



Atmosphärischer Eintrag von Quecksilber und Anreicherung in alpinen Ökosystemen

Patricia Janz (patricia.janz@lfu.bayern.de), Dr. Jürgen Diemer (Juergen.Diemer@lfu.bayern.de),
Dr. Korbinian P. Freier (Korbinian.Freier@lfu.bayern.de)
Bayerisches Landesamt für Umwelt Augsburg, Deutschland

Zusammenfassung

Im Monitoring „PureAlps“ werden in den bayerischen und österreichischen Alpen persistente, toxische und bioakkumulierende Schadstoffe überwacht, unter anderem Quecksilber. Von 2017 bis 2019 wurden Unterschiede im Eintrag von Quecksilber zwischen Flachland, Voralpen und Hochalpen untersucht. Außerdem wurde die Anreicherung von Quecksilber in Tieren unterschiedlicher alpiner Ökosystemtypen erfasst.

Hintergrund

Quecksilber (Hg) ist überall auf der Welt zu finden. Ein kleinerer Teil stammt aus natürlichen Quellen, etwa vier Fünftel der Belastung stammen heutzutage direkt oder indirekt aus anthropogenem Eintrag. In Deutschland führt die ubiquitäre Belastung dazu, dass die Quecksilbergehalte von Fischen nahezu in allen Gewässern die Umweltqualitätsnorm (UQN) für Biota überschreiten (EEA Report 2018). Global betrachtet sind die Hauptemittenten die kleingewerbliche Goldgewinnung, gefolgt von Kohleverbrennung (AMAP/UN Environment 2019). Der direkte Eintrag in die Atmosphäre sowie eine komplexe Redoxchemie ermöglichen eine globale Verbreitung über gasförmiges elementares Hg (0). Über nasse und trockene Deposition wird Hg aus der Atmosphäre in Ökosysteme eingetragen (Driscoll et al. 2013, Lyman et al. 2020). In aquatischen Ökosystemen wird Hg zu einem Großteil von Mikroorganismen zum deutlich toxischeren und bioakkumulierenderen Methyl-Hg metabolisiert. Methyl-Hg wirkt stark neurotoxisch und beeinträchtigt die Fortpflanzung, Entwicklung und Gesundheit von Lebewesen im Wasser und an Land (Wiener et al. 2003).

Ziel der PureAlps-Projektphase von 2016 – 2020 war, neben persistenten organischen Schadstoffen auch den Eintrag und die Anreicherung von Hg in der alpinen Umwelt zu erfassen. In Kooperation zwischen dem Bayerischen Landesamt für Umwelt und dem Umweltbundesamt Österreich wurden folgende Fragestellungen bearbeitet:

1. Ist die Quecksilberdeposition in alpine Ökosysteme vergleichbar mit den bekannten Depositionsraten aus dem europäischen Tiefland?
2. Gibt es Unterschiede in der Deposition zwischen präalpinen, alpinen und hochalpinen Standorten?
3. Wie wirkt sich die Quecksilberdeposition auf die Belastungen der Tiere in aquatischen und terrestrischen Ökosystemen der Alpen aus?

Material und Methoden

Es wurden in umfangreichen Probenahmekampagnen Stichproben der unterschiedlichen alpinen Ökosystembestandteile genommen. Der atmosphärische Eintrag von Hg wurde als nasse und trockene Deposition (Bulk-Deposition) zwischen März 2017 und März 2018 in Augsburg, in Garmisch-Partenkirchen und an der Zugspitze (Umweltforschungsstation Schneefernerhaus) sowie am Sonnblick-Observatorium in Österreich von März 2017 bis März 2019 erfasst. Die Sammlung und Quantifizierung erfolgte gemäß DIN EN 15853 beziehungsweise DIN EN ISO 17852.

Neben der Deposition wurden auch Böden, Sedimente und Gewässer beprobt. An Biota wurden für den terrestrischen Bereich 18 Völker von Honigbienen (*Apis mellifera*), 19 Muskel- und Leberproben von Gämsen (*Rupicapra rupicapra*), 6 Füchse (*Vulpes vulpes*) und 5 Murmeltiere (*Marmota marmota*) untersucht. Repräsentativ für den Topprädatoren Steinadler (*Aquila chrysaetos*) wurden drei aufgegebene Eier analysiert. Im aquatischen Bereich wurden in der Partnach Poolproben von Eintagsfliegen (*Ephemeroptera*), Köcherfliegenlarven (*Trichoptera*), Steinfliegenlarven (*Plecoptera*) und Zweiflüglern (*Diptera*) entlang eines Höhen transekts untersucht, sowie insgesamt 18 Fische (*Salmoniden*) aus Fließ- und Stillgewässern. Die Fische waren mit Ausnahme des Standortes Loisach bei Farchant, an dem das Alter vier Jahre betrug, drei Jahre alt. 14 verwaiste Haubentauchereier (*Podiceps cristatus*) repräsentierten für den Eibsee an der Zugspitze aquatische (Top)Prädatoren.

Die Analyse der Boden-, Sediment- und Biotaprobe erfolgte gemäß EPA Methode 7473.

Ergebnisse

Die Depositionsraten zeigen signifikante Unterschiede zwischen dem Flachland (Augsburg) und dem alpinen Standorten Garmisch-Partenkirchen und Zugspitze, jedoch nicht zum alpinen Standort Hoher Sonnblick. Im Jahresmittel wurden in Augsburg 7,6 g Hg/km²/a, Garmisch-Partenkirchen 14,9 g Hg/km²/a, Zugspitze 17,3 g Hg/km²/a und Hoher Sonnblick 9,8 g Hg/km²/a (Mittelwerte) eingetragen (siehe Abb. 1).

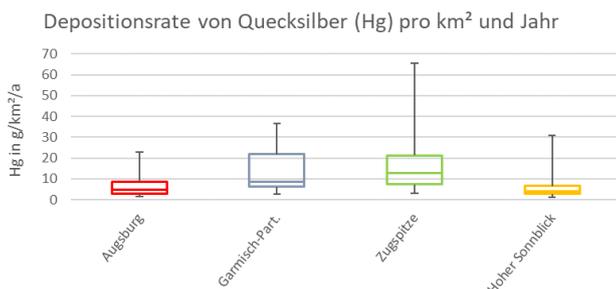


Abb. 1: Boxplot-Darstellung der Depositionsrates von Quecksilber im Zeitraum März 2017 bis März 2018 an den Standorten Augsburg, Garmisch-Partenkirchen, Zugspitze (Umweltforschungsstation Schneefernerhaus) und Hoher Sonnblick (Sonnblick Observatorium)

Die Depositionsrates von Quecksilber korreliert nur in Augsburg deutlich ($R^2=0,68$) mit der monatlichen Niederschlagsmenge. An den anderen Standorten ist die Korrelation weniger stark ausgeprägt (Garmisch-Partenkirchen 0,004; Zugspitze 0,34; Hoher Sonnblick 0,53;). Neben der Niederschlagsmenge scheinen am nördlichen Alpenrand zusätzliche Faktoren ausschlaggebend zu sein, wie die Ausprägung von Gewittern (Toth et al. 2013), vermehrte Stauniederschläge (Bieser et al. 2014) und die unterschiedliche Ausdehnung der atmosphärischen Mischungsschicht (Sigmund et al. 2019). So konnte gezeigt werden, dass sich die Depositionsrates bei Gewittern in konvektiven Wolken im Vergleich zu stratiformen Wolken um das Anderthalbfache erhöht (Holmes et al 2016).

Im Vergleich zu Messergebnissen aus 2017 der Stationen des European Monitoring and Evaluation Programms (EMEP), die zwischen 1,17 g Hg/km²/a (Diabla Gora, Polen) und maximal 8,18 g Hg/km²/a (Birkenes, Norwegen) liegen, erscheinen die in PureAlps gemessenen Werte an den Standorten Garmisch-Partenkirchen und Zugspitze deutlich erhöht (MSC-E 2020). Allerdings wird im EMEP nur die nasse Deposition erfasst. Ein Vergleich dieser Daten mit einer Bulk-Deposition, wie sie in PureAlps erfasst wurde, ist nicht ohne weiteres möglich. Unter Berücksichtigung der gemessenen Unterschiede zwischen dem Alpenvorland und dem nördlichen Alpenrand sowie der besonderen meteorologischen Bedingungen am Alpenrand kann jedoch darauf geschlossen werden, dass das alpine Ökosystem stärker durch Quecksilberdeposition aus dem atmosphärischen Hintergrund belastet ist. Diese Schlussfolgerung wird auch durch die Ergebnisse der Bodenproben gestützt.

Vergleicht man die gemessenen Depositionsrates mit modellierten Daten für Deutschland, zeigt sich, dass die Werte für Augsburg und Garmisch-Partenkirchen unterhalb der modellierten Durchschnittswerte liegen. So wurde eine Depositionsrates von 10 bis 25 g Hg/km²/a im Jahr 2017 für die meisten Teile Deutschlands abgeschätzt ([Schwermetalldepositionen | Umweltbundesamt](#)). Damit läge die Zugspitze im durchschnittlichen Bereich. Für Österreich liegen modellierte Wert zwischen 6,4 und 40 g Hg/km²/a (Umweltbundesamt Österreich 2016). Die Modelle tendieren jedoch dazu, Depositionsrates zu überschätzen (MSC-E 2020, EMEP 2020).

Die Gehalte von Gesamtquecksilber in 21 Oberböden ergeben einen Mediangehalt von 255 µg/kg Trockensubstanz. In einer umfangreichen Studie wurde der Quecksilbergehalt im europäischen Mittel auf 38 µg/kg (Median) in Oberböden bestimmt, wobei 10 % der getesteten Böden über 85 µg/kg lagen (Ballabio et al. 2021). Dies zeigt, dass die Gehalte in den alpinen Oberböden teilweise deutlich erhöht sind und möglicherweise erhöhte atmosphärische Einträge widerspiegelt.

Die Quecksilbergehalte von Bienen liegen in Augsburg im Mittel bei 0,0003 mg Hg/kg Frischgewicht (FG), in Garmisch-Partenkirchen bei 0,0021 mg Hg/kg FG und in Bozen bei 0,0008 mg Hg/kg FG. Die Werte zeigen erneut, dass am Alpenrand bei Garmisch-Partenkirchen die Werte signifikant höher liegen, auch wenn sie im Vergleich zu Literaturwerten im unteren Bereich einzuordnen sind (Toth et al. 2016, Gizaw et al. 2020). Vergleichbare Gehalte von Hg in Imagos und Larven der Honigbienen deuten darauf hin, dass das Quecksilber über die Nahrung aufgenommen wird.

Im Projekt untersuchte bayerische Gämsen wiesen in Muskelfleisch und Leber Quecksilbergehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze auf. Die Gämsen aus Österreich zeigen 0,0012 mg/kg FG (Median) im Muskelfleisch. In den Lebern betragen die Werte circa das Sechsfache. Die Konzentrationen liegen somit weit unter dem in Österreich gültigen Grenzwert von 0,03 mg/kg FG für Wildfleisch. Ähnliches gilt für die Werte in Murmeltieren. Man würde erwarten, dass die höheren Depositionsrates im bayerischen Alpengebiet auch bei Gämsen zu höheren Werten führen, was nicht nachgewiesen werden konnte.

Muskulatur und Leber von Füchsen aus dem Gebiet um die Zugspitze weisen deutlich höhere Quecksilbergehalte als Gämsen und Murmeltiere auf. Im Muskelgewebe wurden im Mittel 0,050 mg/kg FG (Median) gefunden, die Gehalte in der Leber sind mit 0,17 mg Hg/kg FG (Median) nochmals höher. Ob die bestimmten Konzentrationen bereits negative Auswirkungen auf die Tiere haben, ist unklar. Quecksilberkonzentrationen größer 30 mg Hg/kg FG können tödlich bei Füchsen sein (Wiener et al. 2003). In der weiteren Nahrungskette können sich diese Konzentrationen weiter akkumulieren, so dass möglicherweise Top-Prädatoren wie der Steinadler (*A. chrysaetos*) noch höhere Belastungen aufweisen. Allerdings setzt sich dessen Nahrung in den Voralpen zu weniger als 12 % (bezogen auf die Masse) und in den Alpen zu weniger als 5,8 % aus *V. vulpes* zusammen (Pedrini und Sergio 2002). Die im Projekt untersuchten beiden Steinadlereier aus Bayern weisen relativ niedrige Gehalte von 0,025 und 0,024 µg Hg/g TG auf. Das Steinadlereier aus Südtirol hatte einen weit höheren Quecksilbergehalt von 0,11 µg Hg/g TG. Untersuchungen zu Wanderfalken geben Quecksilbergehalte um die 0,5 µg Hg/g TG für Wanderfalkeneier in Baden-Württemberg (n=40) an (Schwarz et al 2016).

Die aquatischen Insektenlarven wurden nach Filtrierern und Prädatoren eingeteilt. Die Werte für Filtrierer von 0,054 mg Hg/kg TM unterscheiden sich geringfügig, aber signifikant von den räuberisch lebenden Insektenlarven 0,041 mg Hg/kg TM. Dies erscheint plausibel, da Quecksilber im freien Gewässer meist an Partikel gebunden vorliegt (Harding et al. 2006) und die Filtrierer aktiv Partikel aus dem Wasser aufnehmen.

Die Fische aus den Gebirgsbächen weisen fast alle ausschließlich Quecksilbergehalte von kleiner 0,05 mg Hg/kg FG im Muskelgewebe auf (Abb. 2). Vergleicht man die Quecksilbergehalte mit den Durchschnittswerten aus Bayern für Bach- und Seeforellen, die bei etwa 0,15 mg Hg/kg FG liegen (LFU 2013), scheinen die Werte niedrig. Dennoch lag ein Großteil der Quecksilbergehalte bei den Fischen über der von der WRRL vorgegebenen UQN von 0,02 mg Hg/kg FG. Die Quecksilbergehalte in den Seesaiblingen und Seeforellen aus dem Eibsee und Seebensee liegen deutlich höher als die der Fische aus den Gebirgsflüssen, mit besonders auffälligen Werten am Eibsee (bis zu 0,250 mg Hg/kg FG). Diese Belastung lässt sich möglicherweise mit hohen Quecksilbergehalten von 0,33 bis 0,35 mg Hg/kg TG im Sediment erklären. Die hohen Gehalte im Sediment des abgelegenen Sees sind konsistent mit den hohen Depositionsraten. Zusätzlich wird der Eibsee aus Schmelzwassern der Altschneefelder gespeist (LfU 2020). Über diesen Weg könnte möglicherweise ebenfalls Quecksilber eingetragen werden (Sun et al. 2017, Guigueno et al. 2012). Außerdem ist durch anoxische Bedingungen im Feinsediment des Sees die Biomethylierung von Hg deutlich ausgeprägter als im gut durchlüfteten Schotterbett der Bäche.

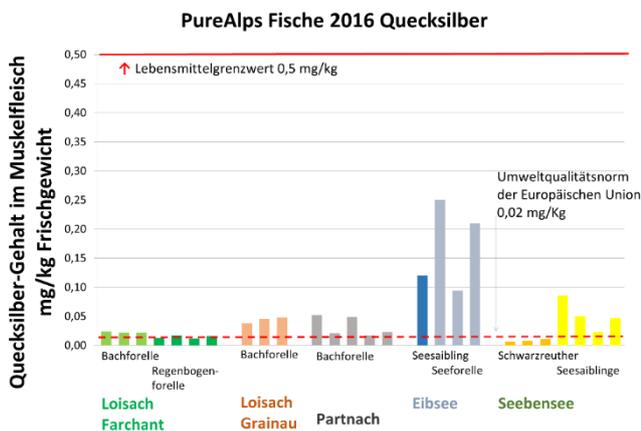


Abb. 2: Gehalte von Gesamtquecksilber im Muskelgewebe von Fischen (Probenahme 2016).

Ausblick und Diskussion

Die Stichproben aus den verschiedenen Ökosystemen zeigen deutlich, dass sich in den Alpen Hg in aquatischen Ökosystemen stärker anreichert als in terrestrischen Ökosystemen (Abb. 3). Die Quecksilbergehalte von Fischen und Haubentauchereiern am Eibsee fallen mit erhöhten Werten auf. Die Daten, insbesondere die UQN-Überschreitungen in naturnahen alpinen Gewässern, unterstreichen, dass eine weitere Reduktion der Quecksilberemissionen notwendig ist.

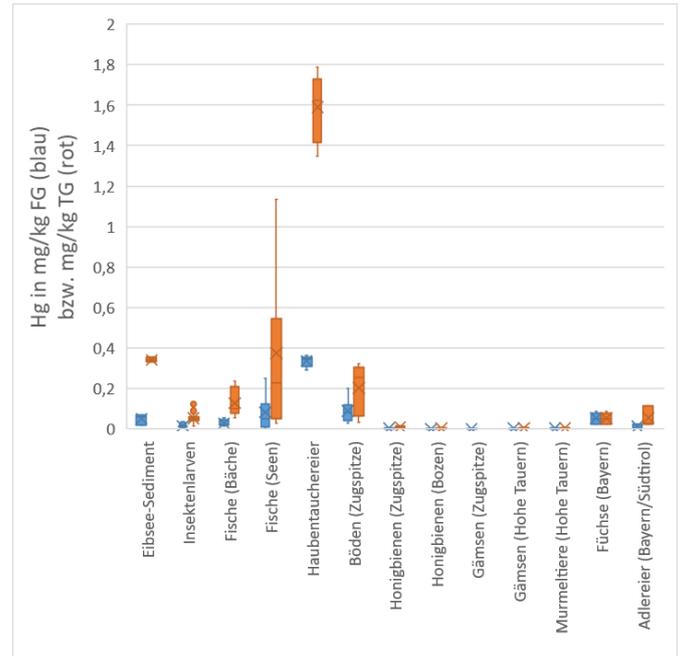


Abb. 3: Vergleich der Quecksilbergehalte in aquatischen und terrestrischen Ökosystemen. Dargestellt sind die Konzentrationen bezogen auf Frischgewicht (FG, blau) und Trockengewicht (TG, rot). Bei Säugetieren und Fischen bezieht sich die Konzentration auf Muskelgewebe.

Eine Trendaussage kann aus den Daten, die im Rahmen von PureAlps erfasst wurden, nicht gemacht werden. Um die Entwicklung der Belastung längerfristig zu beobachten, bietet sich eine Überwachung der Quecksilberkonzentrationen in Vogelfedern an. Vögel sind in der Lage, Schadstoffe wie Hg in ihren Federn einzulagern. So konnten signifikante Korrelationen zwischen dem Quecksilbergehalt in Federn und Blut von Eis-Taucherküken gezeigt werden (Evers et al. 1998). Abgestoßene Federn können gesammelt werden, ohne das Tier selber stören zu müssen, sie kommen in ausreichender Zahl vor, sind lange haltbar und eignen sich als Indikator für die Schadstoffbelastung des Tieres (Ganz et al. 2018, Badry 2019).

Die Notwendigkeit, die anthropogenen Quecksilbereinträge weiter zu senken bedingt sich nicht nur aus den aktuell schlechten chemischen Zuständen der europäischen Gewässer aufgrund von Hg, sondern zusätzlich aus Beobachtungen, dass durch den Klimawandel verstärkt Hg freigesetzt wird. Zum einen aus schmelzenden Gletschern (Sun et al. 2017), auftauenden Permafrostböden (Schuster et al. 2018), verstärktem Luft-Wasser Austausch und Veränderungen der Schwefel-Biogeochemie und Aktivität von Mikroorganismen in Gewässern (Sundseth et al. 2015, AMAP/UN Environment 2019). Auch wenn bisher schlecht abschätzbar ist, wie sich diese Veränderungen auf biotische Systeme auswirken werden, ist klar, dass dieses zusätzlich freiwerdende Hg sich zu den bisherigen Emissionen addiert.

Danksagung

Wir bedanken uns bei allen Unterstützern des Projekts PureAlps, insbesondere bei unserem Projektpartner dem Umweltbundesamt Österreich mit Wolfgang Moche, der Umweltforschungsstation Schneesfernerhaus/Zugspitze mit Till Rehm, dem Sonnblick Observatorium mit Elke Ludewig und dem KIT mit Mathias Mauder. Außerdem danken wir herzlich den vielen lokalen Partnern (siehe LFU & Umweltbundesamt Österreich 2021). PureAlps wurde finanziert vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz und vom Österreichischen Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie sowie unterstützt vom Österreichischen Bundesministerium für Soziales, Gesundheit, Pflege und Konsumentenschutz.

Literatur

- AMAP/UN Environment, 2019. Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2018. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch, Geneva, Switzerland. viii + 426 pp including E-Annexes.
- Badry, A., Palma, L., Beja, P., Ciesielski, T.M., Dias, A., Lierhagen, S., Jenssen, B.M., Sturaro, N., Eulaers, I., Jaspers, V.L.B. 2019. Using an apex predator for large-scale monitoring of trace element contamination: Associations with environmental, anthropogenic and dietary proxies. *Science of the Total Environment*, 676, 746-755. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.217>
- Ballabio, C., Jiskra, M., Osterwalder, S., Borrelli, P., Montanarella, L., Panagos, P. 2021. A spatial assessment of mercury content in the European Union topsoil. *Science of the Total Environment*, 769, 144755. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144755>
- Barr, J. F. 1986. Population dynamics of the common loon (*Gavia immer*) associated with mercury-contaminated waters in northwestern Ontario. Canadian Wildlife Service. Occasional Paper No. 56. Canadian Wildlife Service, Ottawa, Ontario, 25 pp. [CW69-1-56-eng.pdf \(publications.gc.ca\)](http://www.cw69-1-56-eng.pdf)
- Bieser, J., Simone, F. de, Gencarelli, C., Geyer, B., Hedgecock, I., Matthias, V., Travnikov, O., Weigelt, A. 2014. A diagnostic evaluation of modeled mercury wet depositions in Europe using atmospheric speciated high-resolution observations. *Environmental Science and Pollution Research International*, 21 (16), 9995–10012. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2863-2>
- Caldwell, C., Arnold, M., Gould, W. 1999. Mercury distribution in blood, tissues, and feathers of double-crested cormorant nestlings from arid-lands reservoirs in South Central New Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 36, 456–461. <https://doi.org/10.1007/PL00006618>
- Driscoll, C. T., Mason, R. P., Chan, H., Man, J., Daniel, J., Pirrone, N. 2013. Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects. *Environmental Science & Technology*, 47 (10), 4967–4983. <https://doi.org/10.1021/es305071v>
- EEA Report 2018. European Environment Agency. *European Waters — Assessment of Status and Pressures*. 85 pp. doi:10.2800/303664
- Evers, D.C., Kaplan, J.D., Meyer, M.W., Reaman, P.S., Braselton, W.E., Major, A., Burgess, N., Scheuhammer, A.M. 1998. Geographic trend in mercury measured in common loon feathers and blood. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 173-183. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170206>
- Ganz, K., Jenny, D., Kraemer, T., Jenni, L., Jenni-Eiermann, S. 2018. Prospects and pitfalls of using feathers as a temporal archive of stress events and environmental pollutants: a review and case study. *Journal of Ornithology*, 159 (3), 771–783. <https://doi.org/10.1007/s10336-018-1547-y>
- Gizaw, G., Kim, Y., Moon, K., Choi, J.B., Kim, Y.H., Park, J.K. 2020. Effect of environmental heavy metals on the expression of detoxification-related genes in honey bee *Apis mellifera*. *Apidologie*, 51 (4), 664-674. <https://doi.org/10.1007/s13592-020-00751-8>
- Guigueno, M.F., Elliott, K.H., Levac, J., Wayland, M., Elliott, J.E. 2012. Differential exposure of alpine ospreys to mercury: Melting glaciers, hydrology or deposition patterns? *Environment International*, 40, 24-32. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.11.004>
- 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 (3), 529–535.
- Holmes, C.D., Krishnamurthy, N.P., Caffrey, J.M., Landing, W.M., Edgerton, E.S., Knapp, K.R., Nair, U.S. 2016. Thunderstorms increase mercury wet deposition. *Environmental Science & Technology*, 50 (17), 9343–9350. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02586>
- Ilyin, I., Rozovskaya, O., Travnikov, O., Strijkina, I. 2020. Assessment of transboundary pollution by toxic substances: Heavy metals and POPs. Part I. Supplementary Materials for heavy metals. MSC-E Data Report 1/2020. http://en.msceast.org/reports/1_2020_datrep.pdf
- LFU – Bayerisches Landesamt für Umwelt. 2013. Bayerisches Fisch- und Muschel-Schadstoffmonitoring. Umwelt Spezial, Augsburg.
- LFU – Bayerisches Landesamt für Umwelt. 2020. Der Eibsee - ein alpiner Grundwasser- und Wärmespeicher. *Geologica Bavarica* Band 117.
- LFU & Umweltbundesamt Österreich – Bayerisches Landesamt für Umwelt und Umweltbundesamt Österreich (2021): PureAlps 2016–2020. Monitoring von persistenten organischen Schadstoffen und Quecksilber im Alpenraum (Immission, Deposition und Biota). Abschlussbericht. Umweltbundesamt Österreich, Wien, 2020. ISBN 978-3-99004-567-1.