



# Monitoring von Schadstoffen in den Alpen





#### **IMPRESSUM**

#### Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU) www.lfu.bayern.de

Umweltbundesamt Österreich www.umweltbundesamt.at

#### Text und inhaltliche Bearbeitung:

Korbinian P. Freier, Manfred Kirchner, Monika Denner, Gabriela Ratz, Peter Weiss, Wolfgang Körner, Wolfgang Moche

#### Layout:

Bayerisches Landesamt für Umwelt, Referat 13

#### Bildnachweis:

siehe Seite 36

#### Titelbild:

Dr. Ludwig Ries, Umweltbundesamt Deutschland

#### Druck:

Erhardi Druck GmbH, 93055 Regensburg

Gedruckt auf 100 % Recyclingpapier

#### Auflage:

2.000

#### Stand:

2019

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

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

#### INHALT

Vorwort	3
Zusammenfassung	4
FRÜHWARNSYSTEM FÜR DIE ALPEN	6
Warum werden Schadstoffe gerade in den Alpen untersucht?	8
Detektion im Spurenbereich	9
Vorsorgender Schutz von Mensch und Umwelt	11
KÄLTEFALLE FÜR LUFTSCHADSTOFFE	12
Woher stammen die Schadstoffe?	14
Unterschiede: Jahreszeitlich, regional und nach Höhenlage	18
GELÖSTE UND UNGELÖSTE FRAGEN	20
Wirkungsvolle internationale Abkommen	22
Problemfälle trotz internationaler Abkommen	24
Unklare Trends erfordern tiefergehendes Verständnis	26
Zunehmende Konzentrationen von bisher nicht regulierten Stoffen	28
FÜR EINE SICHERE ZUKUNFT	30
Das Unsichtbare sichtbar machen	32
Offene Fragen	33
Anhang	34

#### **VORWORT**

Liebe Leserinnen und Leser.

Chemikalien sind ein ständiger Begleiter unserer hoch entwickelten Lebensweise. Sie ermöglichen Fortschritt und dienen unserem Wohlstand. Gleichwohl haben einige Chemikalien das Potenzial, selbst in geringsten Mengen Umwelt und Mensch zu schädigen. Deshalb sind das Bayerische Landesamt für Umwelt und das österreichische Umweltbundesamt seit 2005 einigen dieser Schadstoffen im Alpenraum auf der Spur.

15 Jahre erfolgreiches Umweltmonitoring von Schadstoffen sind für uns der Anlass, wesentliche Erkenntnisse zu dokumentieren: Wie hoch ist die Belastung der Alpen mit schwer abbaubaren Schadstoffen, wie hat sich die Belastung im Lauf der Jahre entwickelt, welche Maßnahmen zur Minimierung des Risikos waren erfolgreich und welche sind künftig notwendig, um weiterhin den Schutz der Alpen als sensibles Ökosystem zu gewährleisten?

Daten aus Umweltmonitoringprojekten sind ein wichtiger Beitrag für die Regulierung der

Einträge dieser Schadstoffe. Damit können Erkenntnisse über deren Verbreitung gewonnen, problematische Entwicklungen erkannt und regulatorische Maßnahmen zur Risikominimierung eingeleitet werden. Sie sind eine wichtige Grundlage für die Weiterentwicklung chemikalienrechtlicher Regelwerke wie REACH und das internationale Stockholmer Übereinkommen. Erst durch internationale Maßnahmen zur Beendigung und Einschränkung der Produktion, Verwendung und Freisetzung von persistenten organischen Schadstoffen können deren Risiken wirkungsvoll bewältigt werden. Für das Monitoring werden wir uns in der Zukunft auf Ersatzstoffe von bereits verbotenen Schadstoffen fokussieren. Diese können - obwohl als Lösung entwickelt - ebenfalls Risiken für Mensch und Umwelt darstellen. Unser gemeinsames Ziel ist es. diese Risiken durch nationale und internationale Maßnahmen zu reduzieren.



Claus Kumutat Präsident des Bayerischen Landesamtes für Umwelt Monika Mörth, MAS | Mag. Georg Rebernig Geschäftsführer Umweltbundesamt

Geschättsführer Umweltbundesamt Österreich

#### ZUSAMMENFASSUNG

Im Jahr 2005 startete mit dem Projekt MONARPOP¹ ein Monitoring von schwer abbaubaren organischen Schadstoffen im Alpenraum, das bis heute andauert. Seit 2016 werden die Messreihen durch zwei gleichnamige PureAlps-Projekte in Österreich und Bayern fortgeführt. Untersucht werden Schadstoffe wie polychlorierte Dioxine, polychlorierte Biphenyle, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Organochlorpestizide, halogenierte Flammschutzmittel, Quecksilber und weitere neuartige organische Fluor- und Chlorchemikalien.

Die Ergebnisse aus dem über 15 Jahre andauernden Monitoring zeigen, dass gerade die Hochlagen der Alpen durch Kondensationseffekte dem Eintrag von schwer abbaubaren organischen Schadstoffen ausgesetzt sind: Obwohl die Schadstoffkonzentrationen in der Luft um ein Vielfaches niedriger sind als in urbanen Regionen, bewegen sich die Einträge oft in ähnlichen Größenordnungen. Das heißt, auch entlegene alpine Gebiete sind nicht mehr frei von Umweltrisiken durch Chemikalien.

Nach den bisherigen Erkenntnissen sind die Gehalte von Böden und Fichtennadeln in den Bergwäldern der Zentralalpen im Vergleich mit Belastungsgebieten in Mitteleuropa meist als gering zu bewerten. Allerdings treten am Nord- und Südalpenrand etwas höhere Konzentrationen auf. Bestimmte Schadstoffe mit deutlichen regionalen Quellen wie Lindan aus Holzbaustoffen oder polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) aus der Verbrennung von Holz, kommen gerade im zentralalpinen Raum verstärkt vor.

Aufgrund von Regulierungen durch die Europäische Union (REACH<sup>2</sup>) oder durch das Stockholmer Übereinkommen<sup>3</sup> zeigen einige Schadstoffe einen Rückgang in den Luftkonzentrationen in den Alpen. Dazu zählen die mittlerweile zum Großteil verbotenen Organochlorpestizide. Dagegen wurden seit 2005 bei Dioxinen bisher nur schwache und bei polychlorierten Biphenylen keine abnehmenden Konzentrationen festgestellt. Die Gründe sind noch unklar und sollen im Rahmen der PureAlps-Projekte vertieft untersucht werden. Signifikante Zunahmen in der Luft zeigt Octachlorstyrol - eine Substanz, die bei der Produktion chlorierter Lösungsmittel und als unbeabsichtigtes Nebenprodukt bei der Verbrennung von chlorierten Kohlenwasserstoffen entsteht. Auch das in großen Tonnagen verwendete Flammschutzmittel Decabromdiphenylethan (DBDPE) überstieg erstmals 2012 die Detektions-Limits der Messgeräte und zeigt seitdem die höchsten Konzentrationen der gemessenen Flammschutzmittel. Ziel der PureAlps-Projekte ist es, diese Entwicklungen weiter aufmerksam zu beobachten und die Ergebnisse in die Vorbereitung internationaler Maßnahmen einzubringen.

MONARPOP: Monitoring Network in the Alpine Region for Persistent and other Organic Pollutants, www.monarpop.at, 04.06.2019

REACH: EU-Chemikalienverordnung (engl. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals), in Kraft seit 2007, dient der Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien für die gesamte Europäische Union.

3 Internationales Stockholmer Übereinkommen (engl. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants): völkerrechtlich bindende Verbots- und Beschränkungsmaßnahmen zum Schutz vor schwer abbaubaren organischen Schadstoffen. In Kraft seit 2004 und seitdem wiederholt Aufnahme neuer, als schwer abbaubar erkannter Schadstoffe.



## Frühwarnsystem für die Alpen



Oben: Die Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (UFS) auf 2650 Metern an der Zugspitze in Bayern

Rechts: Das Sonnblick Observatorium (SBO) am Hohen Sonnblick auf 3106 Metern in den Hohen Tauern in Österreich

Am Sonnblick Observatorium und an der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus werden seit 15 Jahren die Einträge von schwer abbaubaren organischen Schadstoffen in den Alpenraum bestimmt.

Das Monitoring begann 2005 im Rahmen des von der Europäischen Union geförderten Projekts MONARPOP, an dem neben Österreich und Deutschland auch Italien, Slowenien und die Schweiz beteiligt waren. Seitdem setzen Österreich und Bayern gemeinsam die Messungen fort, aktuell in den Projekten PureAlps. Sie schaffen damit die umfassendsten Datenreihen zu schwer abbaubaren Schadstoffen im gesamten Alpenraum.





### WARUM WERDEN SCHADSTOFFE GERADE IN DEN ALPEN UNTERSUCHT?

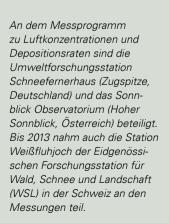


Aus dem Weltraum betrachtet fallen sofort die Alpen ins Auge: Eisbedeckte Gipfel erstrecken sich von der Côte d'Azur bis zum Donaubecken.

In unserer industrialisierten Welt ist die Unberührtheit der Alpen und ihrer sensiblen Ökosysteme nicht mehr ohne Weiteres gewährleistet. Luftströmungen tragen schwer abbaubare Schadstoffe (engl. persistent organic pollutants, POP) in den Alpenraum, die aus Quellen auf dem gesamten Erdball stammen. Noch dazu liegen die Alpen im Herzen Europas, einer der am stärksten industrialisierten und landwirtschaftlich genutzten Regionen der Erde. Bedingt durch die kühleren Temperaturen reichern sich durch Kondensationseffekte Schadstoffe in den Alpen an. Zusätzlich wirken die Alpen als meteorologische Barriere: Durch den Stau von Luftmassen kommt es zu den größten. Niederschlagsmengen in ganz Europa, wodurch auch Schadstoffe aus der Luft ausgewaschen werden

Speziell für die Alpen ist das frühzeitige Erkennen problematischer Stoffeinträge wichtig, da hier einzigartige Ökosysteme mit einer großen Artenvielfalt vorkommen. Zudem werden in den Alpen Futter- und Lebensmittel in hoher Qualität produziert und ein erheblicher Teil der überregionalen Wasserversorgung in Bayern, Österreich, Norditalien, Slowenien, Südfrankreich und in der Schweiz ist auf eine hohe Umweltqualität in den Alpen angewiesen.

Ziel des Monitorings an den Stationen in Österreich und in Bayern ist es, die Belastung durch Chemikalien möglichst sorgfältig zu kontrollieren. Dadurch soll langfristig zu einer nachhaltigen Wirtschaftsweise beigetragen werden, die negative Auswirkungen auf die Menschen und die Umwelt soweit wie möglich vermeidet.





#### DETEKTION IM SPURENBEREICH

Besonders kritisch für Mensch und Umwelt sind Stoffe, die drei Eigenschaften in sich vereinen: Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität, abgekürzt: PBT<sup>4</sup>

In die Umwelt gelangen PBT-Stoffe beabsichtigt wie zum Beispiel als Wirkstoffe beim Einsatz von Pestiziden oder unbeabsichtigt, etwa als Nebenprodukte bei Verbrennungsprozessen. Von allen weltweit hergestellten Chemikalien haben mehr als 2.000 Stoffe das Potenzial für PBT-Eigenschaften. was mehreren Millionen Tonnen pro Jahr an produzierten Mengen entspricht.[12] Der größte Teil dieser Chemikalien verbleibt am Ort ihres Einsatzes, nur wenige gelangen in die Atmosphäre. Jedoch führt bereits das Entweichen geringster Mengen in die Umgebungsluft zu einer global messbaren Kontamination. Schadstoffe aus Verbrennungsprozessen, wie beispielsweise polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und polychlorierte Dibenzofurane (PCDD/F, "Dioxine") oder polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). entweichen direkt in die Atmosphäre.

Die Verbreitung der Schadstoffe erfolgt über Luftströmungen und den Wasserkreislauf. Dabei lassen sich in der Nähe der Emissionsquellen höhere Konzentrationen messen. Aufgrund ihrer Langlebigkeit und des atmosphärischen Ferntransports erreichen die Schadstoffe jedoch auch entlegenste Gebiete. Dort können sie sich durch verstärkte Kondensation besonders in kühlen Regionen ansammeln (cold trapping). Daher werden PBT-Stoffe selbst in Gebieten festgestellt, in denen sie nie produziert oder eingesetzt worden sind wie in der Arktis, Antarktis oder in Gebirgen wie den Alpen.

- Persistenz: Der Stoff ist in der Umwelt persistent, also langlebig und schwer abbaubar. Weder chemisch-physikalische noch biologische Prozesse in Wasser, Boden oder Luft sind in der Lage, den Stoff in nennenswertem Umfang abzubauen. Der Abbau ist in kalten Klimazonen besonders erschwert.
- Bioakkumulation: Der Stoff ist bioakkumulativ. Er konzentriert sich bevorzugt im Gewebe von lebenden Organismen. Ursachen dafür sind im Regelfall die Fettlöslichkeit der Stoffe und die fehlende Möglichkeit zur Ausscheidung. Bioakkumulative Stoffe reichern sich über die Nahrungsketten stark an, was auch dazu führt, dass die Schadstoffe in besonders sensiblen Medien, etwa der Muttermilch, in höheren Konzentrationen auftreten.
- Toxizität: Der Stoff ist toxisch, also giftig für Lebewesen. Die Giftigkeit der Stoffe hängt überwiegend von ihrer Konzentration und der Dauer ihrer Einwirkung ab; bei krebserregenden (kanzerogen) oder erbgutschädigenden Stoffen wird davon ausgegangen, dass die Wirkung keinem Schwellenwert unterliegt.

Für die meisten Chemikalien gilt überwiegend der Grundsatz, dass eine schädliche Wirkung erst ab einer bestimmten Konzentration einsetzt. Wenn sich ein Schadstoff jedoch nicht abbaut und zudem über die Nahrungskette anreichert, ist es oft nur eine Frage der Zeit, bis problematische Konzentrationen in Organismen erreicht werden. Um dieses Risiko im Blick zu haben, müssen, als Vorsorgemaßnahme, die Schadstoffe im Rahmen einer Vorsorge bereits beim Eintrag über die Luft erfasst werden. Dabei geht es um Luftkonzentrationen bis in den Bereich von Femtogramm pro Kubikmeter Luft, was bedeutet, ein einziges Molekül unter einer Trillion oder 10<sup>18</sup> anderen zu finden.

Das internationale Stockholmer
Übereinkommen bezieht sich auf
persistente organische Schadstoffe,
engl. persistent organic pollutant
(POP); im Sinne der Verständlichkeit
wird in diesem Bericht der aus
REACH stammende Begriff der PBTStoffe verwendet, der auch das anorganische Quecksilber mit einschließt,
das in den PureAlps-Projekten mit
untersucht wird.

Depositionssammler an der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus an der Zugspitze: Die zu untersuchenden Schadstoffe binden sich an die eingesetzten Adsorber-Kartuschen. Über diese Kartuschen wird dann über mehrere Monate Niederschlagswasser geleitet. Zur Bestimmung von Luftkonzentrationen wird aktiv Luft über die Kartuschen gesogen. Die Analyse der Stoffkonzentrationen erfolgt anschließend in akkreditierten Ultraspuren-Laboratorien (LfU, Umweltbundesamt).



Unten: Chemikalien, die im Rahmen des Monitorings gemessen werden

Substanzgruppe	Beispiele	ursprüngliche Quellen
Organochlorpestizide (OCP)	DDT und Umwandlungsprodukte Lindan Hexachlorbenzol Endosulfan	Insektizid Insektizid und Holzschutzmittel Fungizid und Verbrennungsprozesse Insektizid
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	Benzo[ <i>a</i> ]pyren Phenanthren	Verbrennungsprozesse
Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F)	2,3,7,8-TCDD (Seveso-Dioxin)	Verbrennungsprozesse und Nebenprodukt chemischer Synthesen
Polychlorierte Biphenyle (PCB)	PCB 126 (dioxinähnliches PCB) Indikator-PCB: PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180	Weichmacher, Flammschutzmittel, Isolieröl, Verbrennungsprozesse
Halogenierte Flammschutzmittel*	Polybromierte Diphenylether (PBDE), z. B. DecaBDE Hexabromcyclododecan (HBCD) Decabromdiphenylethan (DBDPE)	Flammschutz in Kunststoffen und Textilien Flammschutz in Gebäude-Dämmplatten Ersatzstoff für DecaBDE
Perfluorierte Tenside und Fluortelomer-Alkohole*	Perfluoroktansäure (PFOA)	Wasserabweisende Beschichtungen
Quecksilber*		Kleingewerbliche Goldgewinnung, Chloralkali- Elektrolyse, Verbrennung von Stein- und Braunkohle

<sup>\*</sup>Die mit Stern markierten Stoffe wurden seit Beginn des Monitorings nicht durchgehend gemessen oder sind nur Teil von Schwerpunktprojekten wie POPAlp, EMPOP und PureAlps.

#### VORSORGENDER SCHUTZ VON MENSCH UND UMWELT

Besonderes Augenmerk liegt auf der Vorsorge gegenüber Risiken durch irreversible Schadstoffeinträge. Daher werden auch Substanzen untersucht, die als neuartige Schadstoffe gelten, sogenannte *emerging pollutants*. Diese werden erst seit kurzem in der Umwelt beobachtet und sind noch nicht oder nur teilweise reguliert. Das vorliegende Monitoring soll helfen, das Risiko dieser neuartigen Chemikalien beherrschbarer zu machen.

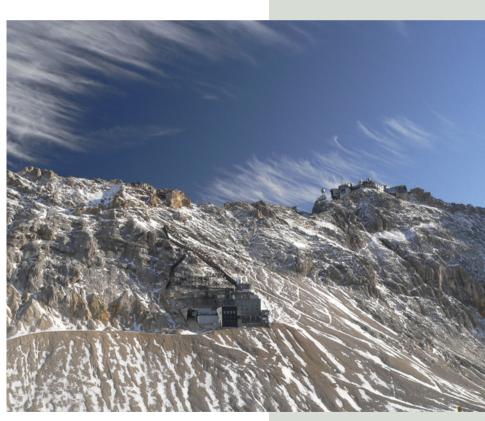
Besorgniserregende Schadstoffe, die global verbreitet sind, müssen auf europäischer oder internationaler Ebene reguliert werden, da kleinräumige Ansätze kaum Effekte erzielen. Hierzu liefern die Messungen an den alpinen Stationen eine wichtige Datengrundlage, beispielsweise für die EU-Verordnung REACH zur Registrierung, Evaluierung und Zulassung von Chemikalien. Auch für die Europäische Wasserrahmenrichtlinie liefert PureAlps Daten zur Bestimmung von Hintergrundbelastungen, die durch Einträge aus der Luft entstehen.

Für bereits regulierte Substanzen muss überprüft werden, ob die ergriffenen Maßnahmen wirken und die Konzentrationen abnehmen. International dient vor allem das Stockholmer Übereinkommen seit 2004 der Eindämmung persistenter organischer Schadstoffe. Der Großteil der darin gelisteten Substanzen ist auch Gegenstand des Monitorings. Die gemessenen Konzentrationen und zeitlichen Trends dieser Substanzen werden regelmäßig an das Sekretariat der Konvention der Vereinten Nationen gemeldet und in globalen Berichten zur Wirksamkeit der Emissionsbeschränkungen veröffentlicht.

Vergleichbare Messkampagnen zu PureAlps existieren im internationalen Rahmen für das europäische Tiefland mit dem EMEP-Programm<sup>5</sup>, in der Arktis im AMAP-Programm<sup>6</sup> und für Nordamerika im NDAMN-Monitoring<sup>7</sup>. Die Aussagen dieser Programme sind jedoch aufgrund ihrer Einzigartigkeit in Bezug auf Lage und Klima nur bedingt auf die Belastungssituation der Alpen übertragbar. In einem Hochgebirge der mittleren Breitengrade ist die Projektserie von MONARPOP bis PureAlps das einzige internationale, langjährige Monitoring weltweit.

EMEP: European Monitoring and Evaluation Programme; Programm zum Monitoring und zur Bewertung für den Ferntransport von Luftschadstoffen in Europa.

AMAP: Arctic Monitoring & Assessment
Programme; internationales Programm der
Arktisanrainerstaaten zum Monitoring und
zur Bewertung des Zustands der Arktis in
Hinblick auf Schadstoffe und Klimawandel



Umweltforschungsstation Schneefernerhaus

## Kältefalle für Luftschadstoffe



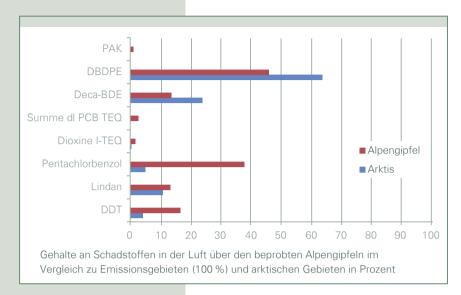
Die bisherigen Messungen an den alpinen Stationen sowie in den Bergwäldern der österreichischen, bayerischen und italienischen Alpen haben in der Luft, im Niederschlag, in Böden und in Pflanzen zahlreiche schwer abbaubare Schadstoffe nachgewiesen. Die gemessenen Konzentrationen sind überwiegend als gering einzustufen und entsprechen jenen in anderen Bergregionen der Erde.

Grundsätzlich ist festzustellen, dass sich Schadstoffe langfristig in den Alpen anreichern. Die Alpen entsprechen nicht mehr einem unbelasteten Gebiet.





#### WOHER STAMMEN DIE SCHADSTOFFE?



Im Vergleich zu Quellregionen in Europa und Indien sind die Konzentrationen verschiedener organischer Schadstoffe (DDT, Lindan, Pentachlorbenzol) an den Alpengipfeln deutlich geringer. Die Angaben beziehen sich für die Alpen auf die gemittelten Mediane der Stationen Hoher Sonnblick und Zugspitze. Datenquellen [5, 6, 8, 10, 18, 21]

Generell werden am Sonnblick-Observatorium und an der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus an der Zugspitze mehrere Dutzend Einzelverbindungen mit PBT-Eigenschaften in deutlich messbaren Konzentrationen detektiert.<sup>8</sup> Dazu zählen aktuell freigesetzte Flammschutzmittel und Verbrennungsprodukte. Ebenfalls gemessen werden Organochlorpestizide, obwohl diese zumindest in Europa seit längerem nicht mehr eingesetzt werden dürfen.

Das Insektizid DDT und dessen Umwandlungsprodukte lassen sich beispielsweise in jeder einzelnen Probe nachweisen, obwohl seit den 1990er-Jahren deren Verwendung in Europa eingestellt ist. Zu Beginn des Monitorings, im Rahmen des Projektes MONARPOP, setzten weltweit nur noch 21 Länder, vorwiegend im tropischen Afrika und in Indien, DDT zur Malariabekämpfung ein.[17] Das Verhältnis von DDT und seinen Umwandlungsprodukten, wie es am Hohen Sonnblick und an der Zugspitze bestimmt

wird, zeigt dabei an, dass die Substanzen sowohl aus Quellen in Europa als auch aus Quellen in den Tropen in den Alpenraum gelangen.[8] Das bedeutet, dass aus den ehemaligen europäischen Haupteinsatzgebieten nach wie vor gealtertes DDT entweicht, beispielsweise aus den Böden der Po-Ebene in Norditalien, "Junges" DDT wird indes aus tropischen Ländern wie Indien eingetragen.

Die gemessenen Stoffe erreichen in der Luft auf den Alpengipfeln nur niedrige Konzentrationen. Werte in Städten oder Industrienähe sind drei- bis hundertmal so hoch. [8, 9] Im Vergleich mit arktischen Gebieten liegen die Konzentrationen an den Alpengipfeln mit Ausnahmen von Stoffen wie Pentachlorbenzol und DecaBDE in einer ähnlichen Größenordnung. Ein prozentualer Vergleich der gemessenen Luftkonzentrationen mit jenen in den Emissionsgebieten ist für ausgewählte Schadstoffe dargestellt (Abbildung links).

Die Schadstoffe werden in die Nord- und Zentralalpen zu einem Drittel über die Mittelmeerregion eingetragen und zu einem weiteren Drittel aus nordwestlichen Richtungen mit maritimem Hintergrund (Abbildung rechts). Etwa 15 Prozent der Luftmassen strömen aus Nordosten an, die übrigen Luftmassen können keiner genauen Richtung zugeordnet werden.[8]

Die nordöstlichen Luftmassen sind am stärksten mit polychlorierten Biphenylen (PCB) und Dioxinen (PCDD/F) belastet.[9] Da diese Anströmung jedoch seltener auftritt, tragen etwa alle Anströmungsrichtungen mit Ausnahme des direkten Transports vom Atlantik zu etwa gleichen Teilen zum Eintrag dieser schwer abbaubarer Schadstoffe bei. Luftmassen aus dem Mittelmeerraum und aus Nordosten sind mit Organochlorpestizi-

Der Begriff "deutlich messbare Konzentrationen" entspricht einer Messung über der chemisch-analytischen Bestimmungsgrenze, bei der der Stoff nicht nur bemerkt wird, sondern auch in seiner exakten Konzentration bestimmt werden kann.



Ergebnisse aus luftmassenbezogenen Messungen: Anströmung der Alpengipfel aus drei dominierenden Richtungen; teilweise dominieren aus den jeweiligen Richtungen PCB (polychlorierte Biphenyle) und OCP (Organochlorpestizide). Bei Herkunft aus Nordwest kommen die Substanzklassen gleichermaßen vor.

den stärker belastet, vor allem im Vergleich zu atlantisch geprägten Luftmassen. [8] Diese unterschiedlichen Konzentrationen, bezogen auf die Anströmungsrichtungen bestätigen, dass es sich bei den antransportierten Schadstoffen teilweise um Rückstände aus regionalen europäischen Quellen handelt.

Aufgrund der kälteren Temperaturen in den Alpen kommt es im Vergleich zu den eher niedrigen Luftkonzentrationen zu einer ausgeprägten Abscheidung der Schadstoffe (Deposition). Das entspricht dem Phänomen einer Kältefalle, ähnlich wie das auch für arktische Gebiete beobachtet wird. So sind beispielsweise die Depositionsraten für Dioxine in den Alpen nur um den Faktor 10 geringer als in den Emissionsgebieten, obwohl die Luftkonzentrationen an den Alpengipfeln um den Faktor 50 niedriger sind.<sup>[10]</sup>

Gehalte an ausgewählten PBT-Substanzen im Humus alpiner Böden im Vergleich zu Böden aus anderen Teilen Deutschlands

Datenquellen [5, 14, 16]

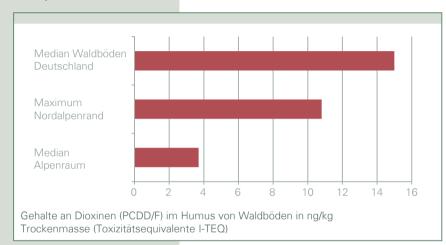
Das Gleiche lässt sich auch für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) beobachten: Im Gipfelniveau der Alpen sind die Depositionsraten für PAK nur um den Faktor 10 geringer als in städtischen Belastungsgebieten, obwohl die Luftkonzentrationen mehr als 100-fach niedriger liegen. <sup>[10]</sup> In der Nähe der großen Alpentäler ist die Belastung mit PAK allerdings aufgrund lokaler Quellen

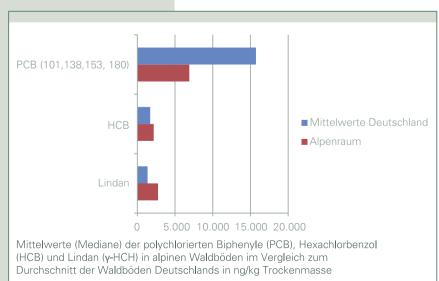
höher. Für Organochlorpestizide und Flammschutzmittel gibt es noch keine ausreichende Datenlage über die Depositionsraten in europäischen Emissionsgebieten.<sup>[7]</sup>

Das Phänomen der Kältefalle zeigt, dass die tatsächlich deponierten Mengen als Indikator für die Gefährdung von Ökosystemen durch Schadstoffe besser geeignet sind als die Luftkonzentrationen. Internationale Abkommen sollten daher nicht nur die Luftkonzentrationen im Blick haben, sondern auch die deponierten Schadstoffmengen, die sich aus dem Zusammenspiel von Luftkonzentrationen, Niederschlagsraten, Temperaturen und Wechselwirkungen mit Aerosolen ergeben. Ansonsten würden in kalten Klimazonen wie den Alpen durch die ausschließliche Messung sehr geringer Luftkonzentrationen potenzielle Risiken für die Ökosysteme deutlich unterschätzt werden.

Dass die Alpen eine Senke für PBT-Substanzen sind, bestätigt der Vergleich von Gehalten an Dioxinen und PAK in Böden mit den im Alpenraum emittierten Mengen dieser Schadstoffe<sup>[1]</sup>: Die Alpen empfangen deutlich mehr Schadstoffe aus dem globalen Umfeld und lagern diese im Humus vor allem der Waldböden ab. Daraus folgt eine hohe Relevanz internationaler Abkommen um die Alpen zu schützen und Emissionsquellen außerhalb der Alpenregion frühzeitig und wirkungsvoll zu beschränken.

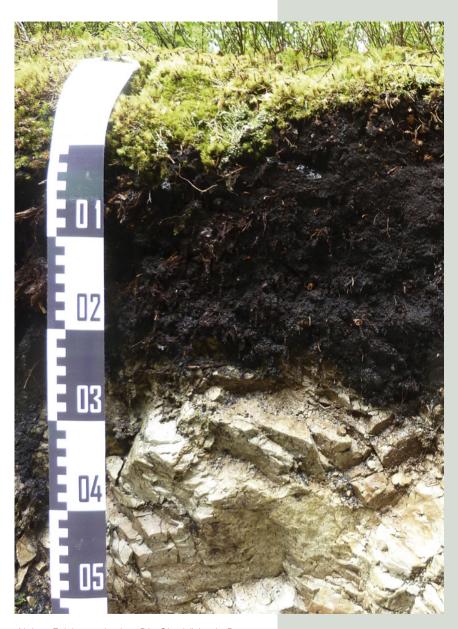
Die alpinen Humuslagen und Oberböden weisen stets 10- bis 100-fach höhere Konzentrationen an PBT-Substanzen auf als Fichtennadeln. Die alpinen Böden akkumulieren also langfristig Schadstoffe und sind nicht mehr als unbelastet zu bewerten. Gleichzeitig stellen die Böden einen effizienten Filter von PBT-Stoffen dar und schützen somit nachgelagerte Medien wie





das Grundwasser. Sofern der Ausstoß von PBT-Substanzen nicht auf Seiten der Emittenten komplett unterbunden werden kann, muss daher dem Schutz alpiner Böden als Schadstofffilter, insbesondere in Zeiten des Klimawandels, ein sehr hoher Stellenwert beigemessen werden.

Die Gehalte von PBT-Substanzen in Fichtennadeln und in Humusauflagen der Böden in den Alpen bewegen sich insgesamt im unteren Bereich im Vergleich mit Gehalten in anderen Teilen Deutschlands<sup>[9]</sup> (Abbildung links oben). Aktuell ist die Belastung daher grundsätzlich nicht als besorgniserregend einzustufen. Allerdings gibt es für einzelne Stoffe durchaus Messergebnisse, die deutlich über jenen anderer ländlicher Gebiete liegen (Abbildung links unten). Beispielsweise ist der Mittelwert für Lindan (Insektizid und Holzschutzmittel) in den Alpenböden doppelt so hoch wie jener für Böden in Deutschland. [16] Dies lässt darauf schließen, dass bei Lindan lokale Quellen und Reservoirs in den Alpen eine Rolle spielen, was auch durch entsprechende talnahe, höhere Luftkonzentrationen belegt werden konnte. [11] Auch die Werte für Hexachlorbenzol (Fungizid und Verbrennungsrückstand) sind um etwa ein Drittel erhöht.[16] Zudem ist zu beachten, dass im Mittel niedrige Werte für den Alpenraum nicht ausschließen, dass es regional höher belastete Gebiete gibt: So sind, trotz insgesamt sehr geringer Mengen von Dioxinen in den Böden, speziell die Nordalpen etwas höher belastet.



Alpiner Felshumusboden: Die Oberböden in Bergwäldern akkumulieren PBT-Stoffe. Dadurch nimmt ihre Belastung langfristig zu, gleichzeitig filtern sie einsickerndes Niederschlagswasser und schützen so die Neubildung von sauberem Grundwasser.

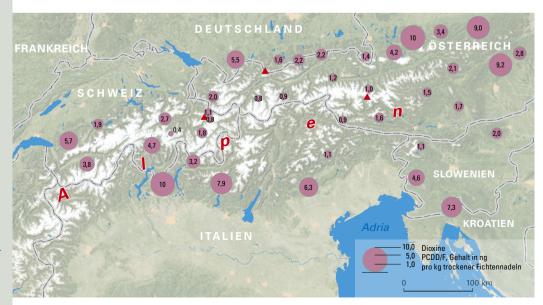
#### UNTERSCHIEDE: JAHRESZEITLICH, REGIONAL UND NACH HÖHENI AGE

Die Standorte Hoher Sonnblick und Zugspitze liegen in den Zentralalpen und in den Nördlichen Kalkalpen. In Erweiterung dazu wurde bis 2013 das Weißfluhjoch in der Schweiz untersucht. Im Projekt MONARPOP fanden außerdem Boden- und Fichtennadeluntersuchungen an mehr als 50 Messflächen und Höhenprofilen im gesamten Nord-, Süd- und Ostalpenraum statt. Dadurch konnten in den vergangenen 15 Jahren wesentliche Erkenntnisse zur zeitlichen und räumlichen Verteilung der Schadstoffe gewonnen werden.

Jahreszeitlich ist festzustellen, dass höhere Konzentrationen für Dioxine (PCDD/F) und schwerere polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) vor allem im Winter auftreten. Dies steht mit deren Entstehung im Rahmen von Verbrennungsprozessen in Europa und der gesamten Nordhalbkugel in Verbindung. Bei Organochlorpestiziden, die

vor allem gasförmig transportiert werden, lassen sich dagegen durchweg höhere Konzentrationen in den Sommermonaten feststellen, die in Extremfällen (DDT, Endosulfan II) mehr als das Dreifache der Winterkonzentrationen betragen. Dies ist einerseits auf den direkten Transport aus tropischen Emissionsgebieten, andererseits auf das Wiederausgasen bereits deponierter Anteile zurückzuführen (Sekundärquellen). Letzteres belegt die Korrelation zwischen hohen Lufttemperaturen und höheren Luftkonzentrationen.

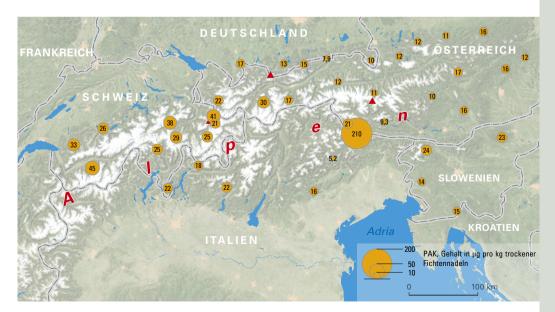
Für viele Stoffe ist die Deposition abhängig von den Niederschlagsmengen, diese werden wiederum von der regionalen Neigung zu Staulagen beeinflusst. [5] Daher sind die Randlagen der Alpen generell höheren Einträgen global transportierter Schadstoffe ausgesetzt. Dies belegen beispielsweise die Mengen an Dioxinen in Fichtennadeln (Abbildung unten).



Dioxine in Fichtennadeln: Die Größe der Kreise entspricht deren Gehalt. Die größeren Kreise in den Randlagen zeigen an, dass vor allem die Staulagen der Alpen vom Eintrag überregional transportierter Schadstoffe betroffen sind. Für Schadstoffe, die auch aus lokalen Quellen wie der Holzverbrennung stammen, zeigt sich ein umgekehrtes Bild: Die Gehalte in Fichtennadeln aus den Zentralalpen, wo die Neigung zu Inversionslagen hoch ist, sind vielfach höher als in Fichtennadeln aus den Alpenrändern. Die Abbildung unten zeigt dies exemplarisch für die Summe von 16 polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK).

Auch die Tatsache, dass die PAK in Fichtennadeln und in Böden mit der Höhe abnehmen, ist ein Beleg dafür, dass Nahemissionen aus den Alpentälern bei dieser Schadstoffgruppe einen wesentlichen Faktor darstellen. Häufige atmosphärische Sperrschichten bei Inversionswetterlagen hemmen zudem den Austausch mit darüber liegenden, geringer belasteten Luftmassen. Die Gehalte von Organochlorpestiziden steigen im Gegensatz zu PAK in Nadeln und Humus vielfach mit zunehmender Höhe an und korrelieren mit abnehmenden Temperaturen. <sup>[5]</sup> Dies lässt auf den Eintrag durch Ferntransport schließen und belegt den Effekt der Kältefalle.

Aus den jahreszeitlichen und räumlichen Unterschieden der Verteilung von Schadstoffen in den Alpen lässt sich folgern, dass für einen großen Teil der organischen Schadstoffe die globale Hintergrundkonzentration relevant ist. Lediglich bei der Gruppe der PAK sind die lokalen Emissionen als bedeutender einzustufen. Damit würden bei den PAK auch lokale Minderungsmaßnahmen Effekte erzielen, die allein auf Initiative der Alpenländer erfolgen könnten.



Summe der 16 polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Fichtennadeln (nach dem Verfahren der US-Umweltbehörde EPA): Die Größe der Kreise entspricht den Gehalten. Höhere Gehalte in den Zentralalpen werden vermutlich durch lokale Verbrennungsprozesse und winterliche Inversionswetterlagen ausgelöst.

### Gelöste und ungelöste Fragen



Das mittlerweile 15-jährige Schadstoff-Monitoring in den Alpen belegt teilweise Erfolge europäischer und internationaler Abkommen, indem es den Rückgang von einigen PBT-Stoffen nachweist. Es zeigt jedoch deutlich, dass die Regulierung für viele bekannte Schadstoffe weiterhin überprüft werden sollte und neuartige Schadstoffe hinzukommen.





#### WIRKUNGSVOLLE INTERNATIONALE ABKOMMEN

Aufgrund der hohen Qualität der Messungen, des zwischen Österreich und Bayern abgestimmten Vorgehens und wegen der regelmäßigen Probenahmen können langfristige Veränderungen der Belastung durch Schadstoffe in den Alpen festgestellt werden. Dies erlaubt es, Trends zu bestimmen und festzustellen, ob internationale Abkommen ihr Ziel erreichen, den Eintrag von PBT-Stoffen in die Umwelt zu verringern.

Für etwa ein Drittel der Stoffe aus der Klasse der Organochlorpestizide können für den Zeitraum 2006 bis 2017 signifikante Abnahmen in den Luftkonzentrationen festgestellt werden (Tabelle unten). Dies belegt die Wirksamkeit der Herstellungs- und Verwendungsverbote von Schadstoffen wie Heptachlor und *trans*-Chlordan (seit 2004 verboten), Lindan und Pentachlorbenzol (seit 2009 verboten) durch das Stockholmer Übereinkommen. Sogar für das nur teilweise weltweit verbotene DDT (4,4' und 4,2'-DDT) lässt sich ein Rückgang im Zeitraum von 2006 bis 2017 belegen, der über 60 Prozent beträgt. Am

Klasir den Eine
onahestellt EU-C
e Wirkdungsnlor tel e
n), diph
9 verokomokomveit Verw
st sich seit :
s 2017 stark
Am die N
tistis
iveau
oter Luft) beok
c,7) cabre

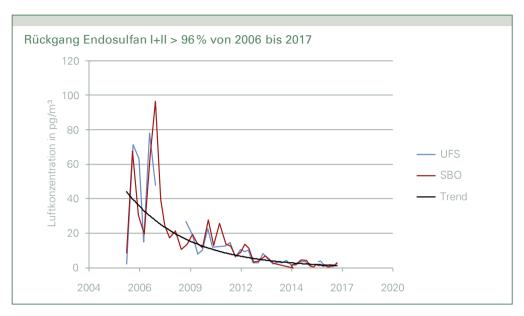
deutlichsten ist die Verringerung von über 96 Prozent zwischen 2006 und 2017 bei dem Insektizid Endosulfan zu beobachten, das erst 2011 in die Stockholm-Konvention aufgenommen wurde, jedoch bereits seit 2005 in der Europäischen Union verboten ist (Abbildung rechts oben). Dieser Rückgang belegt, dass vor einem Inkrafttreten weltweiter Verbote auch eine Beschränkung auf Ebene der Europäischen Union die Luftkonzentrationen in relevantem Ausmaß senken kann.

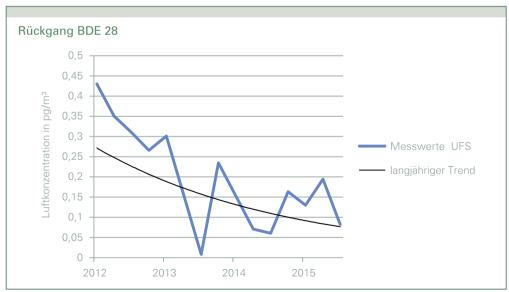
Eine Tendenz zur Abnahme von Konzentrationen in der Luft – wohl aufgrund von EU-Gesetzgebungen – zeigt sich auch für 2.4.4'-Tribromdiphenvlether (BDE 28), flüchtigster Bestandteil des als Flammschutzmittel eingesetzten technischen Pentabromdiphenylethers (rechts unten). Penta- und Octabromdiphenylether sind seit 2004 in der EU in neuen Produkten verboten. Die Verwendung von Decabromdiphenvlether ist seit 2006 in Elektro- und Elektronikgeräten stark eingeschränkt.[4] Allerdings ist hierbei die Messreihe ab 2012 noch zu kurz, um statistisch abgesicherte Aussagen ableiten zu können. Ähnliches lässt sich für den Gehalt im Niederschlagswasser auch für BDE 209 beobachten, die Hauptkomponente des Decabromdiphenylether (DecaBDE), das durch die Europäische Union 2012 in die Liste der besonders besorgniserregenden Stoffe der REACH-Verordnung aufgenommen worden ist. Seit Mai 2017 ist DecaBDF auch Teil des Stockholmer Übereinkommens. Zwischen den ersten Messungen von BDE 209 in der Deposition an der Zugspitze 2008 und den letzten ausgewerteten Daten aus 2016 liegt ein Rückgang von etwa 90 Prozent.[18]

Die Tabelle zeigt Schadstoffe, für die ein Rückgang der Konzentrationen belegt werden kann (statistisch signifikant): "Aktuelles Konzentrationsniveau" entspricht den mittleren Werten (Medianen) von Sonnblick und Zugspitze 2012–2017 (Lindan – nur Zugspitze).

\*Für BDE 28 liegen nur Messwerte ab 2012 an der Zugspitze vor – daher bezieht sich der prozentuale Rückgang auf die Jahre zwischen Ende 2012 und Mitte 2016 (statistisch noch nicht abgesichert).

Stoff/Gruppe	Rückgang 2006–2017	aktuelles Konzentrationsniveau in Alpenluft [Pikogramm/Kubikmeter Luft]
α-НСН	-63 %	4,3 (n = 50; Min 1,7 bis Max 13,7)
Lindan (γ-HCH)	-61 %	5,9 (n = 26; Min 1,2 bis Max 16,2)
Pentachlorbenzol	-34 %	36,7 (n = 50; Min 19,3 bis Max 67,7)
Pentachloranisol	-37 %	6,6 (n = 50; Min 3,5 bis Max 15,5)
DDT (4,4' + 2,4')	-61 %	0,9 (n = 50; Min 0,4 bis Max 2,3)
Chlordan (trans + cis)	-44 %	0,8 (n = 50; Min 0,4 bis Max 1,5)
cis-Heptachlorepoxid	-45 %	1,0 (n = 50; Min 0,4 bis Max 1,8)
Endosulfan-I + II	-96 %	2,3 (n = 50; Min 0,5 bis Max 12,1)
2,4,4'-Tribromdiphenylether (BDE 28)	-64 %*	0,2 (n = 16; Min 0,008 bis Max 0,4)





Ein Erfolg europäischer und ab 2011 weltweiter Chemikalienregulierung lässt sich an dem deutlichen Rückgang der Luftkonzentrationen von Endosulfan an den untersuchten Alpengipfeln belegen (dargestellt ist die Summe aus Endosulfan I und Endosulfan II).

SBO = Sonnblick Observatorium, UFS = Umweltforschungsstation Schneefernerhaus

Erst seit 2013 werden mit Beginn des Projekts EMPOP an der Zugspitze die Luftkonzentrationen bromierter Flammschutzmittel gemessen. Hierbei zeichnet sich ein deutlicher Rückgang für BDE 28 ab.

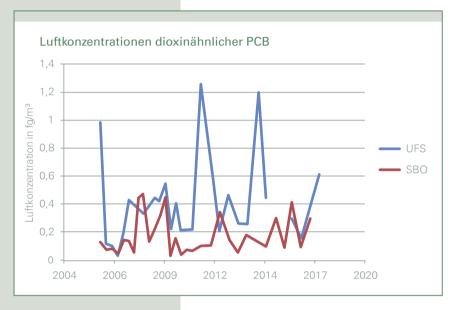
#### PROBI EMEÄLLETROTZ INTERNATIONALER ABKOMMEN

Die Luftkonzentrationen der Polychlorierten Biphenyle (PCB in Toxizitätsäquivalenten TEQ) zeigen in den Alpen stark schwankende Konzentrationen mit einer leicht zunehmenden Tendenz. Dioxine (PCDD/F) sind hochgiftige Stoffe mit PBT-Eigenschaften. Dioxine entstehen stets unerwünscht bei diversen chemischen Prozessen und bei Verbrennungen, vor allem von chlorhaltigen Materialien wie PVC (Polyvinylchlorid). Mit Beginn der 1990er-Jahre

konnten durch den Einbau entsprechender Abgasfilter in Müllverbrennungs- und Industrieanlagen die Dioxinkonzentrationen in Ballungszentren um etwa 80 Prozent reduziert werden. [14] Seit 2004 sind Dioxine auch Bestandteil des Stockholmer Übereinkommens.

Für die Alpenluft konnte für den Zeitraum von 2006 bis 2018 festgestellt werden, dass die Dioxinkonzentrationen zwar tendenziell abnehmen, aber größeren Schwankungen unterliegen. Das gleiche Muster zeigt sich auch für den Eintrag von Dioxinen aus Niederschlägen: Aktuell werden ähnliche Mengen eingetragen wie zu Beginn der Messungen 2005/2006. Insgesamt konnten bis 2018 nur schwache Trends einer Abnahme festgestellt werden. Außerdem existieren Belastungsspitzen, die vierfach über den üblichen Eintragsraten liegen. Die Hintergründe dieser Belastungsspitzen konnten bisher nicht geklärt werden.

Für die ebenfalls durch die Stockholm-Konvention geregelten PCB (polychlorierte Biphenyle) ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den Dioxinen. PCB entstehen in geringem Umfang auch bei Verbrennungsprozessen, sie wurden allerdings bis Ende der 1970er-Jahre auch in großen Mengen als Weichmacher und Isolieröle eingesetzt,



Stoff/Gruppe	Aktuell gemessene Luft- konzentrationen
Dioxine (PCDD/F)	0,39 fg TEQ/m³ (n = 20; Min 0,06 bis Max 1,1)
dl-PCB (dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle)	0,27 fg TEQ/m <sup>3</sup> (n = 19; Min 0,1 bis Max 2,2)
Indikator PCB (in technischen Gemischen be- sonders häufig vorkommende polychlorierte Biphenyle)	9,0 pg/m <sup>3</sup> (n = 20; Min 2,9 bis Max 27,5)
Pentachlorbenzol	36,7 pg/m³ (n = 50; Min 19,3 bis Max 67,7)
Hexachlorbenzol	93,9 pg/m³ (n = 50; Min 53,6 bis Max 134,7)
Hexachlor-1,3-butadien	991 pg/m <sup>3</sup> (n = 35; Min 541 bis Max 1628)

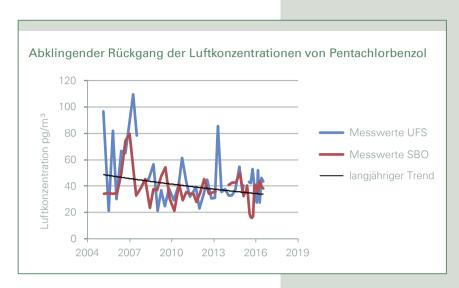
Die Tabelle zeigt Schadstoffe, die zwar international als problematisch erkannt sind, die aber in ihren Umweltkonzentrationen keinen Rückgang zeigen oder relativ hohe Konzentrationen aufweisen. Werte gemittelt (Mediane) aus den Konzentrationen am Hohen Sonnblick und an der Zugspitze zwischen 2013 und 2017.

daher entweichen sie bis heute aus Gebäuden (Fugendichtungsmassen, Anstrichen) und bei unsachgemäßer Entsorgung von Transformatoren und Kondensatoren.

Die Luftkonzentrationen der dioxinähnlichen PCB schwanken seit Beginn der Messungen und zeigen für bestimmte Einzelverbindungen sogar signifikante Zunahmen (Abbildung links); das Gleiche gilt auch für die durch Niederschläge eingetragenen Mengen. Wie stark Lebewesen in den Alpen durch diese Einträge belastet sind, wird aktuell in den PureAlps-Projekten untersucht.

Insgesamt ist festzustellen, dass sich der Eintrag von Dioxinen und PCB in die alpinen Ökosysteme fortsetzt und keine Tendenz einer Abnahme sichtbar ist. Aus diesem Grund muss weltweit geklärt werden, wo ähnliche Effekte zu beobachten sind, welche Ursachen das gleichbleibende Niveau der Luftkonzentrationen hat und ob Handlungsbedarf auf internationaler Ebene besteht.

Weitere Schadstoffe, die zwar international reguliert sind, die jedoch an den Alpengipfeln in relativ hohen Konzentrationen vorliegen, sind Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol und Hexachlor-1,3-butadien. Diese Stoffe kommen im Vergleich zu anderen Organochlorpestiziden in fünf- bis hundertfach höheren Konzentrationen vor. Pentachlorbenzol wurde bis in die 1990er-Jahre zur Herstellung von Pflanzenschutz- und Desinfektionsmitteln verwendet, Hexachlorbenzol wurde als Fungizid und Desinfektionsmittel eingesetzt, Hexachlorbutadien wurde unter anderem als Hydraulikflüssigkeit und Pflanzenschutzmittel verwendet. Alle drei Stoffe können. ähnlich wie Dioxine und PCB, auch bei Verbrennungen entstehen, beispielsweise bei unsachgemäßer Entsorgung von Müll.



In der Produktion von chlorhaltigen Lösungsmitteln entstehen Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol und Hexachlorbutadien als unerwünschte Nebenprodukte. [19, 22] Zwar ist für Pentachlorbenzol eine Abnahme zwischen 2006 und 2017 zu verzeichnen, der Verlauf des Rückgangs (Abbildung oben) deutet jedoch an, dass sich die Konzentrationen in der Luft bei einem relativ hohen Niveau einpendeln. Für Penta- und Hexachlorbenzol sowie für Hexachlorbutadien müsste daher geklärt werden, wo sich die aktuell relevanten Emissionsquellen befinden und welche Prozesse ihrem Eintrag in die Atmosphäre zu Grunde liegen.

Ein signifikanter Rückgang der Konzentrationen von Pentachlorbenzol ist seit 2006 zu beobachten, allerdings lässt sich der Schadstoff immer noch in fünf- bis zehnfach höheren Konzentrationen messen als vergleichbare Substanzen. Seit etwa 2010 stagnieren die Konzentrationen.

### UNKLARETRENDS ERFORDERNTIEFERGEHENDES VERSTÄNDNIS

Für viele Organochlorpestizide sind aktuell keine Aussagen über Zu- oder Abnahmen möglich (Konzentrationsniveaus 2012 bis 2017, Mediane von SBO und UFS). Viele Stoffe, die am Hohen Sonnblick und an der Zugspitze gemessen werden, zeigen keine klaren Trends. Zum Teil ist dies begründet in kürzeren Zeitreihen, wie sie beispielsweise bei vielen bromierten Flammschutzmitteln vorliegen. Aber auch Stoffe, die seit 2005 Teil des Messprogramms sind, zeigen keine statistisch signifikanten Trends. Dazu gehören einige der Organochlorpestizide, obwohl diese teilweise Bestandteil des Stockholmer Übereinkommens sind und deren Reduzierung international angestrebt wird (Tabelle unten).

Bei der Sichtung der kompletten Datensätze von Zugspitze und Hohem Sonnblick fällt auf, dass im Falle der Depositionen selten ein signifikant abnehmender Trend zu beobachten ist. Die unklare Situation bei der Deposition liegt einerseits an den extrem schwankenden Niederschlagsraten, die von Messperiode zu Messperiode (jeweils drei Monate) auftreten und andererseits an den komplexen Prozessen, die bei dem Austrag der Stoffe über Wasser, Eis und Staub eine Rolle spielen.

Die Anstrengungen hinsichtlich einer Beschränkung möglicher Emissionen wirken sich in erster Linie auf die Konzentrationen in der Luft aus. Da die Deposition die relevantere Größe für die Belastung von Ökosystemen mit PBT-Stoffen ist, können nur durch sehr lange Zeitreihen Veränderungen statistisch sicher erfasst werden. Wie die vorliegenden Daten belegen, sind für diese Beurteilung zum Teil selbst mehr als zehn Jahre noch nicht ausreichend.

Stoff/Gruppe	aktuelles Konzentrationsniveau in Alpenluft [Pikogramm/Kubikmeter Luft]
β-, δ-, ε-ΗCΗ	in Summe 0,2 (n=50; Min 0,07 bis Max 1,2)
trans-Heptachlorepoxid	0,06 (n = 31; Min 0,02 bis Max 3,4)
Aldrin	
	0,02 (n = 31; Min 0,007 bis Max 0,14)
Methoxychlor	0,10 (n = 33; Min 0,01 bis Max 0,6)
Mirex	0,08 (n = 50; Min 0,03 bis Max 0,3)

Ein unklares Bild ergibt sich auch für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Einige PAK zeigen signifikante Abnahmen der Luftkonzentrationen, andere stagnieren, wieder andere nehmen sogar signifikant zu (siehe Tabelle rechts). Für die Gruppe der PAK insgesamt lässt sich daher zu globalen Trends wenig aussagen, da auch regionale Quellen eine Rolle spielen.

Stoff	Tendenz der Luftkonzentrationen	Aktuelle Konzentrationen in Alpenluft [Pikogramm/Kubikmeter Luft]
Naphthalin	И	2.964,0 (n = 49; Min 857 bis Max 12.578)
Acenaphthylen	И	4,3 (n = 39; Min 0,4 bis Max 15)
Acenaphthen	И	69,0 (n = 49; Min 11 bis Max 405)
Fluoren	И	269,0 (n = 48; Min 116 bis Max 760)
Phenanthren	Я	152,0 (n = 49; Min 54 bis Max 672)
Anthracen	7	10,0 (n = 33; Min 2,8 bis Max 50)
Fluoranthen	Я	49,0 (n = 49; Min 22 bis Max 162)
Pyren	И	20,0 (n = 49; Min 8,7 bis Max 188)
Benzo[a]anthracen	~	2,7 (n = 37; Min 0,6 bis Max 15)
Chrysen	Я	5,7 (n = 40; Min 1,3 bis Max 15)
Benzo[b]fluoranthen	И	5,9 (n = 31; Min 1,2 bis Max 14)
Benzo[k]fluoranthen	~	4,6 (n = 36; Min 1,4 bis Max 9,5)
Benzo[a]pyren	~	3,8 (n = 42; Min 0,7 bis Max 16)
Indeno[1,2,3-cd]pyren	~	6,0 (n = 30; Min 2,0 bis Max 15)
Benzo[g,h,i]perylen	7	7,1 (n = 34; Min 1,6 bis Max 24)
Dibenzo[a,h]anthracen	~	1,0 (n = 25; Min 0,1 bis Max 3,9)

Die Tabelle zeigt die aktuellen Luftkonzentrationen (Mediane, gemittelt von Sonnblick und Zugspitze zwischen 2012 und 2017) und die Trends der 16 erfassten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (EPA-PAK) zwischen 2006 und 2017.

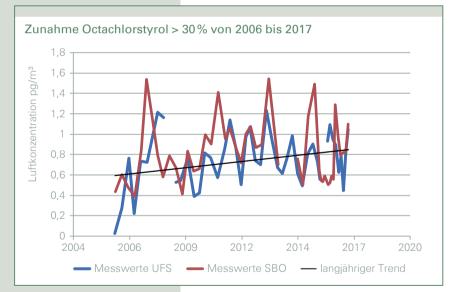
### ZUNEHMENDE KONZENTRATIONEN VON BISHER NICHT REGULIERTEN STOFFEN

Aufgrund der Fülle an Chemikalien, die vom Menschen produziert werden, dient das Monitoring am Hohen Sonnblick und an der Zugspitze auch dazu, neuartige problematische Stoffe zu identifizieren. Aufgrund der hohen Anforderungen an die chemische Analytik ist es notwendig, dass zumindest erste Informationen vorliegen, sodass die Stoffe gezielt analysiert werden können.

Aus der Gruppe der Organochlorpestizide lässt sich Octachlorstyrol (OCS) als möglicher Problemfall identifizieren, ein Stoff, der bisher weder national noch international reguliert ist. An den einbezogenen Alpengipfeln tritt OCS seit Beginn des Programms in stetig steigenden Konzentrationen auf (Abbildung unten): Der Anstieg um 30 Prozent seit 2006 ist an der Zugspitze signifikant. OCS wird als PBT-Stoff eingestuft<sup>[15]</sup> und es besteht zudem der Verdacht, dass es für bestimmte Organismen wie ein Hormon wirkt.<sup>[20]</sup>

OCS entsteht bei der Gewinnung von Aluminium und Magnesium in der Chlorchemie und bei der Verbrennung von Kunststoffen, die Chlor enthalten. Bei den Einträgen im Alpenraum ist aktuell vollkommen unklar. aus welcher Quelle sie stammen. Die gleichzeitige Messung von hohen Konzentrationen von Penta- und Hexachlorbenzol legt jedoch nahe, dass die Quelle für alle drei Stoffe in der Produktion von hochchlorierten Lösungsmitteln zu suchen ist, wie beispielsweise Perchlorethylen und Tetrachlorkohlenstoff.[19, 22] Daher wäre es für OCS wünschenswert, auf internationaler Ebene die Hauptquellen und emittierten Mengen zu erfassen, um gegebenenfalls Maßnahmen zu entwickeln, die einen weiteren Anstieg der Luftkonzentrationen verhindern.

Octachlorstyrol wird seit 2006 in signifikant steigenden Konzentrationen gemessen.



Strukturformeln des Decabromdiphenylethan, DBDPE (links) und des zuvor verwendeten, mittlerweile verbotenen Decabromdiphenylether, DecaBDE (rechts)

$$\begin{array}{c|c} Br & Br \\ Br & Br \\ Br & Br \\ Br & Br \end{array}$$

Steigende Anforderungen an den Brandschutz von Materialien und gleichzeitig steigende Produktionsmengen von Kunststoffen führen zu einem weltweit zunehmenden Einsatz von neuartigen Flammschutzmitteln. Viele davon werden als PBT-Stoffe bewertet<sup>[13]</sup>, sind aber bisher weder national noch international reguliert. Daher werden am Hohen Sonnblick und an der Zugspitze auch neuartige Flammschutzmittel überwacht. Insgesamt acht dieser neuartigen Stoffe wurden bereits in der Luft nachgewiesen, sieben auch im Niederschlag.

Besonders auffällig bei den neuartigen Stoffen ist Decabromdiphenylethan (DBDPE). Von diesem Flammschutzmittel wurden schon 2001 mehrere tausend Tonnen in die EU eingeführt. Seit den Verboten und Beschränkungen von älteren Flammschutzmitteln, wie beispielsweise DecaBDE, wird es zunehmend als Ersatzstoff verwendet. Der Grund für die Verwendung als Ersatzstoff liegt in seinen ähnlichen Eigenschaften im Vergleich zum vorher verwendeten DecaBDE, was auch die ähnliche chemische Struktur nahelegt (Abbildung links). Diese Ähnlichkeit erstreckt sich jedoch auch auf Eigenschaften, die das Umweltrisiko betreffen. Trotz bereits nachgewiesener Akkumulation in Möwen und anderen Tieren<sup>[2]</sup> ist die

Entscheidung über die abschließende Bewertung von DBDPE aufgrund ungenügender Daten von der europäischen Chemikalienagentur ECHA auf 2019 vertagt worden<sup>[3]</sup> und lag bis Redaktionsschluss dieser Publikation noch nicht vor.

DBDPE tritt an der Zugspitze in der Luft in den höchsten Konzentrationen aller Flammschutzmittel auf, dabei liegt es um den Faktor 3,5 über dem früher dominierenden DecaBDE. Die Deposition liegt für den Sonnblick und die Zugspitze in der gleichen Größenordnung wie DecaBDE. Die Messungen am Hohen Sonnblick und an der Zugspitze belegen, dass sich DBDPE in der Atmosphäre nicht nennenswert abbaut und in Ökosysteme eingetragen wird, die weit entfernt von den Emittenten liegen.

Stoff/Gruppe	Tendenz der Luftkonzentrationen	aktuelles mittleres Konzentra- tionsniveau in Alpenluft [Pikogramm/Kubikmeter Luft]
Octachlorstyrol	signifikante Zunahme um 30 % zwischen 2006 und 2017	0,8 (n = 50; Min 0,5 bis Max 1,4)
Decabromdiphenylethan	unklar	1,0 (n = 15; Min 0,14 bis Max 4,5)

PBT-Stoffe, für die es noch keine internationale Regulierung gibt

## Für eine sichere Zukunft



Der Eintrag von neuartigen PBT-Stoffen in den Alpenraum zeigt, dass die vorsorgende Regelung von umweltrelevanten Chemikalien noch nicht vollständig ausgereift ist.

Angesichts einer weltweiten Dynamik aus Wirtschaftsentwicklung, Bevölkerungswachstum und globalen Umweltveränderungen soll das Monitoring am Sonnblick und an der Zugspitze dazu beitragen, die Ökosystemleistungen und die Biodiversität der Alpen zu schützen.





#### DAS UNSICHTBARE SICHTBAR MACHEN

Die Beobachtungsdauer von mittlerweile 15 Jahren ermöglicht fundierte Erkenntnisse zu Trends bei den Schadstoffkonzentrationen. So konnte das Monitoring die Wirksamkeit internationaler Abkommen belegen, wie im Fall einiger Organochlorpestizide. Es gibt jedoch viele Stoffe, die weiterhin beobachtet werden sollten. Dies zeigen die gleichbleibenden Einträge von Dioxinen (PCDD/F) und polychlorierten Biphenylen (PCB).

Der Vergleich von Luftkonzentrationen und Einträgen aus dem Niederschlag bestätigt die These von der Kältefalle in Hochlagen der Alpen: Einträge in die Ökosysteme sind aus den Luftkonzentrationen der Schadstoffe nicht einfach abzuleiten. Tatsächlich sind die Einträge in den Alpen deutlich höher, als es die geringen Luftkonzentrationen erwarten ließen. Von großer Bedeutung für die Belastung sind daher neben den Luftkonzentrationen auch die kühleren Temperaturen und die zum Teil hohen Niederschlagsraten. Internationale Abkommen, die allein Luftkonzentrationen von Schadstoffen als Bewertungs-

grundlage im Blick haben, würden diese potenziell höheren Einträge unterschätzen.

Das Monitoring zeigt, dass die Alpen kein Gebiet mehr sind, das frei von Belastungen durch Schadstoffe ist. Neben der Bestimmung der Mengen von PBT-Stoffen in Luft und Niederschlag dienen die Messaktivitäten daher auch der Bewertung des gesellschaftlichen Umgangs mit Umweltrisiken, die von Chemikalien ausgehen. Selbst abseits jeglicher Zivilisation hinterlässt der Mensch einen deutlichen Fußabdruck.

Das kontinuierliche Monitoring ermöglicht es, neuartige Schadstoffe relativ schnell zu erfassen. Sobald Chemikalien als Kandidaten für Ferntransport und schwere Abbaubarkeit bekannt sind, können sie in das Monitoring aufgenommen werden, sofern eine entsprechende Messtechnik dafür bereitsteht. Im Vergleich mit bekannten Stoffen können dann Konzentrationen der neuartigen Schadstoffe bewertet werden. Sofern die Zeitreihen lang genug sind, können mit Trendberechnungen problematische Entwicklungen entdeckt werden. Im Falle des Decabromdiphenylethans (DBDPE) und des Octachlorstyrol (OCS) zeigt das Monitoring aktuell zwei Stoffe an, für die eine eingehende Risikobewertung erfolgen sollte.

Aktuell werden in den PureAlps-Projekten die Hintergrundkonzentrationen von PBT-Stoffen in wildlebenden Fischen wie dieser Bachforelle erfasst.



#### OFFENE FRAGEN

Während das Monitoring zwar den Ferntransport und die schwere Abbaubarkeit von neuartigen Schadstoffen belegen kann, lässt sich über die Anreicherung in der alpinen Nahrungskette bisher wenig aussagen. In der aktuellen Phase der PureAlps-Projekte auf baverischer und österreichischer Seite wird daher der Frage nachgegangen, auf welche Art die Einträge der Schadstoffe mit Belastungen in Organismen in Verbindung stehen. Hierbei stehen Forellen und Gämsen im Fokus, als Repräsentanten für im Wasser und an Land lebende Tiere. Auch Raubtiere wie Füchse, Greifvögel oder fischfressende Vögel, sollen nach Möglichkeit erfasst werden. Als zusätzliches Element treten Insekten in den Fokus, da bei dieser Tierklasse aktuell die größten Verluste in der Artenvielfalt verzeichnet werden, deren Ursachen, beispielsweise in Schutzgebieten, noch nicht völlig geklärt sind.

Neben der Ausweitung des Monitorings auf die Bioakkumulation ist bei PureAlps auch die Palette an untersuchten Stoffen erweitert worden. Speziell werden Stoffe in das Monitoring miteinbezogen, die als prioritär für die Europäische Wasserrahmenrichtlinie gelten; dazu zählen Quecksilber und perfluorierte Chemikalien. Über das Verhalten und die langfristige Entwicklung dieser Stoffe im Alpenraum liegen aktuell nur unzureichend Daten vor.

Wie die Ergebnisse des Monitorings zu Dioxinen, PCB, Penta- und Hexachlorbenzol und Octachlorstyrol zeigen, treten aktuell immer noch relativ hohe Belastungen mit Verbindungen auf, die auch als unerwünschte Nebenprodukte bei der Verbrennung chlorhaltiger Materialien und in der Chlorchemie entstehen. Um zu erfassen, ob die Quellen dieser Schadstoffe in Europa

oder in entfernten Gebieten liegen, müssen Luftmassen getrennt nach deren regionaler oder globaler Herkunft hin beprobt werden. Daher wurde im Rahmen von PureAlps an der Zugspitze getestet, ob man Luftmassen der freien Troposphäre getrennt von regionalen, bodennahen Luftmassen erfassen kann. In einem weiteren Schritt muss nun über Modellberechnungen geklärt werden, ob weit entfernte Quellen über gezielte Beprobung von Luftmassen tatsächlich detektiert werden können.

Der Klimawandel als Kernthema des 21. Jahrhunderts macht auch vor Umweltrisiken durch Chemikalien nicht Halt: Hierbei besteht die Frage, inwieweit sich Änderungen von Temperatur und Niederschlägen auf den zukünftigen Eintrag von Schadstoffen im Alpenraum auswirken werden. Außerdem ist zu befürchten, dass bei weiter wachsender Bevölkerung in Entwicklungs- und Schwellenländern und bei gleichzeitig in Europa möglicherweise ungünstiger werdenden klimatischen Bedingungen der Einsatz von Pestiziden in der Landwirtschaft zunehmen wird. Im Falle von persistenten Chemikalien könnte dadurch auch die Kältefalle Alpen betroffen sein. Daher wäre für diesen einzigartigen Gebirgszug mit seiner hohen Biodiversität ein weltweites, frühzeitiges Bekenntnis zu einer umweltverträglicheren Wirtschaftsweise wünschenswert, das auch die Umweltrisiken von Chemikalien berücksichtiat.

#### DANKSAGUNG

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

Die Autoren und Autorinnen danken allen Beteiligten, die zu den vorliegenden Ergebnissen beigetragen haben, insbesondere aus den Projekten MONARPOP, POPAlp, EMPOP, VAO II und PureAlps. Publikationen dieser Projekte sind auf der Webseite www.lfu.bayern.de/analytik\_stoffe/purealps/index.htm gelistet. Ein besonderer Dank geht an die Kolleginnen und Kollegen vom Umweltbundesamt Deutschland, vom Helmholtz-Zentrum München, von der Eidgenössischen Forschungsanstalt für Wald, Schnee und Landschaft WSL, vom Sonnblick Observatorium und von der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus.

#### **ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS**

DBDPE: Decabromdiphenvlethan

LfU: Bayerisches Landesamt für Umwelt

MONARPOP: Monitoring Network in the Alpine Region for Persistent and other

Organic Pollutants

OCP: Organochlorpestizide
OCS: Octachlorstyrol

PAK: polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe PBT/PBT-Stoff: persistenter, bioakkumulativer und toxischer Stoff

PCB: Polychlorierte Biphenyle

PCDD/PCDF: allgemein "Dioxine", fachsprachlich Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine

und -furane

REACH: EU-Chemikalienverordnung (engl. Registration, Evaluation, Authorisation

and Restriction of Chemicals)

SBO: Sonnblick Observatorium, Hoher Sonnblick, Österreich

UFS: Umweltforschungsstation Schneefernerhaus, Zugspitze, Deutschland

WEI: Messstation am Weißfluhjoch, Schweiz

#### QUELLEN

- Belis CA, Offenthaler I, Uhl M, Nurmi-Legat J, Bassan R, Jakobi G, Kirchner M, Knoth W, Kräuchi N, Levy W, Magnani T, Moche W, Schramm K-W, Simončič P, Weiss P (2009) A comparison of Alpine emissions to forest soil and spruce needle loads for persistent organic pollutants (POPs). Environmental Pollution 157(12):3185–3191. doi:10.1016/j.envpol.2009.05.035
- Betts K (2009) Glut of data on "new" flame retardant documents its presence all over the world. Environ. Sci. Technol. 43(2):236–237. doi:10.1021/es8032154
- ECHA (2016) Community rolling action plan (CoRAP). Case number A-009-2014. Europäische Union. Zugegriffen: 30. Juli 2019
- Europäische Union (2011) Richtlinie 2011/65/EG des Europäischen Parlaments und des Rates. 2011/65/EG
- Federal Ministry of Agriculture, Forestry, Environment and Water Management (2009) MONAR-POP Technical Report, 2. Aufl, Vienna
- Hung H, Kallenborn R, Breivik K, Su Y, Brorström-Lundén E, Olafsdottir K, Thorlacius JM, Leppänen S, Bossi R, Skov H, Manø S, Patton GW, Stern G, Sverko E, Fellin P (2010) Atmospheric monitoring of organic pollutants in the Arctic under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP): 1993–2006. Sci Total Environ 408(15):2854–2873. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.10.044
- Jakobi G, Kirchner M, Henkelmann B, Körner W, Offenthaler I, Moche W, Weiss P, Schaub M, Schramm K-W (2015) Atmospheric bulk deposition measurements of organochlorine pesticides at three alpine summits. Atmospheric Environment 101:158–165. doi:10.1016/j. atmosenv.2014.10.060
- Kirchner M, Jakobi G, Körner W, Levy W, Moche W, Niedermoser B, Schaub M, Ries L, Weiss P, Antritter F, Fischer N, Bernhard Henkelmann BH, Schramm K-W (2016) Ambient Air Levels of Organochlorine Pesticides at Three High Alpine Monitoring Stations. Trends and Dependencies on Geographical Origin. Aerosol Air Qual. Res. 16(3):738–751. doi:10.4209/aaqr.2015.04.0213
- Kirchner M, Freier K, Denner M, Ratz G, Jakobi G, Körner W, Ludewig E, Schaub M, Schramm K-W, Weiss P, Moche W (2019) Air concentrations and deposition of chlorinated dioxins and furans (PCDD/F) at three high Alpine monitoring stations: Trends and dependence on air masses, submitted
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2014) Monitoring neuartiger Schadstoffe im Bayerischen Alpenraum (EMPOP) – Endbericht. Umwelt Spezial, Augsburg
- 11. Bayerisches Landesamt für Umwelt (2017) Ermittlung des atmosphärischen Eintrages (Deposition, Luft, Pflanzen) von persistenten Organohalogenverbindungen. Umwelt Spezial, Augsburg
- Scheringer M, Fantke P, Weber R (2014) How can we avoid the lock-in problem in the substitution of hazardous chemicals used in consumer products? Organohalogen Compounds 76:914–917
- Shaw S, Blum A, Weber R, Kannan K, Rich D, Lucas D, Koshland CP, Dobraca D, Hanson S, Birnbaum LS (2010) Halogenated flame retardants: do the fire safety benefits justify the risks? Reviews on environmental health 25(4):261–306
- Umweltbundesamt Deutschland (2014) Dioxine und dioxinähnliche PCB in Umwelt und Nahrungsketten, Dessau-Roßlau
- Umweltbundesamt Deutschland (2016) Steckbrief Octachlorstyrol. Persistente, bioakkumulierende und toxische aromatische Organochlorverbindung https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/analytes/10057

- Umweltbundesamt Deutschland(2017) Umweltprobenbank des Bundes und der Länder. https://www.umweltprobenbank.de/de
- 17. UNEP (2007) Report of the expert group on the assessment of the production and use of DDT and its alternatives for disease vector control. Dakar
- 18. Wachinger R (2017) Investigation of Persistent Organic Pollutants in Environmental Samples of the Alpine Ecosystem. Master Thesis, University of Ulm, Germany
- Weber R, Watson A, Malkov M, Costner P, Vijgen J (2011) Unintentionally produced hexachlorobenzene and pentachlorobenzene POPs waste from solvent production—the need to establish emission factors and inventories. Organohalogen Compd 73:2205–2208
- 20. WHO (2013) State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012, Genf
- Xu Q, Zhu X, Henkelmann B, Schramm K-W, Chen J, Ni Y, Wang W, Pfister G, Mu J, Qin S, Li Y (2013) Simultaneous monitoring of PCB profiles in the urban air of Dalian, China with active and passive samplings. Journal of Environmental Sciences 25(1):133–143. doi:10.1016/S1001-0742(12)60030-8
- 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 133:1–5. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.02.044

#### **BILDNACHWEIS**

Titelbild: Ludwig Ries, Umweltbundesamt Deutschland, GAW Station Zugspitze

Seite 3 I: LfU

Seite 3 r: H. Ringhofer

Seite 5: Korbinian Freier, LfU

Seite 6: Hannes Vogelmann

Seite 7: Sonnblick Observatorium

Seite 10: Korbinian Freier, LfU

Seite 11: Hannes Vogelmann

Seite 12: Ilhan Balta - Fotolia.com

Seite 13: Simona - Fotolia.com

Seite 15: LfU

Seite 17/21/30/31: Robert Traidl, LfU

Seite 18/19: LfU

Seite 20: Sonnblick Observatorium

Seite 32: Nikolas Winter

#### Karten:

Seite 8 I.: Satellitenbild von Blue Marble Next Generation, NASA gemeinfrei

Seite 8, S. 15, S. 18, S.19: LfU, Referat 13

Geobasisdaten: Esri Data & Maps





