen – Probenahme mit Bulkund Wet-Only-Sammlern. Ausgabe 2017-01.

10 ANHANG

10.1 Probenahme-Daten

Tabelle 40: Sammelperioden zu POP-Depositionsuntersuchungen im Zeitraum von 2013 bis 2019 an der Zugspitze/UFS und am Hohen Sonnblick/SBO. (Quelle: LfU, Umweltbundesamt)

Sammelperioden von 2014 bis 2019		
Zugspitze/UFS	Hoher Sonnblick/SBO	
04.02.2014-24.04.2014	04.10.2013-09.05.2014	
24.04.2014-31.07.2014		
31.07.2014-29.10.2014		
29.10.2014-30.01.2015	29.10.2014-12.02.2015	
30.01.2015-30.04.2015	12.02.2015-08.05.2015	
30.04.2015-29.07.2015	08.05.2015-21.08.2015	
29.07.2015-13.11.2015	21.08.2015-14.12.2015	
13.11.2015-12.02.2016	14.12.2015-07.06.2016	
12.02.2016-09.05.2016		
09.05.2016-11.08.2016		
11.08.2016-04.10.2016	07.06.2016-21.10.2016	
04.10.2016-09.01.2017	21.10.2016-07.02.2017	
09.01.2017-03.04.2017	07.02.2017-10.04.2017	
03.04.2017-03.07.2017	10.04.2017-13.07.2017	
03.07.2017-05.10.2017	13.7.2017-10.10.2017	
05.10.2017-09.01.2018	10.10.2017-09.02.2018	
09.01.2018-04.04.2018	09.02.2018-05.04.2018	
04.04.2018-04.07.2018	05.04.2018-18.05.2018	
04.07.2018-04.10.2018	18.05.2018-15.11.2018	
04.10.2018-03.01.2019	15.11.2018-31.01.2019	
03.01.2019-03.04.2019	31.01.2019-02.04.2019	
03.04.2019-02.07.2019	02.04.2019-10.07.2019	
02.07.2019-01.10.2019	10.07.2019-10.10.2019	

Tabelle 41: Sammelperioden zu Depositionsuntersuchungen von PFAS im Zeitraum von 2018 bis 2019 an der
Zugspitze/UFS Schneefernerhaus, in Garmisch-Partenkirchen, in Augsburg (2 x) und am Sonnblick
Observatorium (SBO). (Quelle: LfU, Umweltbundesamt)

Sammelperioden von 2017 bis 2019					
Zugspitze/UFS	GaP	GaP Augsburg			
		Siebentischwald	Prittriching		
		06.03.2018-04.04.2018	05.03.2018-03.04.2018		
28.03.2018-02.05.2018	28.03.2018-02.05.2018	04.04.2018-01.05.2018	03.04.2018-30.04.2018	02.04.2018-30.04.2018	
02.05.2018-01.06.2018	02.05.2018-04.06.2018	01.05.2018-29.05.2018	30.04.2018-28.05.2018	01.05.2018-31.05.2018	
01.06.2018-02.07.2018	04.06.2018-02.07.2018	29.05.2018-26.06.2018	28.05.2018-29.06.2018	01.06.2018-30.06.2018	
02.07.2018-01.08.2018	02.07.2018-02.08.2018	26.06.2018-23.07.2018	29.06.2018-23.07.2018	01.07.2018-31.07.2018	
01.08.2018-03.09.2018	02.08.2018-03.09.2018	23.07.2018-21.08.2018	23.07.2018-20.08.2018	01.08.2018-31.08.2018	
03.09.2018-01.10.2018	03.09.2018-02.10.2018	21.08.2018-18.09.2018	20.08.2018-17.09.2018	01.09.2018-30.09.2018	
01.10.2018-31.10.2018	02.10.2018-31.10.2018	18.09.2018-16.10.2018	17.09.2018-15.10.2018	01.10.2018-31.10.2018	
01.11.2018-03.12.2018	31.10.2018-03.12.2018	16.10.2018-13.11.2018	15.10.2018-12.11.2018	01.11.2018-30.11.2018	
03.12.2018-02.01.2019	03.12.2018-02.01.2019	13.11.2018-11.12.2018	12.11.2018-10.12.2018	01.12.2018-16.12.2018	
02.01.2019-09.01.2019		11.12.2018-08.01.2019	10.12.2018-07.01.2019	17.12.2018-31.12.2018	
09.01.2019-15.01.2019				01.01.2018-13.01.2019	
16.01.2019-01.02.2019	02.01.2019-01.02.2019	08.01.2019-05.02.2019	07.01.2019-04.02.2019	14.01.2019-31.01.2019	
01.02.2019-01.03.2019	01.02.2019-01.03.2019	05.02.2019-05.03.2019	04.02.2019-04.03.2019	01.02.2019-28.02.2019	
01.03.2019-09.04.2019	01.03.2019-01.04.2019	05.03.2019-02.04.2019	04.03.2019-01.04.2019	01.03.2019-31.03.2019	
				01.04.2019-30.04.2019	
				01.05.2019-19.05.2019	
				20.05.2019-31.05.2019	

Sammelperioden von 2017 bis 2019			
Zugspitze/UFS	GaP	Augsburg	
	15.02.2017-15.03.2017		
15.03.2017-03.04.2017	15.03.2017-03.04.2017	15.03.2017-05.04.2017	
03.04.2017 20.04.2017	03.04.2017-21.04.2017	05.04.2017-24.04.2017	
20.04.2017-10.05.2017	21.04.2017-17.05.2017	24.04.2017-17.05.2017	
10.05.2017-17.05.2017			
17.05.2017-09.06.2017	17.05.2017-07.06.2017	17.05.2017-07.06.2017	
09.06.2017-28.06.2017	07.06.2017-28.06.2017	07.06.2017-28.06.2017	
28.06.2017-19.07.2017	28.06.2017-19.07.2017	28.06.2017-20.07.2017	
19.07.2017-31.07.2017	19.07.2017-31.07.2017	20.07.2017-01.08.2017	
31.07.2017-21.08.2017	31.07.2017-21.08.2017	01.08.2017-21.08.2017	
21.08.2017-11.09.2017	21.08.2017-11.09.2017	21.08.2017-11.09.2017	
11.09.2017-05.10.2017	11.09.2017-05.10.2017	11.09.2017-02.10.2017	
05.10.2017-23.10.2017	05.10.2017-13.11.2017	02.10.2017-23.10.2017	
23.10.2017-08.11.2017		23.10.2017-13.11.2017	
08.11.2017-04.12.2017	13.11.2017-04.12.2017	13.11.2017-04.12.2017	
04.12.2017-22.12.2017	04.12.2017-22.12.2017	04.12.2017-27.12.2017	
22.12.2017-15.01.2018	22.12.2017-15.01.2018	27.12.2017-15.01.2018	
15.01.2018-05.02.2018	15.01.2018-05.02.2018	15.01.2018-05.02.2018	
05.02.2018-26.02.2018	05.02.2018-26.02.2018	05.02.2018-26.02.2018	

Tabelle 42: Sammelperioden zu Depositionsuntersuchun gen von Quecksilber im Zeitraum von 2017 bis 2019 an der Zugspitze/UFS, in Garmisch-Partenkirchen/GaP, in Augsburg auf dem LfU-Gelände. (Quelle: LfU, Umweltbundesamt)

Sammelperioden von 2017 bis 2019			
Zugspitze/UFS	GaP	Augsburg	
26.02.2018-19.03.2018	26.02.2018-19.03.2018	26.02.2018-19.03.2018	
19.03.2018-28.03.2018	19.03.2018-28.03.2018	19.03.2018-28.03.2018	
02.04.2019-02.05.2019	02.04.2019-02.05.2019		
03.06.2019-02.07.2019	03.06.2019-02.07.2019		
02.08.2019-28.08.2019	02.08.2019-02.08.2019		

Tabelle 43: Übersicht Depositionsproben für Quecksilberuntersuchungen am Hohen Sonnblick (SBO). (Quelle: LfU, Umweltbundesamt)

Labor- nummer	Probenbezeichnung	Proben- volumen [l]	Volumen der vorge- legten Säure [l]	Probe- nahme- Periode [Tage]
1704 01592	Monatsprobe Deposition Februar 2017	3,5	0,2	18
1704 01593	Monatsprobe Deposition März 2017	7,2	0,4	35
1709 04896	Monatsprobe Deposition April 2017	9,3	0,5	28
1709 04897	Monatsprobe Deposition Mai 2017	6,1	0,4	33
1709 04898	Monatsprobe Deposition Juni 2017	5,7	0,4	30
1711 05617	Monatsprobe Deposition Juli 2017	13,9	0,8	31
1711 05618	Monatsprobe Deposition August 2017	7,7	0,4	31
1711 05619	Monatsprobe Deposition September 2017	6,5	0,4	30
1802 02483	Monatsprobe Deposition Oktober 2017	6,1	0,3	31
1802 02484	Monatsprobe Deposition November 2017	8,7	0,5	29
1802 02485	Monatsprobe Deposition Dezember 2017	9,0	0,6	31
1802 02486	Monatsprobe Deposition Jänner 2018	7,9	0,5	32
1805 03823	Monatsprobe Deposition Februar 2018	4,0	0,2	17
1805 03824	Monatsprobe Deposition März 2018	5,3	0,3	42
1806 04790	Monatsprobe Deposition April 2018	4,2	0,1	30
1811 07862	Monatsprobe Deposition Mai 2018	3,4	0,3	31
1811 07863	Monatsprobe Deposition Juni 2018	5,9	0,4	30
1811 07864	Monatsprobe Deposition Juli 2018	5,8	0,4	31
1811 07865	Monatsprobe Deposition August 2018	6,9	0,5	31
1811 07866	Monatsprobe Deposition September 2018	5,1	0,3	32
1811 07867	Monatsprobe Deposition Oktober 2018	2,7	0,1	28
1902 00849	Monatsprobe Deposition November 2018	1,4	0,1	30

Labor- nummer	Probenbezeichnung	Proben- volumen [l]	Volumen der vorge- legten Säure [l]	Probe- nahme- Periode [Tage]
1902 00850	Monatsprobe Deposition Dezember 2018	9,4	0,5	32
1902 00851	Monatsprobe Deposition Jänner 2019	14,9	0,8	30
1904 02401	Monatsprobe Deposition Februar 2019	5,2	0,3	29
1904 02402	Monatsprobe Deposition März 2019	8,2	0,5	31
1907 05587	Monatsprobe Deposition April 2019	5,5	0,3	29
1907 05588	Monatsprobe Deposition Mai 2019	9,1	0,5	30
1907 05589	Monatsprobe Deposition Juni 2019	0,8	0,09	32
1910 09420	Monatsprobe Deposition Juli 2019	5,1	0,3	31
1910 09421	Monatsprobe Deposition August 2019	5,6	0,3	31
1910 09422	Monatsprobe Deposition September 2019	5,0	0,2	32

Sammelpe	Sammelperioden von 2014 bis 2019			
Zugspitze/UFS	Hoher Sonnblick/SBO			
04.02.2014-24.04.2014	04.10.2013-15.04.2014			
24.04.2014-31.07.2014				
31.07.2014-29.10.2014				
29.10.2014-30.01.2015	29.10.2014-13.02.2015			
30.01.2015-30.04.2015	13.02.2015-07.05.2015			
30.04.2015-29.07.2015	08.05.2015-21.08.2015			
29.07.2015-13.11.2015	21.08.2015-14.12.2015			
13.11.2015-31.12.2015	15.12.2015-01.02.2016			
31.12.2015-12.02.2016	01.02.2016-01.03.2016			
12.02.2016-30.03.2016	01.03.2016-01.04.2016			
31.03.2016-28.04.2016	01.04.2016-01.05.2016			
	06.06.2016-01.07.2016			
09.05.2016-30.06.2016	01.07.2016-01.08.2016			
30.06.2016-11.08.2016	01.08.2016-01.09.2016			
11.08.2016-04.10.2016	01.09.2016-26.09.2016			
04.10.2016-23.11.2016	21.10.2016-15.11.2016			
23.11.2016-09.01.2017	15.11.2016-01.01.2017			
09.01.2017-15.02.2017	01.01.2017-15.02.2017			
15.02.2017-03.04.2017	15.02.2017-01.04.2017			

Tabelle 44: Sammelperioden zu Immissionsuntersuchungen von OCP, PCCD/F und PCB im Zeitraum von 2014 bis 2019 an der Zugspitze/UFS und am Hohen Sonnblick/SBO. (Quelle: LfU, Umweltbundesamt)

	Sammelperioden von 2014 bis 2019			
Zugspitze/UFS	Hoher Sonnblick/SBO			
03.04.2017-18.05.2017	01.04.2017-15.05.2017			
18.05.2017-03.07.2017	15.05.2017-01.07.2017			
03.07.2017-15.08.2017	01.07.2017-15.08.2017			
15.08.2017-05.10.2017	15.08.2017-01.10.2017			
05.10.2017-23.11.2017	01.10.2017-15.11.2017			
23.11.2017-09.01.2018	15.11.2017-30.12.2017			
09.01.2018-23.02.2018	13.01.2018-15.02.2018			
23.02.2018-04.04.2018	15.02.2018-01.04.2018			
04.04.2018-18.05.2018	01.04.2018-15.04.2018			
18.05.2018-04.07.2018	19.05.2018-01.07.2018			
04.07.2018-24.08.2018	01.07.2018-15.08.2018			
24.08.2018-04.10.2018	15.08.2018-29.09.2018			
04.10.2018-14.11.2018	05.10.2018-15.11.2018			
14.11.2018-03.01.2019	15.11.2018-01.01.2019			
03.01.2019-14.02.2019	01.01.2019-15.02.2019			
14.02.2019-03.04.2019	15.02.2019-01.04.2019			
03.04.2019-17.05.2019	03.04.2019-15.05.2019			
17.05.2019-02.07.2019	15.05.2019-01.07.2019			
02.07.2019-20.08.2019	01.07.2019-15.08.2019			
20.08.2019-01.10.2019	15.08.2019-01.10.2019			

Tabelle 45: Sammelperioden zu Immissionsuntersuchun gen von FSM im Zeitraum von 2014 bis 2019 an der Zugspitze/ UFS und am Hohen Sonnblick/SBO. (Quelle: LfU, Umweltbundesamt)

Sammelperioden von 2014 bis 2019				
Zugspitze/UFS Schneefernerhaus	Hoher Sonnblick/SBO			
31.07.2014-29.10.2014				
30.01.2015-30.04.2015				
30.04.2015-29.07.2015				
29.07.2015-12.10.2015				
13.11.2015-12.02.2016				
12.02.2016-09.05.2016				
09.05.2016-11.08.2016				
11.08.2016-04.10.2016				
04.10.2016-09.01.2017				
09.01.2017-03.04.2017				

Sammelperioden von 2014 bis 2019			
Zugspitze/UFS Schneefernerhaus	Hoher Sonnblick/SBO		
03.04.2017-03.07.2017	10.04.2017-13.07.2017		
03.07.2017-05.10.2017	13.07.2017-10.10.2017		
05.10.2017-09.01.2018	10.10.2017-09.02.2018		
09.01.2018-04.04.2018	09.02.2018-05.04.2018		
04.04.2018-04.07.2018	05.04.2018-18.05.2018		
04.07.2018-04.10.2018	18.05.2018-15.11.2018		
04.10.2018-03.01.2019	15.11.2018-31.01.2019		
03.01.2019-03.04.2019	31.01.2019-02.04.2019		
03.04.2019-02.07.2019	02.04.2019-10.07.2019		
02.07.2019-01.10.2019	10.07.2019-10.10.2019		

LIMS-Nr.	PN-Datum	PN-Gewässer	Beschreibung
18LFU-A0423-001	04.10.2018	Hammersbach	500 m oh der Brücke
18LFU-A0423-002	04.10.2018	Loisach	oh Kögerleine
18LFU-A0423-003	04.10.2018	Loisach	Bei Farchant oh des Kraftwerkes
18LFU-A0423-003	05.10.2018	Partnach	oh Ferchenbach

Tabelle 46: Oberflächengewässer-Probendaten für die PFAS-Analyse. (Quelle: LfU) Tabelle 47: Oberflächengewässer-Probendaten für die Hg-, pH-, T- und DOC-Analyse. (Quelle: LfU)

LIMS-Nr.	PN-Datum	Parameter	PN-Stelle
18LFU-A0246-001			
18LFU-A0246-002			
18LFU-A0246-003	19.06.2018	Hg	Partnach-Ursprung
18LFU-A0246-004			
18LFU-A0246-005			
18LFU-A0246-006			••
18LFU-A0246-007	19.06.2018	Hg	Messstation
18LFU-A0246-008			
18LFU-A0246-009	40.00.0040	11-	- h D h h "M -
18LFU-A0246-010	19.06.2018	Hg	on Bocknutte
18LFU-A0246-011			
18LFU-A0246-012	40.00.0040	11.	ah Earahanhaah
18LFU-A0246-013	19.06.2018	нg	on Ferchenbach
18LFU-A0246-014			
	15.07.2018	Hg, pH, T	ggü. Reintalangerhütte
	15.07.2018	Hg, pH, T	oh Bockhütte
18LFU-A0445-001	07.11.2018	DOC, pH, T	Feldblindwertprobe 1, gespült mit 20 ml deionisiertem Was- ser
18LFU-A0445-002	07.11.2018	DOC, pH, T	Feldblindwertprobe 1, gespült mit 100 ml deionisiertem Wasser
18LFU-A0445-003	07.11.2018	DOC, pH, T	oh Bockhütte
18LFU-A0445-004	07.11.2018	DOC, pH, T	oh Ferchenbach
19LFA-A0406-001	01.10.2019	DOC, pH	Partnach-Ursprung
19LFA-A0406-002	01.10.2019	DOC, pH	Messstation
19LFA-A0406-003	02.10.2019	DOC, pH	ggü. Reintalangerhütte
19LFA-A0406-004	02.10.2019	DOC, pH	Kleinalaska
19LFA-A0406-005	02.10.2019	DOC, pH	oh Bockhütte
19LFA-A0406-006	02.10.2019	DOC, pH	oh Ferchenbach

LIMS-Nr.	PN-Datum	PN-Stelle	Beschreibung
18LFU-A0423-005	05.10.2018	gegenüber Bootsverleih	Oberflächenwasser- probe aus ca. 30 cm Tiefe
18LFU-A0423-006	05.10.2018	gegenüber Bootsverleih	Tiefenprobe, Tiefe 10 m
18LFU-A0423-007	05.10.2018	gegenüber Bootsverleih	Integralprobe, Tiefe 1–20 m
18LFU-A0423-008	05.10.2018	gegenüber Mast	Oberflächenwasser- probe aus ca. 30 cm Tiefe
18LFU-A0423-009	05.10.2018	gegenüber Mast	Tiefenprobe, Tiefe 10 m
18LFU-A0423-010	05.10.2018	gegenüber Mast	Integralprobe, Tiefe 1–20 m

Tabelle 48: Wasserprobendaten für die PFAS-Analyse. (Quelle: LfU)

LIMS-Nr.	PN-Datum	PN-Stelle	Beschreibung
19LFU-A0284-001-001	02.08.2019	gegenüber Bootsverleih	unbehandelt
19LFU-A0284-002-001	02.08.2019	gegenüber Mast	unbehandelt
19LFU-A0284-003-001	02.08.2019	gegenüber Kreuz-Insel	unbehandelt
19LFU-A0284-001-002	02.08.2019	gegenüber Bootsverleih	Sediment, < 63 µm
19LFU-A0284-002-002	02.08.2019	gegenüber Mast	Sediment, < 63 µm
19LFU-A0284-003-002	02.08.2019	gegenüber Kreuz-Insel	Sediment, < 63 µm
19LFU-A0284-001-003	02.08.2019	gegenüber Bootsverleih	Sediment, < 2 mm
19LFU-A0284-002-003	02.08.2019	gegenüber Mast	Sediment, < 2 mm
19LFU-A0284-003-003	02.08.2019	gegenüber Kreuz-Insel	Sediment, < 2 mm

Tabelle 49: Sedimentproben aus dem Eibsee. (Quelle: LfU)

LIMS-Nr.	PN-Datum	PN-Stelle	Arten/Ordnung
18LFU-A0246-001	19.06.2018	Kleinalaska	Steinfliegenlarven
18LFU-A0246-002	19.06.2018	Kleinalaska	Köcherfliegenlarven
18LFU-A0246-003	19.06.2018	Kleinalaska	Zweiflüglerlarven
18LFU-A0246-004	19.06.2018	Reintalangerhütte	Köcherfliegenlarven
18LFU-A0246-005	19.06.2018	Reintalangerhütte	Zweiflüglerlarven
18LFU-A0246-006	19.06.2018	Bockhütte	Köcherfliegenlarven
18LFU-A0246-007	19.06.2018	Bockhütte	Eintagsfliegenlarven
18LFU-A0246-008	19.06.2018	Bockhütte	Zweiflüglerlarven
18LFU-A0246-009	19.06.2018	oh Ferchenbach	Köcherfliegenlarven
18LFU-A0246-010	19.06.2018	oh Ferchenbach	Eintagsfliegenlarven
18LFU-A0246-011	19.06.2018	oh Ferchenbach	Zweiflüglerlarven

Tabelle 50: Insektenlarvenproben aus der Partnach. (Quelle: WWA Weilheim, LfU)

LIMS-Nr.	PN-Datum	PN-Stelle	Arten/Ordnung
18LFU-A0442-001	09.10.2018	Reintalangerhütte	Steinfliegenlarven, Zweiflüglerlarven
18LFU-A0442-002	09.10.2018	Reintalangerhütte	Eintagsfliegenlarven, Zweiflüglerlarven
18LFU-A0442-003	09.10.2018	Reintalangerhütte	Steinfliegenlarven, Zweiflüglerlarven
18LFU-A0442-004	09.10.2018	Reintalangerhütte	Eintagsfliegenlarven, Zweiflüglerlarven, Köcherfliegenlarven
18LFU-A0442-005	09.10.2018	Reintalangerhütte	Steinfliegenlarven, Zweiflüglerlarven
18LFU-A0442-006	09.10.2018	Reintalangerhütte	Zweiflüglerlarven, Köcherfliegenlarven, Strudelwürmer
18LFU-A0442-007	09.10.2018	Reintalangerhütte	Steinfliegenlarven, Zweiflüglerlarven
18LFU-A0442-008	09.10.2018	Reintalangerhütte	Zweiflüglerlarven, Eintagsfliegenlarven, Strudelwürmer
18LFU-A0442-009	15.10.2018	Kleinalaska	Steinfliegenlarven, Zweiflüglerlarven, Köcherfliegenlarven
18LFU-A0442-010	15.10.2018	Kleinalaska	Zweiflüglerlarven, Eintagsfliegenlarven, Köcherfliegenlarven
18LFU-A0442-011	15.10.2018	Kleinalaska	Steinfliegenlarven, Zweiflüglerlarven, Köcherfliegenlarven
18LFU-A0442-012	15.10.2018	Kleinalaska	Zweiflüglerlarven
18LFU-A0442-013	15.10.2018	Kleinalaska	Steinfliegenlarven, Zweiflüglerlarven
18LFU-A0442-014	15.10.2018	Kleinalaska	Zweiflüglerlarven, Eintagsfliegenlarven,
18LFU-A0442-015	15.10.2018	Kleinalaska	Steinfliegenlarven, Zweiflüglerlarven, Köcherfliegnlarven
18LFU-A0442-016	15.10.2018	Kleinalaska	Zweiflüglerlarven, Eintagsfliegenlarven, Köcherfliegenlarven
18LFU-A0442-017	15.10.2018	Bockhütte	Steinfliegenlarven, Zweiflüglerlarven
18LFU-A0442-018	15.10.2018	Bockhütte	Zweiflüglerlarven, Eintagsfliegenlarven
18LFU-A0442-019	15.10.2018	Bockhütte	Steinfliegenlarven, Zweiflüglerlarven
18LFU-A0442-020	15.10.2018	Bockhütte	Zweiflüglerlarven, Eintagsfliegenlarven, Köcherfliegenlarven
18LFU-A0442-021	15.10.2018	Bockhütte	Steinfliegenlarven, Zweiflüglerlarven, Köcherfliegenlarven

LIMS-Nr.	PN-Datum	PN-Stelle	Arten/Ordnung
18LFU-A0442-022	15.10.2018	Bockhütte	Zweiflüglerlarven, Eintagsfliegenlarven
18LFU-A0442-023	15.10.2018	Bockhütte	Steinfliegenlarven, Zweiflüglerlarven, Köcherfliegenlarven
18LFU-A0442-024	15.10.2018	Bockhütte	Zweiflüglerlarven, Eintagsfliegenlarven
18LFU-A0442-025	16.10.2018	oh Ferchenbach	Steinfliegenlarven, Köcherfliegenlarven, Zweiflüglerlarven
18LFU-A0442-026	16.10.2018	oh Ferchenbach	Zweiflüglerlarven, Eintagsfliegenlarven
18LFU-A0442-027	16.10.2018	oh Ferchenbach	Steinfliegenlarven, Zweiflüglerlarven
18LFU-A0442-028	16.10.2018	oh Ferchenbach	Zweiflüglerlarven, Eintagsfliegenlarven
18LFU-A0442-029	16.10.2018	oh Ferchenbach	Steinfliegenlarven, Zweiflüglerlarven
18LFU-A0442-030	16.10.2018	oh Ferchenbach	Eintagsfliegenlarven
18LFU-A0442-031	16.10.2018	oh Ferchenbach	Steinfliegenlarven, Zweiflüglerlarven, Köcherfliegenlarven
18LFU-A0442-032	16.10.2018	oh Ferchenbach	Zweiflüglerlarven, Eintagsfliegenlarven, Köcherfliegenlarven

LIMS-Nr.	Proben- art	PN-Stelle	Art	Gewicht, g	Länge, cm	Alter, Jahr	Geschlecht	Mageninhalt
16LIMNO3341-001 (-002)	Muskel (Leber)	Loisach in Farchant	Bachforelle	413	31	4	weiblich	Zoobenthos
16LIMNO3341-003 (-004)	Muskel (Leber)	-		523	32	4	männlich	Zoobenthos
16LIMNO3341-005 (-006)	Muskel (Leber)	-		609	37	4	männlich	Zoobenthos Mollusken
16LIMNO3341-007	Pool (3x) (Muskel)	-		hergestellt at	us -001, -003	3, -005		
16LIMNO3341-008 (-009)	Muskel (Leber)	-	Regenbo- genforelle	206	27	2	weiblich	Zoobenthos
16LIMNO3341-010 (-011)	Muskel (Leber)	-		242	28	3	weiblich	Zoobenthos
16LIMNO3341-012 (-013)	Muskel (Leber)	-		237	29	3	weiblich	Zoobenthos
16LIMNO3341-014 (-015)	Muskel (Leber)	-		380	31		weiblich	Zoobenthos
16LIMNO3341-016	Pool (4x) (Muskel)	-		hergestellt at	ıs -008, -010), -012, -01	4	
16LIMNO3341-038 (-039)	Muskel (Leber)	Loisach bei	Regenbo- genforelle	265	28	3	männlich	Zoobenthos
16LIMNO3341-040 (-041)	Muskel (Leber)	Grainau	-	375	32	4	männlich	Fisch
16LIMNO3341-042 (043)	Muskel (Leber)	-		351	31	3	weiblich	Zoobenthos
16LIMNO3341-037	Pool (3x) (Muskel)	-		Hergestellt a	us -038, -04	0, -042		
16LIMNO3341-017 (-018)	Muskel (Leber)	Eibsee	Seesaibling	225	32	3	männlich	Zoobenthos Crustaceen
16LIMNO3341-020 (-021)	Muskel (Leber)	Eibsee	Seeforelle	584	38	3	weiblich	Fisch
16LIMNO3341-022 (-023)	Muskel (Leber)	-		456	35	3	weiblich	Mollusken
16LIMNO3341-024 (-025)	Muskel (Leber)	-		881	46	4	männlich	Zoobenthos Fisch
16LIMNO3341-019	Pool (3x) (Muskel)	-		hergestellt at	ıs –020, -02	2, -024		
16LIMNO3341-027 (-028)	Muskel (Leber)	Partnach	Bachforelle	117	28	5	o. Angabe	Zoobenthos
16LIMNO3341-029 (-030)	Muskel (Leber)	-		118	23	3	weiblich	Zoobenthos
16LIMNO3341-031 (-032)	Muskel (Leber)			134	24	3	weiblich	Zoobenthos
16LIMNO3341-033 (-034)	Muskel (Leber)			179	26	3	männlich	Zoobenthos
16LIMNO3341-035 (-036)	Muskel (Leber)	-		187	27	3	männlich	Zoobenthos
16LIMNO3341-026	Pool (4x) (Muskel)	-		hergestellt at	us -029, -031	1, -033, -03	5	
16LIMNO3341-045 (-046)	Muskel (Leber)	Seeben- see	Seesaibling (Schwarz-	30	16	3	männlich	futterleer
16LIMNO3341-047 (-048)	Muskel (Leber)	-	reuther)	32	16	2	männlich	Crustaceen
16LIMNO3341-049 (-050)	Muskel (Leber)	-		36	17	2	männlich	futterleer
16LIMNO3341-044	Pool (3x) (Muskel)	-		hergestellt a	ius -045, -04	47, -049		
16LIMNO3341-051 (-052)	Muskel (Leber)	-	Seesaibling	87	25	4	weiblich	Zoobenthos
16LIMNO3341-053 (-054)	Muskel (Leber)	-		90	22	3	männlich	Zoobenthos
16LIMNO3341-055 (-056)	Muskel (Leber)	-		114	22	3	männlich	Zoobenthos
16LIMNO3341-057 (058)	Muskel (Leber)	-		130	25	3	weiblich	Zoobenthos

Tabelle 51: Allgemeindaten zu den untersuchten Fischen aus den alpinen Gewässern. (Quelle: LfU)

LIMS-Nr.	Proben- art	PN-Stelle	Art	Gewicht, g	Länge, cm	Alter, Jahr	Geschlecht	Mageninhalt
16LIMNO3564-001	Muskel		Seesaibling (Schwarzreuther), ohne Ang	aben		
17LIMNO3748-204 (-205)	Muskel (Leber)	Ham- mersbach	Bachforelle	165	26	3	männlich	Zoobenthos
17LIMNO3748-206 (-207)	Muskel (Leber)	-		162	25	3	weiblich	Zoobenthos
17LIMNO3748-208 (-209)	Muskel (Leber)	-		160	25	3	männlich	Zoobenthos
17LIMNO3748-210	Pool (3x) (Muskel)	-		hergestellt a	us -204, -2	06, -208		

LIMS-Nr. Vogelart		PN-Datum	PN-Stelle	Anzahl Eier per Probe
18LFU-A0249-001	Haubentaucher	13.07.2016	Eibsee	1
18LFU-A0249-002	Haubentaucher	13.07.2016	Eibsee	1
18LFU-A0249-003	Haubentaucher	06.07.2017	Eibsee	4
18LFU-A0249-004	Haubentaucher	06.07.2017	Eibsee	2
18LFU-A0249-005	Haubentaucher	06.07.2017	Eibsee	1
18LFU-A0249-006	Haubentaucher	06.07.2017	Eibsee	1
18LFU-A0249-007	Haubentaucher	06.07.2017	Eibsee	1
18LFU-A0249-008	Haubentaucher	02.08.2017	Eibsee	3
18LFU-A0249-009	FU-A0249-009 Seeadler		Fränkisches	1
18LFU-A0249-010	Seeadler	1. Hälfte 2017	Seeland	1

Tabelle 52: Eierproben von Haubentauchern und Seeadlern. (Quelle: LfU)

LIMS-Nr.	PN-Stelle	PN- Datum	Entnahme- tiefe, cm	Bodenart bzw. Horizonte	Tabelle 53: im Projekt untersuchte
19LFU-A0407- 001	Loisachtal 1	01.10.2019	10-13	56c Bodenkomplex: Vorherrschend O/C-Böden, (Locker)-Syrosem und (Para-)Rendzina, gering verbreitet Braunerde aus Berg- und Felssturzmassen mit weitem Bodenartenspektrum	Bodenproben. (Quelle: LfU)
19LFU-A0407- 002	Loisachtal 2	01.10.2019	13-16	812: Vorherr. Rendzina und Braunerde-Rendzina aus Gruslehm (Carbonatgestein), ger. verbr. Braunerde u. Braunerde-Terra fusca aus grusführendem Schluff bis Ton über Carbonatge stein(-sschutt)	
19LFU-A0407- 003	Loisachtal 3	01.10.2019	9-11	812: Vorherr. Rendzina und Braunerde-Rendzina aus Gruslehm (Carbonatgestein), ger. verbr. Braunerde u. Braunerde-Terra fusca aus grusführendem Schluff bis Ton über Carbonatge stein(-sschutt)	

LIMS-Nr.	PN-Stelle	PN- Datum	Entnahme- tiefe, cm	Bodenart bzw. Horizonte
19LFU-A0407- 004	Eibsee 4	01.10.2019	10-12	56c Bodenkomplex: Vorherrschend O/C-Böden, (Locker-)Syrosem und (Para-)Rendzina, gering verbreitet Braunerde aus Berg- und Felssturzmassen mit weitem Bodenartenspektrum
19LFU-A0407- 005	Eibsee 5	01.10.2019	9-11	56c Bodenkomplex: Vorherrschend O/C-Böden, (Locker-)Syrosem und (Para-)Rendzina, gering verbreitet Braunerde aus Berg- und Felssturzmassen mit weitem Bodenartenspektrum
19LFU-A0407- 006	Eibsee 6	01.10.2019	10-14	9f: Vorherrschend Skeletthumusboden und Lockersyrosem, gering verbreitet (Para-)Rendzina aus Carbonatgrus bis -schutt (Schwemmkegel)
19LFU-A0407- 007	oh Reintalanger hütte	02.10.2019	7-10	812a: Fast ausschließlich O/C- Böden, (Locker-)Syrosem und (Para-)Rendzina aus Carbonatgestein(-sschutt) sowie Fels
19LFU-A0407- 008	uh Reintalanger hütte	02.10.2019	7-10	812a: Fast ausschließlich O/C- Böden, (Locker-)Syrosem und (Para-)Rendzina aus Carbonatgestein(-sschutt) sowie Fels
19LFU-A0407- 009	Kleinalaska	02.10.2019	6-7	802h: Fast ausschließlich O/C- Böden und (Locker-)Syrosem, selten (Para-)Rendzina aus blockreichem Schutt (Lokalmoräne, carbonatisch)
19LFU-A0407- 010	oh Bockhütte	02.10.2019	6-7	812a: Fast ausschließlich O/C- Böden, (Locker-)Syrosem und (Para-)Rendzina aus Carbonatgestein(-sschutt) sowie Fels
19LFU-A0407- 011	oh Ferchenbach Senke	02.10.2019	10-13	56i: Bodenkomplex: (Para-)Rendzinen (humusreich), Braunerden, Gleye, Kolluvisole und Fels in Tälern, Rinnen und an deren Hängen
19LFU-A0407- 012	oh Ferchenbach Hang	02.10.2019	5	56i: Bodenkomplex: (Para-)Rendzinen (humusreich), Braunerden, Gleye, Kolluvisole und Fels in Tälern, Rinnen und an deren Hängen
19LFU-A0407- 013	Zugspitzplatt 1	19.09.2020	-	nH
19LFU-A0407- 014	Zugspitzplatt 1	19.09.2020	-	Of+Oh
19LFU-A0407- 015	Zugspitzplatt 2	19.09.2020	-	Ai-cCv; Feinboden Us
19LFU-A0407- 016	Zugspitzplatt 2	19.09.2020	-	clCv1, Feinboden Us
19LFU-A0407- 017	Zugspitzplatt 3	19.09.2020	-	clCv2, Feinboden Us
19LFU-A0407- 018	Zugspitzplatt 3	19.09.2020	-	clCv; Feinboden Su3

LIMS-Nr.	PN-Stelle	PN- Datum	Entnahme- tiefe, cm	Bodenart bzw. Horizonte
19LFU-A0407- 019	Prittriching, Messstelle 117	08.10.20 20	10-13	83a: Fast ausschließlich Kalkpaternia aus Carbonatfeinsand bis -schluff über Carbonatsand bis - kies (Auensediment, grau)
19LFU-A0407- 020	Augsburg Dauerbeob- achtungs- station	08.10.20 20	10-15	84b: Fast ausschließlich Kalkpaternia aus Carbonatsandkies (Auensediment, braungrau bis graubraun)
19LFU-A0407- 021	Augsburg LfU-Gelände	08.10.20 20	10-13	18a: Fast ausschließlich Ackerpararendzina aus Carbonatsandkies bis -schluffkies (Schotter)

LIMS-Nr.	Externe Nr.	PN-Datum	PN-Ort	Bienen- stock	Ent- wick- lung
16LFU-WI0137- 001-05	G1-B-16	26.07.2016	Garmisch- Partenkir- chen	Tegernau	adult
16LFU-WI0137- 002-05	G2-B-16	26.07.2016	Grainau	Lehrbienen- stand	adult
16LFU-WI0137- 003-05	G3-B-16	26.07.2016	Grainau	Grainau	adult
16LFU-WI0137- 004-05	G4-B-16	22.07.2016	Garmisch- Partenkir- chen	Vogelschutz- warte	adult
16LFU-WI0137- 005-05	K1-B-16	19.07.2016	Königs- brunn	Susi	adult
16LFU-WI0137- 006-05	K2-B-16	19.07.2016	Königs- brunn	Susi	adult
16LFU-WI0137- 007-05	K3-B-16	19.07.2016	Königs- brunn	9/2015	adult
16LFU-WI0137- 008-05	K4-B-16	19.07.2016	Königs- brunn	9/2016	adult
16LFU-WI0137- 009-05	B1-B-16	06.10.2016	Renon, Italien	1A	adult
16LFU-WI0137- 010-05	B2-B-16	06.10.2016	Renon, Italien	1B	adult
16LFU-WI0137- 011-05	B3-B-16	09.10.2016	Bolzano, Italien	2A	adult
16LFU-WI0137- 012-05	B4-B-16	09.10.2016	Bolzano, Italien	2B	adult
18LFU-A0020- 001-02	G5-B-17	02.08.2017	Garmisch- Partenkir- chen	Kreuzeck	adult
18LFU-A0020- 002-02	G6-B-17	02.08.2017	Garmisch- Partenkir- chen	Kreuzeck	juvenil
18LFU-A0020- 003-02	G7-B-17	02.08.2017	Grainau	Lehrbienen- stand	adult

Tabelle 54: im Projekt untersuchte Bienenproben. (Quellen: LfU, Markus Levi, Bienenzuchtverein Werdenfels, Sergio Angeli)
LIMS-Nr.	Externe Nr.	PN-Datum	PN-Ort	Bienen- stock	Ent- wick- lung
18LFU-A0020- 004-02	G7-B-17	02.08.2017	Grainau	Lehrbienen- stand	juvenil
18LFU-A0020- 005-02	K5-B-17	17.06.2017	Königs- brunn	Mischprobe	adult
18LFU-A0020- 006-02	K6-B-17	17.06.2017	Königs- brunn	Mischprobe	juvenil

Tabelle 55: Kenndaten zu den untersuchten Gämsenproben aus dem Einzugsgebiet Zugspitze.(Quelle: Bayerische Staatsforsten, LfU)

Probe-	LIMS-Nr. 171 FU-	Beschrei-	Alter,	Geschlecht	Erleg	ung	Gewicht,	Gesund-	Wasser.
Nr.	WI0027-	bung	Jahre	a)	Ort	Datum	kg	stand	%
ę	001	Muskel	_ 1	m	Wetterstein,	09.08.2016	13	kΔb)	75,77
G-16	008	Leber	I		Schachen	03.00.2010	10	K. 7.	74,55
-02	002	Muskel	_ 2		Wetterstein,	10.08.2016	15	k. A	66,16
G-16	009	Leber	- 2	w	Schachen	19.00.2010	15		72,37
G-16-03	010	Leber	2	m	Distrikt 32/10 Revier Grainau, Riffelriss	28.10.2016	19	normal	72,91
-16-04	003	Muskel	1	w	Distrikt 33/1 Re- vier Grainau, Zugspitznord- seite Landes-	15.12.2016	11,5	normal	74,54
Ū	011	Leber			grenze Ehrwald				69,92
G-16-05	012	Leber	2	m	Grainau, Distrikt 33/1, Nähe Rif- felriß	07.10.2016	20	normal	70,31
-06	004	Muskel	4 5	m	Grainau, Distrikt 32	08 00 2016	10	gut	74,77
G-16-	013	Leber	- 1,5			08.09.2010	12		72,2
G-16-07	014	Leber	< 1 (Kitz)	w	Distrikt 29/5 Ein- gangshütte Höl- lental	09.11.2016	10	i.O.	72,16
G-16-07A	015	Leber	< 1	w	Distr 29/5 Ein- gangshütte Höl- lental	09.11.2016	8	i.O.	71,55
8	005	Muskel	4.5		Grainau, Revier	17.00.0010	L. A	:0	70,23
G-16-	016	Leber	- 1,5	w	R06, Riffelwald	17.09.2016	k. A.	1.0.	71,41
60-9	006	Muskel	1 5	m	Grainau, Riffel-	17.00.2016	k A	κA	70,21
G-1(017	Leber	- 1,5		wald	17.09.2016	к. А.	к. А.	70,87
-10	007	Muskel	4.5	I. A.	Grainau, Wal-	04.40.0040	L. A		69,84
G-16	018	Leber	- 1,5	к. А:	deck	01.10.2016	к. А.	i. U.	72,99

^{a)} Geschlecht: m –männlich, w – weiblich; ^{b)} k. A.- keine Angaben; ^{c)} i. O. – in Ordnung

Labor- nummer	Probenbe- schreibung	Alter (in Jahren, so- fern nicht an- ders angeführt)	Geschlecht	Erlegungs- datum	Standort (Erlegung)	Gesund- heitszu- stand	Gewicht Tier [kg]	Gewicht Leber- probe [kg]	Gewicht Fleisch- probe [kg]
1712 06340	Gämse 1 (Fleisch)	- 1	w	14.08.2017	Kesselwald	sehr gut	16	0,5	1,2
1712 06341	Gämse 1 (Leber)				(Habachtai)				
1712 06342	Gämse 2 (Fleisch)	- 1	14/	31 08 2017	Fatzen	sebr qut	15 1	0.4	1 2
1712 06343	Gämse 2 (Leber)	·	v	51.00.2017	(Habachtal)	Seni gui	13,1	0,4	1,2
1712 06344	Gämse 3 (Fleisch)	- 2	14/	16 10 2017	Habachtal	sebr aut	19	0.6	1 15
1712 06345	Gämse 3 (Leber)	2	w	10.10.2017	Параспта	Soni gut	15	0,0	1,10
1712 06346	Gämse 4 (Fleisch)	- 11		14 11 2017	Habachtal	aut	18.0	0.44	1 /
1712 06347	Gämse 4 (Leber)		v			gui	10,9	0,44	1,4
1712 06348	Gämse 5 (Fleisch)	- 1		20 11 2017	Habachtal	oobr gut	15 (mit	0.2	1 1
1712 06349	Gämse 5 (Leber)	I	w	20.11.2017	(Schepper)	seni gui	Haupt)	0,3	1,1
1712 06350	Gämse 6 (Fleisch)	- 3		20 11 2017	Habachtal	oobr gut	16,3 (mit	0.2	1
1712 06351	Gämse 6 (Leber)	2	w	20.11.2017	(Schepper)	seni gui	Haupt)	0,3	I
1712 06352	Gämse 7 (Fleisch)	9 Manata		02 12 2017	Liebeehtel	o o br out	0	0.2	1 1
1712 06353	Gämse 7 (Leber)	o monate	w	03.12.2017	Παυαστιται	seni gui	9	0,2	1,1
1712 06354	Gämse 8 (Fleisch)	4		06 10 2017	Liebeehtel	sehr	0.0	0.24	1.05
1712 06355	Gämse 8 (Leber)	- 1	w	06.12.2017	Habachtai	schlecht	0,0	0,24	1,25
1712 06356	Gämse 9 (Fleisch)	7 Manada		14 10 0047	Habachtal	mittel-	0	0.1	1 45
1712 06357	Gämse 9 (Leber)	/ Monate	W	14.12.2017	rinne)	mäßig	0	0,1	1,15

Tabelle 56: Probenübersicht Gämsen aus Österreich.

(Quelle: Nationalpark Hohe Tauern Salzburg, Umweltbundesamt)

		-							
Labor- nummer	Probenbe- schreibung	Alter (in Jahren, so- fern nicht an- ders angeführt)	Geschlecht	Erlegungs- datum	Standort (Erlegung)	Gesund- heitszu- stand	Gewicht Tier [kg]	Gewicht Leber- probe [kg]	Gewicht Fleisch- probe [kg]
1712 06358 1712 06359	Murmeltier 1 (Fleisch) Murmeltier 1 (Leber)	- 1	m	08.09.2017	Untersulz- bach	sehr gut	1,2	0,06	0,7
1712 06360 1712 06361	Murmeltier 2 (Fleisch) Murmeltier 2 (Leber)	- 5	m	08.09.2017	Untersulz- bach	sehr gut	3,9	0,12	1,25
1712 06362 1712 06363	Murmeltier 3 (Fleisch) Murmeltier 3 (Leber)	- 5	w	11.09.2017	Obersulz- bach (Pos- talm)	sehr gut	4,6	0,12	1,05
1712 06364 1712 06365	Murmeltier 4 (Fleisch) Murmeltier 4 (Leber)	- 7	w	25.09.2017	Habachtal	sehr gut	5,5	0,05	1,1
1712 06366 1712 06367	Murmeltier 5 (Fleisch) Murmeltier 5 (Leber)	- 6	w	30.09.2017	Habachtal	sehr gut	5,1	0,14	1,05

Tabelle 57: Probenübersicht Murmeltiere aus Österreich. (Quelle: Nationalpark Hohe Tauern Salzburg, Umweltbundesamt)

Tabelle 58: Kenndaten zu den untersuchten Fuchsproben aus dem Wettersteingebirge.(Quelle: Bayerische Staatsforsten, LfU)

LIMS-Nr.	Proben- matrix	PN-Ort	PN-Datum	Alter, Jahre	Geschlecht	Wasser, %
19LFU-A0028-001	Muskel	Oheremen	21 12 2019	< 1	weiblich	70,4
19LFU-A0028-002	Leber	gau, St. Gregor	21.12.2010	(geboren 2018)	Weiblich	69,1
19LFU-A0028-003	Muskel	(dörflicher	02 40 0049	< 1	weiblich	71,2
19LFU-A0028-004	Leber	Ausenbereich)	23.12.2016	(geboren 2018)	weiblich	68,5
19LFU-A0028-005	Muskel	_	17.01.2019	F A 1	männlich männlich	73,9
19LFU-A0028-006	Leber			к. А.		70,6
19LFU-A0028-007	Muskel	Gemarkung		k. A.		62,4
19LFU-A0028-008	Leber	Saulgrub,	17.01.2019			69,1
19LFU-A0028-009	Muskel	Unternogg	16.01.2010	ΓA	männlich	69,8
19LFU-A0028-010	Leber	(Wald)	16.01.2019	к. А.	manniich	70,5
19LFU-A0028-011	Muskel		21 01 2010	L A	weiblich	68,0
19LFU-A0028-012	Leber		21.01.2019	к. А.		69,3

Tabelle 59: Eierproben von	LIMS-Nr.	PN-Datum	PN-Stelle	Ei-Anzahl per Probe
Steinadlern im alpinen	18LFU-A0249-011	1. Hälfte 2017	Mangfallgebirge	1
Raum.	18LFU-A0249-012	2. Hälfte 2017	Estergebirge, Wank	1
(Quelle: Sudtiroler	19LFU-A0489-017	04.07.2019	Südtirol, Sarntal	1
Jaguverbanu, LiO)				

10.2 OCP – Deposition



Abbildung 102: a) – o): Boxplot Diagramme der Organochlorpestizide, für die sowohl an der Zugspitze als auch am Hohen Sonnblick eine signifikante Abnahme der Depositionen gemessen wurde. Verglichen wird jeweils die gesamte Messzeitreihe mit den Messungen der letzten fünf Jahre.



Abk.: UFS/SBO: Daten der vollen Zeitreihe; UFS/SBOref: aktuelle Luftkonzentrationen über die zuletzt gemessenen 5 Jahre als Referenz; R²: Bestimmtheitsmaß, * = signifikant



Abbildung 103: Zeitreihe und Boxplot Darstellung der Deposition von oxy-Chlordan am Hohen Sonnblick (SBO) und an der Zugspitze (UFS). Die Zunahme der Deposition von 2012 bis 2017 ist an beiden Stationen signifikant verschieden im Vergleich zu den vorherigen Messungen.

Abk.: UFS/SBO: Daten der vollen Zeitreihe; UFS/SBOref: aktuelle Luftkonzentrationen über die zuletzt gemessenen 5 Jahre als Referenz; R²: Bestimmtheitsmaß, * = signifikant

Abbildung 104: Zeitreihe und Boxplot Darstellung der Deposition von trans-Chlordan am Hohen Sonnblick (SBO) und an der Zugspitze (UFS). Die Abnahme der Deposition von 20112 bis 2017 ist an beiden Stationen signifikant verschieden im Vergleich zu den vorherigen Messungen.



Abk.: UFS/SBO: Daten der vollen Zeitreihe; UFS/SBOref: aktuelle Luftkonzentrationen über die zuletzt gemessenen 5 Jahre als Referenz; R²: Bestimmtheitsmaß, * = signifikant



Abbildung 105: Zeitreihe und Boxplot Darstellung der Deposition von cis-Chlordan am Hohen Sonnblick (SBO) und an der Zugspitze (UFS). Am Standort UFS ist eine signifikante Abnahme der Deposition von 2012 bis 2017 im Vergleich zu den vorherigen Messungen zu verzeichnen. Am Standort SBO ist während der Referenzperiode ein Höchstwert verzeichnet (siehe Ausreißer im Boxplot).

Abk.: UFS/SBO: Daten der vollen Zeitreihe; UFS/SBOref: aktuelle Luftkonzentrationen über die zuletzt gemessenen 5 Jahre als Referenz; R²: Bestimmtheitsmaß, * = signifikant

Abbildung 106: Zeitreihe und Boxplot Darstellung der Deposition von Mirex am Hohen Sonnblick (SBO).





UFS						
Substanz	Median der Re- ferenzperiode	Minimum der Referenzperi- ode	Maximum der Referenzperiode	Referenz- periode		
		pg/m²/Tag				
ү-НСН	2366,550407	796,470529	7875,168149	2012 to 2017		
Dieldrin	900,2354359	208,2688972	1476,508163	2012 to 2017		
α-HCH	672,4001485	331,8416737	3236,448206	2012 to 2017		
Endosulfan I	488,1171027	138,6633624	1638,325749	2012 to 2017		
HCBD	345,0745114	222,9062599	786,6515902	2014 to 2017		
p,p'-DDT	327,5333183	150,7677787	601,8969077	2012 to 2017		
Endosulfan.II	239,0619936	55,25372078	1093,291297	2012 to 2017		
cis.Hepta- chlorepoxid	222,4440809	76,67632968	415,2399594	2012 to 2017		
Endosulfan. sulfat	200,836906	28,17957885	1144,145181	2012 to 2017		
p,p'-DDE	174,5705076	53,1097484	437,1678992	2012 to 2017		
НСВ	170,3721974	66,01191156	377,4626287	2011 to 2016		
β-НСН	158,2178762	48,57075496	411,2840106	2012 to 2017		
δ-ΗCΗ	129,4907055	47,91067208	236,9802135	2012 to 2017		
o,p'-DDT	120,0920577	38,50003898	243,2917923	2012 to 2017		
PeCB	100,5922437	19,45793116	421,3506922	2011 to 2016		
PCA	87,17250256	41,58331874	1119,051425	2012 to 2017		
cis-CHL	47,31614323	12,16634049	98,86021454	2012 to 2017		
Endrin	32,08308789	7,381252596	71,85725825	2012 to 2017		
ε-HCH	31,46188101	5,496933316	103,1231744	2012 to 2017		
trans-CHL	30,71642557	10,18103806	82,467019	2012 to 2017		
oxy-CHL	27,44226747	4,88689827	293,7878068	2011 to 2016		
p,p'-DDD	21,47215405	10,25456778	47,53683663	2012 to 2017		
o,p'-DDD	16,22889448	7,080222012	29,82632814	2012 to 2017		

Tabelle 60: Liste der Depositionswerte für die Umweltstation Schneefernerhaus (UFS), sortiert nach absteigender Depositionsmenge. (Quelle: Helmholtz Zentrum München, LfU)

		UFS		
Substanz	Median der Re- ferenzperiode	Minimum der Referenzperi- ode	Maximum der Referenzperiode	Referenz- periode
		pg/m²/Tag		
Methoxychlor	16,00968235	3,03789039	125,244629	2011 to 2016
o,p'-DDE	14,6806603	3,965605093	53,55928061	2012 to 2017
OCS	9,372720927	3,906705867	29,81870623	2011 to 2016
trans.Hepta- chlorepoxid	7,189673923	1,294900779	356,4968143	2011 to 2015
Aldrin	5,766980788	1,704111847	127,0020497	2011 to 2016
Heptachlor	2,112565398	0,420422331	10,70050292	2011 to 2015

HCH: = Hexachlorcyclohexan, PeCB: = Pentachlorbenzol, PCA: = Pentachloranisol, OCS: = Octachlorstyrol, CHL: = Chlordan, HCB: = Hexachlorbenzol, DDT: = Dichlordiphenyltrichlorethan, DDE: = Dichlordiphenyldichlorethen; DDD: = Dichlordiphenyldichlorethan. HCBD: = Hexachlorbutadien.

Tabelle 61: Liste der Depositionswerte für das Sonnblick Observatorium (SBO); sortiert nach absteigender Depositionsmenge. (Quelle: Helmholtz Zentrum München, LfU)

	SBO						
Substanz	Median der Re- ferenzperiode	Minimum der Referenzperi- ode	Maximum der Referenzperiode	Referenz- periode			
		pg/m²/Tag					
γ-HCH ⁶⁰	9329,800381	506,1548892	30191,28773	2012 to 2017			
Dieldrin	864,5153538	86,34243029	1501,150269	2012 to 2017			
Endosulfan.l	618,8698317	52,60406268	2829,762077	2012 to 2017			
α-HCH	599,2824665	176,2216416	1993,581968	2012 to 2017			
PCA	385,4139789	70,39711616	24341,10452	2012 to 2017			
Endosul- fan.sulfat	341,0325041	59,15427318	2416,476313	2012 to 2017			
Endosulfan.II	241,293333	50,20836629	2414,048769	2012 to 2017			
cis.Hepta- chlorepoxid	209,7273087	28,5772541	428,4043163	2012 to 2017			
НСВ	205,8148958	63,66625587	2833,998699	2012 to 2017			
HCBD	186,3739463	95,27563182	395,6697167	2014 to 2017			

⁶⁰ In unmittelbarer Nähe zur Messstation am Hohen Sonnblick besteht eine direkte Lindanquelle.

SBO						
Substanz	Median der Re- ferenzperiode	Minimum der Referenzperi- ode	Maximum der Referenzperiode	Referenz- periode		
		pg/m²/Tag				
p,p'-DDT	153,118615	54,13578638	781,5870287	2012 to 2017		
β-НСН	96,80602925	44,55082213	319,3890844	2012 to 2017		
p,p'-DDE	90,93058759	31,16268416	240,3078374	2012 to 2017		
δ-ΗCΗ	76,70113277	26,27136418	198,4627324	2012 to 2017		
PeCB	73,33382897	26,42644106	383,6917002	2012 to 2017		
cis-CHL	61,02126862	14,16523484	169,0912953	2012 to 2017		
o,p'-DDT	52,06913484	13,29993604	109,2220542	2012 to 2017		
trans-CHL	43,16477922	3,562577281	70,84110622	2012 to 2017		
Endrin	31,95310555	11,21957083	65,61744493	2012 to 2017		
oxy-CHL	23,33364654	5,504343122	375,4823057	2012 to 2017		
ε-HCH	18,99522656	3,037544554	78,92042835	2012 to 2017		
p,p'-DDD	17,8901078	3,647979921	46,4070874	2012 to 2017		
Methoxychlor	12,31765357	0,998163985	62,18939433	2011 to 2016		
o,p'-DDD	11,80396294	0,828193574	28,24262189	2012 to 2017		
Mirex	10,52961741	0,657445335	24,5691073	2012 to 2016		
OCS	9,722406539	4,108590229	22,68561526	2011 to 2015		
trans.Hepta- chlorepoxid	7,650775159	2,224314411	1798,041606	2011 to 2014		
o,p'-DDE	6,205751235	1,75406187	12,30919936	2012 to 2017		
Aldrin	4,267912818	1,470917594	24,49012244	2010 to 2014		
Heptachlor	1,784190287	1,307697007	8,664063392	2011 to 2014		

HCH := Hexachlorcyclohexan, PeCB:= Pentachlorbenzol, PCA:= Pentachloranisol, OCS:= Octachlorstyrol, CHL:= Chlordan, HCB:= Hexachlorbenzol, DDT:= Dichlordiphenyltrichlorethan, DDE:=Dichlordiphenyldichlorethen; DDD:= Dichlordiphenyldichlorethan. HCBD := Hexachlorbutadien.

Tabelle 62: Messwerte der Depositionen von Dichlordiphenyltrichloret han (DDT) und seinen Metaboliten an den Messstellen Umweltstation Schneefernerhaus (UFS) und Hoher Sonnblick (SBO). Die Werte beziehen sich auf den Zeitraum 2012 bis 2017. (Quelle: Helmholtz Zentrum München, LfU)

UFS (2012–2017)						
	Median [pg/m²/d]	Minimum [pg/m²/d]	Maximum [pg/m²/d]			
p,p`-DDT*	328	151	602			
p,p`-DDE*	175	53	437			
o,p`-DDT*	120	39	243			
p,p`-DDD*	21,5	10,3	47,5			
o,p`-DDD*	16,2	7,08	29,8			
o,p`-DDE*	14,7	3,97	53,6			
	SB	O (2012–2017)				
	Median [pg/m²/d]	Minimum [pg/m²/d]	Maximum [pg/m²/d]			
p,p`-DDT	153	54,1	782			
p,p`-DDE*	90,9	31,2	240			
o,p`-DDT*	52,1	13,3	109			
p,p`-DDD	17,9	3,65	46,4			
o,p`-DDD*	11,8	0,83	28,2			
o,p`-DDE	6.21	1.75	12.3			

*: = Die Depositionsrate hat signifikant abgenommen.



Abbildung 107: Darstellung der Depositionsmessungen von Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und seinen Metaboliten Dichlordiphenydichlorethan (DDD) und Dichlordiphenyldichlorethen (DDE) als Boxplot-Grafik an den Standorten Zugspitze und Hoher Sonnblick. Die Positionsbeschreibung X4.4. entspricht para, para (p,p`) und X2.4. entspricht ortho, para' (o,p').

10.3 OCP- Immission

Abbildung 108: Zeitreihe und Boxplot Darstellung der Immission von Hexachlorbutadien am Hohen Sonnblick (SBO) und an der Zugspitze (UFS). 2014 wurde Hexachlorbutadien ins Messprogramm aufgenommen.



Abk.: UFS/SBO: Daten der vollen Zeitreihe; UFS/SBOref: aktuelle Luftkonzentrationen über die zuletzt gemessenen 5 Jahre als Referenz; R²: Bestimmtheitsmaß, * = signifikant



Abbildung 109: Zeitreihe und Boxplot Darstellung der Immission von Hexachlorbenzol am Hohen Sonnblick (SBO) und an der Zugspitze (UFS).

Abk.: UFS/SBO: Daten der vollen Zeitreihe; UFS/SBOref: aktuelle Luftkonzentrationen über die zuletzt gemessenen 5 Jahre als Referenz; R²: Bestimmtheitsmaß, * = signifikant

Abbildung 110: Zeitreihe und Boxplot Darstellung der Immission von Pentachlorbenzol am Hohen Sonnblick (SBO) und an der Zugspitze (UFS).



Abk.: UFS/SBO: Daten der vollen Zeitreihe; UFS/SBOref: aktuelle Luftkonzentrationen über die zuletzt gemessenen 5 Jahre als Referenz; R²: Bestimmtheitsmaß, * = signifikant



Abbildung 111: Zeitreihe und Boxplot Darstellung der Immission von γ-Hexachlorcyclohexan am Hohen Sonnblick (SBO) und an der Zugspitze (UFS).

Abk.: UFS/SBO: Daten der vollen Zeitreihe; UFS/SBOref: aktuelle Luftkonzentrationen über die zuletzt gemessenen 5 Jahre als Referenz; R²: Bestimmtheitsmaß, * = signifikant

Tabelle 63: Liste der Immissionswerte für die Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (UFS), sortiert nach absteigender Konzentration. (Quelle: Helmholtz Zentrum München, LfU)

		UFS		
Substanz	Median der Re- ferenzperiode	Minimum der Re- ferenzperiode	Maximum der Referenzperi- ode	Referenz- periode
		pg/Nm³		
HCBD	1178,376962	767,3831699	1915,518143	2014 to 2017
НСВ	93,92073715	54,18480381	122,9999235	2012 to 2017
PeCB	37,33420784	22,91886251	85,47165819	2012 to 2017
PCA	6,353076566	2,390662247	13,57151436	2012 to 2017
ү-НСН	5,873359104	1,164337019	16,1914187	2012 to 2017
α-HCH	4,656139746	1,549769224	12,57935238	2012 to 2017
Endosulfan I	2,665245652	0,409648458	9,805914927	2012 to 2017
p,p`-DDE	1,477491601	0,75143588	2,120176239	2012 to 2017
Dieldrin	1,463192782	0,393883872	2,771266645	2012 to 2017
cis-Hep- tachlorepo- xid	1,131618869	0,339960009	1,791520277	2012 to 2017
OCS	0,79545176	0,446540148	1,231825742	2012 to 2017
o,p`-DDT	0,695579172	0,338425327	1,287654257	2012 to 2017
p,p-DDT	0,694114932	0,309745127	1,529876629	2012 to 2017
cis-CHL	0,579545421	0,334277644	0,909357764	2012 to 2017
oxy-CHL	0,422622576	0,177796609	2,016268933	2012 to 2017
trans-CHL	0,253922258	0,095820778	0,387694404	2012 to 2017
Endosulfan II	0,202220983	0,046367608	0,655883666	2012 to 2017
o,p`-DDE	0,171390196	0,091481297	0,314235758	2012 to 2017
Endosulfan- sulfat	0,134578694	0,045636458	0,468673749	2012 to 2017
β-НСН	0,126114971	0,049153372	0,364241584	2012 to 2017
Me- thoxychlor	0,090456928	0,005559075	0,333630093	2010 to 2015
δ-ΗCΗ	0,081779591	0,026688638	0,365774061	2012 to 2017
Mirex	0,081227551	0,023541188	0,334317165	2012 to 2017

		UFS			
Substanz	Substanz Median der Re- Minimum der Re- Maximum der ferenzperiode ferenzperiode ode				
		pg/Nm³			
p,p`-DDD	0,075472653	0,01773291	0,1237113	2012 to 2017	
ε-HCH	0,066851885	0,012431441	0,420925641	2012 to 2017	
Endrin	0,066818746	0,035184439	0,124147058	2012 to 2017	
Trans-Hep- tachlorepo- xid	0,055638331	0,01754706	5,005980032	2010 to 2015	
o,p`-DDD	0,038561055	0,017280648	0,108250634	2012 to 2017	
Heptachlor	0,031948488	0,009299376	0,06806336	2012 to 2017	
Aldrin	0,01481236	0,005733956	0,034512979	2010 to 2015	

HCH: = Hexachlorcyclohexan, PeCB: = Pentachlorbenzol, PCA: = Pentachloranisol, OCS: = Octachlorstyrol, CHL: = Chlordan, HCB: = Hexachlorbenzol, DDT: = Dichlordiphenyltrichlorethan, DDE: = Dichlordiphenyldichlorethen; DDD: = Dichlordiphenyldichlorethan. HCBD: = Hexachlorbutadien.

Tabelle 64: Liste der Immissionswerte für den Hohen Sonnblick (SBO) sortiert nach absteigender Konzentration. (Quelle: Helmholtz Zentrum München, LfU)

		SBO		
Substanz	Median der Refe- renzperiode	Minimum der Referenzperiode	Maximum der Referenzperiode	Referenz- periode
		pg/Nm³		
HCBD	803,9165987	314,9382237	1342,00065	2014 to 2017
γ-HCH ⁶¹	135,0030403	35,47664666	1248,954817	2012 to 2017
НСВ	93,92720366	52,95078835	146,3534148	2012 to 2017
PeCB	36,0512463	15,70596905	50,00857022	2012 to 2017
PCA	6,794101157	4,542283748	17,40404543	2012 to 2017
α-HCH	3,952907279	2,018225006	14,79690923	2012 to 2017
Endosulfan.I	1,540583709	0,507927094	13,09254143	2012 to 2017
Dieldrin	1,040530737	0,649179145	2,496551259	2012 to 2017
p,p`-DDE	0,98810909	0,291419909	2,109345413	2012 to 2017
OCS	0,806326527	0,504444928	1,542709905	2012 to 2017
cis.Heptach- lorepoxid	0,784775365	0,455974043	1,775816627	2012 to 2017
cis-CHL	0,511974668	0,304387121	1,113046197	2012 to 2017
oxy-CHL	0,315907426	0,085689663	0,753149446	2012 to 2017
trans-CHL	0,278891376	0,063773401	0,593324335	2012 to 2017
o,p`-DDT	0,239743308	0,122070968	0,859565612	2012 to 2017
p,p-DDT	0,218381045	0,078148564	0,974384328	2012 to 2017
Endosul- fan.ll	0,178711085	0,056427944	0,678900638	2012 to 2017
Endosul- fan.sulfat	0,144439976	0,063421533	0,461509071	2013 to 2017
Me- thoxychlor	0,130497557	0,020858455	0,914762259	2011 to 2016
p,p`-DDD	0,100682794	0	0,239551371	2012 to 2017
β-НСН	0,100364744	0,037696035	0,683357278	2012 to 2017
o,p`-DDE	0,088485438	0,019699086	0,156796434	2012 to 2017

⁶¹ In unmittelbarer Nähe zur Messstation am Hohen Sonnblick besteht eine direkte Lindanquelle.

		SBO		
Substanz	Median der Refe- renzperiode	Minimum der Referenzperiode	Maximum der Referenzperiode	Referenz- periode
		pg/Nm³		
Mirex	0,077342184	0,042350111	0,229346374	2012 to 2017
o,p`-DDD	0,059681193	0,011797046	0,123174995	2012 to 2017
trans.Hep- tachlorepo- xid	0,059492412	0,021450671	1,87653726	2010 to 2014
Endrin	0,0584147	0,033621373	0,152868968	2012 to 2017
δ-ΗCΗ	0,056442935	0,018245798	0,286933081	2012 to 2017
Heptachlor	0,038260091	0,007859422	0,259347352	2011 to 2016
ε-HCH	0,033103288	0	0,338894857	2012 to 2017
Aldrin	0,017275864	0,007866875	0,254506921	2010 to 2014

HCH: = Hexachlorcyclohexan, PeCB: = Pentachlorbenzol, PCA: = Pentachloranisol, OCS: = Octachlorstyrol, CHL: = Chlordan, HCB: = Hexachlorbenzol, DDT: = Dichlordiphenyltrichlorethan, DDE: = Dichlordiphenyldichlorethen; DDD: = Dichlordiphenyldichlorethan. HCBD: = Hexachlorbutadien.

UFS (2012–2017)								
	Median [pg/Nm³]	Minimum [pg/Nm³]	Maximum [pg/Nm³]					
p,p`-DDT*	0,694	0,310	1,53					
o,p`-DDT*	0,696	0,338	1,29					
p,p`-DDD	0,0755	0,0177	0,124					
o,p`-DDD	0,0386	0,0173	0,108					
p,p`-DDE*	1,48	0,751	2,12					
o,p`-DDE*	0,171	0,0915	0,314					
SBO (2012–2017)								
	Median [pg/Nm³]	Minimum [pg/Nm³]	Maximum [pg/Nm³]					
p,p`-DDT*	0,218	0,0781	0,974					
o,p`-DDT*	0,240	0,122	0,860					
p,p`-DDD	0,101	0,000	0,240					
o,p`-DDD	0,0597	0,0118	0,123					
p,p`-DDE*	0,988	0,291	2,11					
o,p`-DDE*	0,088	0,0197	0,157					

Tabelle 65: Messwerte der Immissionen von DDT und seinen Metaboliten an den Messstellen Umweltstation Schneefernerhaus (UFS) und Hoher Sonnblick (SBO). Die Werte beziehen sich auf den Zeitraum 2012 bis 2017. (Quelle: Helmholtz Zentrum München, LfU)

*: = Die Depositionsrate hat signifikant abgenommen.

10.4 FSM-Immission

	FSM-Luftkonzentrationen (pg/Nm ³)								
Periode Anfang-Ende	24.04.2014- 31.07.2014	31.07.2014- 29.10.2014	29.10.2014- 30.01.2015	30.01.2015- 30.04.2015	30.04.2015- 29.07.2015	29.07.2015- 12.10.2015	13.11.2015- 12.02.2016	12.02.2016- 09.05.2016	
Proben-Nr.: 16LFU-A0290-X	120211_15	120211_17	keine Probenahme	120211_21	120211_23	001	002	004	
Volumen, Nm ³	3187,6	3052,7		2609,1	3062,5	2469,7	3183,6	2912,5	
BDE 28	0,0082	0,235		0,0705	0,0607	0,163	0,130	0,194	
BDE 47	< 0,0295	< 4,94		< 0,187	< 0,504	< 1,11	0,893	< 1,67	
BDE 99	< 0,0094	< 1,07		< 0,0368	< 0,120	< 0,267	0,208	< 0,427	
BDE 100	< 0,0013	< 0,343		< 0,0161	< 0,0359	< 0,0923	< 0,0716	< 0,106	
BDE 153	< 0,0069	< 0,0334		< 0,0161	< 0,0144	< 0,0510	< 0,0396	0,0395	
BDE 154	< 0,00005 ^{a)}	0,0147		< 0,0077	< 0,0026	< 0,0138	< 0,0107	0,0155	
BDE 183	< 0,0179	< 0,0373		< 0,0552	< 0,0379	< 0,186	< 0,145	0,142	
BDE 209	0,0493	0,400		< 0,169	< 0,112	< 0,939	0,798	< 1,65	
НВВ	0,0345	0,273		0,0264	0,0908	0,276	0,0741	0,179	
PBEB	< 0,00003	< 0,00004		< 0,00007	< 0,00003	< 0,00003	< 0,00001	< 0,00002	
РВТ	< 0,0138	0,191		< 0,127	< 0,261	< 0,645	< 0,501	0,772	
р-ТВХ	< 0,00001	< 0,00003		< 0,00004	< 0,00002	< 0,00014	< 0,00002	< 0,00015	
DBDPE	0,173	0,578		0,139	0,766	1,71	1,99	2,00	
DP _{syn}	0,0119	n. b.		n. b.	n. b.	0,0854	0,0741	0,0831	
DP _{anti}	n. b. ^{b)}	n. b.		n. b.	n. b.	0,172	0,187	0,0233	
aCI10DP	n. u. ^{c)}	n. u.		n. u.					
aCI11DP	n. u.	n. u.		n. u.					
α-, ß, γ-HBCD	< 0,380	0,316		< 0,396	< 0,866	< 0,369	0,376	0,758	
BTBPE	< 0,0050	0,0033		< 0,0199	< 0,0216	< 0,0235	< 0,0182	<0,0069	

Tabelle 66: Luftkonzentrationen halogenierter Flammschutzmittel in pg/Nm³ an der Zugspitze (UFSSchneefernerhaus) vom April 2014 bis Oktober 2019. (Quelle: LfU)

^{a)} Messwert < Bestimmungsgrenze entspr. 2-facher Feldblindwert bzw. Laborblindwert;

^{b)} n. b.- nicht bestimmbar;

^{c)} n. u. - nicht untersucht;

^{d)} n. n.- nicht nachweisbar

FSM-Luftkonzentrationen (pg/Nm ³)										
Periode Anfang-Ende	09.05.2016- 11.08.2016	11.08.2016- 04.10.2016	04.10.2016- 09.01.2017	09.01.2017- 03.04.2017	03.04.2017- 03.07.2017	03.07.2017- 05.10.2017	05.10.2017- 09.01.2018	09.01.2018- 04.04.2018		
Proben-Nr.: 16LFU-A0290-X	006	008	010	013	014	016	018	020		
Volumen, Nm ³	3211,2	1892,5	3284,4	2913,5	3004,7	3157,2	3289,1	2719,2		
BDE 28	0,0822	0,0898	0,162	< 0,163 ^{a)}	0,0872	0,0757	n. u. ^{c)}	0,177		
BDE 47	0,197	0,153	< 0,180	< 0,139	0,188	< 0,189	0,0790	< 0,870		
BDE 99	0,0486	0,0412	< 0,432	< 0,108	0,0469	< 0,0488	0,0237	< 0,196		
BDE 100	0,0193	0,0206	< 0,144	< 0,328	0,0216	< 0,0196	0,0094	< 0,0654		
BDE 153	< 0,0343	< 0,0116	< 0,232	< 0,109	0,0126	0,0478	< 0,0042	< 0,0236		
BDE 154	< 0,0106	< 0,0021	< 0,0500	< 0,628	0,0077	0,0146	0,0030	< 0,0080		
BDE 183	< 0,139	< 0,0296	< 0,100	< 3,12	0,0403	0,0808	0,0088	< 0,0356		
BDE 209	< 0,286	0,271	0,839	< 0,964	< 0,155	< 0,836	n. n. ^{d)}	0,989		
HBB	0,364	0,451	0,120	0,146	0,414	0,463	0,175	< 0,157		
PBEB	< 0,00002	< 0,00004	0,0104	0,0302	0,0832	0,0697	0,0249	0,0147		
PBT	< 0,420	0,460	< 0,366	0,157	0,128	0,4000	0,347	< 0,0188		
р-ТВХ	< 0,00008	< 0,00018	0,0122	0,0062	0,0067	0,0222	0,0207	0,0096		
DBDPE	< 1,01	0,761	1,86	1,16	0,915	0,596	0,615	< 1,58		
DP _{syn}	0,0489	0,0756	2,58	0,0525	0,339	n. n.	0,0410	0,0302		
DP _{anti}	0,164	0,183	10,1	0,116	1,56	0,144	0,145	0,0846		
aCI10DP	n. u.	n. u.	< 0,0060	< 0,0020	< 0,0020	n. n.	n. n.	n. n.		
aCI11DP	n. u.	n. u.	0,149	0,0021	0,0043	n. n.	0,0009	< 0,0014		
α-, ß, γ-HBCD	< 0,310	< 0,392	< 0,500	0,365	1,38	0,190	< 0,952	< 0,230		
BTBPE	< 0,0181	< 0,0169	< 0,0142	< 0,0254	0,0148	0,0130	n. n.	n. n.		

Tabelle 66 (Fortsetzung): Luftkonzentrationen halogenierter Flammschutzmittel in pg/Nm³ an der Zugspitze (UFSSchneefernerhaus) vom April 2014 bis Oktober 2019. (Quelle: LfU)

FSM-Luftkonzentrationen (pg/Nm ³)								
Periode Anfang-Ende	04.04.2018- 04.07.2018	04.07.2018- 04.10.2018	04.10.2018- 03.01.2019	03.01.2019- 03.04.2019	03.04.2019- 02.07.2019	02.07.2019- 01.10.2019		
Proben-Nr.: 16LFU-A0290-X	022	024	026	029	032	036		
Volumen, Nm ³	2949,3	3122,8	3126,1	3068,9	2926,8	3039,2		
BDE 28	0,0746	0,0628	0,0486	0,0358	0,0407	0,0355		
BDE 47	< 0,700 ^{a)}	0,157	< 0,0680	0,0762	0,0789	0,105		
BDE 99	< 0,161	0,0429	< 0,0346	0,0293	0,0229	< 0,0784		
BDE 100	< 0,0528	0,524	n. n. ^{d)}	< 0,0502	0,0085	< 0,0164		
BDE 153	< 0,0170	< 0,0084	< 0,0134	< 0,0130	< 0,0116	< 0,0112		
BDE 154	0,0088	n. n.	n. n.	0,0068	n. n.	0,0030		
BDE 183	< 0,0326	0,0067	0,0038	< 0,0058	0,0051	0,0046		
BDE 209	0,668	0,631	0,868	3,02	1,36	0,346		
НВВ	0,515	0,966	0,221	0,233	0,643	< 5,18		
PBEB	0,0688	n. n.	n. n.	0,0010	n. n.	0,0645		
PBT	0,681	0,0900	<0,0794	0,0974	0,495	0,574		
р-ТВХ	0,0112	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	0,0023		
DBDPE	0,608	5,39	0,711	< 0,880	2,18	< 6,98		
DP _{syn}	0,117	n. u. ^{c)}	n. u.	n. u.	n. u.	0,0418		
DP _{anti}	0,160	n. u.	n. u.	n. u.	n. u.	0,147		
aCI10DP	n. n.	n. u.	n. u.	n. u.	n. u.	n. n.		
aCI11DP	0,0014	n. u.	n. u.	n. u.	n. u.	0,0026		
α-, ß, γ-HBCD	n. n.	0,251	0,324	1,02	< 0,894	< 0,678		
BTBPE	n. n.							

Tabelle 66 (Fortsetzung): Luftkonzentrationen halogenierter Flammschutzmittel in pg/Nm³ an der Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) vom April 2014 bis Oktober 2019. (Quelle: LfU)

	FSM-Luftkonzentrationen (pg/Nm ³)									
Periode Anfang-Ende	10.04.2017- 13.07.2017	13.07.2017- 10.10.2017	10.10.2017- 09.02.2018	09.02.2018- 05.04.2018	05.04.2018- 18.05.2018	18.05.2018- 15.11.2018	15.11.2018- 31.01.2019	31.01.2019- 02.04.2019		
Proben-Nr.: 16LFU-A0290-X	044	046	048	050	052	054	028	031		
Volumen, Nm ³	fehlt	2642	3717	1698	1258	5380	fehlt	1866		
BDE 28		0,0273	0,0110	< 0,161 ^{a)}	< 0,0842	0,0442		< 0,0782		
BDE 47		0,243	0,0662	< 0,334	< 0,200	0,275		< 0,123		
BDE 99		0,0602	0,0272	< 0,141	< 0,0302	0,080		0,0643		
BDE 100		0,0363	0,0089	< 0,0366	< 0,0222	0,0327		0,0193		
BDE 153		< 0,0136	< 0,0092	<0,0694	n. n. ^{d)}	< 0,0826		0,0113		
BDE 154		n. n.	0,0019	< 0,0162	n. n.	< 0,0160		0,0059		
BDE 183		< 0,0166	0,0108	< 0,0482	< 0,0350	< 0,101		< 0,0428		
BDE 209		< 5,28	16,4	< 58,2	< 53,2	3,32		< 34,4		
HBB		0,52	< 0,156	< 0,520	< 0,388	0,753		< 0,262		
PBEB		n. n.	0,0019	< 0,0200	< 0,0130	0,0076		< 0,0302		
PBT		< 0,138	< 0,0360	< 1,66	< 1,70	0,172		< 2,94		
р-ТВХ		0,0008	0,0016	n. n.	n. n.	0,0022		< 0,0080		
DBDPE		0,893	< 5,70	< 12,3	26,7	0,634		3,80		
DP _{syn}		0,190	0,264	0,144	< 0,183	0,200		0,237		
DP _{anti}		0,422	0,284	0,408	0,187	0,496		0,333		
aCI10DP		< 0,0114	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		n. n.		
aCI11DP		0,0242	0,0011	< 0,0036	n. n.	0,0039		< 0,0558		
α-, β, γ-ΗΒCD		0,344	1,58	< 2,86	< 0,716	0,725		< 1,58		
BTBPE		n. n.	11,3	0,132	n. n.	n. n.		n. n.		

Tabelle 67: Luftkonzentrationen halogenierter Flammschutzmittel in pg/Nm³ am Hohen Sonnblick (SBO) vom April2017 bis Oktober 2019. Fußnoten siehe Tabelle 66. (Quelle: LfU)

Tabelle 67 (Fortsetzung): Luftkonzentrationen halogenierter Flammschutzmittel in pg/Nm³ am Hohen Sonnblick (SBO) vom April 2017 bis Oktober 2019. Fußnoten siehe Tabelle 66. (Quelle: LfU)

FSM-Luftkonzentrationen (pg/Nm ³)								
Periode Anfang-Ende	02.04.2019-10.07.2019	10.07.2019-10.10.2019						
Proben-Nr.: 16LFU-A0290-X	034	038						
Volumen, Nm ³	2959	2713						
BDE 28	0,0291	0,0520						
BDE 47	0,210	0,358						
BDE 99	0,0544	0,155						
BDE 100	0,0247	0,0509						
BDE 153	< 0,0122 ^{a)}	0,0151						
BDE 154	< 0,0074	0,0088						
BDE 183	< 0,0088	0,0085						
BDE 209	5,05	2,00						
НВВ	0,590	1,06						
PBEB	0,0051	0,0195						
PBT	0,0713	2,55						
р-ТВХ	n. n. ^{d)}	0,0088						
DBDPE	< 7,04	1,69						
DP _{syn}	0,0896	0,0910						
DPanti	0,278	0,311						
aCI10DP	n. n.	n. n.						
aCI11DP	0,0020	< 0,0014						
α-, ß, γ-HBCD	< 0,524	0,751						
BTBPE	0,0967	n. n.						

FSM-Immission (pg/m³)							
	(UFS S	Zugspitze chneefernerhaus)	Hoher Sonnblick (SBO)				
	Mittelwert Mittelwert 24.04.2014- 02.10.2012- 01.10.2019 01.10.2019		Mittelwert 13.07.2017- 10.10.2019				
BDE 28	0,102	0,160	0,0819				
BDE 47	0,214	0,226	0,230				
BDE 99	0,0579	0,0788	0,0735				
BDE 100	0,101	0,106	0,0288				
BDE 153	0,0333	0,0742	0,0132				
BDE 154	0,0093	0,0731	0,0055				
BDE 183	0,460	0,200	0,0097				
BDE 209	0,853	1,52	6,69				
PentaBDE (47, 99, 100, 153, 154)	0,415	0,557	0,351				
∑PBDE ohne BDE 209	0,568	0,918	0,443				
Σ 8 PBDE	1,42	2,44	7,14				
HBB	0,298	0,302	0,726				
PBEB	33,6	19,0	0,0085				
PBT	0,366	0,359	0,931				
р-ТВХ	0,0114	0,0390	0,0034				
DBDPE	1,30	1,57	6,74				
DP _{syn}	0,301	0,280	0,174				
DP _{anti}	1,12	0,860	0,340				
aCI10DP	kein Wert	kein Wert	kein Wert				
aCI11DP	0,0267	0,0267	0,0078				
Σ HBCD	0,553	0,873	0,838				
BTBPE	0,0104	0,375	3,84				

Tabelle 68: Mittlere Immissionen halogenierter Flammschutzmittel in pg/m³ an der Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) und am Hohen Sonnblick (SBO) in den in der Tabelle angegebenen Messperioden. (Quelle: LfU) Abbildung 112: Statistische Auswertung der Immissionen zu BDE 28 (A) und BDE 154 (B) an den Standorten Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) von 2012 bis 2019 und am Sonnblick Observatorium (SBO) von 2017 bis 2019.



Abk.: UFS/SBO: Daten der vollen Zeitreihe; UFS/SBOref: aktuelle Luftkonzentrationen über die zuletzt gemessenen 5 Jahre als Referenz; R²: Bestimmtheitsmaß, * = signifikant



Abbildung 113: Statistische Auswertung der Immissionen zu BDE 183 (A) und p-TBX (B) an den Standorten Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) von 2012 bis 2019 und am Sonnblick Observatorium (SBO) von 2017 bis 2019.

Abk.: UFS/SBO: Daten der vollen Zeitreihe; UFS/SBOref: aktuelle Luftkonzentrationen über die zuletzt gemessenen 5 Jahre als Referenz; R²: Bestimmtheitsmaß, * = signifikant

10.5 FSM-Deposition

	FSM-Depositionen (<i>ng/m²/d</i>)								
Periode Anfang-Ende	04.02.2014- 24.04.2014	24.04.2014- 31.07.2014	31.07.2014- 29.10.2014	29.10.2014- 30.01.2015	30.01.2015- 30.04.2015	30.04.2015- 29.07.2015	29.07.2015- 13.11.2015	13.11.2015- 12.02.2016	
Proben-Nr.: 16LFU-A0579-XXX	39/40	37/38	31/32	29/30	23/24	17/18	11/12	fehlt	
Dauer, d	79	98	90	93	90	90	107		
BDE 28	0,0573	0,0203	0,0218	0,0394	0,0306	0,1622	0,0864		
BDE 47	0,317	0,290	0,256	0,270	0,249	0,232	0,285		
BDE 99	0,218	0,205	0,145	0,145	0,114	0,102	0,159		
BDE 100	0,0536	0,0554	0,0409	0,0400	0,0331	0,0294	0,0422		
BDE 153	0,0423	0,0183	< 0,0370 ^{a)}	< 0,0370	0,0187	0,0505	0,0446		
BDE 154	0,0235	0,0182	0,0167	0,0211	0,0135	0,0257	0,0384		
BDE 183	0,0703	0,0475	< 0,180	< 0,180	0,0552	0,0927	0,103		
BDE 209	5,34	4,56	5,75	5,61	5,58	61,8	37,5		
НВВ	< 0,0410	< 0,0410	0,0986	57,5	< 0,614	0,142	< 0,627		
PBEB	< 0,00004	< 0,00004	< 0,00003	< 0,00006	< 0,00001	< 0,00003	< 0,00004		
РВТ	0,0211	< 0,0142	0,0257	1,82	< 0,150	< 0,142	< 0,0819		
р-ТВХ	< 0,00002	< 0,00002	< 0,00002	< 0,00032	< 0,00002	< 0,00007	< 0,00004		
DBDPE	< 26,5	< 26,5	189	n. b. ^{b)}	577	< 1502	< 1576		
DP _{syn}	< 2,32	< 2,32	2,57	4,54	< 19,4	< 6,06	8,58		
DP _{anti}	< 6,11	< 6,11	5,59	12,3	< 24,0	< 19,1	< 12,5		
aCI10DP	n. u. ^{c)}	n. u.							
aCI11DP	n. u.	n. u.	n. u.	n. u.	n. u.	n. u.	n. u.		
α-, ß, γ-HBCD	7,74	30,5	17,1	8,34	< 421	< 292	< 14,9		
BTBPE	0,0386	0,0255	0,162	0,129	0,0294	0,0281	0,0241		

Tabelle 69: Depositionen halogenierter Flammschutzmittel in ng/m²/d an der Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) vomFebruar 2014 bis Oktober 2019. (Quelle: LfU)

^{a)} Messwert < Bestimmungsgrenze entspr. 2-facher Feldblindwert;

^{b)} n. b.- nicht bestimmbar;

^{c)} n. u. - nicht untersucht;

^{d)} n. n.- nicht nachweisbar

Periode 12 02 2016-09 05 2016-11 08 2016-04 10 2016-09 01 2017-03 04 2017-03	3.07.2017- 05.10.2017-
Anfang-Ende 09.05.2016 11.08.2016 04.10.2016 09.01.2017 03.04.2017 03.07.2017 05	05.10.2017 09.01.2018
Proben-Nr.: 05/06 47/48 49/50 51 55 62	67 76
Dauer, d 87 Probe fehlt 54 97 84 91	94 96
Niederschlag, L 12,5 12,3 36,5 37,6	35,2 55
BDE 28 0,0294 < 0,0615 a)	0,0088 0,0725
BDE 47 0,142 < 0,129	0,0719 2,73
BDE 99 0,0927 0,0346 0,0407 0,100 0,103	0,0401 4,49
BDE 100 0,0267 0,0124 0,0115 0,0272 0,0272	0,0112 0,975
BDE 153 0,0147 < 0,0080	< 0,0248 0,549
BDE 154 0,0111 0,0028 0,0103 0,0166 0,0158	0,0072 0,493
BDE 183 0,0439 < 0,0528 < 0,264 < 0,129 < 0,0676	< 0,160 0,0886
BDE 209 5,76 0,767 5,82 0,0782 2,52	5,40 13,6
HBB 0,309 < 0,0486	0,0879 0,122
PBEB < 0,00004	0,0024 0,0037
PBT 0,0428 < 1,23	0,0185 0,0344
p-TBX < 0,00002 < 0,0001 0,0004 0,0007 n. n. ^{d)} n.	n. n. 0,0004
DBDPE 1578 70,4 19,3 121 70,3 2	221 214
DP _{syn} < 9,16 1,12 3,81 3,82 0,872	0,306 4,55
DP anti 18,5 < 2,05 12,2 10,7 3,36	0,857 13,8
aCl10DP n. u. ^{c)} n. u. n. n. n. n. n. n. n.	n. n. n. n.
aCI11DP n. u. n. u. 0,203 0,173 0,0661	0,0149 0,244
α-, β, γ-HBCD n. b. b) 0,592 n. n. 49,6 9,84 n.	n. n. 29,3
BTBPE 0,0209 < 0,0049	n. n. n. n.

Tabelle 69 (Fortsetzung): Depositionen halogenierter Flammschutzmittel in ng/m²/d an der Zugspitze (UFSSchneefernerhaus) vom Februar 2014 bis Oktober 2019. (Quelle: LfU)

Tabelle 69 (Fortsetzung): Depositionen halogenierter Flammschutzmittel in ng/m²/d an der Zugspitze (UFSSchneefernerhaus) vom Februar 2014 bis Oktober 2019. (Quelle: LfU)

FSM-Depositionen (<i>ng/m²/d</i>)								
Periode Anfang-Ende	09.01.2018- 04.04.2018	04.04.2018- 04.07.2018	04.07.2018- 04.10.2018	04.10.2018- 03.01.2019	03.01.2019- 03.04.2019	03.04.2019- 02.07.2019	02.07.2019- 01.10.2019	
Proben-Nr.: 16LFU-A0579-XXX	79	88	91/92	97	104	109	115	
Dauer, d	85	91	92	91	90	90	91	
Niederschlag, L	23,9	21,3	29,7	28.7	59,1	46,63	30,4	
BDE 28	0,0120	0,106	0,0703	< 0,106 ^{a)}	0,0229	0,0256	0,0031	
BDE 47	0,0901	0,0753	0,0969	< 2,44	0,188	0,0849	0,0726	
BDE 99	0,0593	0,0529	0,0848	< 0,362	0,116	0,0392	0,0794	
BDE 100	0,0149	0,0129	0,0206	< 0,125	0,0358	0,0143	0,0224	
BDE 153	0,0213	0,0292	0,0249	0,321	0,0296	0,0128	< 0,0166	
BDE 154	0,0142	0,0178	0,0097	0,0560	0,0180	0,0073	0,0108	
BDE 183	0,0508	0,0448	0,0875	3,00	0,148	0,0644	0,0564	
BDE 209	10,8	54,3	61,3	71,7	48,6	16,5	5,03	
HBB	0,0364	0,0593	0,0612	0,0554	0,0713	0,0252	0,0400	
PBEB	0,0013	0,0025	0,0012	0,0048	0,0050	0,0038	0,0033	
PBT	< 0,0146	0,0296	< 0,0382	< 0,420	0,117	0,0358	0,127	
р-ТВХ	0,0004	n. n. ^{d)}	n. n.	n. n.	0,0006	n. n.	n. n.	
DBDPE	47,8	150	262	43,3	63,3	10,7	109	
DP _{syn}	1,25	0,538	0,369	4,65	4,68	1,46	0,137	
DP _{anti}	3,55	1,66	0,838	11,0	10,9	4,25	0,390	
aCI10DP	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	0,0008	n. n.	n. n.	
aCI11DP	0,0593	0,0066	0,0035	0,216	0,0423	0,0220	0,0104	
α-, ß, γ-HBCD	17,3	2,46	4,43	71,9	41,89	11,0	n. n.	
BTBPE	0,0673	n. n.	0,0063	0,0191	0,0181	n. n.	n. n.	

FSM-Depositionen (<i>ng/m²/d</i>)								
Periode Anfang-Ende	04.10.2013- 09.05.2014	29.10.2014- 12.02.2015	12.02.2015- 08.05.2015	08.05.2015- 21.08.2015	21.08.2015- 14.12.2015	14.12.2015- 07.06.2016	07.06.2016- 21.10.2016	21.10.201- 07.02.2017
Proben-Nr.: 16LFU-A0579-XXX	33/34	25/26	19/20	13/14	07/08	01/02	fehlt	45
Dauer, d	217	106	85	105	115	176		109
BDE 28	1,56	0,457	0,131	0,0142	0,0824	0,0363		0,666
BDE 47	136	55,4	11,5	1,19	7,27	3,55		92,8
BDE 99	396	85,7	17,5	1,65	10,8	5,12		136
BDE 100	50,7	16,9	3,46	0,316	2,25	1,04		25,2
BDE 153	56,4	8,71	1,70	0,150	1,08	0,535		13,6
BDE 154	69,5	5,80	1,05	0,0768	0,738	0,318		9,73
BDE 183	0,322	0,286	0,109	0,0356	0,0685	0,0903		0,497
BDE 209	450	310	178	40,2	78,3	150		146
НВВ	0,0419	< 0,0463 ^{a)}	< 0,614	< 0,678	< 0,627	0,0210		0,0291
PBEB	< 0,00001	< 0,00007	< 0,00002	< 0,00001	< 0,00001	< 0,00001		0,0005
PBT	0,0316	0,0399	< 0,150	< 0,142	< 0,0819	0,0162		0,0381
р-ТВХ	< 0,00001	< 0,00002	< 0,00003	< 0,00001	< 0,00001	< 0,00001		n. n. ^{c)}
DBDPE	53,9	20,9	547	< 1503	< 1576	10,2		17,8
DP _{syn}	6,14	4,47	< 19,5	< 6,06	< 4,13	9,52		19,7
DP _{anti}	< 6,11	2,85	< 24,1	< 19,1	< 12,5	6,01		13,3
aCI10DP	n. u. ^{b)}	n. u.		n. n.				
aCI11DP	n. u.		0,185					
α-, β, γ-ΗΒCD	42,8	3,95	< 422	< 292	n. b.	< 36,9		1,95
BTBPE	10,9	20,9	22,6	1,56	6,86	15,3		19,4

Tabelle 70: Depositionen halogenierter Flammschutzmittel in ng/m²/d am Hohen Sonnblick (SBO) vom Oktober 2013bis Oktober 2019. (Quelle: LfU)

a) Messwert < Bestimmungsgrenze entspr. 2-facher Feldblindwert; ^{b)} n. u. - nicht untersucht; ^{c)} n. n.- nicht nachweisbar.

Tabelle 70 (Fortsetzung): Depositionen halogenierter Flamn	nschutzmittel in ng/m²/d am Hohen Sonnblick (SBO) vom
Oktober 2013 bis Oktober 2019. (Quelle: LfU)

FSM-Depositionen (<i>ng/m²/d</i>)								
Periode Anfang-Ende	07.02.2017- 10.04.2017	10.04.2017- 13.07.2017	13.7.2017- 10.10.2017	10.10.2017- 08.02.2018	08.02.2018- 05.04.2018	05.04.2018- 18.05.2018	18.05.2018- 15.11.2018	15.11.2018- 31.01.2019
Proben-Nr.: 16LFU-A0579-XXX	59	65	71	77	83	90	95/96	101
Dauer, d	62	94	89	121	56	43	181	77
BDE 28	0,0180	0,218	0,127	0,342	0,0283	0,253	0,0710	0,934
BDE 47	1,40	21,9	11,8	43,1	2,57	30,3	7,83	98,5
BDE 99	1,92	30,8	16,6	66,8	3,68	47,1	12,1	155
BDE 100	0,4117	6,28	3,42	12,4	0,712	10,7	2,68	35,8
BDE 153	0,207	3,34	1,92	6,88	0,427	5,07	1,34	15,8
BDE 154	0,158	2,41	1,30	4,84	0,287	3,24	0,884	10,2
BDE 183	< 0,129 ^{a)}	0,148	< 0,160	0,266	0,226	0,562	0,220	< 1,14
BDE 209	97,7	56,8	38,1	163	105	309	2074	2043
НВВ	0,0198	0,0227	0,0295	0,0153	0,0280	0,0237	0,0333	0,103
PBEB	n. n. ^{c)}	n. n.	0,0013	0,0008	0,0010	0,0500	n. n.	0,0064
PBT	0,0411	< 0,0312	0,0201	< 0,0204	0,0165	0,0347	< 0,0382	< 0,420
p-TBX	n. n.	0,0008	0,0004	0,0005	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
DBDPE	6,54	6,89	8,87	9,81	3,88	3,17	17.5	152
DP _{syn}	16,8	3,73	3,31	12,3	19,8	2,91	3,55	15,5
DP _{anti}	10,5	3,81	4,59	13,6	16,2	2,88	4,90	17,2
aCI10DP	n. n.	0,0040	n. n.	0,0045	0,0091	0,0018	n. n.	n. n.
aCI11DP	0,171	0,0994	0,0757	0,212	0,288	0,0105	0,0201	0,300
α-, ß, γ-HBCD	3,65	12,2	16,4	4,16	14,5	< 2,30	79,9	2,81
BTBPE	16,4	15,0	14,3	35,1	25,4	6,76	6,09	107

FSM-Depositionen (ng/m²/d)						
Periode Anfang-Ende	31.01.2019- 02.04.2019	02.04.2019- 10.07.2019	10.07.2019- 10.10.2019			
Proben-Nr.: 16LFU-A0579-XXX	107	113	120			
Dauer, d	61	99	92			
BDE 28	0,0204	0,0101	0,320			
BDE 47	0,889	0,706	3,80			
BDE 99	1,28	1,05	5,67			
BDE 100	0,321	0,252	1,22			
BDE 153	0,163	0,116	0,646			
BDE 154	0,114	0,0825	0,450			
BDE 183	0,237	0,106	0,0993			
BDE 209	1036	472	672			
НВВ	0,0399	0,0215	0,0345			
PBEB	0,0108	0,0013	n. n.			
РВТ	0,107	< 0,0198 ^{a)}	< 0,0184			
р-ТВХ	n. n. ^{c)}	n. n.	n. n.			
DBDPE	13,2	10,6	15,3			
DP _{syn}	29,9	11,6	3,37			
DP _{anti}	20,0	13,5	4,58			
aCI10DP	n. n.	0,0017	n. n.			
aCI11DP	0,0384	0,0496	0,0753			
α-, ß, γ-HBCD	5,05	3,19	n. n.			
BTBPE	47,7	31,7	17,8			

Tabelle 70 (Fortsetzung): Depositionen halogenierter Flammschutzmittel in ng/m²/d am Hohen Sonnblick (SBO) vom Oktober 2013 bis Oktober 2019. (Quelle: LfU)

FSM-Deposition (<i>ng/m²/d</i>)						
	Zugs (UFS Schnee	pitze efernerhaus)	Hoher Sonnblick (SBO Observatorium)			
	Mittelwert 04.02.2014- 01.10.2019	Mittelwert 09.11.2010- 01.10.2019	Mittelwert 04.10.2013- 01.10.2019			
BDE 28	0,0433	0,0407	0,278			
BDE 47	0,307	0,334	29,5			
BDE 99	0,119	0,435	55.3			
BDE 100	0,277	0,214	9.67			
BDE 153	0,0481	0,243	6,56			
BDE 154	0,0695	0,343	6,18			
BDE 183	0,282	0,425	0,218			
BDE 209	20,4	14,5	468			
PentaBDE (47, 99, 100, 153, 154)	0,821	1,57	107			
∑PBDE ohne BDE 209	1,15	2,04	108			
Σ 8 PBDE	21,5	16,6	575			
НВВ	3,67	2,32	0,0331			
PBEB	0,0031	0,0084	0,0090			
PBT	0,209	0,129	0,0384			
p-TBX	0,0005	0,0058	0,0006			
DBDPE	234	200	56,1			
DP _{syn}	3,21	3,22	10,8			
DP _{anti}	7,33	6,78	9,57			
aCI10DP	0,0008	0,0008	0,0042			
aCI11DP	0,0884	0,0884	0,127			
Σ HBCD	21,6	17,4	15,9			
BTBPE	0,102	0,0934	23,4			

Tabelle 71: Mittlere Depositionen halogenierter Flammschutzmittel in ng/m²/d an der Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) und am Sonnblick Observatorium (SBO) in den in der Tabelle angegeben Messperioden. (Quelle: LfU) Abbildung 114: Statistische Auswertung der Depositionszeitreihen zu BDE 153 an den Standorten Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) von 2010 bis 2019 und am Sonnblick Observatorium (SBO) von 2013 bis 2019.





Abbildung 115: Statistische Auswertung der Depositionszeitreihen zu BDE 154 (A) und BDE 209 (B) an den Standorten Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) von 2010 bis 2019 und am Sonnblick Observatorium (SBO) von 2013 bis 2019.

Bayerisches Landesamt für Umwelt, Umweltbundesamt
Wien 2020

Abbildung 116: Statistische Auswertung der Depositionszeitreihen zu p-TBX (A) und PBEB (B) an den Standorten Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) von 2010 bis 2019 und am Sonnblick Observatorium (SBO) von 2013 bis 2019.





Abbildung 117: Statistische Auswertung der Depositionszeitreihen zu BTBPE an den Standorten Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) von 2010 bis 2019 und am Sonnblick Observatorium (SBO) von 2013 bis 2019.

Bayerisches Landesamt für Umwelt, Umweltbundesamt
Wien 2020
10.6 FSM in Biota

FSM-Gehalt (pg/g Fett)												
Fangort	Loisach uh KA	Loisach uh KA	Eibsee	Eibsee	Partnach oh Ferchenbach	Loisach uh Grainau	Seebensee	Hammersbach				
Fischart	Bachforelle	Regenbo- genforelle	Seesaibling	Seeforelle	Bachforelle	Bachforelle	Seesaibling	Bachforelle				
Proben-Nr.:	16LIMNO- 3331-007	16LIMNO- 3331-016	16LIMNO- 3331-017	16LIMNO- 3331-019	16LIMNO- 3331-026	16LIMNO- 3331-037	16LIMNO- 3331-044	17LIMNO- 3748-210				
Fettgehalt, %	6,1	1,8		3,0	4,4	2,5	2,3	2,91				
BDE 28	121	380		272	145	212	99,0	47,2				
BDE 47	3.349	20.219		11.051	7.538	27.412	3.778	2.681				
BDE 99	1.791	11.965		4.578	3.358	6.932	2.264	2.434				
BDE 100	933	3.980		3.506	930	2.601	2.066	1.086				
BDE 153	186	1.062		921	228	876	658	330				
BDE 154	339	767		1.824	145	408	1.373	351				
BDE 183	40,4	223		126	60,1	92,5	141	110				
BDE 209	14.895	11.998		20.026	433	816	1.266	902				
∑ PBDE	21.654	50.597		42.304	12.405	38.533	10.379	6.930				
НВВ	n. n. ^{a)}	n. n.		< BG	< BG	< BG	< BG	< BG				
PBEB	n. n	n. n.		< BG	n. n.	< BG	n. n.	n. n.				
PBT	< BG	< BG		1.293	< BG	468	255	152				
р-ТВХ	n. n.	n. n.		n. n.	n. n.	< BG	n. n	n. n.				
DBDPE	16.223	60.697		140.502	< BG	332.303	55.254	14.972				
DP _{syn}	< BG	321		1.054	< BG	< BG	< BG	< BG				
DP _{anti}	< BG	426		895	< BG	< BG	< BG	< BG				
aCI10DP	n. n.	n. n.		n. n.	< BG	n. n.	n. n.	n. n.				
aCI11DP	n. n.	n. n.		< BG	n. n.	n. n.	< BG	< BG				
ΣHBCD	5.445	5.776		25.366	4.686	19.311	15.228	9.954				
BTBPE	n. n.	n. n.		n. n.	n. n.	n.d	n.d	n.d				

Tabelle 72: Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Fischen (pg/g Fett) aus dem Einzugsgebiet Zugspitze.(Quelle: LfU)

^{a)} n. n.- nicht nachweisbar; ^{b)} < BG - < Bestimmungsgrenze des Messverfahrens für den jeweiligen Analyten (pg/g FG).

			FSM-C	Gehalt (pg/g	FG)			
Fangort	Loisach uh KA	Loisach uh KA	Eibsee	Eibsee	Partnach oh Ferchenbach	Loisach uh Grainau	Seebensee	Hammersbach
Fischart	Bachforelle	Regenbo- genforelle	Seesaibling	Seeforelle	Bachforelle	Bachforelle	Seesaibling	Bachforelle
Proben-Nr.:	16LIMNO- 3331-007	16LIMNO- 3331-016	16LIMNO- 3331-017	16LIMNO- 3331-019	16LIMNO- 3331-026	16LIMNO- 3331-037	16LIMNO- 3331-044	17LIMNO- 3748-210
Trockensubstanz, %	24,63	21,36	19,15	22,47	23,93	21,9	20,34	21,83
BDE 28	7,39	6,84	3,93	8,16	6,40	5,30	2,28	1,37
BDE 47	204	364	178	332	332	685	87	78
BDE 99	109	215	177	137	148	173	52,1	70,8
BDE 100	56,9	71,6	63,6	105	40,9	65,0	47,5	31,6
BDE 153	11,3	19,1	37,3	27,6	10,0	21,9	15,1	9,62
BDE 154	20,7	13,8	42,7	54,7	6,40	10,2	31,6	10,23
BDE 183	2,46	4,01	2,95	3,77	2,64	2,3	3,3	3,21
BDE 209	909	216	236	601	19,06	20,4	29,1	26,26
∑ PBDE	1.321	911	741	1.269	546	963	239	202
НВВ	n. n. ^{a)}	n. n.	< BG (7,24)	< BG	< BG (7,24)	< BG (7,24)	< BG (7,24)	< BG (7,24)
PBEB	n. n.	n. n.	n. n.	< BG (3,73)	n. n.	< BG (3,73)	n. n.	n. n.
PBT	n. n.	< BG	14,7	38,8	n. n.	11,7	5,86	4,43
р-ТВХ	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	< BG (3,73)	n. n.	n. n.
DBDPE	990	1.093	6.881	4.215	< BG (146)	8.308	1.271	436
DP _{syn}	< BG (3,73)	5,78	20,1	31,6	< BG (3,73)	< BG (3,73)	< BG (3,73)	< BG (3,73)
DP _{anti}	< BG (7,24)	8,02	24,6	26,9	< BG (7,24)	< BG (7,24)	< BG (7,24)	< BG (7,24)
aCI10DP	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	< BG (3,73)	n. n.	n. n.	n. n.
aCI11DP	n. n.	n. n.	n. n.	< BG (3,73)	n. n.	n. n.	< BG (3,73)	< BG (3,73)
Σ HBCD	332	104	1.210	761	206	483	350	290
BTBPE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

Tabelle 73: Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Fischen (pg/g FG) aus demEinzugsgebiet Zugspitze. (Quelle: LfU)

^{a)} n. n.- nicht nachweisbar;

^{b)} Messwert < BG (Wert) - < Bestimmungsgrenze des Messverfahrens für den jeweiligen Analyten (pg/g FG).

FSM-Gehalt (ng/g Fett)												
				Haube	ntaucher				See	adler		
Proben-Nr. 18LFU-A0249-	001	002	003	004	005	006	007	008	009	010		
Eier-Anzahl per Gelege	1	2	4	2	1	1	1	3	1	1		
Fettgehalt, %	10,8	10,0	11,0	9,9	9,0	11,4	10,0	9,5	5,9	5,3		
BDE 28	0,125	0,196	0,230	0,243	0,125	0,222	0,260	0,153	6,88	5,10		
BDE 47	8,73	12,9	16,4	8,53	8,11	7,13	7,04	7,01	237	181		
BDE 99	2,34	3,74	2,50	1,55	1,87	1,10	1,25	1,59	33,6	41,4		
BDE 100	2,54	3,88	4,69	2,11	2,40	1,63	1,76	1,60	83,2	65,0		
BDE 153	0,642	1,03	0,990	0,638	0,741	0,418	0,529	0,432	36,0	26,0		
BDE 154	0,955	1,41	1,35	0,851	0,830	0,642	0,636	0,585	32,9	24,5		
BDE 183	0,0544	0,0718	0,0550	0,0456	0,0407	< BG ^{a)}	< BG	0,0418	4,8	3,5		
BDE 209	0,271	0,329	0,546	0,334	0,266	0,371	0,137	0,362	3,92	1,33		
∑ PBDE	15,7	23,5	26,8	14,3	14,4	11,5	11,6	11,8	446	340		
НВВ	n. n. ^{b)}	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		
PBEB	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	< BG	n. n.		
РВТ	n. n.	0,0245	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	0,0229	n. n.	0,0285	n. n.		
р-ТВХ	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		
DBDPE	2,08	15,3	4,33	3,05	9,88	27,0	11,2	2,57	3,47	4,44		
DP _{syn}	0,316	0,396	0,607	0,334	0,360	0,266	0,326	0,379	1,64	1,22		
DP _{anti}	0,540	0,641	0,925	0,699	0,594	0,485	0,616	0,655	3,70	2,87		
aCI10DP	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		
aCI11DP	0,0929	0,106	0,253	0,097	0,108	0,066	0,074	0,164	0,339	0,218		
Σ HBCD	569	830	524	506	619	448	572	165	188	166		
BTBPE	< BG	< BG	< BG	n. n.	< BG	< BG	n. n.	n. n.	< BG	< BG		

Tabelle 74:	Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Haubentauchereiern aus dem Eibsee und in Seeadler-Eiern
	aus dem fränkischen Seenland (ng/g Fett). (Quelle: LfU)

^{a)} < BG - < Bestimmungsgrenze des Messverfahrens für den jeweiligen Analyten (ng/g TS), s. Tabelle 37; ^{b)} n. n.- nicht nachweisbar.

FSM-Gehalt (ng/g TS)											
Proben-Nr.: 17LfU-WI-0027-	001	003	004	005	006	007	002	ert			
Wassergehalt, %	75,8	74,5	74,8	70,2	70,2	69,8	66,2	<u>ě</u>	lian		
Fettgehalt, %	1,8	4,2	2,9	9,1	9,1	9,3	14,1	Mitt	Med		
BDE 28	< BG ^{a)} (0,0033)	0,0033	< BG (0,0033)	0,0041	n. n.	0,0138	< BG (0,0033)	0,0071	0,0041		
BDE 47	< 0,0440 ^{b)}	0,0828	< 0,0403	0,0473	0,0390	1,14	< 0,0429	0,328	0,0650		
BDE 99	< 0,0142	0,0818	0,0166	0,0179	0,0140	4,82	0,0149	0,827	0,0172		
BDE 100	< 0,0043	0,0109	< 0,0039	0,0057	n. n. ^{c)}	0,402	< 0,0042	0,140	0,0109		
BDE 153	0,0113	0,0265	< 0,0104	< 0,0108	n. n.	0,529	< 0,0111	0,189	0,0265		
BDE 154	< 0,0035	0,0083	< BG (0,0033)	< BG (0,0033)	n. n.	0,175	0,0062	0,0631	0,0083		
BDE 183	< 0,0812	0,0990	< 0,107	< 0,112	< 0,0180	0,0192	< 0,114	0,0591	0,0591		
BDE 209	< 0,157	0,544	< 0,144	0,873	0,108	< 0,0788	< 0,154	0,508	0,544		
∑ 8 PBDE	0,0113	0,857	0,0166	0,948	0,161	7,10	0,0211	1,30	0,161		
НВВ	< 0,0121	< 0,0113	< 0,0110	0,0155	n. n.	< BG (0,0083)	< 0,0118				
PBEB	n. n.	n. n.	n. n.	< BG (0,0042)	n. n.	n. n.	n. n.				
РВТ	< 0,0241	< 0,0232	< 0,0231	0,144	< 0,0100	< 0,0101	< 0,0239				
р-ТВХ	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.				
DBDPE	< 0,706	< 0,364	< 0,357	2,06	< 0,457	2,64	< 0,689	2,35	2,35		
DP _{syn}	0,0174	< 0,0099	< 0,0101	0,0182	< 0,0107	< 0,0111	0,0142	0,0166	0,0174		
DP _{anti}	< 0,0220	0,0205	< 0,0201	0,0287	0,0137	0,0155	0,0287	0,0214	0,0205		
aCI10DP	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	< BG (0,0042)	n. n.				
aCl11DP	n. n.	n. n.	< BG (0,0042)	n. n.	n. n.	< BG (0,0042)	< BG (0,0042)				
∑ HBCD	< BG (0,25)	< BG (0,25)	< BG (0,25)	< BG (0,25)	< BG (0,25)	< BG (0,25)	< BG (0,25)				
BTBPE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.				

Tabelle 75: Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Muskulatur von Gämsen aus dem Einzugsgebiet Zugspitze(ng/g TS). (Quelle: LfU)

^{a)} Messwert < BG (Wert) - < Bestimmungsgrenze des Messverfahrens für den jeweiligen Analyten (ng/g TS);

^{b)} Messwert < Bestimmungsgrenze entspr. 2-facher Laborblindwert (ng/g TS);

^{c)} n. n. – nicht nachweisbar

				FSM-C	Gehalt (n	ng/g TS)					
Proben-Nr.: 18LfU-A245-	013	017	001	003	015	009	011	005	007	te	
Wassergehalt, %	64,9	74,1	72,5	73,2	71,0	68,4	53,4	61,1	66,0	elwe	lian
Fettgehalt, %	7,2	1,6	3,3	1,9	0,6	8,3	27,2	21,2	12	Mitt	Med
BDE 28	0,0039	< BG ^{a)} (0,0033)	< BG (0,0033)	n. a. ^{b)}	< BG (0,0033)	< BG (0,0033)	< BG (0,0033)	< BG (0,0033)	n. n. ^{c)}	0,0039	0,0039
BDE 47	0,0454	0,0195	0,0191	n. a.	0,0320	0,0296	0,0351	0,0289	0,0481	0,0322	0,0308
BDE 99	0,0144	0,0135	0,0076	n. a.	0,0175	0,0106	0,0104	0,0094	0,0169	0,0125	0,0120
BDE 100	0,0049	0,0034	< BG (0,0033)	n. a.	0,0048	< BG (0,0033)	0,0042	< BG (0,0033)	n. n.	0,0043	0,0045
BDE 153	0,0046	0,0037	< 0,0052 ^{d)}	n. a.	< BG (0,0033)	n. n.	0,0036	n. n.	n. n.	0,0040	0,0037
BDE 154	< BG (0,0033)	n. n.	n. n.	n. a.	< BG (0,0033)	n. n.	< BG (0,0033)	n. n.	n. n.		
BDE 183	< BG (0,0083)	< BG (0,0083)	0,0162	n. a.	< BG (0,0083)	n. n.	< BG (0,0083)	n. n.	n. n.	0,0162	0,0162
BDE 209	0,389	0,144	< 0,250	n. a.	0,394	0,288	0,141	0,497	0,611	0,352	0,389
∑ 8 PBDE	0,462	0,185	0,0429	n. a.	0,448	0,328	0,195	0,535	0,676	0,3589	0,3882
НВВ	0,0595	< BG (0,0083)	0,0086	n. a	0,0145	0,0143	0,0224	0,0330	n. n.	0,0254	0,0185
PBEB	n. n.	n. n.	n. n.	n. a	n. n.						
РВТ	0,182	0,0143	0,0178	n.a	0,0358	0,0405	0,0744	0,100	0,0383	0,0628	0,0394
р-ТВХ	n. n.	n. n.	n. n.	n. a.	n. n.						
DBDPE	0,771	0,178	< 0,528	n. a.	0,305	< 0,532	< BG (0,167)	< 0,503	0,479	0,433	0,392
DP _{syn}	0,0180	0,0175	0,0442	n.a	0,0712	0,0196	0,0146	0,0135	0,0474	0,0308	0,0188
DP _{anti}	0,0157	0,0129	0,0644	n.a	0,0849	0,0259	0,0175	0,0211	0,0617	0,0380	0,0235
aCI10DP	n. n.	n. n.	< BG (0,0042)	n. a	n. n.	n. n.	n. n.	< BG (0,0042)	< BG (0,0042)		
aCl11DP	n. n.	< 0,0063	n. n.	n. a	n. n.	n. n.	n. n.	< BG (0,0042)	n. n.		
∑ HBCD	< 25,4	< 22,2	< BG (0,25) <	: BG (0,25)	< 20,9	< BG (0,25)	< 25,2	< BG (0,25) <	: BG (0,25)		
BTBPE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		

Tabelle 76: Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Muskulatur von Gämsen aus der Region der Hohen Tauern (ng/g TS). (Quelle: LfU)

^{b)} n. a. nicht auswertbar;

^{c)} n. n. – nicht nachweisbar;

^{d)} Messwert < Bestimmungsgrenze entspr. 2-facher Laborblindwert (ng/g TS)

Proben-Nr.: 17L(J-WI-0027 014 015 011 008 013 016 017 018 009 010 012 Wassergehalt, % 72,2 71,6 69,9 74,6 72,2 71,4 70,9 73,0 72,4 72,9 70,3 ####################################	FSM-Gehalt (ng/g TS)													
Wassergehalt, % 72,2 71,6 69,9 74,6 72,2 71,4 70,9 73,0 72,4 72,9 70,3 $\frac{5}{20}$ $\frac{5}{20}$ $\frac{5}{20}$ $\frac{5}{20}$ $\frac{5}{20}$ $\frac{5}{20}$ $\frac{7}{2}$ 71,4 70,9 73,0 72,4 72,9 70,3 $\frac{5}{20}$ $\frac{5}{20}$ $\frac{5}{20}$ $\frac{5}{20}$ $\frac{7}{2}$ 71,4 70,9 73,0 72,4 72,9 70,3 $\frac{5}{20}$ $\frac{7}{2}$ <th>Proben-Nr.: 17LfU-WI-0027</th> <th>014</th> <th>015</th> <th>011</th> <th>008</th> <th>013</th> <th>016</th> <th>017</th> <th>018</th> <th>009</th> <th>010</th> <th>012</th> <th>ert</th> <th></th>	Proben-Nr.: 17LfU-WI-0027	014	015	011	008	013	016	017	018	009	010	012	ert	
Fettgehalt, %6,77,165,7666,15,866,38,2 $\underbrace{\underbrace{\underbrace{B}}$ \underbrace{B} BDE 28 $\begin{pmatrix} SBG \\ (0,0033) \\ $	Wassergehalt, %	72,2	71,6	69,9	74,6	72,2	71,4	70,9	73,0	72,4	72,9	70,3	elwo	lian
BDE 28 < BG ^(a) (0,0033) n. n. (0,0033) < BG (0,0033) < BG (0,0033) < BG (0,0033) < BG (0,0033) < BG (0,0033) < 0,0062	Fettgehalt, %	6,7	7,1	6	5,7	6	6	6,1	5,8	6	6,3	8,2	Mitt	Med
BDE 47 0,0427 0,0140 0,0113 0,0246 0,0180 0,0190 0,146 0,0547 0,0433 n. a. ^{c)} 0,0067 0,0386 0,0218 BDE 99 0,0433 <bg (0,0033) 0,0033 0,0067 0,0047 0,0040 0,616 0,0423 0,0308 n. n. BG (0,0033) 0,0033 0,0067 0,0047 0,0040 0,616 0,0423 0,0308 n. n. BG (0,0033) 0,0033 0,0047 0,0040 0,616 0,0423 0,0308 n. n. BG (0,0033) 0,0047 0,0047 n. n. n. n. 0,0137 n. n. n. n. 0,0037 (0,0033) (0,0033) (0,0033) (0,0033) 0,0497 0,0113 0,0096 n. n. n. n. 0,0105 0,0105 BDE 153 0,0137 n. n. n. n. n. n. 0,0033 n.0497 0,0113 0,0096 n. n. n. n. 0,0157 0,0105 BDE 154 0,0037 n. n.</bg 	BDE 28	< BG ^{a)} (0,0033)	n. n.	< BG (0,0033)	0,0062	n. n. ^{b)}	< BG (0,0033)	0,0062	0,0062					
BDE 990,0433 $\begin{pmatrix} < BG \\ (0,0033) \end{pmatrix}$ 0,00330,00670,00470,00400,6160,04230,0308n. n. $\begin{pmatrix} < BG \\ (0,0033) \end{pmatrix}$ 0,09390,0188BDE 1000,0047n. n. $\begin{pmatrix} < BG \\ (0,0033) \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} & 0,0170 \\ (0,0033) \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} & n. n. \\ n. n. \end{pmatrix}$ $n. n. \\ 0,0109 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} & 0,0167 \\ (0,0033) \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} & 0,0170 \\ (0,0033) \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} & 0,0162 \\ (0,0033) \end{pmatrix}$ $n. n. \\ n. n. \\ n. n. \\ 0,0113 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} & 0,0162 \\ (0,0033) \end{pmatrix}$ $n. n. \\ n. n. \\ 0,0157 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} & 0,0167 \\ (0,0033) \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} & 0,0187 \\ (0,0033) \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} & 0,0187 \\ (0,0033) \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} & 0,0187 \\ (0,0033) \end{pmatrix}$ $n. n. \\ n. n. \\ n. n. \\ 0,0054 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} & 0,0187 \\ (0,0033) \end{pmatrix}$ $n. n. \\ n. n. \\ 0,0054 \end{pmatrix}$ $(0,0153 \\ (0,0043) \end{pmatrix}$ BDE 1530,0037 n. n. \\ (0,0083) \\ n. n. \\ n. n. \\ n. n. \\ (0,0083) \\ n. n. \\ n. n. \\ (0,0083) \\ n. n. \\ n. n. \\ (0,0083) \\ n. n. \\ n. n. \\ n. n. \\ (0,0083) \\ n. n. \\ n. \\ n. \\ n. n. \\ n. n. \\ n	BDE 47	0,0427	0,0140	0,0113	0,0246	0,0180	0,0190	0,146	0,0547	0,0493	n. a. ^{c)}	0,0067	0,0386	0,0218
BDE 100 0,0047 n. n. <	BDE 99	0,0433	< BG (0,0033)	0,0033	0,0067	0,0047	0,0040	0,616	0,0423	0,0308	n. n.	< BG (0,0033)	0,0939	0,0188
BDE 153 0,0137 n. n. n. n. 0,0064 0,0037 < BG (0,0033) 0,0497 0,0113 0,0096 n. n. n. n. 0,0157 0,0157 0,0105 BDE 154 0,0037 n. n. n. n. N. n. n. n. 0,0083 0,0043 < BG (0,0033) n. n. n. n. 0,0054 0,0043 BDE 183 < 0,0187 d) n. n. < 0,0187	BDE 100	0,0047	n. n.	< BG (0,0033)	< BG (0,0033)	< BG (0,0033)	< BG (0,0033)	0,0257	0,0070	0,0062	n. a.	n. n.	0,0109	0,0066
BDE 154 0,0037 n. n. n. n. c BG (0,0033) n. n. n. n. 0,0083 0,0043 c BG (0,0033) n. a. n. n. 0,0054 0,0043 BDE 183 < 0,0187 (0) n. n. < 0,0187	BDE 153	0,0137	n. n.	n. n.	0,0064	0,0037	< BG (0,0033)	0,0497	0,0113	0,0096	n. n.	n. n.	0,0157	0,0105
BDE 183 < 0,0187 () n. n. < 0,0187	BDE 154	0,0037	n. n.	n. n.	< BG (0,0033)	n. n.	n. n.	0,0083	0,0043	< BG (0,0033)	n. a.	n. n.	0,0054	0,0043
BDE 209 n. n. n. n. 0,0607 < 0,0788	BDE 183	< 0,0187 _{d)}	n. n.	< 0,0187	< 0,0182	< 0,0187	0,0087	< BG (0,0083)	0,0090	< 0,0185	n. n.	< 0,0187	0,0088	0,0088
∑ 8 PBDE 0,108 0,014 0,0753 0,0377 0,0890 0,0317 0,846 0,129 0,102 2,860 0,0067 0,3908 0,0890 HBB n. n. n. n. n. n. 0,0097 0,0091 <bg (0,0083) n. n. n. n. <bg (0,0083)</bg </bg 	BDE 209	n. n.	n. n.	0,0607	< 0,0788	0,0627	< 0,830	< 0,830	< 0,830	< 0,0801	2,86	< 0,0587	0,9944	0,0627
HBB n. n. n. n. 0,0097 0,0091 < BG (0,0083) n. n. n. n. search (0,0083) search (0,0083) n. a. < BG (0,0083) PBEB n. n. n. n. n. n. n. n. n. n. n. n. search (0,0043) n. a. < BG (0,0083) PBEB n. n. PBT < 0,0100 < 0,0100 < 0,0100 < 0,0100 < 0,0100 < 0,0103 n. a. < 0,0100 p-TBX n. n. DBDPE < 0.820 < 0.461 < 0.820 < 0.580 < 0.580 < 0.469 n. a. < 0.820	∑ 8 PBDE	0,108	0,014	0,0753	0,0377	0,0890	0,0317	0,846	0,129	0,102	2,860	0,0067	0,3908	0,0890
PBEB n. n. n. n. n. n. n. n. n. n. n. n. search PBT <0,0100 <0,0060 <0,0101 <0,0100 <0,0060 0,0187 <0,0103 n. a. <0,0100 p-TBX n. n. DBDPE <0.820 <0.820 <0.461 <0.820 <0.580 <0.580 <0.469 n. a. <0.820	НВВ	n. n.	n. n.	0,0097	0,0091	< BG (0,0083)	n. n.	n. n.	< BG (0,0083)	< BG (0,0083)	n. a.	< BG (0,0083)		
PBT < 0,0100 < 0,0060 < 0,0100 < 0,0101 < 0,0100 < 0,0100	PBEB	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	< BG (0,004)	n. n.	n. a.	n. n.		
p-TBX n.	РВТ	< 0,0100	< 0,0060	< 0,0100	< 0,0101	< 0,0100	0,0100	< 0,0060	0,0187	< 0,0103	n. a.	< 0,0100		
DBDPE < 0.820 0.609 < 0.820 < 0.461 < 0.820 < 0.580 < 0.580 < 0.580 < 0.469 n.a. < 0.820	р-ТВХ	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. a.	n. n.		
	DBDPE	< 0,820	0,609	< 0,820	< 0,461	< 0,820	< 0,580	< 0,580	< 0,580	< 0,469	n. a.	< 0,820		
DP _{syn} 0,0093 n. n. 0,0080 < 0,0114	DP _{syn}	0,0093	n. n.	0,0080	< 0,0114	0,0063	0,0093	0,0080	0,0093	< 0,0120	n. a.	0,0070	0,0082	0,0080
DP _{anti} 0,0203 n. n. 0,0137 0,0172 0,0133 0,0193 0,0163 0,0177 0,0161 n. a. 0,0173 0,0168 0,0172	DP _{anti}	0,0203	n. n.	0,0137	0,0172	0,0133	0,0193	0,0163	0,0177	0,0161	n. a.	0,0173	0,0168	0,0172
aCl10DP n.	aCI10DP	n. n.	n. n.	n. n.	< BG (0,0042)	n. n.	n. a.	n. n.						
aCl11DP n. n. < BG	aCI11DP	n. n.	n. n.	< BG (0,0042)	< BG (0,0042)	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	< BG (0,0042)	n. a.	n. n.		
Σ HBCD < BG < BG < BG < BG < BG < CG < CG < CG	∑ HBCD	< BG (0,25)	< BG (0,25)	< BG (0,25)	< BG (0,25)	< BG (0,25)	< BG (0,25)	< BG (0,25)	< BG (0,25)	< BG (0,25)	n. n.	0,962		
BTBPE n.n. n.n. n.a. n.n. n.n. n.n. n.n. n.n	BTBPE	n. n.	n. n.	n. a.	n. n.	n. a.								

Tabelle 77: Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Leber von Gämsen aus dem Einzugsgebiet Zugspitze (ng/g TS). (Quelle: LfU)

^{b)} n. n. – nicht detektiert;

^{c)} n. a. nicht auswertbar;

^{d)} Messwert < Bestimmungsgrenze entspr. 2-facher Laborblindwert (ng/g TS)

FSM-Gehalt (ng/g TS)												
Proben-Nr.: 18LfU-A245-	014	018	002	004	016	010	012	006	008	te		
Wassergehalt, %	62,4	73,4	64,0	64,8	64,5	66,5	63,0	63,9	63,6	elve	lian	
Fettgehalt, %	7,1	6,3	6	6,1	4,8	7,7	8	7,4	7,4	Mitt	Med	
BDE 28	< BG ^{a)} (0,0033)	< BG (0,0033)	< BG (0,0033)	< BG (0,0033)	0,0171	n. n. ^{b)}	< BG (0,0033)	0,0036	< BG (0,0033)	0,0104	0,0104	
BDE 47	0,0248	0,0222	0,0281	0,0302	n. a. ^{c)}	0,0219	0,0225	0,0430	0,0333	0,0283	0,0265	
BDE 99	0,0080	0,0134	0,0129	0,0136	0,0781	0,0129	0,0076	0,0194	0,0177	0,0204	0,0134	
BDE 100	< BG (0,0033)	< BG (0,0033)	0,0039	0,0039	n. a.	n. n.	< BG (0,0033)	0,0049	0,0046	0,0043	0,0043	
BDE 153	< BG (0,0033)	0,0049	n. n.	< 0,0052 ^{d)}	0,0140	n. n.	< BG (0,0033)	0,0055	0,0058	0,0075	0,0056	
BDE 154	< BG (0,0033)	n. n.	n. n.	n. n.	0,0067	n. n.	< BG (0,0033)	n. n.	< BG (0,0033)	0,0067	0,0067	
BDE 183	< BG (0,0083)	< BG (0,0083)	0,0119	0,0127	0,0400	n. n.	< BG (0,0083)	< 0,0110	< 0,0099	0,0215	0,0127	
BDE 209	0,253	0,235	0,701	0,351	1,24	< 0,476	0,125	0,634	0,363	0,488	0,357	
∑ 8 PBDE	0,286	0,276	0,758	0,412	1,39	0,0348	0,155	0,710	0,425	0,494	0,412	
НВВ	< BG (0,0083)	0,0124	n. n.	0,0084	0,109	< BG (0,0083)	< BG (0,0083)	0,0346	0,0116	0,0353	0,0124	
PBEB	n. n.	< BG (0,0042)	n. n.	n. n.	< BG (0,0042)	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.			
РВТ	0,0239	0,0333	< 0,0135	0,0143	0,205	0,0172	0,0179	0,136	0,0307	0,0598	0,0273	
р-ТВХ	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n, d,	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.			
DBDPE	0,3347	0,278	0,900	< 0,519	0,588	< 0,502	0,227	0,610	0,521	0,494	0,521	
DP _{syn}	0,0276	0,0222	0,0735	0,0617	n, d,	0,0313	0,0225	0,0375	0,0371	0,0392	0,0342	
DP _{anti}	0,0586	0,0745	0,280	0,169	0,169	0,0389	0,0414	0,0871	0,0765	0,111	0,077	
aCI10DP	n. n.	< BG (0,0042)	< BG (0,0042)	< BG (0,0042)	n, d,	< BG (0,0042)	n. n.	< BG (0,0042)	n. n.			
aCI11DP	n. n.	< 0,0072	n. n.	< BG (0,0042)	n, d,	n. n.	n. n.	< BG (0,0042)	n. n.			
∑ HBCD	< 23,8	< 25,4	< BG (0,25)	0,302	< 24,6	< BG (0,25)	< 25,7	< BG (0,25)	< BG (0,25)			
ВТВРЕ	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n, d,	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.			

Tabelle 78: Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Leber von Gämsen aus der Region der Hohen Tauern (ng/g TS). (Quelle: LfU)

^{b)} n. n. – nicht nachweisbar;

^{c)} n. a. nicht auswertbar;

^{d)} Messwert < Bestimmungsgrenze entspr. 2-facher Laborblindwert (ng/g TS)

				FSM-G	ehalt (ng/g T	S)				
Proben-Nr.: 18LfU-A245-	019	021	023	027	025	020	022	024	028	026
Matrix			Muskulatu	ır				Leber		
Wassergehalt, %	65,4	52,2	57,6	61,5	61,4	72,0	64,2	68,1	60,2	67,0
Fettgehalt, %	14,6	26,7	22,2	17,0	15,6	7,4	5,4	5,8	8,2	10
BDE 28	0,0057	< BG ^{a)} (0,0033)	< BG (0,0033)	< BG (0,0033)	< BG (0,0033)	n. n. ^{b)}	< BG (0,0033)	< BG (0,0033)	< BG (0,0033)	< BG (0,0033)
BDE 47	0,0390	0,0271	0,0621	0,0256	0,0201	< 0,0486	< 0,0105	< 0,0156	< 0,0686	< 0,0158
BDE 99	0,0133	0,0085	0,0337	0,0084	0,0073	0,0114	0,0034	< BG (0,0033)	0,0200	0,0053
BDE 100	0,0038	< BG (0,0033)	0,0098	< BG (0,0033)	< BG (0,0033)	n. n.	n. n.	< BG (0,0033)	0,0071	< BG (0,0033)
BDE 153	0,0051	0,0035	0,0389	< BG (0,0033)	< BG (0,0033)	n. n.	n. n.	< BG (0,0033)	0,0071	< BG (0,0033)
BDE 154	n. n.	n. n.	0,0062	< BG (0,0033)	< BG (0,0033)	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
BDE 183	0,0089	0,0117	0,338	n. n.	< BG (0,0083)	n. n.	< BG (0,0083)	< BG (0,0083)	0,0157	< BG (0,0083)
BDE 209	1,41	0,266	2,22	0,528	< 0,157	< 2,17	0,109	3,25	< 0,771	0,335
∑ 8 PBDE	1,49	0,317	2,71	0,562	0,0274	0,0114	0,112	3,25	0,0500	0,340
НВВ	0,0149	0,0187	0,0222	0,0094	< BG (0,0083)	n. n.	< BG (0,0083)	n. n.	0,0400	0,0119
PBEB	0,0111	0,0082	0,0095	< BG (0,0042)	0,0047	n. n.	n. n.	n. n.	0,0114	< BG (0,0042)
РВТ	0,0454	0,0466	0,0598	0,0149	0,0169	0,0771	0,0195	0,0212	0,0871	0,0436
р-ТВХ	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
DBDPE	0,770	< BG (0,167)	0,443	< BG (0,167)	< BG (0,167)	0,566	n. n.	n. n.	0,662	0,201
DP _{syn}	0,0111	0,0082	0,251	< 0,0442	< 0,0397	0,0171	0,0105	< 0,0443	< 0,194	< 0,0449
DP _{anti}	0,0146	0,0160	0,320	< 0,115	< 0,103	0,0457	0,0310	< 0,115	< 0,506	< 0,117
aCI10DP	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	0,0143	n. n.
aCl11DP	< 0,0070	< 0,0064	0,0196	< BG (0,0042)	< BG (0,0042)	n. n.	< 0,0068	< BG (0,0042)	0,0514	< BG (0,0042)
∑ HBCD	< 24,6	< 22,6	< 25,4	< BG (0,25)	< BG (0,25)	824	< 24,0	< BG (0,25)	< 0,866	n. n.
BTBPE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

Tabelle 79: Gehalte halogenierter Flammschutzmittel in Muskulatur und Leber von Murmeltieren aus der Region der Hohen Tauern (ng/g TS). (Quelle: LfU)

^{b)} n. n. – nicht nachweisbar;

^{c)} Messwert < Bestimmungsgrenze entspr. 2-facher Laborblindwert (ng/g TS)

10.7 Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen

	Augsburg			Garmisch	n-Partenkir	chen	UFS	Zugspitz	e	SBO Hoher Sonnblick		
Verbindung	Mittel ng/L	Sta- Abw	Detektions- häufigkeit	Mittel ng/L	Sta- Abw	Detektions- häufigkeit	Mittel ng/L	Sta- Abw	Detektions- häufigkeit	Mittel ng/L	Sta- Abw	Detektions- häufigkeit
Per (PF	5,63	6,42	100%	1,31	0,70	92%	0,71	0,35	100%	2,19	2,35	100%
Perfluorpentansäure (PFPeA)	0,94	0,95	61%	0,25	0,00	17%	0,25	0,00	36%	0,30	0,11	36%
Perfluorbutansul- fonsäure (PFBS)	0,40	0,27	21%	0,25	0,00	17%	0,25	0,00	29%	0,25	0,00	7%
Per (PF	0,80	0,64	100%	0,41	0,27	92%	0,33	0,15	86%	0,53	0,47	93%
Per (PF	0,84	0,63	100%	0,62	0,42	92%	0,68	0,60	86%	0,78	0,64	93%
Perfluorhexansul- fonsäure (PFHxS)	0,25	0,00	32%	0,25	0,00	8%	0,25	0,00	14%	0,25	0,00	21%
Per (PF	0,50	0,44	100%	0,36	0,30	100%	0,30	0,17	100%	0,53	0,73	100%
Perfluornonansäure (PFNA)	0,41	0,23	93%	0,32	0,15	83%	0,37	0,22	57%	0,45	0,38	93%
PFOSA 78	0,00	0,00	0%	0,00	0,00	0%	0,00	0,00	0%	0,00	0,00	0%
PFOS	0,28	0,09	64%	1,20	0,70	17%	0,42	0,24	36%	0,38	0,29	36%
Perfluordecansäure (PFDA)	0,29	0,11	61%	0,25	0,00	42%	0,25	0,00	29%	0,38	0,29	79%
Perfluorundecan- säure (PFUdA)	0,25	0,00	36%	0,25	0,00	42%	0,25	0,00	21%	0,25	0,00	50%
Perfluordodecan- säure (PFDoA	0,25	0,00	7%	0,00	0,00	0%	0,25	0,00	7%	0,25	0,00	36%
4:2 Fluortelomersul- fonsäure	0,00	0,00	0%	0,00	0,00	0%	0,00	0,00	0%	0,00	0,00	0%
6:2 Fluortelomersul- fonsäure	0,78	1,48	86%	0,25	0,00	50%	0,44	0,33	43%	0,82	0,50	21%
8:2 Fluortelomersul- fonsäure	0,13	0,00	7%	0,00	0,00	0%	0,00	0,00	0%	0,64	0,61	43%
DONA 85	0,08	0,05	75%	0,25	0,00	80%	0,00	0,00	0%	0,00	0,00	0%
Summe PFAS	11,82	11,31	-	5,97	2,54	-	4,74	2,06	-	8,00	6,36	-

Tabelle 80: Konzentrationen (als nasse Deposition + gelöste trockene Deposition) und Detektionshäufigkeiten der untersuchten PFAS.(Quelle: LfU)



Abbildung 118: Mittlere Konzentrationen der untersuchten PFAS in der Gesamtdeposition (nasse + gelöste trockene Deposition).



Abbildung 119: Deposition (nass + trocken) von PFBA über den Jahresgang.



Abbildung 120: Deposition (nass + trocken) von PFPeA über den Jahresgang.







Abbildung 122: Deposition (nass + trocken) von PFHxA über den Jahresgang.





Abbildung 124: Deposition (nass + trocken) von PFHxS über den Jahresgang.





Abbildung 125: Deposition (nass + trocken) von PFOA über den Jahresgang.



Abbildung 126: Deposition (nass + trocken) von PFOS über den Jahresgang.



Abbildung 127: Deposition (nass + trocken) von PFNA über den Jahresgang.



Abbildung 128: Deposition (nass + trocken) von PFUdA über den Jahresgang.













	Gämser	-Lebern-E	Bayern	Gämsen-l	_ebern-Ös	sterreich	Murmeltiere-	Lebern-Ös	terreich
in µg/kg FG	Mittelwert	Stabw	Detektionshäu- figkeit	Mittelwert	Stabw	Detektionshäufig- keit	Mittelwert	Stabw	Detektionshäufig- keit
Perfluorbutansäure (PFBA)	1,27	0,71	64%	7,46	0,00	64%			
Perfluorpentansäure (PFPeA)			0%			0%			
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)			0%			0%			
Perfluorhexansäure (PFHxA)			0%	1,06	0,75	33%			
Perfluorheptansäure (PFHpA)			0%			0%			
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)			0%			0%			
Perfluoroctansäure (PFOA)			0%	0,25	0,00	11%			
Perfluornonansäure (PFNA)	0,63	0,41	91%	1,22	1,12	100%	1,06	0,24	100%
PFOSA			0%						
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	3,60	1,31	100%	4,37	2,11	100%			
Perfluordecansäure (PFDA)	1,72	0,18	55%	1,88	0,93	89%	0,71	0,16	40%
Perfluorundecansäure (PFUdA)	1,49	0,57	100%	1,95	1,01	100%	1,48	0,32	100%
Perfluordodecansäure (PFDoA	0,37	0,21	100%	0,59	0,31	100%	0,45	0,17	100%
4:2 Fluortelomersulfon- säure			0%			0%			
6:2 Fluortelomersulfon- säure			0%			0%			
8:2 Fluortelomersulfon- säure			0%			0%			
DONA			0%			0%			
PFAS-Summe	7,67	2,96	100%	10,82	5,63		3,27	0,83	

Tabelle 81: Konzentrationen der untersuchten PFAS in Lebern von Gämsen (Österreich und Bayern) und Murmeltieren (Österreich). (Quelle: LfU)

			Füchse Leb	ern		
in μg/kg FG	Mittelwert	Stabw	Detektionsh.	Mittelwert	Stabw	Detektionsh.
Perfluorbutansäure (PFBA)	3,08	0,00	17%			0%
Perfluorpentansäure (PFPeA)	2,91	0,00	17%			0%
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	2,65	0,00	17%	0,59	0,00	17%
Perfluorhexansäure (PFHxA)	2,99	0,00	17%	1,22	0,23	50%
Perfluorheptansäure (PFHpA)	2,84	0,00	17%			0%
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	1,14	1,26	50%			0%
Perfluoroctansäure (PFOA)	1,18	1,35	100%			0%
Perfluornonansäure (PFNA)	0,76	1,15	100%	8,95	3,08	100%
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	2,40	1,52	100%	62,62	12,24	100%
Perfluordecansäure (PFDA)	0,84	1,17	83%	6,66	2,85	100%
Perfluorundecansäure (PFUdA)	0,82	1,13	83%	4,66	1,91	100%
Perfluordodecansäure (PFDoA	0,79	1,08	83%	2,09	1,02	100%
4:2 Fluortelomersulfonsäure	3,53	0,00	17%			0%
6:2 Fluortelomersulfonsäure	3,59	0,00	17%			0%
8:2 Fluortelomersulfonsäure	3,68	0,00	17%			0%
DONA	2,58	0,00	17%			0%
PFAS-Summe	11,59	18,51	100%	85,70	20,82	100%

Tabelle 82: Konzentrationen der untersuchten PFAS in Muskeln und Lebern von Füchsen aus Bayern. (Quelle: LfU)

10.8 Quecksilber



Abbildung 132: Zeitreihe der monatlich bestimmten Quecksilberdeposition an den vier untersuchten Standorten.

		Gewicht	Länge	Alter			Eingeweide-	
Gewässer	Fischart	[8]	[cm]	Ξ	Geschlecht	Mageninhalt	fett	Be m e rkunge n
Loisach bei Farchant	Bachforelle	413	31	4	weiblich	Zoobenthos	viel	
Loisach bei Farchant	Bachforelle	523	32	4	männlich	Zoobenthos	mittel	
Loisach bei Farchant	Bachforelle	609	37	4	männlich	Zoobenthos Mollusken	mittel	
Loisach bei Farchant	Regenbogenforelle	206	27	2	weiblich	Zoobenthos		
Loisach bei Farchant	Regenbogenforelle	242	28	3	weiblich	Zoobenthos		
Loisach bei Farchant	Regenbogenforelle	237	29	3	weiblich	Zoobenthos	wenig	
								vermutl. aus Fischzucht, weil zu schnell
Loisach bei Farchant	Regenbogenforelle	380	31		weiblich	Zoobenthos	mittel	gewachsen
Eibsee	Seesaibling	225	32	3	männlich	Zoobenthos Crustaceen		Plankton gefressen
Eibsee	Seeforelle	584	38	3	weiblich	Fisch		
Eibsee	Seeforelle	456	35	3	weiblich	Mollusken	wenig	
Eibsee	Seeforelle	881	46	4	männlich	Zoobenthos Fisch		
								abgemagert; Ektoparasiten Gyrodactylus; keine
								virale Ursache für schlechten
								Gesundgheitszustand erkennbar, keine
								Organauffälligkeiten, gut gefüllter Magen;
								Geschlecht nicht zu bestimmen, obwohl Fisch
Partnach vor Klamm	Bachforelle	117	28	2	ohne Angabe	Zoobenthos		adult
Partnach vor Klamm	Bachforelle	118	23	3	weiblich	Zoobenthos	wenig	
Partnach vor Klamm	Bachforelle	134	24	3	weiblich	Zoobenthos	wenig	Nematoden im Magen
Partnach vor Klamm	Bachforelle	179	26	3	männlich	Zoobenthos	mittel	Nematoden im Magen
Partnach vor Klamm	Bachforelle	187	27	3	männlich	Zoobenthos		
Loisach bei Grainau	Bachforelle	265	28	3	männlich	Zoobenthos	wenig	
Loisach bei Grainau	Bachforelle	375	32	4	männlich	Fisch	wenig	
Loisach bei Grainau	Bachforelle	351	31	3	weiblich	Zoobenthos	wenig	
Seebensee (Tirol)	Seesaibling (Schwarzreiter)	30	16	3	männlich			Magen futterleer
Seebensee (Tirol)	Seesaibling (Schwarzreiter)	32	16	2	männlich	Crustaceen		Nahrung: Blattfußkrebse
Seebensee (Tirol)	Seesaibling (Schwarzreiter)	36	17	2	männlich			Magen futterleer
Seebensee (Tirol)	Seesaibling	87	25	4	weiblich	Zoobenthos		
Seebensee (Tirol)	Seesaibling	90	22	3	männlich	Zoobenthos	wenig	
Seebensee (Tirol)	Seesaibling	114	22	3	männlich	Zoobenthos		Bandwürmer im Magen
Seebensee (Tirol)	Seesaibling	130	25	3	weiblich	Zoobenthos		

Tabelle 83: Kenndaten zu den in 2016 im Rahmen von PureAlps gewonnenen Fischen. (Quelle: LfU)

PureAlps – Anhang



Abbildung 133: Vergleich der Längen und Gewichte der in PureAlps 2016 gefangenen Fische.

Tabelle 84:	Quecksilber-Isotopenverhältnisse mit Bezug zur Masse des Hg ¹⁹⁸ in den Fischen aus den untersuchten
	Gewässern. (Quelle: Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), LfU)

Art	Bachforelle	Regenbo- genforelle	Seesaibling	Seeforelle	Bachforelle	Bachforelle	Seesaibling
Standort	Farchant (Loisach Unterlauf)	Farchant (Loisach Unterlauf)	Eibsee	Eibsee	Partnach	Loisach Oberlauf (Grainau)	Seebensee
Abkürzung	F BF	F RF	E SS	E SF	P BF	L BF	S SS
Probennummer	3341-007-01	3341-016-01	3341-017-01	3341-019-01	3341-026-01	3341-037-01	3341-044-01
R(196Hg/198Hg)	0,015535	0,016047	0,01607	0,015676	0,01621	0,01561	0,0154951
R(199Hg/198Hg)	1,688977	1,687758	1,69227	1,69289	1,68765	1,68821	1,690101
R(200Hg/198Hg)	2,30398	2,30284	2,30325	2,30397	2,3025	2,30259	2,30322
R(201Hg/198Hg)	1,312779	1,311547	1,31496	1,31502	1,31129	1,31147	1,312982
R(202Hg/198Hg)	2,95945	2,95722	2,9579	2,9594	2,95648	2,9564	2,95744
R(204Hg/198Hg)	0,679449	0,67871	0,67888	0,67929	0,67849	0,67843	0,678655

Art	Bachforelle	Regenbogenfo- relle	Seesaib- ling	Seefo- relle	Bachfo- relle	Bachforelle	Seesaibling		
Standort	Farchant (Loisach Unterlauf)	Farchant (Loisach Unter- lauf)	Eibsee	Eibsee	Partnach	Loisach Oberlauf (Grainau)	Seebensee	Mittelwert Seen	Mittelwert Bäche
Abkürzung	F BF	F RF	E SS	E SF	P BF	L BF	S SS		
δ^{199} Hg	1,05	0,33	3,58	3,39	0,30	0,59	1,71	2,90	0,57
δ^{200} Hg	-0,31	-0,80	-0,35	-0,29	-0,91	-0,90	-0,63	-0,42	-0,73
δ^{201} Hg	0,53	-0,41	2,26	2,23	-0,57	-0,46	0,68	1,72	-0,23
$\delta^{\rm 202} Hg$	-0,66	-1,42	-0,82	-0,69	-1,63	-1,69	-1,34	-0,95	-1,35
$\delta^{\rm 204} Hg$	-0,99	-2,08	-1,36	-1,21	-2,39	-2,47	-2,15	-1,57	-1,98
$\Delta^{199} { m Hg}$	1,21	0,68	3,77	3,54	0,71	1,02	2,05	3,12	0,91
$\Delta^{\rm 200} {\rm Hg}$	0,03	-0,09	0,05	0,04	-0,09	-0,05	0,04	0,04	-0,05
$\Delta^{201} { m Hg}$	1,02	0,65	2,87	2,75	0,66	0,81	1,69	2,43	0,78
$\Delta^{204} { m Hg}$	0,00	0,04	-0,11	-0,19	0,06	0,06	-0,15	-0,15	0,04

 Tabelle 85: Delta-Notation der Isotopensignaturen der untersuchten Fische.

 (Quelle: Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), LfU)



Abbildung 134: Korrelation von Hg-Gehalt und d15N Isotopensignatur bei allen untersuchten Biotaproben aus dem aquatischen Bereich.



Abbildung 135: Korrelation von Hg-Gehalt und d15N Isotopensignatur bei allen untersuchten Biotaproben aus dem terrestrischen Bereich.

10.9 Pflanzenschutzmittel (PSM)

Wirkung	Stoff	BG (ng/L)
	2,4-Dichlorphenoxyessigsaeure	10
Insektizid/Neonic	Acetamiprid	5
	Acifluorfen	5
	Aclonifen	10
	Amidosulfuron	5
	Atrazin	2
Fungizid	Azoxystrobin	1
	Azoxystrobin_1	2
	Bentazon	2
	Boscalid	5
	Carbetamid	5
	Chloridazon	5
	Chlortoluron	1
	Chlortoluron_1	5
	Clomazone	2
Insektizid/Neonic	Clothianidin	10
	Cyflufenamid	2
	Cyproconazol	2
	Cyprodinil	1
	DEET	2
	Dichlorprop-P	5

Tabelle 86: Untersuchte PSM, Wirkungsweise (für die detektierten PSM) und Bestimmungsgrenzen. (Quelle: LfU)

Wirkung	Stoff	BG (ng/L)
	Difenoconazol	2
	Diflubenzuron	2
	Diflufenican	2
	Diflufenican_1	5
	Dimefuron	1
	Dimethachlor	1
	Dimethenamid_1	10
	Dimethenamid_3	10
	Dimethenamid-P	1
	Dimethoat	5
Fungizid	Dimethomorph	1
	Dimoxystrobin	2
	Dinoterb	5
	Diuron	2
Fungizid	Epoxiconazol	0,5
	Fenhexamid	5
	Fenoxaprop-P	2
	Fenpropidin	1
	Fenpropimorph	2
	Flazasulfuron	2
	Fluazifop-P	2
	Fluazinam	5
Vorauflaufherbizid	Flufenacet	2
	Fluopicolide	2
	Fluoxastrobin	1
	Fluquinconazol	5
	Flurtamone	1
	Flusilazol	1
	Flutolanil	2
	Fluxapyroxad	2
	Foramsulfuron	2
	Haloxyfop-P	2
	Hexazinon	2
Insekten Repellent	Icaridin	2
	Imazamox	2
Insektizid/Neonic	Imidacloprid	10
	Indoxacarb	2
	lodosulfuron	2
	Iprovalicarb	1
	Isoproturon	1
	Isoproturon_1	1
Fungizid	Isopyrazam	0,20

Wirkung	Stoff	BG (ng/L)
	lsopyrazam_1	1
	Kresoxim-methyl	2
	Lenacil	5
	Mandipropamid	1
	MCPA	5
	Mecoprop-P	5
	Mesosulfuron	2
	Metalaxyl	0,50
	Metalaxyl_1	2
	Metamitron	5
	Metazachlor	1
	Metconazol	1
	Methiocarb	5
	Methiocarb_1	5
	Methoxyfenozid	1
Herbizid	Metolachlor, S-	0,50
	Metolachlor_1	2
	Metolachlor_2	10
	Metribuzin	1
	Metsulfuron-methyl	1
	Monolinuron	2
	Myclobutanil	0,50
	Nicosulfuron	1
	Oxadiazon	10
	Penconazol	1
	Pendimethalin	2
	Pendimethalin_1	2
Herbizid	Pethoxamid	1
	Picoxystrobin	1
	Pirimicarb	2
	Prochloraz	1
	Propamocarb	10
	Propiconazol	0,50
	Propiconazol_1	5
	Propiconazol_1b	5
	Propoxycarbazone	5
	Propyzamid	2
Vorauflaufherbizid	Prosulfocarb	1
	Prosulfuron	1
Fungizid	Prothioconazol_1	1
	Pyraclostrobin	1
	Pyrimethanil	1

Wirkung	Stoff	BG (ng/L)
	Pyroxsulam	1
	Quinoxyfen	1
	Simazin	1
Fungizid	Spiroxamine	2
	Sulcotrion	10
Fungizid	Tebuconazol	1
	Terbumeton	1
Vorauflaufherbizid	Terbuthylazin	0,50
Metabolit von Terbutylazin	Terbuthylazin-2-hydroxy	1
Metabolit von Terbutylazin	Terbuthylazin-desethyl	2
Herbizid	Terbutryn	1
	Tetraconazol	1
Insektizid/Neonic	Thiacloprid	1
	Thiacloprid_2	5
Insektizid/Neonic	Thiamethoxam	2
	Thifensulfuron-methyl	2
	Triadimenol	2
	Tribenuron-methyl	2
Fungizid	Trifloxystrobin	0,20
	Triflusulfuron-methyl	2
	Triticonazol	2
	Tritosulfuron	1

UMWELT & GESELLSCHAFT UMWELT & GESELLSCHAFT

Umweltbundesamt GmbH

Spittelauer Lände 5 1090 Wien/Österreich

Tel.: +43-(0)1-313 04 Fax: +43-(0)1-313 04/5400

office@umweltbundesamt.at www.umweltbundesamt.at

Im Projekt PureAlps wurde erforscht, ob persistente organische Schadstoffe (POP), Quecksilber und weitere ausgewählte Schadstoffe im alpinen Raum nachweisbar sind. In Kooperation zwischen Bayerischem Landesamt für Umwelt und österreichischem Umweltbundesamt konnten erstmals Daten zur Bioakkumulation von Schadstoffen in Ökosystemen der Alpen erhoben werden. Die Messreihen zu Luft- und Depositionsproben an der Zugspitze und am Hohen Sonnblick wurden fortgesetzt.

PureAlps zeigt, dass langlebige Schadstoffe in den Alpenraum eingetragen werden und zu Belastungen in terrestrischen und aquatischen Ökosystemen führen können.

Internationale Regelungen hinsichtlich problematischer Chemikalien haben daher eine hohe Bedeutung für den Schutz der Alpen.

