

Untersuchungen zur Belastung der Haubentaucher am Eibsee mit halogenierten Flammenschutzmitteln, polychlorierten Biphenylen, Dioxinen, Furanen, per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen und Quecksilber – Beurteilung der Zeitreihe 2016 bis 2020 –

Einleitung und Ziele

Durch die zentrale Lage in Europa sind die Alpen vermehrt industriellen Einflüssen und dem Eintrag von Schadstoffen ausgesetzt. Die Alpen wirken als Barriere für die Luftmassen, die verstärkt dort abregnen. Dadurch werden weiträumig transportierte Schadstoffe in die Ökosysteme der Alpen eingetragen. Der Eibsee ist ein aquatisches Ökosystem am nördlichen Alpenrand, in dem der Haubentaucher als Topprädator und letztes Glied der Nahrungskette auftritt. Ziele der Masterarbeit (Durchführung am Bayerischen Landesamt für Umwelt, Augsburg) sind die Bewertung der Belastungssituation bei persistenten organischen Schadstoffen (POP) sowie Quecksilber über die Jahre 2016 – 2020 in abgestorbenen Haubentauchereiern vom Eibsee als Bioindikator, die Aufzeichnung von Entwicklungstendenzen in Zusammenhang mit nationalen und internationalen Chemikalien-Regelungen sowie die Beobachtung des Auftretens von Ersatzstoffen.

Methodik - säurestabile Flammenschutzmittel

- Homogenisierung, Gefriertrocknung
- ASE-Probenextraktion:
n-Hexan/Aceton 1:1, 80 °C
- Extraktreinigung:
Zweistufige Säulenchromatographie
(44 % H₂SO₄-Kieselgel, Al₂O₃, Florisil®)
- Messung mittels GC-MS/MS TSQ 9000 auf einer Rxi-5MS-GC-Säule (15 m)



Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen

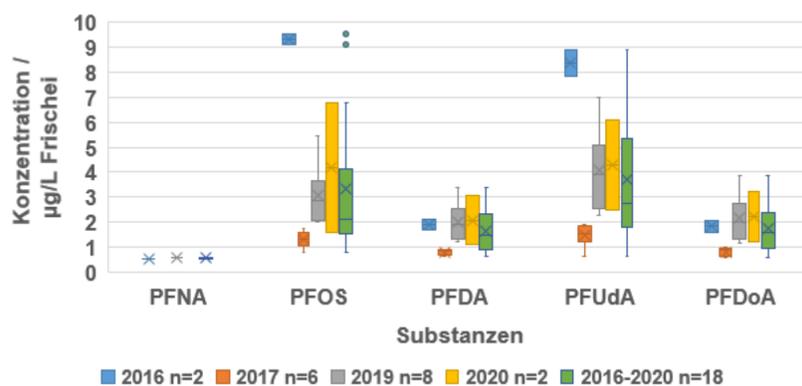


Abb. 3: Konzentrationen von PFNA, PFOS, PFDA, PFUdA, und PFDoA in abgestorbenen Haubentauchereiern der Jahre 2016, 2017, 2019, 2020 in µg/L FG.

Ergebnisse und Diskussion

Halogenierte Flammenschutzmittel

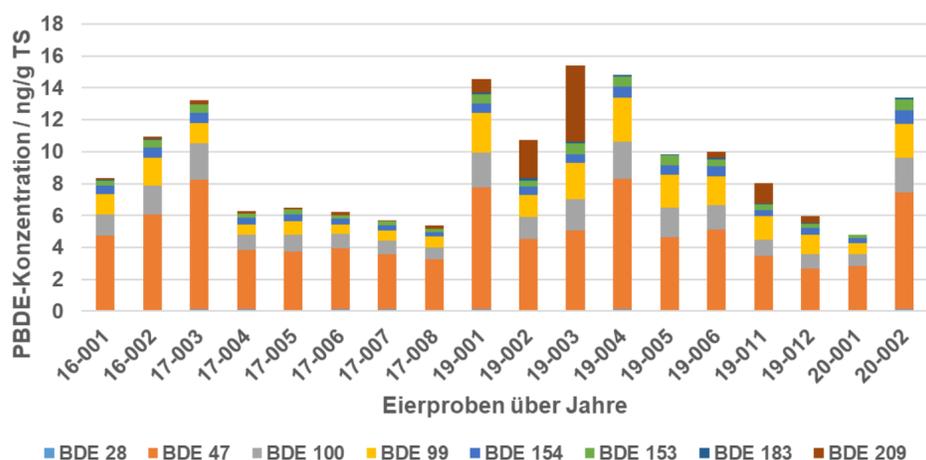


Abb. 1: Gehalt der acht PBDE-Hauptkongenere in abgestorbenen Haubentauchereiern der Brutjahre 2016 (n=2), 2017 (n=6), 2019 (n=8) und 2020 (n=2) in ng/g TS.

- Kein Rückgang der **Summengehalte der 8 PBDE**
- Gleichbleibendes PBDE-Kongenerenmuster über fünf Jahre
- Dominanz der Kongenere des PentaBDE-Stoffgemisches

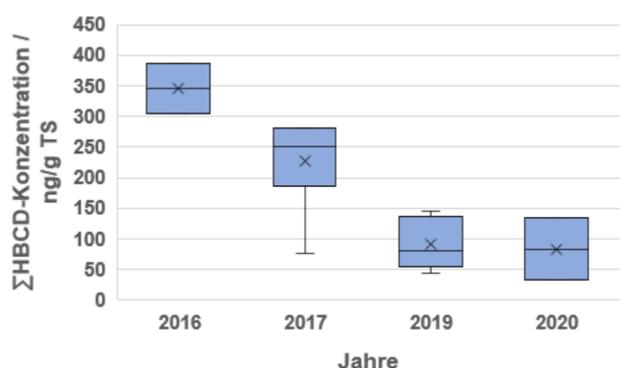


Abb. 2: α-, β-, γ-HBCD-Summengehalt in abgestorbenen Haubentauchereiern der Brutjahre 2016 (n=2), 2017 (n=6), 2019 (n=8) und 2020 (n=2) in ng/g TS.

- HBCD:** Höchste Gehalte aller Flammenschutzmittel mit Tendenz 2019/20 < 2016/17
- Dechloran Plus** und das Abbauprodukt **aCI11DP** in fast allen Proben 2016 bis 2020 auffindbar
- TBNPA, TBPh, ATE, BATE** und **DPTE** in 5 von 18 Proben auffindbar

- Keine Detektion von kurzkettenige PFAS und Ersatzstoffen
- Dominanz der langkettigen PFAS (Median in µg/L FG¹): PFUdA (2,8) > PFOS (2,1) > PFDA/PFDoA (1,5/1,6) > PFNA (0,56)

Quecksilber

- Sehr hohe Gehalte variieren 2016 – 2020 zwischen 289 und 424 µg/kg FG
- Tendenz: 2017/2019 < 2020
- Primäre Hg-Aufnahme über Fische im Eibsee
→ Akkumulationspotential von Hg erkennbar

Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle

Tab. 1: Mediankonzentrationen von PCDD/F, dl-PCB, der Summe aus PCDD/F+dl-PCB in pg TEQ (WHO2005)/g Fett und ndl-PCB in ng/g Fett.

	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
2016 (n=2)	53,0	865	918	3.472
2017 (n=6)	43,0	710	753	1.816
2019 (n=8)	45,7	497	543	3.399
2020 (n=2)	36,2	829	865	3.116

- PCDD/F:** Dominanz von OCDD und 2,3,4,7,8-PeCDF
- dl-PCB:** Sehr hohe Gehalte an non-ortho PCB, v.a. PCB 126
- ndl-PCB:** Dominanz von PCB 138, 153 und 180
- Überschreitung der EU-Lebensmittelgrenzwerte für Hühnerei um ein Vielfaches

Zusammenfassung

- Rückläufige Tendenz der HBCD-Gehalte von 2016 bis 2020
- Ansteigende Tendenz für Hg-Gehalte
- Konstante Belastung mit PFAS, PCDD/F, PCB, PBDE, DP
- Sehr hohe Quecksilber- und dl-PCB-Gehalte (PCB 126)
- Dominanz von OCDD, 2,3,4,7,8-PeCDF, PentaBDE-Stoffgemisch, langkettigen PFAS, v.a. PFUdA und PFOS
- Fünf von zwölf neuartigen Flammenschutzmitteln in fünf von 18 Eiprüben auffindbar
- Keine Detektion von kurzkettenigen PFAS und Ersatzstoffen

¹ Umrechnung in ng/g FG: $c\left(\frac{ng}{g}\right) = \frac{c\left(\frac{pg}{g}\right)}{UF\left(\frac{g}{g}\right)} \cdot 1000$, Umrechnungsfaktor (UF) = 1240 g/L

Die Werte der Brutjahre 2016 und 2017 sowie für nFSM 2019 basieren auf den Masterarbeiten von Reitsam [1], Nichterlein [2] und dem Abschlussbericht der PureAlps-Projekte [3]. [1]: Reitsam V. Determination of Emerging Brominated Flame Retardants in Wild Bird Eggs from the Alpine Region and other Biota Samples using GC-MS/MS (Masterarbeit). Ulm: Universität Ulm; April / 2019. [2]: Nichterlein M. Etablierung einer spurenanalytischen Methode für neuartige bromierte Flammenschutzmittel in Immissions- und Biotaprobe mit einem Gaschromatograph-Tandem-Massenspektrometer (Masterarbeit). Coburg: Hochschule Coburg; August / 2020. [3]: Freier K, Ratz G, Körner W, Janz P, Weiss P, Moche W, Denner M. PureAlps 2016-2020. Monitoring von persistenten organischen Schadstoffen und Quecksilber im Alpenraum (Immission, Deposition und Biota); Abschlussbericht. Wien; 12 / 2020

