

Endbericht

**Gz.: Z 6 – 93404/23
Projektnummer 32 842**

Integrierte Bewertung von Quecksilber anhand der Erhebungen der Umweltprobenbank des Bundes (UPB)

Bearbeitung:

Dr. Florian Schulz, Dr. Stefan Hahn

**Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Experimentelle Medizin
(Fraunhofer ITEM), Bereich Chemikalienbewertung, Datenbanken und Expertensysteme, 30625 Hannover**

Dr. Heinz Rüdel

**Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie
(Fraunhofer IME), Bereich Angewandte Ökologie, 57392 Schmallenberg**

PD Dr. habil. Steffen Uhlig, Dr. Karina Hettwer, Hans-Michael Kaltenbach

**QuoData - Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik mbH, 01187
Dresden**

Projektleitung:

Dr. Florian Schulz (Fraunhofer ITEM)

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Juli 2015

Kurzbeschreibung

Ziel dieses Forschungsprojekts war eine vergleichende Betrachtung der Exposition von Mensch und Umwelt mit Quecksilber anhand der Monitoringdaten der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) und ergänzender Informationen aus Literatur- und anderen Quellen. Die verfügbaren Umweltmonitoring- und Humanbiomonitoring-Daten der UPB für Quecksilber wurden geprüft, soweit erforderlich aggregiert und unter verschiedenen Aspekten diskutiert (z.B. Vergleich zwischen Probenarten, räumlicher Vergleich, Trendbetrachtungen). Bei den Humandaten erfolgte insbesondere eine statistische Auswertung, um den Anteil des Zahn- amalgams von weiteren Einflüssen (Fischkonsum, unspezifizierter Restanteil) zu differenzieren. Ergänzend wurden Informationen zu Eintragspfaden von Quecksilber in aquatische und terrestrische Ökosysteme recherchiert und in Zusammenhang mit den UPB-Monitoringdaten diskutiert. Abschließend wurden verschiedene Hypothesen zur Quecksilberexposition generiert und auf Basis der durchgeführten Auswertungen diskutiert.

Abstract

This research project was aimed at a comparative examination of the human and environmental mercury exposure based on monitoring data derived from the German Environmental Specimen Bank (ESB) and supplementary information from literature and other sources. Environmental monitoring and human biomonitoring data were surveyed and aggregated if necessary as well as discussed in terms of different aspects such as trend analyses or comparisons between different specimen types and sampling areas. Particularly human biomonitoring data were statistically analysed to differentiate the fraction attributed to amalgam fillings from other mercury sources (consumed fish, non-specific fraction). Complementary literature data on mercury emission pathways to terrestrial and aquatic ecosystems were discussed in combination with measured mercury contents in ESB specimen. Finally hypotheses concerning mercury exposure were established and discussed along with the results of this evaluation.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	3
Abbildungsverzeichnis	7
Tabellenverzeichnis.....	13
Abkürzungsverzeichnis	16
Zusammenfassung	17
Summary	36
1 Einleitung und Zielsetzung	52
2 Hintergrundinformationen	54
2.1 Übersicht der Probenarten der Umweltprobenbank	54
2.2 Quecksilber in der Umwelt	56
2.3 Neuemissionen von Quecksilber in Deutschland.....	57
2.4 Physikalisch-chemische Daten zu den Hg-Spezies.....	60
2.5 Überblick zur Verteilung von Hg in der Umwelt	60
2.6 Richt- und Grenzwerte für Quecksilber	61
2.6.1 Umwelt	61
2.6.2 Human	63
3 Terrestrisches Kompartiment.....	67
3.1 Eintragspfad in das terrestrische Kompartiment über Luft	67
3.2 Verteilung von Hg zwischen Luft, Boden und Pflanze	68
3.3 Hg-Luftgehalte und deponierte Hg-Mengen nach UBA-Luftmessnetz.....	70
3.4 Bodengehalte nach UPB-Daten.....	74
3.5 Quecksilber in Probenarten des terrestrischen Kompartiments	80
3.5.1 Darstellung nach Probenart.....	81
3.5.2 Darstellung nach Standort.....	84
3.5.3 Zusammenfassung der Daten zu Probenarten des terrestrischen Kompartiments	91
3.6 Vergleich von Hg-Gehalten in Blättern und Trieben mit Bodendaten.....	92
3.7 Quantitativer Vergleich von abgeschätzten Einträgen aus nasser Deposition und Laubfall mit Bodengehalten	94
3.8 Vergleich der UBA/UPB Daten mit üblichen Modellabschätzungen zur Verteilung von Hg in der Umwelt	96
4 Aquatisches Kompartiment.....	98
4.1 Eintragspfade in das limnische Kompartiment.....	98
4.2 Eintragspfade in das marine Kompartiment	102

4.3	Hg-Wassergehalte.....	103
4.4	Quecksilber in Probenarten des limnischen Kompartiments	105
4.4.1	Darstellung nach Probenart.....	105
4.4.2	Darstellung nach Standort.....	111
4.4.3	Zusammenfassung der Daten zu Probenarten des limnischen Kompartiments	120
4.5	Quecksilber in Probenarten des marinen Kompartiments.....	121
4.5.1	Darstellung nach Probenart.....	121
4.5.2	Darstellung nach Standort.....	124
4.5.3	Zusammenfassung der Daten zu Probenarten des marinen Kompartiments.....	126
4.5.4	Vergleich von Hg-Gehalten in Muscheln und Fischen des limnischen und marinen Kompartiments	127
4.6	Normierung von Schwebstoffdaten.....	128
5	Betrachtung der Bioakkumulation/Biomagnifikation von Quecksilber in aquatischen Systemen anhand von UPB-Monitoringdaten	133
5.1	Einleitung	133
5.2	Übersicht über die verfügbaren Daten für marine Proben	133
5.3	Biomagnifikationsfaktoren für marine UPB-Proben.....	135
5.4	Übersicht über die verfügbaren Daten für limnische Proben.....	138
5.5	Biomagnifikationsfaktoren und Biota/Schwebstoff-Akkumulationsfaktoren für limnische UPB-Proben.....	141
5.6	Diskussion Biomagnifikation.....	145
6	Humandaten	146
6.1	Humanmetabolismus von Quecksilber.....	146
6.2	Relevante Eintragspfade für den Menschen	147
6.3	Abgeschätzte Frachten im Urin zu Einträgen aus Luft und Zigarettenrauch.....	147
6.4	Abgeschätzte Frachten im Urin zu Einträgen aus Fisch, Getränken und anderen Nahrungsmitteln	150
6.5	Zusammenfassung der abgeschätzten Frachten	152
6.6	Statistische Auswertung der Humandaten der Umweltprobenbank	154
6.7	Vergleich mit Richt- und Grenzwerten.....	163
7	Diskussion.....	165
7.1	Prüfung von Hypothesen	165
7.1.1	Eine Veränderung der Emission spiegelt sich in Hg-Luftgehalten und deponierten Hg-Mengen wider	165
7.1.2	Eine Veränderung der Emission spiegelt sich in den Proben der UPB wider	166

7.1.3	Die Trendverläufe der Hg-Konzentrationen verlaufen in den verschiedenen Umweltkompartimenten parallel	169
7.1.4	Die Trendverläufe der Hg-Konzentrationen verlaufen in verschiedenen Regionen parallel	170
7.1.5	Der Trend der Hg-Luftbelastung korreliert mit der Hg-Belastung der Bäume	171
7.1.6	Die Niveauhöhe in Organismen unterschiedlicher trophischer Positionen erlaubt Aussagen zur Anreicherung von Quecksilber in Ökosystemen	173
7.1.7	Eine geeignete Normalisierung verbessert die Vergleichbarkeit der Quecksilbergehalte verschiedener biologischer Spezies	174
7.1.8	Der nicht auf die Verwendung von Zahnamalgam zurückgehende Anteil der Hg-Belastung des Menschen wird durch die Aufnahme von Quecksilber aus dem Verzehr von Fischen verursacht	174
7.1.9	Die Hg-Belastung des Menschen wird durch die Aufnahme von Quecksilber aus der Luft verursacht	175
7.1.10	Luftatmer (Reh, Silbermöwe) können ein Modell für die Hg-Belastung des Menschen darstellen	176
7.1.11	Aquatische Organismen können ein Modell für den nicht auf die Verwendung von Zahnamalgam zurückgehenden Anteil der Hg-Belastung des Menschen darstellen	177
7.2	Empfehlungen, um zukünftig die Datenlage für Quecksilber zu verbessern	178
7.3	Kann die hier angewandte Auswertungsstrategie auf andere Stoffe übertragen werden?	178
8	Quellenverzeichnis	180
9	Anhang zur Abschätzung der Verteilung von Hg in der Umwelt	183
9.1	Luftkonzentration und Deposition nach TGD/REACH (basierend auf OPS-Modell)	183
9.2	Fugazitäts-Modell	183
9.3	ADEPT	184
9.4	Einschränkung der Modelle bezüglich Hg	185
10	Anhang zur statistischen Auswertung der Daten der Umweltprobenbank (QuoData)	187
10.1	Datengrundlage	187
10.1.1	Humandaten	187
10.1.2	Umweltdaten	192
10.1.2.1	Quecksilber im terrestrischen Kompartiment (LOESS)	192
10.1.2.2	Quecksilber im limnischen Kompartiment (LOESS)	193
10.1.2.3	Quecksilber im marinen Kompartiment (LOESS)	196
10.2	Statistische Methoden	197
10.2.1	Konventioneller statistischer Ansatz	197
10.2.1.1	Prädiktoren und Zielvariable	197

10.2.1.2 Regressionsmodell	198
10.2.1.3 Ergebnis	199
10.2.2 Direkte Modellierung von Eintragspfaden	199
10.2.2.1 Prädiktoren und Zielvariablen	199
10.2.2.2 Beschreibung der Modelle	199
10.2.2.3 Zusammenfassung	201
10.3 Ergebnisse für Humandaten (Eintragsmodell)	201
10.3.1 Quecksilber im Urin	201
10.3.1.1 Erweiterung des frachtbezogenen Modells	204
10.3.1.2 Ergebnisse für aktualisierten Datensatz	216
10.3.1.3 Ergebnisse für Probanden ohne Amalgamfüllungen	223
10.3.1.4 Verfeinerung hinsichtlich regionaler Einflüsse	231
10.3.2 Quecksilber im Blut	232
10.3.2.1 Ergebnisse für Probanden ohne Amalgamfüllungen	234

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Übersicht über die Probenarten der Umweltprobenbank und mögliche Verknüpfungen.	55
Abbildung 2:	Jahresverlauf der Hg-Emission in Deutschland zwischen 1990 und 2011.	58
Abbildung 3:	Verteilung von Hg-emittierenden Betrieben in Deutschland im Jahr 2010.	59
Abbildung 4:	Zyklus der verschiedenen Hg-Spezies in der Umwelt.	61
Abbildung 5:	Transferpfade im terrestrischen Kompartiment.....	67
Abbildung 6:	Transferpfade zwischen Boden und Pflanze.	69
Abbildung 7:	Luftgehalte von Hg nach Daten des UBA-Luftmessnetzes.....	71
Abbildung 8:	Nasse Deposition von Hg nach Daten des UBA-Luftmessnetzes.....	71
Abbildung 9:	Geographische Verteilung der Messstellen des UBA-Luftmessnetzes.....	72
Abbildung 10:	Hg-Gehalte im Königswasserextrakt von Bodenproben: Darstellung auf Trockengewicht (TG) bezogen (obere Grafik) sowie auf den organischen Kohlenstoffgehalt (TOC; mittlere Grafik) und den Tongehalt (untere Grafik) normiert.....	77
Abbildung 11:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Buchenblättern und Fichtentrieben an Standorten der UPB.	81
Abbildung 12:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Regenwürmern an Standorten der UPB.....	83
Abbildung 13:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Rehlebern an Standorten der UPB.....	84
Abbildung 14:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in terrestrischen Proben am Standort BR NP Berchtesgaden	85
Abbildung 15:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in terrestrischen Proben am Standort NP Bayerischer Wald.....	85
Abbildung 16:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in terrestrischen Proben am Standort BR Pfälzer Wald	86
Abbildung 17:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in terrestrischen Proben am Standort NP Harz.....	86
Abbildung 18:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in terrestrischen Proben am Standort Oberbayerisches Tertiärhügelland.	88
Abbildung 19:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in terrestrischen Proben am Standort Solling.....	89
Abbildung 20:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in terrestrischen Proben am Standort Bornhöveder Seengebiet.....	90

Abbildung 21:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in terrestrischen Proben am Standort Dübener Heide.	91
Abbildung 22:	Eintragspfade in das limnische Kompartiment.	99
Abbildung 23:	Hg-Emissionen in deutsche Oberflächengewässer nach dem MONERIS-Modell.	101
Abbildung 24:	Relativer Anteil der Hg-Emissionen über verschiedene Eintragspfade in die Flussgebietseinheiten Deutschlands nach dem MONERIS Modell.	101
Abbildung 25:	Eintragspfade in das marine Kompartiment.	103
Abbildung 26:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Schwebstoff an Standorten der Elbe.	106
Abbildung 27:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Schwebstoff an Rhein und Saar.	106
Abbildung 28:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Schwebstoff an Standorten der Donau.	107
Abbildung 29:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Dreikantmuschel an Standorten der Elbe.	108
Abbildung 30:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Dreikantmuschel an Rhein und Saar.	108
Abbildung 31:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Dreikantmuschel an Standorten der Donau.	109
Abbildung 32:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Brassen an Standorten der Elbe.	110
Abbildung 33:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Brassen an Rhein und Saar.	111
Abbildung 34:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Brassen an Standorten der Donau.	111
Abbildung 35:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Standort Elbe (Prossen).	113
Abbildung 36:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Standort Elbe (Zehren).	113
Abbildung 37:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Standort Elbe (Barby).	114
Abbildung 38:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Standort Elbe (Cumlosen).	114
Abbildung 39:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Standort Elbe (Blankenese).	115
Abbildung 40:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben an Saale und Mulde.	115
Abbildung 41:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben an den Rheinstandorten Weil und Iffezheim.	116

Abbildung 42:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Rheinstandort Koblenz.....	116
Abbildung 43:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Rheinstandort Bimmen.....	117
Abbildung 44:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Saarstandort Gündingen.	117
Abbildung 45:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Saarstandort Rehlingen.	118
Abbildung 46:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Donaustandort Ulm.	118
Abbildung 47:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Donaustandort Kelheim.....	119
Abbildung 48:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Donaustandort Jochenstein.	119
Abbildung 49:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben des Bornhöveder Seengebietes.	120
Abbildung 50:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes im Thallus von Blasentang.....	122
Abbildung 51:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes im Weichkörper von Miesmuscheln.....	123
Abbildung 52:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in der Muskulatur von Aalmuttern.	123
Abbildung 53:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes im Eiinhalt von Silbermöwen.....	124
Abbildung 54:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in marinen Proben des Bereiches Nordsee (West).	125
Abbildung 55:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in marinen Proben des Bereiches Nordsee (Ost).....	125
Abbildung 56:	Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in marinen Proben des Bereiches Ostsee.	126
Abbildung 57:	Vergleich von Hg-Gehalten in Muscheln des limnischen und marinen Bereichs.	128
Abbildung 58:	Vergleich von Hg-Gehalten in Fischen des limnischen und marinen Bereichs.	128
Abbildung 59:	Normierung Schwebstoffdaten für die UPB-Probenahmeflächen am Rhein.....	131
Abbildung 60:	Normierung Schwebstoffdaten für die UPB-Probenahmeflächen an der Elbe.	132
Abbildung 61:	Hg-Monitoringdaten für marine UPB-Proben.....	134
Abbildung 62:	Zeitlicher Verlauf der Quecksilber-Biomagnifikationsfaktoren in der Nordsee (Eckwarderhörne, Transekt Varel-Mellum, Mellum; 1994 - 2013).	137

Abbildung 63:	Zeitlicher Verlauf der Quecksilber-Biomagnifikationsfaktoren in der Nordsee (Königshafen; 1993 - 2013).	137
Abbildung 64:	Zeitlicher Verlauf des Quecksilber-Biomagnifikationsfaktors Aalmutter/Miesmuschel in der Ostsee (Darßer Ort; 1994 - 2012).....	138
Abbildung 65:	Hg-Monitoringdaten für limnische UPB-Proben (Probenahmegebiete Saar und Rhein).....	139
Abbildung 66:	Hg-Monitoringdaten für limnische UPB-Proben (Probenahmegebiete Elbe und Dübener Heide).	140
Abbildung 67:	Veränderung der Quecksilber-BMF_{Field} Brassen/Dreikantmuschel im Verlauf der Flüsse (Mittelwerte aller verfügbaren Jahre).	143
Abbildung 68:	Veränderung der Quecksilber-BSAF Dreikantmuschel/Schwebstoff im Verlauf der Flüsse (Mittelwerte aller verfügbaren Jahre; ohne Weil und Iffezheim).....	143
Abbildung 69:	Veränderung der Quecksilber-BMF_{Field} Brassen/Dreikantmuschel im zeitlichen Verlauf für die Probenahmeflächen Elbe/Zehren, Elbe/Prossen, Saar/Rehlingen, Rhein/Koblenz.....	144
Abbildung 70:	Veränderung der Quecksilber-BSAF_{Field} Dreikantmuschel/Schwebstoff im zeitlichen Verlauf für die Probenahmeflächen Elbe/Zehren, Elbe/Prossen, Saar/Rehlingen und Rhein/Koblenz.	145
Abbildung 71:	Anteil unterschiedlicher Nahrungsmittel an der Hg-Expositionshöhe nach BfR.....	153
Abbildung 72:	Ergebnisse des Basismodells für die mittlere Quecksilberfracht im Urin, aufgeteilt nach Standort Ost/Westdeutschland und Geschlecht.....	156
Abbildung 73:	Ergebnisse des Basismodells erweitert um andere Lebensmittel für die mittlere Quecksilberfracht im Urin, aufgeteilt nach Standort Ost/Westdeutschland und Geschlecht.	157
Abbildung 74:	Geschätzte mittlere Quecksilberfracht sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtfracht für den aktualisierten Datensatz.....	159
Abbildung 75:	Geschätzte absolute Frachten für die Lebensmittel (Fisch, Getreide, Fleisch) und den Rest für das Gesamtkollektiv und Probanden ohne Amalgamfüllungen.	160
Abbildung 76:	Anteil der Hg-Fracht im Humanurin, der nicht dem Zahnamalgam zugeordnet wurde.	161
Abbildung 77:	Ergebnisse der beiden Modelle adaptiert auf die mittlere Quecksilberkonzentration im Blut.	163
Abbildung 78:	Verteilung von elementarem Hg nach Fugazitätsmodell.....	184
Abbildung 79:	Berechnung der Luftkonzentration und des Deposit mit ADEPT.	184
Abbildung 80:	Effekt des Zusatzes von Halogenen auf die Massenanteile verschiedener Hg-Spezies bei der Kohleverbrennung.	186

Abbildung 81:	Abschätzung der Massenanteile freigesetzter Hg-Spezies aus Müllverbrennungsanlagen nach US EPA	186
Abbildung 82:	Anzahl Probanden pro Jahr und Standort.	188
Abbildung 83:	Verteilung des Alters der Probanden in 4-Jahresintervallen. Die gestrichelten vertikalen Linien markieren den Bereich der 20-29 Jährigen.	189
Abbildung 84:	Zusammenhang von Urinvolumen und aufgenommener Getränkmenge pro Tag (ohne Wasser).	189
Abbildung 85:	Verteilung der logarithmierten Quecksilberkonzentration für west- und ostdeutsche Probanden für den Probenahmezeitraum.	190
Abbildung 86:	Anzahl Amalgamflächen in den einzelnen Kohorten, zusätzlich getrennt nach Probanden aus Ost- und Westdeutschland. Die einzelnen Datenpunkte sind für bessere Lesbarkeit leicht horizontal gestreut.	191
Abbildung 87:	Zusammenhang der logarithmierten Quecksilberkonzentrationen in Urin und Blut.	191
Abbildung 88:	Zusammenstellung der flächenspezifischen (links) und flächenübergreifenden (rechts) Quecksilberkonzentrationen für terrestrische Probenarten.	192
Abbildung 89:	Zusammenstellung der flächenspezifischen (links) und flächenübergreifenden (rechts) Quecksilberkonzentrationen für Brassen im limnischen Kompartiment.	193
Abbildung 90:	Zusammenstellung der flächenspezifischen (links) und flächenübergreifenden (rechts) Quecksilberkonzentrationen für Dreikantmuschel im limnischen Kompartiment.	194
Abbildung 91:	Zusammenstellung der flächenspezifischen (links) und flächenübergreifenden (rechts) Quecksilberkonzentrationen für Schwebstoffe im limnischen Kompartiment.	195
Abbildung 92:	Zusammenstellung der flächenspezifischen (links) und flächenübergreifenden (rechts) Quecksilberkonzentrationen für marine Probenarten.	196
Abbildung 93:	Geschätzte mittlere Quecksilberkonzentration – bzw. Fracht sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtfracht für die Modellvarianten (1) und (2).	203
Abbildung 94:	Geschätzte mittlere Quecksilberfracht sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtfracht für die Modellvarianten (3).	206
Abbildung 95:	Geschätzte mittlere Quecksilberfracht sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtfracht für die Modellvarianten (4).	208
Abbildung 96:	Geschätzte mittlere Quecksilberfracht sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtfracht für die Modellvarianten (5).	211
Abbildung 97:	Geschätzte mittlere Quecksilberfracht sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtfracht für die Modellvarianten (9).	212

Abbildung 98:	Mittlere Quecksilberkonzentration der Baumproben der Dübener Heide.	214
Abbildung 99:	Mittlere flächenübergreifende Quecksilberkonzentration in einjährigen Trieben der Fichte und in Buchenblättern.	215
Abbildung 100:	Nicht erklärter Anteil der mittleren Quecksilberfracht der Humandaten und mittlere Quecksilberkonzentration der Baumproben.	216
Abbildung 101:	Theoretische Quecksilberfracht entsprechend der mittleren Hg-Belastung nach EFSA (2012), der verzehrten Mengen sowie unter Berücksichtigung der Hg-Spezies, der Resorption und Ausscheidung.	219
Abbildung 102:	Geschätzte mittlere Quecksilberfracht sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtfracht für die Modellvariante (5).	222
Abbildung 103:	Geschätzte mittlere Quecksilberfracht sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtfracht für die Modellvariante (9).	222
Abbildung 104:	Geschätzte mittlere Quecksilberfracht sowie die Anteile der Lebensmittel (Fisch) an der Gesamtfracht.	228
Abbildung 105:	Geschätzte mittlere Quecksilberfracht sowie die Anteile der Lebensmittel (Fisch, Getreide, Fleisch) an der Gesamtfracht.	229
Abbildung 106:	Geschätzte absolute Frachten für die Lebensmittel (Fisch, Getreide, Fleisch) und den „Rest“ für das Gesamtkollektiv und Probanden ohne Amalgamfüllungen.	230
Abbildung 107:	Standortspezifische Grundbelastung für die Studienorte Halle, Greifswald, Ulm und Münster.	231
Abbildung 108:	Relative Veränderung der standortspezifischen Grundbelastung für die Studienorte Halle, Greifswald, Ulm und Münster.	232
Abbildung 109:	Geschätzte mittlere Quecksilberkonzentration sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtkonzentration für die Modellvarianten (5).	233
Abbildung 110:	Geschätzte mittlere Quecksilberkonzentration sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtkonzentration für die Modellvarianten (5).	235

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Neuemissionen von Hg nach PRTR (Thru.de).	59
Tabelle 2:	Physikalisch chemische Daten verschiedener Hg-Spezies.	60
Tabelle 3:	Wichtige Richt- und Grenzwerte für Quecksilber im Umweltbereich.	62
Tabelle 4:	Richt- und Grenzwerte für Quecksilber im Humanbereich.	65
Tabelle 5:	Niederschlagsmengen und nasse Deposition nach EMEP.	73
Tabelle 6:	Übersicht der Probenahmegebiete für Bodenproben.	78
Tabelle 7:	Hg-Gehalte in Blättern und Trieben im Zeitraum 2002 bis 2010.	93
Tabelle 8:	Abgeschätzte Einträge in Auflage und Oberboden durch nasse Deposition.	96
Tabelle 9:	Schwankungsbreite der Hg-Konzentrationen in Boden und Blättern/Trieben nach UPB-Daten im Zeitraum 2002 bis 2010.	96
Tabelle 10:	Abgeschätzte Einträge in Auflage und Oberboden durch Laubfall.	96
Tabelle 11:	Vergleich von Modelldaten und gemessenen Daten zu Luftkonzentration und Depositionsmengen.	97
Tabelle 12:	Abschätzung des jährlichen Eintrages in Kläranlagen durch menschlichen Urin anhand von UPB-Daten.	101
Tabelle 13:	Trophische Positionen der marinen UPB-Probenarten.	135
Tabelle 14:	Biomagnifikationsfaktoren für Quecksilber in marinen UPB-Probenarten (Trockengewicht).	136
Tabelle 15:	Trophische Positionen der limnischen UPB-Probenarten.	140
Tabelle 16:	Biomagnifikationsfaktoren für Quecksilber in limnischen UPB-Probenarten (Trockengewicht).	142
Tabelle 17:	Biota/Schwebstoff-Akkumulationsfaktor (BSAF_{FIELD} Dreikantmuschel/Schwebstoff) für Quecksilber in limnischen UPB-Probenarten.	142
Tabelle 18:	Kurzübersicht zum Humanmetabolismus verschiedener Hg-Spezies	146
Tabelle 19:	Berechnungsgrundlage für Frachten im Urin aus Luft und Zigarettenrauch.	148
Tabelle 20:	Abgeschätzte Frachten im Urin aus Literaturdaten zu Konzentrationen in Luft und Zigarettenrauch.	149
Tabelle 21:	Berechnungsgrundlage für Frachten im Urin aus Fisch, Getränken und anderen Nahrungsmitteln.	150
Tabelle 22:	Abgeschätzte Frachten im Urin aus Fisch, Getränken und anderen Nahrungsmitteln.	151

Tabelle 23:	Zusammenfassung der abgeschätzten Frachten der Hg-Aufnahme von Menschen.....	153
Tabelle 24:	Abgeschätzte Frachten für Hg aus Nahrungsmitteln nach BfR.	154
Tabelle 25:	Hg-Frachten abzüglich des Amalgamanteils sowie Hg-Frachten für Fisch, Getreide, Fleisch und unspezifizierter Rest (Bezug auf Gesamtkollektiv).....	161
Tabelle 26:	Modellierung von Luftkonzentration und Deposition nach TGD/REACH-Modell.	183
Tabelle 27:	Probandenbezogene Informationen.....	187
Tabelle 28:	Residualstandardabweichung für die Modelle (1) und (2).	204
Tabelle 29:	Werte des mittleren bzw. durchschnittlichen Probanden sowie die Kohorten-spezifische RSD.	205
Tabelle 30:	Werte des mittleren bzw. durchschnittlichen Probanden sowie die Kohorten-spezifische RSD.	207
Tabelle 31:	Mittlere Belastung verschiedener Nahrungsmittel und Getränke mit Quecksilber (EFSA 2012).	209
Tabelle 32:	Residualstandardabweichung für fünf verschiedene Frachtmodelle, bei denen als Faktoren frachtbezogene Lebensmitteldaten verwendet werden.	210
Tabelle 33:	Relative Anteile an der Gesamtfracht für die Modelle 5 und 9.....	212
Tabelle 34:	Mittlere Aufnahme für die Modellvarianten 5 und 9 (Produkt der verzehrten Menge und der mittleren Hg-Belastung (EFSA 2012)).	213
Tabelle 35:	Residualstandardabweichung für die Modelle 9 und 10.	215
Tabelle 36:	Übersicht zu Probanden mit und ohne bekannten Zahnstatus.....	217
Tabelle 37:	Lebensgewohnheiten des durchschnittlichen Probanden.	217
Tabelle 38:	Verteilung, Resorption und Ausscheidung der verschiedenen Hg-Spezies für die entsprechenden Nahrungsmittelgruppen.....	218
Tabelle 39:	Theoretische Quecksilberfracht entsprechend der mittleren Hg-Belastung nach EFSA (2012), der verzehrten Mengen sowie unter Berücksichtigung der Hg-Spezies, Resorption und Ausscheidung.	219
Tabelle 40:	Vergleich der RSD der unkorrigierten und korrigierten Daten.	220
Tabelle 41:	Relative Anteile an der Gesamtfracht für die Modelle 5 und 9.....	223
Tabelle 42:	Lebensgewohnheiten des durchschnittlichen Probanden.	224
Tabelle 43:	Theoretische Quecksilberfracht entsprechend der mittleren Hg-Belastung nach EFSA (2012), der verzehrten Mengen sowie unter Berücksichtigung der Hg-Spezies, Resorption und Ausscheidung.	226

Tabelle 44:	Residualstandardabweichung für die verschiedene Frachtmodelle, bei denen als Faktoren frachtbezogene Lebensmitteldaten verwendet werden.	227
Tabelle 45:	Relative Anteile an der Gesamtfracht.....	229
Tabelle 46:	Relative Anteile an der Gesamtfracht für die Modelle 5 und 9.....	233
Tabelle 47:	Relative Anteile an der Gesamtfracht.....	236

Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr
ACGIH	American Conference of Industrial Hygienists
AM	Arithmetischer Mittelwert
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry (U.S. Department of health and human services)
BAT	Biologischer Arbeitsstoff-Toleranzwert
BEI	Biological Exposure Indices nach ACGIH
BLV	Biologischer Grenzwert nach SCOEL
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BMF	Biomagnifikationsfaktor
BSAF	Biota-Schwebstoff-Akkumulationsfaktor
d	Tag
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
EFSA	Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit
FG	Frischgewicht
HBM-I/II	Humanbiomonitoring-Werte
h	Stunde
Hg	Quecksilber
HWZ	Halbwertszeit
k.D.	keine Daten
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
PRTR	Schadstoffemissionsregister (Pollutant Release and Transfer Register)
PTWI	Provisional tolerable weekly intake
RfD	Referenzdosis
SCOEL	Scientific Committee on Occupational Exposure Limit Values
TG	Trockengewicht
TGD	Technical guidance document
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
UBA	Umweltbundesamt
UQN	Umweltqualitätsnorm
UNEP	Umweltprogramm der Vereinten Nationen
UPB	Umweltprobenbank
WHO	Weltgesundheitsorganisation

Zusammenfassung

Im Rahmen des vom Umweltbundesamt initiierten und geförderten Projekts „Integrierte Bewertung von Quecksilber anhand der Erhebungen der Umweltprobenbank des Bundes (UPB)“ wurde die Belastung von verschiedenen Umweltprobenarten und von Humanproben mit Quecksilber (Hg) sowie mögliche Zusammenhänge dieser Belastung zwischen den verschiedenen Probenarten untersucht. Dazu wurden die verfügbaren UPB-Monitoringdaten aus dem Zeitraum 1995 bis 2013 ausgewertet. Das Umweltmonitoring im UPB-Programm umfasst ein breites Spektrum von Probenarten aus terrestrischen, limnischen und marinen Kompartimenten verschiedener Standorte. Dabei wird jeweils versucht, unterschiedliche trophische Stufen innerhalb der einzelnen Ökosysteme abzudecken. Das Humanbiomonitoring erfolgt durch Messung von Hg-Gehalten in Urin und Blut von Studenten an vier Standorten in den alten und neuen Bundesländern. Zusätzlich werden hier der Zahnstatus bezüglich der Anzahl von Amalgamfüllungen und probandenbezogene Daten wie persönliche Daten oder Ernährungsgewohnheiten anhand eines Fragebogens erhoben (Anamnese). Das Probenspektrum der UPB ermöglicht vergleichende Analysen der Hg-Gesamtgehalte zwischen verschiedenen Probenarten, zwischen verschiedenen Standorten sowie im Zeitverlauf.

Die verfügbaren Hg-Monitoringdaten und Zusatzinformationen aus dem UPB-Monitoring wurden geprüft, soweit erforderlich aggregiert, strukturiert ausgewertet und unter verschiedenen Aspekten diskutiert (z.B. Vergleich zwischen Probenarten, räumlicher Vergleich, Trendbetrachtungen).

Zur Interpretation der Hg-Daten sind Hintergrundinformationen zur Herkunft der Belastung erforderlich. Es wurden daher zunächst Daten zur Hg-Emission in Deutschland, zu Eintragspfaden in die unterschiedlichen Kompartimente und zu möglichen Transferpfaden zwischen verschiedenen Probenarten recherchiert. Anhand der statistisch ausgewerteten und dokumentierten Hg-Gehalte und Zeitreihen wurde überprüft, ob sich der Trend der Emission bzw. damit verbundene Expositionsmuster in den UPB-Daten widerspiegeln. Außerdem wurde anhand der Daten geprüft, ob Gemeinsamkeiten oder Unterschiede innerhalb der Probenarten eines bestimmten Ökosystems und zwischen vergleichbaren Probenarten verschiedener Ökosysteme bestehen. Dies schließt auch eine Betrachtung der Beziehungen zwischen verschiedenen Probenarten eines Ökosystems wie z.B. der möglichen Anreicherung von Hg in Organismen höherer Trophiestufen ein. Soweit die durchgeführten Auswertungen keine statistisch signifikanten Ergebnisse lieferten, erfolgte eine verbal-argumentative Behandlung bzw. Verknüpfung der verschiedenen relevanten Aspekte.

Zunächst wurde untersucht, ob die Hg-Trendverläufe bestimmter Umweltprobenarten aussagekräftige Indikatoren für die Belastungsentwicklung des Menschen darstellen können. Für die Humanproben wurde insbesondere die Relevanz einzelner Eintragspfade anhand der statistischen Auswertung über ein Frachten-Modell und anhand von Literaturdaten geprüft. Ferner wurden die Hg-Gehalte verschiedener Probenarten mit Richt- und Grenzwerten verglichen, um die Relevanz der Belastung von Mensch und Umwelt durch die Hg-Exposition abzuschätzen. Abschließend wurden im Projektverlauf erstellte Hypothesen zu Zusammenhängen der Hg-Belastung zwischen Probenarten und Medien anhand der durchgeführten Datenauswertung diskutiert.

Emissionsquellen für Hg:

Hg gelangt vornehmlich durch menschliche Aktivitäten wie z.B. die Kohleverbrennung in die Umwelt. Natürliche Prozesse wie Verwitterung, Vulkanismus, Verdunstung aus Boden und Wasser und Waldbrände stellen weitere Emissionsquellen dar. Neben diesen Neuemissionen bestimmt auch die Reemission aus vorhandenen Hg-Altlasten die Expositionshöhe gegenüber Hg.

Über advektiven Transport kann Hg auch aus standortfernen Quellen eingetragen werden. In Deutschland ist die Neuemission von Hg rückläufig. So ging die Gesamtemission von etwa 29 Tonnen im Jahr 1990 auf unter 10 Tonnen im Jahr 2011 zurück. Ein sehr starker Rückgang, der vornehmlich auf eine Abnahme der Emission des Energiesektors zurückzuführen ist, trat dabei vor allem in den früheren 1990er Jahren auf. In den Jahren von 1995 bis etwa 2001 blieb die Gesamtemission weitgehend konstant und in den Folgejahren trat nur ein relativ leichter Rückgang der Hg-Neuemission auf. Dies entspricht auch weitgehend dem gesamteuropäischen Trend. Basierend auf der Gesamtneuemission ist daher nur mit geringen Unterschieden in den Hg-Gehalten der Probenarten der UPB für den Untersuchungszeitraum 1995 bis 2013 zu rechnen, sofern die Neuemissionen einen entscheidenden Einfluss haben.

Im Schadstoffemissionsregister PRTR werden Hg-Emissionen für die Jahre ab 2007 nach Freisetzungspfaden aufgeschlüsselt. Die Daten zeigen, dass die Emission in die Luft den Hauptfreisetzungspfad darstellt und nach 2007 weitgehend konstant verläuft. Freisetzungen in das Abwasser folgen in großem Abstand und nahmen zudem zwischen 2007 und 2012 um 80% ab. Die Freisetzung in Oberflächengewässer spielt dagegen nur eine untergeordnete Rolle und eine direkte Freisetzung in den Boden wird nicht berichtet. Die Verteilung der Hg-emittierenden Betriebe innerhalb Deutschlands ist dabei nicht homogen. Es können Regionen mit einer hohen Dichte an Punktquellen wie z.B. das Ruhrgebiet und Regionen mit einer sehr geringen Dichte an Punktquellen wie z.B. der nordostdeutsche Raum unterschieden werden. Diese unterschiedliche Verteilung der Punktquellen trägt vermutlich zu verschiedenen Belastungsniveaus an unterschiedlichen Standorten bei.

Verteilung von Hg in der Umwelt:

Zunächst wurden Daten zu Verteilungsprozessen von Hg in der Umwelt nach Emission in die Luft recherchiert. Dabei unterliegen die verschiedenen Hg-Spezies einem Kreislauf. Die Freisetzung in die Luft erfolgt vornehmlich als elementarer Hg-Dampf, der sich in Abhängigkeit von den Luftströmungen weit verteilen kann. Durch photochemische Oxidation können in der Atmosphäre anorganische Hg-Spezies gebildet werden, die dann durch nasse oder trockene Deposition in terrestrische und aquatische Ökosysteme eingetragen werden können. In Sediment (und Wasser) kann anorganisches Hg durch Bakterien in organisches Hg umgewandelt werden (vorwiegend MeHg), welches sich schließlich in Fischen und Meeresfrüchten anreichert. Über die Nahrungskette gelangen Hg-Verbindungen auch in den Menschen. Im Gegensatz zu Fisch und Meeresfrüchten liegen in anderen tierischen sowie pflanzlichen Nahrungsmitteln überwiegend anorganische Hg-Verbindungen vor.

Über verschiedene Modelle (Fugazitätsmodell nach Mackay, EU TGD-Modell, Adept) kann die Verteilung von Substanzen nach Emission basierend u.a. auf physikalisch-chemischen Daten abgeschätzt werden. Mit Eingaben für Einträge an elementarem Hg und Neuemissionen nach PRTR für das Jahr 2012 verteilt sich das emittierte Hg zum überwiegenden Anteil (ca. 97 %) in das Kompartiment Luft. Weitere 3 % verteilen sich in das Kompartiment Wasser, während die Verteilung in die übrigen Kompartimente gering ist. Die Modellrechnungen nach TGD legen zudem nahe, dass die Deposition von Hg aus der Luft zu etwa 95 % über nasse Deposition und nur zu 5 % über trockene Deposition erfolgt. Es ist hier aber zu berücksichtigen, dass

die Abschätzungen auf den physikalisch-chemischen Daten von elementarem Hg beruhen. Bei Freisetzung anderer Hg-Spezies oder bei Umwandlung von elementarem Hg in andere Hg-Spezies in der Luft würden sich aufgrund unterschiedlicher physikalisch-chemischer Daten andere Verteilungsmuster ergeben. Weiterhin schwanken die mit den verschiedenen Modellen abgeschätzten Luftkonzentrationen ($0,2$ bis 58 ng/m^3) und Depositionswerte (2 bis 3300 ng/m^2 pro Tag) stark.

Gemessene Luftgehalte des UBA-Luftmessnetzes von den Standorten Zingst im Nationalpark Vorpommersche Boddenlandschaft, Waldhof in Niedersachsen und Schmücke in Thüringen sowie zum Hg-Gehalt im Niederschlag von den Standorten Zingst, Waldhof und Westerland auf Sylt wurden durch das UBA bereitgestellt. Die Standorte Westerland und Zingst stellen Küstenstandorte dar, wohingegen Waldhof und Schmücke im Binnenland liegen. Die Luftgehalte sind an den einzelnen Standorten jeweils weitgehend konstant und liegen etwa zwischen $1,5$ und 2 ng/m^3 . Dieses korreliert auch mit der Neuemission, die ab dem Jahr 1995 weitgehend konstant ist bzw. für die nur noch ein relativ geringer Rückgang festzustellen ist. Zwischen den verschiedenen Standorten sind jedoch Unterschiede feststellbar. Im Vergleich zum Küstenstandort Zingst treten an den Binnenstandorten Waldhof und Schmücke mäßig bis leicht erhöhte Hg-Werte auf. Dieser Befund könnte auf einen geringeren Einfluss von Industrieemissionen an der Küste im Vergleich zum Binnenland hindeuten. Allerdings nivellieren sich in den Jahren 2010 bis 2013 die Unterschiede zwischen Küsten- und Binnenstandorten.

Bei den Depositionswerten treten dagegen größere Unterschiede als bei den Luftgehalten auf. Insgesamt liegt die Schwankungsbreite von Hg zwischen etwa $3 \text{ } \mu\text{g/m}^2$ in Zingst im Jahr 2013 und $14 \text{ } \mu\text{g/m}^2$ in Westerland im Jahr 1995. Auch innerhalb eines Jahrgangs fallen teilweise große Unterschiede zwischen den einzelnen Standorten auf. Ein einheitlicher Trend über die Jahre kann nicht festgestellt werden. Weiterhin schwanken auch die Werte eines einzelnen Standortes zwischen benachbarten Jahren zum Teil deutlich, wobei auch hier kein einheitlicher Trend nach oben oder unten erkennbar ist. Langfristig erfolgt jedoch zwischen 1993 und 2013 an den Küstenstandorten Westerland (Nordsee) und Zingst (Ostsee) ein Rückgang der deponierten Hg-Jahresmengen. Die Depositionswerte am Binnenstandort Waldhof sind überwiegend etwas höher als an den Küstenstandorten. Eine direkte Korrelation zwischen den zeitlichen Verläufen von Neuemission und nasser Deposition ist damit im Gegensatz zu den Luftgehalten aber nicht gegeben. Generell können über nasse Deposition lokal unterschiedliche Mengen von Hg eingetragen werden.

Da die beobachteten starken Schwankungen bei der nassen Deposition nicht durch die weitgehend konstanten Luftgehalte erklärt werden können, wurden Daten zu Niederschlagsmengen recherchiert. Die Unterschiede in den Niederschlagsmengen können die Unterschiede bei der nassen Deposition jedoch auch nur zum Teil erklären, so dass neben dem Luftgehalt und der Niederschlagsmenge anscheinend weitere Faktoren wie die Verteilung der Niederschläge im Jahresverlauf die nasse Deposition beeinflussen. Daher ist zu erwarten, dass - wenn die Niederschlagsmenge gering ist - auch an Standorten mit erhöhten Luftkonzentrationen nicht zwangsläufig ein erhöhter Eintrag durch nasse Deposition in das terrestrische Kompartiment auftritt.

Eintrags- und Transferpfade im terrestrischen Kompartiment:

Die hier betrachteten Probenarten der terrestrischen Kompartimente umfassen Boden, Blätter von Buchen und Pappeln, einjährige Triebe von Fichten und Kiefern, den Ganzkörper von Regenwürmern sowie die Leber von Rehen. Nach der Emission gelangt Hg über die Luft und die Deposition in den Boden sowie durch Gasaustausch und Deposition in bzw. auf die Pflanzen. Blätter fallen nach der Vegetationsperiode auf den Boden und führen damit zu Stoffein-

trägen in das Bodenkompartment. Gleichzeitig kann Hg aber auch über die Wurzeln in die Pflanze gelangen. Damit bestehen zwischen Boden und den verschiedenen Baumarten entgegen gerichtete mögliche Transferpfade. Hg aus dem Boden gelangt aber nur zu einem geringen Teil in die oberirdischen Pflanzenteile. Die Gehalte in Blättern und Trieben der UPB stellen daher vorwiegend ein Maß für die Luftbelastung dar, nicht aber ein Maß für die Belastung des Bodens. Im Boden kann durch Bildung von Hg(II)-Komplexen mit organischem Material (Huminsäuren, Fulvinsäuren) und mit Mineral-Kolloiden die Mobilität von Hg stark erniedrigt sein. Die Stabilität dieser Hg(II)-Komplexe ist dabei von den jeweiligen Bodenbedingungen (z.B. pH, Temperatur, Ton- und Humingehalt) abhängig. Durch Versickern oder durch Oberflächenabfluss („run-off“) kann Hg aber auch ausgetragen werden und ins Grundwasser bzw. in Gewässer gelangen. Die tierischen Probenarten der UPB in den terrestrischen Ökosystemen können als Bindeglieder zwischen Luft, Boden, und Pflanzen angesehen werden. Regenwürmer ernähren sich von humusreicher Erde und vermodernden Pflanzen und stellen somit potenziell sowohl eine Verbindung zum Boden als auch zu den Pflanzen dar. Für Rehe ist neben der Aufnahme von Hg über die Atemluft durch den Verbiss von Pflanzen potenziell auch eine Verbindung zu den Fichten und Buchen gegeben.

Hg-Gehalte und Trendverläufe in Bodenproben:

Böden werden erst seit 2002 in einem 4-Jahresrhythmus beprobt, wobei zwischen den Bodenschichten Auflage/Wurzelfilz, Oberboden und Unterboden differenziert wird. Bei trockengewichtsbezogenen Hg-Konzentrationen sind mehrheitlich leichte Rückgänge in den Bodenkonzentrationen zu verzeichnen. Diese Abnahmen scheinen mit dem leichten Rückgang der Neuemission in diesem Zeitraum zu korrelieren. Je nach Standort und untersuchtem Bodenhorizont ist dieser Rückgang unterschiedlich stark ausgeprägt. Mit Ausnahme von wenigen Standorten werden in der Auflage die höchsten Hg-Konzentrationen beobachtet. Zu tieferen Bodenschichten hin nimmt die Hg-Konzentration meistens ab. Zwischen den einzelnen Standorten treten jedoch erhebliche Unterschiede in den Hg-Bodenkonzentrationen auf. Die höchsten Konzentrationen treten am städtischen Standort Leipzig auf und könnten die hohe Dichte von Industrie und Kraftwerken in dieser Region widerspiegeln. Vergleichsweise hohe Werte in der Auflage finden sich auch an den Standorten Oberbayerisches Tertiärhügelland, Solling und Harz. Im Bayerischen Wald, Pfälzer Wald sowie an den Standorten Warndt und Saartal des Saarländischen Verdichtungsraumes liegen dagegen eher niedrige Werte in der Auflage vor. Um die großen Unterschiede in den Hg-Konzentrationen zwischen den Standorten zu erklären, wurden die Probenahmegebiete nach geographischer Lage, Flächennutzung und Baumbestand charakterisiert. Ein direkter Einfluss der geographischen Lage im Sinne einer weiträumigen Einteilung kann nicht festgestellt werden, da auch in benachbarten Probenahmegebieten deutliche Unterschiede in den Auflagekonzentrationen auftreten. Beim Konzentrationsverhältnis von Auflage und Mineralbodenschichten fallen deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Standorten auf. So treten an einigen Standorten keine oder nur geringe Unterschiede zwischen den Bodenschichten auf, während sich an anderen Standorten vor allem Auflage und Oberboden erheblich unterscheiden. Für diese Varianz der Hg-Konzentrationen scheinen das jeweilige Bodenprofil sowie die lokalen Bodeneigenschaften entscheidend zu sein. Bei höherem organischem Kohlenstoffgehalt (TOC, total organic carbon) oder Tongehalt kann mehr Hg im Boden gebunden werden, so dass höhere Hg-Konzentrationen zu erwarten sind. Besonders bei Normierung auf TOC fällt auf, dass sich die hohen Hg-Konzentrationen in der Auflage im Vergleich zu den anderen Bodenhorizonten relativieren. Durch die Normierung auf den TOC-Gehalt nivellieren sich auch die Unterschiede der Hg-Belastungen zwischen den Standorten. Auch die Normierung der Hg-Gehalte auf den Tongehalt der Böden führt zu einer gewissen Reduzierung der Unterschiede zwischen den verschie-

denen Standorten. Eine klare Tendenz wie bei der TOC-Normierung ist aber nicht zu erkennen.

Hg-Gehalte und Trendverläufe in Probenarten des terrestrischen Kompartiments:

Neben dem Boden werden im terrestrischen Kompartiment die biotischen Probenarten Buche (alternativ Pappel) und Fichte (alternativ Kiefer) sowie Regenwurm und Reh beprobt. Die Hg-Gehalte in den verschiedenen Probenarten wurden jeweils einerseits nach Probenart und andererseits nach Standort ausgewertet. Das Belastungsniveau in Buchenblättern liegt an allen Standorten mit etwa 20 bis 40 ng/g Trockengewicht (TG) in einem vergleichbaren Rahmen. Obwohl sich die einzelnen Standorte damit insgesamt nur wenig bezüglich des Hg-Gehaltes unterscheiden, treten deutliche Unterschiede bezüglich der Trends auf. Bei der Mehrzahl der Standorte liegt ein weitgehend konstanter bzw. leicht abnehmender Trendverlauf vor. Eine deutliche Abnahme des Hg-Gehaltes über die Zeit fällt am Standort Oberbayerisches Tertiärhügelland auf, während an den Standorten BR Pfälzer Wald und Solling eine deutliche Zunahme des Hg-Gehaltes zu beobachten ist. In Fichtentrieben schwanken die Hg-Gehalte zwischen den Standorten mit 10 bis 30 ng/g TG etwas stärker als bei den Buchenblättern. Im Unterschied zu den Hg-Gehalten in Buchenblättern verhalten sich die Trends in den Fichtentrieben aber weitgehend ähnlich, wobei der Trendverlauf an allen Standorten abnehmend ist. Regenwürmer werden nur an sechs ausgewählten Standorten beprobt, wobei hier mit Halle und Leipzig zwei urbane Standorte vertreten sind. Bei den nicht-urbanen Standorten liegt der Hg-Gehalt bei 200 bis 300 ng/g TG, während an den urbanen Standorten Leipzig (400 bis 500 ng/g TG) und Halle (bis zu 3500 ng/g TG) deutlich höhere Konzentrationen zu finden sind. Weiterhin tritt auch bei der Probenart Regenwurm keine einheitliche Trendrichtung auf. Im Oberbayerischen Tertiärhügelland und im Saarländischen Verdichtungsraum ist der Hg-Gehalt über die Jahre weitgehend konstant und in Halle und Leipzig leicht abnehmend. Im Solling und im Bornhöveder Seengebiet sind dagegen Zunahmen der Hg-Gehalte festzustellen. Bei Rehen schwanken die Hg-Gehalte mit 5 bis 30 ng/g TG stärker als die Gehalte in Buchen oder Fichten. Die niedrigsten Gehalte treten im Oberbayerischen Tertiärhügelland und im Bornhöveder Seengebiet auf, während hohe Gehalte vor allem im BR Pfälzer Wald beobachtet werden. Die Trends sind in dieser Probenart mit Ausnahme des Bornhöveder Seengebietes an allen Standorten abnehmend.

Beim Vergleich der verschiedenen Probenarten an einem Einzelstandort fällt zunächst auf, dass im Ganzkörper von Regenwürmern die höchsten Hg-Gehalte gemessen werden. Sie liegen an ländlichen Standorten etwa um den Faktor 7 bis 15 höher als die Gehalte in Buchenblättern oder Fichtentrieben. Zudem weisen Buchenblätter durchgängig höhere Hg-Gehalte als Fichtentriebe auf (etwa Faktor 2). Dies liegt vermutlich am größeren Oberfläche/Masse-Verhältnis der Blätter im Vergleich zu den Nadeln. Dabei scheint die größere Oberfläche den kürzeren Expositionszeitraum zu kompensieren (ganzjährige Exposition der Nadelbaumtriebe im Vergleich zur Exposition im Frühjahr/Sommer für Buchen- bzw. Pappelblätter). Die niedrigsten Gehalte werden jeweils in Rehlebern gemessen. Beim Vergleich der Trends in Buchen und Fichten fällt auf, dass zum Teil ähnliche Verläufe vorliegen (z.B. BR NP Berchtesgaden und NP Harz), wobei hier eine Abnahme des Hg-Gehaltes in vergleichbarem Maß erfolgt. An drei Standorten (BR Pfälzer Wald, Solling und Bornhöveder Seengebiet) treten jedoch auch gegenläufige Trends auf, wobei der Hg-Gehalt hier in Fichten abnimmt und in Buchen zunimmt. Trotz vergleichbarer Aufnahmewege scheint daher insgesamt keine direkte Korrelation gegeben zu sein. Die Trendverläufe in den Probenarten Regenwurm oder Reh korrelieren zudem meist nicht mit den Trendverläufen in Buchen oder Fichten. Nur an wenigen Standorten treten in den jeweils untersuchten Probenarten gleichgerichtete Trends auf. So nimmt der Hg-Gehalt am Standort NP Harz sowohl bei Buche und Fichte als auch bei Rehen in ver-

gleichbarem Maß ab. Im Solling liegt ein ähnlicher Trendverlauf bei Fichte und Reh, nicht aber Buche, vor. Im Probenahmegebiet Dübener Heide (Umland) liegen ähnliche abnehmende Trends in Kiefer und Reh vor. Im Bornhöveder Seengebiet nimmt der Hg-Gehalt von Buche und Regenwurm in vergleichbarem Maß zu, bei Fichten wird an diesem Standort aber eine Abnahme beobachtet. Da somit nur bei wenigen Ausnahmen ähnliche Trendverläufe vorliegen, war keine Korrelation zwischen den Hg-Konzentrationen in Bäumen und Regenwurm oder Reh zu belegen.

Vergleich von Einträgen über Laubfall und nasser Deposition mit Bodenkonzentrationen:

Abgeworfene Blätter und Triebe stellen einen wesentlichen Bestandteil der Auflage von Böden dar und können somit einen Eintragspfad für Hg in den Boden darstellen. An Standorten mit erhöhten Hg-Gehalten in Blättern und Trieben sollten daher zumindest in der Auflage auch erhöhte Hg-Gehalte zu erwarten sein. Da Bodendaten erst ab 2002 vorliegen, wurden für diesen Vergleich nur Hg-Gehalte von Blättern und einjährigen Triebe ab diesem Jahr herangezogen. Auch in diesem Zeitraum liegen die Hg-Gehalte in Buchenblättern etwa um den Faktor 2 höher als die Gehalte in einjährigen Trieben der Fichte. Es ist deshalb aber nicht unbedingt mit einem erhöhten Eintrag durch Laubfall im Vergleich zu Trieben zu rechnen, da Hg-Gehalte in Pflanzen während der Vegetationsphase ansteigen und Triebe im Gegensatz zu Blättern mehrjährig sind (beprobte werden für die UPB aber nur die einjährigen Triebe). Die UPB-Daten zeigen, dass eine Korrelation zwischen erhöhten Hg-Konzentrationen in Blättern und (einjährigen) Trieben sowie erhöhten Gehalten in der Auflage nur bedingt gegeben ist. Vergleichsweise hohe Gehalte in der Auflage treten vor allem an den Standorten Solling, Harz, Oberbayerisches Tertiärhügelland und Dübener Heide auf. Zwar finden sich an diesen Standorten auch vergleichsweise hohe Gehalte in Blättern und Trieben, an anderen Standorten mit erhöhten Pflanzengehalten wie Warndt und Saarkohlewald werden aber nur vergleichsweise geringe Konzentrationen in der Bodenaufgabe beobachtet. Dies zeigt, dass vermutlich weitere standortabhängige Faktoren wie die lokale Deposition und die spezifischen Bodeneigenschaften die Hg-Gehalte im Boden beeinflussen.

Die Einträge aus nasser Deposition und Laubfall wurden ebenfalls quantitativ abgeschätzt. Unter Voraussetzung, dass das Hg im Boden schnell an organische Substanz gebunden wird, keine maßgebliche Verteilung in tiefere Bodenschichten und kein Austrag in Gewässer erfolgt, ergibt sich durch nasse Deposition ein maximaler jährlicher Anstieg der Bodenkonzentration in der Auflage von etwa 9 ng/g bezogen auf das Trockengewicht (TG). In tieferen Bodenschichten ist der erwartete maximale Anstieg geringer. Für Oberböden liegt die Konzentrationszunahme maximal bei 1 ng/g TG. Die abgeschätzten jährlichen Einträge liegen damit deutlich unter den gemessenen Bodenkonzentrationen der UPB. Die arithmetischen Mittelwerte über alle Standorte liegen in der Auflage bei 360 ng/g TG und in den Mineralbodenschichten etwa um 50 % darunter. Selbst wenn man die maximale nasse Deposition ansetzt und den Run-off vernachlässigt, wären viele Jahre für das Erreichen der aktuellen Bodenkonzentrationen nötig. Dieses könnte dafür sprechen, dass die Bodenkonzentrationen eher nicht als Indikator für die Kurzzeitbelastung mit Hg anzusehen sind. Der von Hg-Gehalten in Buchenblättern (14 ng/g FG) abgeleitete Eintrag in den Boden liegt mit 7 µg/m² pro Jahr in einem vergleichbaren Rahmen wie der Eintrag durch nasse Deposition. Der abgeleitete jährliche Anstieg der Bodenkonzentration liegt bei 4,7 ng/g TG für die Auflage und bei 0,5 ng/g TG für den Oberboden. Obwohl die gemessenen Hg-Gehalte in einjährigen Trieben (8 ng/g FG) etwa um den Faktor 2 unter den Gehalten von Blättern liegen, ist von einem vergleichbaren Anstieg der Bodenkonzentration auszugehen, da insbesondere mehrjährige Triebe zum Eintrag von Hg in den Boden führen und von einer Zunahme des Hg-Gehaltes in den Trieben über die Zeit auszugehen ist. Sowohl nasse Deposition als auch der Laubfall bzw. der Abwurf von Trieben stellen somit

in einem vergleichbaren Maß wichtige Eintragspfade für den Boden dar. Die abgeschätzten Hg-Einträge liegen aber jeweils deutlich unter den gemessenen Werten in den einzelnen Bodenschichten. Daher wäre eine Vielzahl an Jahren nötig, um aktuelle Bodenkonzentrationen mit diesen beiden Eintragspfaden zu erreichen. Allerdings lagen vor dem Jahr 1995 vermutlich deutlich höhere Einträge vor, da die Neuemission von Hg in früheren Jahren deutlich höher war.

Eintrags- und Transferpfade im limnischen Kompartiment:

Die Probenarten des limnischen Kompartiments umfassen Schwebstoff, den Weichkörper von Dreikantmuscheln und die Muskulatur von Brassen. Im limnischen Kompartiment kann zwischen diffusen Eintragspfaden und Punktquellen unterschieden werden. Zu den diffusen Quellen zählen die direkte atmosphärische Deposition auf die Wasseroberfläche und indirekte Eintragspfade (nach atmosphärischer Deposition, Klärschlammausbringung, etc.) wie der Oberflächenabfluss von gewässernahen Bodenflächen oder die Regenwasserableitung in städtischen Gebieten. Industrielle und kommunale Kläranlagen, industrielle Direkteinleitungen und historische Bergwerke stellen Punktquellen dar. Die Neuemissionen sind dabei insgesamt rückläufig. Im Zeitraum 1983-1987 lag die Emission gemäß den vorliegenden Berechnungen mit dem MONERIS-Modell (semi-empirisches, konzeptionelles Modell zur Durchführung von regionalen bzw. nationalen Studien zur Wasserqualität) noch bei 30 t pro Jahr. Diese Einträge waren zu einem Großteil auf industrielle Direkteinleitungen zurückzuführen. Gemäß dem Schadstoffemissionsregister PRTR liegt der Einfluss dieses Eintragspfades für die Jahre 2007 bis 2012 aber nur noch bei 0,28 bis 0,16 t pro Jahr. Die Stoffeintragsmodellierung nach MONERIS für die Jahre 2006 bis 2011 ergibt Gesamteinträge von etwa 1,6 t pro Jahr in Gewässern, wobei 95 % der Einträge aus diffusen Quellen stammen. Mit jeweils etwa 0,2 bis 0,4 t pro Jahr tragen Grundwasserzufluss und Drainagen sowie Bodenerosion, Kanalisationssysteme und der Oberflächenabfluss zu den diffusen Einträgen in diesem Zeitraum bei. Im Vergleich dazu liegt die direkte atmosphärische Deposition in Gewässern nur bei etwa 0,1 t pro Jahr. Die Emission von Hg in die Luft, die anschließende Verteilung über den Luftweg und die Deposition beeinflussen damit entscheidend die Konzentrationen und Belastungen im limnischen Kompartiment. Der Anteil der Kläranlagen an den Hg-Einträgen in Gewässern wird für den Zeitraum 2006 bis 2011 mit weniger als 1 % der Gesamtemission beziffert und erscheint damit vernachlässigbar klein. Allerdings kann die Verbrennung von Klärschlamm (Emission und Verteilung über die Luft) oder die Ausbringung von Klärschlamm auf Ackerböden ebenfalls indirekt zu einem Eintrag in das limnische Kompartiment führen. Es bleibt daher festzuhalten, dass die Einträge aus diffusen Quellen die Einträge aus Punktquellen bei Weitem übersteigen. Einträge aus Punktquellen können sich aber nahe der Emissionsquelle verstärkt auswirken.

Bei der Verteilung in Oberflächengewässern sind die Strömung und die Schwebstoffbindung wichtige Einflussfaktoren. Flussabwärts kann schwebstoffgebundenes Hg sedimentieren oder in das marine Kompartiment gelangen. Schwebstoffe nehmen damit eine zentrale Rolle ein, da sie einen großen Anteil des gesamten Hg binden und erhebliche Mengen an Schwebstoff in Flusssystemen transportiert werden. Nach Ablagerung in das Sediment kann partikulär gebundenes Hg zudem als Depot für spätere Freisetzungen fungieren (Remobilisierung). Weiterhin erfolgt vorwiegend im Sediment die Bildung von Monomethylquecksilber durch Bakterien. Diese organische Hg-Spezies kann von limnischen Organismen aufgenommen werden und sich in der Nahrungskette bzw. zu höheren Trophiestufen anreichern. Im UPB-Programm wird versucht, diese potentielle Anreicherung durch Untersuchungen der Probenarten Dreikantmuschel und Brassen zu charakterisieren.

Welche Mengen dabei von den Organismen über frei gelöstes Hg oder über partikelgebundenes Hg aufgenommen wird, ist schwer abzuschätzen. Generell ist die Konzentration an frei gelöstem Hg in Wasser nur gering und auch analytisch nur schwer zu erfassen. Erst in den letzten Jahren werden daher auch gelöste Hg-Gehalte in Oberflächengewässern mit ausreichend niedrigen Bestimmungsgrenzen gemessen. Trotzdem liegen für den Zeitraum 1999-2012 75 % der Jahresmittelwerte der Waterbase-Datenbank der Europäischen Umweltagentur unter den Bestimmungsgrenzen. Der Median der berichteten Jahresmittelwerte liegt bei 25 ng/L, wobei Hg-Gehalte unter der Bestimmungsgrenze mit der Hälfte des Konzentrationswerts der Bestimmungsgrenze (Median 10 ng/L) in die Jahresmittelwerte eingerechnet wurden. Da kiemenatmende Organismen ein hohes Wasservolumen durchsetzen, können auch niedrige Hg-Gehalte im Gewässer zur Aufnahme und Anreicherung von relevanten Mengen an Quecksilber führen. Andererseits sind die in Schwebstoffen enthaltenen und gebundenen Quecksilberrückstände nicht unbedingt bioverfügbar, da sie teilweise mineralisch gebunden vorliegen. Bei Fischen könnte jedoch eine partielle Mobilisierung im Fischmagen und anschließend die Resorption erfolgen, da hier ein saures Milieu herrscht. Vermutlich ist aber in höheren Organismen wie Fischen die Hg-Aufnahme über Nahrungsorganismen, die bereits Methylquecksilber angereichert haben, entscheidender.

Hg-Gehalte und Trendverläufe in Probenarten des limnischen Kompartiments:

Die Hg-Gehalte in Schwebstoff, Dreikantmuscheln und Brassen wurden jeweils einerseits nach Probenart und andererseits nach Standort ausgewertet. Daten werden an Standorten im Flussverlauf von der Elbe mit den Nebenflüssen Mulde und Saale, Rhein und Saar sowie der Donau erhoben. Zudem werden Dreikantmuschel und Brassen auch im Belauer See (Bornhöveder Seengebiet) untersucht. Für die einzelnen Probenarten bestehen Unterschiede im Belastungsniveau zwischen den verschiedenen Flüssen. Alle Probenarten sind dabei in der Elbe höher belastet als in Rhein und Donau. Besonders stark ist dieser Unterschied bei Schwebstoff ausgeprägt, wobei sich die Hg-Gehalte in dieser Probenart je nach Standort um mehr als einen Faktor von 10 unterscheiden. Bei Dreikantmuschel und Brassen liegt der Faktor maximal in einem Bereich von 2 bis 3. Zudem tritt bei den Elbestandorten in allen drei Probenarten größtenteils ein deutlicher Rückgang des Belastungsniveaus auf. Diese Abnahme ist meist stärker ausgeprägt als bei Rhein, Saar oder Donau.

Auch zwischen den einzelnen Standorten eines bestimmten Flusses bestehen Unterschiede im Belastungsniveau für die jeweilige Probenart. Zum Teil werden an Standorten im Oberlauf der Flüsse niedrigere Gehalte als an mündungsnäheren Standorten beobachtet. Eine eindeutige Tendenz zur Zunahme des Hg-Gehaltes im Flussverlauf kann aber nicht festgestellt werden. Die Niveauunterschiede der verschiedenen Probenarten verhalten sich an den einzelnen Standorten oft nicht einheitlich zueinander. So werden z.B. am Elbestandort Zehren für diesen Fluss relativ niedrige Gehalte im Schwebstoff gemessen, in Dreikantmuscheln und Brassen treten dagegen relativ hohe Werte auf. Ähnliches gilt auch für den Donaustandort Jochenstein. Am Elbestandort Blankenese weisen Brassen den geringsten Gehalt in der Elbe auf, während die Dreikantmuscheln dagegen hier am höchsten belastet sind.

An bestimmten Standorten liegt jedoch auch ein einheitliches Verhalten der verschiedenen Probenarten zueinander vor. So treten am Elbestandort Barby wie auch am Rheinstandort Bimmen jeweils hohe Gehalte in allen drei Probenarten auf. Am Donaustandort Ulm werden durchweg niedrigere Hg-Gehalte als an den anderen Donaustandorten gemessen. Dies gilt auch für die Probenarten Schwebstoff und Brassen am Rheinstandort Weil (für Dreikantmuschel liegt hier keine vollständige Zeitreihe vor). Auch bei den Trendverläufen bestehen zwischen den einzelnen Standorten eines Flusses Unterschiede bezüglich der Trendstärke und teilweise auch bezüglich der Trendrichtung. Mit Ausnahme des Standortes Blankenese nimmt

der Hg-Gehalt aber an allen Elbestandorten in allen Probenarten über den gesamten Untersuchungszeitraum ab. Obwohl auch der Hg-Gehalt in Brassen am Standort Blankenese deutlich über die Zeit zurückgeht, wird dagegen eine Zunahme für die Probenart Schwebstoff beobachtet. Bei den Rheinstandorten wird für Brassen ebenfalls einheitlich ein abnehmender Trend beobachtet. Bei Schwebstoff (Standort Weil) und Dreikantmuscheln (Standort Bimmen) werden aber auch zunehmende Trends beobachtet. Auch wenn Unterschiede in der Trendstärke bestehen, nehmen die Hg-Gehalte von Schwebstoff an allen Donaustandorten ab. Bei Dreikantmuscheln ist die Trendrichtung ebenfalls an allen Donaustandorten einheitlich, allerdings liegt hier im Gegensatz zu Schwebstoff eine Zunahme vor. Bei Brassen ist die Trendrichtung dagegen unterschiedlich. Während in Kelheim eine deutliche Zunahme über die Zeit auftritt, nimmt der Hg-Gehalt in Jochenstein ab.

Bei Betrachtung der verschiedenen Probenarten an einem einzelnen Standort fällt auf, dass das Belastungsniveau in der Dreikantmuschel an allen Standorten niedriger ist als in Schwebstoff oder Brassen. Auch am Belauer See liegen höhere Gehalte im Brassen im Vergleich zur Dreikantmuschel vor. Zudem ist das Belastungsniveau auf Trockengewichtsbasis der Brassen an allen Standorten von Rhein, Donau und Saar höher als das Belastungsniveau im Schwebstoff. Bei den Elbestandorten zeigt sich hingegen ein anderes Bild. Am Standort Zehren ist das Belastungsniveau in Brassen zwar ebenfalls höher als in Schwebstoff. In Cumlosen ist das Belastungsniveau in den beiden Probenarten jedoch vergleichbar und in Barby und Blankenese liegen niedrigere Gehalte in den Brassen vor. Auch bei Mulde und Saale ist das Niveau beider Probenarten vergleichbar oder in den Brassen niedriger. Die Trendverläufe in den verschiedenen Probenarten an einem einzelnen Standort korrelieren nur bedingt. So liegt z.B. an den Elbestandorten Prossen, Zehren, Barby und Cumlosen, an den Rheinstandorten Iffezheim, Koblenz und Bimmen wie auch im Belauer See jeweils in allen Probenarten ein abnehmender Trend vor. Der Trend ist aber teilweise in den verschiedenen Probenarten unterschiedlich stark ausgeprägt oder es werden alternierende Hg-Gehalte für einzelne Zeitabschnitte beobachtet. Andererseits sind in einigen Fällen auch deutliche Unterschiede zwischen verschiedenen Probenarten an einem einzelnen Standort vorhanden. So treten z.B. in Mulde und Saale wie auch am Elbestandort Blankenese und am Rheinstandort Weil entgegen gerichtete Trendverläufe in Schwebstoff und Brassen auf.

Eintrags- und Transferpfade im marinen Kompartiment:

Die hier betrachteten UPB-Probenarten im marinen Kompartiment umfassen den Thallus von Blasentang, den Weichkörper von Miesmuscheln, die Muskulatur von Aalmuttern sowie den Inhalt von Silbermöweneiern. Proben werden in zwei Probenahmegebieten in der Nordsee sowie in einem Probenahmegebiet in der Ostsee gewonnen. Generell weisen Meere ein großes Potenzial für die Aufnahme von Quecksilber aus atmosphärischer Deposition auf. Diese stellt auch den Haupteintragspfad für anorganisches Hg in das marine Kompartiment dar. Ein weiterer Haupteintrag in das marine Kompartiment erfolgt über gelöstes und an Schwebstoff gebundenes Hg aus Flüssen. Weitere Eintragsquellen stellen Grundwasserzuflüsse und Hg-Einträge aus dem benthischen Sediment sowie in geringem Maß hydrothermale Quellen dar. Neben ihrer Funktion als Senke sind die Ozeane aber auch eine große (Re-)Emissionsquelle von elementarem Hg für die Atmosphäre. Da die verschiedenen UPB-Probenarten des marinen Kompartiments in küstennahen Gebieten der Nord- und Ostsee beprobt werden, ist im Vergleich zur offenen See aber von einer anderen Gewichtung der einzelnen Eintragspfade auszugehen. So sollten Hg-Einträge über Flüsse im Vergleich zur atmosphärischen Deposition an Bedeutung gewinnen. Vor allem für die UPB-Proben des Probenahmegebietes Nordsee (Ost) ist eine direkte Nähe zur Elbmündung gegeben. Im Probenahmegebiet Nordsee (West) ist von einem Einfluss der Weser auszugehen. Ein Einfluss der Oder auf die Belastung der

UPB-Proben in der Ostsee ist aufgrund der großen Entfernung zur Mündung eher nicht zu erwarten. Weiterhin bestehen grundlegende Unterschiede zwischen Nord- und Ostsee bezüglich der Verbindung zur offenen See. Für das Randmeer Nordsee besteht vor allem im nördlichen Bereich eine direkte Verbindung zum nordöstlichen Atlantik, die Ostsee stellt dagegen eher ein Binnenmeer dar. Globale Strömungen könnten sich daher in der Nordsee stärker als in der Ostsee auswirken. Die Ostsee gilt als Verdünnungsbecken, da die Salinität geringer ist als die von Nordsee oder Atlantik. Dies kann die Löslichkeit und Speziation von gelöstem Hg und damit auch die potentielle Aufnahme durch aquatische Organismen beeinflussen. Die mittleren Konzentrationen von Hg-Verbindungen sind im Allgemeinen im Meerwasser niedriger als im Süßwasser. Bezüglich der Aufnahme von Hg in Organismen bestehen aber grundsätzlich die bereits im limnischen Kompartiment beschriebenen Prinzipien. So ist auch im marinen Kompartiment eine Untersuchung der Anreicherung in der Nahrungskette bzw. zu höheren Trophiestufen anhand der Probenarten Blasentang, Miesmuschel, Aalmutter und Silbermöwe möglich.

Hg-Gehalte und Trendverläufe in Probenarten des marinen Kompartiments:

Die Hg-Gehalte in Blasentang, Miesmuschel, Aalmutter und Silbermöwenei wurden jeweils einerseits nach Probenart und andererseits nach Standort ausgewertet. Daten werden an den Standorten Nordsee (Ost und West) sowie der Ostsee erhoben. Zwischen den beiden Nordseestandorten bestehen kaum Unterschiede in der Belastungshöhe von Miesmuschel und Aalmutter. Blasentang ist dagegen am Standort Nordsee (West) höher belastet, während bei Silbermöweneiern das Belastungsniveau am Standort Nordsee (Ost) höher ist. Zudem bestehen Unterschiede im Belastungsniveau zwischen Nord- und Ostsee. Dabei sind die Hg-Gehalte in den Probenarten Blasentang, Miesmuschel und Aalmutter aus der Ostsee deutlich geringer als die der entsprechenden Proben von den Nordseestandorten. Der Niveauunterschied zwischen Ostsee und Nordsee liegt für Blasentang bei bis zu einem Faktor von 5-6, für Miesmuschel bei einem Faktor von 3-4 und für Aalmutter bei einem Faktor von 2-3. Der Hg-Gehalt in Silbermöweneiern ist in der Ostsee ebenfalls niedriger als am Standort Nordsee (Ost), während das Belastungsniveau am Standort Nordsee (West) jedoch mit dem Belastungsniveau an der Ostsee vergleichbar ist.

Die beobachteten Belastungsunterschiede zwischen Nordsee und Ostsee werden vermutlich durch die Lage der UPB-Probenahmeflächen bestimmt. In der Nordsee sind die Flächen durch die Ästuarie der Elbe (insbesondere Probenahmeflächen für Aalmuttern und Silbermöweneier in der östlichen Nordsee) und der Weser (alle westlichen Nordsee-Probenahmeflächen) beeinflusst. Dagegen liegen die Probenahmeflächen in der Ostsee (Darßer Ort für Aalmutter und Miesmuschel, Kap Arkona/Rügen für Blasentang) nicht in der Nähe einer größeren Flussmündung. Die Insel Heuwiese, auf der Silbermöweneier beprobt werden, liegt zudem in einem Boddenbereich, der durch vorgelagerte Inseln vom offenen Ostseewasser weitgehend abgeschnitten ist.

Die einzelnen Probenarten verhalten sich mit Ausnahme der Silbermöwe bezüglich des Trends an den verschiedenen Standorten größtenteils ähnlich. Der Hg-Gehalt in Blasentang ist an allen Standorten abnehmend, bei Miesmuschel und Aalmutter ist der Trendverlauf über den Gesamtzeitraum weitgehend konstant. Es treten teilweise aber auch Unterschiede in der Stärke des Trends auf oder alternierende Verläufe in einzelnen Zeitabschnitten. In Silbermöweneiern nimmt der Hg-Gehalt an den Standorten in der westlichen Nordsee und der Ostsee zu, während am Standort Nordsee (Ost) dagegen ein abnehmender Trend über den Gesamtzeitraum vorliegt.

An allen Standorten fällt zudem eine Zunahme der Belastung mit steigender Trophiestufe auf. Das geringste Belastungsniveau tritt dabei im Blasentang auf, die höchste Belastung im Eiinhalt von Silbermöweneiern. Große Niveauunterschiede bestehen zwischen Blasentang und Miesmuschel an allen Standorten sowie zwischen Aalmutter und Silbermöwe an den Standorten Nordsee (Ost) und Ostsee. Zwischen Miesmuschel und Aalmutter ist der Niveauunterschied weniger stark ausgeprägt. Die Trendverläufe der verschiedenen Probenarten an einem einzelnen Standort korrelieren bedingt. An den Standorten Nordsee (West) und Ostsee sind für die Probenarten Blasentang, Miesmuschel und Aalmutter abnehmende Trends erkennbar. Am Standort Nordsee (Ost) ist der Trend in diesen Proben ebenfalls leicht abnehmend bzw. weitgehend konstant. Es bestehen aber teilweise Unterschiede in der Stärke der Trends oder es liegen alternierende Trendverläufe vor. Zwischen Silbermöwe und den anderen Probenarten besteht kaum eine Korrelation, da vor allem die Hg-Gehalte in den Silbermöweneiern deutlich schwanken.

Untersuchung der Bioakkumulation und Biomagnifikation in aquatischen Kompartimenten:

Wichtige Prozesse für den Stofffluss von Hg durch Ökosysteme sind Bioakkumulation (Anreicherung aus dem umgebenden Medium und der Nahrung) und Biomagnifikation (Anreicherung im Nahrungsnetz). Die Berechnung entsprechender Biomagnifikationsfaktoren setzt voraus, dass die Organismen in einem Nahrungsnetz-Zusammenhang stehen (Räuber/Beute) und die Beuteorganismen Hauptbestandteil der Nahrung sind. Dies ist für die Probenarten der UPB nicht immer gegeben. Die UPB-Spezies können aber als Vertreter der jeweiligen trophischen Ebenen der untersuchten Ökosysteme angesehen werden, so dass zumindest eine Einschätzung des Biomagnifikationspotenzials möglich ist. Für die Berechnungen wurde weiterhin angenommen, dass die Konzentration im untersuchten Gewebe annähernd der Konzentration im ganzen Organismus entspricht. Anhand der Hg-Daten der UPB-Probenarten ist dann im limnischen Kompartiment die Berechnung von Biota-Schwebstoff-Akkumulationsfaktoren (BSAF Muscheln/Schwebstoffe) und Biomagnifikationsfaktoren Brassen/Dreikantmuschel (hier als BMF_{Field} bezeichnet, da auf Basis von Monitoringdaten berechnet) sowie im marinen Bereich die Berechnung verschiedener BMF_{Field} möglich.

Die anhand von UPB-Daten berechneten BSAF Dreikantmuschel/Schwebstoff liegen für die verschiedenen Flussstandorte in einem Bereich von 0,02 bis 0,89 (Mittelwert 0,14; ohne den Rheinstandort Weil und den Donaustandort Jochenstein, für die Werte inkonsistent waren oder nur ein einzelner Wert berechnet werden konnte). Die Aussagekraft des BSAF ist vermutlich aber nur begrenzt, da die in die Berechnung eingehende Hg-Konzentration in Schwebstoffen eher dem Hg-Gesamtgehalt entspricht. Aussagekräftiger wäre die Verwendung des leicht extrahierbaren / mobilisierbaren Hg-Anteils. Letztere Fraktion hat vermutlich nur einen kleinen Anteil am Gesamtquecksilbergehalt der Schwebstoffe, so dass ein höherer Wert für den BSAF berechnet würde. Die berechneten BMF_{Field} für Brassen/Dreikantmuschel liegen zwischen 12,6 (Mittelwert Jochenstein/Donau) und 3,3 (Mittelwert Blankenese). Damit bestätigen die Daten aus dem UPB-Programm das Bioakkumulationspotential von Hg (alle $BMF_{\text{Field}} > 1$). Die Variation in der Höhe der BMF_{Field} -Werte zwischen verschiedenen Standorten ist vermutlich durch lokale Faktoren wie Belastungshöhe, Nahrungsangebot und Hg-Speziation bestimmt.

Im marinen Bereich können im Probenahmegebiet des niedersächsischen Wattenmeeres drei verschiedene BMF_{Field} berechnet werden. In den anderen Gebieten liegen die Probenahmeflächen der verschiedenen Probenarten teilweise zu weit auseinander, so dass keine Nahrungsnetzbeziehung gegeben ist und nur jeweils ein BMF_{Field} berechnet werden kann. In der östlichen Nordsee werden höhere BMF_{Field} Miesmuschel/Blasentang (8,2 gegenüber 4,8) und Silbermöwe/Aalmutter (3,1 gegenüber 1,5) als in der westlichen Nordsee gefunden. Die BMF_{Field}

Aalmutter/Miesmuschel in der westlichen Nord- und Ostsee liegen ähnlich hoch (ca. 2). Während die BMF_{Field} Aalmutter/Miesmuschel bzw. Silbermöwe/Aalmutter in der westlichen Nordsee im zeitlichen Verlauf relativ konstant sind, variieren die BMF_{Field} Miesmuschel/Blasentang dagegen deutlich stärker. Dies gilt auch für die Probenahme fläche Königshafen in der östlichen Nordsee. In der Ostsee sind für den BMF_{Field} Aalmutter/Miesmuschel stärkere Schwankungen zu beobachten als für den entsprechenden BMF_{Field} in der Nordsee. Insgesamt weisen die eher geringen Veränderungen aber auf eine relativ hohe Stabilität der marinen Ökosysteme hin. Das Ausmaß der Biomagnifikation am jeweiligen Standort scheint von lokalen Faktoren beeinflusst zu werden (z.B. Salzgehalt, Hg-Belastungsniveau, evtl. auch vom Anteil Methylquecksilber am Gesamtquecksilber). Weiterhin sind die berechneten limnischen BMF_{Field} Fisch/Muschel höher als im marinen Bereich, was durch unterschiedliche Bioakkumulationspotenziale der jeweiligen biologischen Spezies bedingt sein könnte, aber auch durch eine veränderte Hg-Verfügbarkeit im Meerwasser.

Hg-Frachten von UPB-Humanproben und bekannte Belastungsfaktoren:

Aus dem UPB-Programm liegen Humandaten als Hg-Gehalte in Urin und Blut von Studenten der Standorte Halle/Saale, Greifswald, Münster und Ulm vor. Da Uringehalte ein besseres Maß für die Langzeitbelastung mit Hg-Verbindungen darstellen, wurden diese primär betrachtet. Zudem lagen hier längere Zeitreihen vor. In der statistischen Auswertung dieser Daten und bei der Abschätzung der Frachten aus Literaturdaten wurden zwei komplementäre Ansätze verfolgt. Ausgehend von verfügbaren Hg-Konzentrationen im Urin (und Blut) der UPB-Probanden wurden mögliche Eintragspfade unter Berücksichtigung von Informationen zu den Probanden aus den Anamnese-Fragebögen statistisch modelliert. Umgekehrt wurden ausgehend von bekannten Eintragspfaden über in der Literatur dokumentierte Hg-Gehalte die zu erwartenden Frachten im Urin abgeschätzt.

Bekannte Eintragspfade über Inhalation stellen Hg-Dampf aus Zahnamalgam, elementares Hg aus der Luft sowie Zigarettenrauch dar. Über den Gastrointestinaltrakt kann vornehmlich organisches Hg durch Fischkonsum und vornehmlich anorganisches Hg durch andere feste Nahrungsmittel sowie Getränke aufgenommen werden. Bei der Abschätzung der Frachten wurde ein unterschiedliches Verhalten der einzelnen Hg-Spezies bezüglich Absorption und Exkretion berücksichtigt. Die Summe der abgeschätzten Frachten im Urin (ohne Amalgam) liegt etwa bei 733 ng pro Tag, wobei Fisch, andere feste Nahrungsmittel und Getränke jeweils mit Werten um 200 ng in vergleichbarem Maß zu dieser Fracht beitragen. Der Beitrag von Luft und Zigarettenrauch ist mit jeweils etwa 80 ng geringer. Dieser Wert ist mit der Fracht von 744 ng pro Tag vergleichbar, welche aus dem Median zum Referenzwert des UBA (beruhend auf Humanbiomonitoring-Daten von 1997-1999, ebenfalls ohne Amalgam) abgeleitet wurde. Dies zeigt, dass eine vollständige Abdeckung der täglichen Frachten im Urin über die wichtigsten bekannten Eintragspfade grundsätzlich möglich ist. Zu beachten ist allerdings, dass in der Abschätzung noch Unsicherheiten wie eine Gesamtbetrachtung über die sehr unterschiedlich mit Hg belasteten Fischarten und der Getränkeaufnahme enthalten sind. Die abgeschätzte Fracht für Amalgam variiert stark und liegt zwischen 500 und 10800 ng pro Tag.

Trends der Hg-Frachten in Humanproben und Charakterisierung möglicher Eintragspfade:

Die Daten der UPB belegen eine deutliche Abnahme der Gesamtfracht im Urin über den Zeitraum 1995-2013, obwohl die Neuemissionen in dieser Zeit nur noch wenig abnehmen. Der mittlere Faktor zwischen den Hg-Gehalten im Zeitraum 1995-1998 und 2011-2013 für Frauen und Männer in Ost- und Westdeutschland liegt etwa bei 6,3. Anhand des Frachten-Modells zeigt sich, dass bereits durch Amalgamflächen und Fischkonsum ein Großteil der anfallenden Hg-Frachten im Urin erklärt werden kann. Der von Neuemissionen unabhängige Eintrags-

pfad „Amalgamflächen“ hat besonders zu Beginn des Untersuchungszeitraums einen erheblichen Anteil an der Gesamtfracht, was den großen Unterschied der Trendverläufe zwischen Neuemission und Humandaten zumindest teilweise erklärt. Bei den Hg-Frachten abzüglich des Amalgamanteils ist die Abnahme über den Gesamtzeitraum deutlich geringer. Der mittlere Faktor zwischen den Hg-Gehalten im Zeitraum 1995-1998 und 2011-2013 für Frauen und Männer in Ost- und Westdeutschland liegt hier nur bei etwa 2,4. Auffällig ist weiterhin, dass Probanden aus Ostdeutschland höhere Frachten als solche aus Westdeutschland aufweisen. Auch die Abnahme der Hg-Gesamtfracht verläuft in Ostdeutschland langsamer als in Westdeutschland. Dieser Unterschied ist offensichtlich auf die größere Anzahl an Amalgamflächen sowie die langsamere Abnahme deren Anzahl in Probanden aus Ostdeutschland zurückzuführen. Weiterhin fallen Unterschiede zwischen Männern und Frauen auf. Dabei zeigen Frauen aus Westdeutschland vornehmlich in den Jahren 1995 bis 1998 geringere Hg-Frachten im Urin als Männer. In Ostdeutschland weisen Frauen in diesem Zeitraum dagegen höhere Hg-Frachten als Männer auf.

Neben Amalgam wurde im Frachten-Modell auch der Einfluss der Ernährung (Fisch, Getreide, Fleisch sowie Getränke) und der Umgebungsluft auf die potentielle Hg-Aufnahme der Probanden analysiert. Hier zeigte sich ein relevanter Beitrag von Fischkonsum an der Gesamtfracht. Die Aufnahme von Quecksilber über Getränke und Lebensmittel wurde zunächst direkt über die angegebenen Verzehrsmengen modelliert. Da dies zu keiner Verbesserung der Modellanpassung führte, wurden daher in einem zweiten Schritt die Aufnahmen über die durchschnittliche Quecksilbermenge pro Gramm des entsprechenden Lebensmittels sowie die Verzehrmenge berücksichtigt. Dabei können mehrere Lebensmittel gleicher Kategorie, wie etwa alle Getränke, in einem Faktor zusammengefasst werden. Es zeigte sich jedoch, dass die Getränkeaufnahme keinen statistisch nachweisbaren Einfluss auf die Quecksilberkonzentration im Urin hat. Auch die Berücksichtigung der aufgenommenen Mengen an Getreide und Fleisch verbesserten die Modellvorhersagen nur minimal. Da Amalgam zumindest in den früheren Jahrgängen einen bedeutenden Anteil an der Hg-Fracht im Urin aufweist und somit andere Eintragspfade überlagern könnte, wurde weiterhin überprüft, ob eine alleinige Auswertung von Probanden ohne Amalgamfüllungen das Modell verbessern kann. Es konnten jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen dem Gesamtkollektiv und den Probanden ohne Amalgam festgestellt werden. Wegen der höheren Anzahl an Probanden und der damit verbundenen geringeren statistischen Unsicherheit wurde daher die Nutzung der Daten des Gesamtkollektivs favorisiert. Es kann festgehalten werden, dass auf Basis des Frachten-Modells unter den Lebensmitteln der Fischkonsum die Haupteintragsquelle von Quecksilber ist. Weiterhin wurde die Hg-Belastung im Blut analysiert. Hier hat im Unterschied zum Urin der Fischkonsum den größten Beitrag, gefolgt von der Anzahl der Amalgamfüllungen.

Ein Einfluss des Eintragspfades Luft unter Berücksichtigung der Antworten der Probanden zu den Fragen mit Bezug zur Luftbelastung konnte im Frachten-Modell nicht nachgewiesen werden. Um das Modell weiter zu verbessern, wurde über eine Integration der Umweltdaten der UPB versucht, die Daten zur Quecksilberbelastung in Bäumen (sowohl regional als auch überregional) als Indikator für den Beitrag durch die Umgebungsluft zu verwenden. Dies brachte allerdings kaum eine Verbesserung der Vorhersage, so dass der Anteil durch Luftbelastung zu gering scheint, um neben der vergleichsweise hohen Belastung durch Amalgam und Fisch noch statistisch erfasst werden zu können.

Grenzen der Auswertung der Hg-Belastung in UPB-Humanproben:

Vergleicht man die Werte des Frachten-Modells (Zeitraum 2011-2013: 190 ng pro Tag inkl. Zahnamalgam und 107 ng pro Tag ohne Zahnamalgam) mit den aus Literaturdaten abgeschätzten Werten (etwa 733 ng pro Tag ohne Amalgam) fällt auf, dass insbesondere für die

späten Jahrgänge eine Überschätzung der Literatur-basierten Frachten vorliegt. Allerdings weisen die abgeschätzten Frachten basierend auf Mittelwerten in Lebensmittelgruppen noch eine große Unsicherheit bezüglich der Aufnahme auf. Eine Einbeziehung der nationalen Verzehrstudien würde die abgeschätzten Frachten möglicherweise reduzieren. Unter Berücksichtigung mehrerer zeitlich aufeinanderfolgender Verzehrstudien ließe sich zudem ein zeitlicher Trend analysieren.

Ein generelles Problem stellt die Höhe der Fracht dar, die durch Amalgam hervorgerufen wird, da diese den Eintrag durch andere Quellen mit geringem Anteil an der Gesamtfracht potenziell überdeckt. Zudem ist die Abnahme der Emissionen an Quecksilber in Deutschland in den letzten Jahren gering, wodurch mögliche parallele zeitliche Trends im Vergleich zur starken Abnahme in Folge der Reduktion von Amalgamzahnfüllungen kaum zu erfassen sind. Eine weitere Unsicherheit birgt ein Wechsel des Analytiklabors nach dem Jahr 2010. Es wäre daher zu prüfen, ob die auffällig niedrigen Werte für den Zeitraum 2011-2013 tatsächlich mit denen der früheren Zeiträume vergleichbar sind.

Vergleich der Hg-Konzentrationen in UPB-Proben mit relevanten Beurteilungswerten:

Aufgrund der (Öko)Toxizität von Quecksilber und seinen Verbindungen wurden Grenz- und Schwellenwerte festgelegt, deren Einhaltung mögliche Gefährdungen durch Hg minimieren soll. So liegen in der Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV) verschiedene Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte vor. Auf Basis der Daten der UPB ist eine Beurteilung der Hg-Belastung in Böden hinsichtlich schädlicher Bodenveränderungen im Hinblick auf die Kriterien der BBodSchV möglich. Die Vorsorgewerte für Hg, die in Abhängigkeit von der Bodenart und mit Bezug auf Trockengewicht bei 0,1 mg/kg für Sand, 0,5 mg/kg für Lehm/Schluff und 1 mg/kg für Ton liegen, werden mit Ausnahme des Standortes Leipzig an allen UPB-Standorten eingehalten. In Leipzig enthält der Boden hohe Anteile an Schluff und Ton, so dass hier der Vorsorgewert von 1 mg/kg anzuwenden ist. Die Überschreitung an diesem Stadtstandort beruht vermutlich auf dem Einfluss von Industrieinträgen vor allem in früheren Jahren. Im nahegelegenen Standort Dübener Heide Mitte ist dagegen der Sandanteil sehr hoch, so dass der Vorsorgewert von 0,1 mg/kg anzusetzen ist. Dieser wird aber sowohl im Ober- als auch im Unterboden unterschritten. Insgesamt ist damit nicht davon auszugehen, dass die nachgewiesenen Quecksilberbelastungen in den Böden der UPB-Standorte auf Basis der Kriterien der BBodSchV zu schädlichen Auswirkungen auf Mensch oder Umwelt führen.

Im Kontext der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) wurde eine Umweltqualitätsnorm für Hg von 20 µg/kg FG in Fischen festgelegt, die eine Sekundärvergiftung von Räubern in der Nahrungskette verhindern soll. Die Auswertung der UPB-Daten von Brassen zeigt, dass an allen Flussstandorten die UQN für Hg deutlich überschritten wird (in den letzten Jahren noch um Faktoren von 3-15). Nur am UPB-Standort Belauer See liegen die Hg-Gehalte im Fischen im Bereich der UQN. Ähnliche Überschreitungen werden auch in Flüssen anderer EU-Staaten (z.B. Schweden, Frankreich, Großbritannien) beobachtet. Da die Hg-Gehalte in Fischen auch von der trophischen Position der untersuchten Fischart und dem Fischalter abhängig sind, sind in den UPB-Brassen auch eher höhere Gehalte zu erwarten (geplantes Altersfenster bei der Beprobung 8-12 Jahre, trophische Position ca. 3). Es wäre daher zu diskutieren, ob eine Normierung der UQN hinsichtlich zu überwachender Fischart und Fischalter notwendig ist.

Im Humanbereich ist zwischen dem Bezug auf interne Gehalte wie in Blut und Urin oder dem Bezug auf die externe Dosis zu unterscheiden. In der UPB werden Hg-Gehalte in Urin und Blut von Studenten erhoben. Richt- und Grenzwerte zu internen Gehalten wie der HBM-Wert können daher direkt mit den Humandaten der UPB verglichen werden. In den Urinpro-

ben der UPB-Probanden liegen die Gesamtfrachten im Gesamtzeitraum etwa in einem Bereich zwischen 0,1 und 1,4 µg pro Tag und sind über die Zeit stark rückläufig. Unter Berücksichtigung eines mittleren täglichen Urinvolumens von 1,76 L ergeben sich daraus Urinkonzentrationen in einem Bereich zwischen 0,06 und 0,8 µg/L Urin. Diese Werte unterschreiten den aktuellen HBM-I-Wert von 7 µg/L Urin deutlich. Für Hg-Konzentrationen im Blut liegen vollständige Daten erst ab 2003 vor, wobei die mittleren Blutkonzentrationen in einem Bereich zwischen 0,7 und 1,2 µg/L liegen. Auch hier wird der HBM-I-Wert von 5 µg/L Blut unterschritten. Auf Basis des Vergleiches mit dem HBM-I-Wert ist daher von keinem gesundheitlichen Risiko der UPB-Probanden auszugehen und es ist kein Handlungsbedarf gegeben.

Bezüglich der Beurteilung einer möglichen Gefährdung durch Aufnahme von Hg über Nahrungsmittel kann die chronische Hg-Referenzdosis von 0,3 µg/kg Körpergewicht (KG) und Tag für anorganisches Hg und 0,1 µg/kg KG und Tag für organisches Hg herangezogen werden. Für eine Person mit einem Gewicht von 60 kg ergeben sich daraus tägliche tolerierbare Aufnahmemengen von 18 µg anorganisches Hg bzw. 6 µg organisches Hg. Die Hg-Gehalte in Aalmuttern der UPB liegen etwa in einem Bereich zwischen 25 und 125 µg/kg FG. Setzt man den Maximalwert von 125 µg/kg FG und eine Verzehrmenge von 40 g pro Tag an, ergibt sich eine tägliche Aufnahme von 5 µg pro Tag. Dieser Wert liegt nur gering unter der tolerierbaren Aufnahmemenge von 6 µg für organisches Hg. Allerdings ist diese Berechnung als konservativ einzuordnen. Für den in Deutschland am häufigsten verzehrten Fisch Seelachs (durchschnittlicher Hg-Gehalt 13 µg/kg FG) ergibt sich eine tägliche Aufnahme von nur etwa 0,5 µg Hg pro Tag. Dieser Wert liegt um mehr als Faktor 10 unter dem Grenzwert von 6 µg pro Tag. Bei Verzehr von vergleichsweise niedrig belastetem Fisch ist daher von keinem Risiko für die menschliche Gesundheit auszugehen. Ein übermäßiger Verzehr von hoch belastetem Fisch (z.B. Schillerlocke mit einem durchschnittlichen Hg-Gehalt von 628 µg/kg FG) kann jedoch zu einer Überschreitung des Grenzwertes führen.

Das Gefährdungspotential für die Aufnahme von Hg aus der Luft kann anhand des MAK-Wertes abgeschätzt werden. Die MAK-Kommission stuft Hg-Luftkonzentrationen am Arbeitsplatz bis 20 µg/m³ als unbedenklich ein. Die aus dem UBA-Luftmessnetz berichteten Hg-Luftgehalte erreichten maximal einen Wert von etwa 2 ng/m³. Die Hg-Luftgehalte liegen damit um mehr als eine Größenordnung unter den aktuellen MAK-Wert. Auch in Ballungsräumen und der Innenraumluft wird der Grenzwert weit unterschritten, so dass eine Gefährdung durch Aufnahme von Hg über die Luft ausgeschlossen werden kann.

Prüfung von Hypothesen:

Im Zuge des Projektes wurden verschiedene Hypothesen entwickelt, die anhand der Auswertungen der UPB-Monitoringdaten sowie weiterer recherchierter Daten und Informationen überprüft werden.

Neuemissionen von Hg erfolgen zum überwiegenden Anteil in die Luft. Hier kann Hg abhängig von der Speziation weit verteilt werden und u.a. durch Deposition in das terrestrische, limnische und marine Kompartiment eingetragen werden. Es stellt sich daher die Frage, ob sich die Trendentwicklung der Neuemissionen auch in den Luftgehalten, den deponierten Mengen und den Probenarten der UPB widerspiegelt. Die Neuemissionen in die Luft sind besonders vor dem Jahr 1995 stark zurückgegangen. In den Folgejahren trat dagegen ein weitgehend konstanter Verlauf bzw. nur noch eine leichte Abnahme auf. Der Vergleich mit Luftgehalten deutet eine Korrelation mit dem Trendverlauf der Neuemission an, wobei in beiden Fällen ein weitgehend konstanter Verlauf vorliegt. Luftgehalten liegen jedoch nur für die Jahre 1997 bis 2013 vor. Es kann daher nicht geprüft werden, ob sich auch der starke Rückgang der Neuemissionen vor 1995 in den Luftgehalten widergespiegelt hätte. Dies hätte weiteren Auf-

schluss geben können, wie stark die Luftgehalte neben der Neuemission auch von Reemissionen und ortsfremden Quellen abhängen. Im Unterschied zu den Luftgehalten besteht zwischen der nassen Deposition und der Neuemission keine Korrelation, da sich die Werte der nassen Deposition sowohl zwischen verschiedenen Orten als auch zwischen verschiedenen Jahrgängen teilweise deutlich unterscheiden. Dies ist u.a. auf unterschiedliche Niederschlagsmengen zurückzuführen und könnte unterschiedliche lokale Expositionsmuster bedingen. Daher ist auch in den Probenarten der UPB keine direkte Korrelation mit den Neuemissionen zu erwarten.

Dies zeigt sich auch in den Daten, da in allen drei Kompartimenten keine einheitlichen Verläufe in allen jeweiligen verfügbaren Probenarten vorliegen. Im terrestrischen Kompartiment liegen einheitlich abnehmende Trends in den Bodenproben sowie den Nadelbaumtrieben und Rehlebern vor, was mit der Neuemission zu korrelieren scheint. In Blättern von Laubbäumen sowie in der Probenart Regenwurm liegen dagegen standortabhängig entweder abnehmende oder auch zunehmende Trends vor. Auch an einem einzelnen Standort liegen in einigen Fällen unterschiedlich gerichtete Trendverläufe in den verschiedenen Probenarten vor. Im limnischen Kompartiment weist nur die Probenart Schwebstoff einen weitgehend einheitlich abnehmenden Trend auf. In Dreikantmuscheln und Brassen liegen dagegen standortabhängig sowohl abnehmende als auch zunehmende Trendverläufe vor. Besonders im limnischen Kompartiment liegen zahlreiche diffuse Hg-Eintragspfade vor, die nur schwer zu quantifizieren sind und zu lokal unterschiedlichen eingetragenen Hg-Mengen führen können. Zudem könnten sich Einträge aus Punktquellen wie industrielle Direkteinleitungen, auch wenn sie relativ zu den Einträgen aus diffusen Quellen deutschlandweit gering sind, nahe der Emissionsquelle verstärkt auswirken. Im marinen Kompartiment liegen in den Probenarten Blasentang, Miesmuschel und Aalmutter jeweils einheitlich abnehmende oder weitgehend konstante Verläufe der Zeitreihen vor. Marine Probenarten scheinen daher die geringe Abnahme der Neuemission gut widerzugeben. Nur in der Probenart Silbermöwe treten sowohl Zeiträume mit abnehmenden als auch zunehmenden Trendverläufen auf. Dieser Effekt könnte ein Hinweis auf ein wechselndes Nahrungsangebot sein. Insgesamt sind die Probenarten des marinen Kompartiments aber weniger lokalen Expositionsschwankungen unterworfen als es in Probenarten des terrestrischen und limnischen Kompartiments der Fall ist.

Da in allen Kompartimenten keine einheitlichen Konzentrationsverläufe aller jeweiligen verfügbaren Probenarten vorliegen, stellt sich weiterhin die Frage, ob die Trends ähnlicher Probenarten bzw. Probenarten vergleichbarer Trophiestufe in den verschiedenen Kompartimenten übereinstimmen. Für das terrestrische und marine Kompartiment bieten sich Vergleiche der Trendverläufe in Reh und Silbermöwe als Luftatmer höherer Ordnung an. Zwischen limnischem und marinem Kompartiment können die Trendverläufe von Muscheln (Dreikantmuschel und Miesmuschel) sowie Fischen (Brassen und Aalmutter) verglichen werden. Die Vergleiche wurden für die Elbestandorte und den Standort Nordsee (Ost) vorgenommen, da hier geographische Nähe besteht und über die Elbmündung ein Stofffluss in diesen Nordseebereich erfolgt. Es wurde aber festgestellt, dass auch in vergleichbaren Probenarten verschiedener Kompartimente unterschiedliche Trendverläufe vorliegen. Dies gilt sowohl für den Vergleich zwischen Reh und Silbermöwe, in denen unterschiedlich gerichtete Trendverläufe auftreten, als auch beispielsweise für den Vergleich der limnischen und marinen Organismen. Bei diesen ist zwar die Trendrichtung meist vergleichbar, die Trendstärken unterscheiden sich jedoch deutlich.

Die Hypothese, dass die Trends der Hg-Konzentrationen gleicher Probenarten in unterschiedlichen Regionen parallel verlaufen, wurde exemplarisch an den Probenarten Fichtentriebe und Brassen überprüft. In Fichtentrieben ist die Hg-Konzentration an allen Standorten über

die Zeit in vergleichbarem Maß abnehmend (ca. -2 bis -4% pro Jahr). Es treten jedoch teilweise unterschiedliche Niveauhöhen bis zu einem Faktor von 3 an den einzelnen UPB-Standorten auf. In den letzten Jahren haben sich die Unterschiede zwischen den Regionen aber nivelliert. Damit sind die regionalen Unterschiede in dieser Probenart relativ gering. Der Trendverlauf der Hg-Konzentrationen in der Probenart Brassen unterscheidet sich zwischen den verschiedenen Flussstandorten deutlicher. Zwar ist meist eine Abnahme von -1 bis -4 % pro Jahr zu beobachten, doch an der Saale liegt ein Anstieg und an der Saar ein weitgehend konstanter Verlauf vor. Die Abnahmen an den Standorten der Elbe und an der Mulde sind deutlich höher als an Rhein und Saar. Beim Vergleich der Hg-Niveauhöhe in Brassen werden die Unterschiede auch deutlich, wobei hier die Werte der Elbe höher sind als die von Rhein und Saar. Auch in dieser Probenart haben sich die Unterschiede zwischen den Probenahmeflächen mit der Zeit nivelliert. Die Ausgangshypothese lässt sich damit pauschal weder belegen noch verwerfen. Das Beispiel der parallel abnehmenden Hg-Trends in Fichtentrieben zeigt, dass die vermutlich luftbürtige Hg-Belastung deutschlandweit relativ ähnlich ist. Dagegen zeigen sich in den aquatischen Ökosystemen bei den Brassen deutliche Unterschiede zwischen den Regionen, und zwar sowohl beim Niveau der Hg-Belastung als auch bei der Stärke der abnehmenden Hg-Konzentrationstrends. Das höhere Hg-Konzentrationsniveau der Elbe beruht dabei vermutlich auf den höheren Einträgen im Osten Deutschlands in den 1990er Jahren.

Für die Hg-Belastung der Bäume wurde die Hypothese geprüft, ob deren Zeitreihen Übereinstimmung mit den Konzentrationsverläufen der Hg-Luftbelastung aufweisen. Da Literaturdaten belegen, dass Hg-Gehalte in den oberirdischen Pflanzenteilen überwiegend aus der Atmosphäre stammen, könnten die Hg-Gehalte in Blättern (Buche, Pappel) und Trieben (Fichte, Kiefer) der UPB ein Maß für die Luftbelastung darstellen. Hg-Luftgehalte aus dem UBA-Luftmessnetz liegen nur für wenige Standorte vor und stimmen nicht mit UPB-Standorten überein. Die Daten belegen aber eine weitgehend einheitliche Luftbelastung in Deutschland unabhängig vom Standort, die auch über den Untersuchungszeitraum relativ konstant war. Danach wäre zu erwarten, dass die Hg-Belastung in Blättern und Trieben auch nur geringe Änderungen der Hg-Gehalte aufweisen. Tatsächlich variieren die Hg-Gehalte der Buchen und Fichten deutschlandweit im Untersuchungszeitraum nur wenig (Faktor 2 bzw. 3 zwischen Minimal- und Maximalwerten). Allerdings weisen die Zeitreihen der Hg-Belastung der UPB-Baumproben teilweise deutliche Konzentrationstrends auf, die nicht mit der gleichbleibenden Hg-Luftbelastung übereinstimmen. Zudem weisen Buchen- und Fichtentrends aus einem Probenahmegebiet teilweise gegenläufige Hg-Trends auf. Auch die Betrachtung eventueller saisonaler Veränderungen der Hg-Luftbelastung (da Nadelbaumtriebe ganzjährig, Blätter aber nur während der Vegetationsperiode exponiert sind) konnte keinen Erklärungsansatz liefern. Anscheinend spielen hier weitere, bislang nicht erkannte Faktoren eine Rolle.

Ein Großteil der Hg-Frachten im Humanurin konnte auf den Eintragspfad Zahnamalgam zurückgeführt werden. Daraus leitete sich die Hypothese ab, dass der verbleibende Restanteil allein auf den Fischkonsum zurückzuführen sein könnte. Dieser ist über den Zeitraum von 1995-1998 (231-291 ng pro Tag) bis 2011-2013 (86-133 ng pro Tag) abnehmend. Die durchschnittliche Menge des verzehrten Fisches pro Person und Tag liegt gemäß Auswertung der UPB-Fragebögen bei 16 g. Aus dem Mittelwert der Hg-Belastungen aller Fischarten nach EFSA ergibt sich daraus eine zu erwartende tägliche Fracht von 228 ng. Da aber vorwiegend niedrig belastete Fische wie Seelachs verzehrt werden, liegt der realistische Frachtanteil nur bei etwa 30 ng Hg pro Tag. Die Belastung der Fische hat sich über den Gesamtzeitraum vermutlich auch nicht stark verändert, da z.B. die Belastung der marinen Probenart Aalmutter als Vergleichsbasis nur am Standort Nordsee (West) um ca. 20 % abnahm, während in den Probenahmegebieten Nordsee (Ost) und Ostsee relativ konstante Hg-Belastungen über die Zeit vorlagen. Besonders in den Jahren zu Beginn des Untersuchungszeitraums kann damit

der verbleibende Restanteil der Hg-Fracht nicht allein auf dem Verzehr von Fischen beruhen und die Ausgangshypothese ist zu verwerfen. Nach Angaben des Fisch-Informationszentrum e.V. liegt aber der durchschnittliche Verzehr von Fisch im Jahr 2013 bei etwa 40 g Fisch pro Person und Tag und somit höher als von den Probanden angegeben. Ein Ansetzen dieser Menge in die Berechnungen würde auch eine höhere Fracht bedeuten. Allerdings würde selbst damit die abgeschätzte Fracht, die dem „Umweltanteil“ zugeordnet wurde, nicht erreicht.

Menschen können Hg über die Atmung prinzipiell aus der Luft aufnehmen. Daher stellt sich die Frage, ob der verbleibende Restanteil der Hg-Fracht im Urin nach Abzug von den durch Amalgam sowie Fisch, Getreide und Fleisch erklärbaren Anteilen auf der Aufnahme von Hg über die Luft beruht. Die Luftgehalte an drei Standorten des UBA-Luftmessnetzes lagen in einem Bereich zwischen 1,5 und 2 ng/m³ und waren über die Zeit jeweils weitgehend konstant. Somit liegt auch eine konstante Belastung des Menschen über die Zeit durch den Eintragspfad Luft nahe. In der Außenluft von Ballungsräumen sowie in der Innenraumluft ist jedoch mit höheren Luftgehalten von etwa 10 ng/m³ zu rechnen. Daraus kann eine tägliche Hg-Fracht von 80 ng abgeleitet werden. Der nach statistischer Auswertung der UBA-Daten verbleibende Hg-Frachtanteil nach Abzug des Anteils von Amalgam und den Nahrungsmittelgruppen Fisch, Fleisch und Getreideprodukte ist zwischen 1995-1998 (196-245 ng pro Tag) und 2011-2013 (53-86 ng pro Tag) rückläufig. Es ist aber auch hier auf den Wechsel der Analytik hinzuweisen. Zieht man nur die Werte bis einschließlich 2007-2010 (129-180 ng pro Tag) heran, fällt der abnehmende Trend geringer aus. Auch wenn die abgeschätzten Frachten für den Eintragspfad Luft den Restanteil der Hg-Fracht damit nicht vollständig erklären können, liegen die Werte zumindest in einer vergleichbaren Größenordnung. Die Aufnahme von Hg über die Luft könnte daher zumindest einen Teil der Restfracht bedingen. Anhand der statistischen Auswertung der UPB-Daten unter Berücksichtigung der Antworten zu den Fragen mit Bezug zur Luftbelastung sowie von UPB-Daten zur Hg-Belastung in Bäumen als Indikator für den Beitrag durch die Umgebungsluft konnte jedoch kein Einfluss des Eintragspfades Luft für die Restfracht im Urin nachgewiesen werden.

Luftatmer nehmen Stoffe vorwiegend oral über die Nahrung auf. Zudem können gasförmige Stoffe aus der Luft über die Atmung aufgenommen werden. Für tierische Luftatmer und Menschen liegen daher grundsätzlich vergleichbare Aufnahmewege für Hg vor. Daraus leitet sich die Hypothese ab, dass tierische Luftatmer ein Modell für die Hg-Belastung des Menschen (abzüglich des Amalgamanteils) sein könnten. In der UPB werden als Luftatmer Rehe (Leber) und Silbermöwen (Eier) beprobt. Da die Hg-Belastung der Möweneier auf der Aufnahme von MeHg aus der Nahrung (marine Organismen) beruht, wurden sie hinsichtlich dieser Fragestellung nicht weiter betrachtet. Dagegen sollte die in den Rehlebern gemessene Hg-Belastung als Maß für die aktuelle Hg-Belastung interpretierbar sein. Die in den Rehlebern beobachtete jährliche Abnahme der Hg-Konzentration um etwa 4% entspricht sowohl von der Trendrichtung als auch von der Trendstärke in etwa der der Hg-Fracht im Humanurin (ohne Amalgamanteil). Da die gefundenen Trends aber nicht signifikant sind, ist die Belastbarkeit der Annahme eines Zusammenhangs zwischen den Konzentrationsverläufen in Rehlebern und Humanurin nur gering.

Auch aquatische Organismen könnten ein Modell für die Hg-Belastung des Menschen darstellen, wenn eine gemeinsame Ursache für die Belastung vorliegt. Eine mögliche gemeinsame Quelle stellt die Luft dar. Menschen können gasförmiges Hg über die Atmung direkt aus der Luft aufnehmen. Hg aus der Luft kann zudem nach Deposition auch zur Belastung der Nahrung beitragen und somit indirekt in den Menschen eingetragen werden. Aquatische Organismen sind direkt dem durch trockene oder nasse Deposition aus der Luft in die Gewässer eingetragenen Hg ausgesetzt. Da Fische Methylquecksilber aber langfristig im Muskelgewebe

anreichern, sind sie für einen solchen Vergleich nicht geeignet. Möglich erscheint aber ein Vergleich mit den Hg-Gehalten in Dreikantmuscheln, die einen höheren Anteil an anorganischem Quecksilber enthalten. An den meisten Standorten sind Abnahmen im Bereich von -2 bis -4 % pro Jahr zu beobachten, doch gibt es auch Messstellen, wo Anstiege festzustellen sind. Die Zeitreihen der Hg-Frachten im Urin (ohne Amalgamanteil) der UPB-Probanden weisen durchschnittliche (nicht signifikante) Abnahmen von etwa -4 % pro Jahr auf. Die Ergebnisse des Vergleichs der Konzentrationsverläufe der Hg-Gehalte in Dreikantmuscheln und im Humanurin lassen damit keine eindeutige Bewertung der Hypothese zu, dass aquatische Organismen ein Modell für den nicht auf die Verwendung von Zahnamalgam zurückgehenden Anteil der Hg-Belastung des Menschen darstellen können.

Prinzipiell kann die hier angewandte Auswertungsstrategie auch genutzt werden, um auf Basis von Human- und Umweltdaten der Umweltprobenbank für andere Stoffe integrierte Auswertungen durchzuführen. Bei vielen Stoffen würde sich die Auswertung wahrscheinlich einfacher gestalten. Im Fall von Quecksilber tragen verschiedene Faktoren zur erforderlichen Komplexität der Auswertung bei. Durch die Belastung der Probanden mit Emissionen aus Zahnamalgam sind beispielsweise die Humanbiomonitoringdaten der UPB nicht direkt nutzbar. Erst die statistische Herausrechnung der Amalgambelastung ermöglichte eine Auswertung der umweltbeeinflussten Hg-Belastung der Urin- und Blutgehalte. Aussichtsreich für weitere integrierte Bewertungen der Human- und Umweltdaten der UPB wären beispielsweise persistente organische Chemikalien oder andere toxische Metalle wie Cadmium. Bei lipophilen Stoffen kann auch eine Normalisierung auf die Fettgehalte von Organismen durchgeführt werden. Dieses Vorgehen verbessert die Auswertemöglichkeiten (z.B. besserer Vergleich der Belastung unterschiedlicher Organismen, wenn unterschiedliche Gewebe oder Gesamtorganismen untersucht werden).

Summary

Within the project "Integrated assessment of mercury on the basis of surveys of the German Environmental Specimen Bank (ESB)" which was initiated and conveyed by the German Environmental Agency (Umweltbundesamt, UBA) the mercury (Hg) burden of human and various environmental samples was examined and possible correlations between sample types were analysed. The study based on ESB data from the years 1995 to 2013. The ESB environmental monitoring programme covers a wide range of samples from terrestrial, freshwater and marine compartments from various locations. Within the individual ecosystems different trophic levels are sampled. The human biomonitoring involves the measurement of Hg levels in urine and blood of students at four locations. In addition, the dental status with regard to the number of amalgam fillings and data related to personal information such as nutritional habits were collected using a questionnaire (anamnesis). The broad spectrum of ESB sample types allows comparative studying of the Hg burden between different sample types, between different locations and over time.

The available Hg monitoring data and the additional information were evaluated and, if necessary, aggregated to allow a structured analysis. The results were discussed in various aspects (e.g., comparison between sample types, spatial comparison, trend considerations).

The interpretation of the Hg data requires information on the origin of the mercury. Therefore data on Hg emissions in Germany, on pathways to the different compartments and possible transfer paths between different sample types were researched. Based on the statistically evaluated and documented Hg contents and time series correlations between emissions or their resulting environmental exposure and the ESB data were analysed. Furthermore, possible similarities between different sample types from one ecosystem respectively comparable sample type from different ecosystems were analysed. This includes the consideration of relationships between different sample types, e.g., a possible accumulation of Hg in organisms of higher trophic levels. In the case of statistically not significant results data were thoroughly discussed linking the various relevant aspects.

In the first step it was examined whether Hg trends in certain environmental sample types can be meaningful indicators of human exposure. For human samples emphasis was put on the relevance of different exposure pathways based on a loads model and on reference data from literature. Further data assessments included the comparison of the Hg levels of different sample types with thresholds and reference values in order to estimate the relevance of the Hg impact on man and environment. Finally, hypotheses on relationships between different sample types and media developed during the project were discussed on the basis of the statistical analysis.

Emission sources for Hg:

Environmental Hg is mainly associated with human activities, e.g. coal combustion. Natural Hg sources include weathering, volcanoes, evaporation from soil and water, and forest fires. In addition to the 'new' Hg emissions, also re-emissions from existing Hg contaminated sites contribute to the Hg exposure.

Advective transport may lead to the entry of Hg from off-site sources. In Germany, new emissions of Hg are declining, e.g., total emissions decreased between 1990 and 2011 from about 29 tonnes to below 10 tonnes, respectively. The decrease was especially pronounced in the early 1990s and was associated with reduced emissions in the energy sector. Between 1995 and about 2001, total emissions remained more or less constant and decreased only slightly in the years thereafter. This is in accordance with the pan-European trend. Therefore, based on the

total new emissions only slight differences are expected in the Hg contents of ESB samples of the years 1995-2013, provided that the new emissions have a significant impact.

Starting in 2007 the European Pollutant Release and Transfer Register (PRTR) lists Hg emissions according to their release paths. The data show that the major part of Hg is emitted into the air and that these emissions are more or less constant since 2007. Significantly less Hg is released into waste water and this fraction decreases by about 80% between 2007 and 2012. Direct emissions into surface water are of minor importance. No data are reported on emissions into soil. The data also reveal that the geographical distribution of Hg emitting plants in Germany is not homogeneous. There are regions with a high density of point sources such as the Ruhr area and regions with a very low density of point sources such as the Northeastern part of Germany. These spatial differences may well contribute to different Hg loads in ESB samples from different sites.

Distribution of Hg in the environment:

In a first step the environmental distribution of Hg emitted into the air was studied. Thereby the different Hg species are subject to circulation. The release into the air is mainly as elemental mercury vapour, which can spread widely, depending on the air currents. By photochemical oxidation inorganic Hg species can be formed in the atmosphere, which can then enter terrestrial and aquatic ecosystems by wet or dry deposition. In sediment (and water) bacteria can transform inorganic Hg into organic Hg (mainly MeHg), which eventually accumulates in fish and seafood. Through the food chain Hg compounds reach humans. However, in contrast to fish and shellfish, predominantly inorganic mercury compounds are present in food of other animal and vegetable origin.

Different models (fugacity model by Mackay, EU TGD model, Adept) allow the estimation of substance distributions based on, *inter alia*, their physico-chemical properties. Entering emissions of elementary Hg and new emission according to the PRTR for 2012, the major part of the emitted Hg (about 97%) is distributed in the compartment air. About 3% spread in the aquatic compartment, while the distribution in the other compartments is low. The TGD model further suggests that deposition of atmospheric Hg occurs with 95% via wet deposition and only 5% through dry deposition. However, it has to be considered that these estimates are based on the physico-chemical data of elementary Hg. The release of other Hg species or the transformation of elementary Hg to other Hg species within the atmosphere would result in other distribution pattern based on different physico-chemical properties of the Hg species. Furthermore, depending on the respective model the estimated air concentrations and depositions values varied widely (i.e. between 0.2 and 58 ng/m³ and between 2 and 3300 ng/m² per day, respectively).

UBA provided data from their air monitoring network, i.e. Hg levels for the sites Zingst in the Bodden National Park of Western Pomerania, Waldhof in Lower Saxony and Schmucke in Thuringia as well as Hg contents in rainfall sampled at Zingst, Waldhof and Westerland on Sylt. The sites Westerland and Zingst represent coastal sites, whereas Waldhof and Schmucke are land-locked. The Hg levels in air are more or less constant approximating 1.5 to 2 ng/m³. This correlates well with the new emissions which are largely unchanged since 1995 or decline only slightly. Between the monitoring locations, however, differences are noticeable. Compared to the coastal location of Zingst, Hg levels at the non-coastal sites Waldhof and Schmucke are slightly elevated. This finding indicates a lower impact of industrial emissions on the coast compared to inland areas. However, since 2010 the differences between coastal and inland locations have levelled.

Greater discrepancies are noticeable in the deposition values. The Hg amounts deposited range between about 3 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ in Zingst in 2013 and 14 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ in Westerland in 1995. Moreover, Hg levels may vary widely between sites even within one year. However, a consistent trend over time cannot be determined. Furthermore, the values from a single site may vary significantly between years, again without a uniform trend. In the long term, however, i.e. between 1993 and 2013, deposited Hg amounts per year decline at the coastal sites Westerland (North Sea) and Zingst (Baltic Sea). The deposition values at the inland site Waldhof are generally slightly higher compared to the coastal sites. In contrast to atmospheric Hg no direct correlation between new emissions and wet deposition is detected. Generally, wet deposition may result in locally different Hg inputs.

Since the observed large fluctuations in wet deposition cannot be explained by the Hg air concentrations (which are more or less constant), data on rainfall were researched. However, differences of rainfall amounts can only partly explain the differences observed in the wet deposition. Apparently, next to air content and rainfall, also other factors such as the distribution of rainfall during the year affect the wet deposition. Therefore it is expected that - if the rainfall is low - entry into terrestrial compartments by wet deposition is not necessarily increased even if elevated air concentrations are detected.

Input- and transfer paths in the terrestrial compartment:

The terrestrial sample types considered here include soil, leaves of beech and poplar, one-year-old shoots of spruce and pine, whole bodies of earthworms and livers of roe deer. After emission Hg passes via air and deposition to the soil as well as by gas exchange and deposition into or onto the plant. Leaves (and needles) fall after the growing season on the ground and cause Hg inputs into the soil compartment. On the other hand Hg may enter the plant through the roots. This means that opposing transfer paths may occur between soil and tree. However, only a minor part of the Hg in soil reaches the above-ground parts of the plant. The Hg contents in leaves and shoots of the ESB samples are therefore primarily a measure of the air-borne burden, but not a measure of the Hg contamination of soil. In the soil Hg mobility can be greatly reduced by the formation of Hg(II) complexes with organic matter (humic acids, fulvic acids) and mineral colloids. The stability of these Hg(II) complexes depends on the specific soil conditions (e.g., pH, temperature, content of clay and humin). Soil Hg may be released by leaching or surface run-off and enter ground and surface waters. The terrestrial animal samples of the ESB can be considered as links between air, soil, and plants. Earthworms feed on humus-rich soil and decaying plants and are therefore connected to both, soil and plants. Roe deer take up atmospheric Hg via inhalation. By ingesting plants they are also potentially connected to spruce and beech.

Hg concentrations and trends in soil samples:

ESB soil sampling started only in 2002. Every four years samples of the different soil horizons are taken, i.e. of the organic layer including the root network, the topsoil (A horizon) and the subsoil (B horizon). During the study period a slight decrease in dry weight-based Hg concentrations is noticeable in most soil samples. These declines appear to be correlated to the slight decrease in new Hg emissions during this period. The extent of the decline depends on sampling site and analysed soil horizon. At the majority of sites highest Hg concentrations are observed in the organic layer and decreases with depth. Considerable differences in Hg levels are observed between sites. The highest concentrations are detected at the urban sampling site Leipzig which might be related to the high density of industry and power plants in this region. Comparatively high values in the organic layer are also found at the sites Upper Bavarian Tertiary Upland, Solling and Harz. Relatively low Hg concentrations in the organic

layer are observed at the sampling sites in the Bavarian Forest, the Palatinate Forest and at the sites in the Saarland conurbation Warndt and Saartal. To explain the large differences in Hg concentrations between the sites, the sampling areas were characterised by geographical location, land use and tree population. A direct influence of geographical location in terms of a regional classification was not detected because significant differences in Hg in the organic layer also occur in adjacent sampling areas. Significant differences between sites are also observed in the ratio of Hg in the organic layer and the mineral soil.

At some sites little or no differences in Hg levels are detected between soil layers, while at other sites significant differences occur especially between the organic layer and the top soil. This variance in Hg levels is apparently related to the respective site specific soil profile and the local soil characteristics. Soils with high organic carbon content (TOC, total organic carbon) or a large fraction of clay are capable of binding more Hg and, accordingly, higher Hg concentrations are expected at these sites. Especially when normalising Hg concentrations to the TOC content, the difference between Hg levels in the organic layer and the other soil horizons is relativised. Furthermore, standardising to the TOC content levels the differences in Hg loads between sites. Normalisation of the Hg concentrations to the clay content of the soil also results in a reduction of the differences between the various sites. However, a clear tendency as in the TOC normalisation is not apparent.

Hg concentrations and trends in terrestrial samples:

In addition to soil also biota samples are collected in the terrestrial compartment, i.e. beech (alternatively poplar) leaves, spruce (alternatively pine) shoots, earthworm and roe deer (liver). The Hg contents in the various types of samples were evaluated by both, specimen and sampling site. Hg concentrations in beech leaves are more or less the same at all sites and range between 20 and 40 ng/g dry weight (dw). Although Hg contents are quite similar at all sites, time trends differ significantly between sites. At the majority of sites Hg trends are substantially constant or slightly decreasing. In contrast, a significant decreasing trend is detected in beech leaves sampled at the Upper Bavarian Tertiary Uplands while significantly increasing Hg levels are observed in samples from Palatinate Forest and Solling.

Hg levels in spruce shoots range between 10 to 30 ng/g dw. Variations between sites are slightly higher compared to beech leaves. Hg decreases over time and trends are quite similar at all sites. Earthworms are sampled at six selected sites only, of which two, namely Halle and Leipzig, represent urban sites. Hg concentrations in earthworms sampled at non-urban sites range between 200 and 300 ng/g dw while clearly higher concentrations are detected at the urban sites, i.e. 400 to 500 ng/g dw at Leipzig and up to 3500 ng/g dw at Halle. Temporal trends are not consistent: in earthworms from the Upper Bavarian Tertiary Uplands and the Saarland conurbation Hg remains more or less constant throughout the investigated years while slight decreases are detected in Halle and Leipzig. In contrast, Hg increases in earthworms from Solling and Bornhoeved Lake District. In roe deer, Hg levels range between 5 and 30 ng/g dw and vary stronger than in beech or spruce. Lowest levels are found in Upper Bavarian Tertiary Uplands and Bornhoeved Lake District, while high levels are detected especially in Palatinate Forest. Decreasing trends are noticeable at all sites except for Bornhoeved Lake District.

When comparing the different types of samples at a single location it is first of all striking that highest Hg levels are always found in earthworms. At the rural sites concentrations differ by a factor of 7-15 between earthworms and beech leaves or spruce shoots. Moreover, beech leaves have consistently higher Hg levels than spruce shoots (factor of about 2). Lowest Hg levels are always detected in roe deer livers. Trends in beech and spruce are similar at several sites (e.g.,

NP Berchtesgaden and NP Harz), with comparable decreases in both specimens. However, at three sites (BR Palatine Forest, Solling and Bornhoeved Lake District) opposite trends are found with decreasing Hg concentrations in spruce and increasing trends in beech. This indicates that no direct correlation exists between beech and spruce Hg levels even though the uptake mechanisms are comparable. Possibly seasonal effects play a role: on the one hand, the difference in exposure time of both specimens (year-round exposure of conifer shoots compared to exposure in spring / summer of beech and poplar leaves) and on the other hand potentially higher Hg levels in the air in summer because of Hg re-emission due to higher temperatures. Mostly the trend curves in earthworm and roe deer do not correlate with those of beech or spruce. It is only at a few sites that consistent trends are detected in the respective specimens. At the sampling site NP Harz, for example, similar decreases in Hg are detected in beech, spruce and roe deer. In the Solling trends are quite similar for spruce and roe deer but not for beech. In the sampling area Dueben Heath, comparable decreasing trends are found for pine and roe deer. In Bornhoeved Lake District Hg increases in beech and roe deer but decreases in spruce. Since similar trends are only detected in a very few cases, no direct correlation is assumed between the Hg concentrations in trees, earthworms and roe deer.

Comparison of soil concentrations with inputs via leaf fall and wet deposition:

Shed leaves and shoots are an essential part of the organic layer of soils and can thus be a pathway for Hg into soil. At sites with elevated Hg levels in leaves and shoots it is thus expected that also in soil - or at least in the organic layer - Hg levels are increased. Since soil data are available only since 2002, comparison is restricted to leaf and shoot samples from 2002 onwards. Also for this period, Hg is higher in beech leaves than in annual shoots of spruce (factor of about 2). However, this does not necessarily lead to a higher input via leaf fall compared to shoots because Hg levels in plants increase during the growth period and shoots are - other than leaves - perennial (whereby the ESB samples only one-year-old shoots). The ESB data show that elevated Hg levels in leaves and annual shoots correlate only to a limited extent with elevated concentrations in the soil organic layer. Relatively high levels in the organic layer are found at the sampling sites Solling, Harz, Upper Bavarian Tertiary Uplands, and Dueben Heath. Although at these sites comparatively high Hg levels are also detected in leaves and shoots, there are other sites like Warndt and Saarkohlewald where Hg levels in trees are high, but relatively low in the soil organic layer. This indicates that also site-specific factors like local deposition and the specific soil properties affect the Hg concentrations in soil.

The inputs via wet deposition and leaf fall were also quantitatively estimated. Provided that Hg in soil is quickly bound to organic matter, no substantial transfer to deeper soil layers and no discharge into waters occurs, the maximum annual increase in Hg in the organic layer resulting from wet deposition is about 9 ng/g based on the dw. In deeper soil layers the expected maximum increase is smaller. For topsoils the maximum estimated concentration increase is 1 ng/g dw. The estimated annual inputs are therefore well below the measured soil concentrations of the ESB sites. The arithmetic mean concentration of all sampling sites is 360 ng/g dw in the soil organic layer. An about 50% lower concentration is calculated for the mineral soil layers. Even if the maximum wet deposition is considered and run-off is completely neglected, it would take a number of years to reach the measured soil concentrations. This indicates that soil concentrations are not a good indicator of short-term exposure to Hg. The calculated Hg input based on Hg concentrations in beech leaves (14 ng/g fw) is 7 µg/m² per year and thus is comparable to the input via wet deposition. Based on these values an annual increase in soil concentration of 4.7 ng/g dw respectively 0.5 ng/g dw is derived for the organic layer and the topsoil. Although the measured Hg levels in one-year-old shoots (8 ng/g fw) are lower than in leaves (factor of about 2) the increase in soil concentration is probably comparable because

mostly perennial shoots contribute to the soil Hg and Hg is assumed to increase over time in shoots. Therefore both, wet deposition and leaf fall, respectively dropped shoots, are important input pathways for the soil. However, the estimated Hg inputs are clearly lower than the measured Hg concentrations in the respective soil layers. It would therefore take a number of years to achieve the current soil concentrations if only these two input pathways were effective. However, inputs were probably significantly higher in the years before 1995, because new emissions in earlier years were significantly higher.

Input- and transfer paths in the freshwater compartment:

The ESB sample types in freshwater compartments are suspended particulate matter (SPM), soft bodies of zebra mussels and the muscles (filets) of bream. For the freshwater compartment diffuse sources and point sources can be distinguished. Diffuse sources include the direct atmospheric deposition on the water surface and indirect pathways (by atmospheric deposition, sewage sludge application, etc.) such as run-off from soils in the neighbourhood or stormwater drainage in urban areas. Industrial and municipal wastewater treatment plants, direct industrial discharges and historic mines represent point sources. New emissions are generally decreasing. Based on the MONERIS-Model (semi-empirical, conceptual model for the implementation of regional or national studies on water quality) emissions of 30 tonnes per year were calculated for the period 1983-1987. These emissions were mainly related to direct industrial discharges. According to the Pollutant Release and Transfer Register PRTR the Hg emissions via this pathway decreased to 0.28-0.16 tonnes per year during the period 2007 to 2012. Calculated emissions using the MONERIS Model amount to 1.6 tonnes per years which enter the freshwater compartment in the years 2006 to 2011. 95% of these inputs stem from diffuse sources like groundwater, drainage, soil erosion, drainage systems and run-off, each of which contributes with 0.2 to 0.4 tonnes per year. By comparison, the direct atmospheric deposition in water is only about 0.1 tons per year. This indicates that Hg emission into the air, its subsequent atmospheric distribution and deposition has a decisive influence on the concentrations and loads in the freshwater compartment. Hg inputs via waste water treatment plants is estimated to be less than 1% for the period 2006-2011 and thus seems negligible. However, the incineration of sewage sludge (emission and distribution via air) or the spreading of sewage sludge on agricultural soils can indirectly lead to inputs in the freshwater compartment. It remains to be noted that the inputs from diffuse sources exceed the emissions from point sources by far. Discharges from point sources may have, however, a significant impact close to the emission source.

Water flow and binding to SPM are important factors for the distribution in surface water. Downriver SPM-bound Hg may be deposited or enter the marine compartment. SPM thus plays a central role, as it binds a large proportion of total Hg and significant amounts of SPM are transported in river systems. After deposition on the sediment particle-bound Hg may act as a depot for subsequent releases (remobilisation). Furthermore, the sediment is the main location for the microbial formation of monomethyl mercury. This organic Hg species can be absorbed by freshwater organisms and may accumulate in the food chain or at higher trophic levels. By analysing zebra mussels and bream the ESB programme attempts to model this potential enrichment.

It is, however, difficult to estimate the Hg fractions taken up as freely dissolved Hg or as particle-bound Hg. In general, the concentration of free dissolved Hg is low and also analytically difficult to detect in water. The measurement of dissolved Hg concentrations in surface water with sufficient low limits of quantification was possible only in recent years. Nevertheless, according to the Waterbase database of the European Environment Agency, 75% of the annual averages reported for the years 1999-2012 are below the quantification limits. The median

reported annual average is 25 ng/L; Hg levels below the quantification limit were counted as half the quantification limit (median 10 ng/L). Since gill breathing organisms have a high throughput of water even low concentration of dissolved Hg in the water may lead to a substantial accumulation of Hg. On the other hand, Hg bound to SPM is not necessarily bioavailable since it is partially mineral-bound. In fish, however, the acidic environment in the stomach may lead to a partial mobilisation and subsequent absorption. It is assumed, however, that Hg uptake via food organisms that have already enriched monomethylmercury, is decisive in higher organisms such as fish.

Hg concentrations and trends in freshwater samples:

The Hg concentrations in suspended matter, zebra mussels and bream were evaluated by specimen as well as by sampling site. Samples are collected at different sites in the rivers Rhine, Saar, Danube, and Elbe with its tributaries Mulde and Saale. In addition, zebra mussels and bream are sampled in Lake Belau (Bornhoeved Lake District). Hg concentrations in each specimen type vary between rivers. Hg concentrations are always higher in samples from the Elbe compared to Rhine and Danube. This is especially pronounced in SPM where variations of more than a factor 10 are detected between different sites. Less variation is observed for zebra mussels and bream (factor of 2-3). At all Elbe sampling sites Hg decreases significantly in all specimen types. This decrease is mostly more pronounced than in the Rhine, Saar and Danube.

Hg contamination also differs between the different sites in one river. In some cases Hg levels are lower in the upper reaches of the river compared to sites close to the estuary. However, a clear tendency for a downstream increase in the Hg cannot be found. The differences in Hg levels between the specimen types often vary between sites. For example, relatively low levels are detected in suspended matter at the Elbe sampling site Zehren while concentrations in zebra mussels and bream are relatively high. The same applies for the Danube site Jochenstein. At the Elbe site Blankenese Hg concentrations in bream are comparably low while high levels are detected in zebra mussels. There are, however, sampling sites where contamination is consistent. Examples are the Elbe site Barby and the Rhine site Bimmen where high Hg levels are detected in all specimen types. At the Danube site Ulm Hg levels are consistently lower compared to the other Danube sites. This also applies to SPM and bream at the Rhine site Weil (for zebra mussel the time series is discontinuous at this site). Furthermore, trends differ in strength and partly also in direction between sampling sites of one river system. However, with the exception of Blankenese, Hg decreases at all Elbe sites and throughout all specimen types during the investigated period. At Blankenese, Hg decreases significantly in bream but increases in SPM.

Decreasing trends are also detected for bream from the Rhine while increasing trends are observed for SPM at Weil and zebra mussels at Bimmen. In the Danube Hg decreases in SPM although trend strength differs between the sampling sites. In contrast, uniform increasing trends are detected for zebra mussels. In bream from the Danube trend direction differs between sites. While Hg increases significantly in bream from Kelheim a decrease is observed at Jochenstein.

Looking at the different types of specimen at a single site it is apparent that Hg is always lower in zebra mussels than in suspended particulate matter and bream. Also at Lake Belau levels are higher in bream. In addition, in the Rhine, Danube and Saar dry weight based Hg concentrations are higher in bream than in SPM. In the Elbe, however, things are different. At the site Zehren the Hg level in bream is also higher than in SPM. In Cumlosen, however, comparable Hg levels are found in bream and SPM whereas comparably lower levels are observed

in bream from the sites Barby and Blankenese. In Mulde and Saale Hg concentrations in bream and SPM are either comparable or levels are lower in bream.

Time series of different specimen types from the same site correlate only partially. For example, decreasing trends are detected for all specimen types at the Elbe sites Prossen, Zehren, Barby and Cumlosen, the Rhine sites Iffezheim, Koblenz and Bimmen as well as in Lake Beilau. The trends, however, may be more or less pronounced for the different specimen types or alternating Hg levels are observed for specific time periods. On the other hand, there are cases where significant differences are detected between specimen types from a common site. For example, opposing trends are found for bream and SPM from the Mulde and Saale and from the Elbe sampling site Blankenese and the Rhine site Weil.

Input- and transfer paths in the marine compartment:

In the marine compartment the ESB samples the thallus of bladder wrack, the soft body of mussels, the muscles (filets) of eelpout and the content of herring gull eggs. Sampling is performed in two regions of the North Sea and one of the Baltic Sea. The sea has a large potential for the uptake of mercury from atmospheric deposition. This is the main pathway for inorganic Hg into the marine compartment. Another major input is dissolved and particle bound Hg from rivers. Other sources include groundwater inflows and Hg inputs from sediments and, to a lesser degree, hydrothermal vents. Oceans are a sink for Hg but are also large (re-)emission sources of elemental Hg to the atmosphere. Since the marine ESB sampling sites are in coastal areas of the North and Baltic Seas, there are differences with respect to the relevance of the individual entry pathways as compared to the open sea. For instance, entries via rivers are assumed to be more relevant here than inputs by atmospheric deposition. Especially for ESB sampling area in the eastern North Sea the direct proximity to the Elbe estuary is relevant. The sampling area North Sea (West) is probably influenced by the river Weser. The influence of the river Oder on the burden of ESB samples in the Baltic Sea is assumed to be negligible due to the large distance to the mouth. Furthermore, there are fundamental differences between the North and Baltic Sea with regard to the connection to the open sea. For the marginal sea North Sea a direct connection to the North-East Atlantic exists mainly in the northern area. The Baltic Sea, on the other hand, is more of an inland sea. The impact of global trends is therefore stronger in the North Sea than in the Baltic Sea. Furthermore, the Baltic Sea is considered a dilution basin because the salinity is low compared to North Sea or Atlantic Ocean. This can affect the solubility and speciation of dissolved Hg and thus its potential uptake by aquatic organisms. The mean concentrations of Hg compounds are generally lower in seawater than in freshwater. However, the principles of Hg uptake are basically the same for freshwater and for marine organisms. Thus, based on the specimen types bladder wrack, mussel, eelpout and herring gull an analysis of Hg accumulation in the food chain or in organisms of higher trophic levels is also possible for the marine compartment.

Hg concentrations and trends in marine samples:

The Hg contents in bladder wrack, mussel, eelpout and herring gull eggs were evaluated by specimen types and by sampling sites. Data are collected at sites in the North Sea (East and West) and the Baltic Sea. Hg levels in mussel are similar at both North Sea sites. The same applies for eelpout. In contrast, for bladder wrack higher Hg concentrations are observed at the western North Sea site whereas herring gull eggs had higher Hg levels at the eastern North Sea site. Moreover, differences are observed between North Sea and Baltic Sea. For the specimen types bladder wrack, mussel and eelpout significantly lower Hg levels are detected in the Baltic Sea samples as compared to samples from the North Sea sites. The Hg levels between the Baltic and the North Sea differ by a factor of 5-6 for bladder wrack, a factor of 3-4

for mussels and factor of 2-3 for eelpout. The Hg concentration in herring gull eggs from the Baltic Sea is also lower compared to eggs from the eastern North Sea but similar eggs from the western North Sea.

The differences in Hg contamination observed between the North Sea and Baltic Sea are probably determined by the position of the ESB sampling sites. In the North Sea the areas are affected by the estuaries of the Elbe (especially the sampling sites for eelpout and herring gull eggs in the eastern North Sea) and of the Weser (all western North Sea sites). By contrast, no major river estuary is near the sampling sites in the Baltic Sea (Darßer Ort for eelpout and mussels, Kap Arkona/Rügen island for bladder wrack). Moreover, the island Heuwiese where herring gull eggs are sampled is located in a lagoon area which is largely cut off from the open waters of the Baltic by offshore islands.

With respect to trends at the different sampling sites the individual specimen types behave largely similar with the exception of herring gull eggs. The Hg content in bladder wrack is decreasing at all sites whereas concentration time series remain more or less constant in mussels and eelpout throughout the study period. However, in some cases the strength of the trends differs or time series alternate in specific periods. In herring gull eggs Hg increases at the sampling sites in the western North Sea and the Baltic Sea, but decrease in the eastern North Sea.

At all sampling sites Hg increases with increasing trophic level. The lowest concentrations are always found in bladder wrack and the highest in herring gull eggs. Large concentration differences are observed between bladder wrack and mussels at all sites and between eelpout and herring gull eggs at the sites in the eastern North Sea and the Baltic Sea. The differences are less pronounced between mussels and eelpouts. The time series of the different specimen types at a single location correlate only partly. At the sites in the western North Sea and the Baltic Sea decreasing trends are detectable for bladder wrack, mussel, and eelpout. At the site in the eastern North Sea, the trend in these samples is also slightly decreasing or more or less constant. However, in some cases the strength of the trends differs or time series showed alternating concentrations. Mostly no correlations exist between Hg levels in herring gull eggs and those in the other specimen types. This seems to be mainly caused by the observed variations in Hg levels especially in herring gull eggs.

Analysis of the bioaccumulation and biomagnification in aquatic compartments:

Important processes in the mass flow of Hg through ecosystems are the bioaccumulation (accumulation from the surrounding medium and food) and biomagnification (accumulation in the food web). The calculation of a respective biomagnification factor assumes that the organisms are part of a food web (predator/prey relationship) and that the prey organisms are a main constituent of the food. This is not always the case for the specimen types sampled by the ESB. However, the ESB species can be considered as representative of the respective trophic levels of the studied ecosystems, so that at least an assessment of biomagnification potentials is possible. For the calculations, it was further assumed that the concentration in the analysed tissue is approximately equal to the concentration in the whole organism. Based on the Hg data of the ESB specimen types different factors could be calculated for the freshwater compartment, i.e. biota-suspended particulate matter accumulation factors (BSAF zebra mussel / suspended particulate matter) and biomagnification factors bream / zebra mussel (referred to herein as BMF_{Field} as calculated on the basis of monitoring data). Likewise various BMF_{Field} could be calculated for the marine compartment.

The calculated BSAF zebra mussel / suspended particulate matter range between 0.02 and 0.89 for the different river sampling sites (mean 0.14; without the Rhine site Weil and the

Danube site Jochenstein for which the values were inconsistent or only a single value could be calculated). The significance of the BSAF is probably limited because the Hg concentration in suspended particulate matter used in the calculation corresponds more or less to the total Hg content. The use of the easily extractable / mobilised Hg content would lead to more meaningful results. Since this fraction is probably relatively small compared to total Hg the resulting BASF would be considerably higher. The calculated BMF_{Field} for bream / zebra mussels ranged between 12.6 (mean Jochenstein / Danube) and 3.3 (mean Blankenese/Elbe). The ESB data thus confirm the bioaccumulation potential of Hg (all $BMF_{Field} > 1$). The observed differences in the calculated BMF_{Field} values between different sites are probably related to local factors such as Hg levels, food supply and Hg speciation.

In the marine compartment three different BMF_{Field} can be calculated in the sampling area of the Lower Saxony Wadden Sea. In other areas the sampling sites of different specimen types are partly too far apart, so that no food web relationships is given and only one BMF_{Field} can be calculated, respectively. In the eastern North Sea BMF_{Field} mussel / bladder wrack (8.2 vs. 4.8) and BMF_{Field} herring gull / eelpout (3.1 vs. 1.5) are higher than in the western North Sea. The BMF_{Field} eelpout / mussel in the Western Baltic and North Sea are comparable (about 2). During the study period relatively constant BMF_{Field} eelpout / mussel respectively herring gull / eelpout are observed in the western North Sea while the BMF_{Field} mussel / bladder wrack vary stronger. This also applies to the sampling site Koenigshafen in the eastern North Sea. In the Baltic Sea the BMF_{Field} eelpout / mussel vary stronger than in the North Sea. Overall, the rather small changes over time indicate that the marine ecosystems are relatively stable. The degree of biomagnification at the different sites seems to be influenced by local factors (e.g. salinity, Hg concentration, possibly also the fraction of methylmercury). Furthermore, the calculated freshwater BMF_{Field} fish / mussel are higher than the respective marine BMF_{Field} . This may be related to differences in the bioaccumulation potential of the respective biological species, but also to an altered Hg availability in seawater.

Hg loads of human ESB samples and known stressors:

The ESB programme also includes data of human samples. In the case of Hg these are concentrations measured in urine and blood of students from the cities Halle/Saale, Greifswald, Muenster and Ulm. Primary consideration focused on urine samples which are better indicators of long-term exposure to Hg compounds than blood. Furthermore, more data are available for urine (i.e. more years are covered). In the statistical analysis of these data and in estimating the loads from literature data, two complementary approaches were followed. Based on the available data on Hg loads in urine (and blood) and the information of the respective medical history questionnaire (anamnesis) possible Hg uptake pathways were statistically modelled for the test persons. Furthermore, the expected urine loads were estimated based on known uptake pathways and literature data on Hg concentrations.

Known pathways via inhalation apply to Hg vapour from dental amalgam, elemental Hg from the air and cigarette smoke. The gastrointestinal tract is the main uptake pathway for organic Hg from fish/shellfish and for inorganic Hg from other solid foods and beverages. When estimating the loads the different behaviour of the various Hg species was considered regarding absorption and excretion. The sum of the estimated loads in urine without amalgam is about 733 ng per day. Fish, other solid foods and beverages contribute about 200 ng each while the contribution of air and cigarette smoke is lower (about 80 ng each). This value is comparable to the load of 744 ng per day derived from the median for human biomonitoring reference value of the UBA (HBM value, based on data from 1997-1999, also without amalgam). This demonstrates that in principle the daily loads in the urine can be estimated from the most important known pathways. Note, however, that there are still uncertainties in the assess-

ment such as differences in Hg levels of different fish species and the consumed amounts beverages. The estimated load for amalgam varies greatly and is 500-10800 ng per day.

Trends in Hg loads in human samples and characterisation of possible uptake pathways:

The ESB data show a significant decrease in the total Hg load in the urine during the study period 1995 - 2013, although the new emissions decrease only slightly in this period. The mean factor between the Hg levels in the years 1995-1998 and 2011-2013 for men and women in East and West Germany is about 6.3. The loads model shows that the majority of the Hg loads in the urine is associated with dental amalgam surfaces and fish consumption. The uptake pathway via amalgam surfaces is independent of the new emissions in the environment and is responsible for a significant part of the total Hg loads at least in the early years of the investigated period. This explains to a certain extent the observed discrepancy in trends between new emissions and human data. The decrease in Hg is significantly lower when neglecting the amalgam fraction. The resulting mean factor between Hg levels in the years 1995-1998 and 2011-2013 for men and women in East and West Germany is only about 2.4. It is also striking that test persons from East Germany have higher loads than those from West Germany. Furthermore, the decrease in total Hg loads over time is slower in East Germany compared to West Germany. This difference is apparently due to the greater number of dental amalgam fillings found in the East German population and the slower replacement of these fillings. Furthermore, differences between men and women are noticeable. Especially in the years 1995-1998, women from West Germany have lower Hg loads in their urine than men. In East Germany this is the other way around.

Besides amalgam the loads model also considered the influence of diet (fish, grains, meat and drinks) and the surrounding air on the potential Hg uptake. The data show that fish consumption is a relevant parameter. In a first step the uptake of Hg via food and beverages was modelled using given consumption quantities. However, this gave no meaningful results. Therefore, in the second step, the average amount of Hg per gram of the corresponding food and the consumed amounts were considered. In this approach several foods of the same category, such as drinks, can be summarised in a factor. It turned out, however, that the beverage intake has no statistically detectable influence on the Hg concentration in urine. The influence of the consumed quantities of cereals and meat on the model predictions was also only marginal. Since amalgam had a major influence on the Hg loads in urine at least in the earlier years of the investigated period it was checked whether a sole evaluation of test persons without amalgam fillings would improve the model. However, no significant differences were detected between the entirety and the group of test persons without amalgam fillings. Due to the higher number of test persons and the associated lower statistical uncertainty, the use of the data of all test persons was therefore favoured. Based on the loads model it appears that fish consumption is the major Hg source among the food. In addition, the Hg load was analysed in blood. These data show that other than in urine fish consumption made the largest contribution, followed by the number of amalgam fillings.

The loads model indicates that the uptake pathway 'air' was not relevant for Hg uptake when taking into account the answers of the test persons to the questions related to air pollution. To improve the model further, an attempt was made to integrate the environmental data of the ESB by using the Hg levels in trees (both regionally and nationally) as an indicator of the contribution by the ambient air. However, this did little to improve the prediction. It was therefore concluded that the contribution of the air pollution was too small to be statistically detected next to the relatively high loads from amalgam and fish.

Limits of the analysis of Hg exposure in human ESB samples

The comparison of the loads model with the values estimated from literature data (approximately 733 ng per day without amalgam) reveals that especially in the later years of the investigated period the loads are overestimated. According to the statistical analysis of the ESB, the average total load in the years 2011 - 2013 (including uptake through dental amalgam) is only about 190 ng per day. Without the influence of amalgam fillings the load is only about 107 ng. However, the estimated load based on mean values in food groups include a large uncertainty regarding the uptake. Including the data of the national consumption studies would possibly reduce the estimated load. Considering several temporally successive consumption studies would even allow to analysis a temporal trend.

A general problem is the high load contributed by amalgam fillings, since this complicates the statistical analysis of other less dominant parameters. Furthermore, the strong decline in Hg loads associated with the reduction of dental amalgam fillings may superpose other trends, especially since the decrease in Hg emissions in Germany was only small in recent years. Another uncertainty involves a change of analytical laboratories after 2010. It would therefore be necessary to analyse whether the conspicuously low values for the period 2011-2013 are actually comparable to those of the earlier years.

Comparison of Hg concentrations in UPB samples with relevant assessment values:

Because of the (eco) toxicity of Hg and its compounds limits and thresholds have been set. Compliance with these standards shall minimise possible hazards caused by Hg. For the environment various provision, trigger and action values have been established in the Federal Soil Protection Ordinance (BBodSchV). Based on the data of the ESB the criteria of the BBodSchV allow an assessment of Hg pollution in soils. The dry weight-based precautionary values for Hg are in the range of 0.1-1 mg depending on soil type (i.e. 0.1 mg/kg for sand, 0.5 mg/kg for clay/silt and 1 mg/kg for clay. These values are met at all ESB sampling sites except for Leipzig. The soil at Leipzig contains large amounts of silt and clay and the precautionary value of 1 mg / kg is applied. The observed exceedance at this site is probably associated with industrial emission especially in earlier years. At the nearby sampling site Dueben Heath the soil is rich in sand and the respective precautionary value is 0.1 mg/kg. The detected Hg concentrations in topsoil and in subsoil are well below this value. Taken together, the ESB data indicate that the Hg pollution on the basis of criteria of BBodSchV will have not harmful effects on human or the environment.

In the context of the Water Framework Directive (WFD), an environmental quality standard (EQS) of Hg of 20 µg/kg fw in fish was set which shall prevent secondary poisoning of predators in the food chain. The evaluation of the ESB data for bream shows that the EQS for Hg is considerably exceeded at all river sampling sites (in recent years by factors of 3-5). Lake Belau is the only site where the Hg levels in fish are close to the EQS. Non-compliance is also reported for rivers in other EU countries (e.g. Sweden, France, UK). As the Hg levels in fish are also dependent on the trophic position of the investigated species and the fish age, higher levels are expected in the ESB-bream (preferably fish aged 8-12 years are sampled, trophic position about 3).

With respect to human samples it has to be distinguished between the reference to internal concentration as in blood and urine, or to the external dose. The ESB measures Hg levels in urine and blood collected from students. Target and threshold values referring to internal concentrations like the HBM (human biomonitoring) value can therefore be directly compared to the ESB data. In urine samples of the ESB test persons the total Hg loads during the study period are in the range of about 0.1 to 1.4 µg per day and have declined sharply over time.

Based on an average daily urine volume of 1.76 L this results in urine concentrations range between 0.06 and 0.8 µg/L urine. These values are well below the current HBM I value of 7 µg/L urine. Hg blood concentrations are available only since 2003. Mean blood concentrations are in the range of 0.7 - 1.2 µg/L and are thus well below the HBM-I-value of 5 µg/L. Based on the HBM-value these data indicate that there is no health risk to the ESB test persons and no action required.

With respect to an assessment of any potential hazards caused by intake of Hg through food the chronic reference dose of 0.3 µg/kg body weight (bw) and day for inorganic Hg and of 0.1 µg/kg bw and day for organic Hg are used. For a person weighing 60 kg this results in a tolerable daily intake of 18 µg inorganic Hg or 6 µg organic Hg. The Hg contents in eelpout from the ESB are approximately in the range of 25-125 µg/kg fw. Using the maximum value of 125 µg/kg fw and a portion of 40 g fish per day the calculated daily intake is 5 µg per day. This value is only slightly below the tolerable intake of 6 µg of organic Hg. However, the calculation should be regarded as conservative. In Germany the most frequently consumed fish is pollock (average Hg content 13 µg/kg fw) for which a daily intake of only about 0.5 µg Hg per day is calculated. This value is more than 10 times below the threshold of 6 µg per day. The consumption of relatively low contaminated fish should therefore pose no risk to human health. However, the excessive consumption of highly polluted fish (e.g., 'Schillerlocke', a curled strip of smoked dogfish with an average Hg content of 628 µg/kg fw) can lead to an exceedance of the threshold value.

The hazard potential for the uptake of Hg from the air can be estimated from the MAK value (maximal working place concentration). The German MAK Commission classifies air concentrations at the working place up to 20 µg/m³ Hg as safe. The air concentrations reported from the UBA air monitoring network never exceed 2 ng/m³ Hg. The Hg-air concentrations are thus more than an order of magnitude below the current limit value. Even in urban areas and indoor air the Hg concentrations fall far below the limit value. Therefore, any risk of Hg intake via air can be ruled out.

Testing of hypotheses:

During the project different hypotheses have been developed. These are checked with the ESB monitoring data and with other researched data and information.

New emissions of Hg are mainly to the air. Atmospheric Hg can be widely distributed depending on the speciation and, among other things enter terrestrial, freshwater and marine compartments via deposition. This raises the question of whether the trend development of Hg emissions is reflected in the air concentrations, the amount of deposited Hg and the different specimen types of the ESB. The Hg emissions in the air have declined particularly before 1995. In subsequent years, however, the emissions have remained more or less constant or decreased only slightly. Air contents are, however, only available for the years 1997-2013. Therefore it was not possible to study whether the sharp decline in new emissions before 1995 were also reflected in the air concentrations. This would have provided further information to what extent the air concentrations depend also on re-emission and non-local sources. In contrast to air concentrations no correlations were detected between wet deposition and new emissions because wet deposition differs between sites and years. In some cases these differences are quite considerable. This is, *inter alia*, due to differences in rainfall and could lead to different local exposure patterns. Therefore, no direct correlation is expected between the Hg levels in ESB samples and the Hg emissions.

This is also reflected in the ESB data because no uniform trends are detected for the available specimen types in the three environmental compartments. In the terrestrial compartment uni-

form decreasing trends are found in soil samples, conifer shoots and roe deer livers. These data seem to correlate with the Hg emissions. However, in leaves of deciduous trees as well as earthworms decreasing as well as increasing trends are observed depending on sampling site. Furthermore, at some sampling sites opposing trends are detected for different specimen types. In the freshwater compartment it is only suspended particulate matter that shows a substantially uniform decreasing trend. In zebra mussels and bream both decreasing as well as increasing trends are observed depending on sampling site. The freshwater compartment is especially affected by numerous diffuse Hg inputs that are difficult to quantify and can lead to locally different inputs of Hg. In addition, point sources such as direct industrial discharges may affect the nearby environment, even if the discharged amount of Hg is relatively small compared to the diffuse inputs. In the marine compartment relatively uniform decreasing or more or less constant Hg concentration time series are observed in bladder wrack, mussel, and eelpout. Marine specimen types thus seem to reflect the slight decrease in new emissions quite well. The only exceptions are herring gull eggs where periods of decreasing and periods of increasing Hg levels are detected. This might be an indication of a changing food supply. Overall, the exposure conditions are more constant in the marine compartment compared to the terrestrial and freshwater compartment.

Since no uniform trends are detected for all available specimen types in one compartment, the question arises whether there is a correlation between similar specimen types, respectively specimen types of similar trophic levels, in different compartments. For the terrestrial and marine compartments Hg trends in roe deer and herring gulls, both higher order air-breathers, could be compared in principle. For the freshwater and marine compartments comparisons could be made between the Hg trends in mussels (zebra mussels and blue mussel) and fish (bream and eelpout). Comparisons were made between the Elbe sampling sites and the sampling sites in the eastern North Sea because of the geographical proximity and because a substance flow exists between the Elbe estuary and eastern North Sea. However, no similar trends were detected neither when comparing roe deer and herring gull (in which opposing trends occur), nor when comparing freshwater and marine organisms. In freshwater and marine specimens the trend direction is usually the same but the strength of the trends differ significantly.

The hypothesis that trends of Hg concentrations are similar for the same specimen type from different sites was exemplarily checked for spruce shoots and bream. In spruce shoots the Hg concentration similar decreasing trends are detected at all sites (approximately -2 to -4% per year). However, Hg levels may differ up to a factor 3 between different sites. In recent years, however, the differences between regions have levelled. Regional differences are therefore relatively small for this specimen type. For bream the differences in Hg trends between different sites were more pronounced. Mostly decreases between -1 to -4% per year are observed. However, in bream from the Saale Hg increases during the investigated period while more or less constant Hg concentrations are detected in bream from the Saar. The decreases observed in bream from the Elbe and the Mulde are much more pronounced than those detected in bream from the Rhine and the Saar. Differences between sites are also evident when looking at the Hg concentrations. Again, bream from the Elbe are more contaminated compared to fish from the Rhine and Saar. However, also for this specimen type the differences between sampling sites have levelled over time. The initial hypothesis can thus be neither accepted nor rejected. The example of the parallel decreasing Hg trends in spruce shoots shows that airborne Hg pollution is probably similar throughout Germany. In contrast, the pollution of freshwater ecosystems differs significantly between regions. These differences are evident in both, the level of Hg contamination as well as the strength of decreasing Hg trends in bream. The high-

er values observed in the Elbe are probably related to the higher Hg inputs in the 1990s in East Germany.

For the mercury load of the ESB tree samples the hypothesis was examined whether the Hg concentration time series exhibit congruence with the concentration trends of Hg in air. Since literature data indicate that mercury levels in the aboveground plant parts are mainly derived from the atmosphere, the Hg concentrations in leaves (beech, poplar) and shoots (pine, spruce) may represent a measure of the air pollution. Hg air concentrations from the UBA air monitoring network are only available for a few locations that do not match with ESB sites. The data show, however, a substantially uniform air pollution in Germany, regardless of location, which has been relatively constant, even during the whole investigated period. Thus it could be expected that the mercury load in ESB leaves and shoots also show only small changes. In fact, the mercury contents of ESB beech and spruce samples vary only slightly (factor 2 or 3 between minimum and maximum values) throughout Germany in the investigated period. However, the time series of Hg loads of the ESB tree samples exhibit some clear concentration trends that do not match the constant Hg air time series. In addition, for some sampling regions beech and spruce time series of Hg concentrations reveal contradictory Hg trends. Even the consideration of possible seasonal variations of Hg air levels (as conifer shoots are exposed throughout the year, but leaves only during the vegetation period) could provide no explanation. Apparently here further, so far unidentified, factors are relevant.

The major part of the Hg load in human urine could be attributed to dental amalgam. Hence the hypothesis was deduced that the remaining percentage could be attributed solely to fish consumption. Fish consumption has decreased with time, i.e. 231-291 ng per day in the period 1995-1998 to 86-133 ng per day between 2011 and 2013. Based on the ESB anamnesis, the average fish consumption per person per day is 16 g. This corresponds to an expected daily load of 228 ng if the calculation is based on the mean Hg concentration of all fish species according to EFSA. However, since mostly low contaminated fish like pollock are consumed, the realistic load is only about 30 ng Hg per day. Presumably the Hg contamination of fish has not changed significantly over the years. This can be concluded from the ESB data for eelpout which had relatively constant Hg levels during the study period at two of three sampling sites. Only in eelpout from the western North Sea Hg decreased over time by about 20%. Therefore, especially for the early years the non-amalgam fraction in human urine cannot be solely attributed to fish consumption and the initial hypothesis should be rejected. However, according to Fisch-Informationszentrum e.V. the average fish consumption in 2013 was about 40 g per person and day and thus higher than indicated by the answers of the ESB volunteers. A consideration of this amount would result in a higher Hg load. However, even when using the higher value in the calculation the estimated load assigned to the "environmental fraction" is not reached.

Humans can in principle take up Hg via the inhaled air. Therefore, the question arises whether the remaining fraction of the Hg load in urine which is not attributed to amalgam and the consumption of fish, cereals and meat may result from Hg uptake over the air. The air concentrations at three sites of the UBA air monitoring network were in the range of 1.5-2 ng/m³ and remained more or less constant over time. Thus, human exposure via air is also assumed to be relatively constant over time. However, in urban areas as well as indoors higher Hg levels of about 10 ng/m³ are expected. Based on these data a daily Hg load of 80 ng is calculated. According to the statistical analysis of the ESB data the remaining fraction of Hg in urine minus the fractions attributed to amalgam, fish, meat and cereals decreases from 196-245 ng per day during the years 1995-1998 to 53-86 ng per day in the years 2011-2013. Again the change in chemical analysis in 2010 has to be kept in mind. The decreasing trend is less pronounced

when considering only the values until the years 2007-2010 (i.e. 129-180 ng per day). Even though the estimated loads of Hg taken up via air cannot fully explain the remaining Hg fraction in urine, the values are at least in the same order of magnitude. The uptake of Hg over the air could thus be responsible for at least a part of the remaining Hg fraction in urine. However, no influence of the uptake pathway air on the remaining Hg fraction in urine could be proven by statistical analysis of the ESB data and taking into account the answers in the questionnaires related to air pollution, as well as the ESB data for Hg in trees as indicators for air pollution.

Air-breathing organisms take up substances mainly orally through the diet. In addition, gaseous substances from the air can be absorbed through breathing. Animal air-breathers as well as humans therefore have comparable exposure pathways for Hg. Hence the hypothesis was derived that animal air-breathers could be a model for the Hg load of humans (after subtraction of the dental amalgam share). In the ESB programme the air-breathers roe deer (liver) and herring gulls (eggs) are covered. Since the Hg load of herring gulls is due to the uptake of MeHg from food (marine organisms), they were not considered further. The measured Hg burden in roe deer liver may be interpreted as a measure of the current Hg exposure. The observed annual decrease in Hg concentrations of roe deer livers by about 4% is similar to both, the trend direction and strength of the trend of the Hg load in human urine (without the amalgam fraction). Since most detected trends are not significant, the strength of the assumption of a relationship between concentration courses in roe deer liver and human urine is only slight.

Aquatic organisms may also be applied as a model for the Hg contamination in humans, if a common cause of Hg burdens is given. One possible common source of mercury pollution represents the air. Humans can take up gaseous Hg by breathing directly from the air. Hg deposited from the air can also contribute to Hg loads of food and contribute indirectly to burdens of humans. Aquatic organisms are directly exposed to Hg inputs from dry or wet deposition from the air into the water. Since fish accumulate methylmercury in the muscle tissue in the long-term, they are not suitable for such a comparison. However, zebra mussels, which include a higher proportion of inorganic mercury, may be appropriate for possible comparisons. In most locations, decreases in Hg levels of zebra mussels were in the range of -2 to -4% per year. However, at some sites also increases were found. The time series of Hg loads in urine (without amalgam fraction) of the ESB volunteers had average declines (non-significant) of about -4% per year. The results of the comparison of the concentration gradients of Hg levels in zebra mussels and in human urine thus allow no evaluation of the hypothesis that aquatic organisms may represent a model for the non-amalgam related Hg contamination in humans.

In principle, the evaluation strategy applied here may also be used for integrated evaluations of human and environmental ESB data for other substances. For many chemicals, the evaluation would probably be easier. In the case of mercury various factors required a complex evaluation. Due to the burdens of the volunteers deriving from dental amalgam the human biomonitoring data could not be used directly. Only the statistical exclusion of the amalgam loads allowed an evaluation of the environmentally influenced fraction of the Hg load of urine and blood. Promising for future integrated assessments of human and environmental ESB data are, for example, persistent organic chemicals or certain toxic metals such as cadmium. In the case of lipophilic substances, a normalisation to the lipid fraction of tissues can be performed. This approach improves the evaluation options (e.g., better comparison of the burdens of different organisms, if different tissue or whole organisms are studied).

1 Einleitung und Zielsetzung

In diesem Forschungsprojekt sollen die Möglichkeiten einer integrierten Bewertung anhand von Umweltmonitoring- und Humanbiomonitoring-Daten der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) am Beispiel von Quecksilber (Hg) untersucht werden. Die Daten der UPB dienen dabei der Beurteilung der Belastung von Mensch und Umwelt in Deutschland. In diesem Projekt werden die erhobenen Daten für den Zeitraum von 1995 bis 2013 betrachtet. Für die Humanproben werden Hg-Gehalte in Urin und Blut von Studenten von vier verschiedenen Standorten in den alten und neuen Bundesländern bestimmt. Die Umweltproben decken ein vielfältiges Probenspektrum innerhalb von terrestrischen, limnischen und marinen Ökosystemen ab. Dabei werden unterschiedliche trophische Stufen innerhalb der einzelnen Ökosysteme erfasst und auf Gesamt-Hg untersucht (in Muscheln werden zusätzlich auch Hg-Spezies, Monomethylquecksilberverbindungen (MeHg), bestimmt).

Zur Auswertung der UPB-Daten werden die Belastungsniveaus und zeitlichen Trends der verschiedenen Probenarten zunächst dokumentiert und auf statistische Signifikanz geprüft. Daneben ist zu untersuchen, ob sich eine mögliche Veränderung der Emission bzw. eine dadurch resultierende Veränderung des Expositionsmusters in den UPB-Daten widerspiegelt. Anschließend wird über den Vergleich von verschiedenen Probenarten eruiert, inwieweit wichtige Erkenntnisse zur Verteilung und zur Belastungshöhe von Schadstoffen in den untersuchten Humanproben, Ökosystemen, Umweltprobenarten und Regionen aus den UPB Daten gewonnen werden können. Über vergleichende Analysen zwischen den unterschiedlichen Probenarten kann eventuell die Relevanz einzelner Transferpfade anhand von gemessenen Umweltdaten überprüft werden. Es ist zudem zu evaluieren, ob sich aus den Ergebnissen der Umweltproben Rückschlüsse auf Belastungstrends im Menschen ziehen lassen und ob bestimmte Probenarten einen aussagekräftigen Indikator für die Belastung des Menschen darstellen können. Der für die Humanproben erhobene Fragebogen kann dabei wichtige Hinweise auf Eintragspfade von der Umwelt in den Menschen liefern.

Folgende Auswertungen bieten sich an:

- Vergleichende Analyse der verschiedenen Standorte der Humanproben
- Untersuchung regionaler Unterschiede in den einzelnen Umweltproben
- Untersuchung gleicher Probenarten in verschiedenen Ökosystemtypen (z.B. Forst und ballungsraumnahe Ökosysteme)
- Untersuchung von Probenarten verschiedener trophischer Stufen innerhalb der terrestrischen, limnischen oder marinen Ökosysteme
- Untersuchung von Probenarten gleicher trophischer Stufe aus verschiedenen Ökosystemen
- Vergleich von abiotischen und biotischen Proben
- Vergleich der Belastung von Umwelt- und Humanproben.

Das breite Probenspektrum der UPB eröffnet auch die Möglichkeit einer Betrachtung der Schadstoffbelastung in unterschiedlichen Medien. So werden Gehalte in abiotischen oder biotischen Proben (pflanzliche und tierische Organismen) und in Ganzkörper oder inneren Organen bestimmt. Um einen sinnvollen Vergleich zwischen diesen verschiedenen Probenarten zu ermöglichen, ist aber eventuell eine Normierung erforderlich. Die Anwendbarkeit verschiedener Normierungsmöglichkeiten ist daher zu prüfen. Auch die Recherche zu relevanten Ein-

tragspfaden für einzelne Probenarten erscheint wichtig, um die Plausibilität möglicher Beziehungen zwischen verschiedenen Probenarten zu erklären.

Die Recherche von ergänzenden Monitoringdaten trägt zur Schließung von Datenlücken in der UPB bei. So können beispielsweise Emissionsdaten Erkenntnisse zu Ursachen der Belastung liefern. Daten zu Luftbelastung, Gehalt im Niederschlag sowie Gewässerbelastungen können zur Untersuchung der Verteilung des Schadstoffs in der Umwelt beitragen. Informationen des Lebensmittelmonitorings können zur Aufklärung der Eintragspfade von der Umwelt zum Mensch beitragen.

Ferner sind in diesem Projekt relevante Richt- und Grenzwerte für die toxikologische Betrachtung der Risiken für Mensch und Umwelt durch langfristige (wiederholte, permanente) Quecksilberexposition zu recherchieren. Über den Vergleich der Belastungsniveaus und zeitlichen Trends mit den toxikologisch relevanten Richtwerten wird die Relevanz der Belastung einzelner Probenarten für eine Risikoabschätzung ermittelt.

2 Hintergrundinformationen

2.1 Übersicht der Probenarten der Umweltprobenbank

Eine schematische Übersicht der einzelnen Probenarten incl. der analysierten Zielkompartimente und ihrer Zusammenhänge zeigt Abbildung 1. Daten werden sowohl in terrestrischen, limnischen und marinen Kompartimenten als auch vom Menschen erhoben. In der UPB gliedern sich die Probenarten wie folgt:

I. Terrestrischer Bereich:

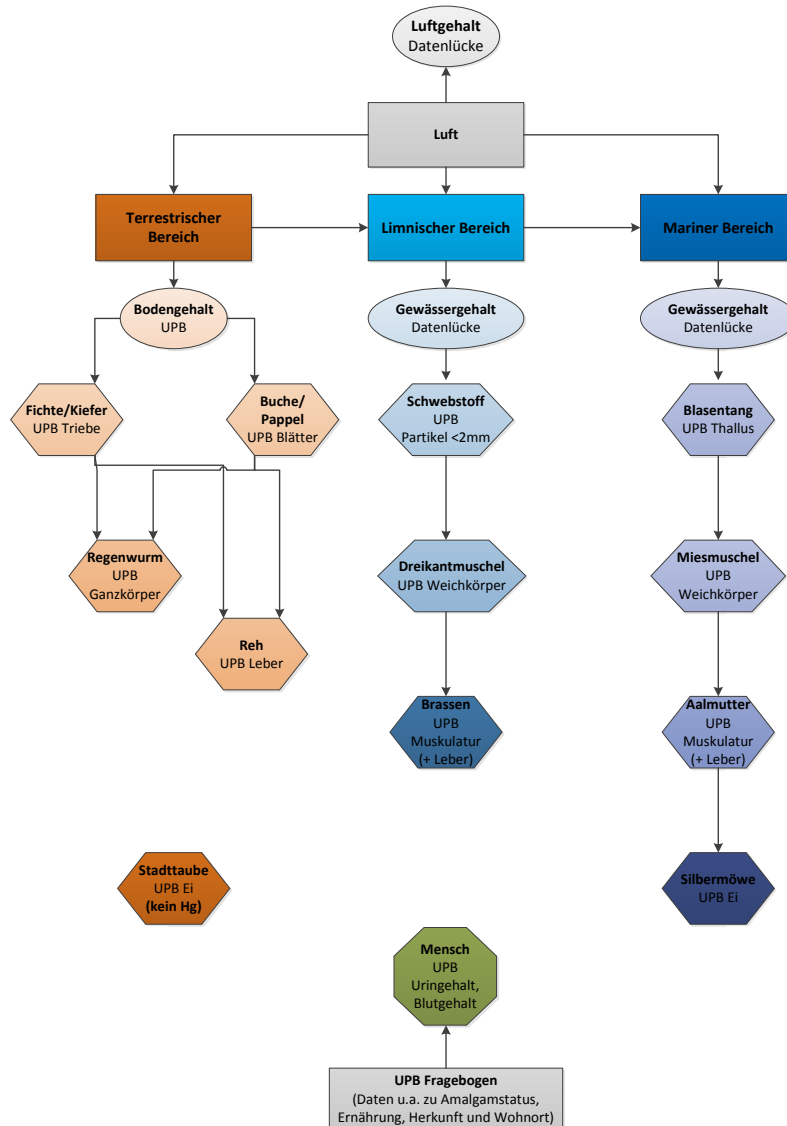
Im terrestrischen Bereich können die Probenarten in abiotische Proben (Boden) sowie pflanzliche und tierische Organismen eingeteilt werden. Der Boden stellt eine vergleichsweise neue Probenart in der UPB dar, da er erst seit 2002 beprobt wird. Die Probenahme erfolgt hier alle vier Jahre. Hg-Gehalte in pflanzlichen Organismen werden in einjährigen Trieben der Nadelbäume Fichte oder Kiefer und Blättern von Buche oder Pappel bestimmt. Bei tierischen Organismen wird Hg im Ganzkörper von Regenwürmern und in der Leber von Rehen gemessen. Die Stadtdaube stellt einen weiteren tierischen Organismus im terrestrischen Kompartiment dar, allerdings wird in dieser Probenart Quecksilber seit 2007 nicht mehr gemessen (mehrere Jahre < Bestimmungsgrenze).

Die Probenarten des terrestrischen Kompartiments sind dabei folgendermaßen miteinander verknüpft: Pflanzen können neben Nährstoffen auch Schadstoffe aus dem Boden über die Wurzeln aufnehmen. Die Aufnahme von Schadstoffen nach Deposition sowie direkt aus der Luft über Gasaustausch stellen ebenfalls Eintragspfade in die Pflanze dar. Weiterhin dienen Pflanzen als Nahrung für Pflanzenfresser wie z.B. das Reh und können über den Laubfall zudem zu einem Eintrag in den Boden führen. Regenwürmer können als „Filtrierer des Bodens“ angesehen werden und nehmen humusreiche Erde und vermodernde Pflanzenteile als Nahrung auf. Die verschiedenen Probenarten des terrestrischen Kompartiments können damit eventuell für eine Analyse des Hg-Stoffflusses durch die verschiedenen Ökosysteme genutzt werden.

II. Limnischer Bereich:

Im limnischen Bereich liegen aus der UPB Hg-Daten von Schwebstoff und tierischen Organismen vor. Wasser wird innerhalb der UPB nicht beprobt. Allerdings könnte der Hg-Gehalt in Schwebstoffen (feine mineralische und organische Partikel) als Maß für die Gewässerbelastung dienen. Zudem werden Daten im Weichkörper von Dreikantmuscheln sowie in Muskulatur und Leber von Brassen (gründelnde Fischart) erhoben. Damit werden im limnischen Bereich unterschiedliche Trophiestufen abgebildet. Eine Untersuchung der Biomagnifikation erscheint daher in diesem Kompartiment grundsätzlich möglich. So können, sofern ein Nahrungszusammenhang zwischen den Probenarten besteht, ein Biota-Schwebstoff-Akkumulationsfaktor (BSAF) für den Pfad von Schwebstoff zu Muscheln sowie ein Biomagnifikationsfaktor (BMF_{Field}) für den Pfad von Muscheln zu Fischen berechnet werden. Ggf. ist eine geeignete Normalisierung der Daten zu prüfen, um die Gehalte in den unterschiedlichen Probenarten vergleichen zu können.

Abbildung 1: Schematische Übersicht über die Probenarten der Umweltprobenbank und mögliche Verknüpfungen.



III. Mariner Bereich:

Im marinen Bereich werden Algen und tierische Organismen beprobt. Als Beispiel für einen Primärproduzenten des marinen Ökosystems werden Hg-Gehalte im Thallus der Braunalge Blasentang bestimmt. In tierischen Organismen werden Daten im Weichkörper von Miesmuscheln als Maß für die Belastung von Filtrierern sowie in Muskulatur und Leber von Aalmuttern erhoben. Als Beispiel für einen Organismus höherer Trophiestufe wird der Gehalt in Eiern von Silbermöwen bestimmt. Damit werden auch im marinen Bereich unterschiedliche Trophiestufen abgebildet. Eine Untersuchung der Biomagnifikation erscheint daher in diesem Kompartiment grundsätzlich ebenfalls möglich (für Probenarten, die aus einem Nahrungsnetz stammen). Ggf. ist eine Normalisierung der Daten zu prüfen, um die Gehalte in den unterschiedlichen Probenarten vergleichen zu können.

IV. Humanbereich:

Bei den Humanproben wird der Hg-Gehalt in Urin- und Blutproben von Studenten bestimmt. Zudem werden anthropometrische und physiologische Parameter bestimmt und das Ernährungsverhalten sowie sonstige Lebensgewohnheiten der Probanden anhand eines Fragebogens

erhoben. Dieser schließt u.a. auch den Amalgamstatus sowie Daten zu Herkunft und Wohnort ein und kann zur Untersuchung relevanter Eintragspfade in den Menschen genutzt werden.

Das Kompartiment Luft könnte ein wichtiges Bindeglied zwischen den einzelnen Probenarten darstellen, da es zur Verteilung von Quecksilber beiträgt, Einträge in die anderen Kompartimente über Deposition möglich sind und ein relevanter Eintrag in pflanzliche und tierische Organismen über den Gasaustausch bzw. die Atmung erfolgt. Daten zu Luftgehalten liegen in der UPB nicht vor. Sie werden aber z.B. im Luftmessnetz des UBA erhoben.

Für die vergleichenden Analysen können grundsätzlich die Belastungsniveaus aber auch Änderungen im zeitlichen Verlauf (Trendanalysen) herangezogen werden. Neben den Analysen innerhalb der einzelnen Ökosysteme an einem bestimmten Standort scheinen auch Vergleiche zwischen verschiedenen Regionen sinnvoll. Humandaten werden an den vier Standorten Münster, Ulm, Greifswald und Halle/Saale erhoben. Im marinen Bereich stehen Daten aus den Probenahmegebieten Nationalpark Vorpommersche Boddenlandschaft in der Ostsee sowie des Wattenmeeres in der Nordsee zur Verfügung. Diese lassen sich weiter in einzelne Gebietsausschnitte und Probenahmeflächen differenzieren.

Im limnischen Bereich deckt die UPB verschiedene Probenahmeflächen der Fließgewässer Elbe, Rhein und Donau ab. Zudem stehen Daten von Saale und Mulde als Nebenflüsse der Elbe sowie Saar mit dem Rhein als Abflusssystem zur Verfügung. Dies ermöglicht einerseits eine vergleichende Analyse der verschiedenen Standorte im Flussverlauf. Andererseits können auch die verschiedenen Flüsse untereinander verglichen werden. Ein weiteres Probenahmegebiet bildet der Belauer See in Schleswig-Holstein.

Im terrestrischen Bereich ist im UPB-Konzept eine Untersuchung verschiedener Ökosystemtypen vorgesehen. Dabei können ballungsraumnahe Ökosysteme (Dübener Heide und Saarländischer Verdichtungsraum), naturnahe terrestrische Ökosysteme (Biosphärenreservat/Nationalpark Berchtesgaden, Nationalpark Harz und Nationalpark Bayerischer Wald), Agrar-Ökosysteme (Oberbayerisches Tertiärhügelland und Bornhöveder Seengebiet) sowie Forst-Ökosysteme (Solling und Biosphärenreservat Pfälzerwald) unterschieden werden. Eine ausführliche Darstellung der einzelnen Probenahme Standorte ist auf der UPB-Homepage www.umweltprobenbank.de abzurufen. Da sich verschiedene Ökosystemtypen in ihrem Belastungshintergrund unterscheiden können, ist diese Einteilung bei der Bewertung möglicher regionaler Unterschiede zu berücksichtigen.

Eine weitere Möglichkeit der Datenauswertung besteht in einem Vergleich ähnlicher Probenarten von verschiedenen Ökosystemen. Dazu wäre zu prüfen, ob eine Vergleichbarkeit der trophischen Stufen gegeben ist. Beispielsweise könnte sich für die limnischen und marinen Ökosysteme ein Vergleich von Dreikantmuscheln und Miesmuscheln oder ein Vergleich von Brassen und Aalmuttern anbieten. Auch wäre ein Vergleich von Trends in höheren Organismen wie Reh oder Silbermöwe mit dem Menschen interessant. Hier könnten Unterschiede bestehen, da die Tiere bestimmten Eintragsquellen des Menschen wie z.B. Amalgamfüllungen oder auch einer möglichen höheren Belastung in der Stadtluft nicht ausgesetzt sind. Zudem unterscheiden sich diese Organismen in Ihrer Ernährung. Rehe stellen Pflanzenfresser dar und bei der Silbermöwe sind Krebs- und Weichtiere wichtige Nahrungsquellen. Der Mensch kann sich als Omnivore sowohl von pflanzlichen Nahrungsmitteln als auch von Fleisch und Fisch ernähren.

2.2 Quecksilber in der Umwelt

Die Umweltmonitoring-Daten der UPB stellen interne Gehalte der untersuchten Probenarten dar. Um die Gehalte interpretieren zu können, sind Informationen zur Herkunft der Belas-

tung in den unterschiedlichen Kompartimenten der Umwelt nützlich. Daher wurden Daten zu Eintragspfaden recherchiert.

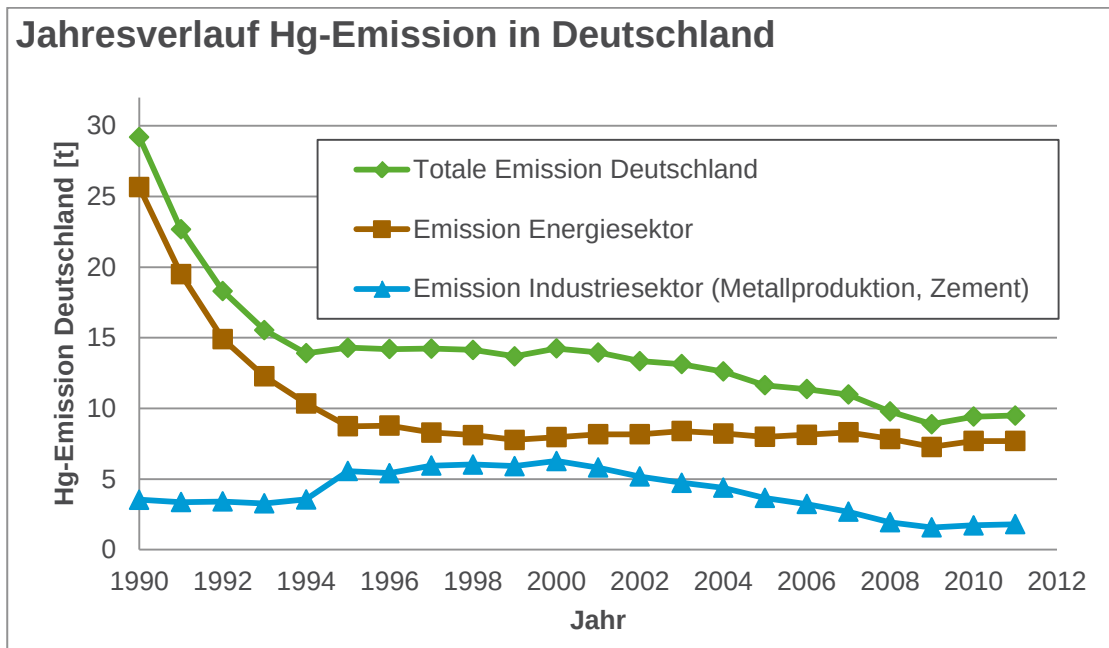
Für Hg gibt es derzeit vielfältige Anwendungsgebiete. So wird es u.a. in der Elektro-, Elektronik- und Autoindustrie, in Mess- und Pyrotechnik, chemischer und pharmazeutischer Industrie, sowie im medizinischen und zahnmedizinischen Bereich verwendet. In die Umwelt gelangt Hg vornehmlich durch menschliche Aktivitäten (anthropogen) wie z.B. die Verbrennung von Kohle zur Energiegewinnung. Aber auch natürliche Prozesse wie Verwitterung, Vulkanismus, Verdunstung aus Boden und Wasser und Waldbrände sind weitere Emissionsquellen. Es wird geschätzt, dass weltweit jährlich etwa 2.200 Tonnen als gasförmiges Quecksilber in die Atmosphäre sowie erhebliche Mengen in Böden und Gewässer abgegeben werden. Dabei ist die Verbrennung von Biomasse (z.B. Brandrodung) weltweit die größte Emissionsquelle. Die zweitgrößte Emissionsquelle sind Kohlekraftwerke, obwohl in Stein- und Braunkohlen Hg nur in Spuren auftritt. Dieses ist auf die hohe Menge an weltweit verbrannter Kohle zurückzuführen. Weitere wichtige Freisetzungsquellen stellen die Chlorproduktion, Zementwerke, die Stahlerzeugung und die kleingewerbliche Goldgewinnung dar. Neben der Neuemission bestimmt auch die Reemission vorhandener Quecksilberbelastungen die Expositionshöhe gegenüber Hg. Das UN-Umweltprogramm gibt für den weltweiten Anteil der Reemission an der Emission in die Luft etwa 60 % an, wohingegen 30 % aus anthropogenen und etwa 10 % aus natürlichen, geologischen Quellen stammen (UNEP 2013). Weiterhin ist auch die globale Emission zu berücksichtigen. Für Europa wird der Anteil der Deposition aus der Luft von ortsfremden Quellen mit etwa 15-25 % angegeben.

In der Umwelt tritt Hg in verschiedenen Oxidationszuständen und Bindungsformen (Spezies) auf. Neben elementarem Hg, das unter Umweltbedingungen in flüssiger Form oder als Hg-Dampf vorliegen kann, sind zahlreiche anorganische (z.B. Quecksilberdichlorid) und organische Verbindungen (z.B. Monomethylquecksilberchlorid) bekannt. Aufgrund unterschiedlicher Eigenschaften und unterschiedlichen Verhaltens werden deshalb Umweltkontaminationen in elementares, anorganisches und organisches Hg eingeteilt.

2.3 Neuemissionen von Quecksilber in Deutschland

In Deutschland ist die Quecksilberneuemission rückläufig (Abbildung 2). So lag die Gesamtemission im Jahr 1990 bei 29,2 Tonnen, im Jahr 2011 dagegen nur noch bei 9,49 Tonnen (UBA 2013a). Ein sehr starker Rückgang trat vor allem in den früheren 1990er Jahren auf, der vornehmlich auf eine Abnahme der Emission des Energiesektors (u.a. Kohlekraftwerke) zurückzuführen ist. Der Anteil dieses Sektors an der Gesamtemission lag im Jahr 1994 bei etwa 90 %. In den Jahren 1995 bis etwa 2001 blieb die Gesamtemission weitgehend konstant. In den Folgejahren ist nur ein relativ leichter Rückgang der Hg-Gesamtemission festzustellen. Dies entspricht auch dem gesamteuropäischen Trend. Eine Halbierung der Hg-Emission von etwa 600 t/a auf etwa 300 t/a erfolgte zwischen 1990 und 1995. In den Folgejahren ging die Emission bis 2005 (etwa 200 t/a) nur noch mäßig zurück (Pacyna et al. 2009). In Deutschland trat in den Jahren 1995 bis etwa 2003 ferner eine verstärkte Emission durch den Industriesektor (vornehmlich Metallproduktion) auf. Der Anteil dieses Sektors an der Gesamtemission lag in diesen Jahren bei etwa 40 %. Im Jahr 2011 verursachte vor allem die Energiewirtschaft mit 7,69 Tonnen mehr als 80 % der gesamten Hg-Emissionen. Weitere derzeit wichtige Emissionsquellen sind die Metallerzeugung (1,12 Tonnen im Jahr 2011; 12 % der Gesamtemission) sowie die Mineralindustrie (0,69 Tonnen im Jahr 2011; 7 % der Gesamtemission).

Abbildung 2: Jahresverlauf der Hg-Emission in Deutschland zwischen 1990 und 2011.



Erstellt aus Emissionsdaten des Umweltbundesamtes (UBA 2013a).

Weiterführende Daten zur Emission bietet das Schadstoffemissionsregister (Pollutant Release and Transfer Register – PRTR, www.thru.de). Hier sind die Emissionen nach Freisetzung in die Kompartimente Luft, Wasser, Boden und Abwasser aufgeschlüsselt. Allerdings liegen Daten erst ab 2007 vor, da das entsprechende Gesetz erst in diesem Jahr in Deutschland in Kraft trat. Die Gesamtemission der Jahre 2007 bis 2011 deckt sich weitgehend mit der nationalen Trendtabelle (UBA 2013a), wobei die PRTR-Werte etwas niedriger sind. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass im Schadstoffregister nur Freisetzungen von Betrieben registriert werden, die einen stoffspezifischen Schwellenwert überschreiten. Im Fall von Quecksilber liegt dieser bei 10 kg/a für die Freisetzung in die Luft sowie 1 kg/a für die Freisetzung in Wasser, Abwasser oder Boden. Daher ist bei den PRTR-Daten von einer Unterschätzung der Gesamtemission auszugehen. Zwischen 2007 und 2012 ist wie bei den oben beschriebenen Emissionsdaten des UBA auch bei PRTR ein leichter Rückgang der Hg-Freisetzung von etwa 10 auf 8 t/a zu verzeichnen (Tab. 1). Auch die Anzahl der Betriebe, die den Schwellenwert überschreiten geht in diesem Zeitraum von 193 auf 160 zurück.

Vergleicht man die Daten zur Freisetzung in die verschiedenen Kompartimente, stellt die Emission in die Luft den Hauptfreisetzungspfad dar. Die Werte sind im Zeitraum von 2007 bis 2012 vergleichbar und schwanken zwischen 8 und 7 t/a (Tabelle 1). Die Freisetzung in das Wasser spielt dagegen nur eine untergeordnete Rolle, wobei die Werte durchgängig unter 0,3 t/a liegen. Eine direkte Freisetzung in den Boden ist nicht berichtet. Auffällig ist ein deutlicher Rückgang bei der Freisetzung in das Abwasser. Wurden 2007 noch mehr als 2 t in dieses Kompartiment freigesetzt, waren es 2012 nur noch etwa 0,4 t. Dies entspricht einem Rückgang um mehr als 80 %. Bei der Verbringung in das Abwasser ist zu beachten, dass in den Kläranlagen ein Großteil des Quecksilbers eliminiert wird, indem es an den Klärschlamm bindet. Das im Abwasser enthaltene Quecksilber gelangt somit nicht direkt in die Gewässer (UBA 2013b), kann aber über Klärschlammverbrennung in die Luft oder über Klärschlammausbringung auf Ackerland in den Boden gelangen.

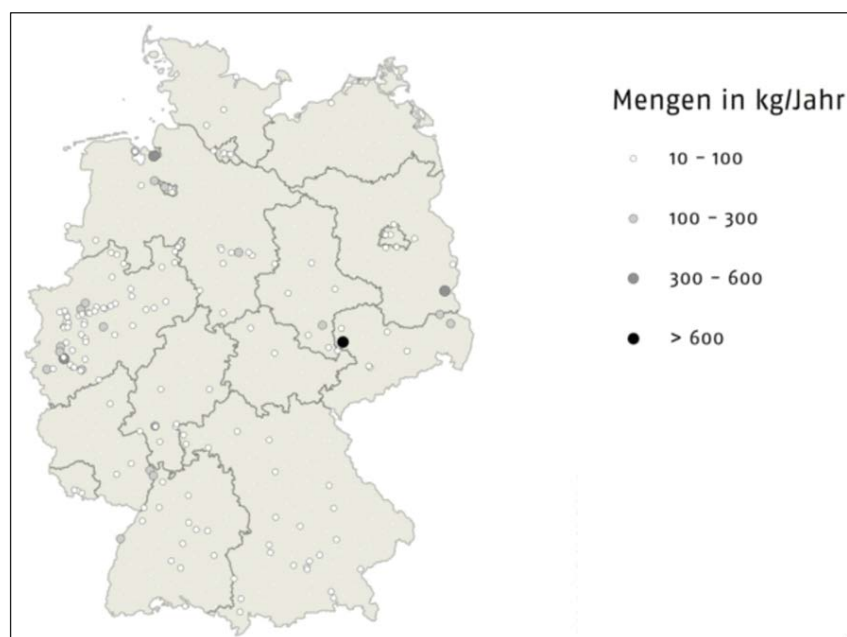
Tabelle 1: Neuemissionen von Hg nach PRTR (Thru.de).

Jahr	Hg-Freisetzung von Industriebetrieben [kg/a]				Summe
	Luft	Wasser	Boden	Abwasser	
2012	7330	167	0	399	7896
2011	7060	171	0	541	7772
2010	7540	234	0	643	8417
2009	7020	228	0	866	8114
2008	7520	278	0	1260	9058
2007	7950	223	0	2330	10503

Daten abgerufen auf www.thru.de (Stand der Daten: 30.09.2014).

Die Verteilung der Hg-emittierenden Betriebe innerhalb Deutschlands ist dabei nicht homogen. Es können Regionen mit einer hohen Dichte an Punktquellen wie z.B. das Ruhrgebiet und Regionen mit einer sehr geringen Dichte an Punktquellen wie z.B. der nordostdeutsche Raum unterschieden werden (Abbildung 3). Dieses könnte zur Erklärung von verschiedenen Belastungsniveaus beitragen. Die Einzelpunktquellen mit den höchsten Freisetzungsmengen („Hot-Spots“) im Jahr 2010 finden sich dabei in Böhlen bei Leipzig, in Peitz bei Cottbus sowie in Eschweiler und Bergheim südlich des Ruhrgebietes. Alle diese Punktquellen gehören dem Energiesektor an und setzen Quecksilber ausschließlich in die Luft frei. Zu den größten Punktquellen in Deutschland gehört auch ein Betrieb in Nordenham an der Wesermündung. Dieser ist allerdings der metallverarbeitenden Industrie zuzuordnen und verbringt das Quecksilber ausschließlich in das Abwasser (UBA 2013b).

Abbildung 3: Verteilung von Hg-emittierenden Betrieben in Deutschland im Jahr 2010.



Quelle: UBA (2013b), Quecksilber aus Industriebetrieben in Deutschland.

2.4 Physikalisch-chemische Daten zu den Hg-Spezies

Nach der Emission verteilen sich die verschiedenen Hg-Spezies in der Umwelt. Das Verteilungsmuster ist dabei von den physikalisch-chemischen Daten (PC-Daten) der einzelnen Spezies abhängig. Deshalb wurden PC-Daten für verschiedene Hg-Spezies recherchiert (Tabelle 2). Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, bestehen deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Hg-Spezies. Daher ist auch von einem unterschiedlichen Verteilungsmuster der einzelnen Hg-Spezies in der Umwelt auszugehen.

Tabelle 2: Physikalisch chemische Daten verschiedener Hg-Spezies.

	Hg(0)	Hg ₂ Cl ₂ (Hg(I))	HgCl ₂ (Hg(II))	HgS (Hg(III))	CH ₃ Hg ⁺ (Hg(II))
CAS-Nummer	7439-97-6	10112-91-1	7487-94-7	1344-48-5	16056-34-1
Molare Masse [g/mol]	200,6	472,1	271,5	232,65	215,62
Schmelzpunkt [°C]	-38,8	ca. 400 (subl.)	277	386	k.D.
Wasserlöslichkeit [mg/L]	0,06	2 (bei 18 °C)	69000 (bei 20 °C)	10 ng/L	31250 (ber.)
Dampfdruck (Pa) bei 25 °C	0,261	4,62E-9 (ber.)	7,9E-10 (ber.)	4,27E-8 (ber.)	10300 (ber.)
Henry-Konstante (Pa m³/mol) bei 25 °C	873	1,1E-6	3,1E-12	0,99	71
log Pow	0,62	-0,55	-0,22	1,53	0,08

k.D. = keine Daten.; ber. = berechnet mit EPI Suite (www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuitedl.htm); Henry-Konstante berechnet mit der Dampfdruck/Wasserlöslichkeit-Methode.

2.5 Überblick zur Verteilung von Hg in der Umwelt

In der Umwelt unterliegen die verschiedenen Hg-Spezies einem Kreislauf (Abbildung 4). So erfolgt die Freisetzung von Quecksilber u.a. als elementarer Hg-Dampf aus Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen vornehmlich in die Luft, wo durch photochemische Oxidation anorganische Hg-Spezies gebildet werden können. In der Luft liegt Quecksilber somit in unterschiedlichen Formen vor: Hg⁰ (gasförmig als elementares Quecksilber), Hg⁺ oder Hg²⁺ an Partikel gebunden sowie in atmosphärischen Wassertropfen gelöst als Hg²⁺ oder als Organ-Quecksilberverbindungen.

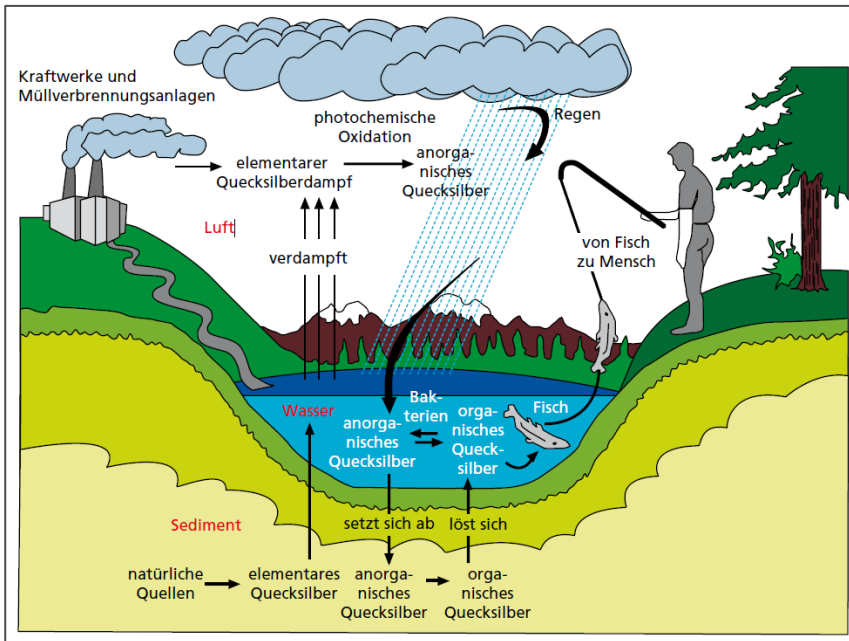
Anschließend unterliegt das Hg in der Atmosphäre je nach meteorologischen Verhältnissen (Luftströmungen, Niederschlagsmengen) unterschiedlicher Verteilung und Deposition. In Abhängigkeit von den Luftströmungen kann eine weite Verteilung des Quecksilbers erfolgen. Bei der atmosphärischen Deposition (vornehmlich von anorganischem Hg) kann zwischen nasser und trockener Deposition unterschieden werden. Die nasse Deposition bezieht sich dabei auf den Eintrag von gelösten und partikelgebundenen Stoffmengen durch Niederschläge wie Regen oder Schnee in Gewässer und Boden. Die trockene Deposition beinhaltet die Sedimentation von Staubpartikeln und die Diffusion von Gasen, Feinstäuben und Aerosolen auf Oberflächen des terrestrischen Kompartiments.

Im Sediment (und Wasser) befindliche Bakterien können anorganisches Hg in organisches Hg umwandeln, welches sich schließlich im Fisch anreichert. Über die Nahrungskette gelangt

dann organisches Hg auch in den Menschen. Im Gegensatz zu Fisch und Meeresfrüchten liegt in anderen tierischen sowie pflanzlichen Nahrungsmitteln überwiegend anorganisches Hg vor.

Die verschiedenen Hg-Spezies werden vom Menschen unterschiedlich bzw. unterschiedlich stark resorbiert, im Körper verteilt, metabolisiert und wieder ausgeschieden (siehe Kapitel 6.1, Humanmetabolismus). Zudem weisen die verschiedenen Hg-Spezies auch eine unterschiedliche Toxizität auf.

Abbildung 4: Zyklus der verschiedenen Hg-Spezies in der Umwelt.



Quelle: Beckers (2012), Kohlekraftwerke im Fokus der Quecksilberstrategie.

2.6 Richt- und Grenzwerte für Quecksilber

2.6.1 Umwelt

Aufgrund der Ökotoxizität von Quecksilber und seinen Verbindungen gibt es eine Reihe von Grenz- und Schwellenwerten, die zu überwachen sind, um mögliche Gefährdungen zu minimieren. So sind in der Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV 1999) beispielsweise für Hg verschiedene Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte festgelegt worden. Im Kontext der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) wurde eine Umweltqualitätsnorm für Hg in Fischen festgelegt, die eine Sekundärvergiftung von Räubern in der Nahrungskette verhindern soll. Im Lebensmittelrecht bestehen Höchstmengen für Hg-Gehalte in Fischen. Weiterhin gibt es teilweise Regelungen für Quecksilberemissionen in Luft und Wasser (Tabelle 3).

Tabelle 3: Wichtige Richt- und Grenzwerte für Quecksilber im Umweltbereich.

Typ (z.B. Richt- oder Grenzwert)	Wert	Spezifikation	Regelungsbereich
Umweltqualitätsnorm	20 µg/kg	Hg-Gesamtgehalt in Fischgewebe (Frischgewicht)	Wasserrahmenrichtlinie (EG 2000), Richtlinie zu Umweltqualitätsnormen (EU 2013)
UQN zulässige Höchstkonzentration Binnenoberflächengewässer	0,7 µg/L	Hg-Gesamtkonzentration im Wasser	Wasserrahmenrichtlinie (EG 2000), Richtlinie zu Umweltqualitätsnormen (EU 2013)
UQN zulässige Höchstkonzentration Sonstige Oberflächengewässer	0,7 µg/L	Hg-Gesamtkonzentration im Wasser	Wasserrahmenrichtlinie (EG 2000), Richtlinie zu Umweltqualitätsnormen (EU 2013)
Prüfwerte für die direkte Aufnahme von Schadstoffen auf Kinderspielflächen, in Wohngebieten, Park- und Freizeitanlagen und Industrie- und Gewerbegrundstücken	10 mg/kg 20mg/kg 50mg/kg 80 mg/kg	Hg-Gesamtgehalt im Boden (Feinboden, Königswasserextrakt, Trockengewicht)	Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV 1999)
Prüf- und Maßnahmenwerte für den Schadstoffübergang Boden - Nutzpflanze auf Ackerbauflächen und in Nutzgärten im Hinblick auf die Pflanzenqualität	5 mg/kg	Hg-Gesamtgehalt im Boden (Feinboden, Königswasserextrakt, Trockengewicht)	Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV 1999)
Maßnahmenwerte für den Schadstoffübergang Boden - Nutzpflanze auf Grünlandflächen im Hinblick auf die Pflanzenqualität	2 mg/kg	Hg-Gesamtgehalt im Boden (Feinboden, Königswasserextrakt, Trockengewicht)	Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV 1999)
Vorsorgewerte für Metalle	1 mg/kg Bodenart Ton 0,5 mg/kg Bodenart Lehm/Schluff 0,1 mg/kg Bodenart Sand	Hg-Gesamtgehalt im Boden (Feinboden, Königswasserextrakt, Trockengewicht)	Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV 1999)
Prüfwerte zur Beurteilung des Wirkungspaths Boden-Grundwasser	1 µg/L	Hg-Gesamtgehalt im Sicker-/Grundwasser (Übergangsbereich von der ungesättigten zur wassergesättigten Bodenzone)	Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV 1999)

Typ (z.B. Richt- oder Grenzwert)	Wert	Spezifikation	Regelungsbereich
Zulässige zusätzliche jährliche Frachten an Schadstoffen über alle Wirkungspfade	1,5 g/ha / a	Hg-Gesamtfracht	Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV 1999)
Verbot des Aufbringens von Klärschlamm auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden	1 mg/kg Trockenmasse	Hg-Gesamtkonzentration im Boden	Klärschlammverordnung (AbfKlärV 2012)
Verbot des Aufbringens von Klärschlamm auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden	8 mg/kg Schlamm-Trockenmasse	Hg-Gesamtkonzentration im Klärschlamm	Klärschlammverordnung (AbfKlärV 2012)
Grenzwert für Trinkwasser	0,001 mg/L	Hg-Gesamtkonzentration im Trinkwasser	Trinkwasserverordnung (TrinkwV)
Höchstmenge für Lebensmittel	1 mg/kg für Raubfische und Aal 0,5 mg/kg für andere Fischarten	Hg-Gesamtkonzentration in essbaren Teilen von Fischen (Frischgewicht)	Schadstoff-Höchstmengenverordnung (SHmV)
Emissionsgrenzwert bei Kohlekraftwerken für Quecksilber	30 µg/Nm ³	Hg-Gesamtkonzentration im Abgas im Tagesmittel	Immissionsschutzrecht
Anforderungen an Abwasser	branchenspezifisch	Hg-Gesamtkonzentration im Abwasser vor der Vermischung	Abwasserverordnung (AbwV)

2.6.2 Human

Über den Vergleich der internen Gehalte der Proben aus der UPB mit nationalen und internationalen Richt- und Grenzwerte kann die Relevanz der gemessenen Belastung der Bevölkerung und das Gefährdungspotential eingeschätzt werden. Eine Zusammenstellung recherchierter Richt- und Grenzwerte für den Humanbereich ist in Tabelle 4 dargestellt. Dabei ist zwischen dem Bezug auf interne Gehalte wie in Blut und Urin oder dem Bezug auf die externe Dosis zu unterscheiden. In der UPB werden Hg-Gehalte in Urin und Blut von Studenten erhoben. Richt- und Grenzwerte zu internen Gehalten können daher direkt mit den Humandaten der UPB verglichen werden. Richt- und Grenzwerte zur externen Dosis können mit bestimmten Umweltproben der UPB wie Brassens oder Aalmuttern als Maß für die Belastung im Fisch verglichen werden, um z.B. ein mögliches Gefährdungspotential von Schadstoffen in Nahrungsmitteln abzuschätzen.

Bei internen Gehalten gibt der Referenzwert die Hintergrundbelastung in der Bevölkerung wieder. Dieser liegt für Erwachsene in Deutschland bei 1 µg/L bezogen auf Urin und bei 2 µg/L bezogen auf Vollblut. Zudem kann das ermittelte Belastungsniveau mit den aktuellen Humanbiomonitoring-Werten des Umweltbundesamtes (HBM-Werte) verglichen werden, wel-

che aus Daten von toxikologischen und epidemiologischen Untersuchungen abgeleitet werden. Bei HBM-Werten wird zwischen sogenannten HBM-I- und HBM-II-Werten unterschieden. Liegt die aktuelle Belastung unterhalb des HBM-I-Wertes, besteht kein gesundheitliches Risiko und es ist kein Handlungsbedarf gegeben. Wenn die Belastung hingegen zwischen dem HBM-I und dem HBM-II-Wert liegt, kann eine gesundheitliche Beeinträchtigung nicht ausgeschlossen werden. In diesem Fall sollte das Belastungsniveau verstärkt kontrolliert werden und Maßnahmen zur Belastungsminderung ergriffen werden, sofern der dafür benötigte Aufwand vertretbar ist. Bei einem Belastungsniveau oberhalb des HBM-II Wertes ist eine gesundheitliche Beeinträchtigung möglich und es besteht akuter Handlungsbedarf zur Belastungsreduktion. Die HBM-II-Werte liegen derzeit bei 25 µg/L Urin bzw. 15 µg/L Blut. Vergleichbare Werte für die Situation am Arbeitsplatz sind der biologische Grenzwert der DFG, der BAT-Wert der MAK-Kommission, der biologische Grenzwert von SCOEL (Europa) und Biological Exposure Indices der ACGIH (USA). Diese liegen in einem vergleichbaren Rahmen. Alle Werte beziehen sich entweder auf Hg im Allgemeinen (d.h. Gesamtquecksilbergehalt inklusive aller Spezies) oder auf elementares und anorganisches Hg. Eine besondere Berücksichtigung von organischem Hg ist bei der Ableitung der Grenzwerte nicht erfolgt.

Für die externe Dosis können Grenzwerte wie der PTWI oder die chronische Referenzdosis (RfD) für die orale Aufnahme sowie MAK-Werte und TLV für die Luftbelastung herangezogen werden. Bezogen auf die orale Aufnahme liegen die Grenzwerte bei FAO/WHO nach Umrechnung auf die tägliche Aufnahme um den Faktor 2 über den aktuell gültigen Grenzwerten der US-amerikanischen Umweltbehörde (US EPA). Die Referenzdosis der US EPA liegt bei 0,3 µg/kg/d für anorganisches Hg und bei 0,1 µg/kg/d für organisches Hg. Bezogen auf die Luftbelastung sind MAK-Wert und TLV für anorganische Hg-Verbindungen nahezu identisch und liegen bei 0,02 bzw. 0,025 mg Hg/m³. Für organische Hg-Verbindungen ist nur ein TLV vorhanden, der mit 0,01 mg Hg/m³ (vergleichbar zur chronischen Referenzdosis) unterhalb des TLV für anorganische Hg-Verbindungen liegt.

Tabelle 4: Richt- und Grenzwerte für Quecksilber im Humanbereich.

Hg-Spezies	Typ (Richt- bzw. Grenzwert)	Wert	Bezugsgröße	Quelle	Jahr
Interner Gehalt:					
Quecksilber	Referenzwert	0,4 µg/L (Kinder; 3-14 Jahre; max. Fischkonsum 3x pro Monat) 1,0 µg/L (Erwachsene; 18-69 Jahre; max. Fischkonsum 3x pro Monat)	Morgenurin	UBA (Umwelt-Survey 1998 bzw. Kinder-Umwelt-Survey 2003/06)	1998 bzw. 2003/06
Quecksilber	Referenzwert	0,8 µg/L (Kinder; 3-14 Jahre; max. Fischkonsum 3x pro Monat) 2,0 µg/L (Erwachsene; 18-69 Jahre; max. Fischkonsum 3x pro Monat)	Vollblut	UBA (Umwelt-Survey 1998 bzw. Kinder-Umwelt-Survey 2003/06)	1998 bzw. 2003/06
Quecksilber, metallisches und seine anorganischen Verbindungen	Biologischer Grenzwert (BGW)	25 µg/g Kreatinin bzw. 30 µg/L Urin	Urin	TRGS 903 (DFG)	2012
Quecksilber und seine anorganischen Verbindungen	BAT-Wert	25 µg/g Kreatinin (30 µg/L Urin)	Urin	MAK-Liste	2013 (festgelegt 2007)
Quecksilber, elementar und zweiwertige anorganische Verbindungen	Biologischer Grenzwert (BLV)	10 µg Hg/L Blut	Blut	SCOEL	2007
Quecksilber, elementar und zweiwertige anorganische Verbindungen	Biologischer Grenzwert (BLV)	30 µg Hg/g Kreatinin	Urin	SCOEL	2007
Quecksilber, anorganisch	Biological Exposure Indices (BEI)	35 µg/g Kreatinin (vor Arbeitsbeginn)	Urin	ACGIH	bis 2012
Quecksilber, anorganisch	Biological Exposure Indices (BEI)	15 µg/L Blut (Arbeitsende)	Blut	ACGIH	bis 2012
Quecksilber, elementar	Biological Exposure Indices (BEI)	20 µg/g Kreatinin (vor Arbeitsbeginn)			2012

Hg-Spezies	Typ (Richt- bzw. Grenzwert)	Wert	Bezugsgröße	Quelle	Jahr
Quecksilber	HBM-Werte	HBM-I: 5 µg/g Kreatinin (7 µg/L Urin) HBM-II: 20 µg/g Kreatinin (25 µg/L Urin)	Morgenurin	UBA	1999/2009
Quecksilber	HBM-Werte	HBM-I: 5 µg/L Blut HBM-II: 15 µg/L Blut	Vollblut	UBA	1999/2009
<i>Externe Dosis:</i>					
Quecksilber, anorganisch	Provisional tolerable weekly intake (PTWI)	4 µg Hg/kg	Körpergewicht, Orale Aufnahme	FAO/WHO	2011
Methylquecksilber	Provisional tolerable weekly intake (PTWI)	1,6 µg Hg/kg	Körpergewicht, Orale Aufnahme	FAO/WHO	2003
Quecksilber, anorganisch	Chronic Reference dose (RfD)	0,3 µg Hg/kg/d	Körpergewicht, Orale Aufnahme	US EPA	1999
Methylquecksilber	Chronic Reference dose (RfD)	0,1 µg Hg/kg/d	Körpergewicht, Orale Aufnahme	US EPA	2001
Quecksilber und seine anorganischen Verbindungen	MAK-Wert	0,02 mg Hg/m ³	Raumluft, Inhalation	MAK-Liste	2013 (festgelegt 2010)
Quecksilber, anorganisch	Threshold Limit Value (TLV)	0,025 mg Hg/m ³	Raumluft, Inhalation	ACGIH	1999
Quecksilber, organisch	Threshold Limit Value (TLV)	0,01 mg Hg/m ³	Raumluft, Inhalation	ACGIH	1999

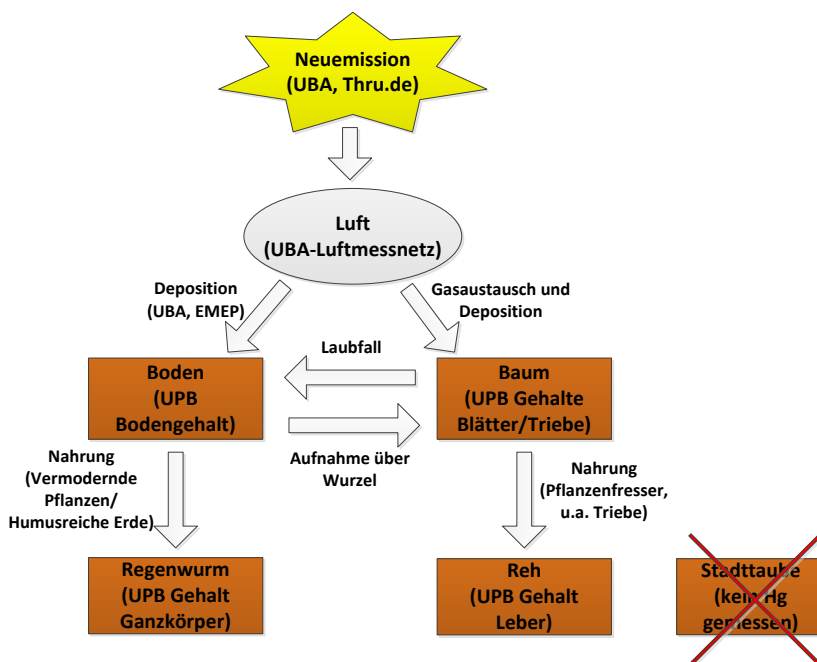
3 Terrestrisches Kompartiment

3.1 Eintragspfad in das terrestrische Kompartiment über Luft

Neuemissionen von Quecksilber in die Umwelt erfolgen derzeit vornehmlich in die Luft (Kapitel 2.3). Anschließend unterliegen diese Emissionen je nach meteorologischen Verhältnissen (Luftströmungen, Niederschlagsmengen) unterschiedlicher Verteilung und Deposition (siehe Kapitel 2.5). Stoffflüsse von der Atmosphäre auf die Erdoberfläche können daher entscheidend zur Belastung von Probenarten des terrestrischen Kompartiments mit Quecksilber beitragen. Möglicherweise können sich dabei die regionalen Unterschiede der Emissionen in den regionalen terrestrischen Kompartimenten widerspiegeln, wobei verschiedene Hg-Spezies unterschiedliche Verweildauern in der Atmosphäre besitzen. Luftströme beeinflussen dabei die Verteilung in der Atmosphäre und damit die regionalen Unterschiede der Depositionsmenge. Luftgehalte sowie Daten zu Niederschlagsmengen und Analytgehalt im Niederschlag können daher eine Schnittstelle zwischen Emissionsdaten und internen Gehalten der Probenarten der Umweltprobenbank darstellen.

Abbildung 5 zeigt mögliche Transferpfade von der Emission über die Luft zu den Probenarten der Umweltprobenbank. Über die Luft gelangt Quecksilber durch Deposition in den Boden sowie durch Gasaustausch und Deposition in bzw. auf die Pflanzen. Nur ein Teil wird durch Niederschläge wieder abgewaschen. Die Aufnahme in oder Deposition auf die Pflanzen über die Luft kann in der UPB durch Untersuchung des Hg-Gehalts in Blättern von Buchen bzw. Pappeln sowie in einjährigen Trieben von Fichten bzw. Kiefern berücksichtigt werden. Blätter gelangen nach der Vegetationsperiode dann auf den Boden und führen damit zu Stoffeinträgen in das Bodenkompartment. Gleichzeitig können aber auch Schadstoffe wie Hg über die Wurzeln in die Pflanze gelangen. Damit bestehen zwischen Boden und den verschiedenen Baumarten entgegengerichtete mögliche Transferpfade.

Abbildung 5: Transferpfade im terrestrischen Kompartiment.



Die tierischen Probenarten der UPB in den terrestrischen Ökosystemen können als Verbindungen zwischen Luft, Boden, und Pflanzen angesehen werden. Regenwürmern ernähren sich

von humusreicher Erde und vermodernden Pflanzen und stellen somit potenziell sowohl eine Verbindung zum Boden als auch zu den Pflanzen (Bäumen) dar. Für Rehe ist neben der Aufnahme von Hg über die Luft (Atmung) durch den Verbiss von Fichten und Buchen eine Verbindung zu den Pflanzen (Bäumen) gegeben. Da in den Eiern von Stadtauben die Hg-Gehalte über mehrere Jahre unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen und seit 2007 keine Hg-Gehalte mehr erhoben wurden, kann diese Probenart in diesem Projekt nicht berücksichtigt werden.

3.2 Verteilung von Hg zwischen Luft, Boden und Pflanze

Auf die Verteilung von Hg zwischen Luft, Boden und Pflanze wird im Folgenden näher eingegangen. Eine Übersicht der Transportvorgänge gibt Abbildung 6.

In der Atmosphäre liegt Hg zu etwa 95 % als elementarer, monoatomischer Hg^0 -Dampf vor. Pflanzen können Hg^0 -Dampf durch Gasaustausch über ihre Blätter aus der Atmosphäre aufnehmen und während des Tages im Blattinneren assimilieren. Terrestrische Pflanzen können Hg neben dem Gasaustausch auch über Wurzeln aus dem Boden aufnehmen. Hg aus dem Boden gelangt aber dabei nur zu einem geringen Teil in die oberirdischen Pflanzenteile. 90-95 % des Hg in den oberen Pflanzenteilen und 30-60 % in den Wurzeln stammen aus der Atmosphäre (s.u.). Die Gehalte in Blättern und Trieben der UPB stellen daher ein Maß für die Luftbelastung dar, nicht aber ein Maß für die Belastung des Bodens.

In den letzten Jahren wurden beispielsweise in den USA und in Frankreich Untersuchungen zur Aufnahme von Quecksilber aus der Luft oder aus dem Boden durchgeführt.

Millhollen et al. (2006) setzten immergrüne Bäume (Rocky-Mountain-Wacholder, Gelb-Kiefer) und einen Laubbaum (*Robinia pseudoacacia*, Gewöhnliche Robinie) drei verschiedenen Bodenkonzentrationen ($<0,01$, $0,09 \pm 0,02$, und $0,92 \pm 0,27 \mu\text{g/g}$ Hg) und drei verschiedenen atmosphärischen Expositionskonzentrationen ($5,9 \pm 2,3$, $14,3 \pm 2,7$ und $30,1 \pm 3,5 \text{ ng/m}^3$ elementares Hg) aus. Die beiden eingesetzten höheren Hg-Bodenkonzentrationen liegen im Bereich der an den UPB-Standorten gefundenen Hg-Bodengehalte. Die beiden höheren eingesetzten Luftkonzentrationen liegen in einer Größenordnung, wie sie in Ballungsräumen gefunden werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Konzentrationen in den Trieben der immergrünen Bäume vorwiegend durch die Hg-Konzentration in der Luft und weniger durch die Hg-Bodenkonzentration beeinflusst waren (höhere Hg-Konzentration bei höheren Luftkonzentrationen). Beim Laubbaum waren die Ergebnisse nicht eindeutig.

Mao et al. (2013) untersuchten anhand von Quecksilberisotopenmustern die Aufnahme und Verteilung von Hg aus Boden und Luft in Binsengewächsen. In den unterirdischen und oberirdischen Pflanzenteilen traten vergleichbare Hg-Gehalte auf, wobei die Konzentrationen in den Wurzeln etwas höher waren. Auch hier wurde festgestellt, dass mehr als 90 % des Hg in den oberirdischen Pflanzenteilen aus der Luft stammt. Nur 7,4 % des Hg in den Blättern stammte aus der Aufnahme über den Boden. Das Hg in den Wurzeln wurde dagegen insgesamt dem Eintragspfad Boden zugeordnet. Ferner wurde festgestellt, dass die Hg-Konzentrationen in den Wurzeln deutlich niedriger waren als die Konzentrationen im Boden. Für Gesamt-Hg betrug die in den Wurzeln aufgenommene Menge nur 6,5 %, für MeHg 15,6 % der im Boden vorhandenen Quecksilbermenge.

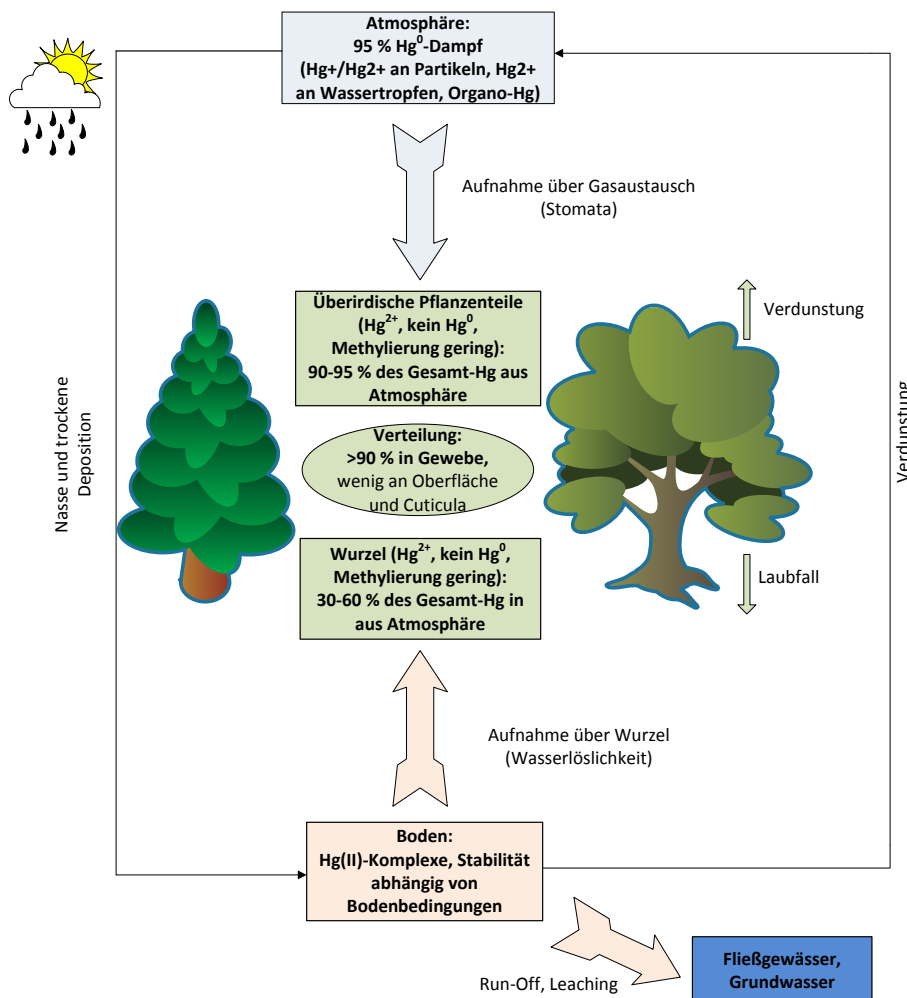
Die Hypothese, dass Hg hauptsächlich oder ausschließlich über die Luft aufgenommen wird, wird auch durch eine französische Freilanduntersuchung im Umfeld einer Emissionsquelle (Chlor-Alkali-Elektrolyse-Betrieb) unterstützt. Guéron et al. (2013) fanden höhere Hg-Konzentrationen in Waldböden als auf Agrarböden in der Nähe der Quelle. Der Unterschied wurde auf die verstärkte Aufnahme von Hg in Laub von Bäumen im Vergleich zu Getreide zurückgeführt. Beim Laubfall gelangt Hg dann in den Boden. Der Laubfall stellt somit einen

indirekten Eintragspfad von der Luft in den Boden dar, der von der Deposition in den Boden unabhängig ist. Im Boden wird Hg dann relativ fest an organisches Material gebunden.

Laacouri et al. (2013) untersuchten durch sequentielle Extraktionen, in welcher Form Hg in Blättern gebunden wird. Die Hauptmenge an Hg (> 90 %) war im Gewebe zu finden, nur wenig auf der Oberfläche und in der Wachsschicht (Cuticula). Die Hg-Konzentration im Gewebe stieg in der Vegetationsphase stetig an. Beim Vergleich mehrerer Pflanzen zeigte sich eine Korrelation der aufgenommenen Hg-Menge mit der Anzahl der Stomata. Somit scheint primär gasförmiges Hg aus der Luft aufgenommen zu werden, das vermutlich als elementares Hg^0 in der Atmosphäre vorliegt. Anschließend wird von Pflanzen aus der Atmosphäre aufgenommenes Hg^0 anscheinend schnell in Hg^{2+} oxidiert, da kein Hg^0 in Pflanzen gefunden wird. In geringem Ausmaß können Pflanzen Quecksilber auch methylieren (Merian et al. 2004).

Quecksilber gelangt über Laubfall in den Boden, wo es versickern oder mittels Oberflächenabfluss („run-off“) wieder ausgetragen werden und auch ins Grundwasser bzw. in Gewässer gelangen kann. Der (direkte und indirekte) Eintrag von atmosphärischem Hg in den Boden ist dabei aber wesentlich höher als die Auswaschung. Dies ist dadurch begründet, dass durch Komplexbildung von Hg(II) die Mobilität von Hg im Boden stark erniedrigt ist. Die Stabilität dieser Hg(II) -Komplexe mit organischem Material (Huminsäuren, Fulvinsäuren) und mit Mineral-Kolloiden ist dabei von den jeweiligen Bodenbedingungen (z.B. pH, Temperatur, Ton- und Humingehalt) abhängig. Damit ist eine Anreicherung von Hg im Boden zu erwarten. Das meiste Hg wird in den oberen 20 cm des Bodens gebunden (Merian et al. 2004).

Abbildung 6: Transferpfade zwischen Boden und Pflanze.



3.3 Hg-Luftgehalte und deponierte Hg-Mengen nach UBA-Luftmessnetz

Die beschriebenen Zusammenhänge zwischen Luft, Boden und Pflanzen werden in den folgenden Kapiteln anhand von Daten des UBA und der UPB überprüft.

Abbildungen zu Luftgehalten des UBA-Luftmessnetz (Abbildung 7) sowie zum Hg-Gehalt im Niederschlag (Abbildung 8) wurden durch das UBA bereitgestellt. Hg-Luftgehalte liegen an den Standorten Zingst im Nationalpark Vorpommersche Boddenlandschaft, Waldhof in Niedersachsen und Schmücke in Thüringen vor. Daten zur nassen Deposition liegen ebenfalls für Zingst und Waldhof sowie Westerland auf Sylt vor. Die geographische Verteilung innerhalb Deutschlands zeigt Abbildung 9. Die Standorte Westerland und Zingst stellen Küstenstandorte dar, wohingegen Waldhof und Schmücke im Binnenland liegen. Die Luftgehalte liegen für den Standort Zingst für den Zeitraum 1997 bis 2013 und in Waldhof für 2003 bis 2013 vor, in Schmücke beschränken sich die Daten auf 2007 bis 2013. Daten zur nassen Deposition sind in Westerland und Zingst für den Zeitraum 1993 bis 2013 und in Waldhof ab 2002 vorhanden.

Luftgehalte:

Die Luftgehalte sind an den einzelnen Standorten jeweils weitgehend konstant (Abbildung 7). Am Standort Zingst mit dem längsten Beobachtungszeitraum von 1997 bis 2013 schwanken die Werte etwa zwischen 1,8 und 1,5 ng/m³. Ein Trend über die Zeit ist nicht auszumachen. Gleiches gilt für den Standort Schmücke, wobei die Schwankungsbreite im Zeitraum von 2007 bis 2013 noch geringer ausfällt. Dieses korreliert mit der Neuemission, die ab dem Jahr 1995 weitgehend konstant ist und für die nur ab dem Jahr 2001 noch ein relativ geringer Rückgang festzustellen ist (Abbildung 2). Zwischen den verschiedenen Standorten sind jedoch Unterschiede feststellbar. So treten mäßig bis leicht erhöhte Werte an den Binnenstandorten Waldhof und Schmücke im Vergleich zum Küstenstandort Zingst auf. Der größte Unterschied tritt in den Jahren 2003 bis 2006 zwischen den Standorten Waldhof und Zingst auf. Die Luftgehalte in Waldhof weisen in diesem Zeitraum einen Wert von etwa 2 ng/m³ auf. Auch in den Jahren 2007 bis 2009 sind noch leicht erhöhte Luftgehalte an den beiden Binnenstandorten zu bemerken. Dieses könnte auf einen geringeren Einfluss von Industrieemissionen an der Küste in Vergleich zum Binnenland hindeuten. Allerdings nivellieren sich in den Jahren 2010 bis 2013 die Unterschiede zwischen dem Küstenstandort Zingst und den Binnenstandorten Waldhof und Schmücke.

Nasse Deposition:

Für Quecksilber treten größere Unterschiede bei den Depositionswerten (Abbildung 8) als bei den Luftgehalten auf. Insgesamt liegt die Schwankungsbreite von Hg zwischen etwa 3 µg/m² in Zingst im Jahr 2013 und 14 µg/m² in Westerland im Jahr 1995. Auch innerhalb eines Jahrgangs fallen z.T. große Unterschiede zwischen den einzelnen Standorten auf. Ein einheitlicher Trend über die Jahre kann aber nicht festgestellt werden. Weiterhin schwanken auch die Werte eines einzelnen Standortes zwischen benachbarten Jahrgängen z. T. deutlich, wobei auch hier kein einheitlicher Trend nach oben oder unten gegeben ist.

Nach theoretischen Überlegungen wären in Westerland die geringsten Luftgehalte zu erwarten. Dies gründet sich darauf, dass im Vergleich zum Binnenland ein geringerer Einfluss von direkten Industrieemissionen zu erwarten ist. Zudem ist in Europa die Westwindlage vorherrschend. Daher sollte Luft vornehmlich über den Atlantik bzw. die Nordsee nach Westerland gelangen. Luftgehalte liegen für Westerland leider nicht vor. Tatsächlich ist die nasse Deposition am Standort Westerland z.T. aber deutlich höher als am Standort Zingst. Besonders auffällig ist dies in den Jahren 1994 bis 1997. Andererseits ist in einigen Jahren die Deposition in Zingst auch höher als in Westerland. Langfristig erfolgt zwischen 1993 und 2013 an den Küstenstandorten Westerland (Nordsee) und Zingst (Ostsee) ein Rückgang der Jahressummen,

wobei vergleichsweise hohe Werte besonders in den Jahrgängen vor 2000 auftreten. Ein Vergleich zwischen Küstenstandorten und Binnenstandorten ist nur für die Jahrgänge ab 2002 möglich. Dabei sind die Depositionswerte am Binnenstandort Waldhof in den meisten Jahren etwas höher als an den Küstenstandorten Westerland und Zingst.

Abbildung 7: Luftgehalte von Hg nach Daten des UBA-Luftmessnetzes.

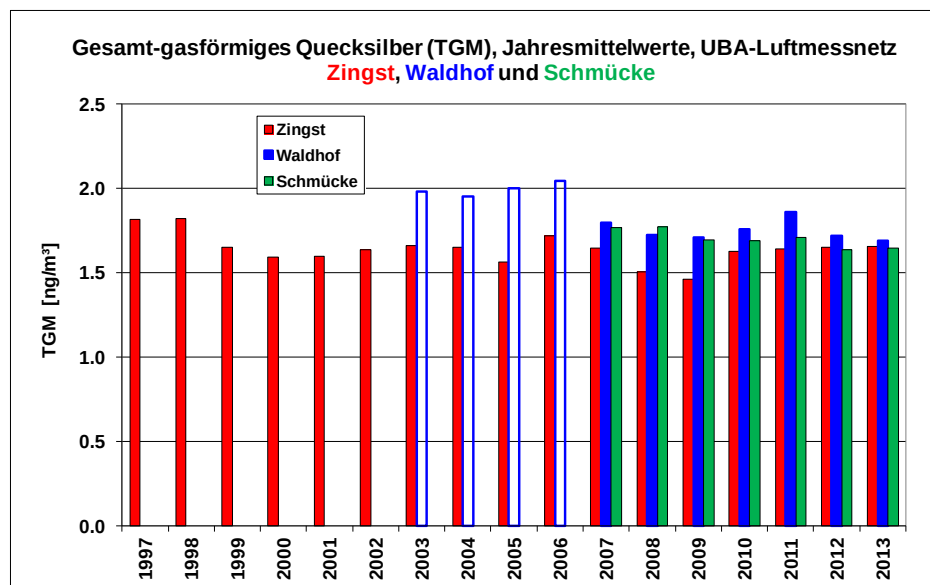


Abbildung 8: Nasse Deposition von Hg nach Daten des UBA-Luftmessnetzes.

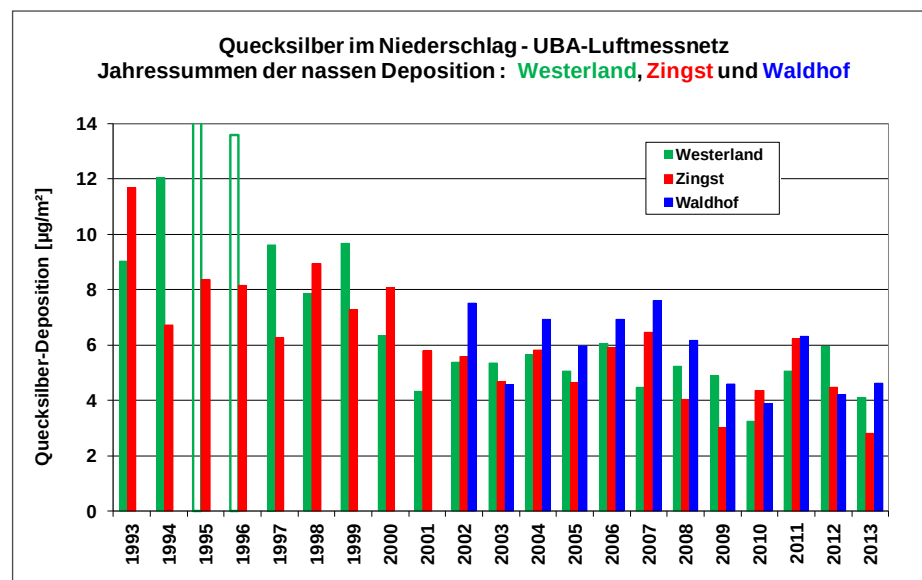
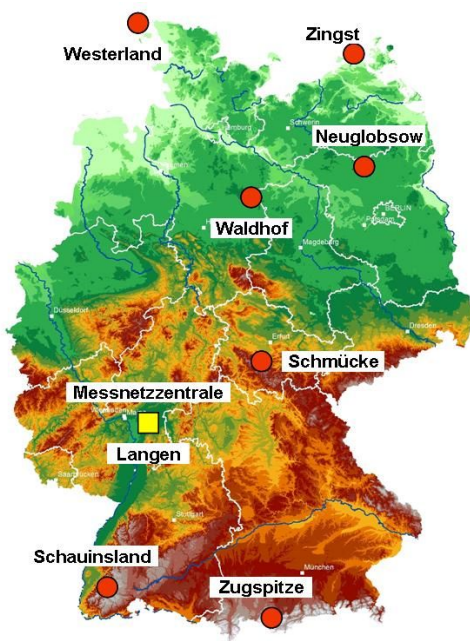


Abbildung 9: Geographische Verteilung der Messstellen des UBA-Luftmessnetzes.



Quelle: <http://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/messenbeobachtenueberwachen/luftmessnetz-des-umweltbundesamtes>.

Vergleich von Niederschlagsmengen mit nasser Deposition:

Da die Luftkonzentrationen weitgehend konstant sind, können die beobachteten starken Schwankungen bei der nassen Deposition nicht durch veränderte Luftgehalte erklärt werden. Eine naheliegende Erklärung für die Schwankungen bei der nassen Deposition liegt in korrelierenden Schwankungen der Niederschlagsmenge. Daher wurden Niederschlagsmengen für die Standorte Zingst, Waldhof und Schmücke recherchiert (Tabelle 5).

In Zingst schwanken die Niederschlagsmengen zwischen 2002 und 2010 etwa zwischen 500 und 850 mm/a. In Waldhof liegt die Schwankungsbreite in einem vergleichbaren Rahmen. In Schmücke liegen die Werte dagegen etwa zwischen 1100 und 1600 mm/a, allerdings liegen hier nur Daten für den Zeitraum 2007 bis 2010 vor. Beim Vergleich der Niederschlagsdaten der drei Standorte fällt auf, dass die Niederschlagsmenge in Schmücke in den Jahren 2007 bis 2010 deutlich höher ist als am Standort Zingst oder Waldhof (etwa Faktor 2). Auch die nasse Deposition ist in einem vergleichbaren Maß am Standort Schmücke höher. Gleichzeitig lagen die Luftgehalte zwischen den Jahren 2007 und 2010 am Standort Schmücke aber nur gering über den Werten in Zingst (Abbildung 7). Dies zeigt, dass die nasse Deposition sowohl von Luftgehalt als auch von der Niederschlagsmenge abhängt. Zudem war der Luftgehalt in Schmücke im Zeitraum von 2007 bis 2010 weitgehend konstant. Auch die Niederschlagsmengen schwanken dort zumindest in Jahren 2008 bis 2010 nur gering. Trotzdem unterscheiden sich die Werte für die nasse Deposition am Standort Schmücke deutlich. Daher spielen neben dem Luftgehalt und der Niederschlagsmenge weitere Faktoren für die nasse Deposition eine Rolle. Ein möglicher Faktor könnte in der Verteilung der Niederschläge im Jahresverlauf liegen.

Daher lassen sich allein aus Luftgehalten noch keine Rückschlüsse auf den Eintrag durch nasse Deposition ziehen. Auch Schwankungen in den Niederschlagsmengen müssen berücksichtigt werden. Darüber hinaus scheinen weitere Faktoren Einfluss zu haben. Dies bedeutet, dass auch an Standorten mit erhöhten Luftkonzentrationen, wie sie an „Hot Spots“ wie dem Gebiet Halle/Leipzig zu erwarten sind, nicht zwangsläufig ein erhöhter Eintrag durch nasse

Deposition in das terrestrische Kompartiment auftritt, wenn die Niederschlagsmenge gering ist.

Tabelle 5: Niederschlagsmengen und nasse Deposition nach EMEP.

Jahr	Zingst		Schmücke		Waldhof	
	Nieder-schlag mm/a	Nasse Depo-sition $\mu\text{g Hg/m}^2$	Nieder-schlag mm/a	Nasse Depo-sition $\mu\text{g Hg/m}^2$	Nieder-schlag mm/a	Nasse Depo-sition $\mu\text{g Hg/m}^2$
2002	654	5,65	k.D.	k.D.	911	7,68
2003	492	4,89	k.D.	k.D.	437	4,73
2004	528	5,85	k.D.	k.D.	620	7,38
2005	517	4,76	k.D.	k.D.	536	5,66
2006	598	5,93	k.D.	k.D.	561	k.D.
2007	816	6,45	1576	10,7	819	7,23
2008	556	3,86	1117	9,4	655	6,05
2009	582	3,06	1277	7,5	641	4,44
2010	843	k.D.	1200	5,8	740	3,74

Quelle: European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP; <http://ebas.nilu.no>; Abfrage der Online-Datenbank im November 2014); k.D. = keine Daten.

Auswertung von saisonalen Luft-Daten:

Über das European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP; <http://ebas.nilu.no>) sind für Deutschland verschiedene Parameter der Luftbelastung mit Hg abrufbar. Die Daten des Luftmessnetzes des Umweltbundesamtes decken allerdings für die verschiedenen Standorte und Parameter unterschiedliche Zeiträume ab (teilweise nur einzelne Jahre). Die gemessenen Parameter je Standort sind ebenfalls unterschiedlich und haben teilweise unterschiedliche zeitliche Auflösungen (z.B. Tage, Stunden oder Wochen).

Die verfügbaren Hg-Daten wurden im Hinblick auf mögliche saisonale Variationen geprüft (Sommer bzw. Winter), um die UPB-Monitoringdaten für die Bäume evtl. besser interpretieren zu können (ganzjähriges Monitoring mit einjährigen Trieben von Fichten und Kiefern bzw. Monitoring im Frühjahr/Sommer bei Pappel- und Buchenblättern). Als relevant erscheint hierfür zunächst der Parameter „gesamtes gasförmiges Hg“. Dieser Parameter wurde am Standort Waldhof in den Jahren 2009-2010 mit mehreren Messwerten pro Tag erfasst. Eine klare Tendenz ist in den Daten aber nicht erkennbar. Die niedrigsten Luftgehalte lagen bei ca. 1 ng/m^3 und die Maximalwerte (ohne einzelne Spitzenwerte) bei ca. $2.5\text{-}3 \text{ ng/m}^3$. Zwar sind im Winterhalbjahr Spitzen zu erkennen, doch finden sich auch zwischen April und Oktober höhere Hg-Werte. Die Hg-Daten für die Zeiträume 2003-2004 und 2005-2009 sind ähnlich (teilweise andere Messmethode/andere zeitliche Auflösung). Am Standort Schmücke ist im Zeitraum 2007-2009, für den Hg-Luftdaten vorliegen, ebenfalls kein einheitliches Muster erkennbar. Die Hg-Werte und Spitzen sind aber niedriger als in Waldhof. Nur am Standort Zingst an der Ostseeküste sind deutliche saisonale Effekte erkennbar. In den Messzeiträumen 2005-2007 und 2013 liegen dort die durchschnittlichen Hg-Konzentrationen in der Luft in den Sommermonaten (ca. $1.0\text{-}1.8 \text{ ng/m}^3$) immer niedriger als in den Wintermonaten (ca. $1.5\text{-}3.0 \text{ ng/m}^3$). Für den Vergleich mit den Hg-Gehalten der Baumproben werden allerdings die Binnenstandorte als relevanter angesehen, für die keine saisonalen Effekte identifiziert werden konnten.

Hg-Gehalte der Niederschläge sind z.B. für die Messstationen Waldhof, Schmücke und Schauinsland verfügbar. Hier zeigen sich in den verfügbaren Jahren teilweise leicht höhere Hg-Konzentrationen in den Sommermonaten (sehr ausgeprägt z.B. im Jahr 2008 an der Messstation Schmücke).

Ein weiterer Parameter, der am Standort Waldhof gemessen wird, ist der Hg-Gehalt in Partikeln. In dieser Fraktion ist ein deutlicher Unterschied zwischen Sommer- und Winterhalbjahr zu erkennen. So wurden in Waldhof im Winter Spitzenwerte von bis ca. 100-150 pg/m³ gemessen, während die Werte im Sommer vorwiegend bei unter 20 pg/m³ lagen (Zeitraum 2009-2010 und 2013).

3.4 Bodengehalte nach UPB-Daten

Böden werden in der UPB in einem 4-Jahresrhythmus beprobt, wobei bislang Daten für die Jahrgänge 2002, 2006 und 2010 vorliegen. Die Bodendaten werden daher zunächst getrennt von den anderen Probenarten des terrestrischen Kompartiments betrachtet. Bezüglich der Bodenschichten wird zwischen Auflage/Wurzelfilz, Oberboden und Unterboden differenziert. Aufgrund standortspezifischer Gegebenheiten können in Berchtesgaden und im Harz keine Unterböden und am Standort Belauer See keine Auflage beprobt werden. Für die Daten der Probenahmen 2002 und 2006 liegt eine Zusammenfassung vor (Weinfurtner 2011).

Im Untersuchungszeitraum von 2002 bis 2010 sind bei den trockengewichtsbezogenen Hg-Konzentrationen (Abbildung 10, obere Grafik) mehrheitlich leichte Rückgänge in den Bodenkonzentrationen zu verzeichnen, was mit dem leichten Rückgang der Neuemission in diesem Zeitraum zu korrelieren scheint. Je nach Standort und untersuchtem Bodenhorizont ist dieser Rückgang unterschiedlich stark ausgeprägt. Ausnahmen bilden die Standorte Leipzig, Berchtesgaden, Solling und Harz. Bei Auflage und Oberboden in Leipzig und Berchtesgaden sowie Auflage in Solling und Harz tritt zwischen 2002 und 2006 ein deutlicher Rückgang ein, zwischen 2006 und 2010 steigen die Werte aber wieder an. Im Solling wird zudem eine Zunahme der Oberbodenkonzentration zwischen 2002 und 2010 beobachtet.

Zwischen den einzelnen Standorten treten erhebliche Unterschiede in den Hg-Bodenkonzentrationen auf (Abbildung 10, obere Grafik). Mit wenigen Ausnahmen werden an allen Standorten in der Auflage die höchsten Konzentrationen beobachtet. Dieses könnte auf den starken Einfluss anthropogener Eintragspfade hindeuten (direkt oder indirekt z.B. über Deposition auf Blätter und Laubfall im Herbst).

Die höchsten Konzentrationen treten am städtischen Standort Leipzig auf, wobei im Jahr 2002 in allen Bodenschichten Werte > 1 µg/g Trockengewicht (TG) gefunden wurden. Auch im benachbarten Gebiet Dübener Heide Mitte treten zumindest in der Auflage relativ hohe Hg-Werte auf. Diese könnten den großen Einfluss von Industrie und Kraftwerken im Gebiet Halle/Leipzig widerspiegeln. Zudem stellte der Standort Leipzig zumindest in früheren Jahren ein Überschwemmungsgebiet dar, so dass in der Vergangenheit auch potenziell Einträge über abgelagerten Schlamm erfolgten. Vergleichsweise hohe Werte in der Auflage mit einer Konzentration > 0,4 µg/g TG finden sich auch an den Standorten Oberbayerisches Tertiärhügelland, Solling und Harz. Im Bayerischen Wald, Pfälzer Wald sowie in den Standorten Warndt und Saartal des Saarländischen Verdichtungsraumes treten dagegen eher niedrige Werte in der Auflage auf. Tabelle 6 zeigt eine Charakterisierung der Probenahmegebiete von Bodenproben nach geographischer Lage, Flächennutzung und Baumbestand. Ein direkter Einfluss der geographischen Lage im Sinne einer weiträumigen Einteilung kann nicht festgestellt werden. So treten auch in benachbarten Probenahmegebieten wie Saartal und Saarkohlewald im Saarländischen Verdichtungsraum oder dem Oberbayerischen Tertiärhügelland und dem Bayerischen Wald deutliche Unterschiede in den Auflagekonzentrationen auf. Auch ein direkter Einfluss der verschiedenen Baumarten auf die Hg-Konzentration in der Auflage, welche zu

einem Großteil aus organischer Substanz besteht, kann nicht festgestellt werden. So finden sich zwar unter den Waldstandorten die höchsten Konzentrationen in Solling und Harz mit Fichtenbestand. In Berchtesgaden, welches ebenfalls Fichtenbestand aufweist, sind die Konzentrationen in der Auflage mit den Standorten Dübener Heide Mitte und Oberbayerisches Tertiärhügelland (Buchenbestand) vergleichbar. Die lokalen Konzentrationsunterschiede in der Auflage sind daher vermutlich eher auf lokale Unterschiede in der Deposition zurückzuführen (z.B. durch unterschiedliche Höhenlagen).

Von oberen Bodenschichten zu tieferen Bodenschichten nimmt die Hg-Konzentration an den meisten Standorten ab. In den Mineralbodenschichten treten vergleichsweise hohe Werte im Oberboden $> 0,25 \mu\text{g/g TG}$ an den Standorten Leipzig, Berchtesgaden und Bayerischer Wald auf. Im Unterboden sind die höchsten Konzentrationen ($> 0,1 \mu\text{g/g TG}$) an den Standorten Leipzig, Bayerischer Wald, Saartal und im Solling zu finden. Niedrige Werte in den Mineralbodenschichten werden vor allem an den Standorten Dübener Heide Mitte, Pfälzer Wald und Belauer See beobachtet.

Vergleicht man das Verhältnis der Konzentrationen von Auflage und Mineralbodenschichten fallen zudem deutliche Unterschiede an den verschiedenen Standorten auf. So treten an einigen Standorten wie Leipzig, Berchtesgaden, Bayerischer Wald und Saartal keine oder nur geringe Unterschiede zwischen den Bodenschichten auf. An anderen Standorten unterscheiden sich vor allem Auflage und Oberboden erheblich. So liegen die Konzentrationen im Oberboden am Standort Dübener Heide Mitte etwa um den Faktor 10 unter den Werten für die Auflage. Deutliche Unterschiede zwischen diesen Bodenschichten treten auch an den Standorten Oberbayerisches Tertiärhügelland, Pfälzer Wald, Saarkohlewald, Solling und Harz auf. Auch hier scheint der Baumbestand keinen direkten Einfluss zu haben (Tabelle 6). So treten sowohl bei Standorten mit Buchenbestand als auch bei Standorten mit Fichtenbestand einerseits große Unterschiede zwischen Auflagenkonzentration und Oberbodenkonzentration (z.B. Dübener Heide Mitte/Buche und Solling/Fichte), andererseits keine Unterschiede auf (z.B. Bayerischer Wald/Buche und Berchtesgaden/Fichte). Für die Varianz der Hg-Konzentrationen in den Mineralbodenschichten scheint daher eher das Bodenprofil entscheidend zu sein. Auch die Flächennutzung könnte zumindest für urbane Standorte ein Einflussfaktor sein. So wurden am UPB-Standort in Leipzig im Oberboden vereinzelt Ziegelreste und im Unterboden größere Anteile an Kohlen bzw. Holzkohlen gefunden.

Wichtige Einflussgrößen für die unterschiedlichen Hg-Konzentrationen an den UPB-Probenahmeflächen könnten der Ton- bzw. organische Kohlenstoff-Gehalt (TOC, total organic carbon) in den verschiedenen Bodenhorizonten darstellen. Deshalb wurde geprüft, wie sich eine Normalisierung auf diese Parameter auswirkt (Abbildung 10, mittlere und untere Grafik). Zu erwarten ist, dass bei höheren TOC-Gehalten mehr Hg im Boden gebunden wird (geringerer Austrag mit dem Sickerwasser). Ähnliches gilt für Ton. Dieser bietet Bindungsmöglichkeiten für Hg-Kationen und kann so ebenso den Austrag verringern. Die Normalisierung für die Auflage war nicht an allen Standorten möglich, da teilweise die Daten für den TOC- bzw. Tongehalt nicht erhoben wurden (Abbildung 10).

Bei der Normalisierung auf den TOC-Gehalt (Hg als $\mu\text{g/kg TOC}$) fällt auf, dass sich die hohen Hg-Konzentrationen in der Auflage bzw. dem Wurzelfilz relativieren. Häufig ist nun die TOC-normierte Konzentration im Unterboden höher als in den oberen Bodenschichten. An den meisten Standorten ist eine klare Zunahme von der Auflage über den Oberboden zum Unterboden hin festzustellen. Damit kehrt sich das Profil gegenüber den Hg-Trockengewichtswerten teilweise um (z.B. bei den Daten für das Oberbayerische Tertiärhügelland oder bei Warndt). Am Standort Leipzig bleibt dagegen die Abnahme der Hg-Konzentrationen von der Auflage zum Unterboden auch nach der TOC-Normierung erhalten.

Durch die Normierung auf den TOC-Gehalt nivellieren sich die Unterschiede zwischen den Standorten. So reduzieren sich die normierten Gehalte für die Probenahmeflächen Dübener Heide, Berchtesgaden, Solling und Harz. Nur der Boden der Probenahmefläche Leipzig weist im Verhältnis zu den anderen Standorten weiterhin einen sehr hohen Hg-Gehalt auf.

Auf die Unterschiede zwischen den Jahren an den einzelnen Probenahmeflächen wirkt sich die Normierung dagegen nur wenig aus, da die TOC-Gehalte über die Jahre relativ konstant sind.

Die Quecksilbergehalte in den Böden weisen eine signifikante Korrelation mit den entsprechenden TOC-Gehalten auf, sofern der Standort Leipzig nicht mitbetrachtet wird (Daten aller Jahre; $n = 85$, $p < 0,0001$). Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass der Hg-Eintrag in den Boden im Wesentlichen über in organischem Material gebundenem Hg (z.B. Laub oder Nadeln) erfolgt. In Leipzig sind dagegen auch anthropogene Einflüsse oder Einträge durch Überschwemmungen möglich.

Auch die Normierung auf den Tongehalt führt zu einer Reduzierung der Unterschiede zwischen den verschiedenen Standorten. Eine klare Tendenz wie bei der TOC-Normierung ist aber nicht zu erkennen. Auffällig ist wiederum die Probenahmefläche Leipzig, die auch nach Tongehaltsnormierung den höchsten Hg-Gehalt aufweist. Der Oberboden aus Berchtesgaden zeigt bei Normierung auf den Tongehalt ebenfalls hohe Hg-Werte. Dies scheint daran zu liegen, dass der Tongehalt hier relativ niedrig ist.

Die Quecksilbergehalte in den Böden weisen auch eine signifikante Korrelation mit den entsprechenden Ton-Gehalten auf (Daten aller Jahre; $n = 70$, $p < 0,0001$). In diesem Fall verschlechtert sich die Korrelation allerdings etwas, wenn der Standort Leipzig nicht mitberücksichtigt wird (Daten aller Jahre; $n = 60$, $p = 0,0002$). Ton- und TOC-Gehalt sind nicht signifikant miteinander korreliert.

Abbildung 10: Hg-Gehalte im Königswasserextrakt von Bodenproben: Darstellung auf Trockengewicht (TG) bezogen (obere Grafik) sowie auf den organischen Kohlenstoffgehalt (TOC; mittlere Grafik) und den Tongehalt (untere Grafik) normiert.

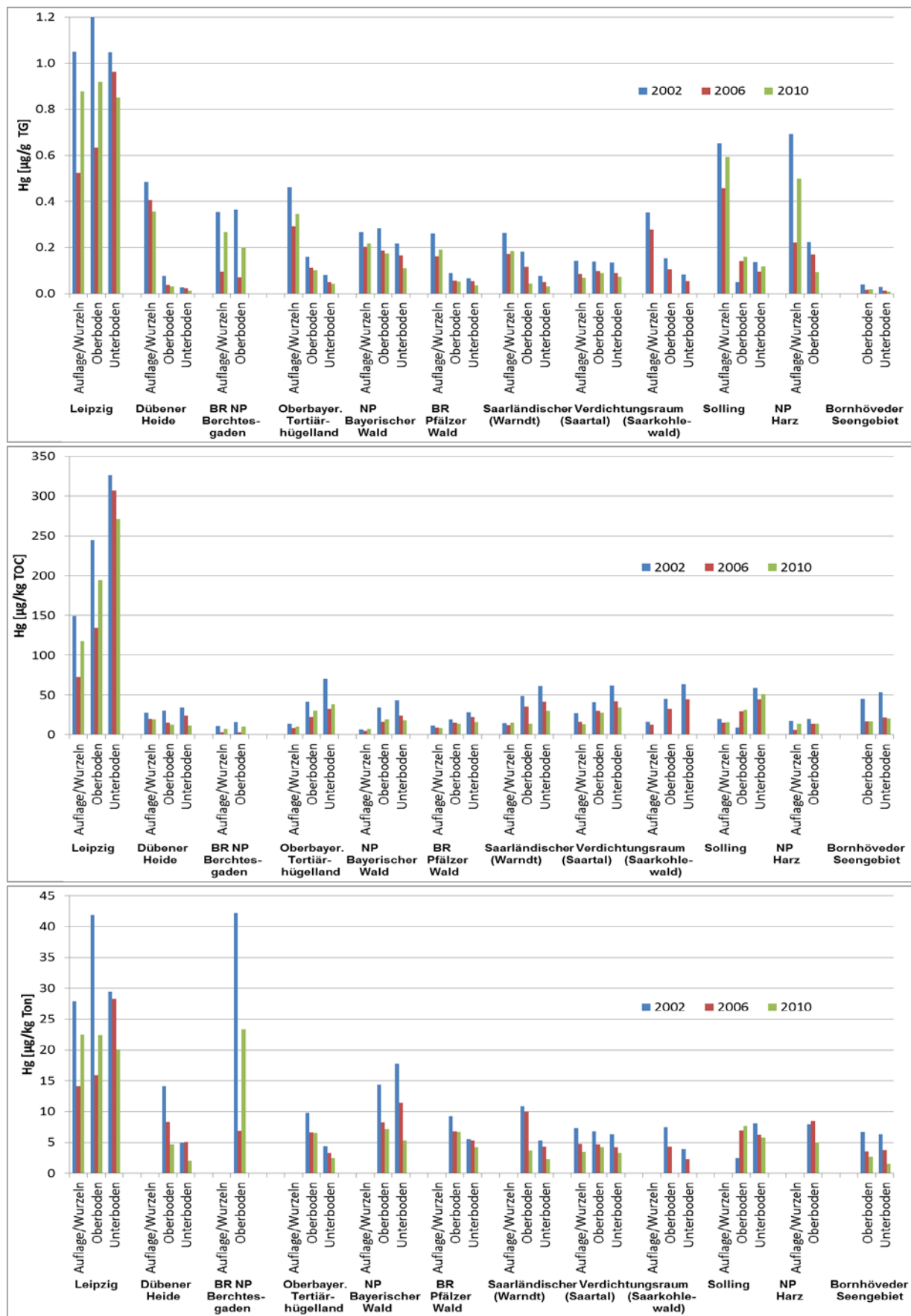


Tabelle 6: Übersicht der Probenahmegebiete für Bodenproben.

Probenahme- gebiet	Gebietsaus- schnitt	Probenah- mefläche	Lage in Deutschland	Flächen- nutzung	Baumbestand	Über- schwem- mungs- gebiet	Auflage >>> Boden	Werte in der Aufla- ge > 0,4 µg/g TG	Werte im Oberboden > 0,25 µg/g TG	Werte im Unterboden > 0,1 µg/g TG
Dübener Heide	Transekt Hal- le-Leipzig	Leipzig, Ro- sental	Ost (Sachsen)	Städtischer Park	Wiese	X (Nicht in den letzten Jah- ren)		X	X	X
Dübener Heide	Dübener Heide Mitte	Revier Luther- stein	Ost (Sachsen- Anhalt)	Wald	Laubbaum (Buche)		X	X		
BR/NP Berchtesgaden	WEG Wim- bachtal	Wimbachtal	Süd (Bayern)	Wald	Nadelbaum (Fichte)				X	Keine Probe
Oberbayeri- sches Tertiär- hügelland	Scheyern	Großpalmberg	Süd (Bayern)	Wald	Laubbaum (Buche)		X	X		
NP Bayerischer Wald	WEG Mar- kungsgraben	Forellenbu- chet	Süd (Bayern)	Wald	Laubbaum (Buche)				X	X
BR Pfälzerwald	WEG Moos- bachtal	Edersberg	West (Saar- land/ Rheinland Pfalz)	Wald	Laubbaum (Buche)		X			
Saarländischer Verdichtungs- raum	Warndt	Warndt 2	West (Saar- land)	Wald	Laubbaum (Buchen- mischwald)					
Saarländischer Verdichtungs- raum	Saartal	Saarbrücken Staden	West (Saar- land)	Städtischer Park	Wiese	X				X
Saarländischer Verdichtungs- raum	Saarkohle- wald	Oberes Stein- bachtal	West (Saar- land)	Wald	Nadelbaum (Fichte)		X			
Solling	Sievershausen	Friedrichs- häuser Bruch	Mitte (Nie- dersachsen)	Wald	Nadelbaum (Fichte)		X	X		X

Probenahme- gebiet	Gebietsaus- schnitt	Probenah- me Fläche	Lage in Deutschland	Flächen- nutzung	Baumbestand	Über- schwem- mungs- gebiet	Auflage >>> Boden	Werte in der Aufla- ge > 0,4 µg/g TG	Werte im Oberboden > 0,25 µg/g TG	Werte im Unterboden > 0,1 µg/g TG
NP Harz	Oberes Ilseeinzugs- gebiet	Naturdenkmal Stempelsbu- che	Mitte (Nie- dersachsen)	Wald	Nadelbaum (Fichte)		X	X		Keine Probe
Bornhöveder Seengebiet	WEG Belauer See	BDF 24	Nord (Schleswig Holstein)	Landwirt- schaftliche Nutzung			Keine Probe	Keine Probe		

Mit Ausnahme der UPB-Standorte Leipzig und Dübener Heide Mitte liegen nach Weinfurtnner (2011) alle Hg-Konzentrationen im Bereich der Hintergrundwerte nach LABO (2003). Vor allem die Konzentration im Unterboden vom Standort Leipzig überschreitet die in LABO (2003) angegebenen 90 %-Perzentile jedoch um ein Mehrfaches. Auch am Standort Dübener Heide Mitte liegt die Hg-Konzentration in der Auflage etwa um den Faktor zwei über dem 90 %-Perzentil der Hintergrundwerte.

Eine Beurteilung der Hg-Belastung in Böden ist auf Basis der Kriterien der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV 1999) möglich. Darin sind Vorsorgewerte festgelegt, bei deren Überschreitung das Entstehen schädlicher Bodenveränderungen nicht auszuschließen ist. Weiterhin sind Prüf- und Maßnahmenwerte für bestimmte Nutzungen angegeben. Für Hg liegen die trockenmassebezogenen Vorsorgewerte in Abhängigkeit von der Bodenart bei 0,1 mg/kg (=µg/g) für Sand, 0,5 mg/kg (=µg/g) für Lehm/Schluff und 1 mg/kg (=µg/g) für Ton (im Königswasserextrakt; auf Trockengewicht bezogen). In Leipzig enthält der Boden hohe Anteile an Schluff und Ton, so dass hier der Vorsorgewert von 1 µg/g anzuwenden ist. Dieser wird an diesem Standort, an dem es Hinweise auf anthropogene Einträge gibt, im Jahr 2002 allerdings in allen untersuchten Bodenhorizonten überschritten (Abbildung 10). In Dübener Heide Mitte ist der Sandanteil dagegen sehr hoch (> 80 % im Ober- und Unterboden, keine Daten für die Auflage). Hier ist damit der Vorsorgewert von 0,1 µg/g anzusetzen, der im Ober- und Unterboden aber unterschritten wird. Im Harz und Solling, in denen die Ober- und Unterböden ebenfalls schluffig/tonig sind, wird der entsprechende Vorsorgewert (1 µg/g Hg) ebenfalls unterschritten. Auch auf den weiteren UPB-Bodenprobenahmeflächen werden die Vorsorgewerte in den Ober- und Unterböden nicht überschritten. Aufgrund der hohen Anteile an organischem Material (> 30 %), erfolgt in der Auflage an den meisten Standorten keine Korngrößenbestimmung, anhand derer die Bodenart zugeordnet werden könnte. Da aber davon auszugehen ist, dass die Zusammensetzung des Mineralanteils in der Auflage der des Oberbodens entspricht, ist auch für die Auflagen nicht von einer Überschreitung des Hg-Vorsorgewerts auszugehen (für die Bestimmung der Bodenart wird gesiebter Boden/Auflage eingesetzt). Insgesamt ist damit nicht davon auszugehen, dass – bis auf die UPB-Probenahmefläche Leipzig, auf der anthropogene Einträge eine Rolle spielen können – die nachgewiesenen Quecksilberbelastungen in den Böden der UPB-Standorte auf Basis der Kriterien der BBodSchV zu schädlichen Auswirkungen auf Mensch oder Umwelt führen.

3.5 Quecksilber in Probenarten des terrestrischen Kompartiments

Ein Problem der Betrachtung der Messdaten langer Monitoringzeiträume besteht darin, dass Trends meistens nur für kurze Zeitreihen linear verlaufen. Längere Zeitreihen haben häufig komplexere Verläufe (z.B. nicht-lineare Anteile). Tatsächlich treten zum Teil in Zeitreihen bestimmter UPB-Probenarten eines Standorts gegenläufige Trends auf. Um stabilere Zeitreihen zu erhalten und mögliche „Haupttrends“ erkennen zu können, wurde deshalb eine Glättung durchgeführt. Für die Diskussion der zeitlichen Verläufe der UPB-Messdaten (siehe auch Kapitel 4.4 Limnisches Kompartiment und 4.5 Marines Kompartiment) wurden dazu, wie bei den Humandaten (Kapitel 6.6), Intervalle von je vier Jahren zu einem Block zusammengefasst. Damit soll der Einfluss zufälliger Jahreseffekte reduziert werden und sich eine höhere Stabilität der Daten ergeben.

Ein wichtiger Aspekt bei dieser Datenaufbereitung war auch, dass diese Aggregation eine bessere Vergleichbarkeit der einzelnen Umweltprobenarten mit den UPB-Humandaten bietet. Da im Humanbereich Hg-Daten konsistent nur zwischen 1995 und 2013 erhoben wurden, fokussiert sich die folgende Auswertung der Umweltdaten ebenfalls auf diesen Zeitraum. Die Daten sind jeweils einerseits nach Probenart und andererseits nach Standort gruppiert.

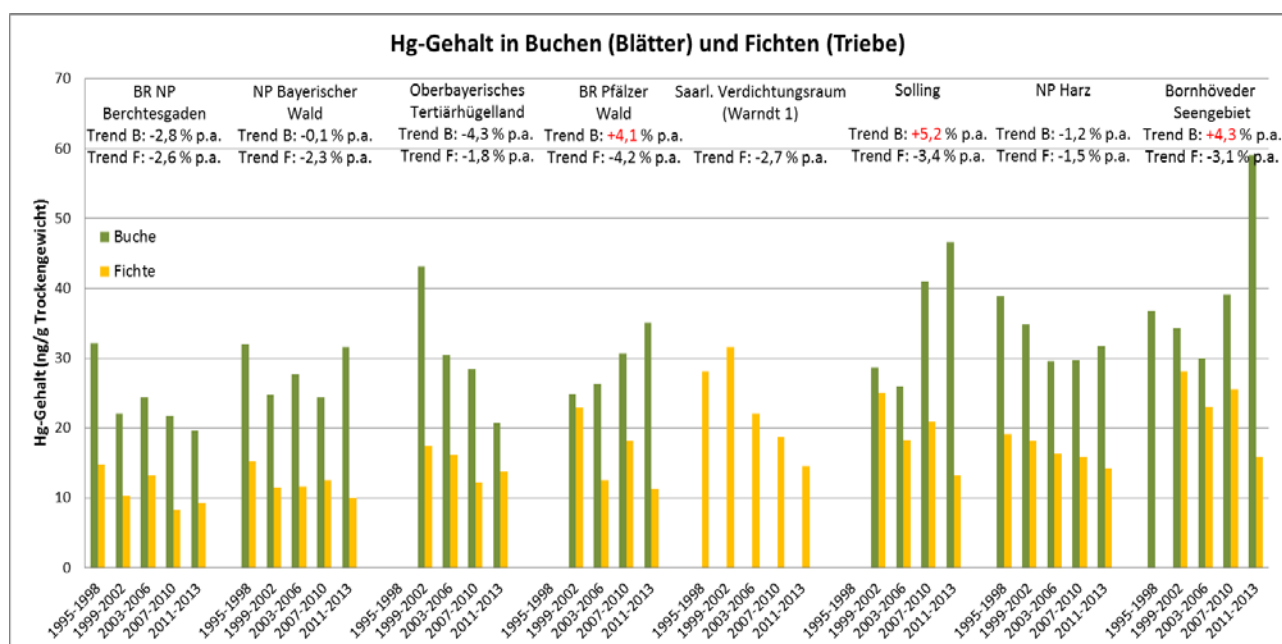
3.5.1 Darstellung nach Probenart

Die Probenarten im terrestrischen Kompartiment umfassen neben Boden (siehe Kapitel 3.4) Blätter von Buchen und Pappeln, Triebe von Fichten und Kiefern, den Ganzkörper von Regenwürmern sowie die Leber von Rehen. Dabei ist zu bemerken, dass nicht alle Probenarten an jedem Standort beprobt werden. Pappeln und Kiefern werden ausschließlich in der Dübener Heide untersucht und werden daher erst bei der Darstellung nach Standort betrachtet.

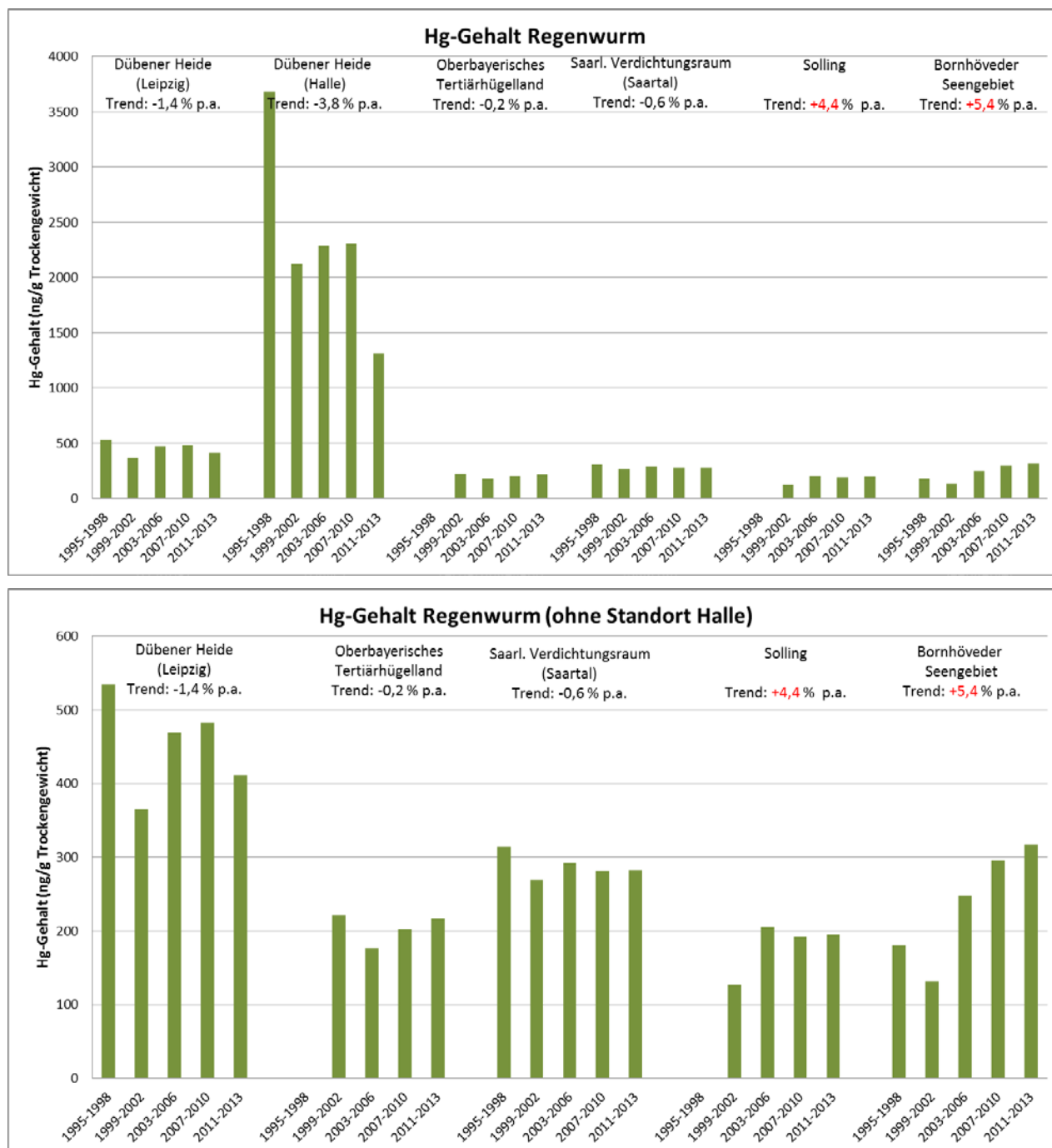
Die Hg-Gehalte in Buchenblättern liegen an allen Standorten auf einem vergleichbaren Niveau zwischen 20 und 40 ng/g TG (Abbildung 11). Niedrige Werte treten vor allem im BR NP Berchtesgaden auf, der Höchstwert wurde im Bornhöveder Seengebiet gemessen. Obwohl sich die einzelnen Standorte insgesamt nur wenig bezüglich des Niveaus unterscheiden, treten deutliche Unterschiede bezüglich der Trends auf. Eine deutliche Abnahme der Hg-Gehalte über den Zeitraum von 1995 bis 2013 ist nur am Standort Oberbayerisches Tertiärhügelland zu beobachten. An den Standorten NP Bayerischer Wald, BR NP Berchtesgaden und NP Harz sind die Werte weitgehend konstant bzw. leicht abnehmend. Eine deutliche Zunahme ist dagegen an den Standorten BR Pfälzer Wald und Solling zu beobachten. Im Bornhöveder Seengebiet tritt insgesamt ebenfalls ein zunehmender Trend auf, wobei aber im Zeitraum 1995-1998 bis 2003-2006 eine Abnahme der Hg-Gehalte und im Zeitraum 2011-2013 ein auffällig hoher Hg-Gehalt zu beobachten ist.

Der Hg-Gehalt in Fichtentrieben wurde in denselben Probenahmegebieten wie bei den Buchenblättern ermittelt, sowie zusätzlich im Saarländischen Verdichtungsraum. In Fichtentrieben schwanken die Hg-Gehalte zwischen den Standorten etwas stärker als bei den Buchenblättern. Die Werte liegen größtenteils in einem Bereich zwischen 10 und 30 ng/g TG (Abbildung 11). Auch hier werden die niedrigsten Werte im BR NP Berchtesgaden und die Höchstwerte im Bornhöveder Seengebiet und im Saarländischen Verdichtungsraum gemessen. Im Unterschied zu Buchenblättern verhalten sich die zeitlichen Hg-Trends in den Fichtentrieben weitgehend ähnlich. Über den Gesamtzeitraum nimmt der Hg-Gehalt an allen Standorten ab, wobei der abnehmende Trend im BR Pfälzer Wald, Saarländischen Verdichtungsraum, Solling und Bornhöveder Seengebiet deutlicher ausgeprägt ist. Eine Zunahme wird dagegen an keinem der Standorte beobachtet.

Abbildung 11: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Buchenblättern und Fichtentrieben an Standorten der UPB.

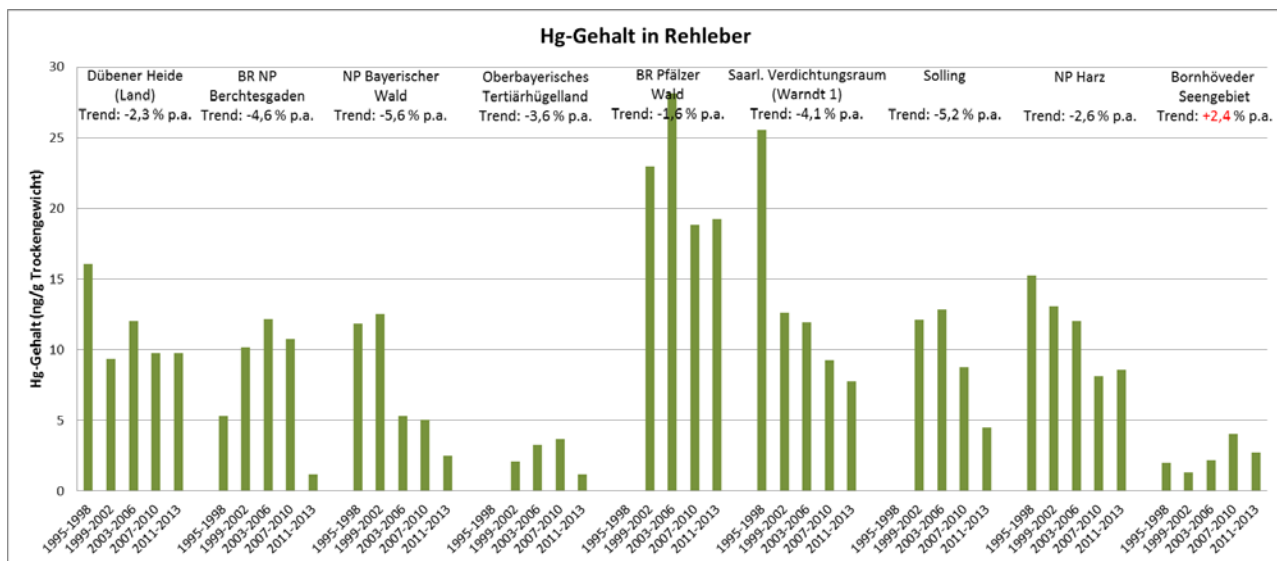


Der Hg-Gehalt im Gesamtkörper von Regenwürmern ohne Darminhalt wird nur an ausgewählten Standorten bestimmt. Dieses schließt sowohl die urbanen Standorte Halle und Leipzig im Probenahmegebiet Dübener Heide und im Saarländischen Verdichtungsraum als auch die Waldstandorte Oberbayerisches Tertiärhügelland und Solling sowie den Standort Bornhöveder Seengebiet mit landwirtschaftlicher Nutzung ein. Ferner ist zu bemerken, dass am Standort Bornhöveder Seengebiet die Spezies *Aporrectodea longa* und an allen anderen Standorten die Spezies *Lumbricus terrestris* beprobt wird. Bezüglich des Niveaus treten sehr starke Unterschiede zwischen den Standorten auf. Die höchsten Gehalte treten an den urbanen Standorten Halle und Leipzig auf (Abbildung 12). Es bestehen aber auch starke Unterschiede zwischen diesen beiden urbanen Standorten. In Leipzig liegen die Gehalte etwa bei 400 bis 500 ng/g TG, in Halle dagegen mit bis zu etwa 3500 ng/g TG in 1995-1998 noch deutlich höher. Bei den übrigen Standorten ist die Schwankungsbreite geringer. Die Werte liegen hier allesamt in einem Bereich von etwa 200 bis 300 ng/g TG. Dabei werden im Saarländischen Verdichtungsraum höhere Werte als im Solling gemessen. Bezüglich der Trends bestehen ebenfalls Unterschiede zwischen den Standorten. Während im Oberbayerischen Tertiärhügelland und im Saarländischen Verdichtungsraum der Hg-Gehalt über die Jahre weitgehend konstant ist, nimmt er in den Stadtstandorten Halle und Leipzig leicht ab. In Halle fallen dabei besonders ein sehr hoher Wert für den Zeitraum 1995-1998 und ein für diesen Standort niedriger Wert im Zeitraum 2011-2013 auf. Im Solling und im Bornhöveder Seengebiet nimmt dagegen der Hg-Gehalt zu.

Abbildung 12: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Regenwürmern an Standorten der UPB.

Bei Rehen wird der Hg-Gehalt in der Leber bestimmt. Auch hier ist die Schwankungsbreite größer als bei den Blättern von Buchen. Die Werte liegen größtenteils zwischen etwa 5 und 30 ng/g TG (Abbildung 13). Die niedrigsten Gehalte treten im Oberbayerischen Tertiärhügelland und im Bornhöveder Seengebiet auf. Hohe Gehalte werden vor allem im BR Pfälzer Wald aber auch im Zeitraum 1995-1998 im Saarländischen Verdichtungsraum beobachtet. An den übrigen Standorten treten insgesamt vergleichbare Belastungsniveaus auf.

Mit Ausnahme des Bornhöveder Seengebietes ist der Trend über den Gesamtzeitraum an allen Standorten abnehmend. Die Abnahme ist dabei an den Standorten NP Bayerischer Wald, Saarländischer Verdichtungsraum, und Solling im Vergleich zu den übrigen Standorten etwas stärker ausgeprägt.

Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Rehlebern an Standorten der UPB.

3.5.2 Darstellung nach Standort

Die Darstellung nach Standort soll einem Überblick der Belastungsniveaus in den unterschiedlichen Probenarten an einem einzelnen Standort dienen. Zudem ermöglicht es eine (visuelle) Prüfung der Trends auf Übereinstimmung bzw. Korrelation.

Beim Vergleich der Hg-Gehalte in Buchenblättern und Fichtentrieben am Standort BR NP Berchtesgaden fällt auf, dass die Hg-Gehalte in der Buche etwa um den Faktor 2 höher liegen als in Fichtentrieben (Abbildung 14). Bezüglich der Trends verhalten sich diese beiden Probenarten jedoch ähnlich, da der Hg-Gehalt in beiden Fällen in vergleichbarem Maß abnimmt. Im Reh ist im Gesamtzeitraum ebenfalls eine Abnahme des Hg-Gehaltes zu beobachten. Dabei tritt aber nach 1995-1998 zunächst eine deutliche Zunahme ein. Bis 2007-2010 sind die Werte weitgehend konstant und erst für den Zeitraum 2011-2013 tritt ein starker Rückgang ein. Eine Korrelation zwischen Reh und Buche oder Fichte ist daher an diesem Standort nicht gegeben.

Am Standort NP Bayerischer Wald verhalten sich die Probenarten ähnlich. Die Hg-Gehalte in der Buche sind hier etwa um den Faktor 2 bis 3 höher als in Fichtentrieben (Abbildung 15). In beiden Baumarten sind die Trends weitgehend konstant bis leicht abnehmend. Im Reh nehmen die Hg-Gehalte deutlich stärker ab als in Buche oder Fichte. Eine direkte Korrelation zwischen Reh und Buche oder Fichte ist daher auch hier kaum bzw. nicht gegeben.

Auch im NP Harz verhalten sich die Daten in Buche und Fichte ähnlich wie in den vorherigen Standorten. Auch die Hg-Gehalte in den Buchenblättern sind etwa um den Faktor 2 höher als in Fichtentrieben (Abbildung 17). In beiden Fällen tritt ebenfalls ein leicht abnehmender Trend über die Zeit auf. Weiterhin nimmt auch der Hg-Gehalt in der Leber von Rehen in vergleichbarem Maß ab, so dass hier im Vergleich zu den vorherigen Standorten eine bessere Korrelation vorhanden ist.

Im BR Pfälzer Wald verhalten sich Buchen- und Fichtendaten dagegen unterschiedlich. Zwar sind auch hier die Gehalte in den Buchenblättern höher als in den Fichtentrieben, der Trend verläuft jedoch entgegengesetzt (Abbildung 16). Während in Buchenblättern die Hg-Gehalte über die Zeit zunehmen, wird in Fichtentrieben ein abnehmender Trend beobachtet. In Rehlebern ist insgesamt ebenfalls ein abnehmender Trend zu beobachten, eine direkte Korrelation ist aber auch zum Trendverlauf in Fichtentrieben nicht erkennbar.

Abbildung 14: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in terrestrischen Proben am Standort BR NP Berchtesgaden

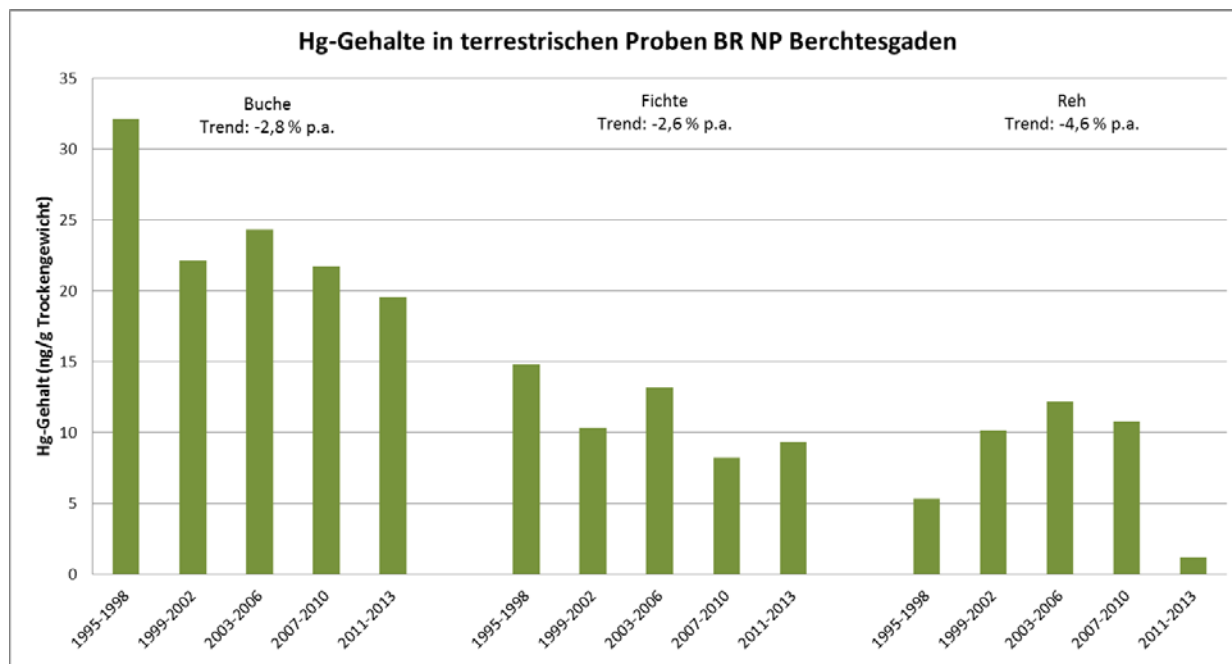


Abbildung 15: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in terrestrischen Proben am Standort NP Bayerischer Wald

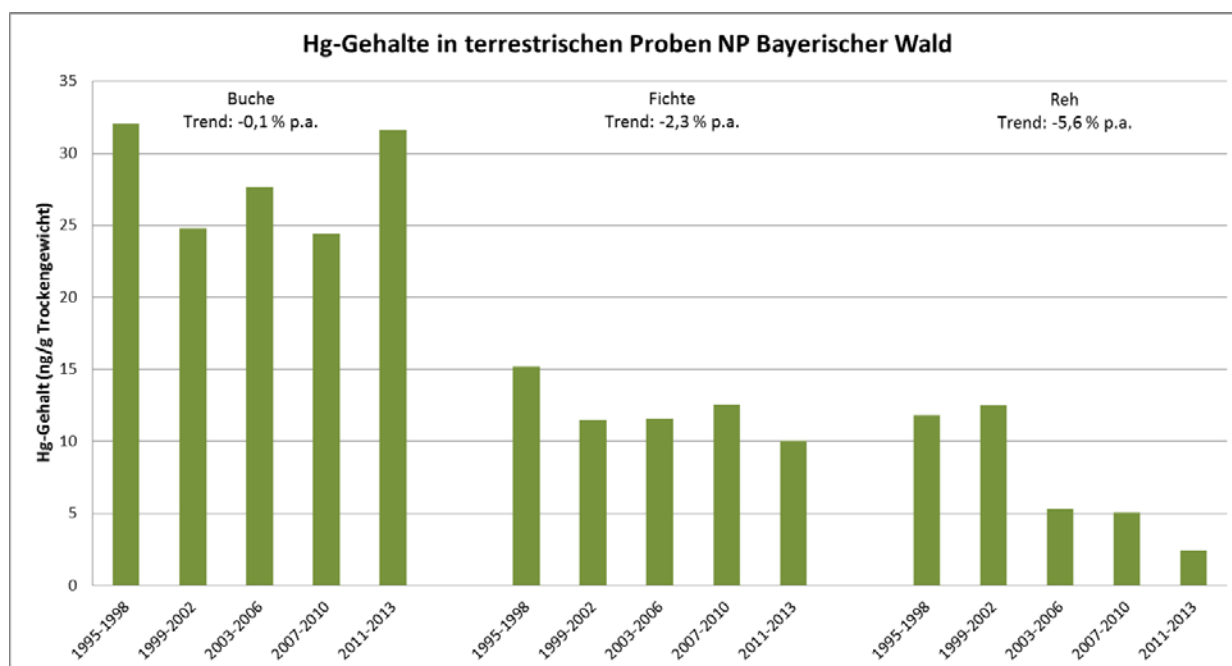
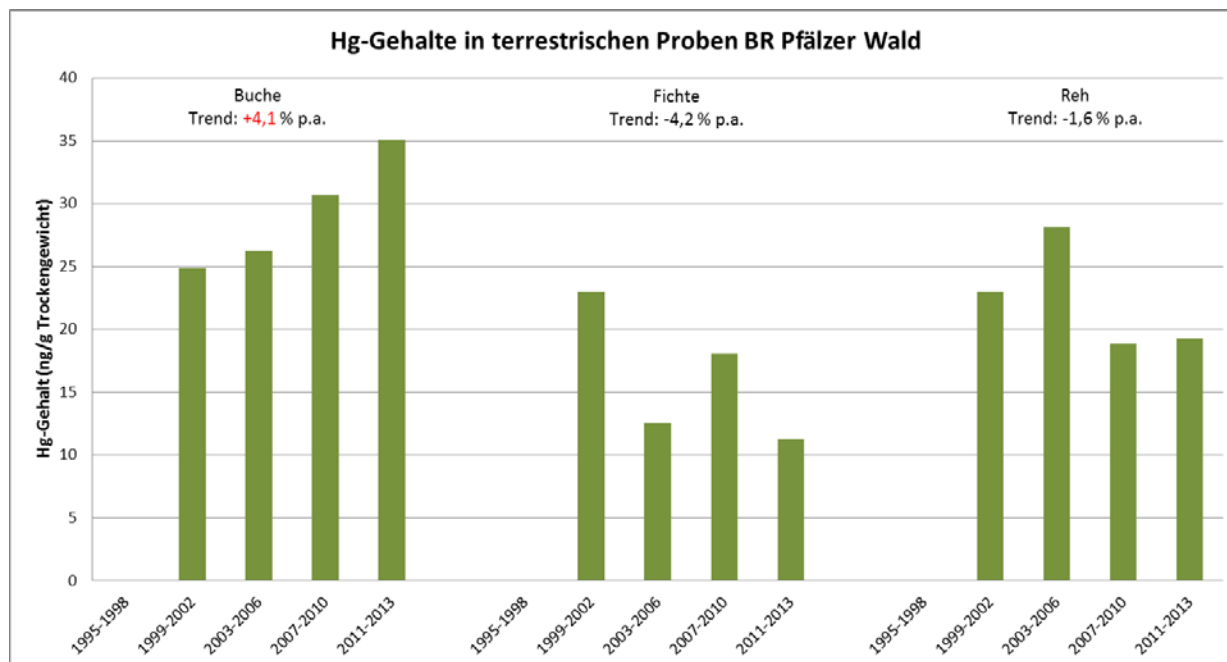
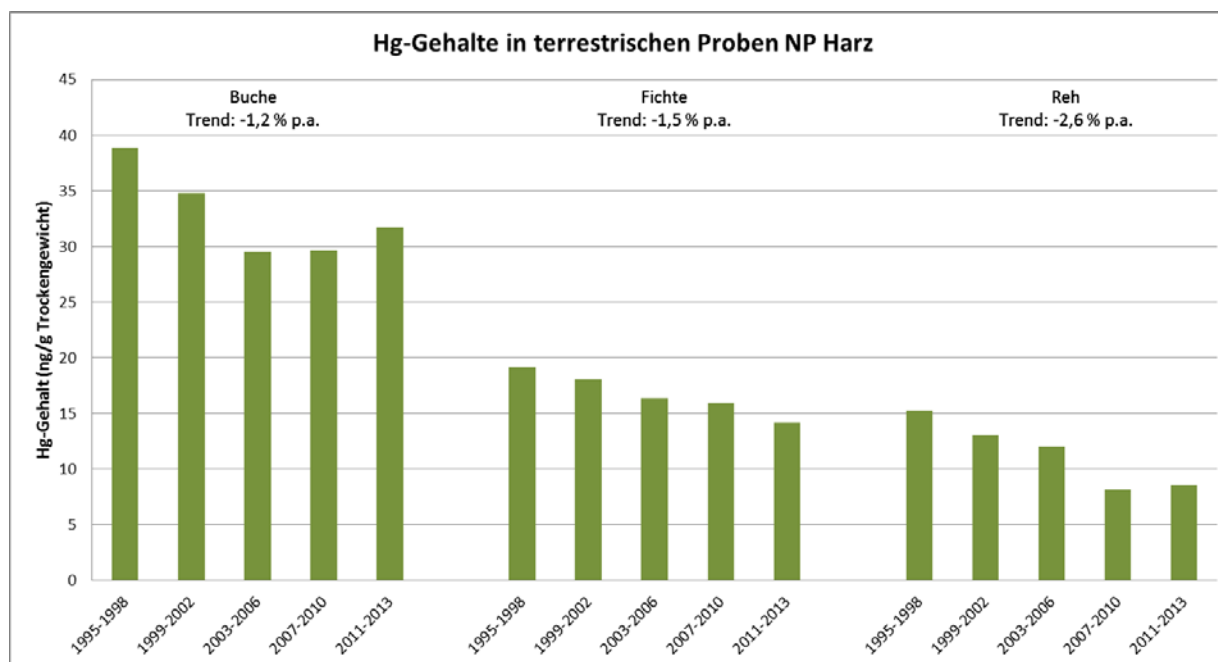


Abbildung 16: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in terrestrischen Proben am Standort BR Pfälzer Wald**Abbildung 17: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in terrestrischen Proben am Standort NP Harz**

Im Oberbayerischen Tertiärhügelland liegen die Gehalte in Buchenblättern ebenfalls etwa um den Faktor 2 über den Gehalten in Fichtentrieben (Abbildung 18). Der Trend ist in beiden Probenarten abnehmend, wobei die Abnahme in der Buche stärker ausgeprägt ist. Im Reh ist der Trend über den Gesamtzeitraum ebenfalls abnehmend. Da die Werte nach 1999-2002 aber zunächst zunehmen und erst zu 2011-2013 wieder abnehmen, ist keine Korrelation mit den Daten von Buche oder Fichte erkennbar. Weiterhin werden in diesem Probenahmegebiet auch Hg-Gehalte im Regenwurm gemessen. Das Niveau liegt hier bei etwa 200 ng/g TG und somit deutlich über den Belastungsniveaus in den anderen Probenarten. Über den Gesamtzeitraum verläuft der Hg-Gehalt hier weitgehend konstant, wobei nach 1999-2002 zunächst eine Ab-

nahme und im weiteren Verlauf eine Zunahme festzustellen ist. Eine direkte Korrelation zu den anderen Probenarten ist daher nicht gegeben.

Im Solling treten wie auch im Pfälzer Wald gegenläufige Trends in Buche und Fichte auf, wobei auch hier in der Buche ein zunehmender und in der Fichte ein abnehmender Trend über den Gesamtzeitraum zu beobachten ist (Abbildung 19). Auch der Hg-Gehalt in Rehlebern nimmt über die Zeit ab. Der Trendverlauf im Reh ist daher dem Trendverlauf in der Fichte ähnlich, eine Korrelation mit dem Verlauf der Hg-Gehalte in Buchenblättern ist dagegen nicht gegeben. Im Regenwurm erreicht das Niveau wie auch im Oberbayerischen Tertiärhügelland Werte bis zu etwa 200 ng/g TG und ist somit deutlich höher als in den anderen Probenarten. Der Trend ist im Regenwurm über den Gesamtzeitraum zunehmend, wobei nach 1999-2002 ein deutlicher Anstieg und in den folgenden Jahren ein konstanter Verlauf auftritt. Eine direkte Korrelation zu den Hg-Gehalten der anderen Probenarten an diesem Standort ist daher nicht gegeben.

Wie an allen Standorten sind auch im Bornhöveder Seengebiet die Hg-Gehalte in den Buchenblättern höher als in den Fichtentrieben. Der Trend in diesen beiden Probenarten ist gegenläufig, wobei der Hg-Gehalt in den Buchenblättern über den Gesamtzeitraum zunimmt und in den Fichtentrieben abnimmt (Abbildung 20). Der Hg-Gehalt in Rehlebern ist insgesamt zwar leicht zunehmend, es treten aber Schwankungen nach oben und unten zwischen den betrachteten Jahrgängen auf. Eine Korrelation zu den Buchen- oder Fichtendaten ist daher nicht erkennbar. Der Hg-Gehalt im Regenwurm erreicht im Bornhöveder Seengebiet Werte bis 300 ng/g TG. Wie in den Buchenblättern nimmt der Trend über den Gesamtzeitraum zu, eine Korrelation mit Daten von Fichte oder Reh ist dagegen nicht gegeben.

Das Probenahmegebiet Dübener Heide umfasst die urbanen Standorte Halle und Leipzig sowie die Waldstandorte des Bereiches Dübener Heide Mitte im Umland. Im Unterschied zu den übrigen Standorten werden hier die Baumarten Pappel und Kiefer beprobt. Auch hier ist das Niveau im Laubbaum Pappel meist etwas höher als im Nadelbaum Kiefer (Abbildung 21). Die Schwankungsbreite liegt für die Pappel an den urbanen Standorten insgesamt bei etwa 20 bis 50 ng/g TG und unterscheidet sich damit nicht wesentlich von den Buchengehalten an den anderen Standorten. Die höheren Gehalte wurden dabei am Standort Halle gemessen. Gleiches gilt für die Kieferndaten im Umland mit einer Schwankungsbreite 15 bis 25 ng/g TG, welche mit den Daten der Fichten vergleichbar ist. Ein Vergleich ist jedoch schwierig, da an den urbanen Standorten von einer höheren Hg-Belastung auszugehen ist und Vergleichsdaten aus anderen ländlichen Regionen zu diesen Baumarten fehlen. Bezüglich der Trends in den Blättern der Pappel bestehen deutliche Unterschiede zwischen den Standorten Halle und Leipzig. Während in Leipzig ein abnehmender Trend zu beobachten ist, nimmt der Hg-Gehalt in Halle über den Gesamtzeitraum zu. Auch beim Regenwurm bestehen Unterschiede zwischen den Standorten Halle und Leipzig. In Halle werden deutlich höhere Gehalte als in Leipzig gemessen. Zudem liegen bereits die Gehalte des urbanen Standortes Leipzig deutlich über den anderen Standorten der UPB. Im Gegensatz zu den Daten der Pappel nehmen die Hg-Gehalte im Regenwurm sowohl in Leipzig als auch in Halle über die Zeit ab, wobei die Abnahme am Standort Halle stärker ausgeprägt ist. Der Gesamttrend von Kiefer und Reh im Umland ist in beiden Fällen abnehmend, eine direkte Korrelation ist aber nicht erkennbar. Die Hg-Gehalte in den Rehlebern liegen hier zwischen 10 und 15 ng/g TG und unterscheiden sich damit nicht wesentlich von den übrigen Waldstandorten.

Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in terrestrischen Proben am Standort Oberbayerisches Tertiärhügelland.

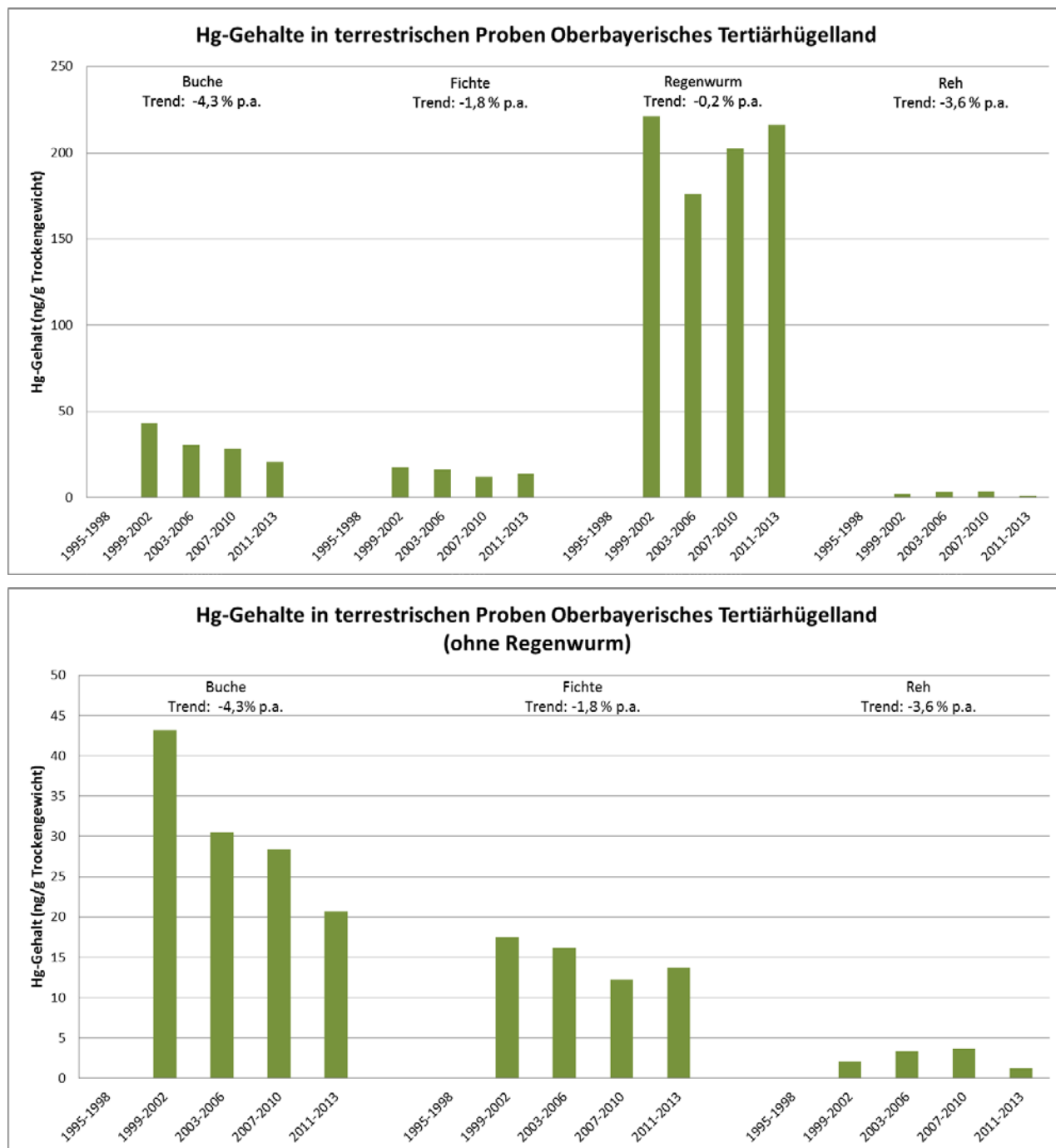


Abbildung 19: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in terrestrischen Proben am Standort Solling.

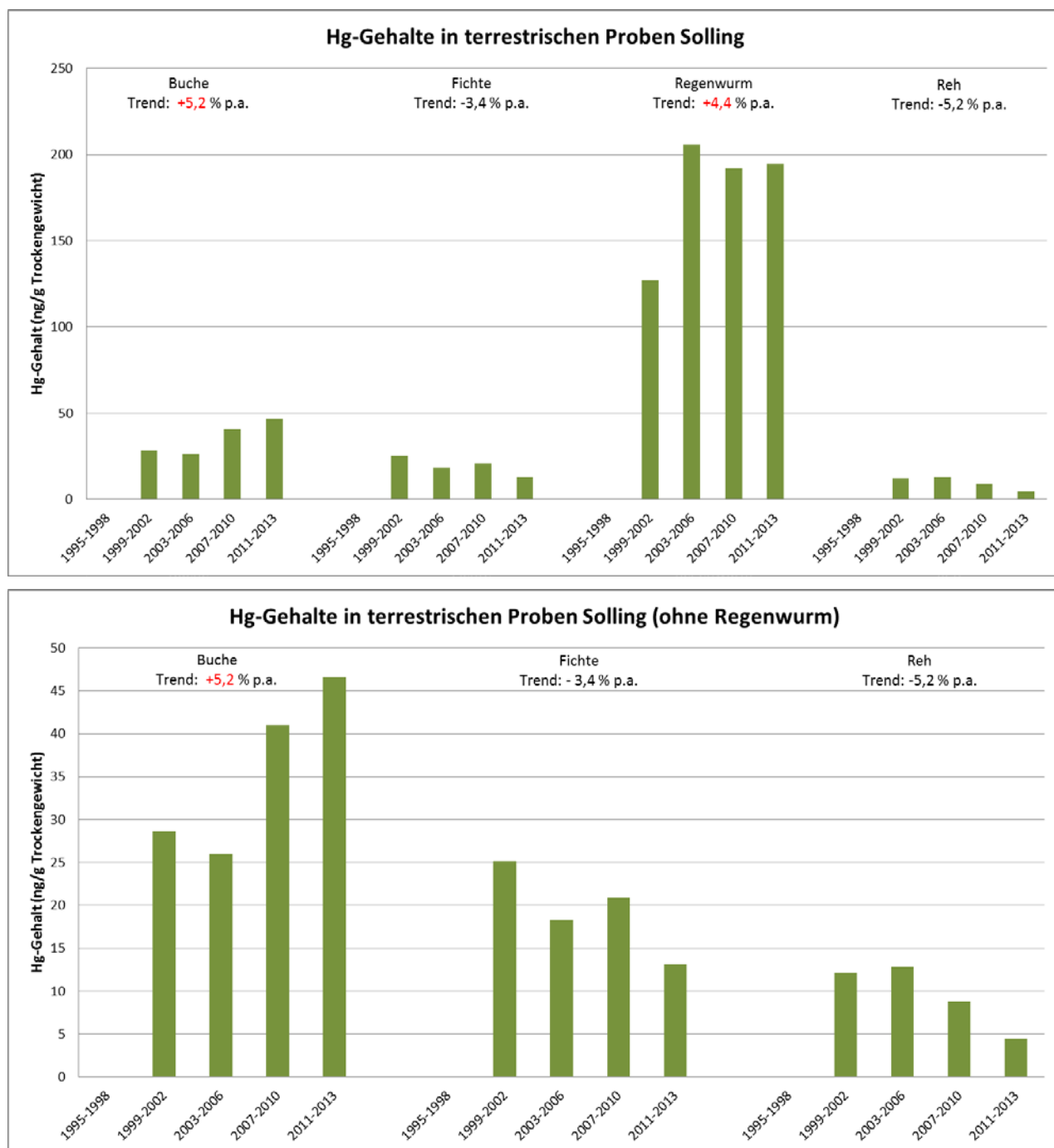


Abbildung 20: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in terrestrischen Proben am Standort Bornhöveder Seengebiet.

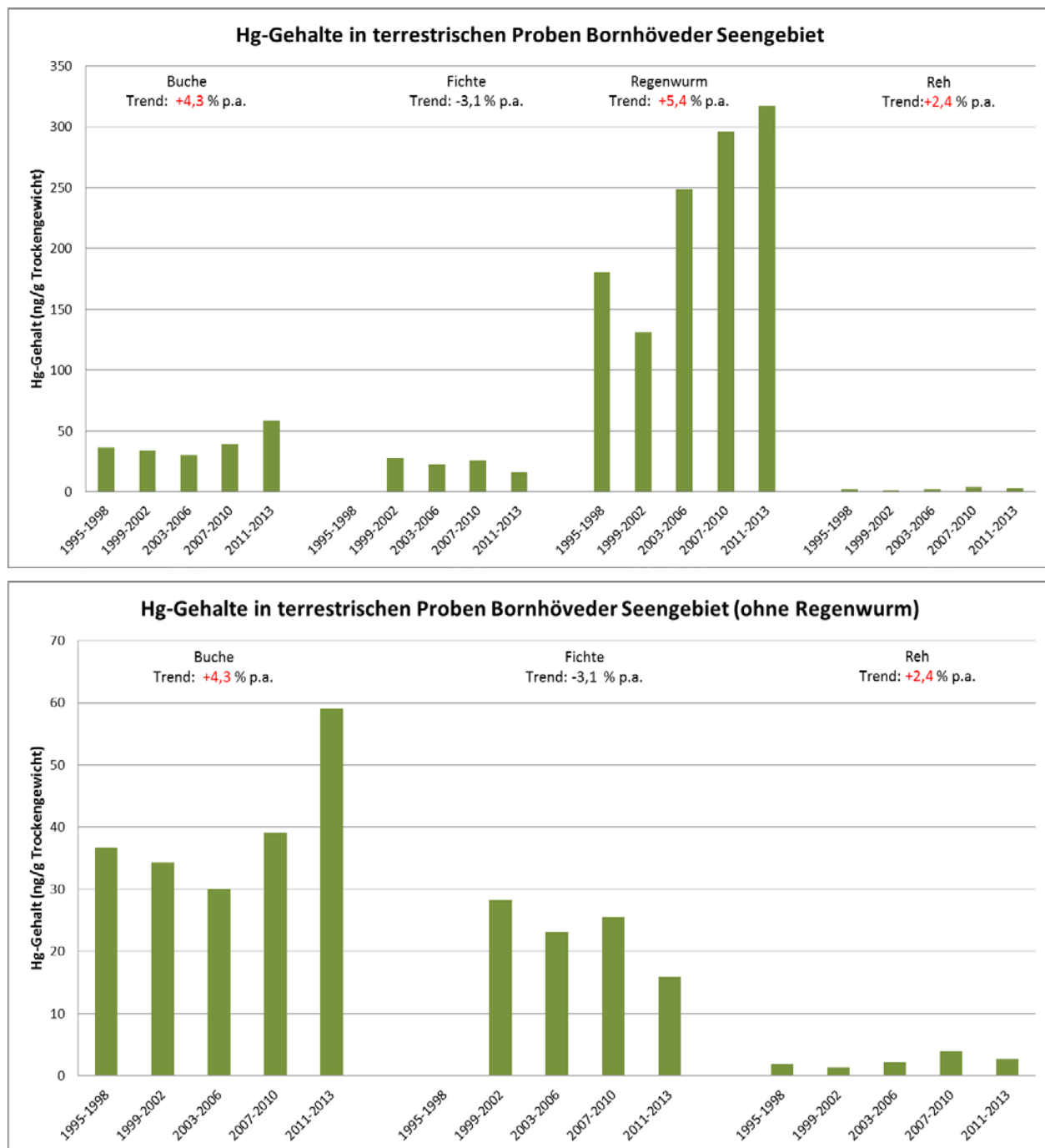


Abbildung 21: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in terrestrischen Proben am Standort Dübener Heide.

3.5.3 Zusammenfassung der Daten zu Probenarten des terrestrischen Kompartiments

Das Belastungsniveau in Buchenblättern liegt an allen Standorten mit etwa 20 bis 40 ng/g TG in einem vergleichbaren Rahmen. Obwohl sich die einzelnen Standorte damit insgesamt nur wenig bezüglich des Hg-Gehaltes unterscheiden, treten deutliche Unterschiede bezüglich der Trends auf. Eine deutliche Abnahme des Hg-Gehaltes über die Zeit fällt insbesondere am Standort Oberbayerisches Tertiärhügelland auf, während an den Standorten BR Pfälzer und Solling dagegen eine deutliche Zunahme des Hg-Gehaltes beobachtet wird. In Fichtentrieben schwanken die Hg-Gehalte zwischen den Standorten etwas stärker als bei den Buchenblättern. Im Unterschied zu den Hg-Gehalten in Buchenblättern verhalten sich die Trends in den Fichtentrieben aber weitgehend ähnlich, wobei der Trendverlauf an allen Standorten abnehmend ist. Bei den Regenwürmern fällt die höhere Hg-Belastung an den urbanen Standorten

im Vergleich zu den Waldstandorten auf (insbesondere Halle mit Hg-Gehalten bis zu 3500 ng/g TG). Einheitliche Trends der Konzentrationsverläufe treten bei den Regenwürmern nicht auf. Bei Rehen schwanken die Hg-Konzentrationen mit einem Faktor von bis 6 zwischen minimalen und maximalen Werten deutlich stärker als die Gehalte in Buchen oder Fichten. Der Trend ist in dieser Probenart mit Ausnahme des Bornhöveder Seengebietes an allen Standorten abnehmend.

Beim Vergleich der verschiedenen Probenarten an den einzelnen Standorten fällt zunächst auf, dass im Ganzkörper von Regenwürmern die höchsten Hg-Gehalte gemessen werden. Sie liegen an Waldstandorten etwa um den Faktor 7 bis 15 höher als die Gehalte in Buchenblättern oder Fichtentrieben.

Buchenblätter weisen durchgängig höhere Hg-Gehalte als Fichtentriebe auf (etwa Faktor 2). Dies liegt vermutlich am größeren Oberfläche/Masse-Verhältnis der Blätter im Vergleich zu den Nadeln (etwa 4fach höher; auf Basis von Patzner 2004; siehe auch Kapitel 3.6). Die größere Oberfläche scheint den kürzeren Expositionszeitraum zu kompensieren (ganzjährige Exposition der Nadelbaumtriebe im Vergleich zur Exposition im Frühjahr/Sommer für Buchen- bzw. Pappelblätter). Aus dem Hg-Luftmonitoring ergaben sich keine klaren Hinweise auf einen stärkeren Eintrag während des Sommerhalbjahres (siehe Kapitel 3.3). Nur die Hg-Gehalte in Niederschlägen waren tendenziell im Sommerhalbjahr etwas höher. Es könnten aber auch physiologische Unterschiede in der Aufnahme von Quecksilber in Nadeln bzw. Blättern zu den beobachteten Belastungsunterschieden beitragen.

Beim Vergleich der Trends in Buchen und Fichten fällt auf, dass zum Teil ähnliche Verläufe vorliegen (z.B. BR NP Berchtesgaden und NP Harz), wobei hier eine Abnahme des Hg-Gehaltes in vergleichbarem Maß erfolgt. An drei Standorten (BR Pfälzer Wald, Solling und Bornhöveder Seengebiet) treten jedoch auch gegenläufige Trends auf, wobei der Hg-Gehalt hier in Fichten abnimmt und in Buchen zunimmt. Trotz vergleichbarer Aufnahmewege scheint daher insgesamt keine direkte Korrelation gegeben zu sein. Hier könnten ebenfalls die Unterschiede im Expositionszeitraum eine Rolle spielen. Ein möglicher Erklärungsansatz wären potenziell höhere Hg-Gehalte in der Luft verursacht durch eine stärkere Hg-Reemission aus Böden aufgrund höherer Temperaturen im Sommer. Dadurch könnten Buchenblätter höhere Hg-Gehalte erreichen (unterstützt durch das größere Oberfläche/Masse-Verhältnis der Blätter im Vergleich zu den Nadeln). Diese Hypothese wird allerdings nicht durch die Luftdaten des UBA-Luftnetzes bestätigt. Hier finden sich an den Binnenstandorten keine Belege für ausgeprägte saisonale Unterschiede der Hg-Luftkonzentrationen (Parameter gasförmiges Hg; Kapitel 3.3).

Die Trendverläufe in den Probenarten Regenwurm oder Reh korrelieren zudem meist nicht mit den Trendverläufen in Buchen oder Fichten. Nur an wenigen Standorten treten vergleichbare Trends auf. So nimmt der Hg-Gehalt am Standort NP Harz sowohl bei Buche und Fichte als auch bei Rehen in vergleichbarem Maß ab. Im Solling liegt ein ähnlicher Trendverlauf bei Fichte und Reh, nicht aber Buche, vor. Im Probenahmegebiet Dübener Heide (Umland) liegen ähnliche abnehmende Trends in Kiefer und Reh vor. Im Bornhöveder Seengebiet nimmt der Hg-Gehalt von Buche und Regenwurm in vergleichbarem Maß zu, bei Fichten wird an diesem Standort aber eine Abnahme beobachtet. Da somit nur bei wenigen Ausnahmen ähnliche Trendverläufe vorliegen, scheint keine direkte Korrelation zwischen Bäumen und Regenwurm oder Reh zu bestehen.

3.6 Vergleich von Hg-Gehalten in Blättern und Trieben mit Bodendaten

Abgeworfene Blätter und Triebe stellen einen wesentlichen Bestandteil der Auflage von Böden dar. In der UPB werden an verschiedenen Standorten Blätter und einjährige Triebe beprobt. Die UPB-Daten der Jahrgänge 2002 bis 2010 sind in Tabelle 7 nach Standorten dargestellt.

Dabei ist zu bemerken, dass nicht an allen Standorten Daten für alle Jahrgänge vorliegen. Für eine Übersicht sind daher die Schwankungsbreiten und arithmetischen Mittelwerte aufgeführt. Diese Daten werden im folgenden Kapitel 3.7 mit den Bodengehalten quantitativ verglichen.

Bei den UPB-Daten der Blätter und einjährigen Triebe fällt zunächst auf, dass die Hg-Gehalte in Buchenblättern durchweg höher liegen als die Gehalte in einjährigen Trieben der Fichte. Der Faktor liegt an Standorten, an denen beide Probenarten beprobt werden, bei etwa 2 (1,4 bis 2,3). Dies liegt vermutlich am größeren Oberfläche/Masse-Verhältnis der Blätter im Vergleich zu den Nadeln (etwa 4fach höher; auf Basis von Patzner 2004). Die Standorte mit den höchsten Hg-Gehalten in Buchenblättern bezogen auf den arithmetischen Mittelwert stellen Solling und Harz, das Oberbayerische Tertiärhügelland sowie das Bornhöveder Seengebiet dar. Im Bornhöveder Seengebiet, Solling und Harz werden ebenfalls vergleichsweise hohe Hg-Werte in Fichtentrieben beobachtet. Zudem treten an den Standorten Warndt und Saarkohlewald des Saarländischen Verdichtungsraumes, an denen keine Buchen beprobt werden, ebenfalls hohe Hg-Gehalte in Fichten auf. Pappeln und Kiefern werden nur an wenigen Standorten beprobt und eine Einordnung der Hg-Gehalte erfolgt hier daher nicht.

Da abgestorbene Pflanzenteile ein wesentlicher Bestandteil der Bodenauflage sind, sollten an Standorten mit erhöhten Hg-Gehalten in Blättern und Trieben zumindest in der Auflage auch erhöhte Hg-Gehalte zu erwarten sein. Obwohl die Gehalte in Buchen deutlich höher als Fichten sind, ist dagegen nicht unbedingt mit einem erhöhten Eintrag durch Laubfall im Vergleich zu Trieben zu rechnen (siehe auch Diskussion im folgenden Abschnitt). Dies ist darin begründet, dass Hg-Gehalte in Pflanzen während der Vegetationsphase ansteigen und Triebe im Gegensatz zu Blättern mehrjährig sind (beprobt werden für die UPB aber nur die einjährigen Triebe). Vergleichsweise hohe Gehalte in der Auflage treten vor allem an den Standorten Solling, Harz, Oberbayerisches Tertiärhügelland und Dübener Heide auf. Eine Korrelation zwischen erhöhten Hg-Konzentrationen in Blättern und (einjährigen) Trieben sowie erhöhten Gehalten in der Auflage ist damit nur äußerst bedingt gegeben. Zwar treten an diesen Standorten auch vergleichsweise hohe Gehalte in Blättern und Trieben auf, an anderen Standorten mit erhöhten Pflanzengehalten wie Warndt und Saarkohlewald werden aber nur vergleichsweise geringe Konzentrationen in der Bodenauflage beobachtet. Es bleibt festzuhalten, dass weitere Faktoren wie die nasse und trockene Deposition, die Zusammensetzung des Bodens oder auch die Menge des gefallen Laubs (bzw. Nadeln) die Hg-Gehalte im Boden beeinflussen. Eine quantitative Abschätzung des Eintrages über den Laubfall in den Boden folgt in Kapitel 3.7.

Tabelle 7: Hg-Gehalte in Blättern und Trieben im Zeitraum 2002 bis 2010.

Probenahme- gebiet	Hg-Gehalt Buche [µg/kg TG]		Hg-Gehalt Pappel [µg/kg TG]		Hg-Gehalt Fichte [µg/kg TG]		Hg-Gehalt Kiefer [µg/kg TG]		Nutzungsart Bodenprobe- nahmefläche
	AM	SB	AM	SB	AM	SB	AM	SB	
Leipzig		k.D.	19,7	16,9-24,3		k.D.		k.D.	Wiese
Dübener Heide M.		k.D.		k.D.		k.D.	18,3	9,6-21,7	Buche
Berchtesgaden	24,4	19,7-30,2		k.D.	10,6	5,9-13,5		k.D.	Fichte
Oberbayerisches Tertiärhügelland	31,8	23,0-40,5		k.D.	14,9	9,7-17,4		k.D.	Buche
Bayerischer Wald	27,7	21,6-38,1		k.D.	12,2	8,8-16,2		k.D.	Buche
Pfälzerwald	28,5	25,5-30,8		k.D.	15,7	10,5-23,6		k.D.	Buche
Warndt		k.D.		k.D.	22,9	14,2-41,6		k.D.	Buche
Saartal		k.D.	20,3	14,6-26,7		k.D.		k.D.	Wiese

Probenahme- gebiet	Hg-Gehalt Buche [µg/kg TG]		Hg-Gehalt Pappel [µg/kg TG]	Hg-Gehalt Fichte [µg/kg TG]		Hg-Gehalt Kiefer [µg/kg TG]	Nutzungsart Bodenprobe- nahme- fläche
Saarkohlewald	k.D.		k.D.	18,5	14,0-21,7	k.D.	Fichte
Solling	33,8	24,1-48,3	k.D.	19,8	15,7-24,4	k.D.	Fichte
Harz	30,5	23,2-39,3	k.D.	17,1	10,9-21,8	k.D.	Fichte
Bornhöveder Seengebiet	35,8	23,9-51,7	k.D.	24,7	18,5-28,8	k.D.	Landwirtschaft

AM = Arithmetischer Mittelwert, SB = Schwankungsbreite, k.D. = keine Daten.

3.7 Quantitativer Vergleich von abgeschätzten Einträgen aus nasser Deposition und Laubfall mit Bodengehalten

Für einen Vergleich von Einträgen aus nasser Deposition (Kapitel 3.3) mit Hg-Gehalten der UPB-Bodenflächen (Kapitel 3.4), wurde der zu erwartende jährliche Anstieg der Bodenkonzentration unter Verwendung von Standardwerten abgeschätzt. Für die Schichtdicke der Bodenhorizonte wurden jeweils 0,01 m angenommen und für die Dichte der Bodenschichten wurden für Trocken- und Frischgewicht folgende Werte angesetzt: Lagerungsdichte trocken / feucht: 0,25 / 0,50 kg/L für die Auflage, 1,36 / 1,70 kg/L für den Oberboden. Für den Eintrag durch nasse Deposition wurden Minimum und Maximum aus Abbildung 8 angesetzt. Der Wert von 3 µg/m²/a bezieht sich auf Zingst im Jahr 2013, der Wert von 14 µg/m²/a auf Westerland im Jahr 1995 (zum Vergleich: nach BBodSchV (1999) beträgt die zulässige zusätzliche jährliche Fracht an Hg über alle Transferpfade 1,5 g/ha/a = 150 µg/m²/a).

Der Anstieg der Bodenkonzentration berechnet sich wie folgt:

$$\text{Anstieg Bodenkonzentration } [\mu\text{g/kg/a}] = \frac{\text{Nasse Deposition } [\mu\text{g/m}^2/\text{a}]}{\text{Schichtdicke [m]} \cdot \text{Dichte } [\text{kg/m}^3]}$$

Die Ergebnisse der abgeschätzten jährlichen Einträge in den Boden sind in Tabelle 8 aufgeführt. Die Berechnung setzt dabei voraus, dass das Hg nach Deposition im Boden schnell an organische Substanz gebunden wird, keine maßgebliche Verteilung in tiefere Bodenschichten (Leaching) und kein Austrag in Gewässer (Run-off) erfolgt.

Der maximale abgeschätzte jährliche Anstieg der Bodenkonzentration durch nasse Deposition ist mit maximal etwa 5 µg/kg/a bezogen auf Frischgewicht bzw. 9 µg/kg/a bezogen auf Trockengewicht für Bodenaufgaben größer als für Oberböden. Für letztere treten nur geringe Dichteunterschiede zwischen Trocken- und Frischgewicht auf und die Konzentrationszunahmen liegen maximal bei 0,8 bis 1 µg/kg/a. Die abgeschätzten jährlichen Einträge liegen damit deutlich unter den gemessenen Bodenkonzentrationen der UPB. Die Schwankungsbreite ist in den einzelnen Bodenschichten groß, wobei die Höchstwerte in allen Bodenschichten vor allem dem Standort Leipzig zuzuordnen sind. Die arithmetischen Mittelwerte über alle Standorte liegen in der Auflage bei 360 µg/kg TG und in den Mineralbodenschichten etwa um 50 % darunter (Tabelle 9). Selbst wenn man die maximale nasse Deposition ansetzt und den Run-off vernachlässigt, ist eine Vielzahl an Jahren für das Erreichen der aktuellen Bodenkonzentrationen nötig. Dieses könnte dafür sprechen, dass die Bodenkonzentrationen eher einen Indikator für die Langzeitbelastung als für die Kurzzeitbelastung mit Hg darstellen. Hierfür spricht ebenfalls, dass der Eintrag in den Boden größer ist als die Auswaschung, da im Boden stabile Hg(II)-Komplexe z.B. mit Huminstoffen gebildet oder Hg-Kationen an Tonmineralien gebunden werden. Allerdings treten an einzelnen Standorten wie z.B. Berchtesgaden auch im 4-Jahresrhythmus deutliche Unterschiede in den Hg-Konzentrationen in den verschiedenen Bodenschichten auf (Abbildung 10). Da kurzfristige Änderungen der Hg-Einträge bzw. -Aus-

träge nicht zu erwarten sind, ist als Ursache vermutlich eine inhomogene Hg-Verteilung auf der Bodenfläche anzunehmen. Neben der nassen Deposition führen auch die trockene Deposition und der Laubfall zu Einträgen in den Boden. Die Quantifizierung dieser Eintragspfade ist aber schwierig, da hier Datenlücken bestehen.

Die Werte für den jährlichen Anstieg der Bodenkonzentration durch nasse Deposition liegen unter den Hg-Gehalten in Blättern und Trieben. Das arithmetische Mittel aller Buchendaten der UPB im Zeitraum von 2002 bis 2010 liegt bei 14 µg/kg Frischgewicht (FG) und in Fichtentrieben bei 8 µg/kg FG. Daher stellt sich die Frage, ob der Laubfall im Vergleich zur nassen Deposition einen größeren Eintragspfad in den Boden darstellt. Für eine Abschätzung des Eintrags durch Laubfall ist eine Angabe Gewicht der abgefallenen Blätter bzw. Triebe pro m² und Jahr nötig. Forstcast.net gibt an, dass eine hundertjährige Buche etwa 0,5 Mio. Blätter pro Jahr abwirft und eine Laubschicht von 5 bis 10 cm Höhe unter der Krone bildet. Das Gewicht von abgeworfenem Laub und Holzresten wird mit 5 t pro Hektar Mischwald angegeben. Setzt man diesen Wert und das arithmetische Mittel der Hg-Konzentration in Buchenblättern von 14 µg/kg FG an, ergibt sich ein Eintrag von 7 µg/m² im Jahr. Analog zur nassen Deposition und der o.a. Gleichung kann damit der Eintrag in den Boden abgeschätzt werden. Die Werte für den Eintrag durch Laubfall liegen in einem vergleichbaren Rahmen wie der Eintrag über nasse Deposition (Tabelle 10). Bezogen auf Trockengewicht wird für Auflagen ein jährlicher Anstieg von etwa 4,7 µg/kg und für Oberböden von etwa 0,5 µg/kg erwartet.

Die Abschätzung des Eintrags durch Triebe von Fichten und anderen Nadelbäumen ist schwieriger. Gemessene Gehalte in einjährigen Trieben liegen etwa um den Faktor 2 unter den Gehalten von Blättern. Allerdings führen insbesondere mehrjährige Triebe zum Eintrag von Hg in den Boden. In den älteren Nadeljahrgängen ist von einer Zunahme des Hg-Gehaltes über die Zeit auszugehen, sofern sich noch kein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Unter Annahme eines ähnlichen jährlichen Gesamtgewichtes von abgeworfenen Trieben (abgeschätzt auf Basis von Daten aus Patzner 2004) ist daher anzunehmen, dass der Eintrag über Triebe von Nadelbäumen in einem vergleichbaren Rahmen wie der Eintrag durch Blätter von Laubbäumen liegt.

Es lässt sich daher zusammenfassend feststellen, dass sowohl die nasse Deposition als auch der Laubfall wichtige Eintragspfade für Quecksilber in den Boden darstellen. Ein weiterer wichtiger Eintragspfad in den Boden stellt die trockene Deposition dar. Allerdings liegen hierzu derzeit keine Daten vor. Sowohl die nasse Deposition als auch der Laubfall tragen in einem vergleichbaren Maß zur Bodenbelastung bei. Dabei liegen die Werte für den Eintrag durch nasse Deposition und Laubfall deutlich unter den gemessenen Werten in den einzelnen Bodenschichten an den Standorten der UPB. Daher wäre – unter Annahme von Einträgen in Höhe der letzten Jahre – eine Vielzahl an Jahren nötig, um aktuelle Bodenkonzentrationen mit diesen beiden Eintragspfaden zu erreichen. Allerdings waren die Einträge in früheren Jahren vermutlich deutlich höher (vergleiche Emissionen, Abbildung 2). Insgesamt zeigt sich aber, dass Bodengehalte eher einen Langzeitindikator für die Belastung mit Hg darstellen.

Tabelle 8: Abgeschätzte Einträge in Auflage und Oberboden durch nasse Deposition.

	Eintrag über nasse Deposition [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{a}$]	Dichte [kg/m^3]	Schichtdicke [m]	Anstieg Bodenkonzentration [$\mu\text{g}/\text{kg}/\text{a}$]
Oberboden	3	1700 (FG) 1360 (TG)	0,01	0,2 (FG) 0,2 (TG)
Oberboden	14	1700 (FG) 1360 (TG)	0,01	0,8 (FG) 1,0 (TG)
Auflage	3	300 (FG) 150 (TG)	0,01	1,0 (FG) 2,0 (TG)
Auflage	14	300 (FG) 150 (TG)	0,01	4,7 (FG) 9,3 (TG)

FG = Frischgewicht, TG = Trockengewicht.

Tabelle 9: Schwankungsbreite der Hg-Konzentrationen in Boden und Blättern/Trieben nach UPB-Daten im Zeitraum 2002 bis 2010.

	Konzentration [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG]*	Konzentration [$\mu\text{g}/\text{kg}$ TG]
Auflage	31 bis 324 (AM: 148)	70 bis 1050 (AM: 360)
Oberboden	27 bis 169 (AM: 76)	20 bis 1200 (AM: 188)
Unterboden	11 bis 104 (AM: 53)	8 bis 1050 (AM: 160)
Blätter (Buche)	9 bis 24 (AM: 14)	20 bis 52 (AM: 30)
Triebe (Fichte)	3 bis 20 (AM: 8)	6 bis 42 (AM: 17)

FG = Frischgewicht, TG = Trockengewicht, AM = Arithmetischer Mittelwert, * Daten zu Boden (Frischgewicht) nur an wenigen Standorten verfügbar.

Tabelle 10: Abgeschätzte Einträge in Auflage und Oberboden durch Laubfall.

	Eintrag über Laubfall [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{a}$]	Dichte [kg/m^3]	Schichtdicke [m]	Anstieg Bodenkonzentration [$\mu\text{g}/\text{kg}/\text{a}$]
Oberboden	7	1700 (FG) 1360 (TG)	0,01	0,4 (FG) 0,5 (TG)
Auflage	7	300 (FG) 150 (TG)	0,01	2,3 (FG) 4,7 (TG)

FG = Frischgewicht, TG = Trockengewicht.

3.8 Vergleich der UBA/UPB Daten mit üblichen Modellabschätzungen zur Verteilung von Hg in der Umwelt

Bei einer Risikobewertung werden Richt- und Grenzwerte den Expositionswerten gegenübergestellt. Während die Richt- und Grenzwerte üblicherweise aus Effektwerten hergeleitet werden (siehe Kapitel 2.6), können für die Expositionswerte Monitoringwerte und/oder modellierte Werte herangezogen werden (REACH Guidance Part D. Exposure scenario building; Part E Risk characterization; R.16 Exposure assessment). Bei letzteren wird ausgehend von den Emissionen mit verschiedenen Rechenmodellen u.a. basierend auf physikalisch-chemischen

Daten die Verteilung in der Umwelt abgeschätzt. So berechnet z.B. das Fugazitätsmodell nach Mackay (Mackay 1991; Mackay und Paterson 1991; Mackay et al. 1996) Konzentration für die Kompartimente Luft, Boden, Wasser und Sediment. Mit dem in der REACH guidance vorgeschlagenen Modell (TGD-Modell) ist eine Unterscheidung zwischen nasser und trockener Deposition möglich. Mittels Adept könnte zudem der advective Transport ortsfremder Hg-Emissionen einbezogen werden. Eine Abschätzung der Verteilung in der Umwelt wurde basierend auf den Neuemissionen nach PRTR für das Jahr 2012 von 7730 kg/a in die Luft bzw. 165 kg/a in das Wasser sowie physikalisch-chemischen Eigenschaften von elementarem Hg vorgenommen (siehe Anhang Kapitel 9). Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von elementarem Hg wurden verwendet, da diese Hg-Spezies vermutlich die am häufigsten freigesetzte Spezies darstellt (siehe Kapitel 9.4). Allerdings wandelt sich elementares Hg in andere Spezies um, die durch andere physikalisch-chemischen Eigenschaften zu anderen Verteilungsmustern in der Umwelt führen würden. Diese Transformation von elementarem Hg wurde in der Modellierung nicht berücksichtigt.

Nach Mackay verteilt sich das emittierte Hg zum überwiegenden Anteil (ca. 97 %) in das Kompartiment Luft. Weitere 3 % verteilen sich in das Kompartiment Wasser, die Verteilung in die übrigen Kompartimente ist gering. Die Modellrechnungen nach TGD legen zudem nahe, dass die Deposition von Hg aus der Luft größtenteils (etwa 95 %) über nasse Deposition und nur zu 5 % über trockene Deposition erfolgt. Tabelle 11 zeigt einen Vergleich modellierter Luftkonzentrationen und Depositionswerte mit gemessenen Daten des UBA-Luftmessnetzes bzw. Depositionsmessnetzes. Die mit den verschiedenen Modellen abgeschätzten Luftkonzentrationen schwanken stark. Dabei liegen die mit Adept ermittelten Werte deutlich unter den gemessenen UBA-Daten und die Werte nach TGD deutlich darüber. Die mit dem Fugazitätsmodell berechneten Luftkonzentrationen sind mit den gemessenen Daten vergleichbar. Bei der nassen Deposition liegen ebenfalls deutliche Schwankungen zwischen den Modelldaten vor. Die Modelldaten nach Mackay und TGD sind aber mit den gemessenen UBA-Luftdaten vergleichbar, wobei die Depositionswerte nach Mackay im unteren Bereich und die Modelldaten nach TGD im oberen Bereich der UBA-Daten liegen.

Tabelle 11: Vergleich von Modelldaten und gemessenen Daten zu Luftkonzentration und Depositionsmengen.

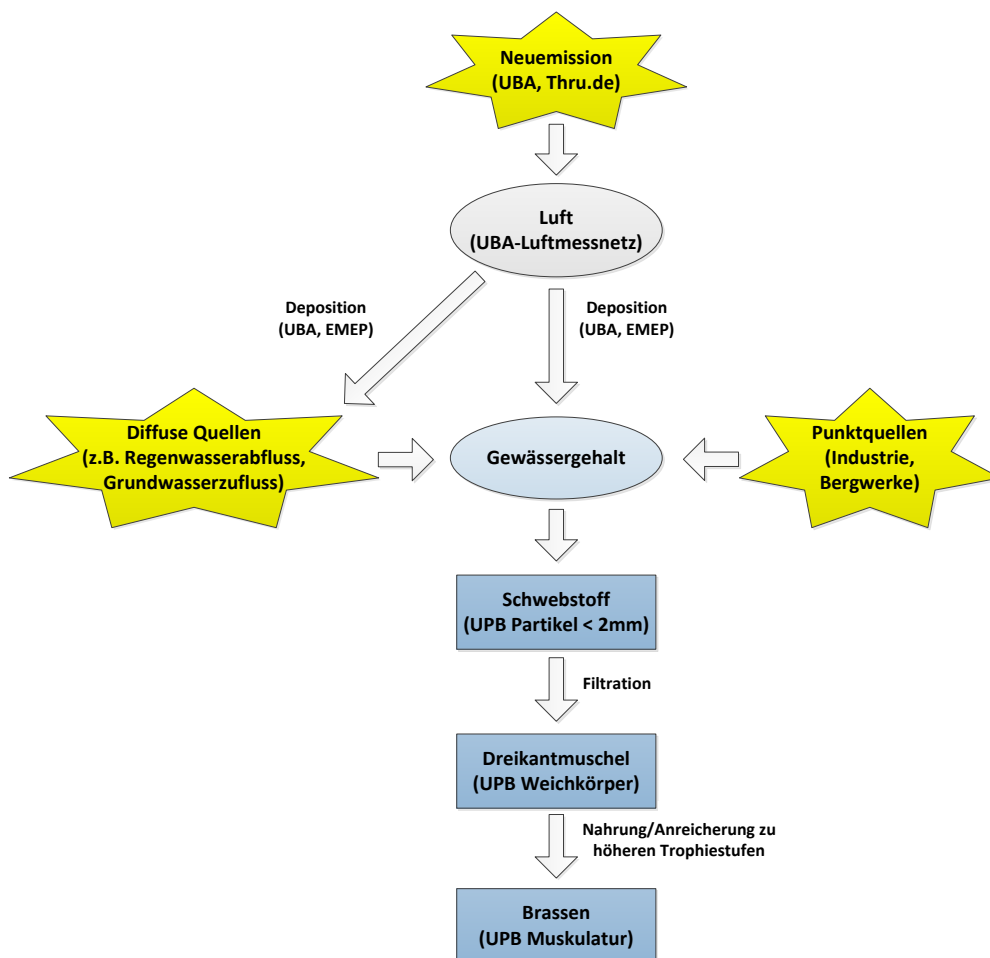
	Luftkonzentration [ng/m ³]	Nasse Deposition [ng/m ² /d]
UBA-Daten	1,5 bis 2	5 bis 40 (3 bis 14 µg/m²/yr)
Mackay Level III	2,45	2
TGD	58	62
Adept (Maximalwerte)	0,18	3300

4 Aquatisches Kompartiment

4.1 Eintragspfade in das limnische Kompartiment

Bei den Eintragspfaden in das limnische Kompartiment (Abbildung 22) kann zwischen diffusen Quellen und Punktquellen unterschieden werden (UBA 2010). Zu den diffusen Quellen zählen die direkte atmosphärische Deposition auf die Wasseroberfläche und indirekte Eintragspfade (nach atmosphärischer Deposition, Klärschlammausbringung, etc.) wie der Oberflächenabfluss von gewässernahen Böden, die Drainage landwirtschaftlich genutzter Flächen, die Regenwasserableitung in städtischen Gebieten, der Eintrag über Grundwasserzufluss sowie die Bodenerosion. Zu den Punktquellen zählen die kommunalen Kläranlagen, industrielle Direkteinleitungen und historische Bergwerke.

Nach dem MONERIS-Modell (semi-empirisches, konzeptionelles Modell zur Durchführung von regionalen bzw. nationalen Studien zur Wasserqualität) sind die Neuemissionen von Hg, die in Oberflächengewässer gelangen, in Deutschland insgesamt rückläufig (Abbildung 23; UBA 2010). Besonders stark ist der Rückgang zwischen den Zeiträumen 1983-1987 (30 t/a) und 1993-1997 (5 t/a). Dies ist vor allem auf den Einfluss industrieller Direkteinleitung zurückzuführen. Im Zeitraum 1983-1987 betrug der Anteil dieses Eintragspfades noch mehr als 20 t/a, im Zeitraum 1993-1997 dagegen nur noch etwa 0,3 t/a (UBA 2010). In den Folgejahren ist nur noch eine geringfügige Reduzierung der Menge zu beobachten, die über diesen Pfad in Gewässer eingetragen wird. Dies wird durch Daten des PRTR bestätigt, nach denen die direkte Verbringung von Hg in Wasser für die Jahre 2007 bis 2012 bei 0,28 bis 0,16 t/a liegt (Tabelle 1).

Abbildung 22: Eintragspfade in das limnische Kompartiment.

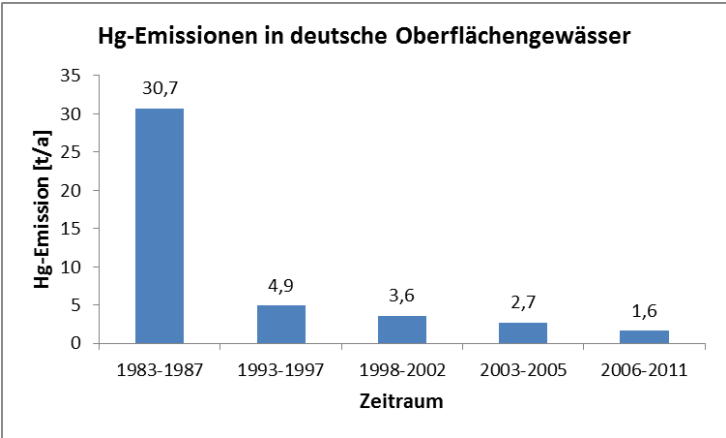
Eine Gewichtung der einzelnen Eintragspfade nach dem MONERIS-Modell für die Jahrgänge 2003-2005 zeigt Abbildung 24. Der Einfluss der Punktquellen wird für den Zeitraum 2003-2005 mit 1,15 t/a, der Einfluss der diffusen Quellen mit 1,57 t/a beziffert. Unter den Punktquellen weisen die kommunalen Kläranlagen mit ca. 1 t/a den größten Anteil auf, der Anteil von industrieller Direkteinleitung ist dagegen deutlich geringer und der Einfluss von historischem Bergbau im Hinblick auf Gesamtdeutschland vernachlässigbar klein. Dieser erhebliche Eintrag über kommunale Kläranlagen ist jedoch fragwürdig. Anhand der UPB-Daten zu Urinkonzentration und Urinvolumen kann der Eintrag durch menschlichen Urin grob abgeschätzt werden. Unter Annahme einer mittleren Urinkonzentration von 352 ng Hg/L und eines mittleren täglichen Urinvolumens von 1,76 L/d ergibt sich ein Eintrag in die Kläranlagen über den Urin von lediglich 18,3 kg Hg/a (Tabelle 12). Unter Annahme, dass ein Eintrag über die Faeces in vergleichbare Höhe erfolgt, würde der Gesamteintrag für menschliche Exkreme in die Kläranlagen bei nur etwa 35 kg Hg/a liegen. Da ein Großteil des eingetragenen Hg zudem im Klärschlamm verbleibt und somit nicht direkt in das Fließgewässer gelangt, ist der Eintrag über menschliche Exkreme vernachlässigbar klein. Auch die Einleitung industrieller Abwässer in Kläranlagen kann den hohen Eintrag in die Fließgewässer nach UBA (2010) nicht erklären. Nach PRTR lagen die industriellen Einträge zwischen 2,3 t/a im Jahr 2007 und 0,4 t/a im Jahr 2012 (Tabelle 1). Unter Annahme, dass 90 % des Hg an den Klärschlamm adsorbieren, würden über diesen Pfad 230 (Jahr 2007) bzw. 40 kg/a (Jahr 2012) in die Fließgewässer eingetragen. Daher ist eine Überschätzung des Eintragspfades Kläranlagen im MONERIS-Modell auch für die früheren Jahrgänge anzunehmen. Nach einer neuen Auswertung der Stoffeintragsmodellierung für die Jahre 2006 bis 2011 liegen die Gesamteinträge

bei etwa 1,6 t/a, wobei 95 % der Einträge aus diffusen Quellen stammen (UBA 2014). Der Anteil der Kläranlagen wird für den Zeitraum 2006 bis 2011 mit weniger als 1 % beziffert und ist damit vernachlässigbar klein. Gleichwohl kann die Verbrennung von Klärschlamm (Emission und Verteilung über die Luft) oder die Ausbringung von Klärschlamm auf Ackerböden indirekt zu einem Eintrag in die Umwelt führen. Es bleibt daher festzuhalten, dass die Einträge aus diffusen Quellen die Einträge aus Punktquellen bei Weitem übersteigen. Lokal können sich Einträge aus Punktquellen dennoch stark auswirken.

Bei den diffusen Quellen weisen Einträge über die Kanalisation urbaner Systeme mit etwa 0,4 t/a in den Jahren 2003 bis 2005 den größten Anteil auf (UBA 2010). Die Einträge über Grundwasserzufluss, Drainagen und Bodenerosion liegen mit jeweils etwa 0,27 bis 0,32 t/a in einem ähnlichen Rahmen. Der Oberflächenabfluss weist einen Eintrag von etwa 0,14 t/a auf. Direkte Einträge über atmosphärische Deposition liegen bei weniger als 0,1 t/a. In der Auswertung für die Jahre 2006 bis 2011 (UBA 2014) liegt der Gesamteintrag über diffuse Quellen mit etwa 1,5 t/a in vergleichbarer Höhe wie 2003 bis 2005 (1,57 t/a), die Gewichtung der einzelnen Quellen verschiebt sich jedoch leicht. Nach UBA (2014) tragen Grundwasser und Drainagen mit jeweils etwa 0,4 t/a zum Eintrag in die Gewässer bei. Es folgen die Bodenerosion (0,27 t/a), Kanalisationssysteme (0,22 t/a) und der Oberflächenabfluss (0,16 t/a). Im Vergleich dazu liegt die atmosphärische Deposition nur bei etwa 0,1 t/a. Es ist aber zu bedenken, dass die atmosphärische Deposition zur Bodenbelastung und somit auch zu den anderen diffusen Eintragspfaden indirekt beiträgt. Die Emission von Hg in die Luft, die anschließende Verteilung über den Luftweg und die Deposition beeinflussen damit entscheidend die Konzentrationen und Belastungen im limnischen Kompartiment.

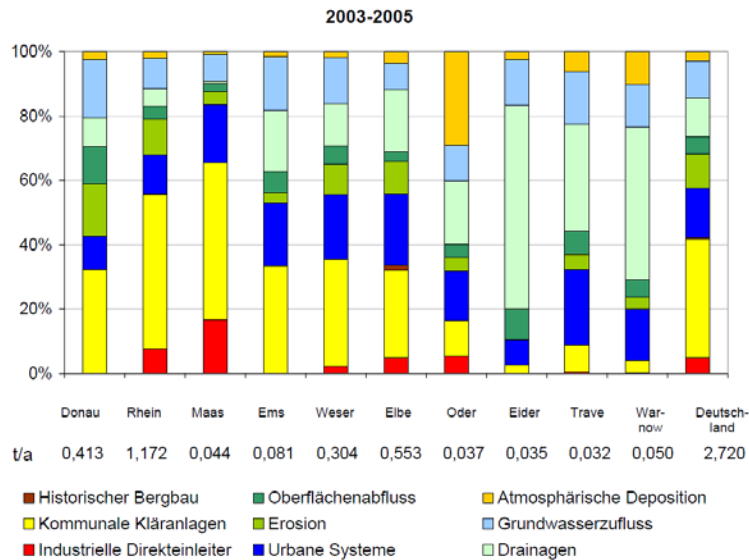
Bei der Verteilung im weiteren Flussverlauf sind die Strömung und die Schwebstoffbindung wichtige Einflussfaktoren. Flussabwärts kann Hg wieder ausgetragen werden und in das marine Kompartiment gelangen. Nach Keller und Claus (2011) liegt der Anteil von im Wasser partikulär gebundenem Hg an verschiedenen Rheinstandorten bei 41 bis 96 %. Schwebstoffe nehmen damit eine zentrale Rolle ein, da sie einen großen Anteil des Gesamt-Hg binden. Die transportierten Mengen an Schwebstoff in Flusssystemen sind erheblich. Für die Elbe werden jährliche Schwebstofffrachten zwischen etwa 280.000 t im Bereich Dresden und 625.000 t im Bereich Hitzacker berichtet (Flussgebietsgemeinschaft Elbe 2013). Somit wird ein erheblicher Anteil des Hg auf diesem Weg auch in das marine Kompartiment abgeführt. Nach Ablagerung in das Sediment kann partikulär an Schwebstoffe gebundenes Hg zudem als Depot für spätere Freisetzungen fungieren. In der obersten Schicht der Sedimente erfolgt auch der Hauptteil der mikrobiellen Bildung von Monomethylquecksilber aus anorganischem Hg^{2+} durch sulfat-reduzierende Bakterien (Merian et al. 2004). Das gebildete Monomethylquecksilber kann dann direkt oder nach Sorption an organisches Material von Organismen aufgenommen werden und sich in der Nahrungskette anreichern. Damit stellt das Sediment bei einer Remobilisierung z.B. durch Hochwasser wiederum einen diffusen Eintragspfad in das Fließgewässer dar.

Abbildung 23: Hg-Emissionen in deutsche Oberflächengewässer nach dem MONERIS-Modell.



Quelle: Jahreswerte übernommen von UBA (2010 und 2014)

Abbildung 24: Relativer Anteil der Hg-Emissionen über verschiedene Eintragspfade in die Flussgebietseinheiten Deutschlands nach dem MONERIS Modell



Quelle: UBA (2010)

Tabelle 12: Abschätzung des jährlichen Eintrages in Kläranlagen durch menschlichen Urin anhand von UPB-Daten.

	Zur Berechnung herangezogene Werte
Mittlere Konzentration im Urin	352 ng/L
Mittleres tägliches Urinvolumen pro Person	1,76 L/d
Mittleres jährliches Urinvolumen pro Person	642 L/a
Anzahl Einwohner Deutschland	81 Mio.
Jährlicher Eintrag in Kläranlage über Urin	18,3 kg/a

4.2 Eintragspfade in das marine Kompartiment

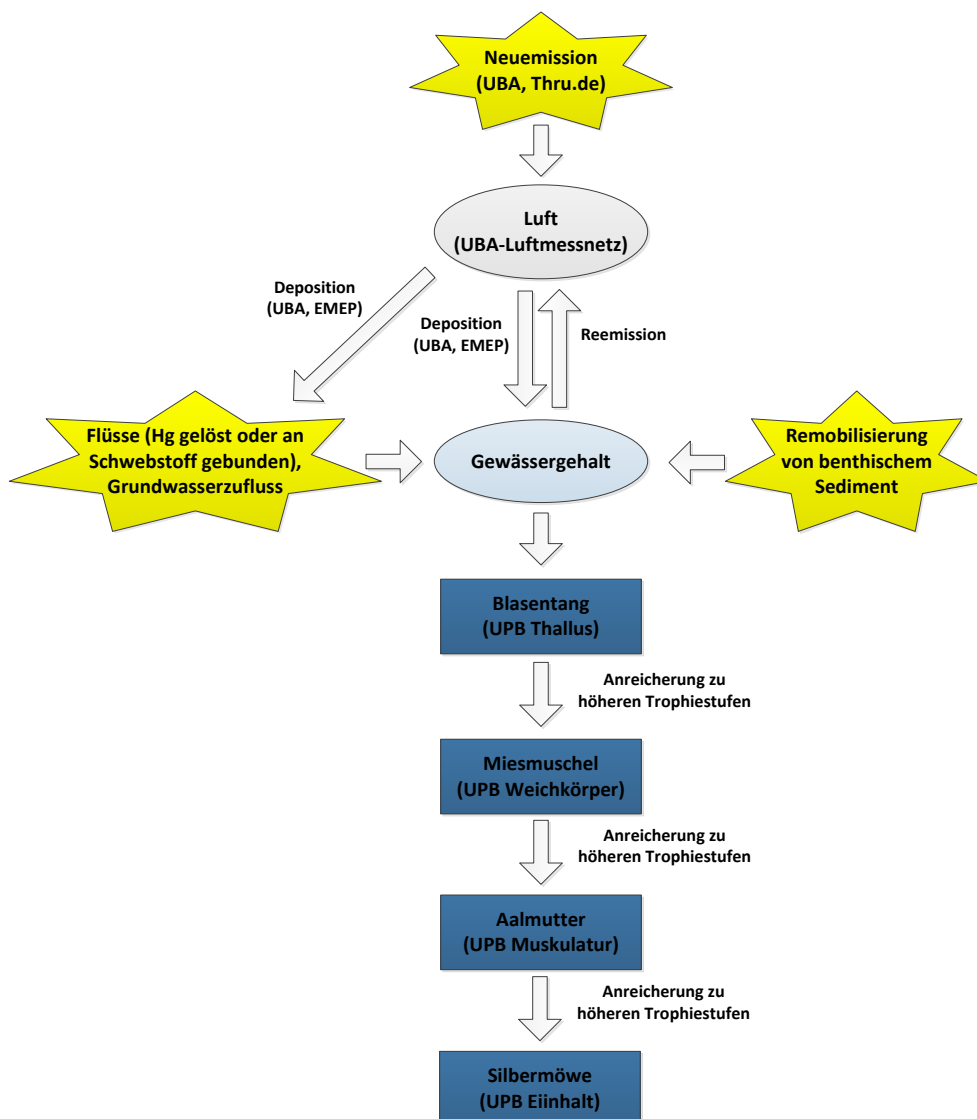
Die Meere nehmen mit einer Oberfläche von 360 Mio. km² etwa 71 % der Erdoberfläche ein. Daher haben sie ein großes Potential für die Aufnahme von Quecksilber aus atmosphärischer Deposition. Diese stellt nach einem Review von Mason et al. (2012) weltweit auch den Haupteintragspfad für anorganisches Hg in das marine Kompartiment dar, wobei der jährliche Eintrag auf etwa 3700 t geschätzt wird. Einen weiteren Haupteintragspfad in das marine Kompartiment stellen gelöstes und an Schwebstoff gebundenes Hg aus Flüssen dar. Der weltweite Eintrag wird auf mehr als 2800 t/a geschätzt. Allerdings erreicht mit etwa 380 t/a nur ein geringer Anteil des Hg aus diesem Eintragspfad die offene See. Flüsse stellen daher vor allem für küstennahe Regionen einen wichtigen Eintragspfad dar. Weitere Eintragsquellen stellen Grundwasserzufluss und Hg-Einträge aus dem benthischen Sediment dar (100 bis 800 t/a). Ferner können nach Mason et al. (2012) hydrothermale Quellen in geringem Maß zur Belastung beitragen.

Da die verschiedenen UPB-Probenarten des marinen Kompartiments in küstennahen Gebieten der Nord- und Ostsee erfasst werden, ist im Vergleich zur offenen See von einer anderen Gewichtung der einzelnen Eintragspfade auszugehen. So sollten Hg-Einträge über Flüsse im Vergleich zur atmosphärischen Deposition an Bedeutung gewinnen. In die Deutsche Bucht werden dabei die größten Mengen an Süßwasser und Schwebstoffen über die Elbe eingetragen. Auch Weser und Ems führen hier zu Einträgen, allerdings in geringerem Maß. Vor allem für die UPB-Proben des Probenahmegebietes Nordsee (Ost) ist eine direkte Nähe zur Elbmündung gegeben. Im Probenahmegebiet Nordsee (West) ist von einem verstärkten Einfluss der Weser auszugehen. Ein großer Einfluss der Oder auf die UPB-Probenarten der Ostsee ist aufgrund der Entfernung zur Mündung eher unwahrscheinlich. Zudem ist im Vergleich zur Elbe von deutlich geringeren Frachten in der Oder auszugehen.

Weiterhin könnten in küstennahen Regionen zusätzliche Eintragspfade relevant werden, die auf globaler Basis keine Relevanz darstellen. So zählt die südliche Nordsee zu den dichtest befahrenen Schifffahrtsregionen der Welt. Dieses geht beispielsweise mit einem regelmäßigen Ausbaggern der Fahrrinne der Elbe einher. Die Verklappung des abgetragenen Sedimentes kann dann zu Einträgen in die Nordsee führen.

Weiterhin bestehen grundlegende Unterschiede zwischen Nord- und Ostsee bezüglich der Verbindung zur offenen See. Für das Randmeer Nordsee besteht vor allem im nördlichen Bereich eine direkte Verbindung zum nordöstlichen Atlantik. Bei dem Binnenmeer Ostsee besteht dagegen nur über Meerengen und die Nordsee eine Verbindung zum Atlantik. Globale Strömungen könnten sich daher in der Nordsee stärker als in der Ostsee auswirken. Die Ostsee gilt weiterhin als Verdünnungsbecken, da die Salinität geringer ist als die von Nordsee oder Atlantik. Unterschiedliche Salzgehalte des Wassers können die Löslichkeit und Speziation von gelöstem Hg (Merian et al. 2004) und damit auch die potentielle Aufnahme durch aquatische Organismen beeinflussen. Weiterhin unterliegen die küstennahen Regionen der Nordsee im Gegensatz zur Ostsee einem starken Einfluss der Gezeiten.

Neben ihrer Funktion als Senke bilden die Ozeane aber auch eine große (Re-)Emissionsquelle von elementarem Hg für die Atmosphäre. Nach Mason et al. (2012) liegt der Austrag von den Ozeanen in die Atmosphäre zwischen etwa 2000 und 3000 t/a. Pirrone et al. (2010) beziffern den Anteil der Ozeane an der Hg-Emission von natürlichen Quellen in die Atmosphäre auf mehr als 50 % (2682 t/a).

Abbildung 25: Eintragspfade in das marine Kompartiment.

4.3 Hg-Wassergehalte

Da Hg-Kationen stark an mineralische oder organische Partikel binden können, ist die Konzentration an frei gelöstem Hg in Wasser nur gering und auch analytisch nur schwer zu erfassen. „Gelöst“ wird in der Wasseranalytik operational definiert: im Allgemeinen wird darunter die Fraktion verstanden, die nach einer Filtration durch eine 0,45 µm-Membran noch im Wasser nachgewiesen wird. Hiervon ist zwar auch noch ein Teil an kleinere Partikel (Kolloide) gebunden, doch wird dies nicht weiter differenziert (auch weil die dazu erforderlichen analytischen Verfahren in der Routineanalytik nicht verfügbar sind). Da die Konzentrationen sehr gering sind, steigt auch bei filtrierten Proben die Gefahr der Kontamination während der Probenvorbereitung vor allem, wenn die Filtration wie empfohlen direkt nach der Probenahme erfolgt.

Der Salzgehalt des Wassers hat deutlichen Einfluss auf die Löslichkeit und Speziation von gelöstem Hg (Merian et al. 2004) und damit auch auf die potentielle Aufnahme durch aquatische Organismen. Im Meerwasser liegt Quecksilber hauptsächlich als HgCl_4^{2-} und HgCl_3^- vor, während Methylquecksilber hauptsächlich als Chlorid (also neutral, leichtere Aufnahme in Organismen im Vergleich zur kationischen Form) vorkommt. Die Konzentrationen im Meerwasser liegen bei etwa $< 0,2 - 1 \text{ ng/L}$ (Merian et al. 2004).

Die chemische Form von Quecksilber im Süßwasser hängt von den lokalen Redox- und pH-Bedingungen und den Konzentrationen an anorganischen und organischen Komplexbildnern ab. Gelöst kommen Hg(0), Hg(II)-Komplexe mit verschiedenen organischen und anorganischen Liganden und organische Hg-Verbindungen wie Methylquecksilber vor. Die mittleren Konzentrationen von Quecksilberverbindungen im Süßwasser (bis 20 ng/L) sind im Allgemeinen höher als im Meerwasser (Merian et al. 2004).

Generell ist die Konzentration von gelöstem Quecksilber in Wasser niedrig. In Deutschland wurden in der Vergangenheit im Binnengewässermonitoring Quecksilbergehalte deshalb vorwiegend nur in Schwebstoffen bestimmt (dies gilt auch für andere Metalle). Erst in den letzten Jahren werden auch gelöste Metallgehalte in Oberflächengewässern mit ausreichend niedrigen Bestimmungsgrenzen gemessen, um die Vorgaben der Wasserrahmenrichtlinie umzusetzen (Richtlinie zu Umweltqualitätsnormen 2013/39/EU; EU 2013; siehe auch Tabelle 3).

Für die Waterbase-Datenbank der Europäischen Umweltagentur

A; www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/waterbase-rivers-6) wurden zwar aus Deutschland für den Zeitraum 1999 - 2012 ca. 1500 Konzentrationswerte für Quecksilber geliefert (Jahresmittelwerte für Übersichtsmessstellen der Bundesländer; sowohl gelöste Hg- als auch Gesamt-Hg-Konzentrationen). Die Hg-Konzentrationen lagen dabei aber häufig unter den Bestimmungsgrenzen (in diesen Fällen wird die Hälfte des Konzentrationswerts der Bestimmungsgrenze in den Jahresmittelwert eingerechnet). Ca. 75 % der Jahresmittelwerte lagen unter den Bestimmungsgrenzen. Der Median der der EEA berichteten Jahresmittelwerte aus Deutschland liegt bei 25 ng/L (90. Perzentil 100 ng/L; Median der Bestimmungsgrenzen 10 ng/L).

Auch Untersuchungen der Bundesanstalt für Gewässerkunde an Rheinwasser belegen, dass die gelösten Hg-Konzentrationen niedrig sind (Keller und Claus 2011). Für die Hg-Gesamtkonzentration in Rheinwasser (partikulär gebunden und gelöste Hg-Fraktion, 2-wöchentliche Messungen) wird für den Zeitraum 2009 – 2010 für die Messstelle Koblenz ein Bereich von < 2 bis 15 ng/L angegeben (Median 3 ng/L Hg). Die Konzentration von gelöstem Hg lag bei < 2 bis 5 ng/L (Median < 2 ng/L Hg). Der Anteil des gelösten Hg am gesamten Hg lag im Bereich von 4 bis 59 % (Median 25 %). Untersuchungen zur Speziation wurden nicht durchgeführt (d.h. der Anteil von Methylquecksilber am Gesamt-Hg ist unklar).

Was bedeuten diese Befunde im Hinblick auf die Aufnahme von Quecksilber in Organismen? Es ist schwer abschätzbar, welcher Anteil von Quecksilber in aquatische Organismen über welchen Pfad aufgenommen wird. Organismen, die über Kiemen atmen, setzen dabei ein hohes Wasservolumen durch. Dabei könnte es, auch wenn der Gehalt an Quecksilber im Wasser niedrig ist, zur Aufnahme und Anreicherung von Quecksilber kommen (Biokonzentration). Auf der anderen Seite sind die Quecksilberrückstände, die in Schwebstoffen enthalten sind, nicht unbedingt bioverfügbar (teilweise mineralisch gebunden). Nach EC (2005) gibt es erhebliche Unsicherheiten im Hinblick auf die Biokonzentration (und Biomagnifikation) von Quecksilber in aquatischen Organismen. Die in Laborstudien für anorganisches und organisches Quecksilber bestimmten Biokonzentrationsfaktoren (BCF) sind sehr variabel. Aus Freilanduntersuchungen liegen Daten zu Bioakkumulationsfaktoren (BAF) vor. Die BAF-Werte umspannen allerdings auch ca. vier Größenordnungen. Diese Unsicherheit war auch ein Grund dafür, dass sich die für Quecksilber abgeleitete Umweltqualitätsnorm auf Biota bezieht (Fische, EU 2013): es konnte keine Hg-Wasserkonzentration abgeleitet werden, bei der sichergestellt ist, dass es nicht zu einer Hg-Anreicherung in Organismen über den Schwellenwert hinaus kommt, der zu einer Sekundärvergiftung von Räuberorganismen führen kann.

Welcher Hg-Anteil aus Schwebstoffen, die Muscheln oder Fische mit der Nahrung aufnehmen, tatsächlich freigesetzt werden kann und dann bioverfügbar ist, ist nicht klar. Routinemäßig wird Quecksilber in Schwebstoffen im heißen Mineralsäure-Extrakt bestimmt (Pseudo-

Gesamtgehalte). Eine vollständige Bioverfügbarkeit dieses mineralisch gebundenen Hg in aquatischen Organismen wie Muscheln ist nicht zu erwarten. Bei Fischen könnte eine teilweise Mobilisierung im Fischmagen und eine anschließende Resorption erfolgen, da hier auch ein saures Milieu herrscht. Bei höheren Organismen spielt aber vermutlich die Aufnahme über Nahrungsorganismen, die bereits Methylquecksilber angereichert haben, eine größere Rolle. Durch die Biomagnifikation insbesondere von Methylquecksilber im Nahrungsnetz kommt es zu einer deutlichen Hg-Anreicherung bei Organismen höherer Trophiestufen.

4.4 Quecksilber in Probenarten des limnischen Kompartiments

4.4.1 Darstellung nach Probenart

Die untersuchten Probenarten im limnischen Kompartiment umfassen Schwebstoff, den Weichkörper von Dreikantmuscheln und die Muskulatur von Brassen. Aufgrund der Vielzahl an Probenahmestandorten wurden die Einzelstandorte für die Darstellung nach Probenart und Gewässer sortiert. Dies beinhaltet für jede Probenart eine Abbildung für die Elbe inklusive der Nebenflüsse Saale und Mulde, eine Abbildung für die Donau sowie eine Abbildung für den Rhein und die Saar, welche über die Mosel in den Rhein abfließt. Die Einzelstandorte sind dabei flussabwärts sortiert. In Elbe und Rhein liegen Daten zu Schwebstoff erst ab dem Zeitraum 2003 bis 2006 vor. In der Donau liegen Daten für Schwebstoff ab dem Zeitraum 2007 bis 2010 und für Dreikantmuschel und Brassen ab dem Zeitraum 2003 bis 2006 vor.

Die Hg-Gehalte in Schwebstoff unterscheiden sich an den einzelnen Elbestandorten (Abbildung 26). Insgesamt schwanken die Gehalte zwischen 500 und 2500 ng/g Trockengewicht (TG). Relativ niedrige Gehalte treten dabei besonders in Zehren, aber auch in Prossen nahe der tschechischen Grenze auf. Im weiteren Flussverlauf treten besonders in Barby oberhalb der Saalemündung und in Cumlosen höhere Gehalte auf. Das Belastungsniveau im Nebenfluss Saale ist zudem höher als am Standort Barby. Das Belastungsniveau der Mulde ist dagegen geringer. In Blankenese nahe der Elbmündung treten wiederum geringere Gehalte auf, die mit denen in Prossen vergleichbar sind. Mit Ausnahme des Standortes Blankenese ist der Trend an allen Elbestandorten wie auch in der Saale rückläufig. Besonders stark ist der Rückgang am Standort Barby und in der Saale, welche gleichzeitig auch die Standorte mit der höchsten Belastung darstellen. In Blankenese ist dagegen wie auch in der Mulde eine Zunahme des Hg-Gehaltes zu beobachten.

Auch im Rhein unterscheidet sich das Belastungsniveau an den einzelnen Standorten (Abbildung 27). Insgesamt schwanken die Gehalte zwischen 100 und 500 ng/g TG und liegen damit deutlich unter den Gehalten in der Elbe. Die niedrigsten Gehalte treten dabei in Weil im Dreiländereck auf. Im weiteren Flussverlauf nimmt die Hg-Belastung zu, wobei die Werte in Iffezheim und Koblenz vergleichbar sind. Das höchste Belastungsniveau tritt in Bimmen am Niederrhein nahe der niederländischen Grenze auf. Im Unterschied zur Elbe ist das Belastungsniveau an den Standorten des Rheins über den Untersuchungszeitraum weitgehend konstant. Nur in Bimmen ist eine merkliche Abnahme des Hg-Gehaltes zwischen den Zeiträumen 2003-2006 und 2007-2010 vorhanden. In den Saarstandorten Güdingen und Rehlingen treten ähnliche Belastungsniveaus wie in Iffezheim oder Koblenz auf. Allerdings ist der Trend hier deutlich rückläufig. Besonders stark ist die Abnahme dabei zwischen 2003-2006 und 2007-2010 am Standort Güdingen flussaufwärts von Saarbrücken. In Rehlingen flussabwärts von Saarbrücken und Saarlouis ist die Abnahme dagegen weniger stark ausgeprägt.

Die Hg-Gehalte in Schwebstoff an den drei Standorten der Donau liegen zwischen etwa 125 und 200 ng/g TG (Abbildung 28). Die Belastung ist damit auch hier geringer als an den Elbestandorten. Die höchsten Werte treten in Kelheim auf, das Belastungsniveau in Ulm und Jochenstein ist vergleichbar. Der Trend ist an allen Standorten abnehmend. Allerdings haben die Werte nur eine mäßige Aussagekraft, da Daten nur für zwei Zeiträume vorliegen.

Abbildung 26: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Schwebstoff an Standorten der Elbe.

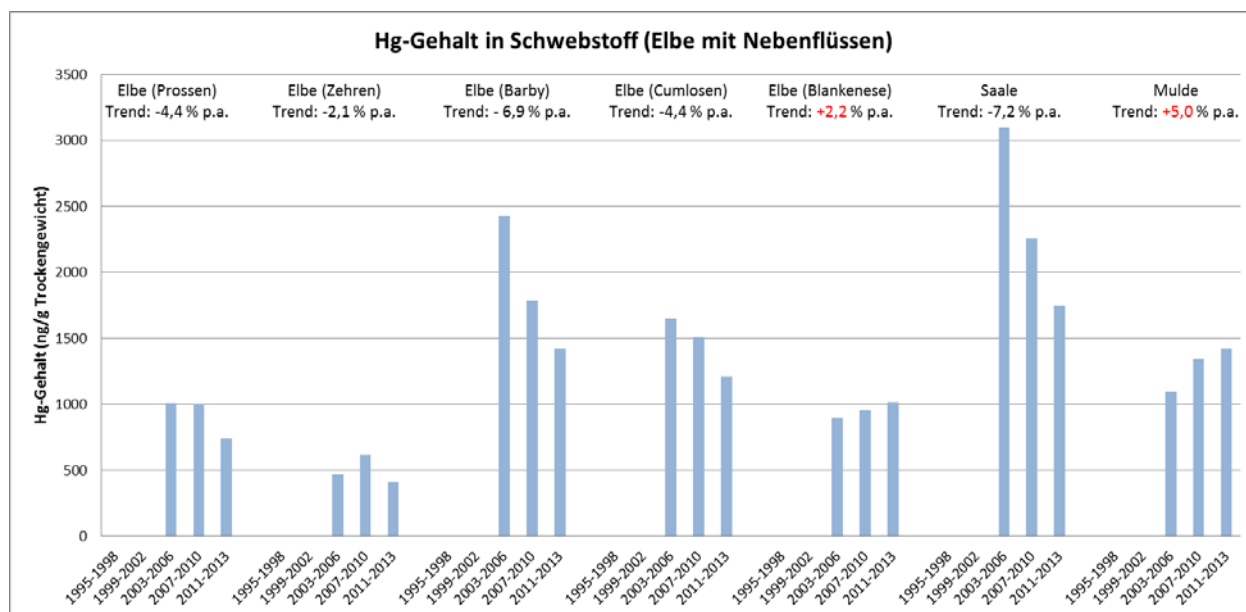


Abbildung 27: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Schwebstoff an Rhein und Saar.

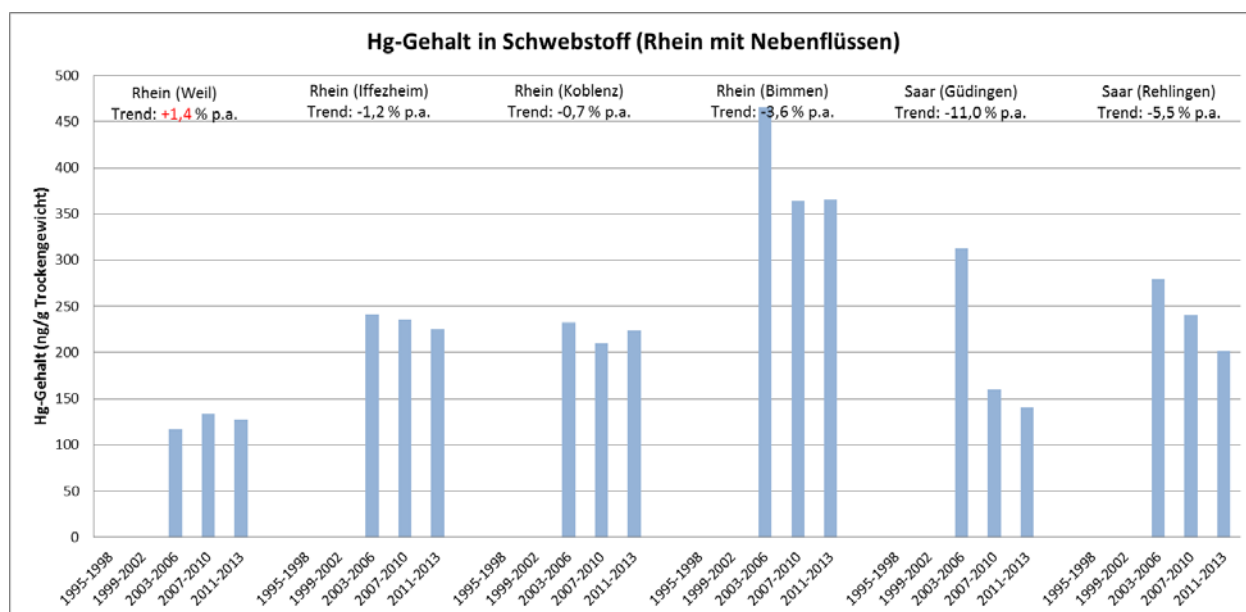
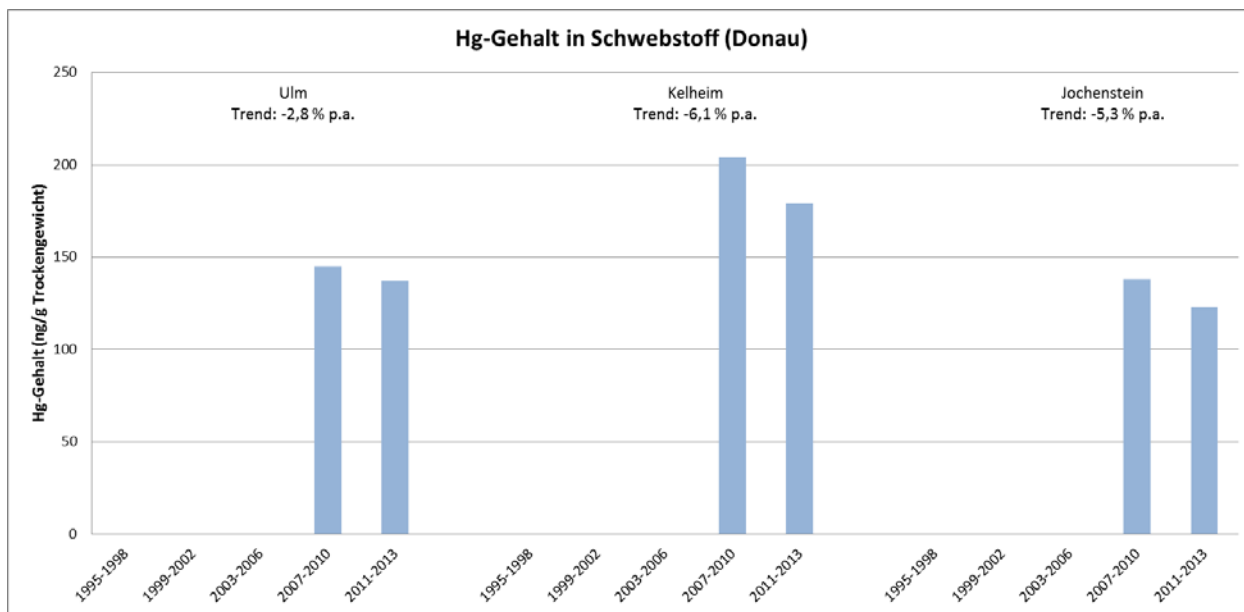


Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Schwebstoff an Standorten der Donau.

Dreikantmuscheln werden in Saale und Mulde nicht beprobt. Ferner liegen an den Rheinstandorten Weil und Iffezheim Hg-Gehalte nur aus wenigen Jahrgängen vor. Auf eine Darstellung dieser Standorte wurde daher verzichtet.

In der Elbe schwankt das Belastungsniveau der Dreikantmuscheln insgesamt zwischen etwa 100 und 250 ng/g TG (Abbildung 29). Die Schwankungsbreite dieser Probenart ist damit etwas geringer als beim Schwebstoff. Die höchsten Werte treten an den Standorten Barby und Blankenese auf. Der Trend ist an allen Standorten abnehmend, wobei die Abnahme am Standort Barby am deutlichsten ausgeprägt ist. In Blankenese ist der Trendverlauf dagegen weitgehend konstant.

An den Rheinstandorten Koblenz und Bimmen liegen die Hg-Gehalte in Dreikantmuscheln etwa zwischen 70 und 160 ng/g TG (Abbildung 30). Wie beim Schwebstoff ist das Belastungsniveau im Rhein somit geringer als in der Elbe. Der Unterschied zwischen den beiden Flüssen ist in der Dreikantmuschel aber weniger stark ausgeprägt. Wie beim Schwebstoff ist auch das Belastungsniveau der Dreikantmuscheln in Bimmen höher als am Standort Koblenz. Das Belastungsniveau an den Saarstandorten Güdingen und Rehlingen ist mit 40 bis 100 ng/g TG etwas niedriger als im Rhein. Insgesamt unterscheidet sich das Belastungsniveau zwischen den beiden Saarstandorten nur wenig. Die Trendverläufe an den Standorten von Rhein und Saar sind schwankend und zeigen keine eindeutige Tendenz. Über den Gesamtzeitraum in Bimmen und Güdingen leicht zunehmend, in Koblenz und Rehlingen leicht abnehmend.

Das Belastungsniveau der Dreikantmuscheln an den Donaustandorten liegt etwa zwischen 50 und 120 ng/g TG (Abbildung 31) und damit in einem ähnlichen Rahmen wie das Belastungsniveau in Rhein und Saar. Die Hg-Gehalte nehmen dabei im Flussverlauf von Ulm über Kelheim nach Jochenstein zu. Bei Schwebstoff ist dagegen das Belastungsniveau in Kelheim am höchsten. Bei den Trends zeigt sich in allen Donaustandorten eine leichte Zunahme der Hg-Gehalte in Dreikantmuscheln über die Zeit.

Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Dreikantmuschel an Standorten der Elbe.

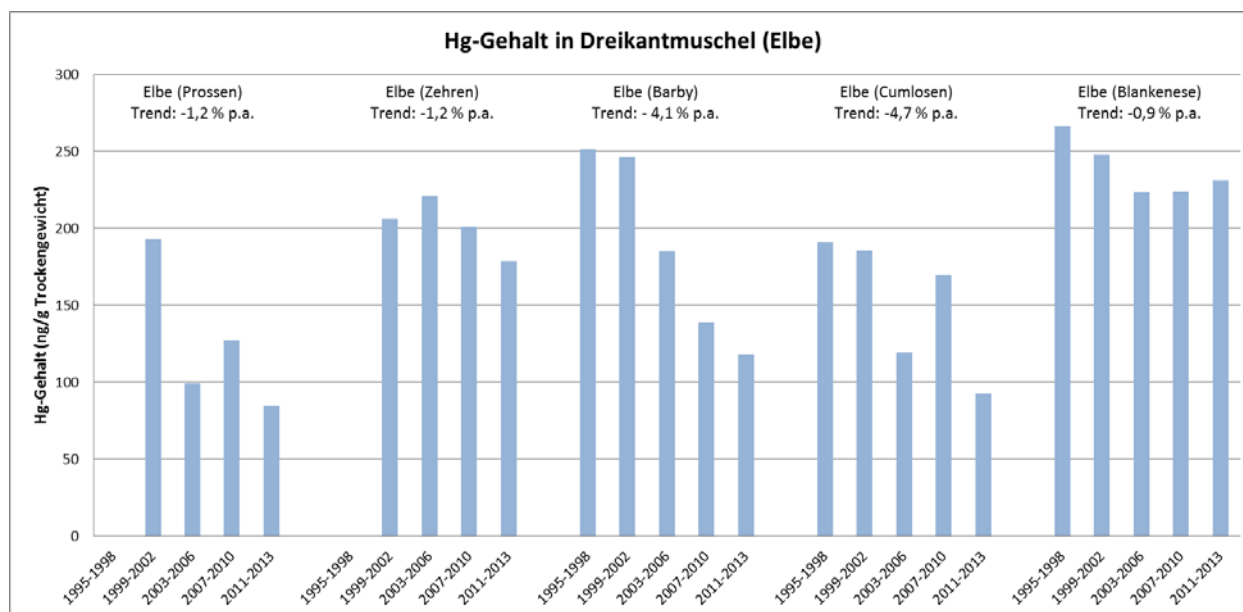


Abbildung 30: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Dreikantmuschel an Rhein und Saar.

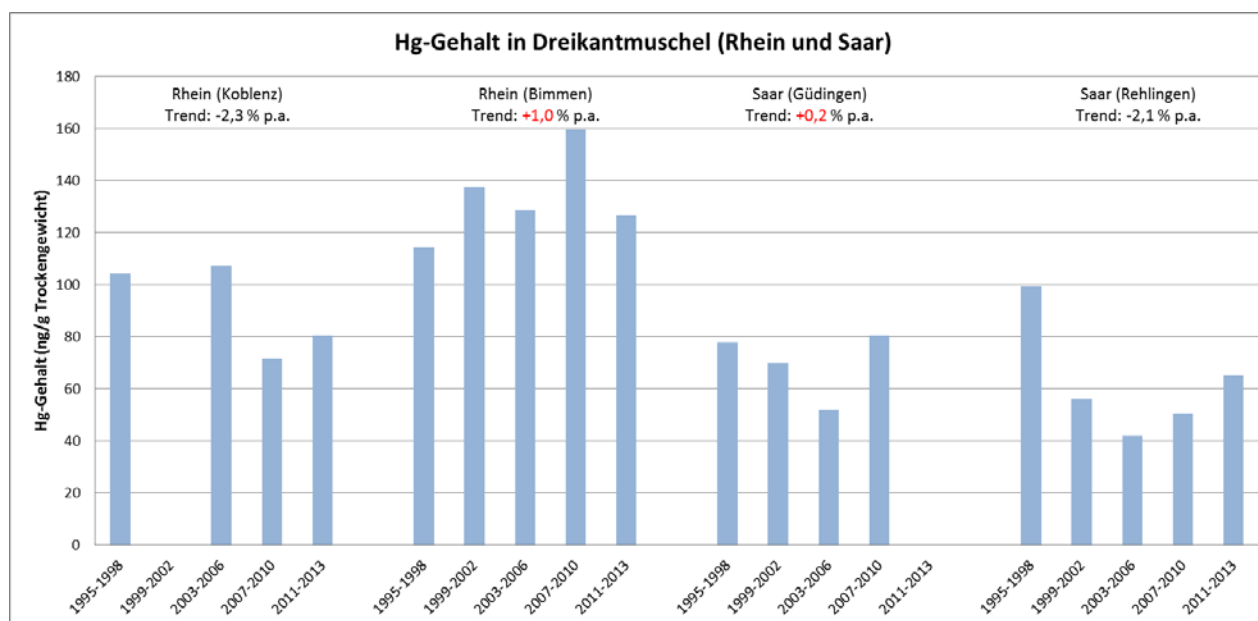
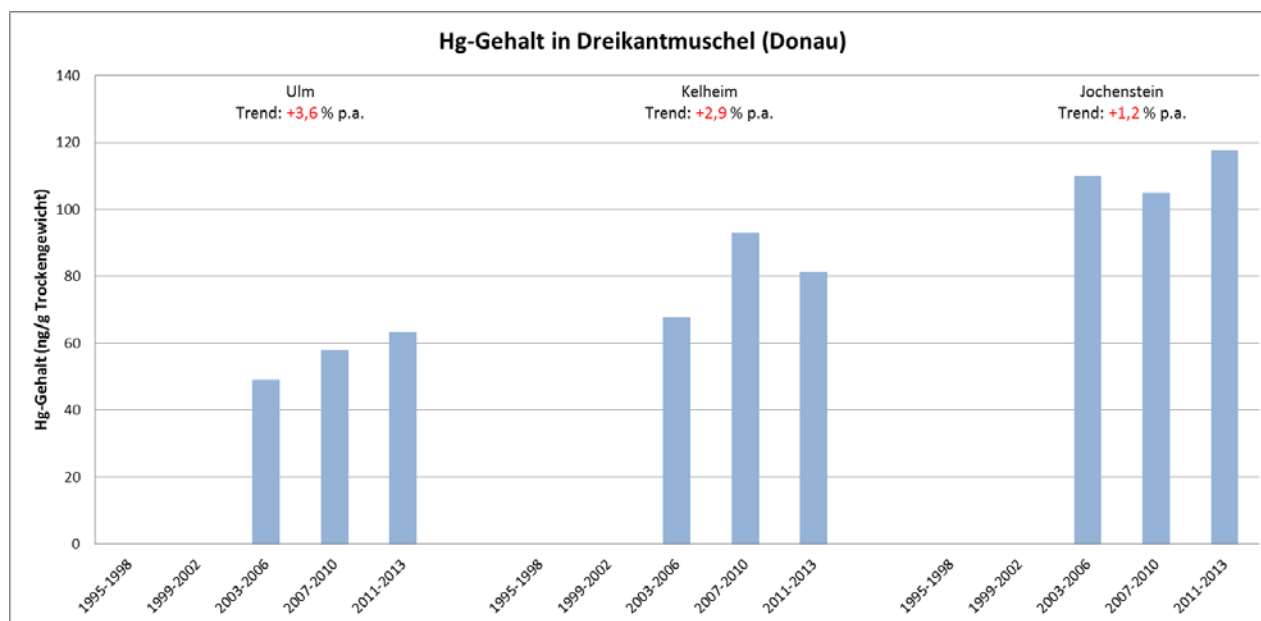


Abbildung 31: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Dreikantmuschel an Standorten der Donau.

Die Hg-Gehalte in Brassen liegen an den einzelnen Elbestandorten zwischen 500 und 3000 ng/g TG, wobei der Großteil der Werte zwischen 1000 und 2000 ng/g TG liegt (Abbildung 32). Die Höchstwerte treten an den Standorten Barby und Cumlosen auf, die niedrigsten Werte liegen in Blankenese vor. An allen Elbestandorten liegt ein abnehmender Trend in vergleichbarem Maß vor. In Prossen, Zehren und Blankenese verläuft die Abnahme dabei stufenweise von einem betrachteten Zeitraum zum nächsten. In Barby und Cumlosen ist dagegen zunächst ein sehr starker Rückgang der Hg-Gehalte nach 1995-1998 und in der Folgezeit ein eher konstanter Verlauf zu beobachten. Ähnlich verhalten sich sowohl Niveau als auch Trend auch in der Mulde.

In der Saale zeigt sich dagegen ein anderes Bild. Das Niveau ist hier im Zeitraum 1995-1998 am niedrigsten und es tritt insgesamt ein zunehmender Trend auf. Zwischen 1999-2002 und 2011-2013 sind die Hg-Gehalte aber weitgehend konstant und liegen auf vergleichbarem Niveau mit den Elbestandorten. Der Anstieg der Hg-Konzentration könnte allerdings auch auf geänderte Fischgrößen und -altersklassen zurückzuführen sein (Lepom et al. 2012, Fliedner et al. 2014).

An den Rheinstandorten liegen die Hg-Gehalte in einem Bereich zwischen 400 und 1400 ng/g TG (Abbildung 33). Die Standorte Weil und Koblenz sind dabei weniger stark belastet als die Standorte Iffezheim und Bimmen. Das Belastungsniveau ist insgesamt wie in den Probenarten Schwebstoff und Dreikantmuschel im Rhein niedriger als in der Elbe. Der Unterschied zwischen den Flüssen ist aber nicht so stark ausgeprägt wie beim Schwebstoff. Im Unterschied zur Elbe ist im Rhein der Trendverlauf eher konstant bzw. nur leicht abnehmend. Nur am Standort Bimmen fällt für den Zeitraum 1995-1998 eine relativ hohe Hg-Belastung auf. Wegen dem abnehmenden Trend in der Elbe und dem eher konstanten Verlauf im Rhein sind Unterschiede zwischen den beiden Flüssen in den späteren Jahrgängen nur noch schwach ausgeprägt. An den Saarstandorten Gündingen und Rehlingen liegt das Belastungsniveau zwischen 400 und 600 ng/g TG und damit niedriger als im Rhein. Die Werte im flussabwärts gelegenen Rehlingen sind dabei etwas höher als in Gündingen. Auch hier ist der Trendverlauf weitgehend konstant und es treten kaum Unterschiede in den Hg-Gehalten zwischen 1995 und 2013 auf.

An den Donaustandorten schwankt die Belastung ebenfalls zwischen 400 und 1400 ng/g TG (Abbildung 34) und ist damit mit der Belastung an den Rheinstandorten vergleichbar. Wie in

der Dreikantmuschel zeigt sich auch hier eine Zunahme der Belastungshöhe im Flussverlauf, wobei die höchsten Hg-Gehalte in Jochenstein erhoben wurden. Bezüglich Trends unterscheiden sich die einzelnen Donaustandorte. In Ulm ist der Hg-Gehalt über die Zeit weitgehend konstant. In Kelheim ist dagegen eine deutliche Zunahme zwischen 2003-2006 und 2011-2013 feststellbar, während in Jochenstein ein abnehmender Trend auftritt.

Im Kontext der WRRL kann eine Bewertung der Hg-Gehalte in Fischen über eine Umweltqualitätsnorm (UQN) für Biota-erfolgen (UQN-Richtlinie 2013/39/EU; EU 2013). Diese UQN wurde abgeleitet, um eine Bewertung der potenziellen Gefährdung von Rauborganismen durch Hg-belastete Beutetiere zu ermöglichen (Sekundärvergiftung). Die UQN bezieht sich auf Frischgewicht und liegt bei 20 µg/kg. Der Umrechnungsfaktor Trockengewicht/Frischgewicht für Brassenmuskulatur liegt bei ca. 0,2. Es zeigt sich, dass nahezu alle Hg-Gehalte von Brassen teilweise weit über der UQN liegen. Nur am Belauer See wird die UQN in Brassen in einzelnen Jahren unterschritten.

Die Überschreitung der Biota-UQN wird auch in Flüssen anderer EU-Staaten beobachtet. Auch Jürgens et al. (2013) berichten von Überschreitungen der Biota-UQN für Hg in Flüssen in England. Nguetseng et al. (2015) fanden auch in Brassen aus Frankreich (Rhône), Schweden (Göta älv), Großbritannien (Tees, Mersey) und Niederlande (Scheldt) im Zeitraum 2007 – 2013 konstant Hg-Gehalte oberhalb der UQN.

Das Ausmaß der gefundenen Überschreitung der UQN ist zum Teil aber auch abhängig von der Fischart, die untersucht wird. Fische mit niedrigerer trophischer Position weisen im Allgemeinen geringere Hg-Gehalte auf (Biomagnifikation, Kapitel 4.2). Außerdem spielt das Fischalter eine Rolle (jüngere Fische haben niedrigere Hg-Gehalte). Um die Monitoringdaten unterschiedlicher Quellen vergleichbar zu machen, wurde im WRRL-Kontext ein Leitfaden mit Hinweisen zur Datentransformation entwickelt (EC 2014).

Abbildung 32: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Brassen an Standorten der Elbe.

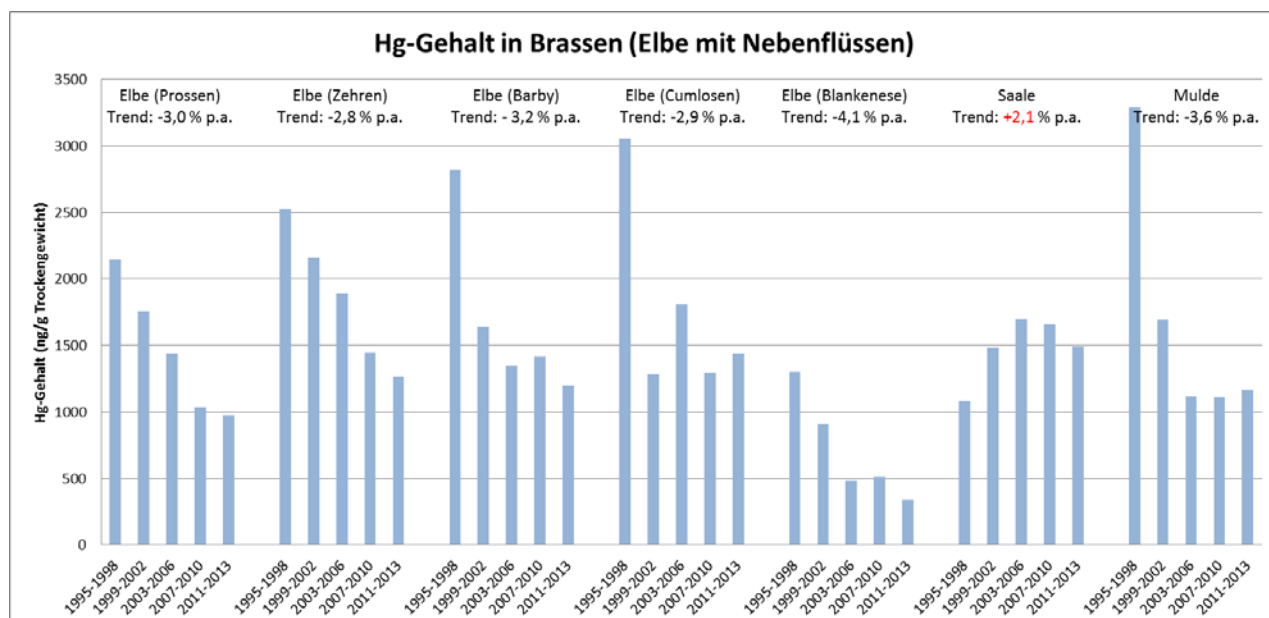
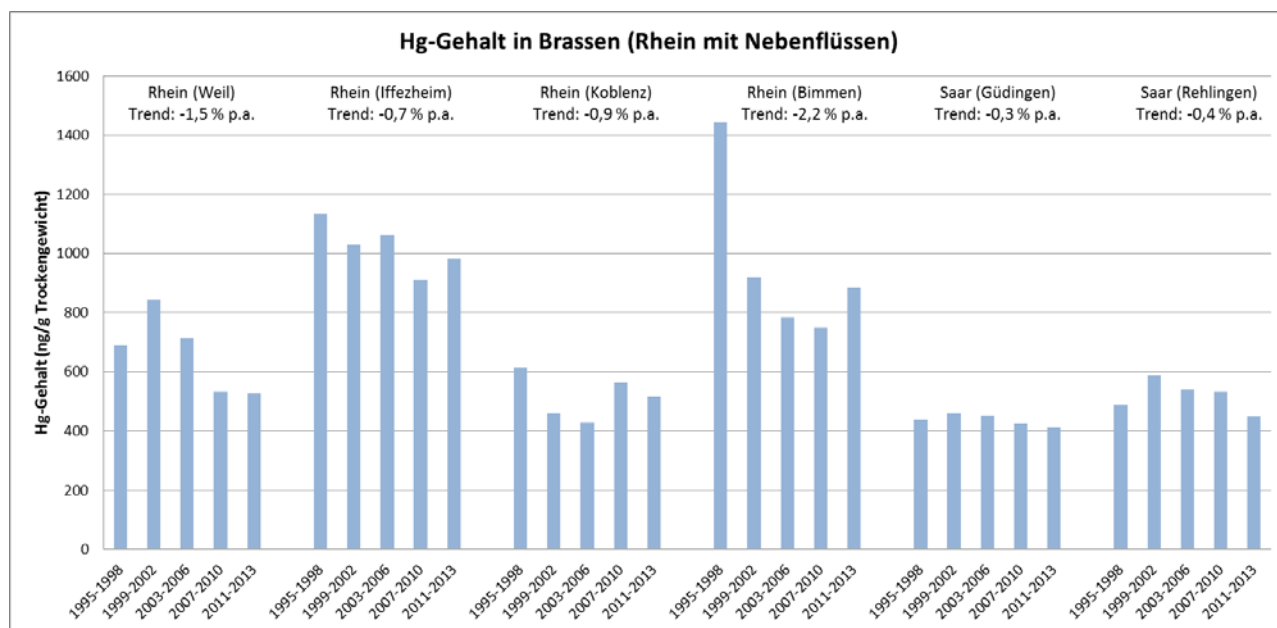
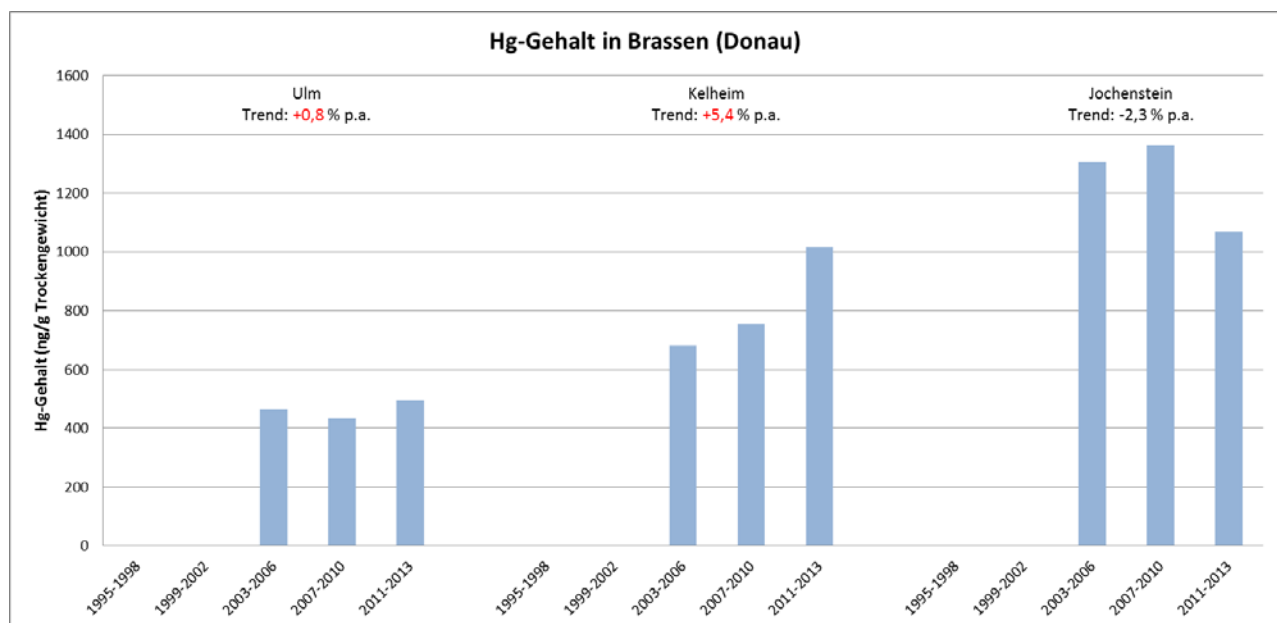


Abbildung 33: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Brassen an Rhein und Saar.**Abbildung 34: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in Brassen an Standorten der Donau.**

4.4.2 Darstellung nach Standort

Die Darstellung nach Standort soll auch für das limnische Kompartiment einem Überblick der Belastungsniveaus und einer (visuellen) Prüfung der Trends für die verschiedenen Probenarten eines Standortes auf Übereinstimmung bzw. Korrelation dienen. Es ist aber anzumerken, dass für Schwebstoff und Dreikantmuschel nicht für den gesamten Untersuchungszeitraum Daten vorhanden sind.

An allen Elbestandorten fällt zunächst auf, dass die Hg-Gehalte in der Dreikantmuschel deutlich unter dem Belastungsniveau der anderen Probenarten Schwebstoff und Brassen liegen (Abbildung 35 bis Abbildung 39). Die Hg-Gehalte in Schwebstoff und Brassen verhalten sich dagegen an den einzelnen Standorten unterschiedlich zueinander. In Prossen ist das Belastungsniveau in Schwebstoff im Zeitraum 2007-2010 mit dem Belastungsniveau in Brassen

nahezu identisch, in den Zeiträumen 2003-2006 und 2011-2013 aber niedriger (Abbildung 35). In Zehren ist das Belastungsniveau in Schwebstoff ebenfalls niedriger als in Brassen (Abbildung 36). In Cumlosen ist das Belastungsniveau in den beiden Probenarten vergleichbar (Abbildung 38), während in Barby und Blankenese höhere Gehalte im Schwebstoff auftreten (Abbildung 37 und Abbildung 39). Mit Ausnahme von Schwebstoff am Standort Blankenese weisen alle Probenarten in der Elbe einen abnehmenden Trend auf. Da der abnehmende Trend in den verschiedenen Probenarten an einem einzelnen Standort meist unterschiedlich stark ausgeprägt ist und die Hg-Gehalte z.T. zwischen den einzelnen Jahrgängen alternieren, ist eine direkte Korrelation zwischen den Probenarten nur bedingt gegeben.

Für Saale und Mulde liegen keine Daten zur Dreikantmuschel vor. Die Hg-Gehalte in Schwebstoff und Brassen liegen in der Mulde in einem vergleichbaren Rahmen, wobei in den letzten zwei Untersuchungszeiträumen etwas höhere Gehalte im Schwebstoff auftreten (Abbildung 40). In der Saale liegen durchweg höhere Gehalte im Schwebstoff im Vergleich zur Brassen vor. Die Unterschiede sind hier aber vor allem im früheren Zeitraum 2003-2006 sehr deutlich ausgeprägt. Unter Betrachtung der jeweiligen Gesamtzeiträume sind die Trends in Schwebstoff und Brassen sowohl in der Saale als auch in der Mulde entgegen gerichtet. Dabei wird in der Saale eine Abnahme für Schwebstoff und eine Zunahme bei der Brassen, in der Mulde dagegen eine Zunahme im Schwebstoff und eine Abnahme bei der Brassen beobachtet. Legt man jedoch nur den Zeitraum 2003-2006 bis 2011-2013 zugrunde, sind die Trends gleichgerichtet. Die Abnahme in der Saale und die Zunahme in der Mulde sind jedoch bei Schwebstoff wesentlich stärker ausgeprägt, in der Brassen ändern sich die Gehalte in diesem Zeitraum dagegen nur wenig.

Für den Rhein liegen Daten zur Dreikantmuschel nur an den Standorten Koblenz und Bimmen vor. Wie bei den Elbestandorten sind die Hg-Gehalte in dieser Probenart deutlich niedriger als in Schwebstoff oder Brassen (Abbildung 42 und Abbildung 43). Gleiches gilt auch für die Staustufen Güdingen und Rehlingen an der Saar (Abbildung 44 und Abbildung 45). An allen Rhein- und Saarstandorten einschließlich Weil und Iffezheim sind zudem die Hg-Gehalte in der Brassen höher als im Schwebstoff (Abbildung 41 bis Abbildung 43). Die Trends sind im Rhein meist weniger stark ausgeprägt als in der Elbe. Am Standort Weil ist der Trend in der Brassen leicht abnehmend, im Schwebstoff dagegen leicht zunehmend. In Iffezheim liegt in beiden Probenarten ein leicht abnehmender Trend vor. An den Standorten Koblenz und Bimmen tritt in allen Probenarten ein abnehmender Trend auf. Da die Abnahme in den verschiedenen Probenarten an einem einzelnen Standort z.T. unterschiedlich stark ausgeprägt ist und die Hg-Gehalte z.T. zwischen den einzelnen Jahrgängen alternieren, ist eine direkte Korrelation zwischen den Probenarten auch hier nur bedingt gegeben. Am Saarstandort Güdingen ist in Schwebstoff ein stark abnehmender Trend zu beobachten. Dies ist auf einen relativ hohen Wert im Zeitraum 2003-2006 zurückzuführen. Zwischen 2007-2010 und 2011-2013 ändert sich der Hg-Gehalt dagegen nur wenig. In Dreikantmuschel und Brassen ist der Hg-Gehalt über den Gesamtzeitraum weitgehend konstant. Auch an der Staustufe Rehlingen ist die Abnahme in Schwebstoff stärker ausgeprägt als in den Probenarten Dreikantmuschel und Brassen. Eine direkte Korrelation zwischen Gehalten in Dreikantmuschel und Brassen ist trotz abnehmenden Trends in beiden Probenarten am Standort Rehlingen nicht erkennbar.

Bei den Donaustandorten liegen wie auch an den Rhein- und Saarstandorten die niedrigsten Gehalte in der Dreikantmuschel und die höchsten Gehalte in den Brassen vor (Abbildung 46 bis Abbildung 48). Die Trends unterscheiden sich jedoch in den verschiedenen Probenarten. Am Standort Ulm liegt in Schwebstoff ein abnehmender Trend, in der Dreikantmuschel ein zunehmender Trend und in den Brassen ein eher konstanter Verlauf vor (Abbildung 46). In Kelheim liegen ebenfalls ein abnehmender Trend in Schwebstoff und ein zunehmender Trend

in der Dreikantmuschel vor (Abbildung 47). Hier ist zudem ein deutlicher Anstieg im Hg-Gehalt der Brassen zu bemerken. In Jochenstein sind die Trendverläufe in Schwebstoff und Dreikantmuschel wie bei den vorherigen Standorten entgegen gerichtet (Abbildung 48). In Brassen tritt hier ein abnehmender Trend auf. An den Donaustandorten korrelieren die Hg-Gehalte zwischen den Probenarten daher kaum.

Hg-Gehalte für Dreikantmuschel und Brassen liegen auch für das Bornhöveder Seengebiet vor. Auch hier sind Gehalte in Brassen deutlich höher als in den Dreikantmuscheln (Abbildung 49). Die Trendverläufe sind in beiden Probenarten abnehmend und korrelieren an diesem Standort recht gut.

Abbildung 35: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Standort Elbe (Prossen).

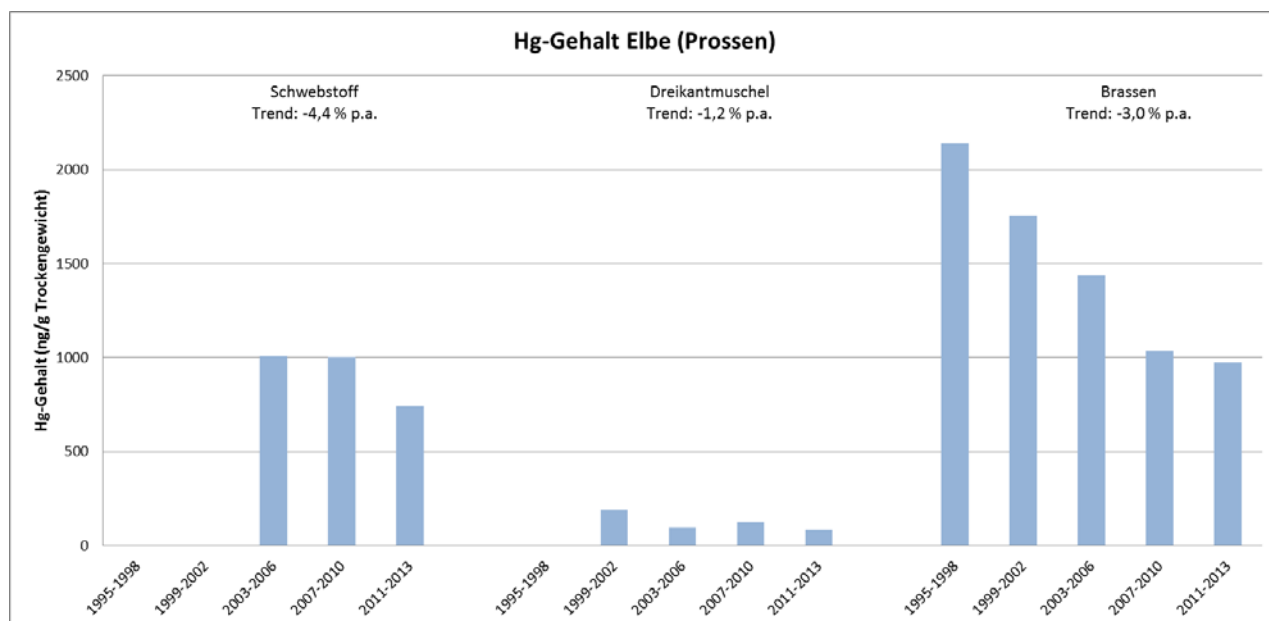


Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Standort Elbe (Zehren).

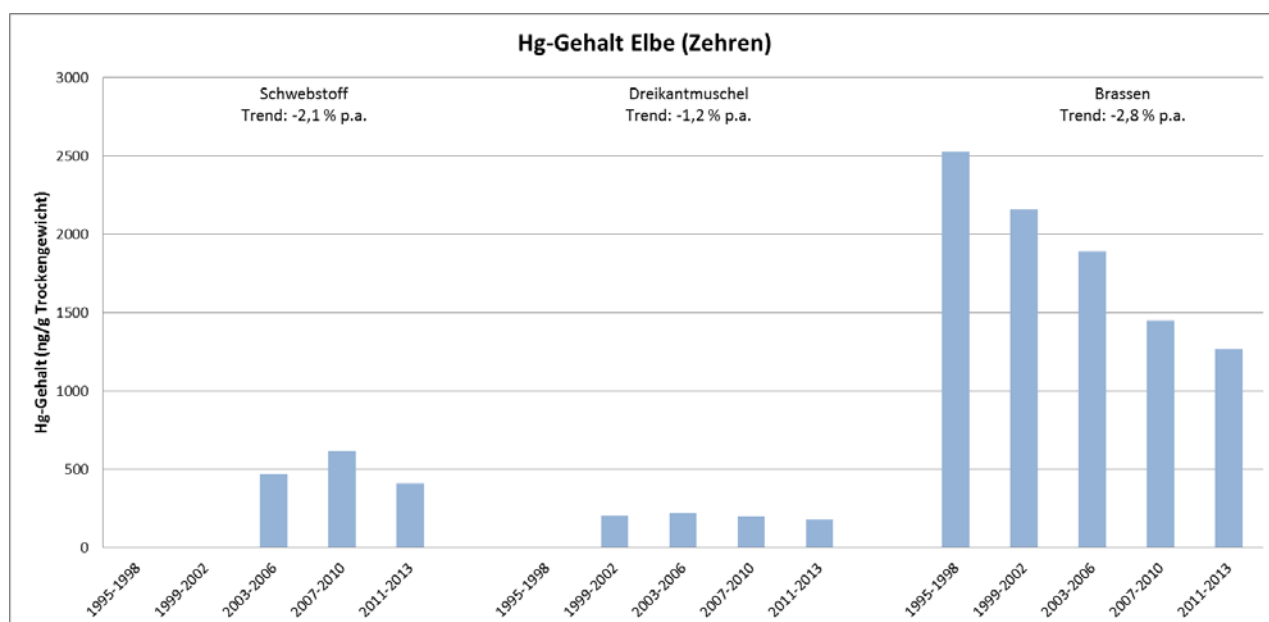


Abbildung 37: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Standort Elbe (Barby).

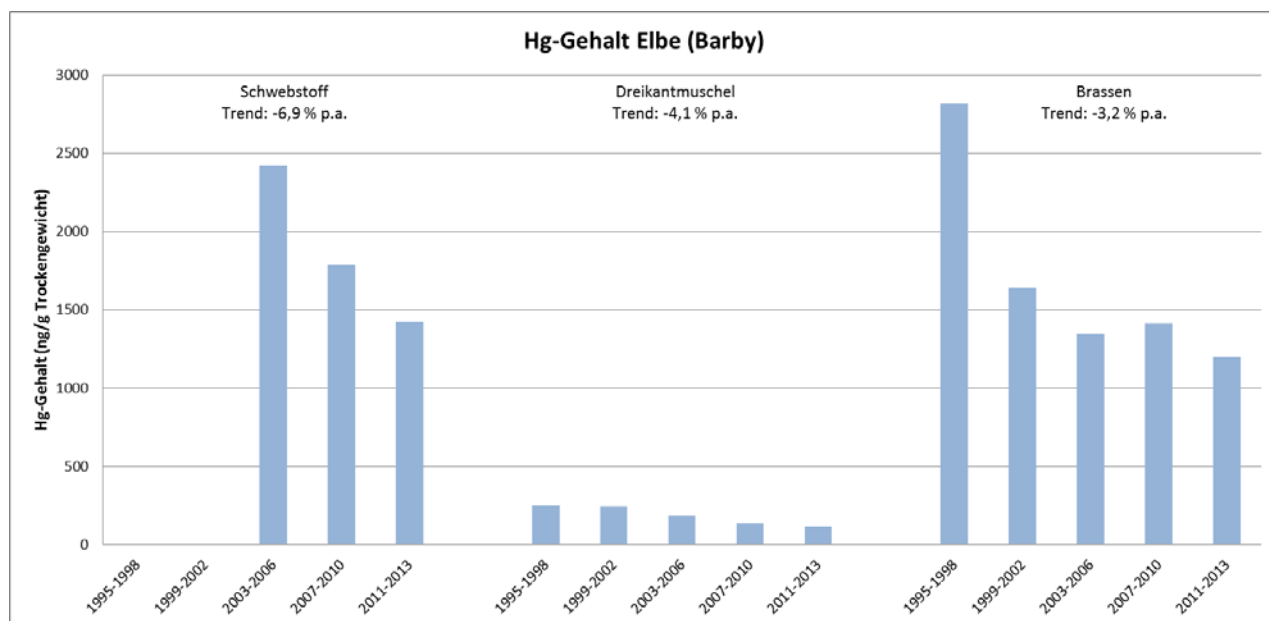


Abbildung 38: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Standort Elbe (Cumlosen).

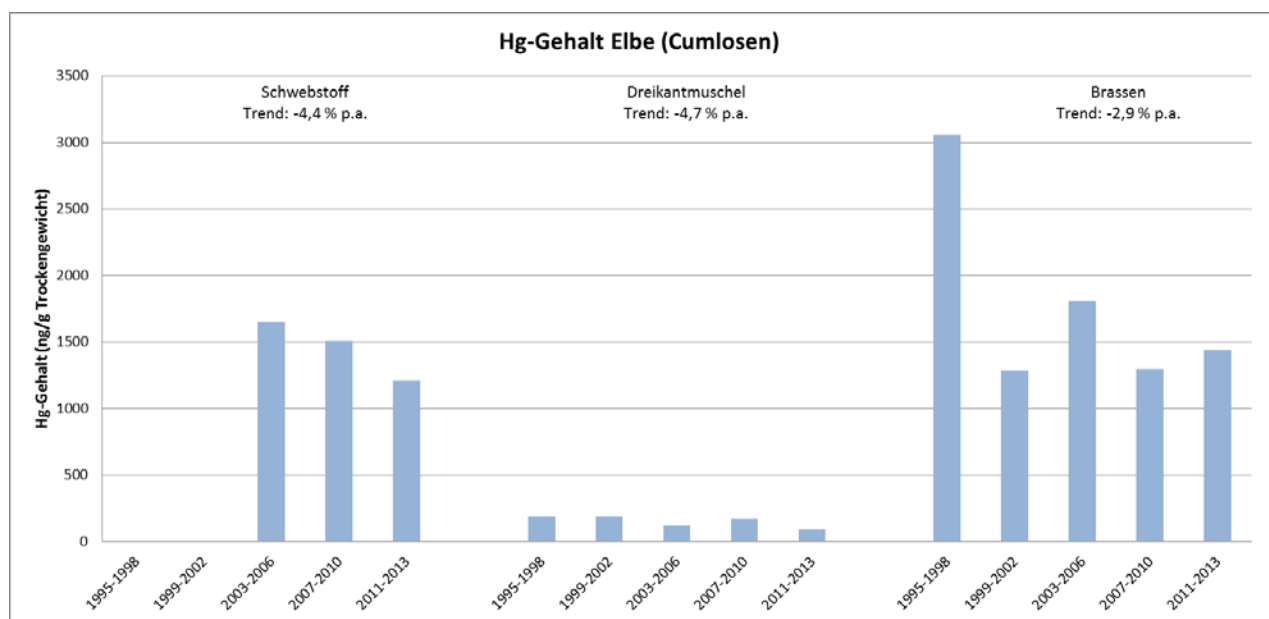


Abbildung 39: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Standort Elbe (Blankenese).

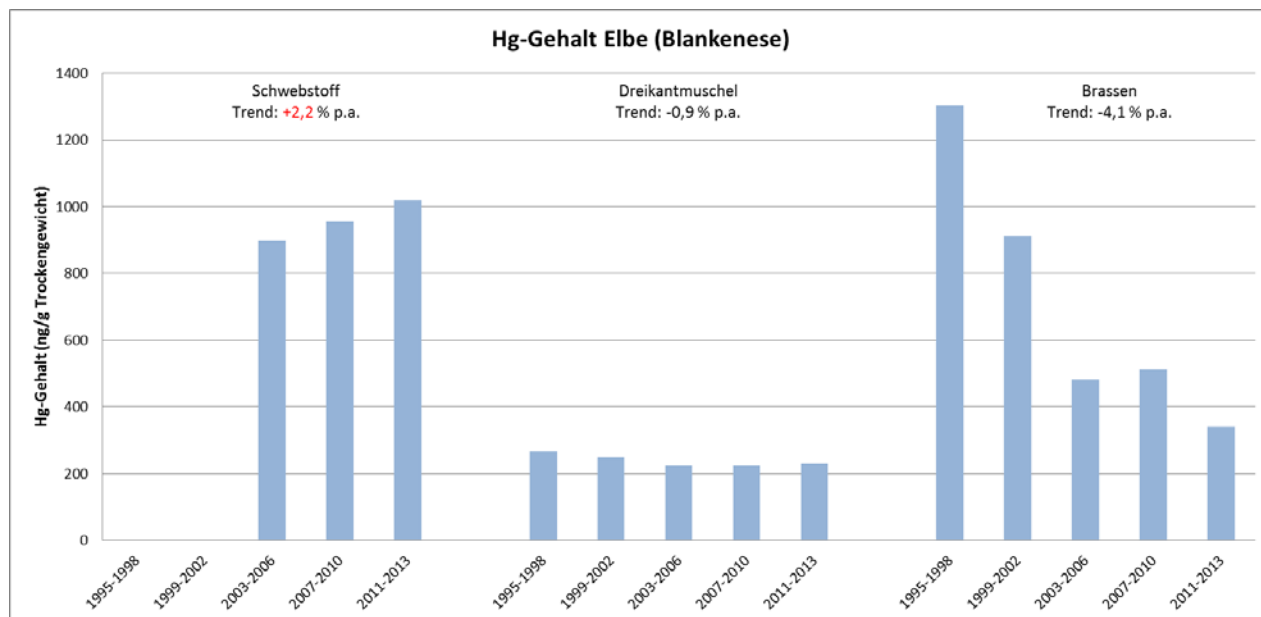


Abbildung 40: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben an Saale und Mulde.

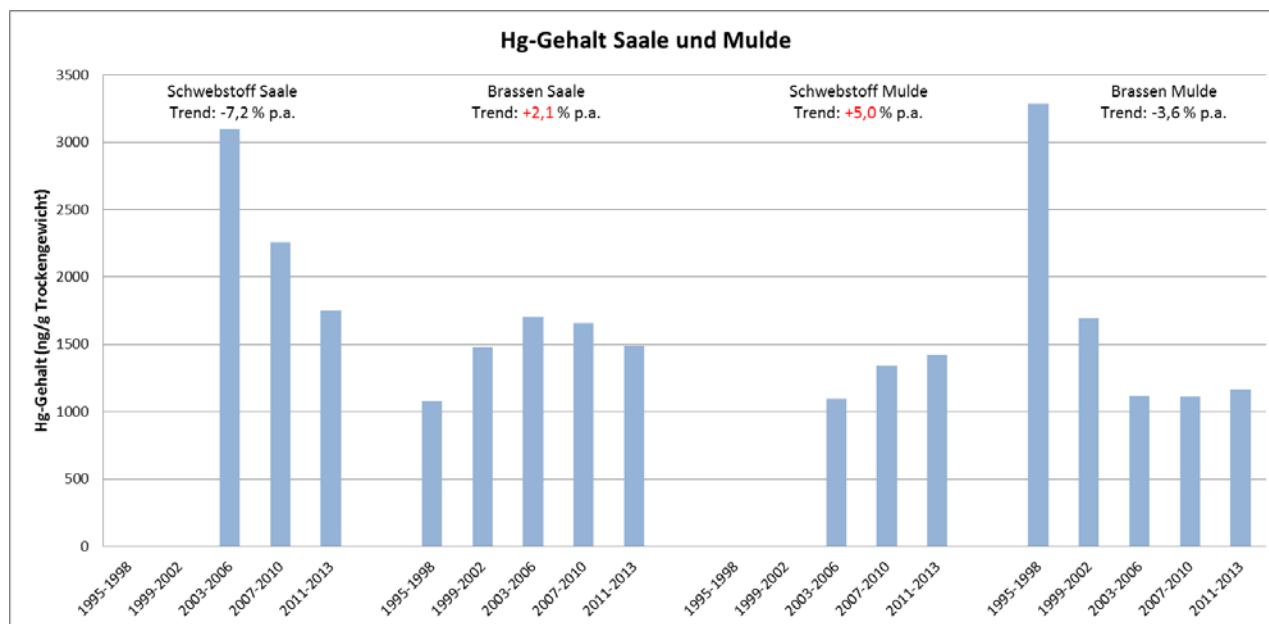


Abbildung 41: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben an den Rheinstandorten Weil und Iffezheim.

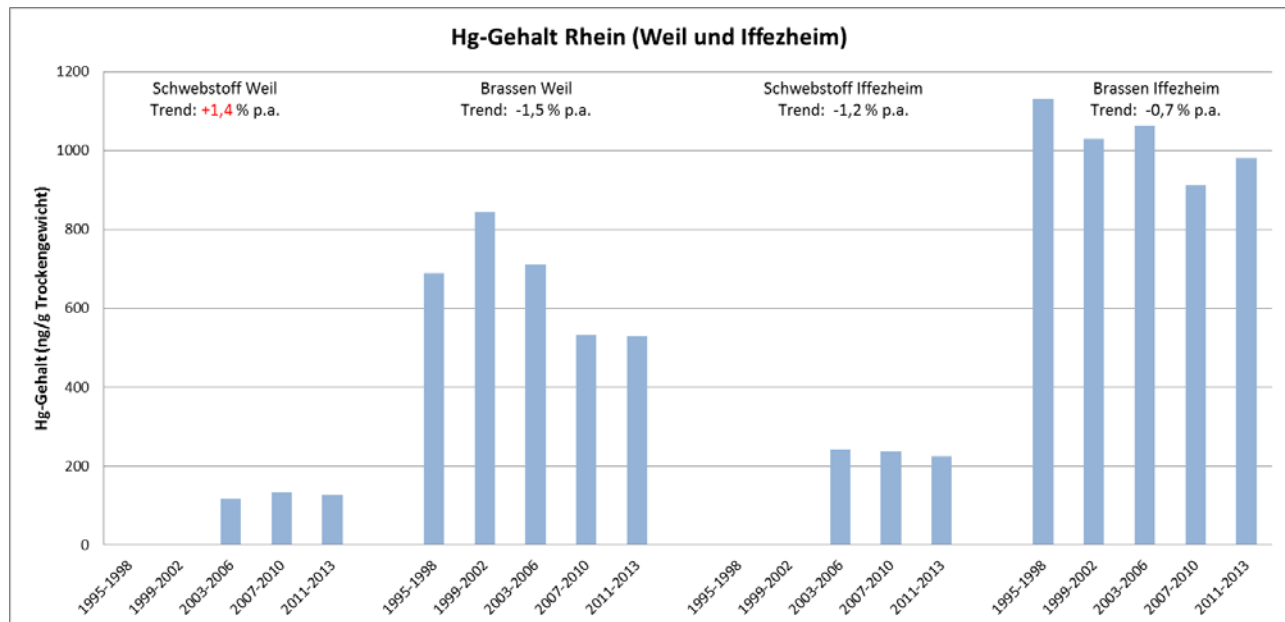


Abbildung 42: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Rheinstandort Koblenz.

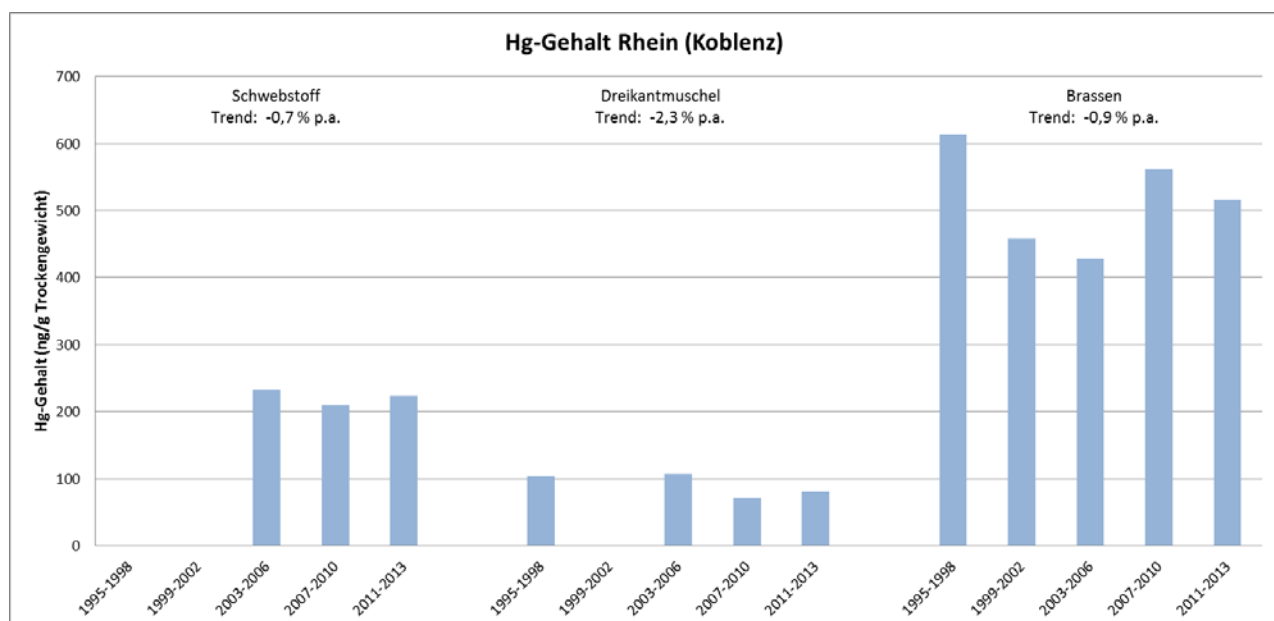


Abbildung 43: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Rheinstandort Bimmen.

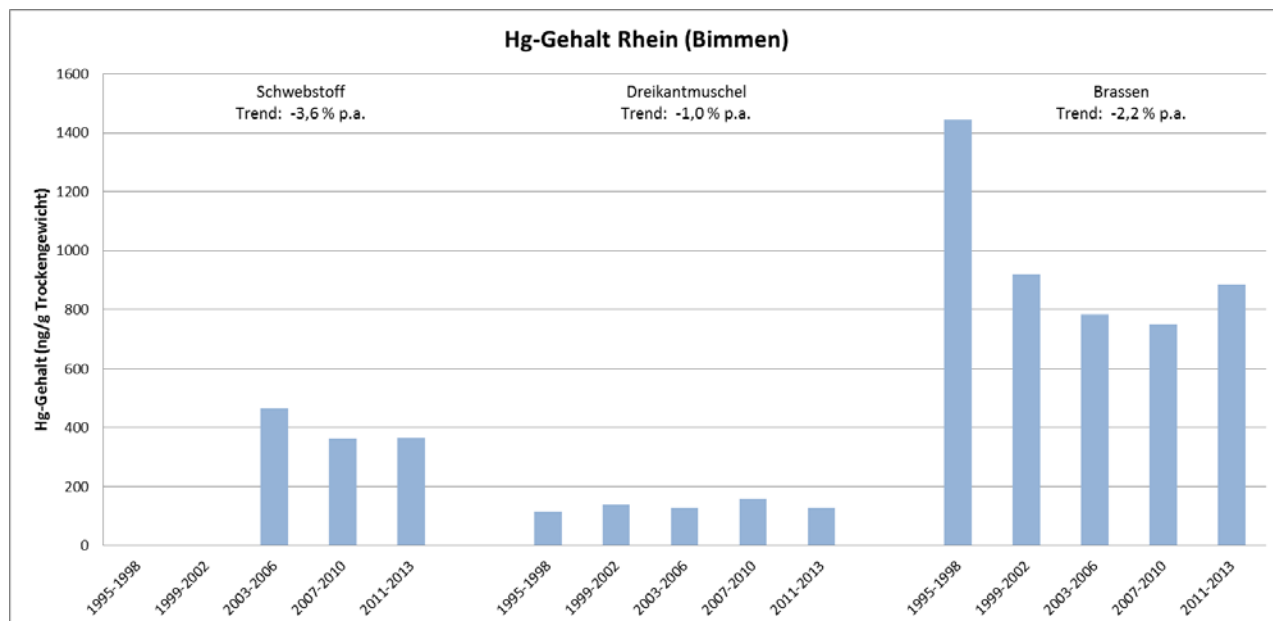


Abbildung 44: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Saarstandort Gündingen.

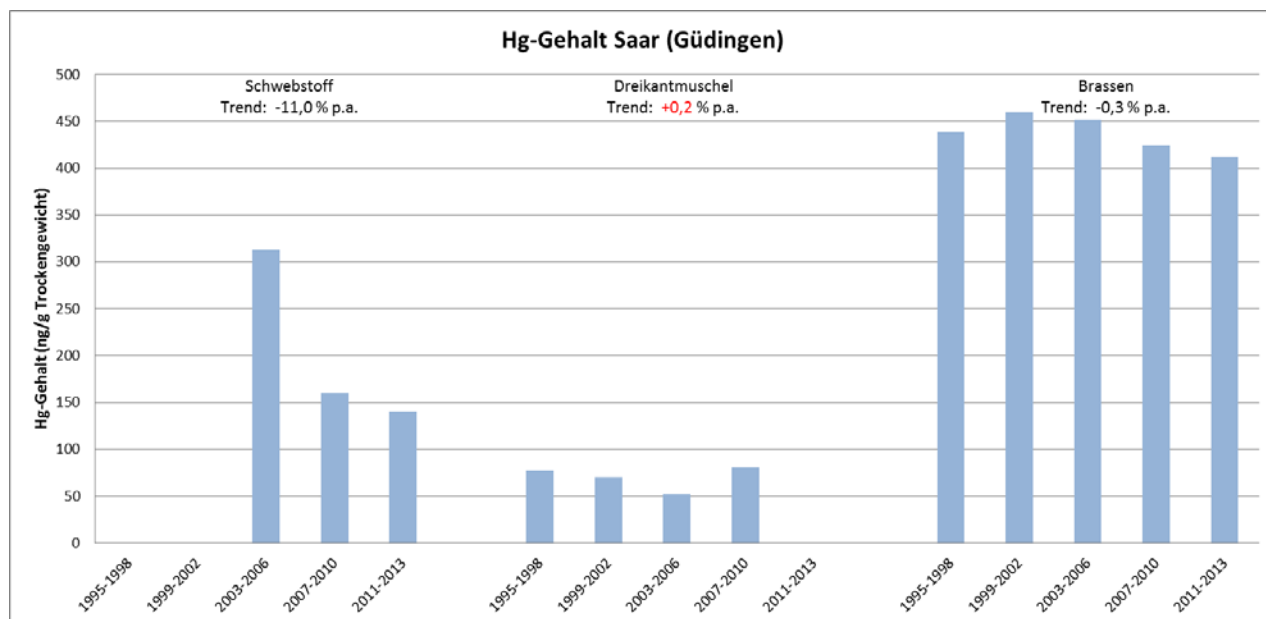


Abbildung 45: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Saarstandort Rehlingen.

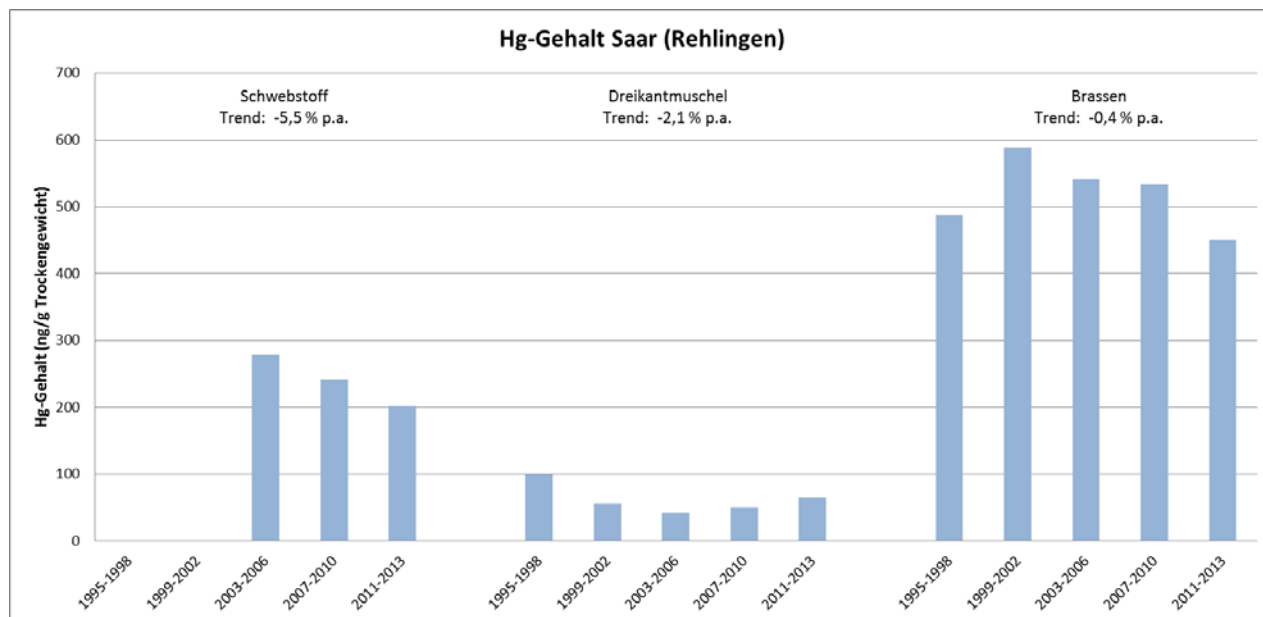


Abbildung 46: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Donaustandort Ulm.

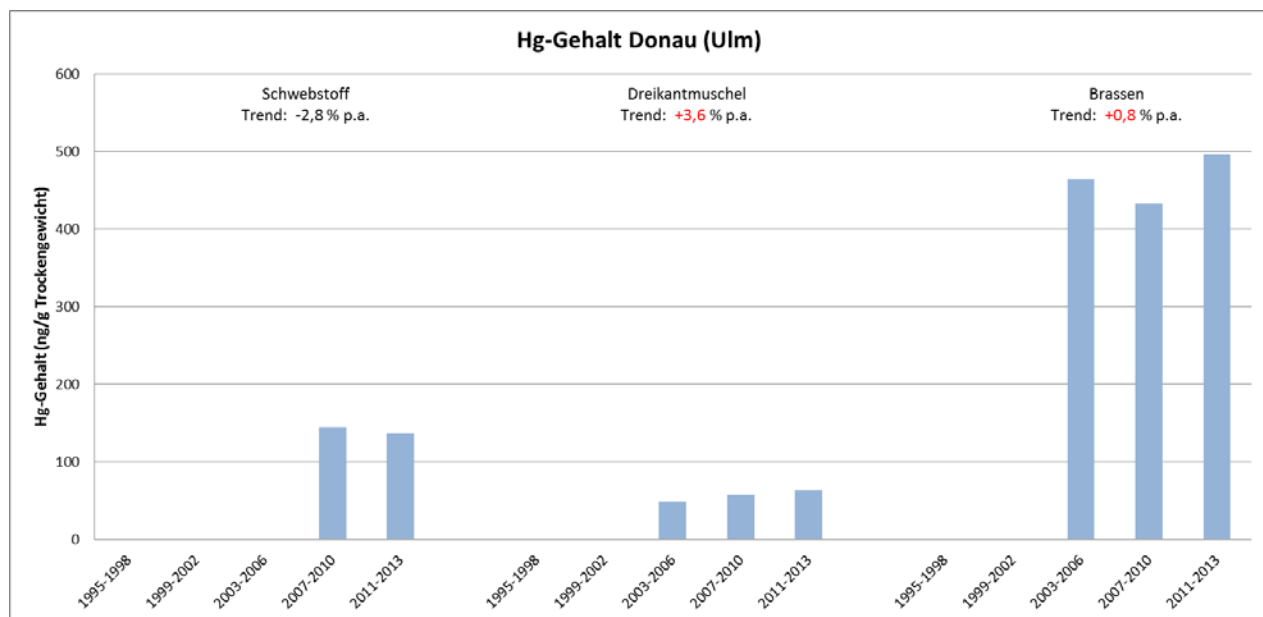


Abbildung 47: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Donaustandort Kelheim.

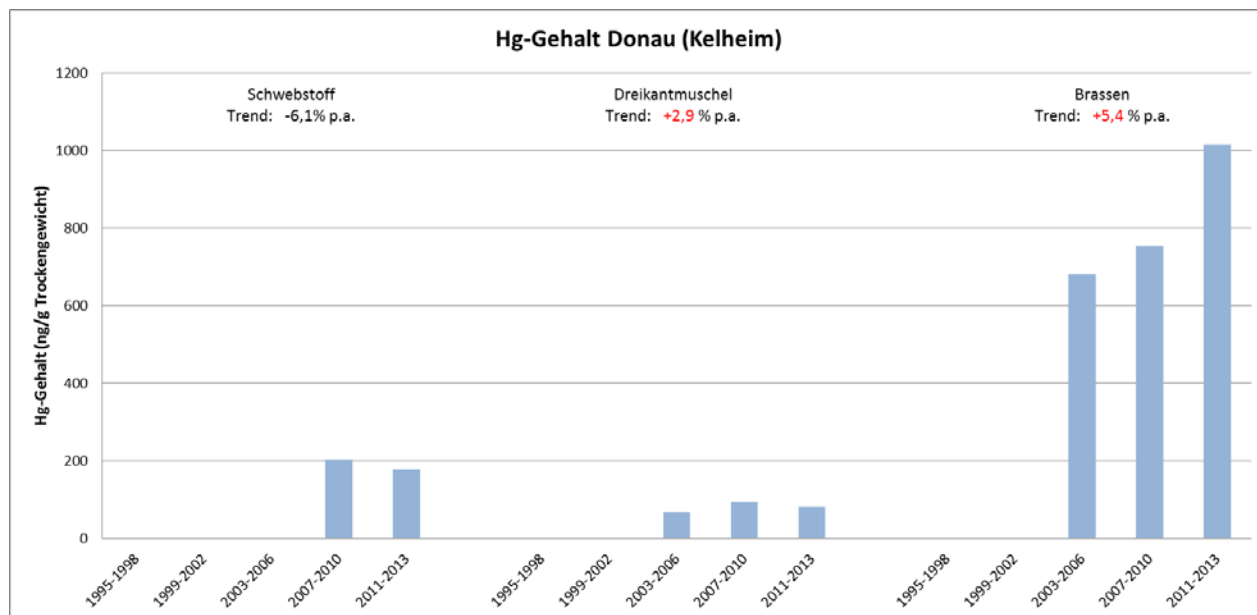


Abbildung 48: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben am Donaustandort Jochenstein.

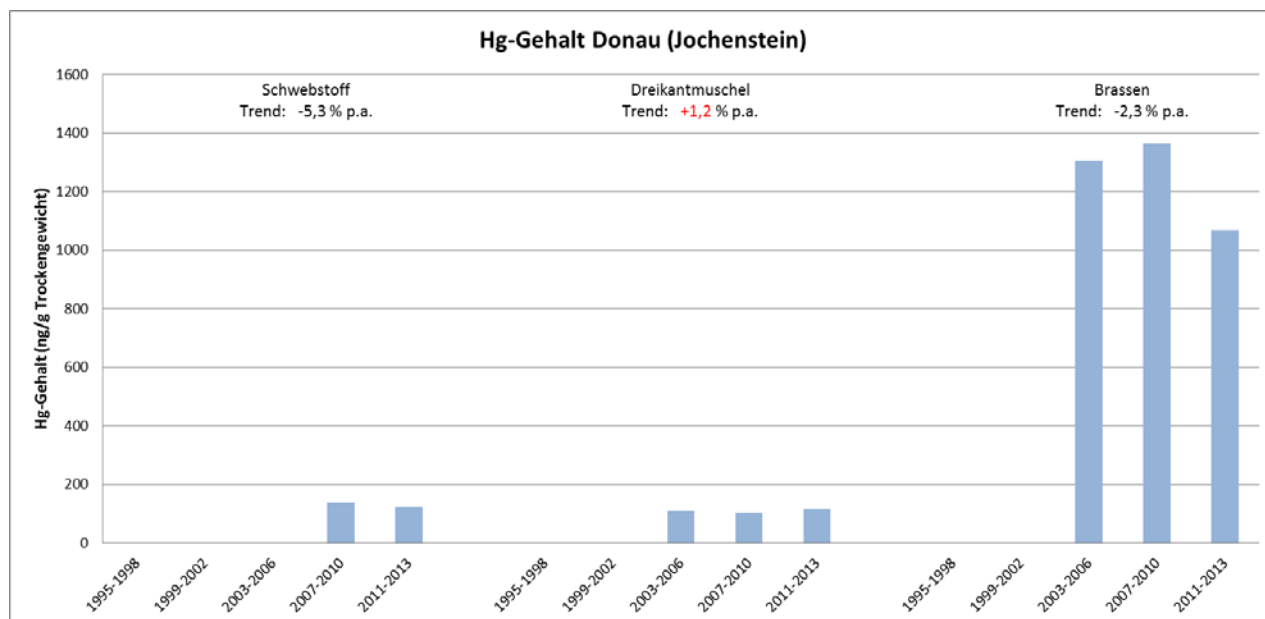
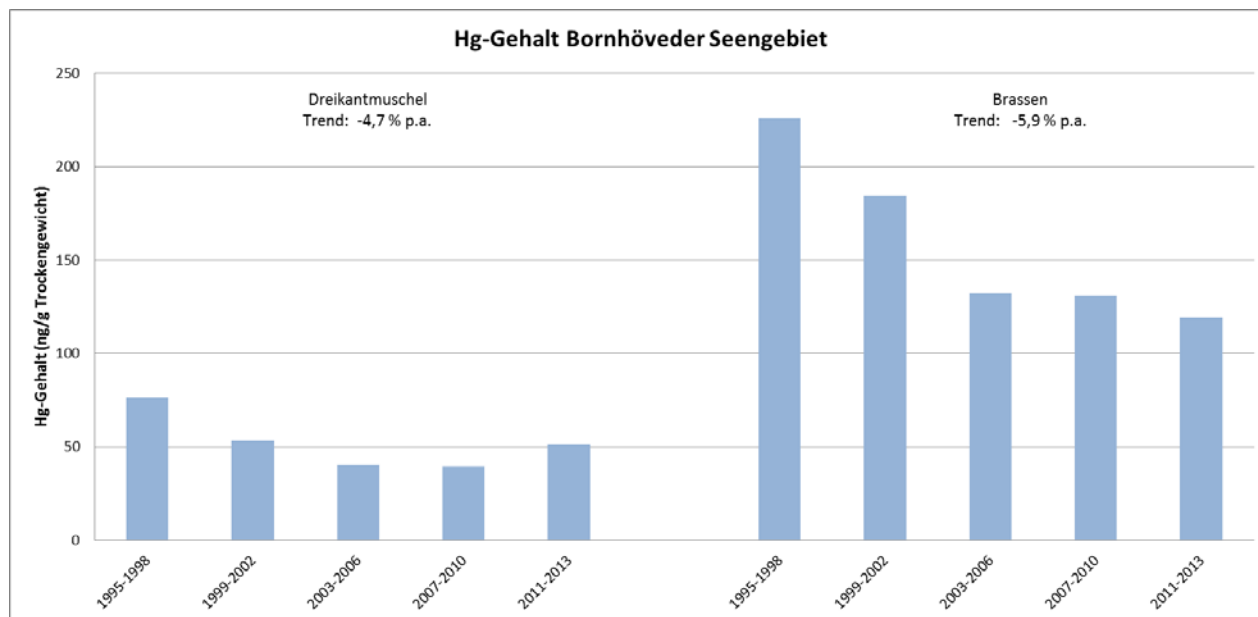


Abbildung 49: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in limnischen Proben des Bornhöveder Seengebietes.

4.4.3 Zusammenfassung der Daten zu Probenarten des limnischen Kompartiments

Die Probenarten des limnischen Kompartiments umfassen Schwebstoff, Dreikantmuschel und Brassen. Daten werden an Standorten im Flussverlauf von der Elbe mit den Nebenflüssen Mulde und Saale, Rhein und Saar sowie der Donau erhoben. Zudem werden Daten für Dreikantmuschel und Brassen auch im Bornhöveder Seengebiet erhoben. Für die einzelnen Probenarten bestehen Unterschiede im Belastungsniveau zwischen den verschiedenen Flüssen. Alle Probenarten sind dabei in der Elbe höher belastet als in Rhein und Donau. Besonders stark ist dieser Unterschied bei Schwebstoff ausgeprägt, wobei sich die Hg-Gehalte in dieser Probenart z.T. um mehr als Faktor 10 unterscheiden. Bei Dreikantmuschel und Brassen liegt der Faktor maximal in einem Bereich von 2 bis 3. Zudem tritt bei den Elbestandorten in allen drei Probenarten größtenteils ein deutlicher Rückgang des Belastungsniveaus auf. Diese Abnahme ist meist stärker ausgeprägt als bei Rhein, Saar oder Donau. Auch zwischen den einzelnen Standorten eines bestimmten Flusses bestehen Unterschiede im Belastungsniveau für die jeweilige Probenart. Zum Teil werden an quellnäheren Standorten niedrigere Gehalte als an mündungsnäheren Standorten beobachtet, eine eindeutige Tendenz zur Zunahme des Hg-Gehaltes im Flussverlauf kann aber nicht festgestellt werden. Die Niveauunterschiede verhalten sich an den einzelnen Standorten oft nicht einheitlich zueinander. So werden z.B. am Elbestandort Zehren für diesen Fluss relativ niedrige Gehalte im Schwebstoff gemessen, in Dreikantmuscheln und Brassen treten dagegen relativ hohe Werte auf. Ähnliches gilt auch für den Donaustandort Jochenstein. Am Elbestandort Blankenese weisen Brassen den geringsten Gehalt in der Elbe auf, die Dreikantmuscheln sind dagegen hier am höchsten belastet. An bestimmten Standorten liegt jedoch auch einheitliches Verhalten der verschiedenen Probenarten zueinander vor. So treten am Elbestandort Barby wie auch am Rheinstandort Bimmen jeweils hohe Gehalte in allen drei Probenarten auf. Am Donaustandort Ulm werden durchweg niedrigere Hg-Gehalte als an den anderen Donaustandorten gemessen. Dies gilt auch für die Probenarten Schwebstoff und Brassen am Rheinstandort Weil (für Dreikantmuschel liegt hier keine vollständige Zeitreihe vor). Auch bei den Trendverläufen bestehen zwischen den einzelnen Standorten eines Flusses Unterschiede bezüglich der Trendstärke und z.T. auch der Trendrichtung. Mit Ausnahme des Standortes Blankenese nimmt der Hg-Gehalt aber an allen Elbestandorten in allen Probenarten über den Gesamtzeitraum ab. Obwohl auch der Hg-Gehalt in Brassen am Standort Blankenese deutlich über die Zeit abnimmt, wird dagegen eine

Zunahme für die Probenart Schwebstoff beobachtet. Bei den Rheinstandorten wird für Brassen ebenfalls einheitlich ein abnehmender Trend beobachtet. Bei Schwebstoff (Standort Weil) und Dreikantmuscheln (Standort Bimmen) werden aber auch zunehmende Trends beobachtet. Auch wenn Unterschiede in der Trendstärke bestehen, nehmen die Hg-Gehalte von Schwebstoff an allen Donaustandorten ab. Bei Dreikantmuscheln ist die Trendrichtung ebenfalls an allen Donaustandorten einheitlich, allerdings liegt hier im Gegensatz zu Schwebstoff eine Zunahme vor. Bei Brassen ist die Trendrichtung dagegen unterschiedlich. Während in Kelheim eine deutliche Zunahme über die Zeit auftritt, nimmt der Hg-Gehalt in Jochenstein ab.

Bei Betrachtung der verschiedenen Probenarten an einem einzelnen Standort fällt auf, dass das Belastungsniveau in der Dreikantmuschel an allen Standorten niedriger ist als in Schwebstoff oder Brassen. Auch am Standort Bornhöveder Seengebiet liegen höhere Gehalte in Brassen im Vergleich zur Dreikantmuschel vor. Zudem ist das Belastungsniveau der Brassen an allen Standorten von Rhein, Donau und Saar höher als das Belastungsniveau im Schwebstoff. Bei den Elbestandorten zeigt sich hingegen ein anderes Bild. Am Standort Zehren ist das Belastungsniveau in Brassen zwar ebenfalls höher als in Schwebstoff, in Cumlosen ist das Belastungsniveau in den beiden Probenarten jedoch vergleichbar und in Barby und Blankenese liegen niedrigere Gehalte in den Brassen vor. Auch bei Mulde und Saale ist das Niveau vergleichbar oder in den Brassen niedriger. Die Trendverläufe in den verschiedenen Probenarten an einem einzelnen Standort korrelieren nur bedingt. So liegt z.B. an den Elbestandorten Prossen, Zehren, Barby und Cumlosen, an den Rheinstandorten Iffezheim, Koblenz und Bimmen wie auch im Bornhöveder Seengebiet jeweils in allen Probenarten ein abnehmender Trend vor. Der Trend ist aber z.T. in den verschiedenen Probenarten unterschiedlich stark ausgeprägt oder es liegen alternierende Hg-Gehalte zwischen einzelnen Zeiträumen vor. Andererseits sind in einigen Fällen auch deutliche Unterschiede zwischen verschiedenen Probenarten an einem einzelnen Standort vorhanden. So treten z.B. in Mulde und Saale wie auch am Elbestandort Blankenese und am Rheinstandort Weil entgegen gerichtete Trendverläufe in Schwebstoff und Brassen auf.

4.5 Quecksilber in Probenarten des marinen Kompartiments

4.5.1 Darstellung nach Probenart

Die untersuchten Probenarten im marinen Kompartiment umfassen den Thallus von Blasentang, den Weichkörper von Miesmuscheln, die Muskulatur von Aalmuttern sowie den Inhalt von Silbermöweneiern. Daten werden in zwei Bereichen der Nordsee, die hier in Nordsee (West) und Nordsee (Ost) zusammengefasst sind, sowie in der Ostsee erhoben.

Das Belastungsniveau von Blasentang liegt in der Ostsee bei etwa 5 bis 12 ng/g TG, im Bereich Nordsee (Ost) bei 30 bis 40 ng/g TG und im Bereich Nordsee (West) liegen die Werte bei 50 bis 70 ng/g TG (Abbildung 50). Die Hg-Gehalte sind daher in der Ostsee deutlich niedriger als in beiden Bereichen der Nordsee. Der Unterschied zwischen Ostsee und Nordsee (Ost) liegt somit etwa bei Faktor 3 bis 4, der Unterschied zum Bereich Nordsee (West) bei etwa Faktor 5 bis 6. Die Trendverläufe sind jedoch an allen Standorten abnehmend. An den Standorten Nordsee (West) – umfasst Jadebusen/Eckwarderhörne, Transekt Varel-Mellum, Mellum – und Nordsee (Ost) – umfasst die Meldorfer Bucht, Trischen, Königshafen – erfolgt die Abnahme in vergleichbarem Maß, in der Ostsee ist die Abnahme dagegen etwas stärker ausgeprägt.

Die Hg-Gehalte im Weichkörper von Miesmuscheln sind in der Ostsee ebenfalls deutlich geringer als an den Nordseestandorten. Das Belastungsniveau liegt in der Ostsee bei etwa 60 bis 80 ng/g TG und an den beiden Nordseestandorten jeweils bei etwa 200 bis 300 ng/g TG (Abbildung 51). Der Unterschied zwischen Ostsee und Nordsee liegt somit etwa bei Faktor 3 bis 4. Über den Gesamtzeitraum sind die Werte an allen Standorten weitgehend konstant, zwischen einzelnen Jahreszeiträumen treten aber z.T. auch Unterschiede auf.

Auch in der Muskulatur von Aalmuttern treten in der Ostsee deutlich geringere Hg-Gehalte im Vergleich zu den Nordseestandorten auf. Das Belastungsniveau an beiden Nordseestandorten ist dagegen ähnlich (Abbildung 52). In der Ostsee liegen die Hg-Gehalte bei etwa 150 bis 180 ng/g TG und an den beiden Nordseestandorten bei etwa 400 bis 500 ng/g TG. Der Unterschied zwischen Ostsee und Nordsee liegt somit etwa bei Faktor 2 bis 3. Über den Gesamtzeitraum sind die Werte an allen Standorten auch in dieser Probenart weitgehend konstant.

In Silbermöweneiern liegen am Standort Nordsee (West) und Ostsee vergleichbare Hg-Gehalte vor. Die Schwankungsbreite liegt in einem Bereich zwischen 500 und 1000 ng/g TG. Am Standort Nordsee (Ost) ist das Belastungsniveau höher (Abbildung 53), wobei Gehalte zwischen etwa 1000 und 1500 ng/g TG auftreten. Der Trendverlauf ist an den Standorten Nordsee (West) und Ostsee ebenfalls vergleichbar. In beiden Fällen tritt eine Zunahme in gleichem Maß auf. Am Standort Nordsee (Ost) ist der Trend dagegen insgesamt leicht abnehmend. Ferner ist zu bemerken, dass die Hg-Gehalte an allen Standorten z.T. zwischen einzelnen Zeiträumen alternieren.

Abbildung 50: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes im Thallus von Blasentang.

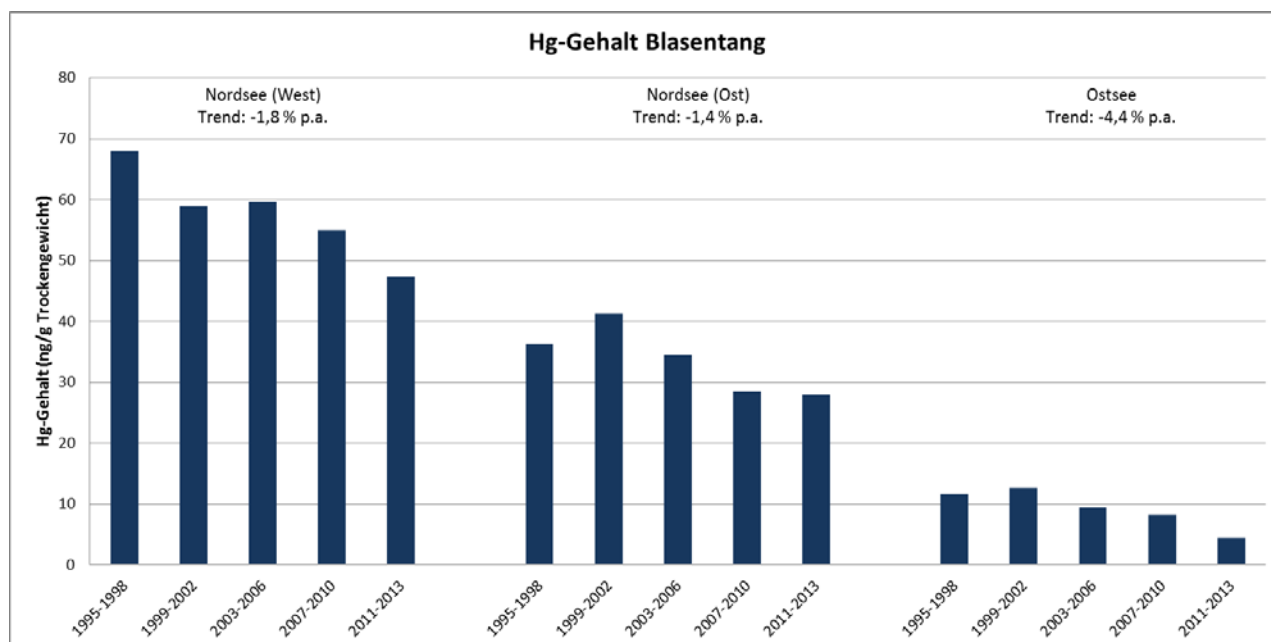


Abbildung 51: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes im Weichkörper von Miesmuscheln.

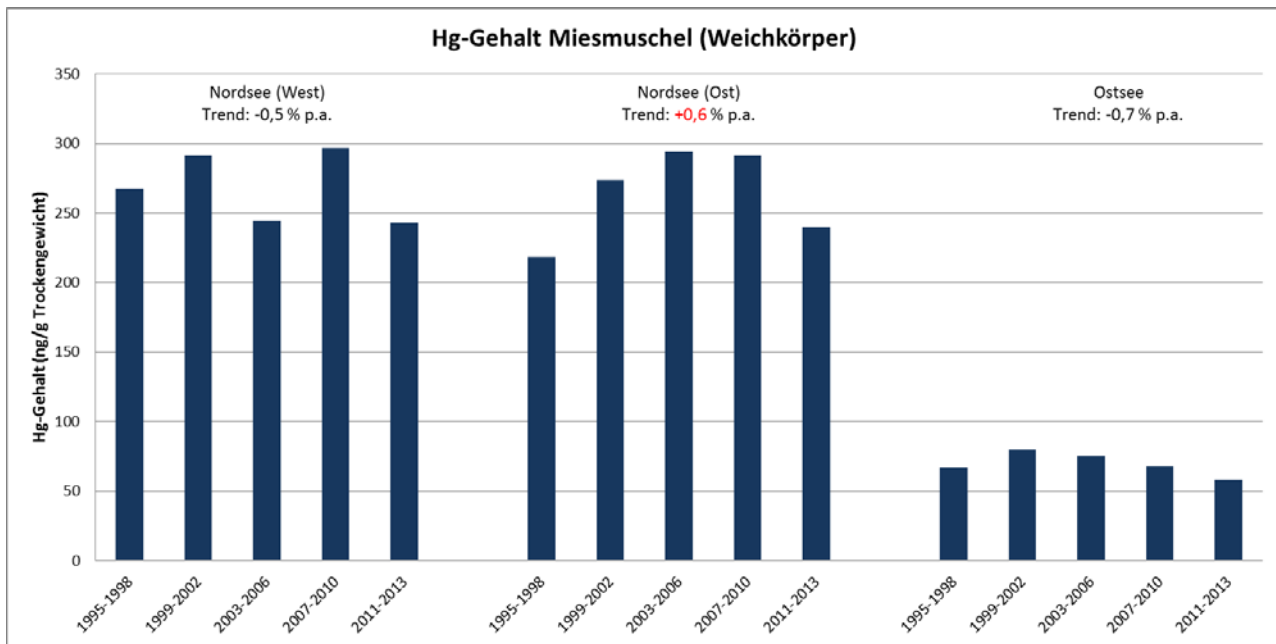


Abbildung 52: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in der Muskulatur von Aalmuttern.

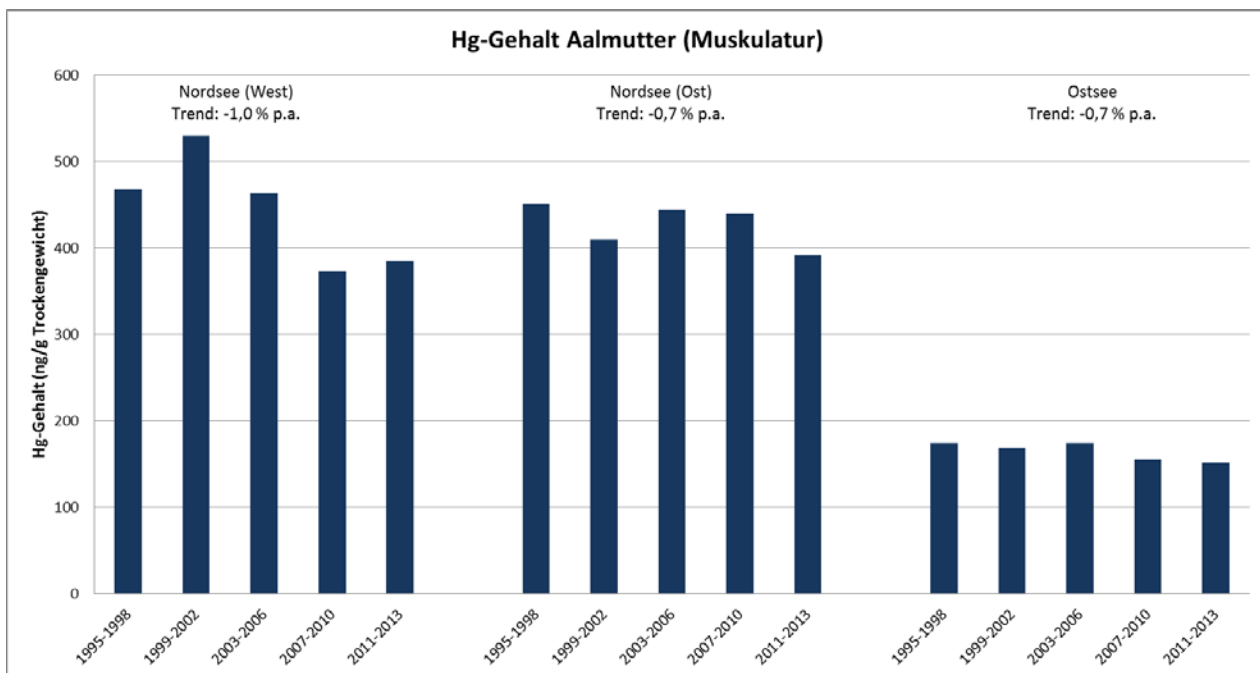
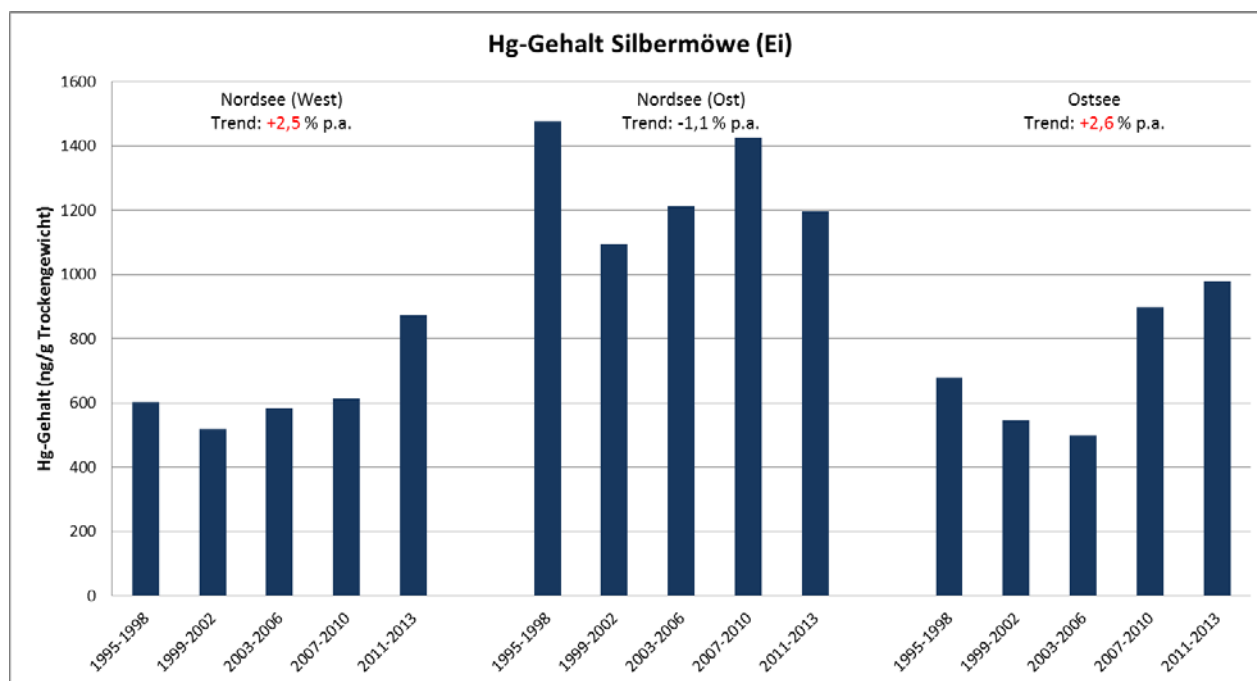


Abbildung 53: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes im Eiinhalt von Silbermöwen.

4.5.2 Darstellung nach Standort

Die folgende Darstellung der Probenarten für die Standorte Nordsee (West), Nordsee (Ost) und Ostsee soll einem Überblick der Belastungsniveaus und einer Prüfung der Trends auf Korrelation für das marine Kompartiment an einem einzelnen Standort dienen.

Am Standort Nordsee (West) liegen in Blasentang die niedrigsten Hg-Gehalte vor. Mit zunehmender Trophiestufe nehmen auch die Hg-Gehalte zu, wobei die höchsten Hg-Gehalte in dem Inhalt von Silbermöweneiern gemessen werden (Abbildung 54). Der größte Faktor tritt dabei zwischen Blasentang und Miesmuschel auf, zwischen Miesmuschel und Aalmutter sowie Aalmutter und Silbermöwe sind die Unterschiede in der Niveauhöhe geringer. In den Probenarten Blasentang, Miesmuschel und Aalmutter liegt zudem ein leicht abnehmender Trend über den Gesamtzeitraum vor. Eine Korrelation zwischen diesen Probenarten ist damit bedingt gegeben, allerdings treten zwischen einzelnen Zeiträumen z.T. auch alternierende Hg-Gehalte auf. In Silbermöweneiern tritt im Unterschied zu den anderen Probenarten eine Zunahme des Hg-Gehaltes mit der Zeit auf, wobei besonders im Zeitraum 2011-2013 ein hoher Hg-Gehalt auffällt. Eine Korrelation zwischen Silbermöwe und anderen Probenarten ist daher an diesem Standort nicht gegeben.

Auch am Standort Nordsee (Ost) nehmen die Hg-Gehalte in den einzelnen Probenarten mit zunehmender Trophiestufe zu (Abbildung 55). Zudem fällt auch hier ein deutlicher Unterschied in der Belastungshöhe von Blasentang und Miesmuschel auf, während sich die Belastungshöhe zwischen Miesmuschel und Aalmutter weniger stark unterscheidet. Der Faktor zwischen dem Belastungsniveau von Aalmutter und Silbermöwe fällt hier stärker als am Standort Nordsee (West) aus. Die Trends sind in den Probenarten Blasentang, Miesmuschel und Silbermöwe insgesamt leicht abnehmend, in der Miesmuschel leicht zunehmend. Eine direkte Korrelation zwischen den Probenarten ist auch hier aufgrund der z.T. alternierenden Hg-Gehalte nur bedingt gegeben.

Am Standort Ostsee verhalten sich die Probenarten ähnlich zueinander wie am Standort Nordsee (Ost). Auch hier nehmen die Hg-Gehalte mit steigender Trophiestufe zu, wobei die zwischen Blasentang und Miesmuschel sowie zwischen Aalmutter und Silbermöwe größere Unterschiede auffallen als zwischen Miesmuschel und Aalmutter (Abbildung 56). Die Trends

nehmen in Miesmuschel und Aalmutter in vergleichbarem Maß leicht ab und korrelieren an diesem Standort gut. In Blasentang ist der Trend ebenfalls abnehmend, aber etwas stärker ausgeprägt. In Silbermöweneiern ist der Trend über den Gesamtzeitraum zunehmend, wobei zunächst eine Abnahme des Hg-Gehaltes bis 2003-2006 festzustellen ist und in den Folgejahren eine starke Zunahme. Eine Korrelation zwischen Silbermöwe und den anderen Probenarten ist daher nicht gegeben.

Abbildung 54: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in marinen Proben des Bereiches Nordsee (West).

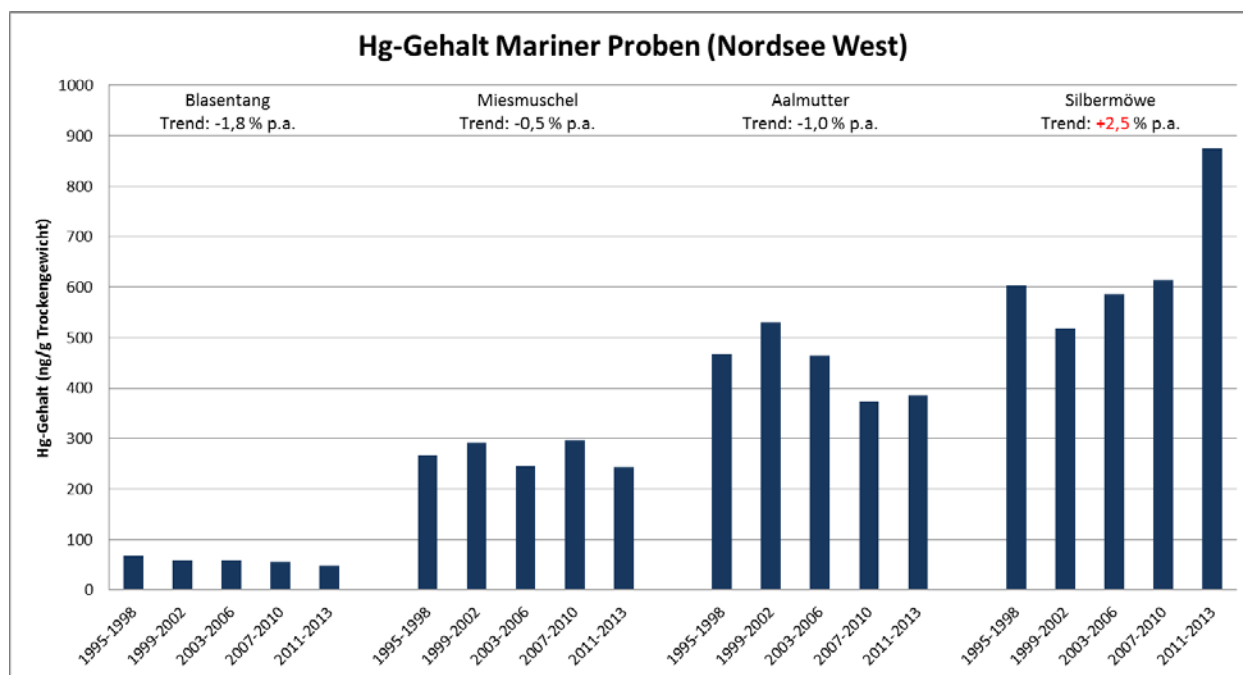


Abbildung 55: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in marinen Proben des Bereiches Nordsee (Ost).

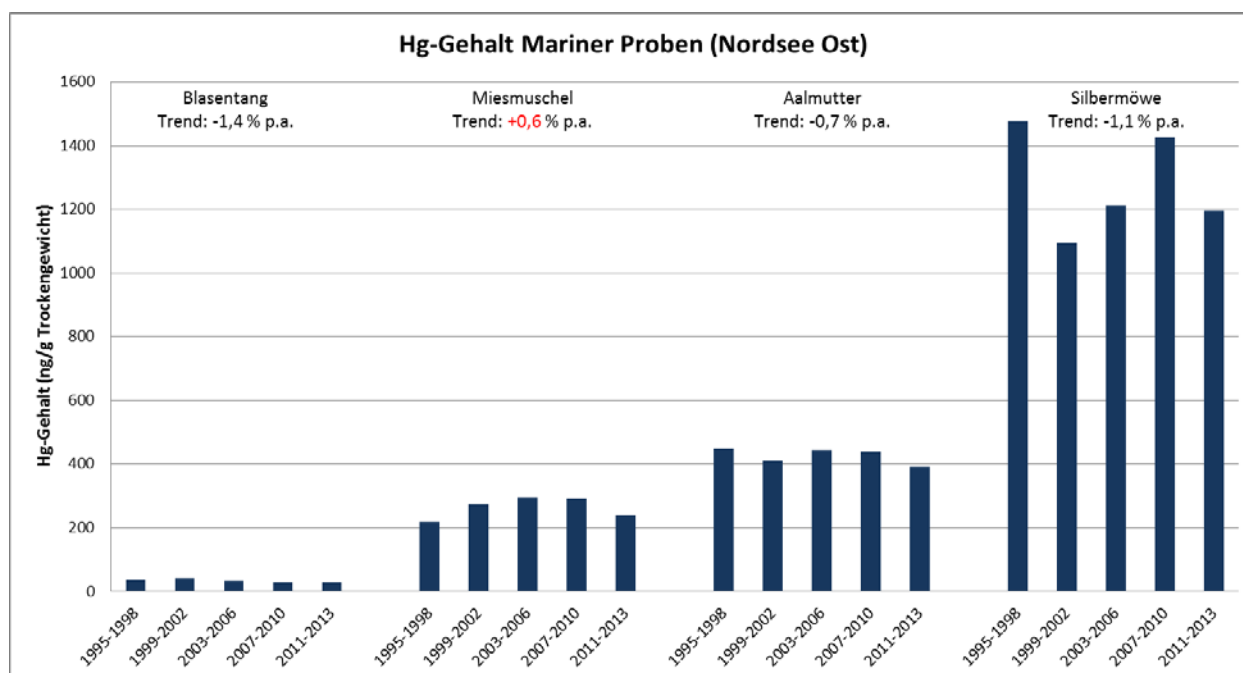
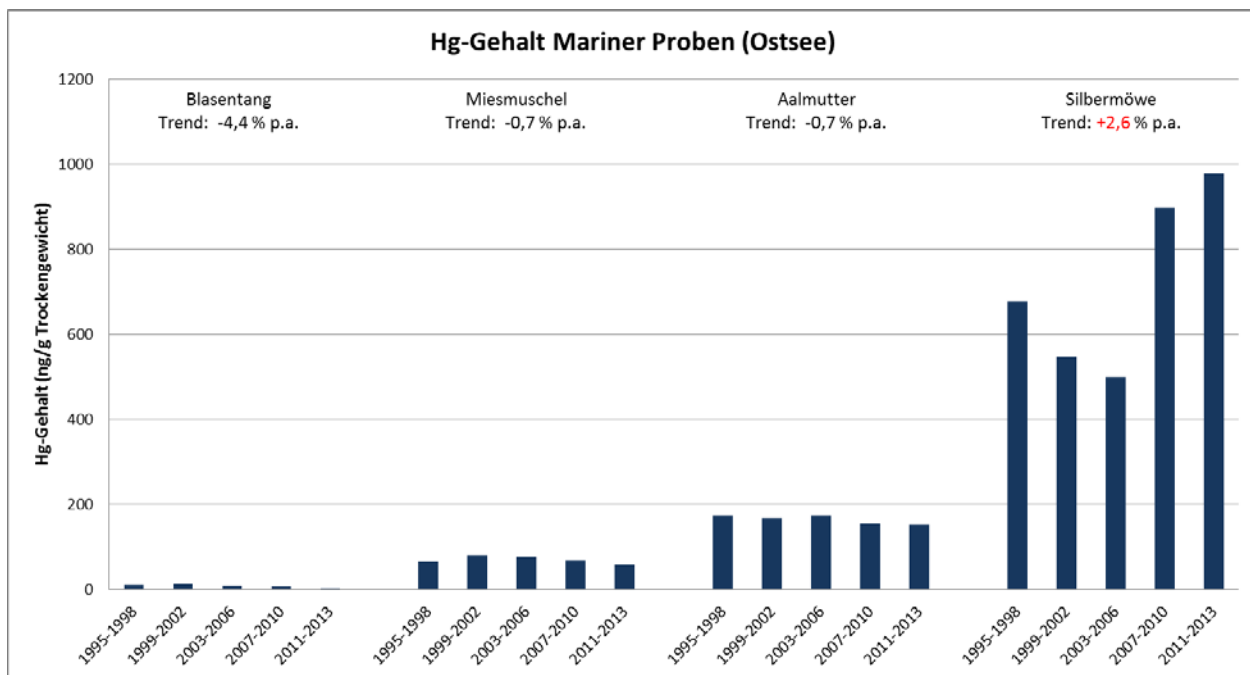


Abbildung 56: Zeitlicher Verlauf des Hg-Gehaltes in marinen Proben des Bereiches Ostsee.

4.5.3 Zusammenfassung der Daten zu Probenarten des marinen Kompartiments

Die Probenarten des marinen Kompartiments umfassen Blasentang, Miesmuschel, Aalmutter und Silbermöweneier. Daten werden an den Standorten Nordsee (Ost und West) sowie der Ostsee erhoben. Zwischen den beiden Nordseestandorten bestehen kaum Unterschiede in der Belastungshöhe von Miesmuschel und Aalmutter. Blasentang ist dagegen am Standort Nordsee (West) höher belastet, bei Silbermöweneiern ist das Belastungsniveau am Standort Nordsee (Ost) höher. Zudem bestehen Unterschiede im Belastungsniveau zwischen Nord- und Ostsee. Dabei ist der Hg-Gehalt in den Probenarten Blasentang, Miesmuschel und Aalmutter an der Ostsee deutlich geringer als an den Nordseestandorten. Der Niveauunterschied zwischen Ostsee und Nordsee liegt für Blasentang bei bis zu Faktor 5 bis 6, für Miesmuschel bei Faktor 3 bis 4 und für Aalmutter bei Faktor 2 bis 3. Der Hg-Gehalt in Silbermöweneiern ist in der Ostsee ebenfalls niedriger als am Standort Nordsee (Ost), das Belastungsniveau am Standort Nordsee (West) ist jedoch mit dem Belastungsniveau an der Ostsee vergleichbar.

Die Belastungsunterschiede zwischen Nordsee und Ostsee hängen vermutlich auch mit der Lage der UPB-Probenahmeflächen zusammen. In der Nordsee sind die Flächen durch die Ästuarie der Elbe (insbesondere Probenahmeflächen für Aalmuttern und Silbermöweneier in der östlichen Nordsee) und die Weser (alle westlichen Nordsee-Probenahmeflächen) beeinflusst. Dagegen liegen die Probenahmeflächen in der Ostsee (Darsser Ort für Aalmutter und Miesmuschel, Kap Arkona/Rügen für Blasentang) nicht in der Nähe einer größeren Flussmündung. Die Insel Heuwiese, auf der Silbermöweneier beprobt werden, liegt zudem in einem Boddenbereich, der durch vorgelagerte Inseln vom offenen Ostseewasser weitgehend abgeschnitten ist.

Die einzelnen Probenarten verhalten sich mit Ausnahme der Silbermöwe bezüglich des Trends an den verschiedenen Standorten größtenteils ähnlich. Der Hg-Gehalt in Blasentang ist an allen Standorten abnehmend, bei Miesmuschel und Aalmutter ist der Trendverlauf über den Gesamtzeitraum weitgehend konstant. Es treten z.T. aber auch Unterschiede in der Stärke des Trends oder ein alternierender Verlauf zwischen einzelnen Untersuchungszeiträumen auf. In Silbermöweneiern nimmt der Hg-Gehalt an Nordsee (West) und Ostsee zu, am Standort Nordsee (Ost) liegt dagegen ein abnehmender Trend über den Gesamtzeitraum vor.

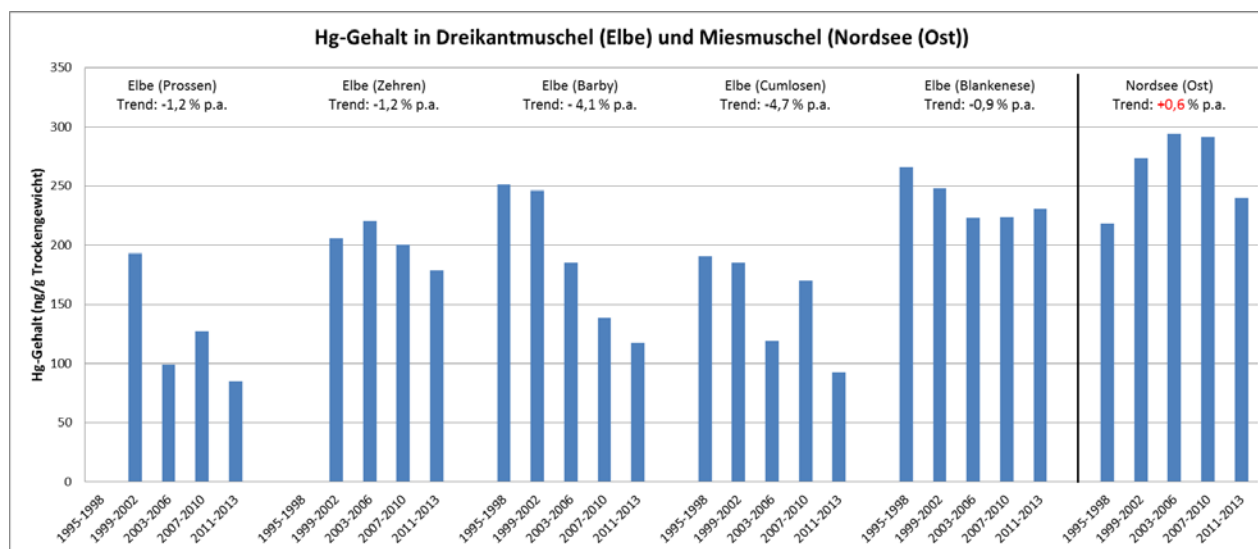
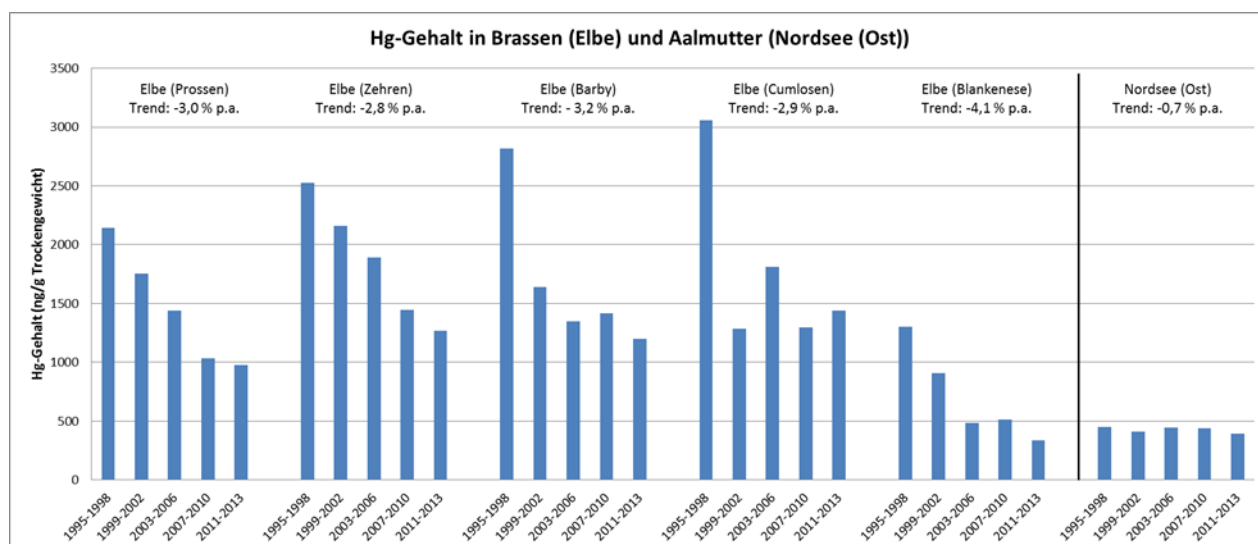
An allen Standorten fällt zudem eine Zunahme der Belastung mit steigender Trophiestufe auf (vergleiche Kapitel 5.3). Das geringste Belastungsniveau tritt dabei im Blasentang auf, die höchste Belastung im Eiinhalt von Silbermöweneiern. Große Niveauunterschiede bestehen zwischen Blasentang und Miesmuschel an allen Standorten sowie zwischen Aalmutter und Silbermöwe an den Standorten Nordsee (Ost) und Ostsee. Zwischen Miesmuschel und Aalmutter ist der Niveauunterschied weniger stark ausgeprägt. Die Trendverläufe der verschiedenen Probenarten an einem einzelnen Standort korrelieren bedingt. An den Standorten Nordsee (West) und Ostsee liegt für die Probenarten Blasentang, Miesmuschel und Aalmutter ein abnehmender Trend vor. Am Standort Nordsee (Ost) ist der Trend in diesen Proben ebenfalls leicht abnehmend bzw. weitgehend konstant. Es bestehen aber z.T. Unterschiede in der Stärke des Trends oder alternierende Trendverläufe. Zwischen Silbermöwe und den anderen Probenarten besteht kaum eine Korrelation, da die Hg-Gehalte zwischen einzelnen Betrachtungszeiträumen vor allem in der Silbermöwe deutlich schwanken.

4.5.4 Vergleich von Hg-Gehalten in Muscheln und Fischen des limnischen und marinen Kompartiments

Mit Dreikantmuscheln und Miesmuscheln (für Muscheln wird im Allgemeinen angenommen, dass sie Primärkonsumenten sind und eine Trophiestufe von 2 haben) sowie Brassen und Aalmuttern liegen Probenarten ähnlicher Trophiestufe (2.9 bzw. 3.5 nach www.fishbase.org) sowohl im limnischen als auch im marinen Bereich vor. Für einen Vergleich dieser Probenarten wurden die Standorte der Elbe sowie das Probenahmegebiet Nordsee (Ost) ausgewählt, da hier der bestmögliche geographische Zusammenhang innerhalb der Proben der UPB gegeben ist. Bei den Dreikantmuscheln der Elbe nehmen die Hg-Gehalte mit dem Flussverlauf zu, wobei die höchsten Gehalte am mündungsnahen Standort Blankenese auftreten (Abbildung 57). Das Niveau liegt hier etwa bei 250 ng/g TG. Das Niveau der Miesmuschel am Standort Nordsee (Ost) liegt in vergleichbarer Höhe wie bei Dreikantmuscheln am Standort Blankenese. Bezüglich des Trendverlaufes tritt vor allem an den Elbestandorten Barby und Cumlosen eine deutliche Abnahme des Hg-Gehaltes über die Zeit auf. In Blankenese ist der Hg-Gehalt dagegen weitgehend konstant. Auch bei der Miesmuschel am Standort Nordsee (Ost) ändert sich das Niveau über den Gesamtzeitraum nur geringfügig. Sowohl bezüglich Hg-Gehalt als auch Trendverlauf besteht damit am mündungsnahen Standort Blankenese die größte Ähnlichkeit zum Standort Nordsee (Ost).

Im Unterschied zu den Dreikantmuscheln sind für Brassen die Hg-Gehalte am Standort Blankenese geringer als an den übrigen Elbestandorten (Abbildung 58). An allen Standorten nimmt das Niveau über die Zeit deutlich ab. Die Abnahme ist aber vor allem auf die vergleichsweise hohen Hg-Gehalte in den früheren Jahren zurückzuführen, wohingegen in den letzten Jahren ein nahezu konstanter Verlauf zu beobachten ist. Im mündungsnahen Blankenese liegt das Niveau in den letzten 10 Jahren bei etwa 500 ng/g TG. In Aalmuttern am Standort Nordsee (Ost) liegt das Niveau ebenfalls bei etwa 500 ng/g TG, der Trendverlauf ist hier über den Gesamtzeitraum weitgehend konstant. Somit besteht auch hier am mündungsnahen Blankenese die größte Ähnlichkeit zum marinen Standort (Nordsee (Ost)).

Hierzu könnte der Tideeinfluss im Bereich der Unterelbe bei Blankenese beitragen, obwohl im Bereich von Blankenese noch nicht von einem Brackwasserökosystem auszugehen ist. Generell hat der Salzgehalt aber Einfluss auf die Löslichkeit und Speziation von Hg im Wasser (Merian et al. 2004; siehe auch Kapitel 4.3) und damit auch auf die potentielle Aufnahme durch aquatische Organismen. Da im Meerwasser Quecksilber als neutrales Methylquecksilberchlorid vorliegt, ist eine leichtere Aufnahme in Organismen möglich (Membranpassage). Dies könnte die niedrigeren mittleren Konzentrationen im Meerwasser kompensieren, die mindestens eine Größenordnung niedriger sind als im Süßwasser ($< 0,2 - 1 \text{ ng/L}$; Merian et al. 2004), und zu ähnlichen Konzentrationen in Organismen führen wie in Binnengewässern.

Abbildung 57: Vergleich von Hg-Gehalten in Muscheln des limnischen und marinen Bereichs.**Abbildung 58: Vergleich von Hg-Gehalten in Fischen des limnischen und marinen Bereichs.**

4.6 Normierung von Schwebstoffdaten

Konzentrationen von Chemikalien in Feststoffen wie Böden, Sedimenten oder Schwebstoffen werden häufig normalisiert, um eine bessere Vergleichsbasis zu erzielen. Die Konzentrationen in der UPB-Datenbank sind routinemäßig auf den Trockengewichtsanteil bezogen.

Für Stoffe, die an die organische Matrix (z.B. Huminstoffe) binden, wird häufig eine Normierung auf diese Fraktion durchgeführt. Kennzahl ist der Gesamtanteil an organischem Kohlenstoff (TOC, total organic carbon; Hg-Gehalt dann berechnet als $\mu\text{g/kg TOC}$) in den Schwebstoffen.

Für Stoffe, die potenziell an Ton binden (z.B. Kationen wie Hg^{2+}), kann entsprechend eine Normierung auf den Tongehalt erfolgen. Kongchum et al. (2011) berichten beispielsweise, dass bei 262 untersuchten Sedimentproben (aus Seen, Flüssen und anderen Gewässern in Louisiana, USA) eine signifikante lineare Korrelation zwischen Hg-Konzentration und Gesamt-Tongehalt vorlag. Bei Sedimentuntersuchungen wird deshalb auch teilweise für die Analytik die Feinkornfraktion mit hohem Bindungspotential für Metalle von der Gesamtfraktion abgetrennt. Die Metallkonzentration wird dann auf den Korngrößenbereich mit dem größten Bindungspotential bezogen (Schulze 2001). Unterschiedliche Korngrößenverteilungen an den

Standorten oder in verschiedenen Probenahmejahren können damit ohne Berücksichtigung des Korngrößeneffektes das Untersuchungsergebnis erheblich beeinflussen. Da die Tonfraktion in den UPB-Schwebstoffproben auch routinemäßig bestimmt wird, kann die Möglichkeit einer Normierung auf diesen Faktor geprüft werden.

In den folgenden Abbildungen sind die Originaldaten für Hg sowie die Ergebnisse nach Durchführung einer Normierung der Hg-Daten auf den TOC- bzw. Tongehalt der Schwebstoffe dargestellt (für die Rhein- bzw. Elbe-Probenahmestellen). Ziel ist es, mögliche Einflüsse auf die Höhe der Stoffgehalte durch bessere Bindungsmöglichkeiten (aufgrund erhöhter organischer bzw. toniger Anteile in einzelnen Jahren bzw. an den verschiedenen Standorten) zu reduzieren.

Schwebstoffe aus dem Rhein wiesen im Zeitraum 2005-2012 Hg-Gehalte von durchschnittlich etwa 0,15 µg/kg TG (Weil) bis 0,4 µg/kg TG (Bimmen) auf. Die Belastung steigt damit flussabwärts. Die Normierung auf den TOC-Gehalt hat für die Rhein-Standorte (Abbildung 59) keinen erkennbaren Einfluss. Die Hg-Gehalte liegen zwischen ca. 30 µg/kg TOC (Weil) und 90 µg/kg TOC (Bimmen). Der Faktor zwischen den Hg-Gehalten in Weil und Bimmen liegt mit und ohne TOC-Normierung bei etwa 3. Auch nach der Normierung ist der jeweils erste Messwert der höchste der Zeitreihe (bei Weil sind Werte aus mehreren Jahren ähnlich hoch). Am Standort Koblenz wird der Effekt durch die TOC-Normierung sogar noch verstärkt. Die Normierung wirkt sich nicht stark aus, da die TOC-Gehalte der Schwebstoffe in den untersuchten Jahren relativ ähnlich waren.

Die Normierung auf den Tongehalt zeigt größere Effekte. Die Daten an den einzelnen Standorten werden durch die Normierung heterogener (stärkere Variabilität zwischen den Jahren). Alle Hg-Werte liegen zwischen ca. 5 und 15 µg/kg Ton. Nur für die Probenahmefläche Bimmen weist bei der Normierung auf Ton noch das erste Jahr einen deutlich höheren Hg-Gehalt auf. Durch die Normierung auf den Tongehalt verringern sich die Unterschiede zwischen den Standorten (obwohl zwischen den minimalen und maximalen Werten weiterhin etwa ein Faktor von 3 liegt). Dies kann so interpretiert werden, dass die Hg-Belastung der Schwebstoffe am Rhein räumlich und zeitlich relativ konstant ist.

Die Ergebnisse der entsprechenden Normierungen für die Schwebstoffe der Elbe und die Zuflüsse Saale und Mulde sind in Abbildung 60 dargestellt. Generell ist die Hg-Belastung der Schwebstoffe in der Elbe höher als im Rhein (zwischen ca. 0,5 µg/kg TG bei Zehren im Oberlauf und ca. 2 µg/kg TG bei Barby im Mittellauf der Elbe). Die Saale-Proben weisen die höchsten Belastungen auf (ca. 2 – 3 µg/kg TG). Für den Standort Barby ist ein deutlich abnehmender Trend der Hg-Belastung zu erkennen (um ca. 60 %). An den anderen Standorten ist, wie bei den Rheinstandorten, von 2005 auf 2006 ein Rückgang der Hg-Konzentrationen zu erkennen. Auffallend ist noch ein deutlicher Anstieg an der Saale von 2011 auf 2012. Bis auf das letzte Jahr der Zeitreihe verlaufen die Konzentrationen an der Saale und am Standort Barby weitgehend parallel. Da die Saale oberhalb von Barby in die Elbe mündet, könnte dies ein Hinweis darauf sein, dass hier die Hg-Belastung der Elbe durch die Saale beeinflusst wird. Die Belastung in Barby liegt auch deutlich höher als in Zehren, dem UPB-Standort flussaufwärts der Saale- und Mulde-Mündung. Die mittlere Schwebstofffracht 2003-2008 der Elbe liegt bei Barby (unterhalb Saale/Mulde-Einmündung) bei 485604 t/a (Sedimentmanagementkonzept Elbe, FGG Elbe 2013). Die Saale hat an der Mündung eine Schwebstofffracht von 127522 t/a (26 % der Elbe-Schwebstofffracht). Somit erklärt der Saalezufluss aber nur einen Teil der höheren Hg-Belastung der Elbe bei Barby im Vergleich zu den niedrigen Hg-Gehalten bei Zehren. Der Beitrag der Mulde zur Schwebstofffracht der Elbe liegt nur bei 6 % (berechnet auf Basis der Daten aus FGG Elbe 2013).

Wie beim Rhein bewirkt auch für die Schwebstoffdaten der Elbe eine Normierung keine wesentlichen Veränderungen der relativen Daten. Verläufe und Unterschiede in der räumlichen Belastung bleiben erhalten. Bei Normierung auf den TOC liegen die Hg-Konzentrationen für die Elbe bei Barby aber teilweise über denen der Saale. Die normierten Hg-Konzentrationen der Schwebstoffe liegen zwischen durchschnittlich ca. 100 µg/kg TOC (Prossen, Zehren) und 400 µg/kg TOC (Barby, Saale). Auch bei den Elbe-Standorten wirkt sich eine Normierung der Hg-Konzentrationen auf den Tongehalt der Schwebstoffe stärker aus als die TOC-Normierung. Bis auf einige Ausreißer (höhere Gehalte für Saale und Barby 2005 sowie Cumlosen 2007) liegen alle Hg-Gehalte zwischen ca. 25 und 150 µg/kg Ton. Wiederum steigt die Variabilität der Messwerte an einzelnen Standorten zwischen den Jahren, während die Wertebereiche insgesamt mehr überlappen. Allerdings bleiben deutliche Unterschiede der Belastungsniveaus für die Elbe-Standorte Prossen/Zehren und Barby/Cumlosen/Blankenese sichtbar. Auch auf Basis der tonnормierten Hg-Gehalte der Schwebstoffe lässt sich die Hg-Belastung der Elbe nicht durch aktuelle Einträge der Zuflüsse Saale und Mulde erklären. Eine mögliche Erklärung für die hohen Hg-Konzentrationen unterhalb der Saale- und Mulde-Mündung könnte aber sein, dass hier frühere Sedimentablagerungen mit hoher Hg-Belastung remobilisiert wurden bzw. werden und so zur aktuellen Schwebstoffbelastung beitragen.

Inwieweit das in den Schwebstoffen gebundene Hg bioverfügbar ist, wird in Kapitel 4.3 diskutiert.

Abbildung 59: Normierung Schwebstoffdaten für die UPB-Probenahmeflächen am Rhein.

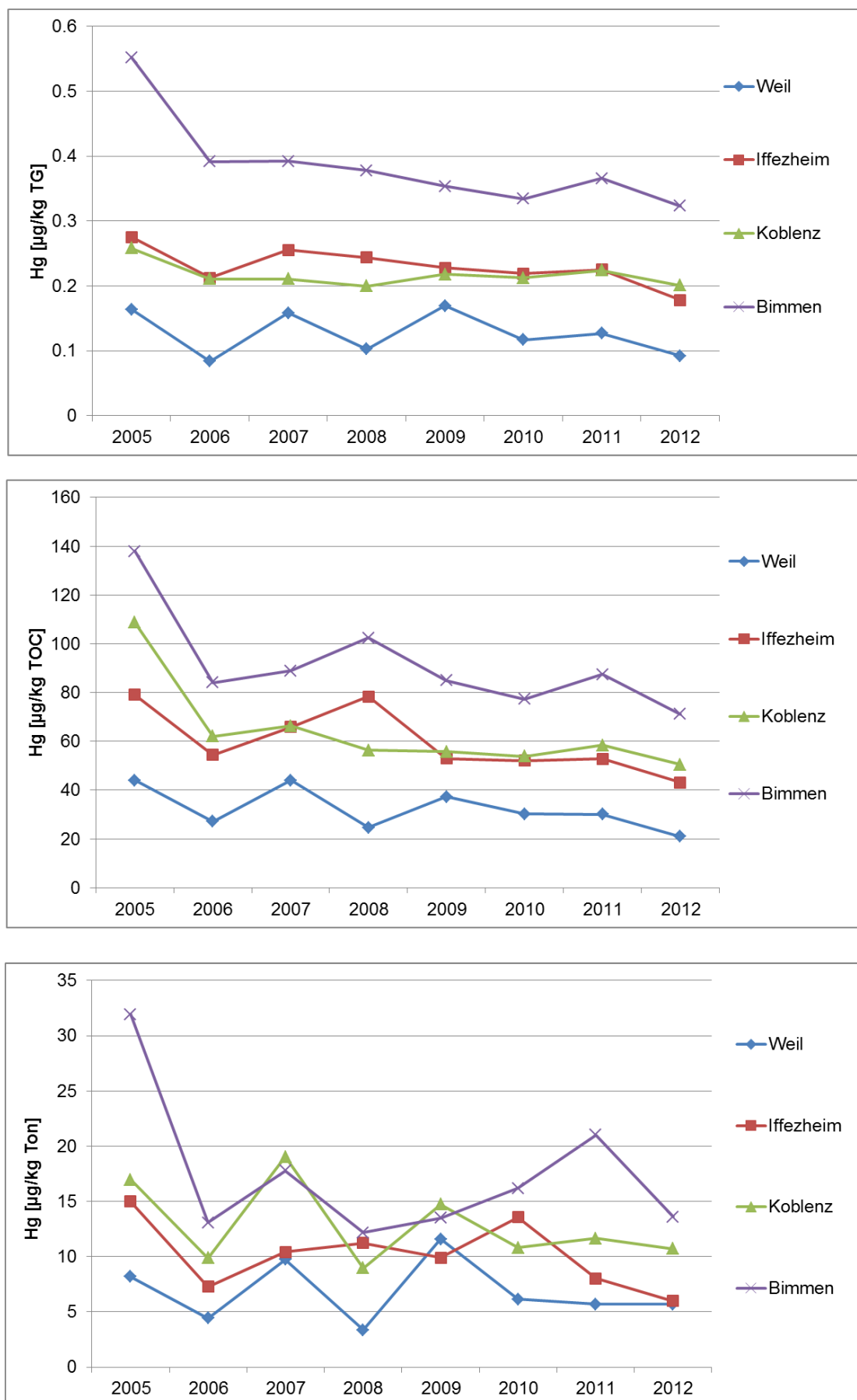
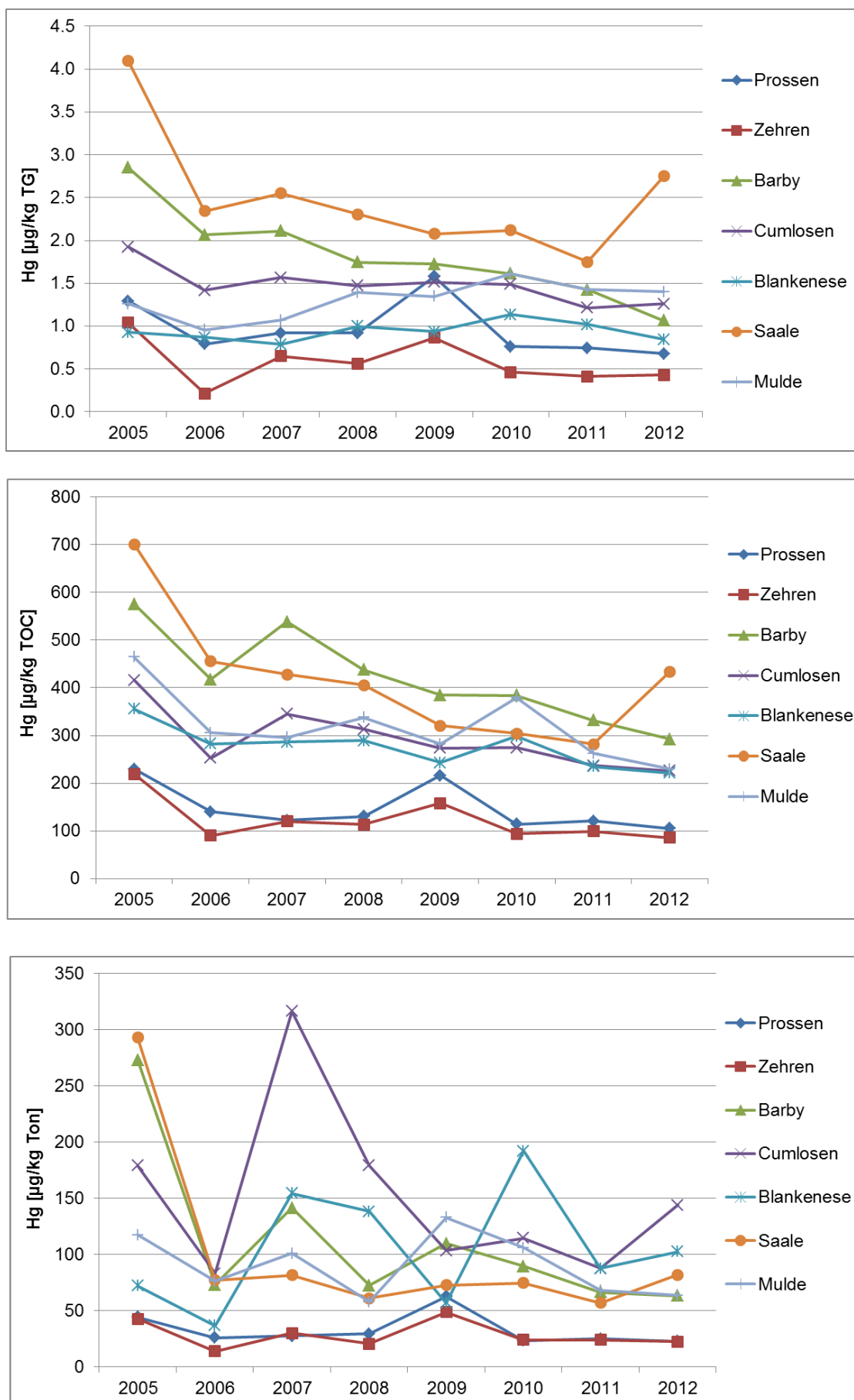


Abbildung 60: Normierung Schwebstoffdaten für die UPB-Probenahmeflächen an der Elbe.



5 Betrachtung der Bioakkumulation/Biomagnifikation von Quecksilber in aquatischen Systemen anhand von UPB-Monitoringdaten

5.1 Einleitung

Wichtige Aspekte bei der Betrachtung des Quecksilber-Stoffflusses durch Ökosysteme sind die Bioakkumulation (Anreicherung aus dem umgebenden Medium) und die Biomagnifikation (Anreicherung im Nahrungsnetz). Hierfür werden verschiedene Kenngrößen verwendet. Üblicherweise werden diese Parameter in standardisierten Laborversuchen bestimmt (z.B. nach OECD-Richtlinien). Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, die Parameter auf Basis von Monitoringdaten zu charakterisieren. Da im Kontext der Umweltprobenbank Quecksilber in verschiedenen Matrices aus einem Probenahmegebiet gemessen wird, können mit den verfügbaren Monitoringdaten verschiedene in diesem Kontext relevante Parameter berechnet werden. Hier sollen die verfügbaren Daten für die aquatischen Ökosysteme zusammengestellt werden. Dabei wird auch geprüft, ob es im relevanten Untersuchungszeitraum (1995 – 2013; parallel zu den Humanproben) Veränderungen der Kenngrößen gibt.

Welche Aspekte der Bioakkumulation können durch Monitoring-Daten belegt werden?

- Mehrere Biomagnifikationsfaktoren (BMF_{Field} ; hier als „Field“ gekennzeichnet, da auf Basis von Monitoringdaten abgeschätzt) für marine Nahrungsnetze
- Biomagnifikationsfaktor (BMF_{Field}) Brassen/Dreikantmuschel für limnische Nahrungsnetze
- Biota-Schwebstoff-Akkumulationsfaktor (BSAF Muscheln/Schwebstoffe) in limnischen Ökosystemen

5.2 Übersicht über die verfügbaren Daten für marine Proben

Die folgenden Organismen werden für das UPB-Programm regelmäßig beprobt:

- Blasentang (*Fucus vesiculosus*; 2- bzw. 6-Monatsproben, die zu einer Jahresmischprobe verarbeitet werden)
- Miesmuschel - Weichkörper (*Mytilus edulis*; 2- bzw. 6-Monatsproben, die zu einer Jahresmischprobe verarbeitet werden)
- Aalmutter - Leber, Filet (*Zoarces viviparus*; Jahresmischproben, im Frühjahr von Mai bis Juni)
- Silbermöwen - Eier (*Larus argentatus*; Jahresmischproben, im Frühjahr von April bis Mai)

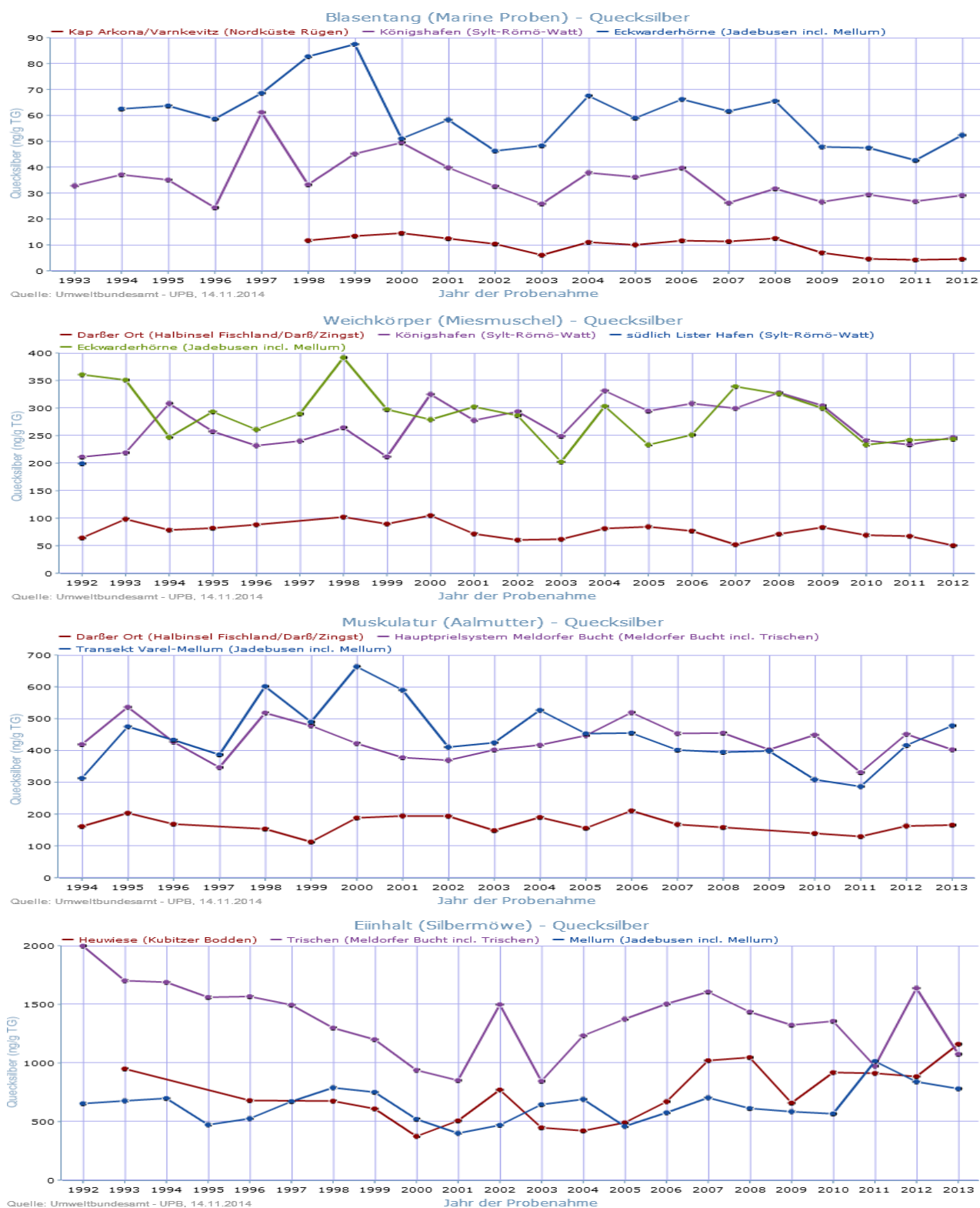
Die Proben werden in den Probenahmegebieten der UPB in Nord- und Ostsee gewonnen. Hier werden Bioakkumulationsfaktoren für die Probenahmeflächen berechnet, bei denen die Beprobungsstellen regional übereinstimmen oder sich in räumlicher Nähe zueinander befinden. Für die Aalmuttern werden die Hg-Gehalte aus dem Muskelgewebe für die Berechnungen verwendet.

Die folgende Abbildung gibt einen Überblick über die verfügbaren UPB-Monitoringdaten für Hg in den marinen Proben. Im überschneidenden Zeitraum ab Anfang der 1990er Jahre sind die Hg-Gehalte der Proben an den Standorten relativ konstant. Nur einzelne Jahre zeigen teilweise höhere Werte (Abbildung 61).

Hier werden die Gesamt-Quecksilbergehalte diskutiert, da nur für Miesmuscheln auch zusätzliche Methylquecksilberdaten verfügbar sind (in den Muscheln kann bis zu 75 % anorgani-

sches Quecksilber vorliegen; bei den Aalmuttern und Möweneiern ist anzunehmen, das Hg zu > 90 % als Methylquecksilber vorliegt) .

Abbildung 61: Hg-Monitoringdaten für marine UPB-Proben.



Die hier vorgenommenen Berechnungen der Biomagnifikationsfaktoren setzen voraus, dass die Organismen in einem Nahrungsnetz-Zusammenhang stehen (Räuber/Beute) und die Beuteorganismen Hauptbestandteil der Nahrung sind (Gobas et al. 2009 „for well characterized

prey/predator trophic interaction“). Dies ist allerdings nicht immer der Fall (z.B. besteht die Nahrung der Möwen vermutlich nur zum Teil aus Miesmuscheln). Die Organismen können allerdings als Vertreter der jeweiligen trophischen Ebenen im aquatischen Nahrungsnetz angesehen werden, so dass zumindest eine Einschätzung des Biomagnifikationspotenzials möglich ist. Eine weitere Annahme ist, dass in den Fällen, wo einzelne Gewebe analysiert werden, die Konzentrationen annähernd im ganzen Organismus gleich sind (z.B., dass die Hg-Konzentration im Ei der in der Silbermöwe entspricht). In Tabelle 13 sind die trophischen Positionen der Organismen aufgelistet.

Tabelle 13: Trophische Positionen der marinen UPB-Probenarten.

Probenart	Trophische Position	Quelle
Blasentang	1	Übliche Annahme (Primärproduzent)
Miesmuschel inkl. Atemwasser	2	Übliche Annahme (Primärkonsument)
Aalmutter (Muskulatur)	3,5 ± 0.49 ^s	www.fishbase.org/summary/Zoarcetes-viviparus.html (Stand Oktober 2014)
Silbermöwe (Eiinhalt)	2,8 - 3,6	Daten aus Norwegen (Glomma-Ästuar); Sormo et al. 2011

§ auf Basis von Nahrungsspektrumanalysen.

Der Biomagnifikationsfaktor wird nach der folgenden Formel berechnet:

$$BMF_{\text{Field}} = C_{\text{Räuber}} / C_{\text{Beute}}$$

Dabei ist $C_{\text{Räuber}}$ die Konzentration im trophisch höher stehenden Organismus und C_{Beute} die Konzentration im trophisch niedriger stehenden Organismus. Für die Berechnung werden die trockengewichtsbezogenen Konzentrationswerte verwendet.

5.3 Biomagnifikationsfaktoren für marine UPB-Proben

Die berechneten Biomagnifikationsfaktoren sind in Tabelle 14 zusammengestellt (Mittelwerte). Nur im Probenahmegebiet des niedersächsischen Wattenmeeres können sämtliche möglichen BMF_{Field} berechnet werden. In den anderen Gebieten liegen die Probenahmeflächen für die verschiedenen Probenarten teilweise so weit auseinander, dass keine Nahrungsnetzbeziehung angenommen werden kann. Die BMF_{Field} Miesmuschel/Blasentang und Silbermöwe/Aalmutter sind in der östlichen Nordsee (Königshafen bzw. Meldorfer Bucht, Trischen) höher als in der westlichen (Eckwarderhörne, Transekt Varel-Mellum, Mellum). Die BMF_{Field} Aalmutter/Miesmuschel in Nord- und Ostsee liegen jeweils um ca. 2.

Tabelle 14: Biomagnifikationsfaktoren für Quecksilber in marinen UPB-Probenarten (Trockengewicht).

Beziehung	Biomagnifikationsfaktor	Standardabweichung	Anzahl Datenpaare
Nordsee (Eckwarderhörne, Transekt Varel-Mellum, Mellum); 1994 - 2013			
Miesmuschel/Blasentang	4,8	0,8	19
Aalmutter/Miesmuschel	1,6	0,3	19
Silbermöwe/Aalmutter	1,5	0,6	20
Nordsee (Königshafen bzw. Meldorfer Bucht, Trischen); 1993 - 2013			
Miesmuschel/Blasentang	8,2	1,9	20
Silbermöwe/Aalmutter	3,1	0,6	20
Ostsee (Darßer Ort); 1994 - 2012			
Aalmutter/Miesmuschel	2,3	0,6	17

Mittelwerte mit Standardabweichung und Anzahl der verfügbaren Datensätze. Berechnung nur für überlappende oder benachbarte Probenahmeflächen.

Der zeitliche Verlauf der Hg-Biomagnifikationsfaktoren in der Nordsee (Eckwarderhörne, Transekt Varel-Mellum, Mellum) ist in Abbildung 62 dargestellt. Während die BMF_{Field} Aalmutter/Miesmuschel bzw. Silbermöwe/Aalmutter im zeitlichen Verlauf relativ konstant sind, schwankt der BMF_{Field} Miesmuschel/Blasentang deutlich stärker (Bereich 3,4 - 6,3). Dieselbe Aussage gilt auch für die Probenahmefläche Königshafen in der Nordsee (Abbildung 63), wobei die Variation des BMF_{Field} Miesmuschel/Blasentang noch größer ist. Für den Ostseestandort Darßer Ort sind für den BMF_{Field} Aalmutter/Miesmuschel stärkere Schwankungen zu beobachten als für den entsprechenden BMF_{Field} in der Nordsee (Eckwarderhörne, Transekt Varel-Mellum).

Die relativ geringen zeitlichen Veränderungen der BMF_{Field} sind nicht überraschend, da ja auch die bei der Berechnung verwendeten Konzentrationsdaten der einzelnen Organismen relativ konstant waren (Abbildung 61). Insgesamt weisen die Daten auf eine relativ hohe Stabilität der marinen Ökosysteme hin. Das Ausmaß der Biomagnifikation am jeweiligen Standort scheint von lokalen Faktoren beeinflusst zu werden (z.B. Salzgehalt, Hg-Belastungsniveau, evtl. auch vom Anteil des Methylquecksilbers am Gesamtquecksilber).

Abbildung 62: Zeitlicher Verlauf der Quecksilber-Biomagnifikationsfaktoren in der Nordsee (Eckwarderhörne, Transekt Varel-Mellum, Mellum; 1994 - 2013).

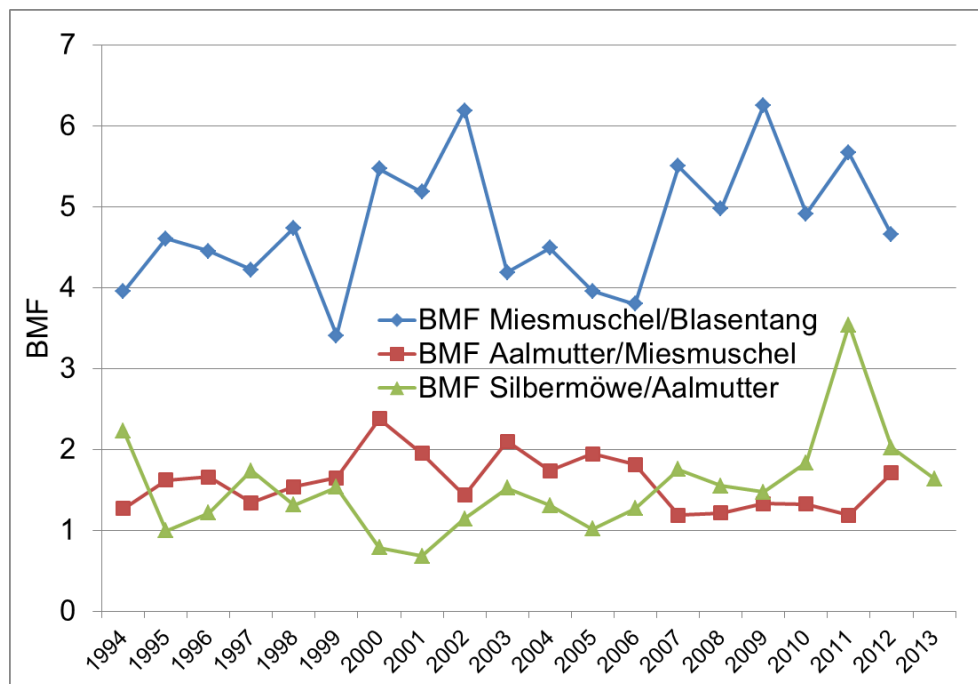


Abbildung 63: Zeitlicher Verlauf der Quecksilber-Biomagnifikationsfaktoren in der Nordsee (Königshafen; 1993 - 2013).

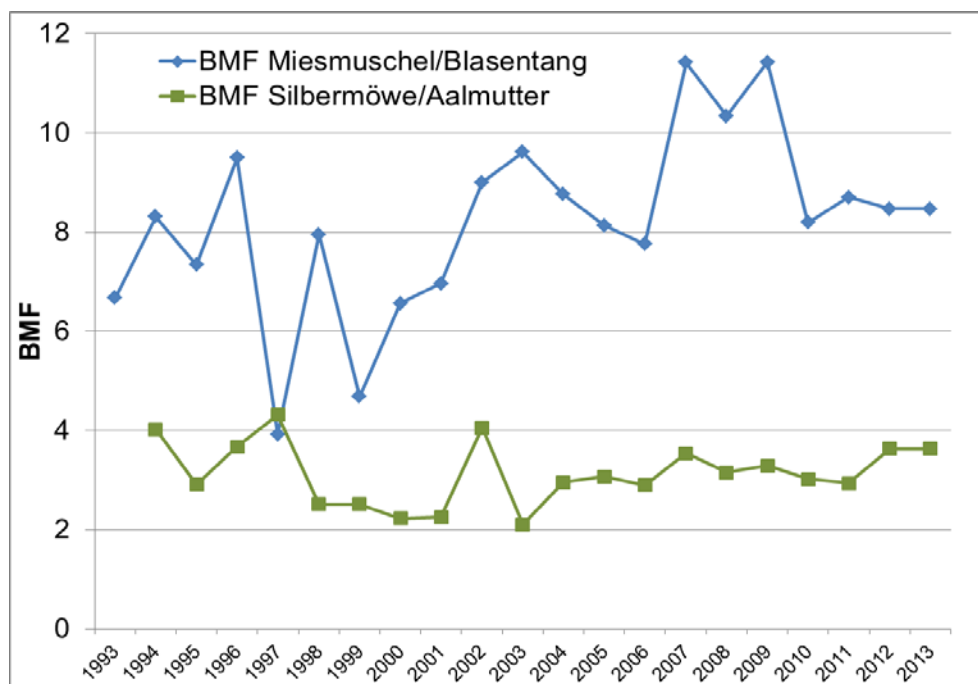
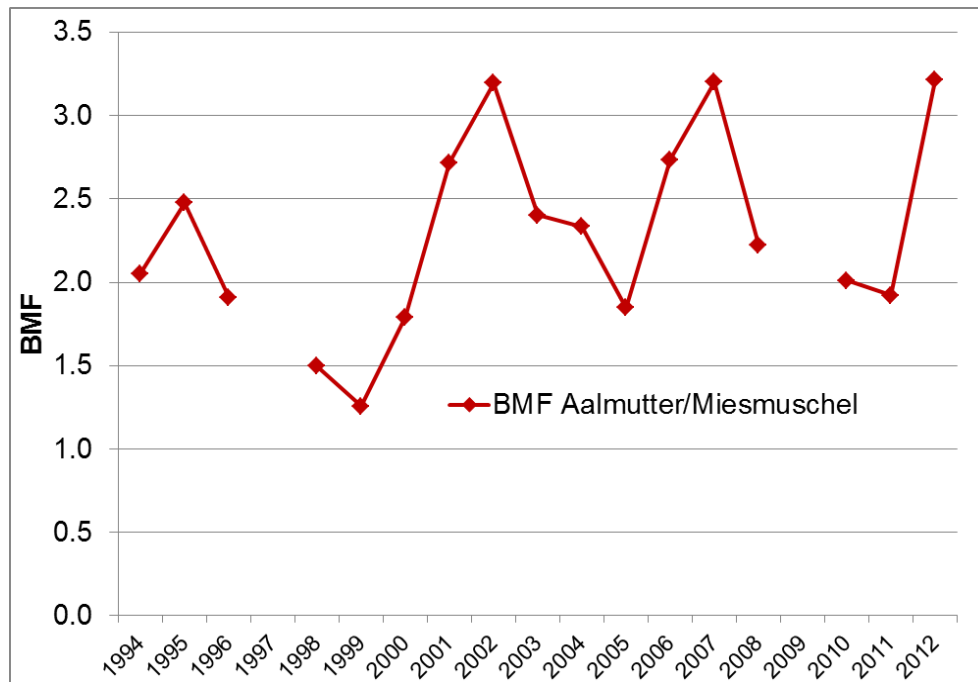


Abbildung 64: Zeitlicher Verlauf des Quecksilber-Biomagnifikationsfaktors Aalmutter/Miesmuschel in der Ostsee (Darßer Ort; 1994 - 2012).

5.4 Übersicht über die verfügbaren Daten für limnische Proben

In Flüssen werden folgende Proben im Rahmen des UPB-Programms gewonnen:

- Brassen - Leber, Filet (*Abramis brama*; Jahresmischproben, Probenahme im Spätsommer nach Abschluss der Laichperiode)
- Dreikantmuschel (*Dreissena polymorpha*; Weichkörper; Jahresmischprobe, Probenahme von September bis Ende November, möglichst nach dem letzten Ablaichen; Dreikantmuscheln werden auf Platten in die Gewässer eingebracht und ein Jahr exponiert)
- Schwebstoffe (Jahresmischprobe, aus monatlichen Probenahmen)

Auch für die limnischen Probenarten ist die Berechnung des BMF_{Field} als eher indikativ anzusehen (Organismen als Vertreter der jeweiligen trophischen Ebenen im aquatischen Nahrungsnetz), da die Dreikantmuscheln keinen dominierenden Anteil an der Nahrung der Brassen haben. Vermutlich ernähren sich die Brassen aber von anderen Organismen gleicher trophischer Ebene wie die Dreikantmuscheln, die entsprechend dieser trophischen Position Quecksilber akkumuliert haben.

Die folgenden Abbildungen geben einen Überblick über die verfügbaren UPB-Monitoringdaten für Hg in den limnischen Proben aus ausgewählten Probenahmegebieten (Rhein, Elbe und Zuflüsse). An den Standorten sind insbesondere bei den Schwebstoffen und Fischen nur relativ geringe Variationen der Hg-Konzentrationen zu beobachten (zumindest in den letzten Jahren). Bei den Dreikantschulen sind größere Schwankungen im Untersuchungszeitraum sichtbar (Abbildung 65, Abbildung 66). Wie für die marinen Proben werden hier die Gesamt-Quecksilbergehalte diskutiert, da nur für Dreikantmuscheln auch zusätzliche Methylquecksilberdaten verfügbar sind (in den Muscheln kann bis zu 75 % anorganisches Quecksilber vorliegen; bei den Brassen zeigen Untersuchungen einzelner Jahrgänge, dass Hg mindestens zu 90 % als Methylquecksilber vorliegt). Bei den Schwebstoffen wird Hg durch Säureextraktion bestimmt (Königswasserextrakt). Dieser Gehalt entspricht in etwa dem Gesamtgehalt; d.h. es wird nicht nur leicht mobilisierbares Quecksilber erfasst.

Abbildung 65: Hg-Monitoringdaten für limnische UPB-Proben (Probenahmegebiete Saar und Rhein).

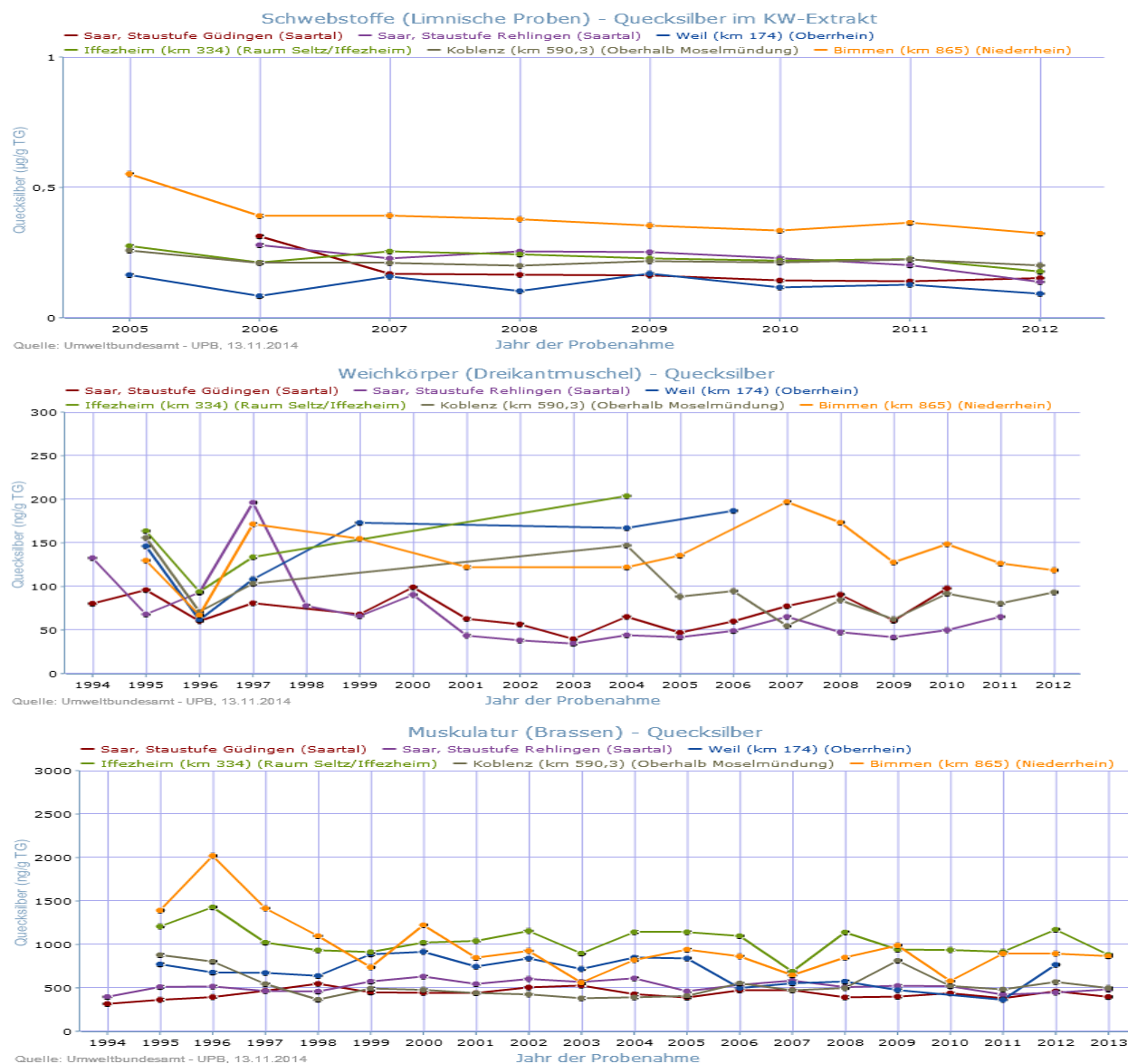
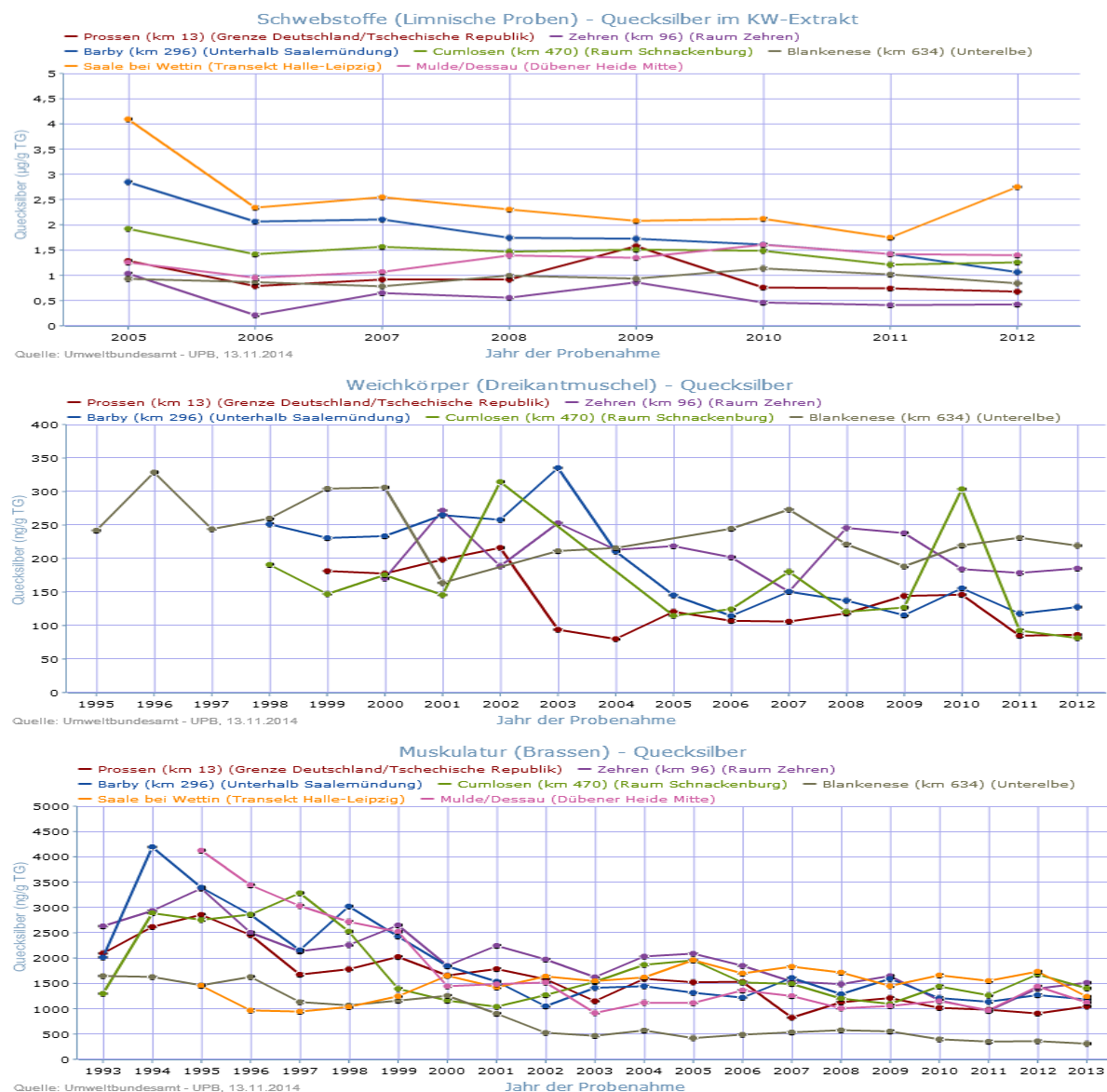


Abbildung 66: Hg-Monitoringdaten für limnische UPB-Proben (Probenahmegebiete Elbe und Dübener Heide).

Die drei limnischen Probenarten sind in Tabelle 15 hinsichtlich ihrer trophischen Positionen charakterisiert. Für die limnischen Probenahmeflächen lässt sich nur ein Biomagnifikationsfaktor berechnen (BMF_{Field} Brassen/Dreikantmuschel). Allerdings ist zusätzlich die Berechnung eines Dreikantmuschel/Schwebstoff-Akkumulationsfaktors möglich.

Tabelle 15: Trophische Positionen der limnischen UPB-Probenarten.

Probenart	Trophische Position	Quelle
Schwebstoffe	1	Annahme
Dreikantmuschel	2	Übliche Annahme (Primärkonsument)
Brassen (Muskulatur)	$2,9 \pm 0,4^*$	www.fishbase.org/summary/268 (Stand Oktober 2014)

*auf Basis von Nahrungsspektrumanalysen.

Der Biomagnifikationsfaktor Brassen/Dreikantmuschel wird wie in Abschnitt 5.2 beschrieben berechnet. Für die Brassen werden die Hg-Gehalte aus dem Muskelgewebe in die BMF-Formel eingesetzt.

Der Biota/Schwebstoff-Akkumulationsfaktor (BSAF) wird als Quotient der Konzentrationen in Schwebstoff und Biota berechnet. Ein BSAF ist nur relevant, wenn die Organismen tatsächlich mit dem Schwebstoff in Kontakt stehen (z.B. Filtrierer, die Schwebstoffe aufnehmen). Der Biota/Schwebstoff-Akkumulationsfaktors (BSAF_{FIELD}) ergibt sich aus der folgenden Berechnung:

$$\text{BSAF}_{\text{FIELD}} = (C_{\text{Biota}} / f_{\text{Lipid}}) / (C_{\text{Schwebstoff}} / f_{\text{OC}})$$

Dabei ist C_{Biota} die Stoffkonzentration im Organismus ($\mu\text{g/kg}$ Frischgewicht), f_{Lipid} die Fettfraktion des Organismus ($\text{g Lipid/g Frischgewicht}$), $C_{\text{Schwebstoff}}$ die Stoffkonzentration im Feststoff ($\mu\text{g/kg Trockengewicht}$) und f_{OC} die organische Kohlenstofffraktion im Feststoff ($\text{g OC} / \text{g Trockengewicht}$).

5.5 Biomagnifikationsfaktoren und Biota/Schwebstoff-Akkumulationsfaktoren für limnische UPB-Proben

In Tabelle 16 sind die berechneten Biomagnifikationsfaktoren zusammengestellt (Mittelwerte). Die für die Flüsse berechneten Werte liegen zwischen 12,6 (Mittelwert Jochenstein/Donaue) und 4,3 (Mittelwert Weil/Rhein). Noch niedriger liegt der BMF_{Field} Brassen/Dreikantmuschel am Standort Blankenese (Mittelwert 3,3). Der Unterschied könnte durch den Tideinfluss oder durch stärkere Sedimentmobilisierung durch Schiffsverkehr und Fahrrinnenvertiefungen in diesem Bereich verursacht werden. Ebenfalls niedrige BMF_{Field} werden für den Belauer See gefunden.

Tabelle 17 zeigt die für die Flusstandorte berechneten Biota/Schwebstoff-Akkumulationsfaktoren (BSAF Dreikantmuschel/Schwebstoff). Für den Belauer See ist keine Berechnung möglich, da dort keine Probenahme von Schwebstoffen erfolgt. Die berechneten BSAF_{FIELD} variieren im Bereich von 0,02 – 0,89. Der höchste BSAF_{FIELD} wird für Weil gefunden. Allerdings liegen für diesen Standort nur Daten vor, die die Berechnung des BSAF für ein Jahr erlauben. Auch am Standort Jochenstein wird ein hoher BSAF_{FIELD} gefunden (0,50; $n = 3$), der aber im Wesentlichen durch einen einzelnen hohen Wert (1.0 im Jahr 2009) bestimmt wird.

Die Aussagekraft des BSAF ist vermutlich nur begrenzt, da die in die Berechnung eingehende Hg-Konzentration in Schwebstoffen eher dem Gesamtgehalt entspricht (siehe Kapitel 5.4). Aussagekräftiger wäre die Verwendung des leicht extrahierbaren / mobilisierbaren Hg. Letztere Fraktion hat vermutlich nur einen kleinen Anteil am Gesamtquecksilbergehalt der Schwebstoffe, so dass ein höherer Wert für den BSAF_{FIELD} berechnet würde. Die hier berechneten Werte erlauben aber zumindest zeitliche und räumliche Vergleiche.

Tabelle 16: Biomagnifikationsfaktoren für Quecksilber in limnischen UPB-Probenarten (Trockengewicht).

Beziehung	Biomagnifikationsfaktor	Standardabweichung	Anzahl
Alle Probenahmegebiete§			
Brassen/Dreikantmuschel	7,7	3,0	15#
Alle Probenahmegebiete außer Belauer See und Blankenese§			
Brassen/Dreikantmuschel	8,4	2,5	13#
Belauer See			
Brassen/Dreikantmuschel	3,3	0,8	7\$
Blankenese			
Brassen/Dreikantmuschel	2,9	1,2	12\$

Mittelwerte mit Standardabweichung und Anzahl der verfügbaren Datensätze. § An Saale und Mulde keine Beprobung von Dreikantmuscheln; # Anzahl Standorte (pro Standort wurde der Mittelwert aller Jahre verwendet); \$ Anzahl Jahreswerte.

Tabelle 17: Biota/Schwebstoff-Akkumulationsfaktor (BSAF_{Field} Dreikantmuschel/Schwebstoff) für Quecksilber in limnischen UPB-Probenarten.

Beziehung	Biomagnifikationsfaktor	Standardabweichung	Anzahl
Alle Probenahmegebiete§			
Dreikantmuschel/Schwebstoff	0,22	0,24	13#
Alle Probenahmegebiete außer Jochenstein und Weil§			
Dreikantmuschel/Schwebstoff	0,14	0,08	11\$

Berechnet mit trockengewichtsbezogenen Konzentrationen nach Normierung auf den organischen Kohlenstoffgehalt bzw. den Fettgehalt; Mittelwerte mit Standardabweichung und Anzahl der verfügbaren Datensätze. § An Saale und Mulde keine Beprobung von Dreikantmuscheln; für Iffezheim keine Berechnung möglich, da in den Jahren mit Schwebstoffproben keine Dreikantmuscheldaten vorliegen; # Anzahl Standorte (pro Standort wurde der Mittelwert aller Jahre verwendet); \$ Anzahl Jahreswerte.

Abbildung 67 zeigt die Veränderung der berechneten Quecksilber-BMF_{Field} Brassen/Dreikantmuschel im Verlauf der im Rahmen der UPB untersuchten Flüsse. Bei Saar und Donau sowie in geringerem Maße beim Rhein ist eine Zunahme des BMF_{Field} stromabwärts festzustellen. Für die Elbe fällt die starke Abnahme des BMF_{Field} bei Blankenese auf (vermutlich Sondersituation durch Tideeinfluss/Sedimentmobilisierung durch Schiffsverkehr/Fahrrinnenvertiefung). Abbildung 68 zeigt entsprechend die Veränderung der berechneten Quecksilber-BSAF Brassen/Dreikantmuschel im Flussverlauf. Auffällig ist hier der hohe BSAF bei Jochenstein (Weil wurde nicht berücksichtigt, da nur ein Wert). Unabhängig von dem hohen Wert in Jochenstein liegen die Werte der anderen beiden Donau-Probenahmeflächen ebenfalls relativ hoch im Vergleich zu den BSAF für die anderen Flüsse.

Abbildung 67: Veränderung der Quecksilber-BMF_{Field} Brassen/Dreikantmuschel im Verlauf der Flüsse (Mittelwerte aller verfügbaren Jahre).

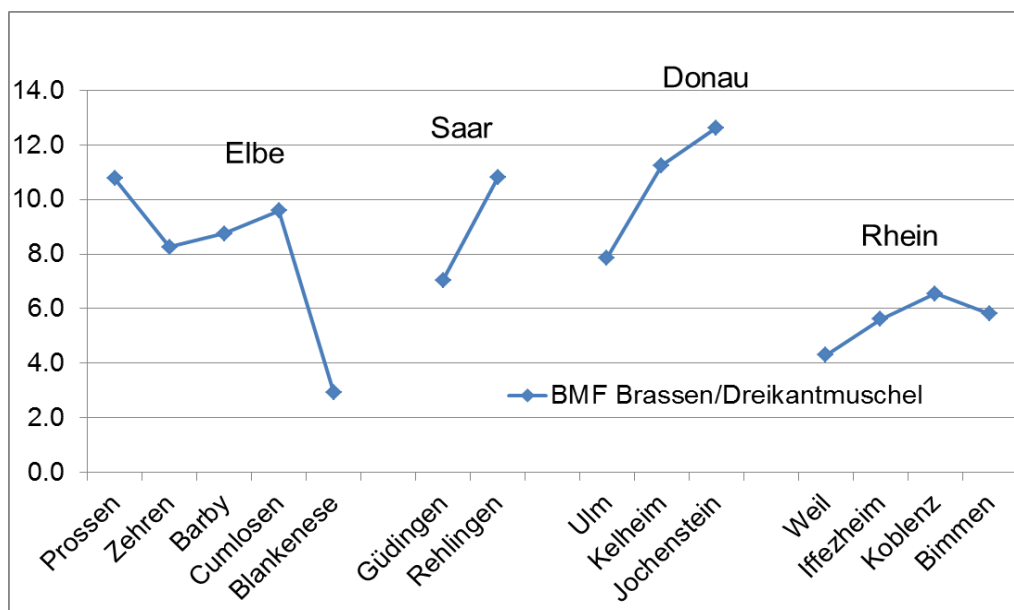
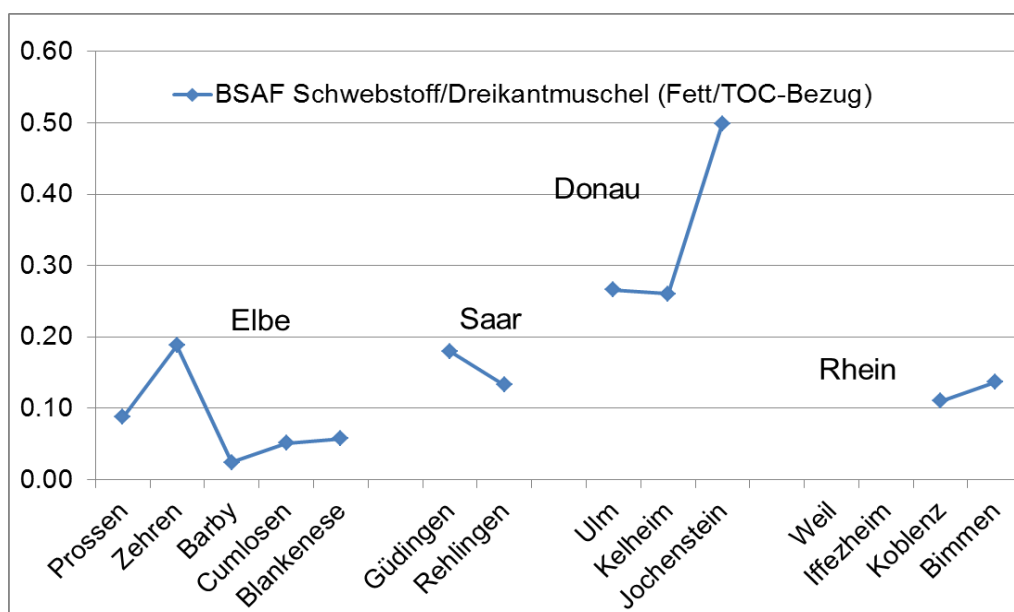


Abbildung 68: Veränderung der Quecksilber-BSAF Dreikantmuschel/Schwebstoff im Verlauf der Flüsse (Mittelwerte aller verfügbaren Jahre; ohne Weil und Iffezheim).



Die Veränderung des BMF_{Field} im zeitlichen Verlauf ist anhand einiger Beispiele in Abbildung 69 dargestellt. An fast allen Standorten zeigen die Zeitreihen größere Veränderungen. Umweltfaktoren scheinen also einen größeren Einfluss auf die Biomagnifikation zu haben. Zeitliche Verläufe des BSAF_{Field} Schwebstoff/Dreikantmuschel sind in Abbildung 70 dargestellt. Hier scheinen die Variationen geringer zu sein, obwohl auch hier für einzelne Jahre hohe BSAF_{Field} zu finden sind. Allerdings sind die Zeitreihen auch kürzer (Schwebstoffprobenahme erst seit 2005/2006).

Abbildung 69: Veränderung der Quecksilber-BMF_{Field} Brassen/Dreikantmuschel im zeitlichen Verlauf für die Probenahme­flächen Elbe/Zehren, Elbe/Prossen, Saar/Rehlingen, Rhein/Koblenz.

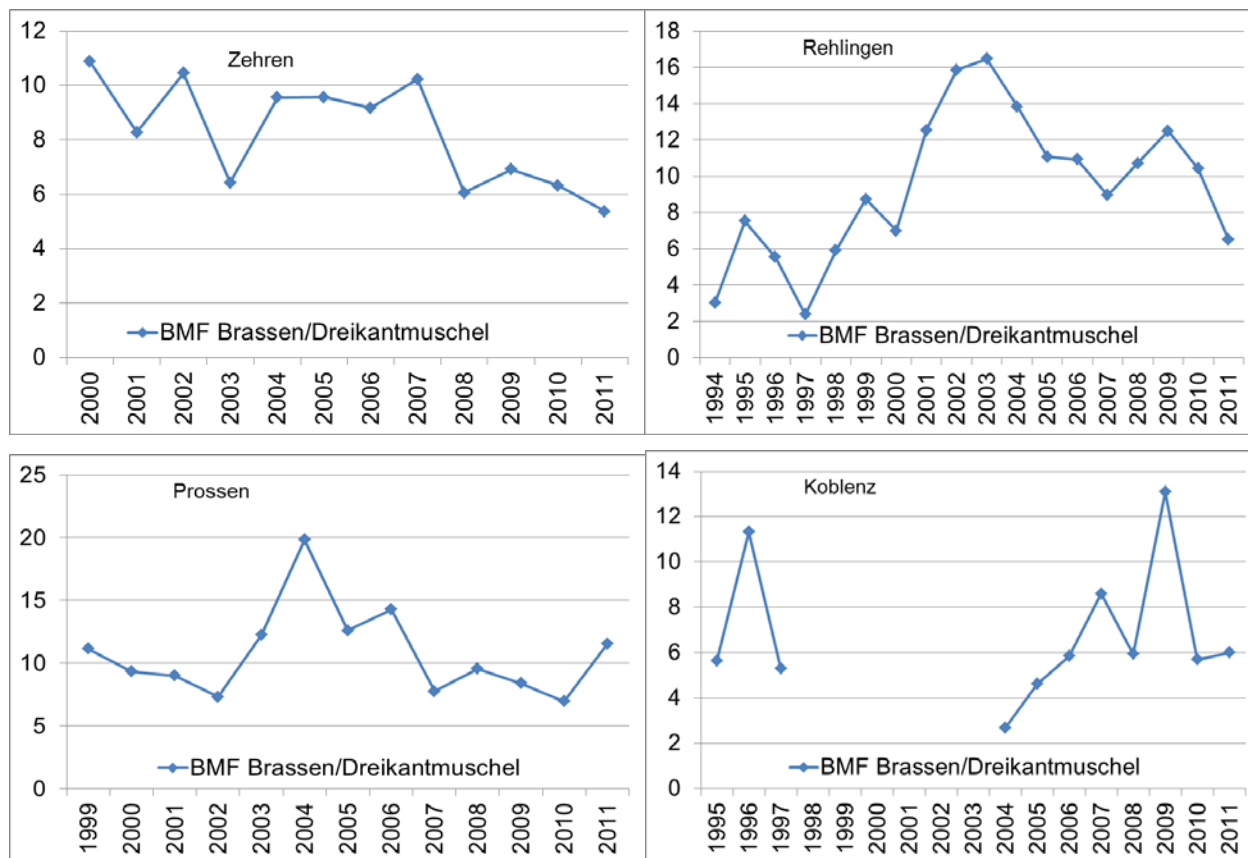
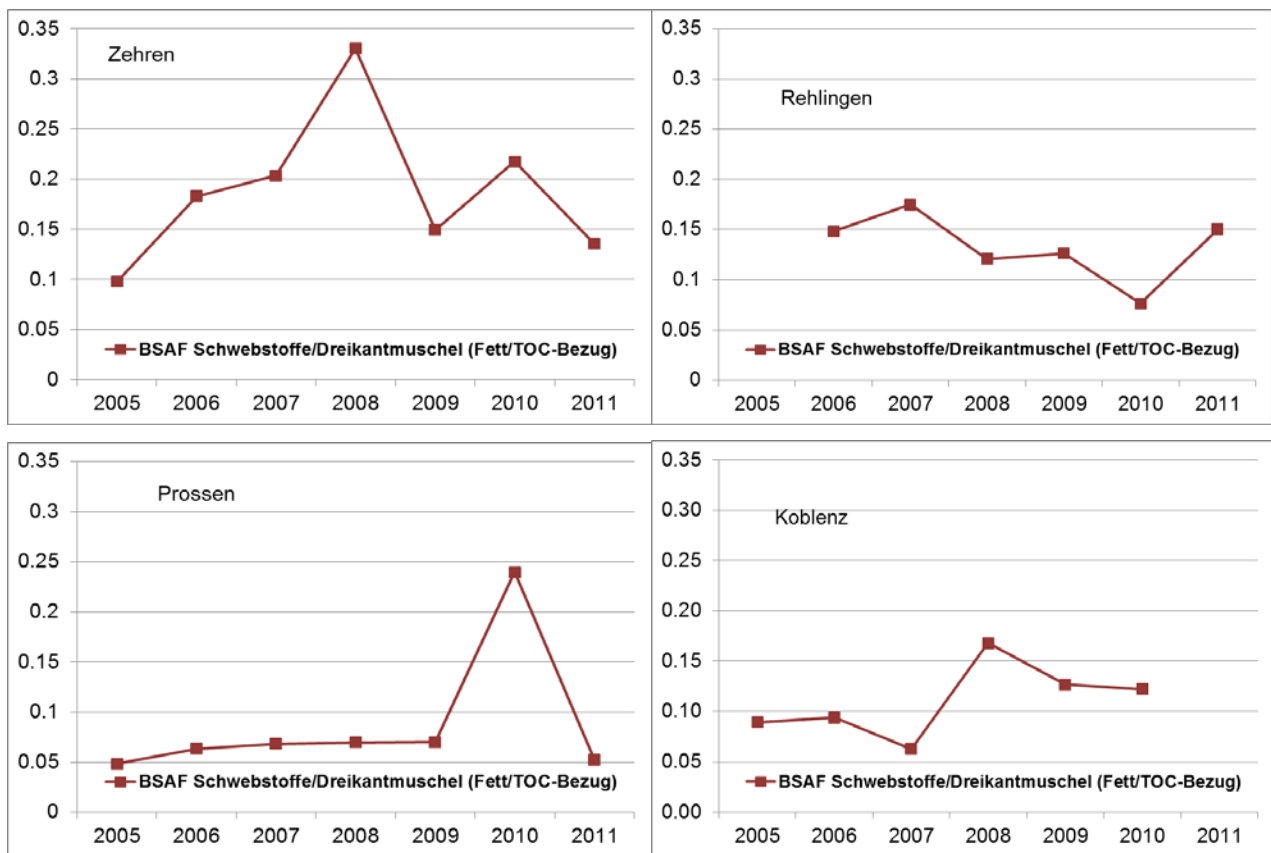


Abbildung 70: Veränderung der Quecksilber-BSAF_{Field} Dreikantmuschel/Schwebstoff im zeitlichen Verlauf für die Probenahme­flächen Elbe/Zehren, Elbe/Prossen, Saar/Rehlingen und Rhein/Koblenz.



5.6 Diskussion Biomagnifikation

Generell bestätigen die Daten aus dem UPB-Programm das Bioakkumulationspotential von Quecksilber. Die abgeschätzten BMF_{Field} sind fast alle > 1 (zu Annahmen und Unsicherheiten der Abschätzung (siehe Abschnitte 5.2 und 5.4). Die Höhe der BMF_{Field} -Werte variiert zwischen den Probenahme­flächen, vermutlich bedingt durch lokale Faktoren (z.B. generelle Belastungshöhe, Nahrungsangebot, Hg-Konzentration und -Speziation). Die für die limnischen Proben berechneten BMF_{Field} Fisch/Muschel liegen höher als die entsprechenden BMF_{Field} im marinen Bereich. Hier könnten unterschiedliche Bioakkumulationspotenziale der biologischen Spezies eine Rolle spielen.

6 Humandaten

6.1 Humanmetabolismus von Quecksilber

Die verschiedenen Hg-Spezies (Elementar, Anorganisch, Organisch) verhalten sich im Menschen unterschiedlich hinsichtlich der Absorption, der Verteilung und dem Metabolismus im Körper sowie der Ausscheidungswege (Tabelle 18). Dieses ist für die Bewertung möglicher Eintragspfade in den Menschen sowie die Beurteilung der Toxizität von entscheidender Bedeutung.

Tabelle 18: Kurzübersicht zum Humanmetabolismus verschiedener Hg-Spezies

	Elementares Hg	Anorganisches Hg	Organisches Hg (MeHg)
Absorption Inhalation	Hoch, etwa 80 %	Unbekannt (gering)	Hoch, etwa 95 %
Absorption Oral	Minimal, etwa 0,01 %	Variabel, 2 bis 38% (Substanzabhängig; Hg ²⁺ besser als Hg ⁺ wegen höherer Löslichkeit)	Hoch, etwa 95 %
Absorption Dermal	Gering, etwa 2,6 %	Gering	Unbekannt
Eliminations-HWZ	Etwa 60 Tage	Etwa 30 bis 60 Tage (Substanzabhängig)	Etwa 70 bis 80 Tage (Vergleich Fisch: 2 Jahre)
Verteilung	Weite Verteilung, hohe Lipophilie, Passieren von Blut-Hirn- und Plazentaschranke möglich	Weite Verteilung, wegen geringer Lipophilie aber kein Passieren von Blut-Hirn- oder Plazenta-Schranke möglich	Weite Verteilung, hohe Lipophilie, Passieren von Blut-Hirn- und Plazentaschranke möglich
Metabolismus	Umwandlung zu anorganischem Hg und Bindung an Proteine		Umwandlung zu anorganischem Hg (10-90% in Niere, 5% in Gehirn, 30% in Leber)
Primärer Exkretionspfad	Faeces (>50 %) und Urin (<50 %) als anorganisches Hg	Urin und Faeces (Urin > Faeces vor allem bei hoher Exposition)	Faeces (etwa 90 %), Urin (10%, als anorganisches Hg)
Sekundärer Exkretionspfad	Exhalation, Schweiß, Speichel, Transplazentar	Exhalation, Schweiß, Speichel, Muttermilch, Transplazentar (Minimal)	Exhalation, Speichel, Schweiß (als anorganisches Hg); Muttermilch (als organisches Hg, 5% des maternalen Blutgehaltes); Transplazentar
Wichtige Expositionsquellen	Zahnamalgam, Luft	Nahrungsmittel, Getränke	Fisch und andere Meeresfrüchte

Modifiziert nach Holmes (2009); HWZ = Halbwertszeit.

Elementares Hg wird nach Inhalation zu etwa 80 % über die Lunge resorbiert, die Aufnahme über den Gastrointestinaltrakt ist dagegen vernachlässigbar klein und auch die dermale Aufnahme wird als gering eingestuft. Organisches Hg wird dagegen nahezu vollständig (95 %) über den Gastrointestinaltrakt resorbiert. Auch anorganisches Hg wird zu einem relevanten Anteil nach oraler Aufnahme resorbiert. Abhängig von der Substanz sind Werte zwischen 2

und 38 % berichtet. Bei Nahrungsmitteln ist allerdings eher von Werten zwischen 2 und 15 % auszugehen. Im CICAD Dokument wird ein Wert von 10 % angesetzt (WHO 2003). Die Resorption von anorganischem Hg über Inhalation und dermale Aufnahme ist dagegen gering. Ferner ist zu berücksichtigen, dass im Körper sowohl elementares als auch organisches Hg zu anorganischem Hg metabolisiert werden können. Hinsichtlich der Exkretion bestehen ebenfalls große Unterschiede zwischen den einzelnen Hg-Spezies. Während bei organischem Hg die Ausscheidung über die Faeces (etwa 90 %) stark über die Ausscheidung über den Urin (etwa 10 %) dominiert, wird elementares Hg etwa zu gleichen Teilen über Faeces und Urin ausgeschieden. Auch bei anorganischem Hg stellen sowohl Faeces als auch Urin wichtige Exkretionspfade dar, wobei vor allem bei hoher Exposition der Ausscheidungsweg über den Urin dominiert. Eine Besonderheit von organischem und elementarem Hg besteht in der sehr weiten Verteilung im menschlichen Körper. Wegen der hohen Lipophilie ist für diese beiden Hg-Spezies im Gegensatz zu anorganischem Hg auch ein Passieren der Blut-Hirn- und der Plazentaschranke möglich. Nach erfolgter Passage kann sowohl im Gehirn als auch im Fötus eine Umwandlung zu anorganischem Hg erfolgen. Da nun der Rücktransport erschwert ist, können lokal erhöhte Konzentrationen von Quecksilber auftreten und zu Schädigungen des Gehirns und Fötus führen.

6.2 Relevante Eintragspfade für den Menschen

Es wurde eine Literaturrecherche zu relevanten Eintragspfaden für die verschiedenen Hg-Spezies durchgeführt. Relevante Eintragspfade stellen vor allem Zahnamalgam, feste Nahrungsmittel und Getränke sowie die Luft dar (WHO 2003; ATSDR 1999; EFSA 2012; US EPA 2013; BfR 2010). Es ist zu beachten, dass bei Betrachtung der verschiedenen Eintragspfade unterschiedliche Hg-Spezies zu berücksichtigen sind. Diese führen zu einer unterschiedlichen Resorption, einem unterschiedlichen Verhalten im Körper und einem unterschiedlichen Exkretionsmuster.

Elementares Hg aus der Luft sowie Hg-Dampf aus Amalgamfüllungen der Zähne werden vornehmlich über den Respirationstrakt aufgenommen. Die dermale Aufnahme von Hg aus der Luft wird dagegen als gering eingestuft. Zigarettenrauch stellt eine weitere mögliche Expositionsquelle für die Aufnahme von Hg über den Respirationstrakt dar.

In Nahrungsmitteln enthaltenes Hg wird dagegen über den Gastrointestinaltrakt resorbiert. Hier ist zwischen Fisch (und Meeresfrüchten) und anderen Nahrungsmitteln zu differenzieren. In Fisch ist organisches Hg (MeHg) die dominierende Spezies, in anderen festen Nahrungsmitteln und Getränken ist dagegen anorganisches Hg vorhanden.

Eine mögliche Expositionsquelle für die dermale Aufnahme stellt Thiomersal dar. Hierbei handelt es sich um ein organisches Hg-Salz, welches zur Konservierung von Kosmetika und pharmazeutischen Produkten angewendet werden kann. Gemäß Anlage 6 der Kosmetikverordnung ist Thiomersal derzeit in Deutschland in Konzentrationen bis 0,007 % (als Hg berechnet) in Schminke- und Abschminkmitteln für die Augen erlaubt.

6.3 Abgeschätzte Frachten im Urin zu Einträgen aus Luft und Zigarettenrauch

Für die Humanproben der Umweltprobenbank liegen Hg-Gehalte für Urin und Blut vor. Um einen Vergleich mit Literaturdaten zu ermöglichen, wurden Hg-Gehalte in der Luft zu erwartenden Frachten im Urin umgerechnet. Für den Eintragspfad Luft liegen Daten des UBA-Luftmessnetzes für die Standorte Zingst Waldhof und Schmücke vor. Die Werte liegen in einem Bereich zwischen 1,5 und 2 ng/m³ (siehe Kapitel 3.3). Zudem wurden Literaturdaten zu unbelasteter Außenluft, Außenluft in Ballungsräumen, industrienaher Außenluft, Innenraumhintergrundbelastung sowie Innenraumbelastung nach zerbrochener Energiesparlampe recherchiert (Bundesgesundheitsblatt 1999; Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Le-

bensmittelsicherheit 2013). Aus der Luft wird vornehmlich elementares Quecksilber über die Lunge aufgenommen. Für diese Hg-Spezies ist eine Aufnahme über den Respirationstrakt von etwa 80 % beschrieben. Die Aufnahme über die Haut wird dagegen als gering eingestuft und wurde deshalb vernachlässigt. Die primären Exkretionspfade für elementares Hg stellen Faeces und Urin dar, wobei eine Ausscheidung über die Faeces leicht überwiegt. In dieser Berechnung wurde dennoch ein Wert von 50 % für die Ausscheidung über den Urin angenommen (50% über Faeces). Weiterhin wurde in der Berechnung angenommen, dass die aufgenommene Menge gleich der ausgeschiedenen Menge im Mensch ist („steady state“).

Für Zigaretten werden Hg-Gehalte zwischen 0,5 und 10 ng pro Zigarette beschrieben (Kowalski 2009; Chang 2002; U.S. Department of health and human services 2010). In der neueren Publikation (Kowalski 2009) werden Werte zwischen 3 und 10 ng Hg/Zigarette berichtet. In den Rauch wurden 87 bis 100 % des enthaltenen Hg freigesetzt. Eine Retention im Filter erfolgte nicht oder war nur gering. Dieses deckt sich mit den Werten zwischen 1,7 und 7,4 ng Hg/Zigarette nach Chang (2002). Das U.S. Department of Health and Human Services gibt in einem Bericht über Zigarettenrauch Gehalte von 0,5 bis 6,5 ng Hg/Zigarette an. Für eine konservative Abschätzung wurde von einem Gehalt von 10 ng Hg/Zigarette, einer 100 %igen Freisetzung in den Rauch sowie keiner Retention im Filter ausgegangen. Ferner wurde ein Konsum von 20 Zigaretten/Tag zugrunde gelegt.

Für die Abschätzung der Frachten im Urin aus Luft und Zigarettenrauch werden Standardwerte angesetzt (Tabelle 19). Die Frachten für den Aufnahmepfad Luft wurden über das tägliche Atemvolumen berechnet, so dass sich die Werte jeweils auf einen Aufenthalt von 24 h in Innenräumen bzw. Außenbereich beziehen.

Tabelle 19: Berechnungsgrundlage für Frachten im Urin aus Luft und Zigarettenrauch.

	Zur Berechnung herangezogene Werte
Tägliches Atemvolumen	20 m³/d
Körpergewicht	60 kg
Tägliches Urinvolumen	30 mL/kg/d
Anteil Resorption über Respirationstrakt	0,8
Anteil Elimination über Urin	0,5

Die tägliche Aufnahme (Resorbierter Anteil) und Fracht im Urin wird nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$\text{Tägliche Aufnahme Luft } \left[\frac{\text{ng}}{\text{d}} \right] = \text{Atemvolumen } [\text{m}^3/\text{d}] * \text{Luftbelastung } [\text{ng}/\text{m}^3] * \text{Resorbierter Anteil}$$

$$\text{Tägliche Aufnahme Luft } \left[\frac{\text{ng}}{\text{kg} * \text{d}} \right] = \frac{\text{Atemvolumen } [\text{m}^3/\text{d}] * \text{Luftbelastung } [\text{ng}/\text{m}^3] * \text{Resorbierter Anteil}}{\text{Körpergewicht } [\text{kg}]}$$

$$\text{Tägliche Aufnahme Zigaretten } \left[\frac{\text{ng}}{\text{d}} \right] = \text{Hg-Gehalt/Zigarette } [\text{ng}/\text{Zigarette}] * \text{Anzahl Zigaretten} * \text{Resorbierter Anteil}$$

$$\text{Tägliche Konzentration im Urin } \left[\frac{\text{ng}}{\text{mL} * \text{d}} \right] = \frac{\text{Tägliche Aufnahme } [\text{ng}/\text{kg}/\text{d}] * \text{Anteil Elimination über Urin}}{\text{Tägliches Urinvolumen } [\text{mL}/\text{kg}/\text{d}]}$$

$$\text{Tägliche Fracht im Urin } \left[\frac{\text{ng}}{\text{d}} \right] = \text{Tägliche Konzentration im Urin } [\text{ng}/\text{mL}/\text{d}] * \text{Tägliches Urinvolumen } [\text{mL}]$$

Nach diesen Berechnungsgrundlagen ergeben sich folgende erwartete Frachten im Urin:

Tabelle 20: Abgeschätzte Frachten im Urin aus Literaturdaten zu Konzentrationen in Luft und Zigarettenrauch.

	Literaturdaten	Berechnungsgrundlage	Tägliche Aufnahme [ng/d]	Tägliche Aufnahme [ng/kg/d]	Konzentration im Urin [ng/mL]	Tägliche Fracht im Urin [ng/d]
UBA-Luftmessnetz	1,5 -2 ng/m ³	2 ng/m ³	32	0,5	0,01	16
Außenluft unbelastet	2-5 ng/m ³	5 ng/m ³	80	1,3	0,02	40
Außenluft Ballungsräume	10 ng/m ³	10 ng/m ³	160	2,7	0,04	80
Außenluft unmittelbar industriennah	100-1000 ng/m ³	100 ng/m ³	1600	26,7	0,44	800
Innenraum (Büro- und Laborräume)	5-50 ng/m ³	10 ng/m ³	160	2,7	0,04	80
Innenraum (zerbrochene Energiesparlampe)	380-910 ng/m ³	500 ng/m ³	8000	133,3	2,22	4000
Zigarette (Konsum 20 Zig./Tag)	0,5-10 ng/Zig.	10 ng/Zig.	160	2,7	0,04	80
Vergleich: Aufnahme Luft (WHO 2003)	2-10 ng/m ³	2-10 ng/m ³	30-160	(0,5-2,7)	(0,01-0,04)	(15-80)
Vergleich: Hg-Dampf aus Zahnamalgam (Schätzung WHO 2003)			1000-21600	(16,7-360)	(0,28-6,0)	(500-10800)

Anmerkung zu Vergleichswerten nach WHO (2003): Hier wird lediglich die tägliche Aufnahme in [ng/d] angegeben. Die Werte in Klammern wurden entsprechend den abgeschätzten Frachten berechnet.

Je nach Belastung der Außenluft ergibt die Berechnung zu erwartende Frachten im Urin im Bereich zwischen 16 und 800 ng/d. Für einen Vergleich mit Humandaten der UPB scheint ein Wert von 80 ng/d (Ballungsräume) angebracht, da die UPB mit Ausnahme von Greifswald Studenten in Großstädten berücksichtigt. Zu erwartende Frachten aus der Belastung der Innenraumluft liegen in einem vergleichbaren Rahmen. Da die Literaturwerte von 5-50 ng/m³ auch Laborräume einschließen, ist vermutlich ein Wert aus dem unteren Bereich für die Belastung anzusetzen. Bei 10 ng/m³ ergibt sich eine zu erwartende Fracht von 80 ng/d. Unter diesen Annahmen sind die zu erwartenden Frachten aus Außen- und Innenraumluft identisch, so dass eine Gesamtfracht von 80 ng/d über den Aufnahmepfad Luft resultiert. Es ist ferner zu bemerken, dass nach Zerschlagen von Hg-haltigen Energiesparlampen zwar kurzzeitig hohe Innenraumbelastungen auftreten können, die bei ständiger Belastung zu hohen Frachten führen würden. Dieses Szenario stellt aber nur eine akute Exposition dar. Da die Luftbelastung durch Lüften der Räume schnell zurückgeht, sind diese Werte nicht für einen Vergleich mit Daten der UPB geeignet. Die berechneten Frachten aus Zigarettenrauch sind mit dem Wert für die Außenluft in Ballungsräumen identisch (80 ng/d). Es ist jedoch anzumerken, dass bei der Abschätzung der Fracht aus Zigarettenrauch ein konservativer Ansatz gewählt wurde. Zum Vergleich ist auch eine Abschätzung der resultierenden Fracht aus Zahnamalgam angegeben. Die Werte der Schätzung für die tägliche Aufnahme (WHO 2003)

variieren allerdings stark. Die berechneten Frachten im Urin liegen dementsprechend zwischen 500 und 10800 ng/d. Da die Zahl der Amalgamfüllungen in den letzten Jahren in Deutschland rückläufig ist, sollte für einen Vergleich mit aktuellen Daten des UBA eher ein Wert im unteren Bereich angesetzt werden.

6.4 Abgeschätzte Frachten im Urin zu Einträgen aus Fisch, Getränken und anderen Nahrungsmitteln

Nahrungsmittel stellen einen weiteren wichtigen Eintragspfad für Quecksilber in den Menschen dar (WHO 2003; BFR 2010; EFSA 2012). Hier ist zu beachten, dass für Fisch und Meeresfrüchte im Vergleich zu anderen Nahrungsmitteln Unterschiede bezüglich der enthaltenen Hg-Spezies bestehen. Dies führt u.a. zu Unterschieden in Resorption und Exkretion, welches in der Frachtberechnung zu berücksichtigen ist.

In Fisch und Meeresfrüchten kommt vornehmlich organisches Hg vor. Der Anteil von organischem und anorganischem Hg schwankt zwischen unterschiedlichen Fischarten. Die EFSA gibt eine Schwankungsbreite zwischen 30 und 100 % für den Methylquecksilberanteil an. Dabei liegt der Gehalt in 80% der Daten bei mehr als 80 % MeHg (EFSA 2012). In dieser Abschätzung wurde eine Verteilung von 80 % organischem und 20 % anorganischem Hg angenommen. Als täglicher Fischkonsum wurde ein Wert von 16 g/d angenommen. Dieser Wert bezieht sich auf die Auswertung des Fragebogens der UPB. In anderen Nahrungsmitteln einschließlich Trinkwasser kommt dagegen (nahezu) ausschließlich anorganisches Hg vor.

Der Anteil von aufgenommenem Quecksilber aus der Nahrung schwankt zwischen organischem und anorganischem Hg stark. Während etwa 95 % des organischen Hg resorbiert werden, wird nur etwa 2-15 % des anorganischen Hg aus der Nahrung resorbiert. Auch die Verteilung der Ausscheidung über Faeces und Urin ist zwischen den beiden Hg-Spezies stark unterschiedlich. Für anorganisches Hg erfolgt die Ausscheidung maßgeblich sowohl über die Faeces als auch über den Urin, wobei der Weg über den Urin vor allem bei hohen Konzentrationen vorherrschend ist. Für die Berechnung der Fracht im Urin wurde ein Anteil von 50 % herangezogen. Organisches Hg wird dagegen nur zu etwa 10 % über den Urin ausgeschieden, mit etwa 90 % stellen bei dieser Spezies die Faeces den Hauptexkretionsweg dar. Diese Unterschiede in der Aufnahme und der Ausscheidung wurden in den Berechnungen berücksichtigt.

Die berechneten Hg-Frachten beruhen auf den in Tabelle 21 dargelegten Berechnungsgrundlagen.

Tabelle 21: Berechnungsgrundlage für Frachten im Urin aus Fisch, Getränken und anderen Nahrungsmitteln.

	Zur Berechnung herangezogene Werte
Tägliche Flüssigkeitszufuhr	2000 mL
Täglicher Fischkonsum (UPB-Daten)	16 g/d
Körpergewicht	60 kg
Tägliches Urinvolumen	30 mL/kg/d
Resorption Gastrointestinaltrakt - Anorganisches Hg	0,1
Resorption Gastrointestinaltrakt - Organisches Hg	0,95
Anteil Elimination über Urin - Anorganisches Hg	0,5
Anteil Elimination über Urin - Organisches Hg	0,1

Die Berechnung von täglicher Aufnahme (Resorbierter Anteil) und Fracht im Urin erfolgte nach folgenden Gleichungen:

Tägliche Aufnahme Getränke $\left[\frac{\text{ng}}{\text{d}}\right] = \text{Flüssigkeitszufuhr} [\text{mL/d}] * \text{Hg-Gehalt} [\text{ng/mL}] * \text{Resorbierter Anteil}$

Tägliche Aufnahme Getränke $\left[\frac{\text{ng}}{\text{kg*d}}\right] = \frac{\text{Flüssigkeitszufuhr} [\text{mL/d}] * \text{Hg-Gehalt} [\text{ng/mL}] * \text{Resorbierter Anteil}}{\text{Körpergewicht} [\text{kg}]}$

Tägliche Konzentration im Urin $\left[\frac{\text{ng}}{\text{mL*d}}\right] = \frac{\text{Tägliche Aufnahme} [\text{ng/kg/d}] * \text{Anteil Elimination über Urin}}{\text{Tägliches Urinvolumen} [\text{mL/kg/d}]}$

Tägliche Fracht im Urin $\left[\frac{\text{ng}}{\text{d}}\right] = \text{Tägliche Konzentration im Urin} [\text{ng/mL/d}] * \text{Tägliches Urinvolumen} [\text{mL}]$

Die tägliche Aufnahme/Fracht über den Fischkonsum wurde analog unter Verwendung des mittleren täglichen Fischkonsums abgeschätzt. Es wurden hier jeweils der anorganische und organische Anteil getrennt berechnet. Die Daten in Tabelle 22 stellen bereits die Summe aus organischem und anorganischem Anteil dar.

Tabelle 22: Abgeschätzte Frachten im Urin aus Fisch, Getränken und anderen Nahrungsmitteln.

	Literaturdaten	Tägliche Aufnahme [ng/d]	Tägliche Aufnahme [ng/kg/d]	Konzentration im Urin [ng/mL]	Tägliche Fracht im Urin [ng/d]
Gehalt Lachs und Forelle (EFSA 2012)	33 ng/g Frischgewicht	412	6,9	0,03	45
Gehalt Dorsch und Weißfisch (EFSA 2012)	94 ng/g Frischgewicht	1173	19,6	0,07	129
Gehalt Schwertfisch (EFSA 2012)	1212 ng/g Frischgewicht	15126	252,1	0,93	1668
Gehalt Fisch Mittel alle Spezies (EFSA 2012)	166 ng/g Frischgewicht	2072	34,5	0,13	228
Gehalt Seelachs (US EPA 2013)	13 ng/g Frischgewicht	162	2,7	0,01	18
Gehalt Hai (Schillerlocke) (US EPA 2013)	628 ng/g Frischgewicht	7837	130,6	0,48	864
Gehalt Schwertfisch (US EPA 2013)	1265 ng/g Frischgewicht	15787	263,12	0,97	1741
Gehalt Seelachs (BfR 2010)	50 ng/g	624	10,4	0,04	68
Nichtalkoholische Getränke (EFSA 2012)	3,7 ng/mL	740	12,3	0,21	370
Softdrinks (EFSA 2012)	0,8 ng/mL	160	2,7	0,04	80
Tee (EFSA 2012)	6,6 ng/mL	1320	22,0	0,37	660
Kaffee (EFSA 2012)	2 ng/mL	400	6,7	0,11	200
Aufnahme Trinkwasser (ATSDR 1999)		5	(0,08)	(0,001)	(2,5)
Aufnahme Nicht-Fisch Nahrungsmittel (ATSDR 1999)		360	(6,0)	(0,1)	(180)

Anmerkung zu Vergleichswerten nach ATSDR: Hier wird lediglich die tägliche Aufnahme in [ng/d] angegeben. Die Werte in Klammern wurden entsprechend den abgeschätzten Frachten berechnet.

Der Hg-Gehalt variiert zwischen verschiedenen Fischarten beträchtlich. Die Tabelle zeigt berechnete Frachten im Urin für ausgewählte Fischarten. Dabei ist zu beachten, dass hier pauschal der mittlere Fischkonsum von 16 g/d für jede einzelne Fischart angesetzt wurde. Als Quellen wurden Berichte der EFSA von 2012, der US EPA 2013 sowie des BfR 2010 herangezogen. Die Berichte weisen zum Teil Gehalte für unterschiedliche Fischarten aus. Schwertfisch als Fisch mit maximaler Belastung wird sowohl im Bericht der EFSA als auch im Bericht der US EPA angegeben. Die nahezu identischen Werte deuten auf eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Berichten hin. Seelachs, Lachs und Forelle wurden in den Berechnungen als beliebte Speisefische einbezogen. Diese zeigen vergleichsweise geringe Hg-Gehalte. Schillerlocke (Hai) und Schwertfisch weisen dagegen deutlich höhere Hg-Gehalte auf, sind aber eher als Extremwert anzusehen, da sie vergleichsweise selten konsumiert werden.

Für Seelachs ergibt sich nach dem Hg-Gehalt des EFSA-Berichtes eine Fracht von nur 18 ng/d. Legt man den mittleren Hg-Gehalt der Jahre 1995 bis 2008 von 50 ng/g zugrunde (BfR 2010), ergäbe sich eine Fracht von 68 ng/d. Allerdings ist hier unklar, ob sich die Gehalte auf Frischgewicht oder Trockengewicht beziehen. Andere Speisefische wie Lachs, Forelle, Dorsch und Weißfisch liegen in einer vergleichbaren Größenordnung. Für die Schillerlocke wurde dagegen eine deutlich größere Fracht von 864 ng/d berechnet. Trotz des eher seltenen Konsums, kann ein einmaliger Verzehr von Schillerlocken daher zu einer hohen akuten Exposition mit organischem Hg führen. Die EFSA gibt ebenfalls einen mittleren Gehalt für alle untersuchten Fischarten an (166 ng/g Frischgewicht). Dieser Wert würde zu einer berechneten Fracht von 228 ng/d führen. Für einen Vergleich mit Daten der UPB ist aufgrund der in Deutschland verzehrten Fischarten aber eher ein Wert unter 100 ng/d anzusetzen.

Neben den Frachten aus Fischkonsum wurden ebenfalls Frachten aus Getränkekonsum abgeschätzt. Dazu wurden Gehalte für Tee, Kaffee, Softdrinks und Nichtalkoholische Getränke aus dem EFSA-Bericht herangezogen. Die resultierenden Frachten liegen zwischen 80 ng/d für Softdrinks und 660 ng/d für Tee. Dabei ist zu beachten, dass hier pauschal ein täglicher Getränkekonsum von 2 Litern für jedes einzelne Getränk angesetzt wurde. Im Gegensatz zu diesen Getränken beträgt die abgeschätzte Fracht aus Trinkwasser lediglich 2,5 ng/d. Die relativ hohen Frachten in Tee, Kaffee, Softdrinks und Nichtalkoholischen Getränken müssen daher auf den spezifischen Inhaltsstoffen beruhen. Setzt man fiktiv einen Getränkekonsum von 1 L Trinkwasser und jeweils 250 mL Kaffee, Tee, Softdrink und andere Nichtalkoholische Getränke an, würde eine erwartete Fracht von 165 ng/d resultieren. Eine vergleichbare Fracht in Höhe von 180 ng/d wurde auch für die Aufnahme aus festen Nahrungsmitteln außer Fisch und Meeresfrüchten abgeschätzt. Diese Abschätzung beruht allerdings auf Daten des ATSDR-Berichtes aus dem Jahr 1999 für die tägliche Aufnahme.

Die Abschätzung der Frachten aus Nahrungsmitteln könnte durch Heranziehen von Verzehrstudien weiter verbessert werden. Durch genaue Verzehrsmengen von einzelnen Lebensmitteln wie z.B. einzelnen Fischarten sowie die Betrachtung der Hg-Gehalte in einzelnen Lebensmitteln über mehrere Jahre könnten die Frachten genauer abgeschätzt werden.

6.5 Zusammenfassung der abgeschätzten Frachten

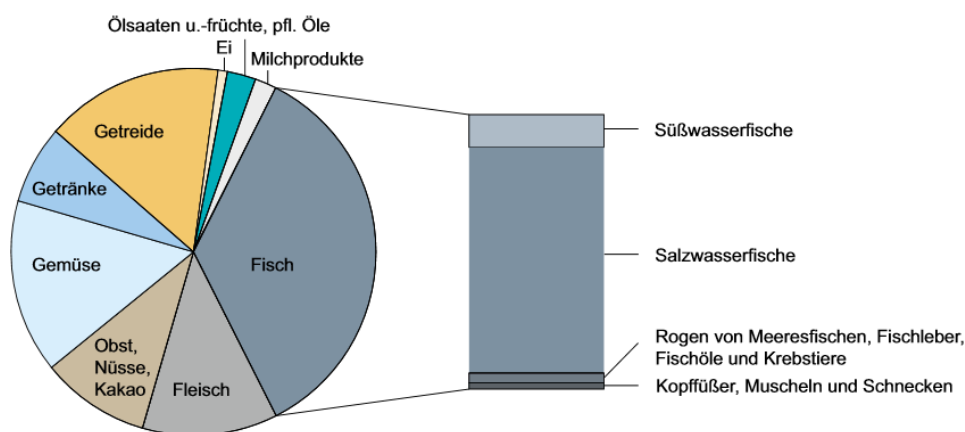
Eine Zusammenfassung der abgeschätzten Frachten im Urin für verschiedene Aufnahmewege von Hg durch Menschen gibt Tabelle 23.

Tabelle 23: Zusammenfassung der abgeschätzten Frachten der Hg-Aufnahme von Menschen.

	Tägliche Frachten im Urin [ng/d]
Fisch - Mittel aller Spezies (EFSA 2012)	228
Andere Nahrungsmittel nach ATSDR 1999	180
Getränke nach EFSA 2012 (Fiktive Annahme: Konsum 1L Trinkwasser und jeweils 250 mL Kaffee, Tee, Softdrink und Nichtalkoholische Getränke)	165
Außenluft (Ballungsräume)	80
Innenraumluft	80
Zigarettenkonsum (20 Zig./Tag)	80
Hg-Dampf aus Zahnamalgam (Schätzung nach WHO 2003)	500-10800
Summe der Frachten (ohne Amalgam)	733
"Referenzfracht 1997-1999" (abgeleitet aus Median zum UBA-Referenzwert (0,43 µg/L, ohne Amalgam) unter Annahme eines täglichen Urinvolumens von 1800 mL)	774

In dieser Tabelle sind Frachten für die Luftbelastung, Zigarettenkonsum, Fischkonsum, Getränke, andere Nahrungsmittel sowie Zahnamalgam berücksichtigt. Die Summe dieser Frachten (ohne Amalgam) ergibt einen Wert von 733 ng/d. Die Einzelfrachten von Fisch, Getränken und anderen Nahrungsmitteln liegen dabei in einer vergleichbaren Größenordnung. Die Beiträge über Luft und Zigarettenkonsum sind um den Faktor 2 bis 3 geringer. Die abgeschätzte Summe der Frachten ist ferner mit der „Referenzfracht der Jahre 1997-1999“ von 744 ng/d vergleichbar, welche aus dem Median zum Referenzwert des UBA von 0,43 µg/L (UBA 2003) abgeleitet wurde. Dies zeigt, dass eine vollständige Abdeckung der täglichen Frachten im Urin über die bisher untersuchten Eintragspfade grundsätzlich möglich ist.

Eine Verfeinerung der abgeschätzten Frachten könnte über das Heranziehen von Verzehrstudien erfolgen. Der Bericht des BfR zur Aufnahme von Umweltkontaminanten über Lebensmittel aus dem Jahr 2010 gibt unter Einbeziehung von Verzehrsmengen die gewichtete Expositionshöhe von Gesamtquecksilber mit 0,49 µg/kg Körpergewicht (KG) pro Woche an. Der Wert für Methylquecksilber aus Fisch wird mit 0,17 µg/kg KG/Woche angegeben. Die Anteile der unterschiedlichen Nahrungsmittel verteilen sich dabei gemäß Abbildung 71. Neben Fisch haben demnach vor allem Getreide, Gemüse und Fleisch einen wesentlichen Anteil an der Hg-Exposition.

Abbildung 71: Anteil unterschiedlicher Nahrungsmittel an der Hg-Expositionshöhe nach BfR.

Quelle: Aufnahme von Umweltkontaminanten über Lebensmittel (BfR 2010).

Unter Anwendung der vorherigen Abschätzungsmodelle würden sich aus den Expositionshöhen nach BfR die in Tabelle 24 aufgeführten Frachten im Urin ergeben. Zur Berechnung des Wertes für anorganisches Hg wurde der Wert für MeHg vom Gesamt-Hg-Wert abgezogen.

Tabelle 24: Abgeschätzte Frachten für Hg aus Nahrungsmitteln nach BfR.

	Expositionshöhe [µg/kg/Woche]	Expositionshöhe [ng/d] (für 60 kg KG)	Tägliche Aufnahme [ng/d]	Tägliche Fracht im Urin [ng/d]
Anorganisches Hg (BfR 2010)	0,32	2743	274	137
Fisch MeHg (BfR 2010)	0,17	1457	1384	138

Es ergibt sich damit eine Hg-Gesamtfracht von 275 ng/d. Dieser Wert liegt deutlich unter der Summe der Werte für Nahrungsmittel (573 ng/d) in Tabelle 23. Hier wurde beispielsweise für den Fischkonsum allerdings auch ein Mittelwert für den Hg-Gehalt über alle Fischarten angesetzt. Seelachs als beliebter Speisefisch weist dagegen deutlich geringere Gehalte als der Mittelwert auf. Die Betrachtung von tatsächlich konsumierten Fischen in Deutschland gemäß Verzehrstudien könnte daher zu einer Absenkung der abgeschätzten Frachten in Tabelle 23 führen. Ähnliches könnte für einen Beitrag der Getränke gelten, wenn ein höherer Anteil von Trinkwasser im Vergleich zu anderen Getränken angesetzt wird.

6.6 Statistische Auswertung der Humandaten der Umweltprobenbank

Für die statistische Auswertung der Quecksilberkonzentration in Urin und Blut in den Humanproben der UPB standen Daten von insgesamt 7804 Probanden von vier Standorten für die Jahre 1995 bis 2013 zur Verfügung. Die erhobenen Parameter für jeden Probanden lassen sich grob in folgende Klassen zusammenfassen: (1) gemessene Parameter in Humanproben wie der Quecksilberkonzentration, das Urinvolumen, die Kreatininkonzentration im Urin, Anzahl der Amalgamflächen und Größe/Gewicht/BMI, (2) Lebensmittelkonsum, Trink- und Rauchverhalten, (3) Lebensumstände wie Wohnort, Geburtsort und Nähe zu Industriestandorten.

In einer ersten Strategie wurde versucht, die beobachteten (logarithmierten) Quecksilberkonzentrationen im Urin mittels eines konventionellen linearen Regressionsmodells durch die erhobenen Parameter jedes Probanden zu erklären. Idealerweise erhofft man sich von einem solchen Ansatz, dass mit einem iterativen Verfahren solange potentielle Einflussgrößen aus dem Modell entfernt werden können, bis ein direkt interpretierbares Modell mit nur wenigen statistisch signifikanten Einflussgrößen erreicht wird. Für die vorliegenden Daten wurde daher zunächst ein Modell mit 20 Faktoren und 190 Wechselwirkungen zwischen diesen Faktoren erstellt. Dann wurden sukzessive Faktoren und Wechselwirkungen entfernt, bis das Modell nur noch statistisch signifikante Größen enthielt. Dieses finale Modell enthält jedoch immer noch alle 20 Faktoren und über 40 Wechselwirkungen. Keine der angewandten Strategien zur weiteren Elimination der Wechselwirkungen war erfolgreich. Das finale Modell ist daher sehr groß und vor allem durch die große Anzahl an Wechselwirkungen nicht interpretierbar. Es ist zudem zweifelhaft, ob weitere Daten aus dem Umweltteil der Umweltprobenbank in dieses Modell integriert werden können.

Um ein interpretierbares Modell zu entwickeln, wurde daher in einer zweiten Strategie ein Ansatz versucht, der die verschiedenen Eintragspfade des Quecksilbers direkt beschreibt. Hierzu wurden zunächst die zwei wichtigsten Eintragspfade, Amalgam und Fischkonsum, in das Modell aufgenommen. Schon dieses Basismodell besitzt eine Erklärungsgüte, die mit der des großen linearen Regressionsmodells aus dem ersten Ansatz vergleichbar ist. Im Gegensatz

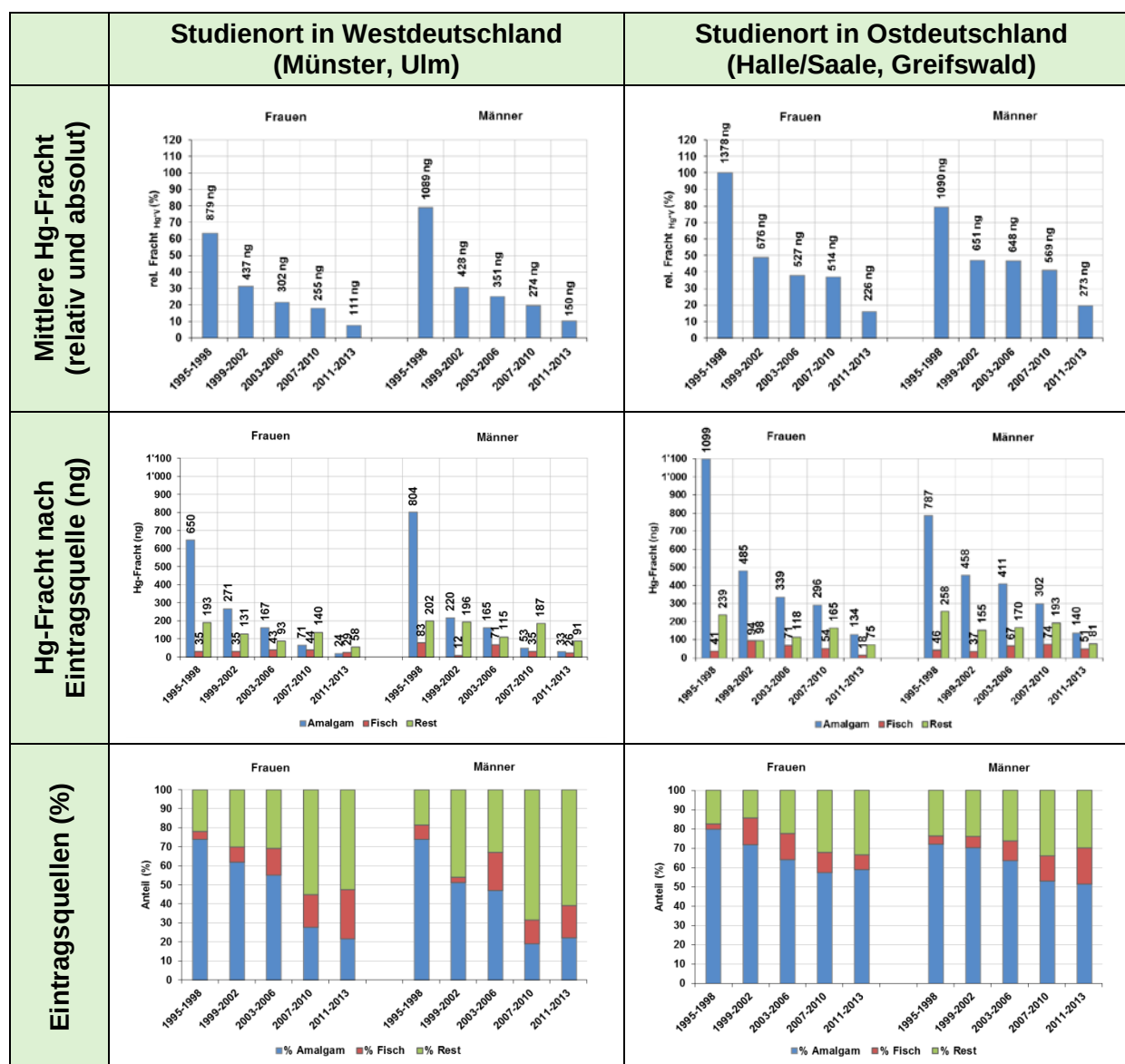
zum linearen Modell besitzt dieses Basismodell jedoch statt 69 Koeffizienten nur 3 Koeffizienten, die zudem direkt als Gewichte der Eintragspfade interpretierbar sind.

In den weiteren Analysen zeigte sich, dass die Quecksilberkonzentration als Zielgröße nicht ideal ist. Das Basismodell wurde daher modifiziert, um die Quecksilberfracht im Urin, definiert als Quecksilberkonzentration multipliziert mit dem Urinvolumen, abzubilden. Diese Anpassung reduzierte die verbleibende Unsicherheit des Modells erheblich. Die Modellierung der Fracht erlaubt zudem eine direktere Interpretation der Beiträge der Eintragspfade als aufgenommene Quecksilbermengen und das Zusammenfassen von mehreren Eintragspfaden zu einem Pfad.

Dieses neue Basismodell wurde dann um verschiedene Faktoren erweitert. Zum einen ist aus der Literatur bekannt, dass sowohl das Alter als auch das Geschlecht der Person einen direkten Einfluss auf die Quecksilberkonzentration haben. In der statistischen Analyse des entsprechend erweiterten Modells zeigte sich jedoch, dass der Effekt des Alters mit den vorhandenen Daten nicht bestätigt werden konnte. Dies liegt vermutlich daran, dass nur wenige Probanden jünger als 20 oder älter als 30 Jahre sind. Der Einfluss des Geschlechts ist in den Daten selbst gut zu sehen, jedoch schwankten die entsprechenden Koeffizienten im erweiterten Modell so stark, dass eine direkte Modellierung nicht möglich war. Als Konsequenz wurde daher die Datenbasis auf Personen zwischen 20 und 29 Jahren eingeschränkt, um den Einfluss der wenigen anderen Personen zu eliminieren. Ebenso wurden alle weiteren Modelle getrennt für Männer und Frauen analysiert, um dem bekannten geschlechtsspezifischen Effekt Rechnung zu tragen.

Ähnlich zum Geschlecht ist ebenfalls aus den Daten zu sehen, dass der Geburtsort der Probanden eine große Rolle für die Quecksilberkonzentration spielt. So haben Probanden aus Ostdeutschland gerade in den 1990er Jahren deutlich höhere Quecksilberwerte und auch im Durchschnitt eine höhere Anzahl an mit Amalgam behandelten Zahnflächen. Eine direkte Modellierung dieses Effekts war wiederum nicht möglich, so dass die Kohorten weiter nach Geburtsort Ostdeutschland/Westdeutschland unterteilt wurden.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 72 zu sehen. Für alle Kohorten ist ein deutlicher Rückgang der Quecksilberfracht über die Zeit zu beobachten, wobei Probanden in Ostdeutschland durchschnittlich höhere Frachten ausweisen (oberste Zeile). Die durch das Modell vorhergesagte Quecksilberfracht kann in den Eintrag aus Amalgam, den Eintrag aus Fischkonsum und einem Eintrag aus nicht-modellierten Quellen aufgeteilt werden (zweite Zeile). Der Eintrag durch Amalgam nimmt in Westdeutschland in den ersten Jahren sehr stark ab. In Ostdeutschland ist diese Abnahme deutlich langsamer, so dass auch 2013 noch im Vergleich höhere Einträge durch Amalgam zu sehen sind. Der Eintrag durch den Fischkonsum ist für Männer und Frauen sowie für Ost- und Westdeutsche ähnlich und ändert sich auch nicht deutlich über die Zeit. Der Eintrag aus nichtmodellierten Quellen nimmt über die Zeit ab, ist aber auch deutlichen Schwankungen innerhalb der Zeit unterworfen. Die letzte Zeile zeigt schließlich die prozentualen Anteile von Amalgam, Fisch, und dem als „Rest“ bezeichneten nicht-modellierten Eintrag. Man sieht, dass der Anteil des Amalgams über die Zeit stark zurückgeht, während der Anteil des Fisches tendenziell eher zunimmt. Insgesamt nimmt die Gesamtbelastung mit der Zeit deutlich ab. Ob dies ursächlich auch mit geringerer Belastung durch, z.B. die Umwelt zusammenhängt ist jedoch nicht zu sagen, da im gleichen Zeitraum der Eintrag durch Amalgam sehr stark abnimmt und Effekte anderer Eintragsquellen zum großen Teil überdeckt.

Abbildung 72: Ergebnisse des Basismodells für die mittlere Quecksilberfracht im Urin, aufgeteilt nach Standort Ost/Westdeutschland und Geschlecht.

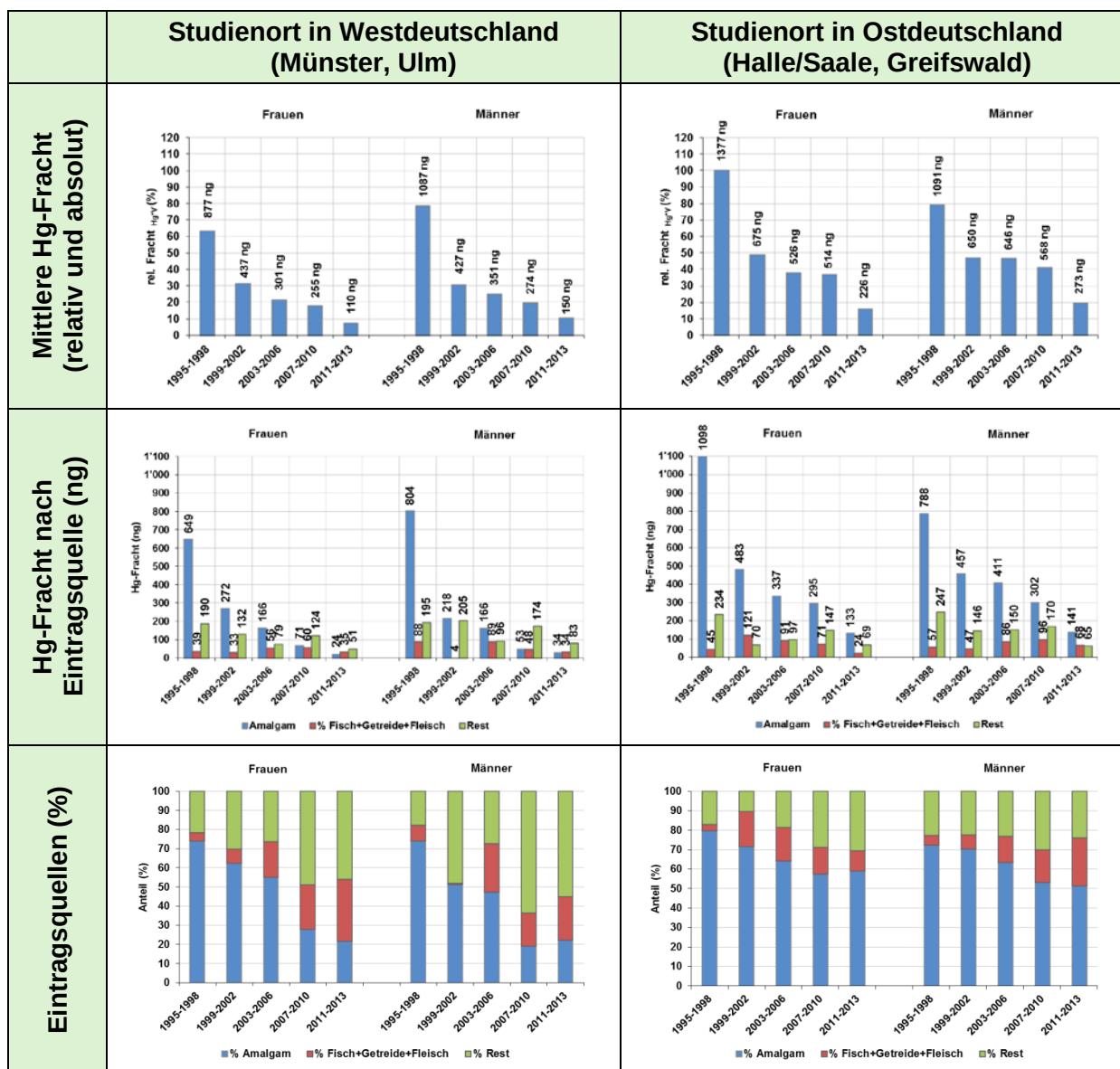
Neben den Faktoren, die nicht direkt die Aufnahme an Quecksilber widerspiegeln wurde das Basismodell zusätzlich um weitere Eintragspfade erweitert. Hierfür wurden verschiedene Varianten zu drei möglichen Pfaden analysiert: (1) Aufnahme von Quecksilber über Getränkekonsum, (2) Aufnahme über andere Lebensmittel als Fisch, und (3) Belastung aus der Umwelt, insbesondere der Luft.

Die Aufnahme von Quecksilber über Getränke und Lebensmittel wurde zunächst direkt über die angegebenen Verzehrsmengen modelliert. Dies führte jedoch zu keinem sinnvollen Ergebnis. Es wurden daher in einem zweiten Schritt die Aufnahmen direkt in Quecksilbermengen berücksichtigt. Hierfür wurde die durchschnittliche Quecksilbermenge in Nanogramm pro Gramm des entsprechenden Lebensmittels berechnet und diese Angabe mit der Verzehrsmenge multipliziert. Dies ergibt dann für jedes Lebensmittel die aufgenommene Quecksilbermenge und erlaubt zugleich, Angaben von mehreren Lebensmitteln, wie etwa aller Getränke, in einem Faktor zusammenzufassen. Es zeigte sich jedoch, dass die Getränkeaufnahme keinen statistisch nachweisbaren Einfluss auf die Quecksilberkonzentration im Urin hat. Andere Lebensmittel verbesserten die Modellvorhersagen nur minimal. Man kann also festhalten, dass

unter den Lebensmitteln der Fischkonsum die Haupteintragsquelle von Quecksilber zu sein scheint.

Die nachfolgende Abbildung 73 zeigt dieselben Analysen wie die vorhergehende Abbildung 72 für das Basismodell, erweitert um die Einträge aus anderen Lebensmitteln. Es ist kein nennenswerter Unterschied zum Basismodell auszumachen, wenn auch die Vorhersagen des Modells leicht verbessert sind.

Abbildung 73: Ergebnisse des Basismodells erweitert um andere Lebensmittel für die mittlere Quecksilberfracht im Urin, aufgeteilt nach Standort Ost/Westdeutschland und Geschlecht.

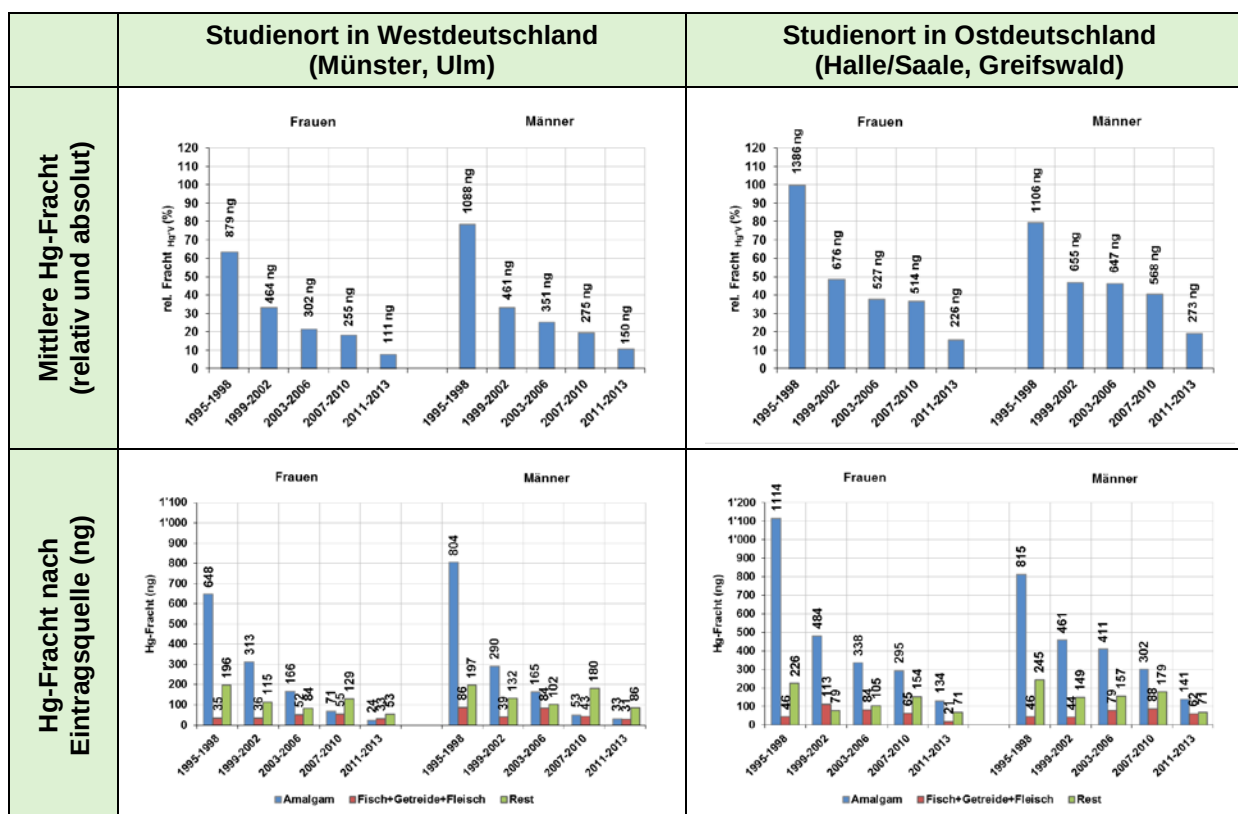


Ergebnisse für aktualisierten Datensatz:

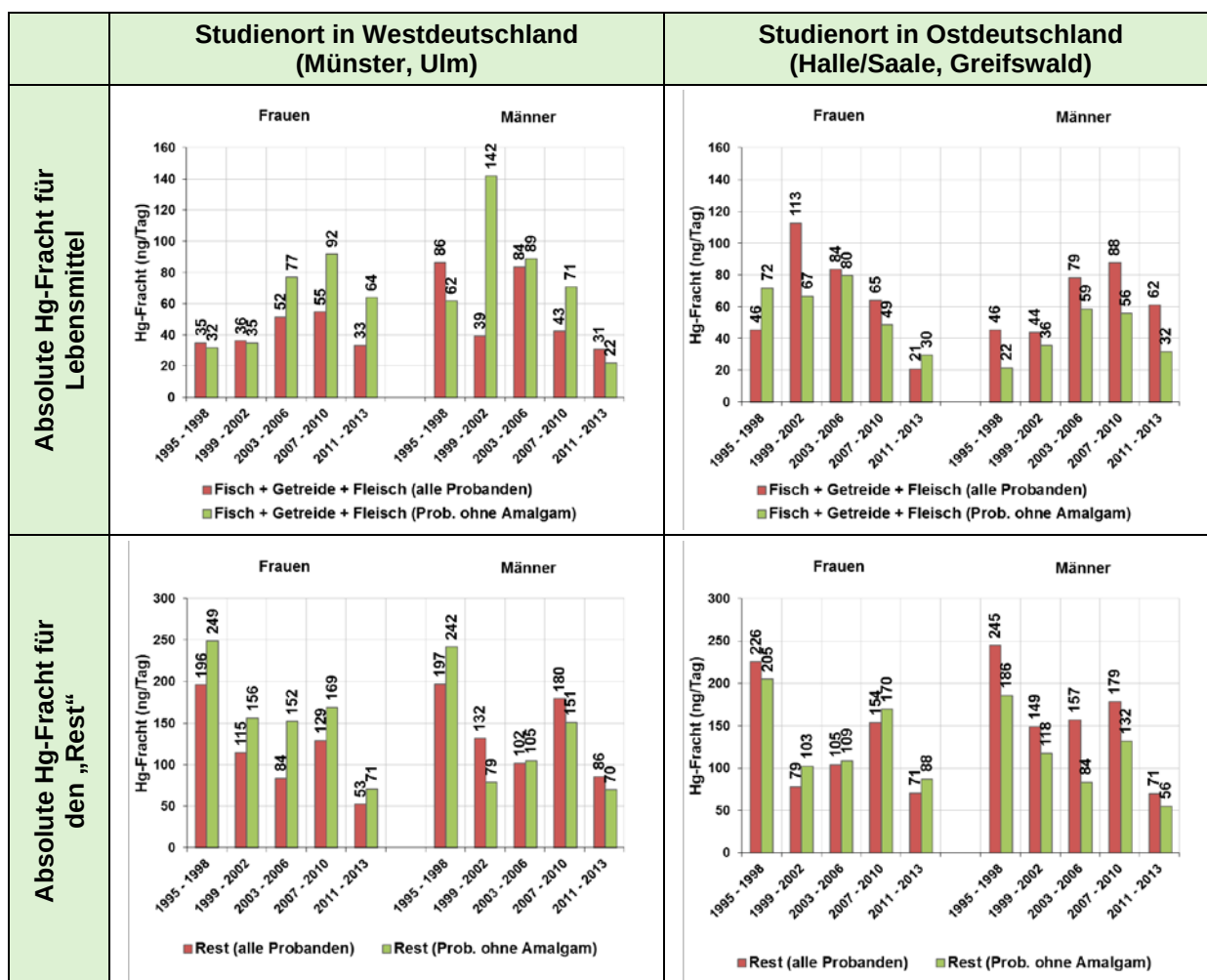
Aufgrund einer Aktualisierung der Humandaten hinsichtlich des Zahnstatus (Anzahl Amalgamflächen), erfolgte eine erneute statistische Auswertung. Die Aktualisierung wurde durchgeführt, da für einige Probanden keine Zahndiagnose durchgeführt wurde und somit die Anzahl der Amalgamflächen nicht bekannt ist. Bei der vorausgegangenen statistischen Analyse war dieser Umstand nicht bekannt, so dass für diese Probanden angenommen wurde, dass kein Zahnamalgam vorhanden ist.

Für den Zeitraum 1999 – 2002 wurden sowohl für Männer als auch Frauen aus Westdeutschland eine größere Anzahl Probanden kein Zahnstatus erhoben, vor allem im Kollektiv Ulm im Jahr 1999. Vereinzelt liegen auch für andere Zeiträume Probanden mit unbekanntem Zahnstatus vor. Diese Probanden wurden von den weiteren Auswertungen ausgenommen.

Weiterhin wurden bei der erneuten Modellierung der Quecksilberfracht die Verteilung, Resorption und Ausscheidung verschiedener Hg-Spezies für die entsprechenden Nahrungsmittelgruppen „Fisch“ und „Andere Nahrungsmittel“ berücksichtigt (siehe Tabelle 38). Die Ergebnisse für die geschätzte mittlere Quecksilberfracht und den Anteil der Prädiktoren an der Gesamtfracht sind in Abbildung 74 zu sehen. Ein Vergleich der Residualstandardabweichung für den unkorrigierten und korrigierten Datensatz zeigt, dass für Probanden aus Westdeutschland im Zeitraum 1999 – 2002 eine deutliche Verbesserung (Abnahme) der RSD zu beobachten ist. Im Vergleich zu den Ergebnissen für unkorrigierte Daten ist vor allem auffällig, dass im Zeitraum 1999 – 2002 für die männlichen Studenten aus Westdeutschland der Anteil der Lebensmittel an der Gesamtfracht zunimmt. So steigt der Anteil der Lebensmittel an der Gesamtfracht von 1 % auf 9 %. Abschließend lässt sich festhalten, dass durch die Korrektur des Zahnstatus die Modellanpassung für die entsprechenden Kohorten deutlich verbessert wurde. In Hinblick auf die verschiedenen Lebensmittelgruppen lässt sich in Übereinstimmung mit den zuvor erzielten Ergebnissen konstatieren, dass Fisch die relevanteste Nahrungsmittelgruppe für den Quecksilbereintrag darstellt.

Abbildung 74: Geschätzte mittlere Quecksilberfracht sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtfracht für den aktualisierten Datensatz.

Da Amalgam zumindest in den früheren Jahrgängen einen bedeutenden Anteil an der Hg-Fracht im Urin aufweist und somit andere Eintragspfade überlagern könnte, wurde folgend überprüft, ob eine alleinige Auswertung von Probanden ohne Amalgamfüllungen zu einer weiteren Verbesserung des Modells führt. Erwartungsgemäß ist eine kontinuierliche Zunahme von Probanden ohne Zahnamalgam von 1995 bis 2013 zu sehen (siehe Abbildung 103). Aufgrund der geringeren Größe dieses Kollektivs vor allem in den früheren Jahren sind die Ergebnisse aber auch mit einer erhöhten Unsicherheit behaftet. Die vergleichenden Ergebnisse für das Gesamtkollektiv und das Kollektiv der Probanden ohne Zahnamalgam sind in Abbildung 75 gegenübergestellt. Auch wenn leichte Unterschiede zwischen den resultierenden Frachten bestehen, konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Kollektiven festgestellt werden. In beiden Kollektiven ist der Fischkonsum die Haupteintragsquelle von lebensmittelbezogenem Quecksilber. Für weitere Analysen kann somit auch das Gesamtkollektiv für die Abschätzung der Frachten genutzt werden. Durch die höhere Anzahl an Probanden liegt hier eine geringere statistische Unsicherheit vor.

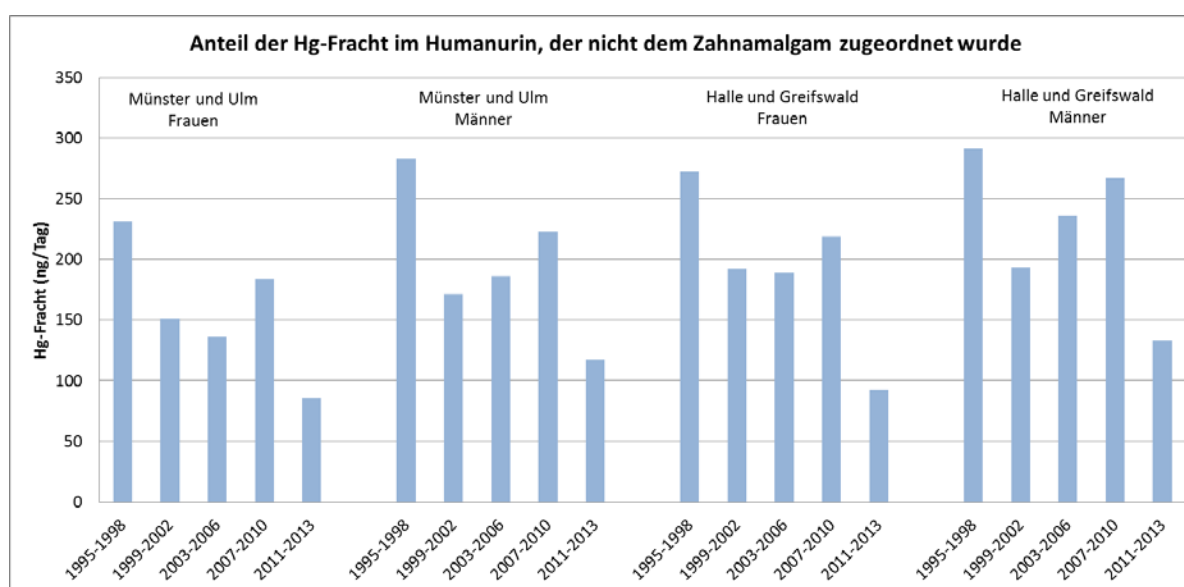
Abbildung 75: Geschätzte absolute Frachten für die Lebensmittel (Fisch, Getreide, Fleisch) und den Rest für das Gesamtkollektiv und Probanden ohne Amalgamfüllungen.

Für einen späteren Vergleich von Human- und Umweltdaten sollten nur die Frachten abzüglich des Amalgamanteils betrachtet werden, da der Eintragspfad Zahnamalgam in den Umweltproben grundsätzlich nicht vorkommt. Die jeweiligen Frachten für den Anteil von a) Fisch, Getreide und Fleisch, b) dem verbleibendem Restanteil und c) der Gesamtrest (Summe aus a und b; entspricht Gesamtfracht abzüglich Amalgamanteil), sind in Tabelle 25 aufgeführt. Der Anteil der Nahrungsmittel (Fisch, Getreide, Fleisch) an der Hg-Fracht liegt zwischen 21 und 113 ng/d, wobei eine eindeutige Tendenz über die Zeit nicht festgestellt werden kann. Bei dem nicht näher spezifizierten Restanteil werden im Zeitraum 1995-1998 vergleichsweise hohe und im Zeitraum 2007-2011 vergleichsweise niedrigere Frachten beobachtet. Dies gilt auch für den gesamten Anteil der Hg-Fracht, der nicht dem Zahnamalgam zugeordnet werden konnte (Tabelle 25, Abbildung 76). Die Trendverläufe sind dabei sowohl zwischen West- (Münster, Ulm) und Ostdeutschland (Halle und Greifswald) als auch zwischen Frauen und Männern ähnlich. Über den Gesamtzeitraum liegt an allen Standorten in Humanproben beider Geschlechter ein abnehmender Trend vor. Auffällig sind dabei jeweils ein vergleichsweise hoher Wert für den Zeitraum 1995 bis 1998 und ein vergleichsweise niedriger Wert für den Zeitraum 2011 bis 2013. Allerdings fand im Jahr 2011 ein Wechsel der Analytik statt, so dass die Gehalte für den Folgezeitraum nur schwer zu vergleichen sind. Im Zeitraum zwischen 1999 und 2010 ist weiterhin ein positiver Teiltrend zu beobachten. Würde man nur die Werte für den Zeitraum 1995-1998 und 2007-2010 vergleichen, liegt jeweils nur eine leichte Abnahme der Hg-Fracht vor.

Tabelle 25: Hg-Frachten abzüglich des Amalgamanteils sowie Hg-Frachten für Fisch, Getreide, Fleisch und unspezifizierter Rest (Bezug auf Gesamtkollektiv).

	Münster und Ulm/Frauen			Münster und Ulm/Männer		
	Fisch Getreide, Fleisch	Rest	Gesamtrest	Fisch Getreide, Fleisch	Rest	Gesamtrest
1995-1998	35	196	231	86	197	283
1999-2002	36	115	151	39	132	171
2003-2006	52	84	136	84	102	186
2007-2010	55	129	184	43	180	223
2011-2013	33	53	86	31	86	117

	Halle und Greifswald/Frauen			Halle und Greifswald/Männer		
	Fisch Getreide, Fleisch	Rest	Gesamtrest	Fisch Getreide, Fleisch	Rest	Gesamtrest
1995-1998	46	226	272	46	245	291
1999-2002	113	79	192	44	149	193
2003-2006	84	105	189	79	157	236
2007-2010	65	154	219	88	179	267
2011-2013	21	71	92	62	71	133

Abbildung 76: Anteil der Hg-Fracht im Humanurin, der nicht dem Zahnamalgam zugeordnet wurde.

Erweiterungen des Eintragspfadmodells durch Integration von Umweltdaten und Berücksichtigung regionaler Umwelteinflüsse:

Zur Integration der Umweltdaten in das Eintragspfadmodell wurde versucht, die Daten zur Quecksilberbelastung in Bäumen als Indikator für den Eintrag durch die Umgebungsluft zu verwenden. Hierfür wurde zunächst untersucht, inwieweit die vier Standorte in räumlicher Nähe zu den im Umweltteil der UPB regelmäßig auf Hg untersuchten Baumproben stehen. Es war aber nur für den Standort Halle/Saale mit dem Probenahmegebiet Dübener Heide eine ausreichende räumliche Nähe gegeben. Das Einbeziehen der Hg-Gehalte der Bäume brachte

zudem keine Verbesserung des Modells. Das heißt, der Anteil der durch die Baumdaten repräsentierten Luftbelastung mit Hg ist zu gering, um neben der Belastung der Probanden durch Amalgam und Fisch noch statistisch erfasst werden zu können.

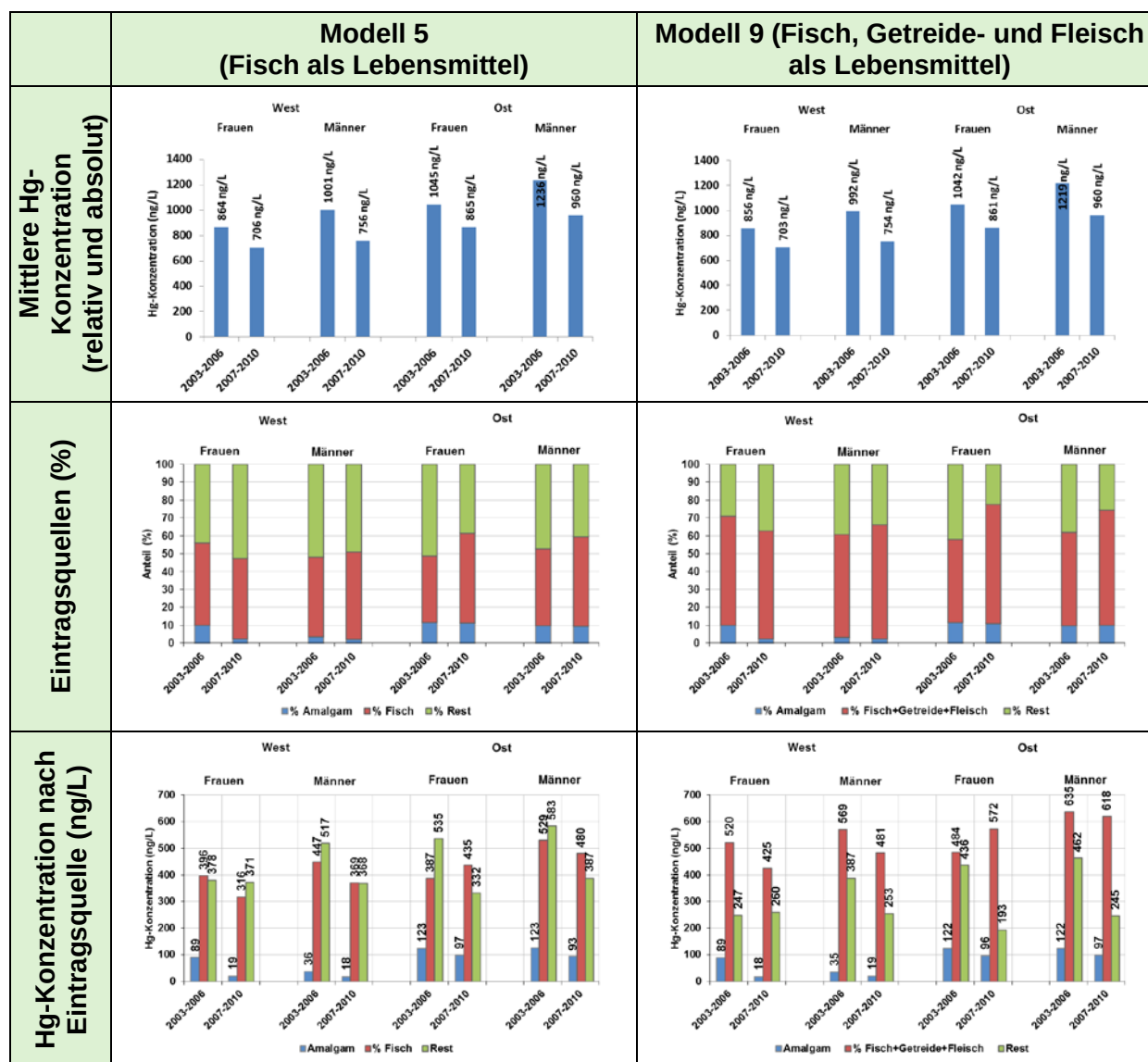
Um die vorhandenen Daten besser nutzen zu können, wurden in einem zweiten Schritt die Hg-Baumdaten der UPB überregional zusammengeführt und versucht, zeitliche Trends mit denen in den Humandaten zu verknüpfen. Eine zeitliche Trendkomponente konnte nur für die Fichte, nicht jedoch für die Buche festgestellt werden. Die Aufnahme der Fichtendaten in das Modell brachte zudem kaum eine Verbesserung der Modellvorhersagen.

In einem weiteren Ansatz wurden regionale bzw. räumlich unterschiedliche Umwelteinflüsse bei der Modellierung berücksichtigt. Dies führt zu einer besseren Abschätzung der standort-spezifischen Grundbelastung mit Quecksilber und bietet die Möglichkeit, den Eintrag durch Umweltmedien besser zu erfassen.

Insgesamt liefert das Eintragspfadmodell Hinweise auf die wichtigsten Eintragsquellen. Dies sind die Anzahl der Amalgamflächen und der Fischkonsum sowie in weit geringerem Maße die Tagesaufnahme durch andere Lebensmittel und die Belastung in der Luft. Generell gibt es deutliche Unterschiede der Quecksilberkonzentration zwischen Männern und Frauen und, gerade für die 1990er Jahre, zwischen Personen aus Ost- bzw. Westdeutschland. Ferner wurden Unterschiede hinsichtlich der regionalen Grundbelastung festgestellt. So sind die Werte für die regionale Quecksilberfracht in Ulm niedriger als für die anderen Standorte.

Quecksilber im Blut:

Während die Quecksilbermenge im Urin generell eher die chronische Quecksilberbelastung widerspiegelt, ist die Quecksilbermenge im Blut eher ein Indikator für akute Belastungen. Um den Einfluss der Eintragspfade auf die Quecksilberkonzentration im Blut zu ermitteln, wurde das ermittelte Modell für die Quecksilberfracht im Urin wieder auf ein Modell der Konzentration adaptiert. Ist jedoch für die Quecksilberfracht und -konzentration im Urin der größte Beitrag durch das Amalgam, gefolgt vom Fisch, so ist dieses Verhältnis beim Blut gerade umgekehrt: Hier erfolgt der größte Beitrag durch den Fischkonsum, gefolgt vom Amalgam. Diese Umkehrung ist deutlich in Abbildung 77 zu erkennen. Aufgetragen ist hier die mittlere Quecksilberkonzentration im Blut (obere Zeile) sowie die prozentualen Anteile der Eintragspfade (untere Zeile) für das adaptierte Basismodell mit Amalgam und Fisch (linke Spalte) sowie für das adaptierte Modell mit weiteren Lebensmitteln (rechte Spalte). Die starke Abnahme des Eintrages durch Amalgam ist hier nicht zu beobachten, allerdings liegen die Daten für die Quecksilberkonzentration im Blut auch erst vollständig ab 2003 vor.

Abbildung 77: Ergebnisse der beiden Modelle adaptiert auf die mittlere Quecksilberkonzentration im Blut.

6.7 Vergleich mit Richt- und Grenzwerten

Die in Kapitel 6.6 betrachteten Frachten aus dem Humanbereich können direkt mit den Referenz- und Richtwerten zu internen Gehalten (Kapitel 2.6.2) verglichen werden, um die Relevanz der Belastungen zu erfassen. Hg-Gehalte in Blut und Urin aus den Studentenkollektiven werden dabei mit den HBM-Werten des Umweltbundesamtes verglichen. In den Urinproben der UPB liegen die Gesamtfrachten im Gesamtzeitraum etwa in einem Bereich zwischen 0,1 und 1,4 $\mu\text{g/d}$ (Abbildung 74). Die Hg-Frachten sind dabei über den Gesamtzeitraum stark rückläufig. Unter Berücksichtigung eines mittleren täglichen Urinvolumens von 1,76 L/d ergeben sich daraus Urinkonzentrationen in einem Bereich zwischen 0,06 und 0,8 $\mu\text{g/L}$ Urin. Der aktuelle HBM-I-Wert liegt bei 7 $\mu\text{g/L}$ Urin, der HBM-II-Wert bei 25 $\mu\text{g/L}$ Urin. Selbst wenn man den höheren Wert von 0,8 $\mu\text{g/L}$ Urin (bezieht sich auf 1995-1998) ansetzt, wird der HBM-I-Wert etwa um den Faktor 10 unterschritten. Daher ist zunächst von keinem gesundheitlichen Risiko auszugehen. Für Hg-Konzentrationen im Blut liegen vollständige Daten erst ab 2003 vor. Die mittleren Urinkonzentrationen bewegen sich hier in einem Bereich zwischen 0,7 und 1,2 $\mu\text{g/L}$. Die HBM-Werte für Hg im Blut liegen bei 5 $\mu\text{g/L}$ (HBM-I) und 15 $\mu\text{g/L}$

(HBM-II). Auch im Blut liegt daher eine deutliche Unterschreitung des HBM-I-Wertes vor, so dass kein Handlungsbedarf gegeben ist.

In der statistischen Auswertung der Humandaten konnte weiterhin gezeigt werden, dass durch Nahrungsmittel ein relevanter Eintragspfad für Hg in den Menschen besteht (Kapitel 6.6). Die Modellierung der Hg-Frachten im Urin ergab zudem, dass Fisch unter den Nahrungsmitteln den Haupteintragspfad darzustellen scheint. Richt- und Grenzwerte zur externen Dosis können nun mit bestimmten Umweltproben der UPB wie Aalmuttern als Maß für die Belastung im Fisch verglichen werden, um z.B. ein mögliches Gefährdungspotential von Hg in Nahrungsmitteln abzuschätzen. Als Grenzwerte stehen hier z.B. der PTWI nach FAO/WHO und die chronische Referenzdosis der US EPA zur Verfügung. Da der PTWI (4 µg/kg KG für anorganisches Hg und 1,6 µg/kg KG für organisches Hg) auch nach Umrechnung auf eine tägliche Aufnahme etwas über der chronischen Referenzdosis (0,3 µg/kg KG und Tag für anorganisches Hg und 0,1 µg/kg KG und Tag für organisches Hg) liegt, wird hier die chronische Referenzdosis für einen Vergleich herangezogen. Für eine Person mit einem Gewicht von 60 kg ergeben sich daraus tolerierbare Aufnahmemengen von 18 µg anorganisches Hg pro Tag bzw. 6 µg organisches Hg pro Tag.

Der durchschnittliche Fischverzehr liegt nach Auswertung der UBA-Fragebögen in den Studentenkollektiven bei etwa 16 g Fisch pro Tag. Dieser Wert liegt allerdings unter dem aktuellen durchschnittlichen Verzehr in Deutschland, der nach Angaben des Fisch-Informationszentrum e.V. (www.fischinfo.de/index.php/markt/datenfakten) bei etwa 40 g Fisch pro Tag liegt (Jahr 2013). Als konservative Annahme wurde daher für diesen Vergleich eine Verzehrmenge von 40 g pro Tag angesetzt.

Die Hg-Gehalte in Aalmuttern liegen etwa in einem Bereich zwischen 25 und 125 ng/g FG, wobei in der Ostsee niedrigere Gehalte als in der Nordsee beobachtet werden. Setzt man den Maximalwert von 125 ng/g FG und eine Verzehrmenge von 40 g pro Tag an, ergibt sich eine tägliche Aufnahme von 5 µg pro Tag. Dieser Wert liegt nur gering unter der tolerierbaren Aufnahmemenge von 6 µg für organisches Hg. Allerdings ist diese Berechnung als konservativ einzuordnen. Der in Deutschland am häufigsten verzehrte Fisch ist nach Fisch-Informationszentrum e.V. der Seelachs. Nach EFSA (2012) liegt in dieser Fischart ein Hg-Gehalt von 13 ng/g FG vor, woraus eine tägliche Aufnahme von nur etwa 0,5 µg Hg pro Tag resultieren würde. Dieser Wert liegt um mehr als Faktor 10 unter dem Grenzwert von 6 µg pro Tag. Durch Verzehr von vergleichsweise niedrig belastetem Fisch ist daher von keinem Risiko für die menschliche Gesundheit auszugehen. Allerdings gibt es auch hoch belastete Speisefische wie große Raubfische. Die EFSA gibt für die Schillerlocke einen Hg-Gehalt von 628 ng/g FG an. Würde man täglich 40 g dieses Fisches verzehren, würde eine tägliche Aufnahme von etwa 25 µg Hg resultieren. Dieser Wert liegt deutlich über dem Grenzwert 6 µg pro Tag für organisches Hg. Von übermäßigem Verzehr hoch belasteter Fische ist daher abzuraten.

Hg kann von Menschen weiterhin aus der Luft über die Atmung aufgenommen werden. Die MAK-Kommission stuft Luftkonzentrationen am Arbeitsplatz bis 20 µg Hg/m³ als unbedenklich ein. Der in den USA festgesetzte TLV für anorganisches Hg ist mit 25 µg Hg/m³ ähnlich. Zudem liegt hier ein Grenzwert von 10 µg/m³ für organisches Hg vor (Tabelle 4). Die aus dem UBA-Luftmessnetz berichteten Luftgehalte erreichten maximal einen Wert von etwa 2 ng Hg/m³ (Kapitel 3.3). Die Hg-Luftgehalte liegen damit um mehr als eine Größenordnung unter den aktuellen Grenzwerten. Auch für unmittelbar industriennahe Standorte werden Maximalwerte von 1 µg/m³ in der Außenluft berichtet (Kapitel 6.3). Eine Gefährdung durch Aufnahme von Hg über die Außenluft kann daher ausgeschlossen werden.

7 Diskussion

7.1 Prüfung von Hypothesen

Im Rahmen der Projektbearbeitung wurden verschiedene Hypothesen entwickelt, die hier anhand der Auswertungen der UPB- bzw. der recherchierten Daten diskutiert werden. Teilweise wurden die hier aufgeführten Aspekte schon in den entsprechenden Berichtskapiteln ausführlich diskutiert.

Bei der Auswertung von Monitoringdaten gibt es im Wesentlichen zwei Optionen. Zum einen kann eine Auswertung von zeitlichen Verläufen der Konzentrationswerte erfolgen (Trendauswertung). Zum anderen kann im räumlichen Vergleich eine Betrachtung der unterschiedlichen Höhe der Konzentrationswerte (Niveaueauswertung) an verschiedenen Standorten erfolgen (räumlicher Vergleich). Methodische Aspekte hierzu werden z.B. bei Uhlig et al. (2002) diskutiert.

Um Zusammenhänge zwischen Konzentrationsverläufen zu erkennen (z.B. mögliche Parallelität zwischen Verläufen von Hg-Konzentrationen in Humanurin und Fischgewebe) kann ein Vergleich von Trends erfolgen. Je länger die parallel laufenden Trends, je stärker die Übereinstimmung der zeitlichen Änderungen (z.B. als Trendstärke in % pro Jahr), und je mehr ähnliche Zusammenhänge zu beobachten sind, desto eher kann von einer gemeinsamen Ursache ausgegangen werden. Ein möglicherweise identifizierter Zusammenhang ist dann mit geeigneten Fakten zu untermauern, um die Plausibilität zu belegen (Modellentwicklung). Sofern genügend geeignete Daten verfügbar sind, kann gegebenenfalls auch eine statistische Auswertung erfolgen. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit kann die beobachtete Parallelität allerdings auch zufällig sein. Hierfür ist es dann günstig, dass nicht nur Zeitreihendaten von nur einer (mehr oder weniger repräsentativen) UPB-Probenahme-Fläche, sondern jeweils von mehreren Probenahme-Flächen verfügbar sind (z.B. bei Fischen Proben für mehrere große Flüsse und unterschiedliche Belastungssituationen). Dies gilt für Human- und Umweltdaten.

Ein Sonderfall stellt die Situation dar, wenn sich die Monitoringdaten in zwei Probenarten, die verglichen werden, zeitlich nicht ändern. In diesem Fall kann kein Schluss zu einem möglichen Zusammenhang gezogen werden. Da für Quecksilber in den letzten Jahren keine größeren Änderungen der Umweltkonzentrationen auftraten, gilt diese Einschränkung auch für die hier durchgeführten Auswertungen.

7.1.1 Eine Veränderung der Emission spiegelt sich in Hg-Luftgehalten und deponierten Hg-Mengen wider

Ein Überblick der Hg-Neuemissionen in Deutschland ist in Kapitel 2.3 dargestellt. Ein starker Rückgang der anthropogenen Neuemissionen trat vor allem zwischen den Jahren 1990 bis 1994 auf. In den Folgejahren bis 2001 ist die Menge an Hg-Neuemissionen weitgehend konstant und anschließend ist nur ein mäßiger Rückgang zu verzeichnen. Dies entspricht auch dem gesamteuropäischen Trend. Hg wird dabei vornehmlich in die Luft freigesetzt. Nach PRTR war die Freisetzung in dieses Kompartiment zwischen den Jahren 2007 und 2012 weitgehend konstant. Vergleichsweise geringe Mengen werden nach PRTR in das Wasser abgeleitet, eine direkte Freisetzung in den Boden erfolgt nicht. Bei der Verbringung in das Abwasser ist zwischen 2007 und 2012 ein Rückgang der Neuemissionen zu beobachten.

Ausgehend von einer Hauptfreisetzung in die Luft ist abhängig von den freigesetzten Hg-Spezies von unterschiedlichen Verteilungsmustern in der Umwelt auszugehen (siehe Kapitel 2.5 und 9). In der Atmosphäre liegt Hg zu etwa 95 % als elementarer, monoatomischer Hg⁰-Dampf vor, der sich aufgrund seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften weit verteilen kann. Luftgehalte des UBA-Luftmessnetzes wurden für drei Standorte bereitgestellt (siehe

Kapitel 3.3). Aus Zingst liegen Daten für den Zeitraum 1997 bis 2013 vor, für die Standorte Waldhof und Schmücke für die Jahre 2003 bis 2013. Es zeigt sich, dass die Luftgehalte von Hg in diesen Zeiträumen an den einzelnen Standorten jeweils weitgehend konstant sind und ein Trend nicht auszumachen ist. Dieses korreliert mit den Neuemissionen, da nach 1994 ein weitgehend konstanter Verlauf bzw. nur ein leichter Rückgang verzeichnet wurde. Auch zwischen den Standorten treten meist nur leichte Unterschiede in den Hg-Luftgehalten auf. Allerdings ist eine Tendenz zu leicht erhöhten Werten an den Binnenstandorten Waldhof und Schmücke im Vergleich zum Küstenstandort Zingst erkennbar. Ein deutlicher Unterschied besteht zwischen den Standorten Waldhof und Zingst in den Jahren 2003 bis 2006. Ursache könnte eine höhere Anzahl an industriellen Expositionsquellen an den Binnenstandorten im Vergleich zur Küste sein. Die Anzahl an betrachteten Standorten ist aber zu gering, um hierüber eine verlässliche Aussage treffen zu können. Zudem sind die Hg-Luftgehalte in den Jahren 2012 und 2013 an den Binnenstandorten und dem Küstenstandort vergleichbar.

Nach photochemischer Oxidation zu anorganischem Hg in der Atmosphäre kann über Deposition ein Eintrag von Hg in das terrestrische, limnische und marine Kompartiment erfolgen. Daten zur nassen Deposition (siehe Kapitel 3.3) aus dem UBA-Depositionsmessnetz liegen für die Küstenstandorte Zingst und Westerland (Zeitraum 1993 bis 2013) sowie für den Binnenstandort Waldhof (Zeitraum 2002 bis 2013) vor. Es zeigt sich, dass hier sowohl über die Zeit als auch zwischen den einzelnen Standorten größere Unterschiede als bei den Luftgehalten auftreten. Ein einheitlicher Trend zwischen benachbarten Messzeiträumen kann aber nicht festgestellt werden. Langfristig gehen die Jahressummen an den Küstenstandorten aber zurück, wobei vergleichsweise hohe Werte besonders in den Jahrgängen vor 2000 auftreten. Ein Vergleich zwischen Küsten- und Binnenstandorten ist nur für die Jahrgänge ab 2002 möglich. Dabei sind die Depositionswerte am Binnenstandort Waldhof mehrheitlich etwas höher als an den beiden Küstenstandorten. Insgesamt ist eine direkte Korrelation zwischen Neuemission bzw. Luftgehalten und nasser Deposition damit aber nicht gegeben. Dies ist zumindest zum Teil damit erklärbar, dass die nasse Deposition neben den Luftgehalten naturgemäß maßgeblich auch von den Niederschlagsmengen abhängt. Eine Recherche zu Niederschlagsmengen nach EMEP (siehe Kapitel 3.3) zeigte, dass hier sowohl zwischen verschiedenen Jahren an einem einzelnen Standort sowie auch zwischen verschiedenen Standorten in einem einzelnen Jahr z.T. deutliche Unterschiede bestehen können. Allerdings konnten auch die Niederschlagsmengen allein den Unterschied zwischen Luftgehalten und nasser Deposition nicht vollständig auflösen, so dass weitere Faktoren die nasse Deposition beeinflussen müssen. Ein möglicher Faktor könnte dabei in der Verteilung der Niederschläge im Jahresverlauf liegen.

Abschließend deuten die Vergleiche zwischen Neuemissionen, Luftgehalten und nasser Deposition darauf hin, dass eine Korrelation zwischen der Neuemission und den Luftgehalten besteht. Ein Vergleich war jedoch nur für die Jahre 1997 bis 2013 möglich, wobei in beiden Fällen ein weitgehend konstanter Verlauf vorlag. In den Jahren vor 1994 lag eine deutlich höhere Neuemission vor. Es wäre zu prüfen, ob sich dies auch in den Luftgehalten der früheren Jahre widerspiegelt. Dies könnte weiteren Aufschluss geben, wie stark die Luftgehalte neben der Neuemission auch von Reemissionen und ortsfremden Quellen abhängen. Allerdings liegen aus früheren Jahrgängen keine Luftgehalte vor. Eine direkte Korrelation zwischen der Neuemission und der nassen Deposition besteht dagegen nicht, da sich die Werte der nassen Deposition sowohl zwischen verschiedenen Orten als auch zwischen verschiedenen Jahrgängen z.T. deutlich unterscheiden. Dies ist u.a. auf unterschiedliche Niederschlagsmengen zurückzuführen und könnte unterschiedliche lokale Expositions Muster bedingen.

7.1.2 Eine Veränderung der Emission spiegelt sich in den Proben der UPB wider

Über Luftgehalte und nasse Deposition wurde eine mögliche Verbindung zwischen Neuemissionen und den Hg-Gehalten in den Probenarten der UPB aufgezeigt, die sowohl das terrestri-

sche als auch das aquatische Kompartiment umfassen. Beim Transfer von Hg über den Luftweg kann zwischen direkten und indirekten Einträgen unterschieden werden. Direkte Einträge können einerseits über Deposition auf Oberflächen wie Boden und Gewässeroberflächen erfolgen, andererseits kann Hg von Pflanzen und Tieren über den Gasaustausch bzw. die Atmung direkt aus der Luft aufgenommen werden. Zu den indirekten Einträgen zählen z.B. die Aufnahme von Hg aus dem Boden durch Wurzeln von Pflanzen oder eine Anreicherung über die Nahrungskette.

Für den in diesem Projekt relevanten Zeitraum 1995-2013 kann nur ein vergleichsweise leichter Rückgang der Hg-Neuemission festgestellt werden und auch die Luftgehalte sind weitgehend konstant. Ausgehend von der Hypothese, dass sich eine Veränderung der Emission in den Daten der UPB widerspiegeln sollte, wären somit auch nur leichte Abnahmen in den Hg-Gehalten der verschiedenen Probenarten der UPB zu erwarten. Allerdings zeigten die Daten zur nassen Deposition und den Niederschlagsmengen auch, dass regional und auch zeitlich unterschiedliche Mengen an Hg in die Umwelt eingetragen werden können. Dies könnte u.a. unterschiedliche Niveauhöhen an verschiedenen Standorten zur Folge haben. In diesem Kapitel werden daher zunächst die groben Trendrichtungen in den einzelnen Probenarten mit dem abnehmenden Trend der Neuemission verglichen.

Im terrestrischen Kompartiment liegen UPB-Daten zu Bodengehalten sowie pflanzlichen und tierischen Organismen vor. Bodengehalte werden erst seit 2002 in einem 4-Jahresrhythmus beprobt, so dass jeweils nur drei Werte vorliegen. Im Untersuchungszeitraum von 2002 bis 2010 tritt meist ein leichter Rückgang der Hg-Konzentration in den einzelnen Bodenschichten auf (siehe Kapitel 3.4). Dies gilt sowohl bei Bezug auf Trockengewicht als auch nach Normierung auf TOC- oder Ton-Gehalt. Eine Korrelation mit dem leichten Rückgang der Neuemission in diesem Zeitraum ist daher prinzipiell gegeben. Die pflanzlichen UPB-Probenarten (siehe Kapitel 3.5) umfassen die Blätter von Buchen (bzw. Pappeln) und die Triebe von Fichten (bzw. Kiefern). In Fichten- und Kieferntrieben zeigt sich an allen Standorten ein abnehmender Trend über den Gesamtzeitraum von 1995 bis 2013. Auch wenn Unterschiede in der Trendstärke bestehen, korreliert damit die Trendrichtung in dieser Probenart mit der Abnahme der Neuemission. In Buchen- und Pappelblättern liegen dagegen an den verschiedenen Standorten unterschiedliche Trendrichtungen vor. Eine Korrelation mit der abnehmenden Neuemission ist damit in dieser Probenart nur bedingt zu beobachten. Zu den tierischen Organismen der UPB im terrestrischen Kompartiment zählen der Gesamtkörper von Regenwürmern und die Leber von Rehen. Regenwürmer werden nur an 4 nicht-urbanen Standorten sowie den urbanen Standorten Halle und Leipzig beprobt. Auch in dieser Probenart liegt keine einheitliche Trendrichtung vor. Im Oberbayerischen Tertiärhügelland, Saarländischen Verdichtungsraum, Halle und Leipzig ist der Hg-Gehalt über den Gesamtzeitraum weitgehend konstant oder leicht abnehmend, während im Solling und Bornhöveder Seengebiet die Gehalte zunehmen. Eine Korrelation mit der abnehmenden Neuemission ist damit auch in dieser Probenart nur bedingt vorhanden. Bei Rehen liegt dagegen mit Ausnahme des Bornhöveder Seengebietes an allen Standorten ein abnehmender Trend vor, was mit dem Trendverlauf der Neuemission korreliert.

Im limnischen Kompartiment werden Schwebstoff, Dreikantmuschel und Brassen in verschiedenen Flüssen und im Bornhöveder Seengebiet beprobt (siehe Kapitel 4.4). Die umfassendste Datenbasis ist dabei für die Standorte an Elbe und Rhein gegeben. Für Schwebstoff liegen Daten an Standorten von Elbe und Rhein mit Nebenflüssen nur ab dem Zeitraum 2003-2006 bzw. an Standorten der Donau ab 2007-2010 vor. Bis auf wenige Ausnahmen (Elbestandort Blankenese, Mulde und Rheinstandort Weil) liegt an allen Standorten ein abnehmender Trend vor. Eine Korrelation mit einer Abnahme der Neuemission ist daher in dieser Probenart weitgehend gegeben. Daten zur Dreikantmuschel liegen für Elbe und Saar sowie

zwei Rheinstandorte über den Gesamtzeitraum vor, in der Donau sind Hg-Gehalte ab 2003-2006 vorhanden. In dieser Probenart liegen, auch wenn Unterschiede in der Trendstärke bestehen, an allen Elbestandorten abnehmende Trends vor. Bei den beiden Rheinstandorten ist die Trendrichtung dagegen nicht einheitlich, wobei in Koblenz ein abnehmender Trend und in Bimmen ein zunehmender Trend auftritt. Unterschiedlich gerichtete Trends liegen auch an den beiden Saarstaustufen vor. An den drei Donaustandorten liegt einheitlich eine Zunahme des Hg-Gehaltes über die Zeit vor. Insgesamt ist eine Korrelation der Hg-Konzentrationen in Dreikantmuscheln mit den Neuemissionen daher nur sehr begrenzt gegeben. Bei Brassen liegen an allen Elbestandorten einheitlich abnehmende Trends vor. Auch bei Rhein und Saar liegen abnehmende Hg-Gehalte oder konstante Zeitverläufe vor. In der Saale und an zwei Donaustandorten tritt aber auch ein zunehmender Hg-Gehalt über die Zeit auf. Eine direkte Korrelation mit der Neuemission ist daher auch in Brassen nur bedingt gegeben. Zusammenfassend liegen im limnischen Kompartiment nur für die Probenart Schwebstoff einheitlich abnehmende Trends vor, es bestehen aber auch hier Unterschiede in der Trendstärke zwischen den einzelnen Standorten. Allerdings liegen im limnischen Kompartiment neben der Deposition aus der Atmosphäre zahlreiche diffuse Eintragspfade für Hg vor (siehe Kapitel 4.1), die lokale Unterschiede bedingen können.

Im marinen Kompartiment werden Blasentang, Miesmuschel, Aalmutter und Silbermöweneier an Standorten der Nord- und Ostsee beprobt (siehe Kapitel 4.5). Der Hg-Gehalt in Blasentang ist an allen Standorten abnehmend, so dass in dieser Probenart eine Korrelation mit einer abnehmenden Neuemission gegeben zu sein scheint. Bei Miesmuschel und Aalmutter ist der Trendverlauf über den Gesamtzeitraum weitgehend konstant, allenfalls tritt nur eine sehr geringe Abnahme ein. Veränderungen der Neuemission scheinen sich daher in diesen beiden Probenarten auch im Vergleich zu bestimmten Probenarten des terrestrischen und limnischen Kompartiments in geringerem Maß auszuwirken. In Silbermöweneiern nimmt der Hg-Gehalt an Nordsee (West) und Ostsee im Untersuchungszeitraum zu, während am Standort Nordsee (Ost) dagegen ein abnehmender Trend über diesen Zeitraum vorliegt. Eine direkte Korrelation mit den Hg-Neuemissionen ist in dieser Probenart daher nicht gegeben.

Humandaten zu Hg-Gehalten in Urin und Blut werden innerhalb der UPB anhand von Studentenkollektiven an vier Standorten erhoben. Amalgamfüllungen in Zähnen stellen eine Determinante für den Hg-Gehalt in den Humanproben dar, die unabhängig von Veränderungen der Emission in die Umwelt ist. Für einen Vergleich mit der Neuemission werden daher nur die Frachten im Urin herangezogen, die nicht durch Amalgam bedingt sind. Die Trendverläufe sind dabei sowohl zwischen West- (Münster, Ulm) und Ostdeutschland (Halle und Greifswald) als auch zwischen Frauen und Männern ähnlich (Abbildung 76). Über den Gesamtzeitraum liegt an allen Standorten in Humanproben beider Geschlechter ein abnehmender Trend vor. Auffällig sind dabei jeweils ein vergleichsweise hoher Wert für den Zeitraum 1995 bis 1998 und ein vergleichsweise niedriger Wert für den Zeitraum 2011 bis 2013. Allerdings fand im Jahr 2011 ein Wechsel der Analytik statt, so dass die Gehalte für den Folgezeitraum nur schwer zu vergleichen sind. Im Zeitraum zwischen 1999 und 2010 ist weiterhin ein positiver Teiltrend zu beobachten. Insgesamt ist eine direkte Korrelation der Humandaten mit den Hg-Neuemissionen daher nur bedingt gegeben.

Abschließend kann festgestellt werden, dass sich Veränderungen der Emission nur äußerst begrenzt direkt in den UPB-Probenarten widerspiegeln, da in allen drei Kompartimenten keine einheitlichen Verläufe in allen jeweiligen verfügbaren Probenarten vorliegen. Unter Vernachlässigung von Unterschieden in den Trendstärken liegen im terrestrischen Kompartiment einheitlich abnehmende Trends in den Bodenproben sowie den Nadelbaumtrieben und Rehlebern vor, was mit der Neuemission zu korrelieren scheint. In Blättern von Laubbäumen sowie in der Probenart Regenwurm liegen dagegen standortabhängig sowohl abnehmende als

auch zunehmende Trends vor. Im limnischen Kompartiment konnte ein weitgehend einheitlich abnehmender Trend nur für die Probenart Schwebstoff gezeigt werden. In Dreikantmuscheln und Brassen sind dagegen standortabhängig sowohl abnehmende als auch zunehmende Trendverläufe sichtbar. Im marinen Kompartiment liegen in den Probenarten Blasentang, Miesmuschel und Aalmutter jeweils einheitlich abnehmende oder weitgehend konstante Verläufe vor. Nur in der Probenart Silbermöwe (Einhalt) treten sowohl abnehmende als auch zunehmende Trendverläufe auf. Marine Probenarten geben daher die geringe Abnahme in der Neuemission gut wieder und sind kaum lokalen Expositionsschwankungen unterworfen. In Probenarten des terrestrischen und limnischen Kompartiments scheinen sich dagegen lokale und zeitliche Schwankungen in der Expositionshöhe stärker auszuwirken.

7.1.3 Die Trendverläufe der Hg-Konzentrationen verlaufen in den verschiedenen Umweltkompartimenten parallel

Sowohl im terrestrischen als auch im limnischen und marinen Kompartiment liegen keine einheitlichen Trendverläufe aller jeweiligen verfügbaren Probenarten vor, was einen Vergleich von Probenarten der verschiedenen Umweltkompartimente miteinander erschwert. Für einen Vergleich der Hg-Trendverläufe zwischen den verschiedenen Umweltkompartimenten bieten sich somit nur Vergleiche von ähnlichen Probenarten bzw. von Probenarten vergleichbarer Trophiestufe an, da hier ähnliche Aufnahmewege für Hg und ein vergleichbarer Metabolismus vorliegen sollte. Für das terrestrische und marine Kompartiment werden daher in diesem Kapitel die Trendverläufe in Reh und Silbermöwe verglichen. Für Vergleiche zwischen limnischem und marinem Kompartiment werden die Trendverläufe von Muscheln (Dreikantmuschel und Miesmuschel) sowie Fischen (Brassen und Aalmutter) verglichen.

Die Probenarten Reh (Leber) und Silbermöwe (Einhalt) stellen höhere Organismen ihres Kompartimentes dar. Zudem sind beide Luftatmer, so dass prinzipiell eine Beziehung zur externen Hg-Konzentration im Umweltkompartiment vorliegt. Über den Eintragspfad Atmung sollten zudem keine unterschiedlichen Hg-Trendverläufe in den beiden Probenarten zu erwarten sein, da sich die Hg-Luftgehalte an Küsten- und Binnenstandorten ähnlich verhalten (Abbildung 7). Der beobachtete Trend für die Hg-Konzentrationen in Rehlebern ist mit Ausnahme des Bornhöveder Seengebietes an allen Standorten einheitlich abnehmend (Abbildung 13). Die Trendstärke liegt insgesamt in einem Bereich zwischen etwa -2 und -6 % p.a. Für den Hg-Gehalt in Silbermöweneiern liegt dagegen kein einheitlicher Trend vor (Abbildung 53). Am Standort Nordsee (Ost) ist der Trend abnehmend (-1,1 % p.a.), an den Standorten Nordsee (West) und Ostsee dagegen zunehmend (etwa +2,5 % p.a.). Eine Korrelation der Trendverläufe im terrestrischem und marinem Kompartiment ist daher zumindest für die betrachteten Probenarten nicht gegeben. Die unterschiedlichen Trendverläufe (einerseits für Silbermöweneier an verschiedenen Standorten, andererseits zwischen Silbermöweneiern und Rehlebern) könnten auf unterschiedliche Nahrungsquellen zurückzuführen sein. Da Silbermöwen einen hohen Anteil an marinen Organismen wie Krebsen über die Nahrung aufnehmen, ist auch von einem hohen Anteil an organischem Hg auszugehen. Rehe nehmen dagegen vornehmlich anorganisches Hg über die Nahrung auf. Da diese Hg-Spezies im Körper vermutlich unterschiedlich verteilt und metabolisiert werden (siehe auch Kapitel 6.1, Humanmetabolismus von Hg), könnten hieraus unterschiedliche Trendverläufe resultieren. Bei Silbermöwen können zudem menschliche Abfälle z.B. von Mülldeponien (vor allem im Winter) einen bedeutenden Anteil der Nahrung ausmachen. Die über diesen Pfad eingetragenen Hg-Mengen können nur schwer abgeschätzt werden, könnten aber einen Erklärungsansatz für lokale Unterschiede darstellen.

Im limnischen und marinen Kompartiment liegen mit Muscheln als Primärkonsumenten (Dreikantmuschel und Miesmuschel) und Fischen vergleichbarer Trophiestufe (Brassen und Aalmutter) jeweils ähnliche Organismen vor. Ein Vergleich zwischen diesen Probenarten wurde für die Elbestandorte und den Standort Nordsee (Ost) vorgenommen, da hier auch ein

geographischer Zusammenhang über die Elbmündung besteht (siehe Kapitel 4.5.4). Der Trendverlauf in Dreikantmuscheln ist an allen Elbestandorten abnehmend, es bestehen aber deutliche Unterschiede in der Trendstärke (Abbildung 57). Bei den quellnäheren Standorten Prossen und Zehren sind die Hg-Gehalte über die Zeit nur leicht abnehmend (-1,2 % p.a.). Im weiteren Flussverlauf liegt an den Standorten Barby und Cumlosen ein deutlich abnehmender Trend (etwa -4,5 % p.a.) vor. Der Konzentrationsverlauf am mündungsnahen Blankenese (-0,9 %) ist weitgehend konstant und mit den quellnäheren Standorten vergleichbar. Auch bei den marinen Miesmuscheln am Standort Nordsee (Ost) liegt ein weitgehend konstanter Konzentrationsverlauf vor (+0,6 % p.a.). Für die limnische Dreikantmuschel ist daher zumindest an zwei Standorten eine deutlich stärkere Abnahme des Hg-Gehaltes im Vergleich zur marinen Miesmuschel gegeben.

Der Hg-Gehalt in Brassen (Abbildung 58) nimmt an allen Elbestandorten in vergleichbarem Maß deutlich ab (etwa -3 bis -4 % p.a.). Wie auch bei den Miesmuscheln liegt dagegen in den marinen Aalmuttern ein weitgehend konstanter Verlauf vor (-0,7 % p.a.). Damit sind die Trendstärken sowohl für Muscheln als auch für Fische in den marinen Probenarten deutlich geringer ausgeprägt als in den limnischen Probenarten. Auch an den Standorten Nordsee (West) und Ostsee ändern sich die Hg-Gehalte in Miesmuscheln und Aalmuttern über die Zeit nur geringfügig. Dies könnte darauf hindeuten, dass das marine Kompartiment lokalen Einflüssen weniger unterworfen ist als das limnische Kompartiment. Vor allem diffuse Einträge in die Flusssysteme (Grundwasser, Drainagen, Bodenerosion, Kanalisationssysteme, Oberflächenabfluss), aber auch industrielle Direkteinleitungen, könnten lokal zu unterschiedlichen Konzentrationsverläufen beitragen (siehe Kapitel 4.1).

Abschließend ist festzustellen, dass die Trends der Hg-Konzentrationen in den verschiedenen Umweltkompartimenten nicht parallel verlaufen. So liegen bei Rehen und Silbermöwen als höhere Organismen des terrestrischen und marinen Kompartiments unterschiedlich gerichtete Trendverläufe vor. Auch zwischen vergleichbaren Muschel- und Fischarten aus limnischem und marinem Kompartiment liegen insgesamt keine einheitlichen Trendverläufe vor, da sich die Trendstärken deutlich unterscheiden. Limnische Probenarten sind dabei im Vergleich zu den marinen Probenarten stärkeren Schwankungen des Hg-Gehalts unterworfen, was auf einen stärkeren Einfluss lokaler Expositionsquellen im limnischen Kompartiment hindeutet.

7.1.4 Die Trendverläufe der Hg-Konzentrationen verlaufen in verschiedenen Regionen parallel

Die Auswertungen der Zeitreihen der Quecksilberkonzentrationen der verschiedenen UPB-Probenarten zeigen, dass die Quecksilberbelastungen der unterschiedlichen Probenarten einer UPB-Probenahme fläche sich teilweise unterschieden, und zwar sowohl im Niveau als auch im Trend (vergleiche Abbildung 20; Zunahme der Hg-Konzentrationen für Rehleber, Regenwurm, Buche sowie Abnahme für Hg-Gehalte in Fichtentrieben; ansteigende trockengewichtsbezogene Niveaus in der Reihe Rehleber - Fichtentriebe - Buchenblätter - Regenwurm). Ähnliches gilt auch für limnische Ökosysteme (vergleiche Abbildung 39: Hg-Gehalte am Standort Elbe/Blankenese: Zunahme der Hg-Gehalte in Schwebstoffen, deutliche Abnahme in Brassenmuskulatur und geringe Abnahme in Dreikantmuschel). Anscheinend verlaufen die Mobilisierungs- und Anreicherungsprozesse nicht parallel. Ursachen könnten unterschiedliche Expositionszeiten bei Buchenblättern und einjährigen Fichtentrieben sein oder Aufnahme von Hg aus unterschiedlichen Quellen (z.B. bodenbürtig beim Regenwurm / luftdominiert bei Fichten bzw. über Jahre akkumulierte Gehalte im Boden / aktuelle Exposition in der Luft). Aus diesem Grund werden hier nur die Ergebnisse der Trenduntersuchungen für einzelne Probenarten der verschiedenen Standorte verglichen.

Zur Prüfung der Hypothese, dass die Trends der Hg-Konzentrationen in unterschiedlichen Regionen parallel verlaufen, sollen exemplarisch folgende Probenarten betrachtet werden: für terrestrische Ökosysteme Fichtentriebe (Auswahlkriterien: viele Standorte, lange Zeitreihen, ganzjährige Exposition) sowie für limnische Ökosysteme Brassen (Muskulatur; Auswahlkriterien: viele Standorte, lange Zeitreihen, ganzjährige Exposition).

Fichtentriebe werden an acht Standorten der UPB regelmäßig (je nach Standort alle 1 oder 2 Jahre) beprobt. An einigen UPB-Standorten begann die Probenahme allerdings erst nach dem Jahr 2000, so dass in der aggregierten Darstellung nur vier 4-Jahresfenster ausgewertet werden konnten (Abbildung 11). An allen Standorten zeigen sich abnehmende Konzentrationen im betrachteten Zeitraum (ca. -2 - -4%). Nur der Trend für die UPB-Fichten im Harz ist signifikant (Mann-Kendall-Test; $\alpha = 0.05$). Zwar sind die Trends ähnlich, doch unterscheiden sich die Niveauhöhen an den einzelnen UPB-Standorten (bis zum Faktor 3; z.B. beim Vergleich für Berchtesgaden und Warndt im saarländischen Verdichtungsraum um das Jahr 2000). In den letzten Jahren haben sich die Unterschiede zwischen den Regionen nivelliert. Am niedrigsten sind nun die Hg-Gehalte in den Fichtentrieben aus den Nationalparks/Biosphärenreservaten (Berchtesgaden, Bayerischer Wald, Pfälzer Wald).

Würden statt den Fichtentrieben die Buchenblätter gewählt, würde sich ein anderes Bild zeigen. Bei den Buchen gibt es für Quecksilber zwar geringere Niveauunterschiede, aber die Trends sind in den unterschiedlichen UPB-Probenahmegebieten teilweise gegenläufig (Abbildung 11).

Der Vergleich der Konzentrationsänderungen im zeitlichen Verlauf ist für die Brassen von den UPB-Flussstandorten in Abbildung 32 und Abbildung 33 dargestellt (die Donau wird wegen der kürzeren Zeitreihen hier nicht berücksichtigt). An allen Standorten außer der Saale (Anstieg um 2 %; siehe Kommentar in Kapitel 7.1.11) und der Saar (Abnahme nur -0,3 - -0,4%) sind Abnahmen im Bereich von -1 - -4 % pro Jahr zu beobachten. Die Abnahmen an den Standorten der Elbe und an der Mulde sind deutlich höher (ca. -3 - -4%; Rhein und Saar: maximal ca. 2%). Nur in Prossen und Zehren sind die abnehmenden Trends von ca. 3 % signifikant (Mann-Kendall-Test; $\alpha = 0.05$). Auch beim Vergleich der Hg-Gehalte der Brassen sind – wie beim entsprechenden Vergleich für Fichtentriebe – die Trends an den verschiedenen Standorten zwar ähnlich, doch finden sich deutliche Unterschiede bei den Niveauhöhen (Faktor 2 – 3, im Westen, z.B. beim Vergleich Saar/Güdingen und Rhein/Iffezheim, im Osten z.B. beim Vergleich Elbe/Blankenese und Elbe/Barby). In den letzten Jahren haben sich insbesondere an der Elbe die Unterschiede zwischen den Probenahmeflächen nivelliert (außer für Blankenese, wo die Brassen immer deutlich niedrigere Hg-Konzentrationen als an den anderen Standorten aufweisen).

Die Hypothese, dass die Trends der Hg-Konzentrationen in unterschiedlichen Regionen parallel verlaufen, lässt sich pauschal weder belegen noch verwerfen. Das Beispiel der Fichtentriebe aus den terrestrischen Ökosystemen zeigt, dass die – vermutlich luftbürtige Hg-Belastung – deutschlandweit relativ ähnlich ist und die Standorte parallel abnehmende Hg-Trends aufweisen. Dagegen zeigen sich in den aquatischen Ökosystemen bei den Brassen deutliche Unterschiede in den Regionen bei der Stärke der abnehmenden Hg-Trends, aber auch beim Niveau (im Osten höher, vermutlich teilweise in den 1990er Jahren noch höhere Einträge sowie auch aktuell noch höhere Sedimentbelastungen aus früheren Emissionen).

7.1.5 Der Trend der Hg-Luftbelastung korreliert mit der Hg-Belastung der Bäume

Die Zusammenhänge zwischen Luftgehalten, Bodengehalten und Pflanzengehalten wurden in Kapitel 3.2 bis 3.4 untersucht. Für Pflanzen bestehen zwei mögliche Aufnahmewege von Hg. Einerseits ist eine direkte Aufnahme aus der Luft über Gasaustausch oder Deposition möglich, andererseits kann Hg über die Wurzeln aus dem Boden aufgenommen werden. Aus der

Literatur ist bekannt, dass die Hg-Gehalte in unterirdischen Pflanzenteilen auf beiden Aufnahmewegen beruhen, während das Hg in den oberirdischen Pflanzenteilen jedoch zu >90 % aus der Atmosphäre stammt. Die Gehalte in Blättern (Buche, Pappel) und Trieben (Fichte, Kiefer) der UPB sollten daher ein Maß für die Luftbelastung darstellen, nicht aber ein Maß für die Bodenbelastung.

Luftgehalte und Daten zur nassen Deposition von Hg aus dem UBA-Luftmessnetz liegen nur für wenige Standorte vor, die zudem nicht exakt mit den Standorten der UPB übereinstimmen. Ein direkter Vergleich ist daher nicht möglich. Es können aber grobe Abschätzungen getroffen werden. Bei den Luftgehalten liegen sowohl am Küstenstandort Zingst als auch an den Binnenstandorten Waldhof und Schmücke ähnliche Luftgehalte vor (siehe Kapitel 3.3). Dies legt weitgehend einheitliche Luftbelastungen unabhängig vom Standort nahe. Zudem ändern sich die Hg-Gehalte an den einzelnen Standorten über den Untersuchungszeitraum nur wenig. Wenn die Hg-Belastung in Blättern und Trieben primär vom Gasaustausch bestimmt wird, sollten im Untersuchungszeitraum nur geringe Änderungen in den UPB-Probenarten zu erwarten sein.

Die Hg-Gehalte in Blättern der Buche liegen an allen Standorten mit etwa 20 bis 40 ng/g TG in einem vergleichbaren Rahmen (siehe Kapitel 3.5.1). Dies könnte eine weitgehend homogene Verteilung der Hg-Gehalte in der Luft an verschiedenen Standorten widerspiegeln. In Fichtentrieben variieren die Werte zwischen den Standorten mit einem maximalen Faktor von 3 (10 bis 30 ng/g TG) etwas stärker. Auch hier ist aber noch ein vergleichbarer Rahmen gegeben. In den Fichtentrieben sind auch die Trendverläufe an den verschiedenen Standorten weitgehend ähnlich. An allen Standorten liegt ein abnehmender Trend vor, wobei aber auch Unterschiede bezüglich der Trendstärke bestehen. An einzelnen Standorten (BR Pfälzer Wald, Saarländischer Verdichtungsraum, Solling und Bornhöveder Seengebiet) haben sich die Hg-Gehalte zwischen dem Zeitraum 1995-1998 und dem Zeitraum 2011-2013 etwa um den Faktor 2 deutlich reduziert. Unter Annahme, dass an diesen Standorten jeweils weitgehend konstante Hg-Luftgehalte über den Gesamtzeitraum vorgelegen haben, scheint der Unterschied in den Hg-Gehalten der Triebe durch den Eintrittspfad Gasaustausch allein nicht erklärbar. In den Trendverläufen der Buchenblätter treten zudem noch größere Unterschiede als bei den Fichtentrieben auf. Bei drei Standorten (BR NP Berchtesgaden, NP Bayerischer Wald, NP Harz) liegt zwar ein weitgehend konstanter bzw. leicht abnehmender Trendverlauf vor, was mit der Luftbelastung zu korrelieren scheint. An einzelnen Standorten finden sich aber auch in dieser Probenart stark abnehmende (Oberbayerisches Tertiärhügelland) oder deutlich zunehmende Hg-Gehalte (BR Pfälzer Wald, Solling, Bornhöveder Seengebiet). Besonders die zunehmenden Trendverläufe scheinen nicht über die Hg-Luftgehalte bzw. den Gasaustausch erklärbar zu sein. Daher scheinen weitere Faktoren die Hg-Gehalte in Blättern und Trieben beeinflussen. Ein Erklärungsansatz könnten unterschiedliche deponierte Hg-Mengen darstellen. Wie in Kapitel 3.3 gezeigt wurde, bestehen bei der nassen Deposition deutliche Unterschiede sowohl zwischen einzelnen Standorten als auch im Zeitverlauf. Daten aus dem UBA-Luftmessnetz liegen hier allerdings nur für die Standorte Westerland, Zingst und Waldhof vor, so dass ein direkter Vergleich mit den Standorten der UPB nicht möglich ist. Es liegt aber nahe, dass durch nasse Deposition unterschiedliche Hg-Mengen auch in die Pflanze eingetragen werden. Unklar ist zudem der Anteil der trockenen Deposition. Allerdings legen Modellrechnungen für elementares, gasförmiges Hg nahe, dass etwa 95 % auf die nasse Deposition und nur 5 % auf die trockene Deposition entfallen (siehe Kapitel 9.1). Weitere Einflussfaktoren für die ballungsraumnahen Standorte könnten Schließungen von oder Emissionsminderungsmaßnahmen an bestehenden Industrieanlagen bzw. Industrieneuansiedlungen Hg-emittierender Anlagen (z.B. Kraftwerke) in direkter Nähe darstellen.

Beim Vergleich der beiden Probenarten Buche und Fichte an einem einzelnen Standort liegen zum Teil ähnliche Trendverläufe vor (z.B. BR NP Berchtesgaden und NP Harz), wobei der Hg-Gehalt in vergleichbarem Maß über die Zeit abnimmt. An den Standorten BR Pfälzer Wald, Solling und Bornhöveder Seengebiet treten jedoch gegenläufige Trendverläufe auf, wobei der Hg-Gehalt in Fichten ab- und in Buchen zunimmt. Dies ist überraschend, da einerseits die Umweltbedingungen wie Luftgehalte und deponierte Mengen in einem einzelnen Probenahmegebiet vergleichbar sein sollten, andererseits sollten zwischen den beiden Probenarten auch vergleichbare Aufnahmewege für Hg bestehen. Ein Erklärungsansatz könnte darin liegen, dass Buchenblätter und Fichtentriebe über unterschiedliche Zeiträume exponiert sind. Bei den Fichten werden 1-jährige Triebe beprobt. Die Blätter der Buchen sind dagegen nur über die jährliche Wachstumsperiode in den Frühjahrs- und Sommermonaten exponiert. Mögliche jahreszeitliche Schwankungen in den deponierten Hg-Mengen könnten sich demnach in den Probenarten Buche und Fichte unterschiedlich stark auf den Hg-Gehalt in Blättern und Trieben auswirken. Einfluss könnte auch die stärkere Reemission von Quecksilber aus Böden während der warmen Jahreszeit haben. Evtl. führen heißere Sommermonate in den letzten Jahren (Klimawandel) hier zu einer stärkeren Aufnahme von reemittierten Quecksilber und damit zu steigenden Gehalten in Blättern. In den Nadelbaumtrieben würde dieser Einfluss vermutlich geringer sein, da zum Einen eine ganzjährige Exposition erfolgt und zum Anderen das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen geringer ist (Kapitel 3.7). Allerdings gibt es aus dem Hg-Luftmonitoring keine Belege für diese These (Kapitel 3.3). Die Daten der Binnenstandorte Waldhof und Schmücke geben keine Hinweise auf erhöhte Hg-Luftgehalte im Sommerhalbjahr (als gasförmiges Hg).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Hypothese, die Zeitreihen der UPB-Baumproben wiesen eine Übereinstimmung mit den Konzentrationsverläufen der Hg-Luftbelastung auf, auf Basis der verfügbaren Daten nicht zu belegen ist.

7.1.6 Die Niveauhöhe in Organismen unterschiedlicher trophischer Positionen erlaubt Aussagen zur Anreicherung von Quecksilber in Ökosystemen

In den Kapitel 5.3 und 5.5 wurden auf Basis der UPB-Monitoringdaten aquatische Biomagnifikationsfaktoren (BMF) für Quecksilber für verschiedene potentielle Räuber-/Beute-Paare berechnet. Berechnungen waren sowohl für die marinen Gebiete als auch (eingeschränkter wegen der geringeren Anzahl an Probenarten) für die limnischen Standorte möglich.

Die aus Monitoringdaten berechneten Biomagnifikationsfaktoren BMF_{Field} liegen bei 5 - 8 für die trophischen Beziehung Miesmuschel/Blasentang, ca. 2 für Aalmutter/Miesmuschel und ca. 1 - 3 für Silbermöwe/Aalmutter (Tabelle 14). Auch wenn nicht von direkten Nahrungsnetzbeziehungen zwischen den UPB-Organismen ausgegangen werden kann, können die Organismen zumindest als Repräsentanten für verschiedene trophische Ebenen (Produzent, Primär-/Sekundärkonsumenten) angesehen werden. Die beobachtete Biomagnifikation von Quecksilber in marinen Ökosystemen wird auf die Anreicherung von Monomethylquecksilber im Nahrungsnetz zurückgeführt (Gray 2002). Vermutlich kann das neutrale Monomethylquecksilber-Molekül (z.B. mit Cl^- als Gegenion), das im Wasser im Gleichgewicht mit dem Monomethylquecksilber-Kation vorliegt, biologische Membranen passieren (relevant für Organismen niedrigerer Trophiestufe). Dies ist ein Unterschied zum Verhalten der meisten anderen Metalle, die als gelöste Kationen vorliegen. Bei Organismen höherer trophischer Stufen steigt die Relevanz der Aufnahme von MeHg über die Nahrung. Viele Metalle werden nicht angereichert, da deren Konzentrationen in Organismen konstant gehalten werden (homöostatische Regulation).

Die berechneten BMF_{Field} für die trophische Beziehung Brassen/Dreikantmuschel sind in Tabelle 16 zusammengestellt. Die für die limnischen UPB-Probenahmestellen berechneten

BMF_{Field} liegen im Bereich 3 - 13 (am niedrigsten in Blankenese und im Belauer See, am höchsten in der Donau).

Die Höhe der beobachteten marinen und limnischen BMF_{Field} ist vermutlich von den jeweiligen Umweltbedingungen abhängig (Bildungsrate für Monomethylquecksilber im Sediment, Anteil des Methylquecksilbers in den Nahrungsorganismen wie den Muscheln, Salzgehalt des Wassers, Nahrungsverfügbarkeit, Kondition der Organismen usw.).

Eine Berechnung der Biomagnifikation (z.B. aus dem verzehrten Fisch) im Menschen ist auf Basis der verfügbaren Daten nicht möglich, da im UPB-Programm nur Blut- und Urinkonzentrationen bestimmt werden. Hieraus lassen sich aber keine Abschätzungen über die Gesamtbelastung des menschlichen Körpers mit Quecksilber vornehmen.

Die Hypothese, dass die Hg-Konzentrationsniveaus in Organismen unterschiedlicher trophischer Positionen Aussagen zur Anreicherung von Quecksilber in Ökosystemen erlaubt, kann durch die berechneten BMF_{Field} bestätigt werden.

7.1.7 Eine geeignete Normalisierung verbessert die Vergleichbarkeit der Quecksilbergehalte verschiedener biologischer Spezies

Die in diesem Bericht gezogenen Schlussfolgerungen beziehen sich im Allgemeinen auf die deskriptive Betrachtung der Daten ohne Normalisierung. Insbesondere bei lipophilen Stoffen erfolgt häufig eine Normalisierung auf den Fettgehalt. Es wird dabei angenommen, dass unpolare Stoffe im Lipidanteil der Organismen angereichert werden. Eine Normierung ermöglicht dann den Vergleich der fettbezogenen Stoffkonzentrationen in unterschiedlichen Geweben und Organismen. Eine solche Normierung wird beispielsweise auch verwendet, wenn für lipophile Stoffe Biomagnifikationsfaktoren in Nahrungsketten abgeleitet werden. Bei Vergleichen abiotischer Medien (Schwebstoffe, Boden) werden teilweise Parameter wie der Kohlenstoffgehalt (TOC) gewählt, um Daten zu normieren.

Eine geeignete Normalisierung für Quecksilbergehalte in Organismen konnte nicht gefunden werden. Die meisten und mengenmäßig wichtigsten Quecksilberverbindungen reichern sich nicht im Fettgewebe an, da es sich um unter Umweltbedingungen ionische Verbindungen handelt (z.B. Hg²⁺, als Kation vorliegendes Monomethylquecksilber). Monomethylquecksilber bindet dagegen insbesondere auch an Thiolgruppen von Proteinen. Eine Normalisierung auf den Proteingehalt konnte nicht geprüft werden, da Proteingehalte für die verschiedenen UPB-Spezies nicht verfügbar sind.

In diesem Bericht wurden deshalb Vergleiche zwischen unterschiedlichen Organismen in den meisten Fällen auf Basis der trockengewichtsbezogenen Hg-Konzentrationen durchgeführt. Die getroffenen Aussagen sind aber vermutlich nicht sehr unterschiedlich zu denen auf Basis der frischgewichtsbezogenen, da die Wassergehalte der weitgehend standardisiert beprobten Organismen im zeitlichen Verlauf relativ konstant sind.

Da keine geeignete Normalisierungsbasis für Quecksilber identifiziert werden konnte, war eine Prüfung dieser Hypothese nicht möglich.

7.1.8 Der nicht auf die Verwendung von Zahnamalgam zurückgehende Anteil der Hg-Belastung des Menschen wird durch die Aufnahme von Quecksilber aus dem Verzehr von Fischen verursacht

Hier soll die Hypothese diskutiert werden, inwiefern der nicht auf die Verwendung von Zahnamalgam zurückgehende externe Anteil der Hg-Belastung des Menschen (hier zunächst nicht weiter differenziert in Fischverzehr und Umweltanteil; Abbildung 76), allein auf eine Belastung durch den Verzehr von Fischen zurückgeführt werden könnte. Generell nimmt (neben der abnehmenden Belastung durch Hg aus Zahnamalgam) auch der durch Zahnamalgam

nicht erklärte Anteil an der täglichen Hg-Fracht im Urin ab, z.B. an den westlichen UPB-Probenahmestandorten Münster und Ulm bei Frauen von 231 ng auf 86 ng und bei Männern von 283 ng auf 117 ng im Zeitraum 1995-1998 bis 2011-2013 (externer Anteil; Tabelle 25).

Wenn für die Hg-Belastung der verzehrten Fische der Mittelwert aller Spezies nach EFSA (2012) verwendet wird, ergibt sich eine aktuelle Fracht von 228 ng/d (vergleiche Tabelle 23). Nach Fisch-Informationszentrum e.V. hatten 2013 in Deutschland der Alaska-Seelachs einen Anteil am Verbrauch von 22,3 %, Lachs von 17,1 % und Forellen von 5,1 %. Da vorwiegend (ca. 75 %) solche eher niedrig belasteten Fische verzehrt werden, liegt der realistische Frachtanteil allerdings nur bei etwa 30 ng Hg pro Tag (Mittelwert für diese Spezies; vergleiche Tabelle 23).

Über den Zeitraum 1995 - 2013 hat sich die Belastung von Meeresfischen, die den höchsten Anteil am Verzehr haben, vermutlich nicht stark geändert. Nimmt man z.B. die Belastung der Aalmutterfilets hierfür als Vergleichsbasis, zeigt sich nur am Standort in der westlichen Nordsee ein Rückgang von ca. 20 %, während der Nordsee- sowie der Ostsee-Standort relativ konstante Hg-Belastungen aufweisen; vergleiche Abbildung 54 bis Abbildung 56). Umgerechnet auf Frischgewicht liegen die Hg-Konzentrationen im Filet der küstennah gefangenen -und damit durch Einträge aus den Flüssen belasteten- Fische höher als die der Hochseefische (Ostsee ca. 40 ng/g; Nordsee 40 – 50 ng/g; EFSA (2012): Seelachs 13 ng/g).

Die von den UPB-Probanden angegebene Aufnahme von ca. 16 g Fisch pro Tag ist allerdings niedriger als der durchschnittliche Verzehr. Nach Angaben des Fisch-Informationszentrum e.V. (www.fischinfo.de/index.php/markt/datenfakten) wurden 2013 in Deutschland etwa 14 kg Fisch pro Person verzehrt (ca. 40 g Fisch pro Tag). Aber selbst wenn die Probanden tatsächlich durchschnittlich eine höhere als die selbst eingeschätzte Menge Fisch verzehren hätten, würde damit die abgeschätzte Fracht, die dem „externen Anteil“ zugeordnet wurde, nicht erreicht.

Die Hypothese, dass der extern beeinflusste Restanteil der Hg-Fracht (ohne Zahnamalgam) im Urin der Probanden sich ausschließlich mit dem Fischkonsum erklären lässt, ist somit zu verwerfen.

7.1.9 Die Hg-Belastung des Menschen wird durch die Aufnahme von Quecksilber aus der Luft verursacht

Menschen können Hg aus der Luft prinzipiell über die Atmung aufnehmen. Da innerhalb des UPB-Programms Hg-Gehalte im Urin von Studenten erhoben werden, wurden zu erwartende Frachten aus Luftgehalten unter Berücksichtigung des Metabolismus von Hg abgeschätzt (siehe Kapitel 6.3). Die Luftgehalten an drei Standorten des UBA-Luftmessnetzes lagen in einem Bereich zwischen 1,5 und 2 ng/m³. Eine Zeitreihe, die auch den Untersuchungszeitraum der Humanproben weitgehend abdeckt, ist am Standort Zingst gegeben. Die Werte sind hier über den Gesamtzeitraum weitgehend konstant, so dass auch eine weitgehend konstante Belastung des Menschen über die Zeit durch den Eintragspfad Luft naheliegt. Um auch die Belastung in größeren Städten und die Innenraumluft zu berücksichtigen, wurden weitere Literaturwerte recherchiert. In Ballungsräumen werden Hg-Gehalte von 10 ng/m³, in Innenräumen Werte zwischen 5 und 50 ng/m³ erreicht. Je nach Belastung der Umgebungsluft ergeben sich daraus Frachten im Urin im Bereich zwischen 16 und 120 ng/d. Für einen Vergleich mit Humandaten der UPB scheint eine Hg-Fracht von 80 ng/d (Ballungsräume) angebracht, da die UPB mit Ausnahme von Greifswald Studenten in Großstädten betrachtet. Die zu erwartende Frachten aus der Belastung der Innenraumluft liegen zudem in einem vergleichbaren Rahmen, so dass eine Gesamttagesfracht von 80 ng für den Eintragspfad Luft angenommen werden kann. Diese Fracht ist damit relativ zu den abgeschätzten Frachten aus Fisch und anderen Nahrungsmitteln (siehe Kapitel 6.4 und 6.5) deutlich geringer. Nach Daten des BfR

zu Expositionshöhen für anorganisches und organisches Hg aus Nahrungsmitteln würde sich eine Gesamtfracht von 275 ng/d (Tabelle 24) ergeben, während nach EFSA und ATSDR Frachten von 573 ng/d (Tabelle 23) abgeschätzt wurden. Allerdings scheinen zumindest die aus Fischkonsum resultierenden Frachten im Vergleich zu diesen Abschätzungen tatsächlich niedriger zu liegen, da weitgehend gering belastete Fische verzehrt werden (Kapitel 7.1.8).

Der nach den UBA-Daten verbleibende Hg-Frachtanteil nach Abzug des Anteils aus Amalgam und den Nahrungsmittelgruppen Fisch, Fleisch und Getreideprodukte ist über den Gesamtzeitraum rückläufig (Tabelle 25). Während in den Jahren 1995-1998 der Anteil noch bei 196-245 ng/d lag, traten in den Jahren 2011-2013 Frachtanteile des Restes zwischen 53 und 86 ng/d auf. Allerdings sei auch hier auf den Wechsel der Analytik hingewiesen, so dass die Gehalte für den letzten Abschnitte des Untersuchungszeitraums nur schwer mit den vorherigen Zeiträumen zu vergleichen sind. Würde man nur die Werte bis 2007-2010 (129-180 ng/d) heranziehen, fiel die Abnahme über die Zeit geringer aus. Grundsätzlich liegen aber die für den Eintragspfad Luft abgeschätzten Frachten (etwa 80 ng/d) und die modellierten Frachten des Restanteils aus der statistischen Auswertung der UPB-Daten in einer vergleichbaren Größenordnung. Die Aufnahme von Hg über die Luft könnte daher zumindest einen Teil der Restfracht erklären. Anhand der statistischen Auswertung der UPB-Daten unter Berücksichtigung der Antworten der Probanden zu den Fragen mit Bezug zur Luftbelastung konnte jedoch kein Einfluss des Eintragspfades Luft für die Restfracht im Urin nachgewiesen werden. Zur weiteren Überprüfung dieser Hypothese wurde daher in der statistischen Auswertung versucht, die UPB-Daten zur Quecksilberbelastung in Bäumen als Indikator für den Beitrag durch die Umgebungsluft zu integrieren (siehe Kapitel 10.3.1.1). Dies brachte allerdings kaum eine Verbesserung der Vorhersage, so dass der Anteil durch Luftbelastung zu gering scheint, um neben der vergleichsweise hohen Belastung durch Amalgam sowie Fisch und andere Nahrungsmittel noch statistisch erfasst werden zu können.

Abschließend kann festgestellt werden, dass der Anteil des Eintragspfades Luft für die Hg-Fracht im Humanurin abzüglich des Anteils von Amalgam und den Nahrungsmitteln nicht näher bestimmt werden kann. Die aus Hg-Luftkonzentrationen abgeschätzten Frachten liegen jedoch in vergleichbarer Größenordnung wie die nicht näher differenzierten Restfrachten in den Humanproben der UPB. Die Luft könnte daher zumindest zu einem Teil zu der Belastung beitragen. Statistisch konnte jedoch kein Einfluss des Eintragspfades Luft auf die Hg-Fracht im Humanurin nachgewiesen werden.

7.1.10 Luftatmer (Reh, Silbermöwe) können ein Modell für die Hg-Belastung des Menschen darstellen

Aquatische Organismen wie Fische nehmen in Wasser gelöste Stoffe zu einem großen Anteil über die Kiemen auf. Da dabei sehr große Volumina Wasser mit den biologischen Membranen in Kontakt kommen, können leicht gelöste Stoffe aus dem Wasser aufgenommen werden (z.B. Bindung von Kationen an negativ geladene funktionelle Gruppen der Zellmembranen und anschließender Transport in die Zellen). Für Metalle (z.B. Kupfer) kann die Aufnahme aus der Wasserphase relevanter sein als die über die Nahrung. Damit unterscheidet sich die Aufnahme bei aquatischen Organismen von der von Luftatmern. Letztere nehmen Stoffe vorwiegend oral auf. Stoffe, die gasförmig in der Atmosphäre vorkommen, können allerdings auch über die Atmung in den Organismus aufgenommen werden.

Unter der Annahme, dass die Aufnahme aus der Luft (neben der aus der Nahrung) einen wesentlichen Anteil an der Belastung von Organismen mit Quecksilber hat, könnte es eine Parallelität der Hg-Belastung von tierischen Luftatmern und Menschen geben (bei Menschen ohne Anteil aus dem Zahnamalgam). Im UPB-Programm werden als Luftatmer Rehe (Leber) und Silbermöwen (Eier) beprobt. Die vergleichende Betrachtung beruht auf der Annahme,

dass die Hg-Gehalte der entsprechenden Probenarten eine Korrelation zur externen Hg-Konzentration im Umweltkompartiment Luft aufweisen. Dabei wird vorausgesetzt, dass ein Gleichgewicht zwischen Aufnahme und Ausscheidung von Hg besteht. Allerdings ist hier auch zu beachten, dass die Hg-Gehalte in unterschiedlichen Geweben der Umweltprobenarten mit Hg-Gehalten im Humanurin verglichen werden. In Vogeleiern dominiert allerdings der MeHg-Anteil (Ackerman et al. 2013). Da die MeHg-Konzentration in der Luft aber sehr niedrig und eine Umwandlung von aufgenommenen anorganischem oder elementarem Hg in MeHg im tierischen Organismus nicht zu erwarten ist, ist davon auszugehen, dass die Hg-Belastung in den Eiern auf der Aufnahme aus der Nahrung beruht. Daher ist eine vergleichende Betrachtung von Silbermöweneiern und Humanurin hinsichtlich der Luftbelastung nicht sinnvoll.

Die Daten zu Hg in Rehlebern sind in Abbildung 13 zusammengestellt. Der beobachtete Trend für die Hg-Konzentrationen liegt bei einer jährlichen Abnahme von ca. -4% (Bereich -2 bis -6%; alle UPB-Probenahmeflächen außer Bornhöveder Seengebiet). Im Bornhöveder Seengebiet war dagegen ein leichter Anstieg zu beobachten (+2% pro Jahr). Auch für die Rehleber-Zeitreihen sind die meisten Trends nicht signifikant. Für die Hg-Konzentrationen der Rehlebern aus dem Warndt (Saarländischer Verdichtungsraum) ist der Trend im Mann-Kendall-Test aber signifikant und für die Lebern der Rehe aus dem Bayerischen Wald und dem Harz leicht signifikant (nicht signifikant für die lineare Regression).

Die in den Rehlebern beobachtete jährliche Änderung der Hg-Konzentration entspricht sowohl von der Trendrichtung als auch von der Trendstärke in etwa der der Hg-Fracht im Humanurin (ohne dem Anteil aus Zahnamalgam). Da die meisten Trends aber nicht signifikant sind, ist die Belastbarkeit des Zusammenhangs (die Ursache der Hg-Belastung aus der Atemluft) gering. Eine geeignetere Auswertung könnte, sofern zukünftig längere Zeitreihen dazu verfügbar sind, ein Vergleich mit den Hg-Blutwerten bieten (da im Blut und der Leber der gleiche Pool von Hg-Spezies erfasst würde).

Die Hypothese, dass tierische Luftatmer wie Rehe ein Modell für die Hg-Belastung des Menschen darstellen können, kann mit den verfügbaren Informationen nicht bewertet werden. Dies liegt im Wesentlichen daran, dass jeweils unterschiedliche Fraktionen beprobt werden (Rehlebergewebe bzw. Humanurin). Für Silbermöwen ist die Hypothese abzulehnen, da die Belastung in den hier untersuchten Eiern zum überwiegenden Teil auf MeHg aus der Nahrung zuzuordnen ist.

7.1.11 Aquatische Organismen können ein Modell für den nicht auf die Verwendung von Zahnamalgam zurückgehenden Anteil der Hg-Belastung des Menschen darstellen

Hier soll diskutiert werden, inwieweit die Hg-Daten für limnische Organismen aus dem UPB-Programm (Fische, Dreikantmuscheln) indikativ für die Belastung des Menschen mit Quecksilber sind. Dies wäre zu erwarten, wenn die Belastung des Menschen und der aquatischen Organismen eine gemeinsame Ursache hätte bzw. aus ähnlichen Quellen erfolgen würde.

Eine mögliche gemeinsame Quelle für Hg-Belastungen in aquatischen Organismen und Menschen stellt die Luft dar. Menschen können gasförmiges Quecksilber beim Atmen direkt aus der Luft aufnehmen. Durch (pflanzliche) Nahrung, in die Hg aus der Luft durch trockene oder nasse Deposition eingetragen wurde, kann es auch zu einer indirekten Belastung aus der Luft kommen. Aquatischen Organismen dagegen sind dem durch trockene oder nasse Deposition aus der Luft in die Gewässer eingetragenen Quecksilber ausgesetzt. Zwar kommt es auch zu Einleitungen von Quecksilber aus Industriebetrieben oder Kläranlagen, doch spielen diese in den letzten Jahren eine zunehmend geringere Rolle (Kapitel 4.1). Zu berücksichtigen ist aber, dass die Hg-Gehalte im Muskelgewebe von Brassen bzw. im Weichkörper von Dreikantmuscheln mit Hg-Gehalten im Humanurin verglichen werden. Zumindest für die Fische erscheint ein Vergleich nicht sinnvoll. Da Brassen organisches MeHg über die Nahrung auf-

nehmen und dieses langfristig im Muskelgewebe (z.B. Nguetseng et al. 2015) akkumulieren (Halbwertszeit etwa 2 Jahre (Holmes et al. 2009)), stellt die Konzentration im Filet eher ein Maß für die lebenslange Belastung der im Regelfall 8-12jährigen UPB-Fische mit Hg dar. Dagegen resultieren die Hg-Gehalte im Humanurin eher auf der Aufnahme von anorganischem Hg und spiegeln aufgrund der geringeren Halbwertszeit von etwa 2 Monaten eher die aktuelle Belastung wieder.

Möglich erscheint aber ein Vergleich mit den Hg-Gehalten in Dreikantmuscheln, die auch einen höheren Anteil an anorganischem Quecksilber enthalten. Die Hg-Gehalte der Muscheln sind ein Maß für die Belastung über den Expositionszeitraum von einem Jahr.

Der Vergleich der Konzentrationsänderungen im zeitlichen Verlauf ist für die Dreikantmuscheln in Abbildung 29 bis Abbildung 31 dargestellt. An den meisten Standorten sind Abnahmen im Bereich von -2 - -4 % pro Jahr zu beobachten. An der Donau sind aber an allen drei Probenahmestellen ansteigende Hg-Konzentrationen zu beobachten (1 - 4 % pro Jahr; Beprobung allerdings erst seit 2003). In den Muscheln vom Standort Bimmen ist ebenfalls ein durchschnittlicher jährlicher Anstieg um 1 % im Zeitraum 1995-2013 festzustellen (nicht signifikant). Generell variieren die Hg-Gehalte der Muscheln relativ stark im Untersuchungszeitraum.

Die Zeitreihen der Hg-Frachten im Urin der UPB-Probanden weisen durchschnittliche Abnahmen von etwa -4 % pro Jahr auf (sowohl die reine als Umweltanteil herausgerechnete Hg-Belastung als auch die Summe aus dem Umweltanteil und dem aus der Fischbelastung; Tabelle 25). Allerdings sind die Korrelationen nicht signifikant (weder bei der linearen Regression noch im Mann-Kendall-Test).

Die Ergebnisse des Vergleichs der Konzentrationsverläufe der Hg-Gehalte in Dreikantmuscheln und im Humanurin lassen damit keine eindeutige Bewertung der Hypothese, dass aquatische Organismen ein Modell für den nicht auf die Verwendung von Zahnamalgam zurückgehenden Anteil der Hg-Belastung des Menschen darstellen können, zu.

7.2 Empfehlungen, um zukünftig die Datenlage für Quecksilber zu verbessern

Es wird empfohlen, eine Nachmessung einer Zeitreihe von Urinproben eines Standorts auf Quecksilber durchzuführen, um den möglichen Einfluss des Laborwechsels 2011 zu untersuchen (Wechsel der Bearbeitung der Hg-Analysen; zeitliche Koinzidenz mit niedrigeren Hg-Werten im Urin). Da die Standorte relativ ähnliche Trends aufweisen, erscheint die Untersuchung einer Zeitreihe ausreichend. Zunächst würde auch eine Untersuchung nur jeden zweiten Jahres ausreichen, um beurteilen zu können, ob es systematische Abweichungen von Messergebnissen in Folge des Laborwechsels gibt. Die Anzahl der untersuchten Einzelproben pro Jahr könnte zunächst auf etwa 20-30 randomisiert ausgewählte Proben beschränkt werden. Auf Basis der erhaltenen Daten sollte dann entschieden werden, ob und in welchem Ausmaß Nachmessungen erforderlich sind.

7.3 Kann die hier angewandte Auswertungsstrategie auf andere Stoffe übertragen werden?

Prinzipiell kann die hier angewandte Auswertungsstrategie auch genutzt werden, um auf Basis von Human- und Umweltdaten der UPB für andere Stoffe integrierte Auswertungen durchzuführen. Bei vielen Stoffen würde sich die Auswertung wahrscheinlich einfacher gestalten. Im Fall von Quecksilber tragen verschiedene Faktoren zur erforderlichen Komplexität der Auswertung bei. Durch die Belastung der Probanden mit Emissionen aus Zahnamalgam sind beispielsweise die Humanbiomonitoringdaten der UPB nicht direkt nutzbar. Erst die statistische Herausrechnung der Amalgambelastung ermöglichte eine Auswertung der umwelt-

beeinflussten Hg-Belastung der Urin- und Blutgehalte. Um diese Auswertung durchzuführen, erfolgte zunächst die Modellierung der Quecksilberfracht bzw. Konzentration in Abhängigkeit unterschiedlicher Eintragsquellen. Für zeitliche Betrachtungen wurden Intervalle von je vier Jahren zu einem Block zusammengefasst um zu gewährleisten, dass eine ausreichende Anzahl an Daten zur Verfügung steht und somit eine belastbare Auswertung möglich ist. Mit den resultierenden Zeitreihen, bestehend aus 5 Datenpunkten, wurden anschließend Trendauswertungen vorgenommen. Jedoch können durch die limitierte Anzahl an Datenpunkten nur eingeschränkt Trendvergleiche durchgeführt werden. Die vergleichende Auswertung von Trends der Umwelt- und Humandaten erfolgte daher vorwiegend deskriptiv. Ungünstig wirkte sich zudem auch aus, dass ein Laborwechsel bei der Untersuchung der Uringehalte anscheinend zu einem Bruch in den Zeitreihen ab 2011 geführt hatte. Ein weiterer Aspekt ist die Speziation von Quecksilber in der Umwelt. Diese bedingt unterschiedliche Aufnahmewege (in den Menschen z.B. Methylquecksilberverbindungen über Fisch, anorganisches Quecksilber über Trinkwasser und andere Lebensmittel, evtl. elementares Quecksilber über die Luft) und erlaubt keine einfachen Modellannahmen für Auswertungen.

Aussichtsreich für weitere integrierte Bewertungen der Human- und Umweltdaten der UPB wären beispielsweise persistente organische Chemikalien oder andere toxische Metalle wie Cadmium. Bei lipophilen Stoffen kann auch eine Normalisierung auf die Fettgehalte durchgeführt werden. Diese verbessert die Auswertemöglichkeiten (z.B. besserer Vergleich der Belastung unterschiedlicher Organismen, wenn unterschiedliche Gewebe oder Gesamtorganismen untersucht werden). Vorschläge hierzu wurden in einem Vorgängerprojekt diskutiert (Kammann et al. 2012) oder z.B. bei Pandelova und Schramm (2011). Diese Autoren untersuchten die Biokonzentrationsverhältnisse (Human- und Umweltproben der UPB) als Funktion verschiedener physikalisch-chemischer Parameter.

8 Quellenverzeichnis

AbfKlärV (2012) Klärschlammverordnung vom 15. April 1992 (BGBl. I S. 912), die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 12 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist.

Ackerman JT, Herzog MP, Schwarzbach SE (2013): Methylmercury is the Predominant Form of Mercury in Bird Eggs: A Synthesis. *Environ Sci Technol* 47, 2052-2060.

ATSDR (1999): Toxicological profile for mercury. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46.pdf>

Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (2013): Innenraumbelastung durch Quecksilber aus Energiesparlampen. http://www.lgl.bayern.de/gesundheits/Arbeitsplatz_Umwelt/Projekte_a_z/ir_quecksilber_energiesparlampen. http://www.lgl.bayern.de/gesundheits/Arbeitsplatz_Umwelt/Projekte_a_z/ir_quecksilber_energiesparlampen.htm

BBodSchV (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), zuletzt geändert durch Artikel 16 des Gesetzes vom 31. Juli 2009 (BGBl. I S. 2585).

Beckers R, et al. (2012): Kohlekraftwerke im Fokus der
gie. http://www.thru.de/fileadmin/SITE_MASTER/content/Dokumente/Downloads/Kohlekraftwerke_Hg.pdf

BfR (2010): Aufnahme von Umweltkontaminanten über Lebensmittel - Ergebnisse des Forschungsprojektes Kon. http://www.bfr.bund.de/cm/350/aufnahme_von_umweltkontaminanten_ueber_lebensmittel.pdf

Bundesgesundheitsblatt (1999): Richtwerte für die Innenraumluft –
ber*. <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/pdfs/Quecksilber.pdf>

Chang MJ, McDaniel RL, Naworal JD, Self DA (2002): A rapid method for the determination of mercury in mainstream cigarette smoke by two-stage amalgamation cold vapor atomic absorption spectrometry. *J Anal At Spectrom* 17, 710-715.

EC (2005) Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive, Environmental Quality Standards (EQS), Substance Data Sheet, Priority Substance No. 21, Mercury and its Compounds, CAS-No. 7439-97-6, Final version. European Commission (EC) Brussels, 15 January 2005.

EC (2014): Guidance document No 32 on Biota Monitoring (the Implementation of EQS_{biota}) under the Water Framework Directive. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report 2014 - 083. European Commission, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg. [https://circabc.europa.eu/sd/a/62343f10-5759-4e7c-ae2b-12677aa57605/Guidance No 32 - Biota Monitoring.pdf](https://circabc.europa.eu/sd/a/62343f10-5759-4e7c-ae2b-12677aa57605/Guidance%20No%2032%20-%20Biota%20Monitoring.pdf)

EG (2000). Richtlinie 60/2000 des europäischen Parlamentes und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (Wasserrahmenrichtlinie). Amtsblatt der Europäischen Union L 372/1-72.

EFSA (2012): Scientific Opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food. *EFSA Journal* 10, 2985.

EU (2013). Richtlinie 2013/39/EU des europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik. Amtsblatt der Europäischen Union L 226/1-17.

Fliedner A, Rüdell H, Knopf B, Weinfurter K, Paulus M, Ricking M, Koschorreck J (2014): Spatial and temporal trends of metals and arsenic in German freshwater compartments. *Environ Sci Pollut Res* 21, 5521-5536. <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11356-013-2487-y>

Flussgebietsgemeinschaft Elbe (2013): Sedimentmanagementkonzept der FGG Elbe – Vorschläge für eine gute Sedimentmanagementpraxis im Elbegebiet zur Erreichung überregionaler Handlungsziele

Gobas FA, de Wolf W, Burkhard LP, Verbruggen E, Plotzke K (2009). Revisiting bioaccumulation criteria for POPs and PBT assessments. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 5, 624-637.

Gray JS (2002): Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. *Mar Pollut Bull* 45, 46-52.

Guédron S, Grangeon S, Jouravel G, Charlet L, Sarret G (2013) Atmospheric mercury incorporation in soils of an area impacted by a chlor-alkali plant (Grenoble, France): contribution of canopy uptake. *Sci Total Environ* 445-446, 356-364

Holmes P. et al. (2009): Is low-level environmental mercury exposure of concern to human health?. *Sci Total Environ*, 408 (2), 171-82

Jürgens M, Johnson AC, Jones KJ, Hughes D, Lawlor AJ (2013): The presence of EU priority substances mercury, hexachlorobenzene, hexachlorobutadiene and PBDE's in wild fish from English rivers. *Sci Total Environ* 461, 441-452

- Kammann J, Gülden M, Seibert H (2012): Erstellung eines Konzeptes zur integrierten Bewertung der Umwelt- und Human-daten der Umweltprobenbank des Bundes (UPB)
- Keller M, Claus E (2011) Räumliche und zeitliche Daten zu Hg in Elbe und Rhein (Wasser, Schwebstoffe, Sedimente). Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz. Präsentation auf der Sitzung des AK Umweltmonitoring, 30.11.2011.
- Kongchum M, Hudnall WH, DeLaune RD (2011) Relationship between sediment clay minerals and total mercury. J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng 46, 534-539.
- Kowalski R, et al. (2009): MERCURY CONTENT IN SMOKE AND TOBACCO FROM SELECTED CIGARETTE BRANDS. ECOLOGICAL CHEMISTRY AND ENGINEERING 16, S2
- LABO (2003): Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe im Boden. Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Boden (LABO) (Hrsg.) 3. überarbeitete und ergänzte Auflage, 57 S. https://www.labo-deutschland.de/documents/Hintergrundwerte_Anhang_a79.pdf
- Laacouri A, Nater EA, Kolka RK (2013): Distribution and uptake dynamics of mercury in leaves of common deciduous tree species in Minnesota, U.S.A. Environ Sci Technol 47, 10462-10470.
- Lepom P, Irmer U, Wellnitz J (2012): Mercury levels and trends (1993–2009) in bream (*Abramis brama* L.) and zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) from German surface waters. Chemosphere 86, 202-211
- Mackay D, Paterson S (1991): Evaluating the Regional Multimedia Fate of Organic Chemicals: A Level III Fugacity Model. Environ. Sci. Technol. 25, 427-436
- Mackay D (1991): Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach, Lewis Publishers Chelsea, M.I. pp. 1-257
- Mackay D, Di Guardo A, Paterson S, Cowan CE (1996): Evaluating the environmental fate of a variety of types of chemicals using the EQC model. Environmental Toxicology and Chemistry, 15, 1627-1637
- Mao Y, Cai Y (2013): Investigating uptake and translocation of mercury species by sawgrass (*Cladium jamaicense*) using a stable isotope tracer technique, Environ Sci Technol. 47(17):9678-84
- Mason RP, Choi AL, Fitzgerald WF, et al. (2012): Mercury Biogeochemical Cycling in the Ocean and Policy Implications. Environ. Res. 119, 101-117
- Merian E, Anke M, Ihnat M, Stoeppeler M (2004): Elements and their Compounds in the Environment. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- Millhollen AG, Gustin MS, Obrist D (2006): Foliar mercury accumulation and exchange for three tree species. Environ Sci Technol 40, 6001-6006
- Nguetseng R, Flidner A, Knopf B, Lebreton B, Quack M, Rüdell H (2015): Retrospective monitoring of mercury in fish from selected European freshwater and estuary sites. Chemosphere 134, 427-434 (open access at www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565351500452X)
- Pacyna JM, Pacyna EG, Aas W (2009): Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium. Atmos Environ 43, 117–127
- Pandelova M, Schramm KW (2012): Human and environmental biomonitoring of polychlorinated biphenyls and hexachlorobenzene in Saxony, Germany based on the German Environmental Specimen Bank. Int J Hyg Environ Health 215, 220-223.
- Patzner KM (2004) Die Transpiration von Waldbäumen als Grundlage der Validierung und Modellierung der Bestandes-transpiration in einem Wassereinzugsgebiet des Flusses 'Ammer'. Dissertation. Technischen Universität München
- Pirrone N, et al. (2010): Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 5951-5964
- REACH Guidance Chapter R.16 (2012): Guidance on information requirements and chemical safety assessment; Chapter R.16: Environmental Exposure Estimation; Version 2.1, October 2012
- Sørmo EG, Lie E, Ruus A, Gaustad H, Skaare JU, Jenssen BM (2011). Trophic level determines levels of brominated flame-retardants in coastal herring gulls. Ecotoxicol Environ Saf 74, 2091-2098.

Schulze M (2001) Schwermetalle im Sediment der niedersächsischen Elbe und ihrer Neben-flüsse oberhalb Hamburgs. Bewertung der Untersuchungsergebnisse: Sedimente 1998 – 2000, Schwebstoffe 1989 – 2000. Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft und Küstenschutz, Betriebsstelle Lüneburg.

U.S. Department of Health and Human Services (2010): How Tobacco Smoke Causes Disease The Biology and Behavioral Basis for Smoking-Attributable Disease. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK53017/pdf/TOC.pdf>

UBA (2003): Aktualisierung der Referenzwerte für Blei, Cadmium und Quecksilber im Blut und im Urin von Erwachsenen. Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 2003 · 46:1112–1113

UBA (2010): Calculations of Emissions into Rivers in germany using the MONERIS Model. Texte 46/2010.

UBA (2013a): Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen (Schwermetalle) 1990 - 2011 (Endstand 28.01.2013). <http://www.umweltbundesamt.de>

UBA (2013b): Quecksilber aus Industriebetrieben in Deutschland. <http://www.thru.de/thrude/auswertung/top-thema/automatisches-archiv/januar-2013-quecksilber-aus-industriebetrieben-in-deutschland/>

UBA (2014): Aktualisierung der Stoffeintragsmodellierung (Regionalisierte Pfadanalyse) für die Jahre 2009 bis 2011; Projekt Nummer 28104 (Nicht veröffentlichter Bericht)

Uhlig S, Simon K, Schick N, Köhler S, Rothmaler D (2002): Entwicklung statistischer Verfahren für Ringversuche, Methodenvalidierung und Auswertung von marinen Daten Teilvorhaben II: Zusammenstellung und Bewertung von statistischen Verfahren zur Auswertung von biologischen und chemischen Daten in der MUDAB. Forschungsbericht 298 25 235 im Auftrag des Umweltbundesamtes. UBA-Texte 35/02. quo data, Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik mbH, Dresden (<http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/2152.pdf>).

UNEP (2013): Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. <http://www.unep.org/PDF/PressReleases/GlobalMercuryAssessment2013.pdf>

US EPA, Region 6: IMPLEMENTATION ISSUES: MERCURY TRANSPORT & FATE COMBUSTION RISK ASSESSMENTS IN REGION 6. http://www.epa.gov/region6/6pd/rcra_c/pd-o/mercury2.pdf

US EPA (2013): Trends in Blood Mercury Concentrations and Fish Consumption Among U.S. Women of Childbearing Age NHANES, 1999-2010 (Final Report July 2013 EPA-823-R-13-002). <http://water.epa.gov/scitech/swguidance/fishshellfish/fishadvisories/upload/Trends-in-Blood-Mercury-Concentrations-and-Fish-Consumption-Among-U-S-Women-of-Childbearing-Age-NHANES-1999-2010.pdf>

Vosteen BW, Hartmann TC, Berry MS (2012): Chlor und Brom in Kohlen und ihre Bedeutung für die Quecksilberabscheidung aus Abgasen von Kohlekraftwerken; Berliner Planungs- und Immissionsschutzkonferenz 19. und 20. November 2012

Weinfurter K (2011): Auswertung der chemischen Analysen von Bodenproben 2002 und 2006 der Umweltprobenbank des Bundes. Bericht für das Umweltbundesamt. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie, Schmallenberg. 64 S.

WHO (2003): CICAD 50 ELEMENTAL MERCURY AND INORGANIC MERCURY COMPOUNDS: HUMAN HEALTH PECTS. <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad50.pdf>

Zeschmar-Lahl B (2014): Quecksilberemissionen aus Kohlekraftwerken in Deutschland – Stand der Technik der Emissionsminderung; Studie im Auftrag der Fraktion Bündnis 90/DIE GRÜNEN im Bundestag, April 2014

9 Anhang zur Abschätzung der Verteilung von Hg in der Umwelt

9.1 Luftkonzentration und Deposition nach TGD/REACH (basierend auf OPS-Modell)

In der REACH Guidance Chapter R.16 (Version 2.1, 2012) wird die Luftkonzentration und die Deposition über ein lineares Modell basierend auf den Emissionen, dem Dampfdruck und der Henry-Konstante abgeschätzt. Dabei werden Luftkonzentrationen in 100 m Entfernung zur Quelle berechnet und die Deposition über eine kreisförmige Fläche mit einem Radius von 1000 m gemittelt. Für diese Abschätzung wurde für die Neuemission von elementarem Hg in die Luft ein Wert von 7330 kg/a angesetzt, welcher der Freisetzung im Jahr 2012 nach PRTR (Tabelle 1) entspricht. Dieser Wert bezieht sich auf die Emission von insgesamt 97 Betrieben, die sich aber nicht homogen innerhalb Deutschlands verteilen und verschiedene Mengen an Hg freisetzen. Des Weiteren wurde um einen maximalen Rahmen abzubilden, einerseits eine homogene Verteilung über die Betriebe und andererseits die Gesamtemission über eine einzelne Punktquelle angenommen. Nach diesem Modell beträgt die Luftkonzentration bei Annahme einer homogenen Verteilung der Emissionen auf 97 Betriebe etwa $0,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tabelle 26). Die Deposition liegt pro Tag bei $0,065 \mu\text{g}/\text{m}^2$ und verteilt sich für elementares, gasförmiges Hg zu etwa 95 % auf die nasse Deposition und nur 5 % auf die trockene Deposition.

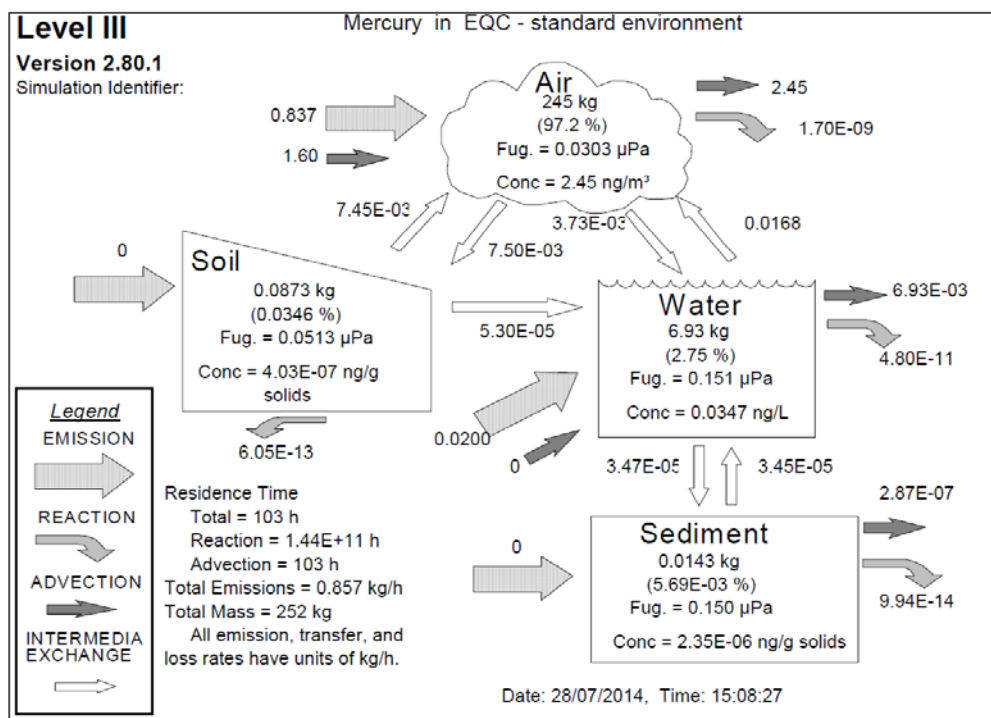
Tabelle 26: Modellierung von Luftkonzentration und Deposition nach TGD/REACH-Modell.

Anzahl Emissions-Standorte	Emission [kg/d]	Luftkonzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Trockene Deposition [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$]	Nasse Deposition [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$]	Gesamt-Deposition [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$]
1	20 (=7330/365)	5,58	0,321	6,02	6,35
97	0,206	0,058	0,003	0,062	0,065

9.2 Fugazitäts-Modell

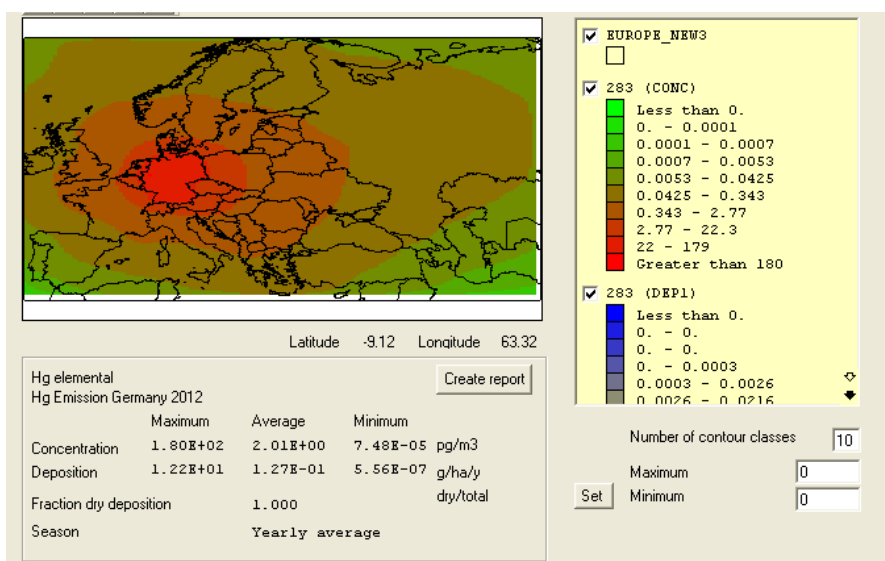
Mittels dem Fugazitäts-Modell (nach Mackay; <http://www.trentu.ca/academic/aminss/envmodel/models/models.html>) kann die Verteilung von Substanzen in den Kompartimenten Luft, Boden, Wasser und Sediment in einem sogenannten Box-Modell simuliert werden. Ein „Mackay-Level III“ Modell geht dabei von „steady-state“-Bedingungen aus und berücksichtigt den Abbau (für Hg nicht relevant), die Advektion und den Transport zwischen den Kompartimenten. Als Eingangsparameter gehen hier die Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow}$ und Henry-Konstante) ein. Für die Ergebnisse sind aber auch die Höhe der Emissionen und die relativen Größen der Kompartimente ausschlaggebend.

Bei den Berechnungen wurden für die Neuemission Werte von 7330 kg/a (Luft) und 165 kg/a (Wasser) angesetzt; als Kompartiment-Modell wurde die „EQC Standard Umwelt“ ausgewählt. Nach diesem Fugazitätsmodell verteilt sich der überwiegende Teil (97,2 %) des emittierten, elementaren Hg in der Luft. Nur geringe Anteile treten in Wasser (2,75 %), Boden (0,03 %) und Sediment (0,006 %) auf (Abbildung 78). Die Transferrate von der Luft in den Boden beträgt 7,5 g/h bzw. 180 g/d. Dieses entspricht für die gewählte Modellfläche einer Deposition von $0,002 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$.

Abbildung 78: Verteilung von elementarem Hg nach Fugazitätsmodell.

9.3 ADEPT

ADEPT ist ein Modell zur Abschätzung der atmosphärischen Deposition und des Transports von Schadstoffen entwickelt in einem von der CEFIC LRI geförderten Projekt (http://cefic-lri.org/lri_toolbox/adept/). Als Eingangsparameter wurde hier eine Neuemission in Deutschland von 7330 kg/a angesetzt, die anhand der Bevölkerungsdichte über die Fläche verteilt wurde; Emissionen anderer europäischer Länder wurden nicht berücksichtigt. Bei Anwendung des Modells ergibt sich für Deutschland eine maximale Luftkonzentration von 0,18 ng/m³, die maximale Deposition pro Tag beträgt 3,3 μ g/m².

Abbildung 79: Berechnung der Luftkonzentration und des Deposit mit ADEPT.

Einschränkungen: Re-Emissionen können in diesem Modell nicht oder nur bedingt berücksichtigt werden. Allerdings könnte unter Verwendung von Emissionsdaten anderer europäischer Länder hier auch der advective Transport nach Deutschland einbezogen werden.

9.4 Einschränkung der Modelle bezüglich Hg

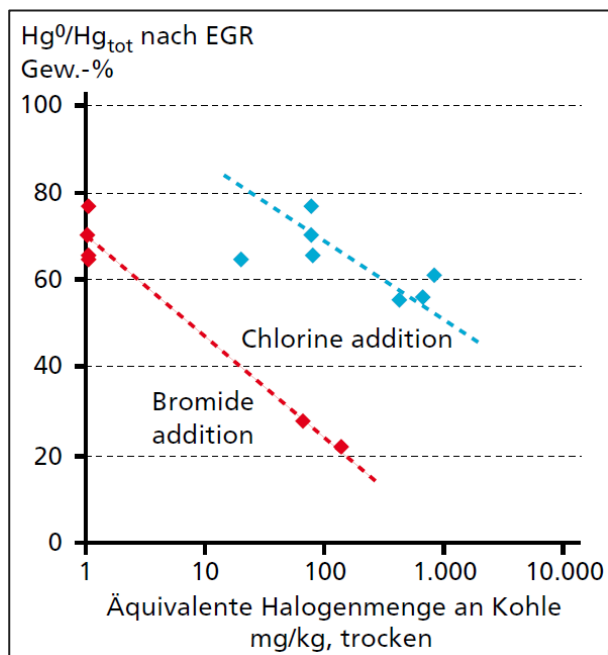
Da Hg in der Atmosphäre zu 95 % als Hg^0 vorliegt, wurden die Modellberechnungen nur für elementares Hg erstellt. Es wäre aber wichtig zu wissen, ob elementares Hg auch den Hauptemittenten darstellt oder ob andere Hg-Spezies entscheidend zur Emission beitragen. Den größten Anteil an den Neuemissionen weist der Energiesektor auf, wobei hier vor allem Kohlekraftwerke aber auch Müllverbrennungsanlagen zur Hg-Belastung beitragen (Kapitel 2.3). Bei Kohlekraftwerken nehmen vor allem die Art (Braunkohle oder Steinkohle) und die Herkunft der verbrannten Kohle Einfluss auf die Hg-Freisetzung (Vosteen et al. 2012; Zeschmar-Lahl 2014). Diese beiden Faktoren beeinflussen die Zusammensetzung der Kohle, wobei neben einem unterschiedlichen Hg-Gehalt vor allem der Halogengehalt die Spezierung im Rauchgas bedingt. Zudem werden unterschiedliche komplexe Filterungstechniken der Abluft angewandt. In Deutschland wird der überwiegende Anteil von Hg aus Braunkohlekraftwerken freigesetzt. Braunkohle enthält zudem höhere Hg-Gehalte als Steinkohle. Die Braunkohlekraftwerke konzentrieren sich im Wesentlichen auf die Regionen um Cottbus, Halle-Leipzig und südwestlich des Ruhrgebiets.

Halogene stellen Oxidationsmittel dar und können elementares Hg oxidieren. Somit ist bei höheren Halogengehalten in der Kohle eine Verschiebung von elementarem $\text{Hg}(0)$ zu Hg mit den Oxidationsstufen I oder II im Rauchgas zu erwarten. Zumindest bei Steinkohlen werden in Deutschland überwiegend halogenarme Importkohlen verwendet. Unter den Halogenen ist Brom als Oxidationsmittel für Hg etwa 25-fach effektiver als Chlor. Dies wird in den USA genutzt, um die Hg-Emission zu mindern. Dabei wird durch externen Zusatz von Halogensalzen eine erhöhte Hg-Oxidation erzielt. In einem Kraftwerk in den USA konnte der Anteil von $\text{Hg}(0)$ durch diese Technik von etwa 70 % auf etwa 20 % gesenkt werden (Abbildung 80). Der Einsatz dieser Technik wird auch in Deutschland diskutiert. Die entstehenden Hg-Salze lassen sich dann mit entsprechenden Filtertechniken leichter als $\text{Hg}(0)$ aus dem Rauchgas abscheiden. Dies könnte bedeuten, dass auch bei vermehrter Oxidation und effektiver Abscheidung insgesamt weniger Hg, letztendlich aber doch (überwiegend) $\text{Hg}(0)$ in die Luft freigesetzt wird. Hierzu liegen aber keine Daten vor. In den USA gelten derzeit noch strengere Grenzwerte für die Freisetzung von Hg in die Luft als in Deutschland. Aufgrund des höheren Kostenaufwandes bei Einsatz von Bromidsalzen, wird diese Technik in Deutschland derzeit noch nicht flächendeckend angewandt.

Für Müllverbrennungsanlagen liegt eine Abschätzung der US EPA zu Massenanteilen von freigesetzten Hg-Spezies vor (Abbildung 81). Demnach werden aus diesen Anlagen nur 20 % als elementares gasförmiges Hg freigesetzt. Den Hauptanteil mit 60 % bildet gasförmiges HgCl_2 , weitere 20 % werden als partikelgebundenes HgCl_2 freigesetzt. Der im Vergleich zur Kohleverbrennung höhere Massenanteil an oxidierten Hg-Spezies könnte auf einem höheren Anteil von Halogenen im Müll beruhen. Aus Abbildung 81 wird ebenfalls deutlich, dass sich die verschiedenen Spezies unterschiedlich verteilen. Während elementares Hg zu 99 % über den globalen Kreislauf verteilt wird, werden Hg-Salze zu größeren Anteilen (gasförmig 68 %, partikelgebunden 36 %) in näherer Umgebung deponiert.

Zusammenfassend beeinflussen viele Faktoren wie Art und Herkunft der Brennstoffe bzw. die enthaltenen Hg- und Halogenmengen sowie technische Gegebenheiten der Anlage und eingesetzte Filtertechniken die Massenanteile der einzelnen Hg-Spezies in der Abluft. Gerade für die Situation in Deutschland fehlen dazu aber verlässliche Daten, so dass eine Abschätzung der Anteile der in die Luft freigesetzten Hg-Spezies kaum möglich ist. Es ist aber anzunehmen, dass neben elementarem Hg auch Hg mit höheren Oxidationsstufen freigesetzt wird. Für diese Hg-Salze könnten im Vergleich zu elementarem Hg andere Verteilungsmuster gelten. Vermutlich werden Hg-Salze eher in der näheren Umgebung wieder deponiert.

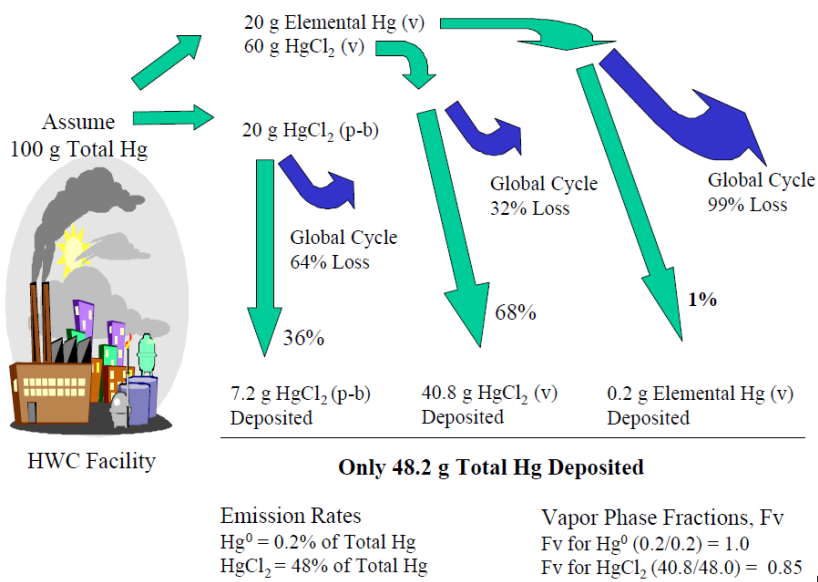
Abbildung 80: Effekt des Zusatzes von Halogenen auf die Massenanteile verschiedener Hg-Spezies bei der Kohleverbrennung.



Quelle: Vosteen (2012); Hg^0 =elementares Hg, Hg_{tot} =Gesamtquecksilber

Abbildung 81: Abschätzung der Massenanteile freigesetzter Hg-Spezies aus Müllverbrennungsanlagen nach US EPA

Figure 1: Partitioning of Mercury Emissions



Quelle: US EPA, Region 6: IMPLEMENTATION ISSUES: MERCURY TRANSPORT & FATE

10 Anhang zur statistischen Auswertung der Daten der Umweltprobenbank (QuoData)

Hier werden Grundlagen, Methoden und Ergebnisse zu Arbeitspaket 1 (Analyse der Zeitreihen und Aufbereitung des Datenmaterials als Grundlage für die vergleichende Bewertung - Teil Exposition) sowie zu Arbeitspaket 4 (Verknüpfung der Rechercheergebnisse zu einer integrierten Bewertung für Quecksilber) vorgestellt.

10.1 Datengrundlage

Dieser Abschnitt stellt die zur Verfügung stehenden Daten zu den Human- und den Umweltproben kurz vor.

10.1.1 Humandaten

Es liegen Humandaten für die Jahre 1995 bis 2013 von vier Standorten (Halle/Saale, Greifswald, Münster, Ulm) vor. Es wurden Daten von überwiegend studentischen Probanden erhoben und durch Angaben zu den Lebensumständen ergänzt.

Angaben zum Ess- und Trinkverhalten, dem Rauchverhalten und dem Alkoholkonsum wurden von den Probanden selbst gemacht. Dies betrifft insbesondere auch die Schätzung der Verzehrsmengen von verschiedenen Lebensmitteln wie etwa Fisch oder bestimmten Getränken. Daher ist bei diesen Angaben mit eher unsicheren Werten zu rechnen. Die Angaben zum Lebensmittelkonsum wurden zudem im Jahr 2007 von Gramm auf Häufigkeiten umgestellt und daher für die Datenanalyse gegebenenfalls geeignet in Gramm umgerechnet, um eine vergleichbare Datenbasis zu erhalten.

Als direkte Parameter zur Quecksilberbelastung wurden die Quecksilberkonzentration in Urin und Blut, die Kreatininkonzentration im Urin und das Urinvolumen gemessen sowie die Anzahl der Amalgamflächen zahnärztlich ermittelt. Schließlich wurden für jeden Probanden Angaben zum Geburts- und Wohnort und der Wohnumgebung ermittelt.

Die vorhandenen Angaben zu jedem Probanden sind in der nachfolgenden Tabelle 27 detaillierter aufgeführt.

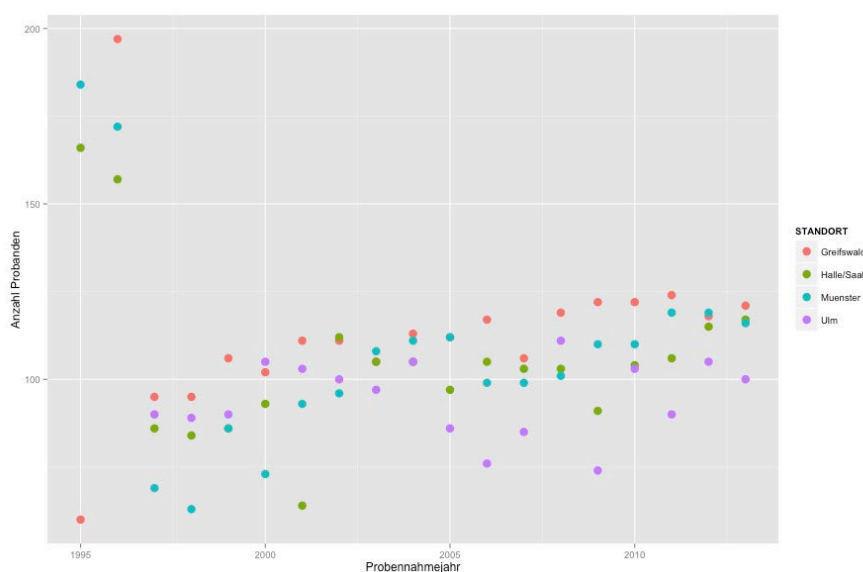
Tabelle 27: Probandenbezogene Informationen.

Kategorie	Faktor	Faktorlevel
Jahr	Probenahmejahr	1995 – 2013
Standort	Standort	Halle/Saale, Greifswald, Münster, Ulm
Persönliche Daten	Alter Proband	7 – 68
Persönliche Daten	BMI	12 – 59.2
Persönliche Daten	Größe	127 – 211
Persönliche Daten	Gewicht	26 – 195
Persönliche Daten	Geschlecht	männlich / weiblich
Persönliche Daten	Geburtsort	Ost-D, West-D, Ausland, (unbekannt)
Persönliche Daten	Wohnort	Ost-D, West-D, (andere)
Urinparameter	Urinvolumen (mL)	200 – 6100
Urinparameter	Kreatinin (mg/dL)	6.6 – 496.4
Zahnstatus	Amalgam	0 – 56
Lebensmittel	Fisch (g)	0 – 3500
Lebensmittel	Fleisch, Wurst, Innereien (g)	0 – 7813

Kategorie	Faktor	Faktorlevel
Lebensmittel	Tier_Fette_Milch (g)	0 – 24500
Lebensmittel	Getreide_Kart (g)	0 – 10045
Lebensmittel	Wild (g, P)	0 – 1050 (g); 0 – 4 (P)
Lebensmittel	Pilz (P)	0 – 70 (P)
Rauchstatus	Rauchstatus	Nie-Raucher, Raucher, Ex_Passiv, (unbekannt)
Wohnumgebung	Wohnumgebung	städtisch, ländlich, städtisch/ ländlich, mit Industrie, (unbekannt)
Wohnumgebung	Anzahl Industrie	0 – 19
Fremdstoffexposition	Schwermetallexposition	Ja / Nein, (unbekannt)

Insgesamt stehen pro Jahr und Standort Daten für durchschnittlich etwa 100 Probanden zur Verfügung, von denen je etwa die Hälfte Männer bzw. Frauen sind. Daten aus dem Standort Ulm stehen erst ab 1997 zur Verfügung, die drei anderen Standorte wurden zudem 1995 und 1996 je zweimal beprobt. In Summe sind es 7804 Datenpunkte für alle Probenahmejahre und Standorte. Die Verteilung der Anzahl Probanden nach Jahr und Standort ist in Abbildung 82 dargestellt.

Abbildung 82: Anzahl Probanden pro Jahr und Standort.



Während in späteren Jahren ausschließlich Studenten als Probanden auftreten, sind vor allem in den 1990er Jahren auch weitere Personenkreise unter den Probanden. Abbildung 83 zeigt, dass unter den Probanden durchaus Kinder und ältere Menschen zu finden sind. Es ist zu vermuten, dass die Quecksilberkonzentrationen und die weiteren Einflussgrößen dieser im Vergleich besonders jungen bzw. alten Menschen nur schwer mit denen der studentischen Probanden vergleichbar sind und daher die Modellschätzungen erschweren. Es wurde daher im Laufe der Analysen entschieden, sich auf Probanden zwischen 20 und 29 Jahren zu beschränken.

Ein weiteres Problem für die Analyse sind Probanden, die nicht plausible Angaben zum Lebensmittelkonsum machten. So gibt es vereinzelt Daten, wo einer Getränkeaufnahme von etwa 6 Litern am Tag ein gemessenes Urinvolumen von nur gut einem Liter gegenübersteht. Solche nicht physiologischen Daten wurden in dieser ersten Analyse jedoch nicht getrennt

betrachtet und daher im Datensatz belassen. Der Einfluss auf die Modelle ist aber sehr gering, da es sich nur um wenige und vereinzelte Daten handelt.

Abbildung 83: Verteilung des Alters der Probanden in 4-Jahresintervallen. Die gestrichelten vertikalen Linien markieren den Bereich der 20-29 Jährigen.

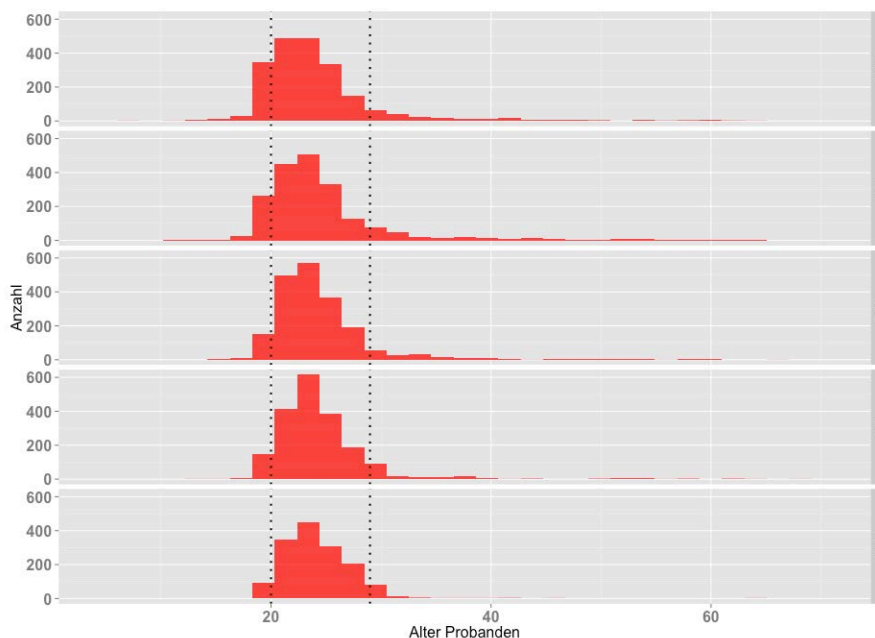
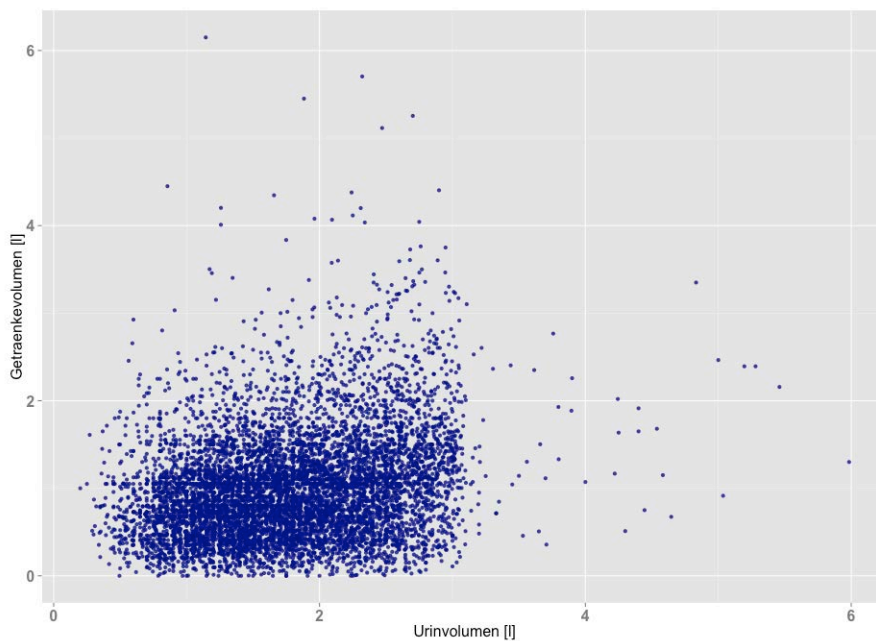
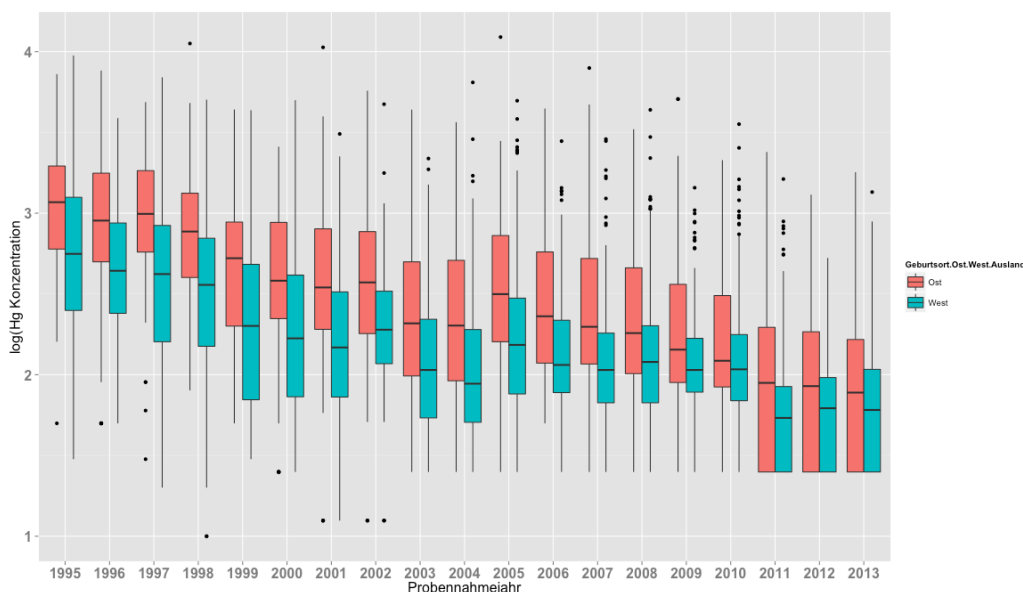


Abbildung 84: Zusammenhang von Urinvolumen und aufgenommener Getränkemenge pro Tag (ohne Wasser).



Für die Quecksilberkonzentration im Urin ist ein starker Rückgang über den betrachteten Zeitraum zu beobachten, wobei die Kohorte der in Ostdeutschland geborenen Personen zu allen Zeiten eine durchschnittlich höhere Belastung sowie einen höheren Anteil an stärker belasteten Personen aufweist. Die durchschnittliche Belastung der west- und ostdeutschen Probanden gleicht sich jedoch mit der Zeit an. Die Verteilung der logarithmierten Quecksilberkonzentration pro Jahr ist in Abbildung 85 aufgetragen.

Abbildung 85: Verteilung der logarithmierten Quecksilberkonzentration für west- und ostdeutsche Probanden für den Probenahmezeitraum.



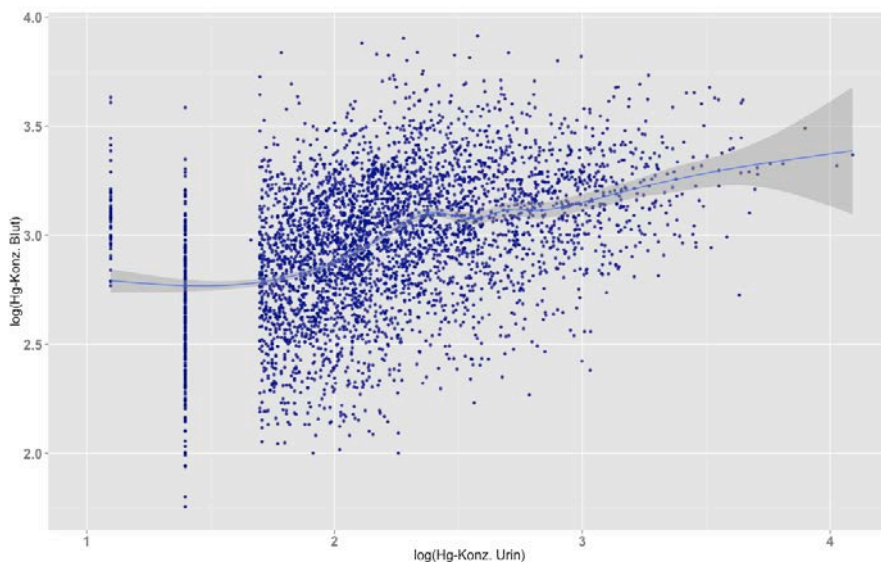
Es ist bekannt, dass Amalgamfüllungen in den Zähnen einen großen Einfluss auf die gemessene Quecksilberkonzentration haben. Durch alternative Behandlungsmethoden ist jedoch ein deutlicher Rückgang der Anzahl von Amalgamflächen zu erwarten. Diese Vermutung spiegelt sich auch in den Daten wider, wobei im Durchschnitt Probanden aus Ostdeutschland zu jedem Zeitpunkt eine höhere Anzahl Amalgamflächen aufweisen, und es auch in den 2010er Jahren noch Probanden mit mehr als 20 Amalgamflächen gibt (Abbildung 86).

Die vorliegende Analyse konzentriert sich vor allem auf die Quecksilberkonzentration im Urin. Durch die unterschiedliche Aufnahme und Umwandlung des organischen und anorganischen Quecksilbers ist aber zu erwarten, dass sich Einflussgrößen unterschiedlich auf die Konzentrationen in Urin und Blut auswirken, was sich auch in einer vorläufigen Auswertung der Blutdaten zeigt. Die nachfolgende Abbildung 87 stellt den Zusammenhang der Quecksilberkonzentration in Urin und Blut dar. Jeder Punkt entspricht den jeweiligen Konzentrationen eines Probanden, die hellblaue Kurve zeigt die erwartete Konzentration im Blut als Funktion der Konzentration im Urin. Die beiden vertikalen „Bänder“ entsprechen zwei verschiedenen Nachweisgrenzen für die Konzentration im Urin. Die beiden Konzentrationen korrelieren kaum. Dies bedeutet, dass es nicht möglich ist, dasselbe Modell mit denselben geschätzten Koeffizienten zur Erklärung beider Konzentrationen zu verwenden.

Abbildung 86: Anzahl Amalgamflächen in den einzelnen Kohorten, zusätzlich getrennt nach Probanden aus Ost- und Westdeutschland. Die einzelnen Datenpunkte sind für bessere Lesbarkeit leicht horizontal gestreut.



Abbildung 87: Zusammenhang der logarithmierten Quecksilberkonzentrationen in Urin und Blut.

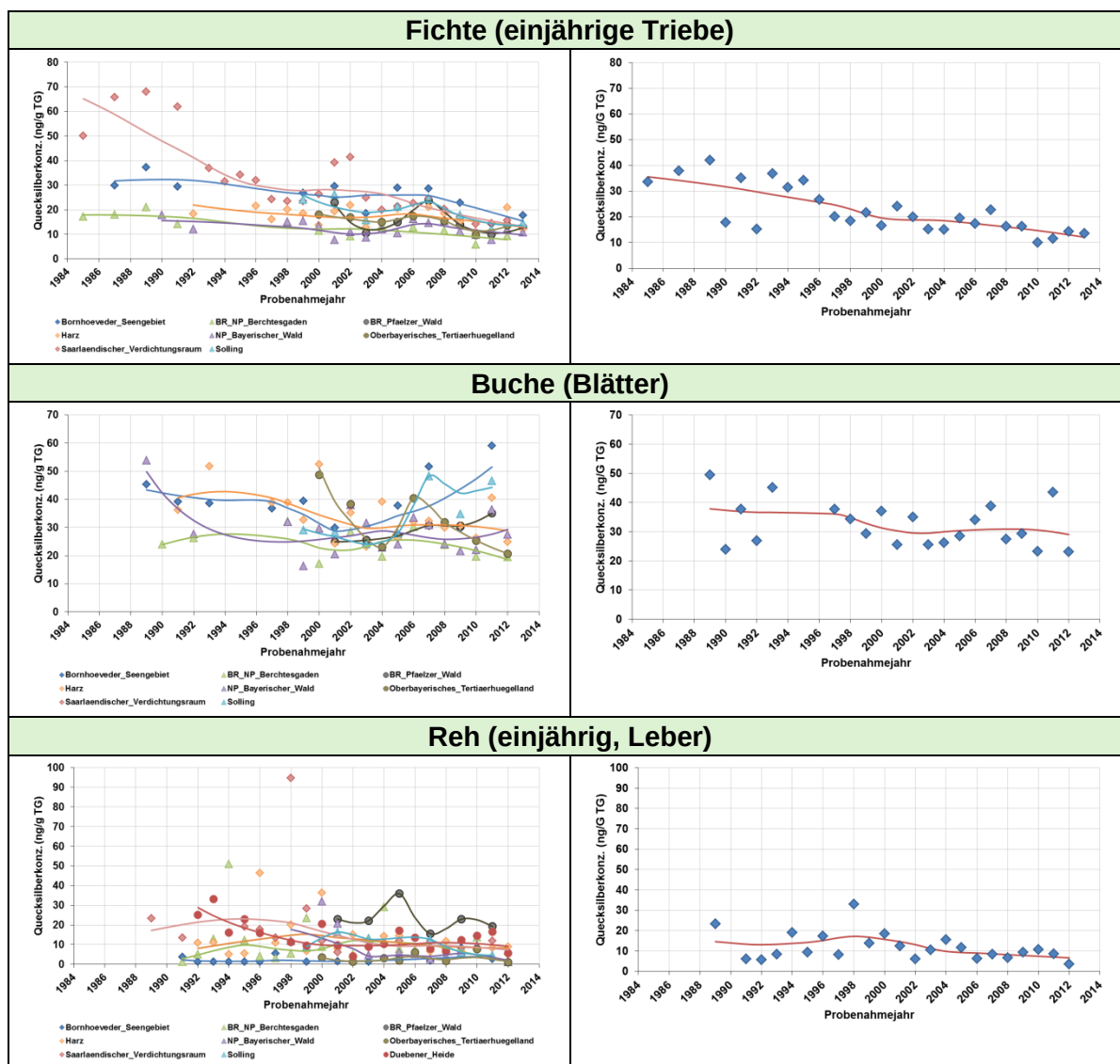


10.1.2 Umweltdaten

Für eine erste Übersicht zu den Quecksilberzeitreihen, die für Probenarten aus dem Umweltteil der Umweltprobenbank vorhanden sind, sind in diesem Kapitel die flächenspezifischen als auch die flächenübergreifenden Jahresmittelwerte inkl. Trends (LOESS) zusammengefasst.

10.1.2.1 Quecksilber im terrestrischen Kompartiment (LOESS)

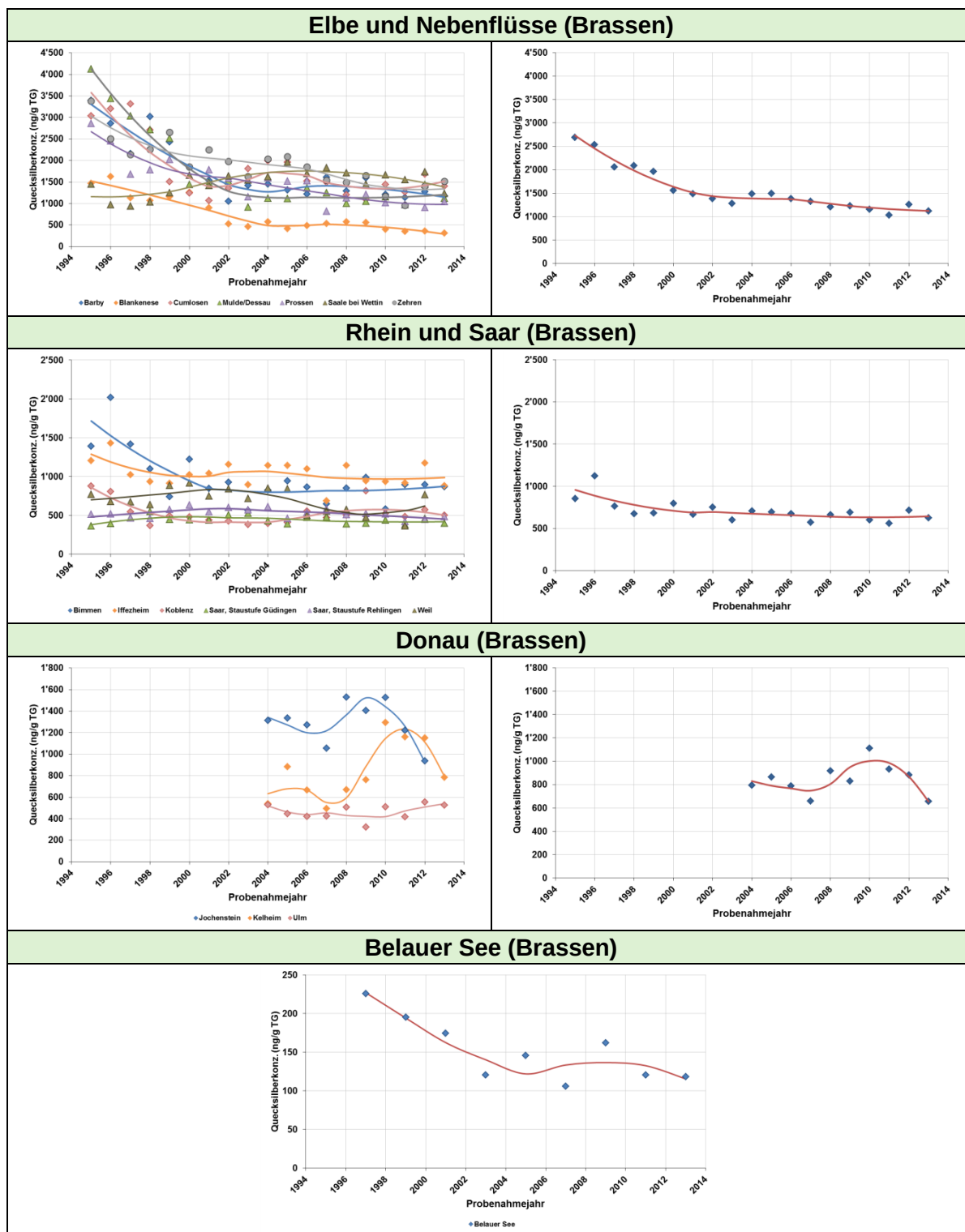
Abbildung 88: Zusammenstellung der flächenspezifischen (links) und flächenübergreifenden (rechts) Quecksilberkonzentrationen für terrestrische Probenarten.



Als rote Linie ist zusätzlich der mittels LOESS-Verfahren berechnete flächenübergreifende Trend eingezeichnet.

10.1.2.2 Quecksilber im limnischen Kompartiment (LOESS)

Abbildung 89: Zusammenstellung der flächenspezifischen (links) und flächenübergreifenden (rechts) Quecksilberkonzentrationen für Brassen im limnischen Kompartiment.



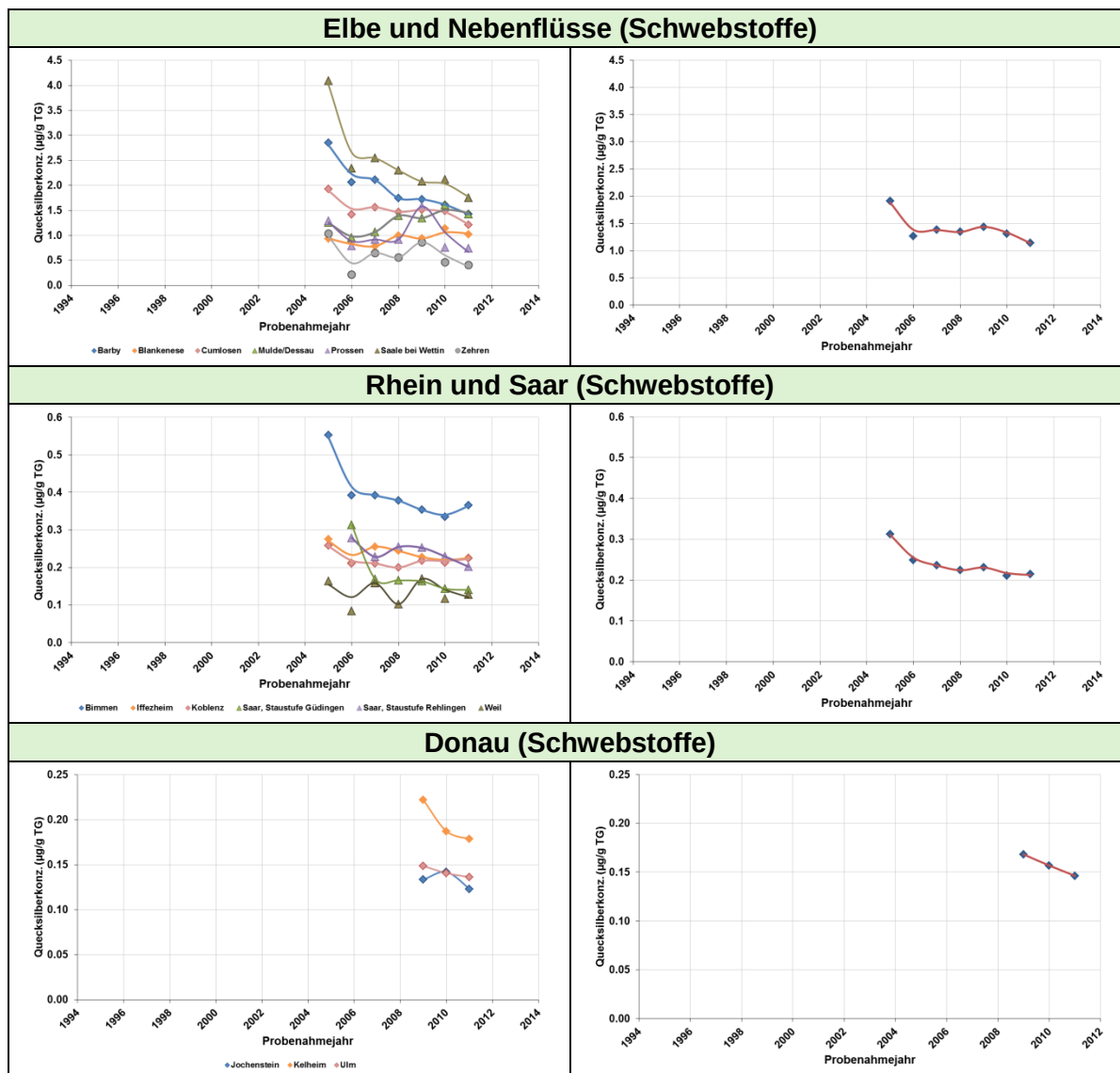
Der mittels LOESS-Verfahren berechnete Trend ist als Linie eingezeichnet.

Abbildung 90: Zusammenstellung der flächenspezifischen (links) und flächenübergreifenden (rechts) Quecksilberkonzentrationen für Dreikantmuschel im limnischen Kompartiment.



Der mittels LOESS-Verfahren berechnete Trend ist als Linie eingezeichnet.

Abbildung 91: Zusammenstellung der flächenspezifischen (links) und flächenübergreifenden (rechts) Quecksilberkonzentrationen für Schwebstoffe im limnischen Kompartiment.



Der mittels LOESS-Verfahren berechnete Trend ist als Linie eingezeichnet.

10.1.2.3 Quecksilber im marinen Kompartiment (LOESS)

Abbildung 92: Zusammenstellung der flächenspezifischen (links) und flächenübergreifenden (rechts) Quecksilberkonzentrationen für marine Probenarten.



Der mittels LOESS-Verfahren berechnete Trend ist als Linie eingezeichnet.

10.2 Statistische Methoden

Zur Beschreibung der Abhängigkeit der Quecksilberkonzentration von den verschiedenen Einflussgrößen wurde zunächst ein konventioneller statistischer Ansatz gewählt, der die logarithmierte Quecksilberkonzentration im Urin durch ein lineares Regressionsmodell beschreibt. In diesem Ansatz wurden alle relevanten Einflussgrößen in einem Basismodell berücksichtigt. Es wurde dann versucht, das Basismodell durch iteratives Entfernen von statistisch nicht signifikanten Einflussgrößen zu verkleinern. Dieser Ansatz führte jedoch nicht zu einem interpretierbaren Modell.

In einem zweiten Ansatz wurde daher ein Basismodell entwickelt, dass sich enger an den bekannten oder vermuteten Eintragspfaden von Quecksilber in den menschlichen Körper orientiert. Dieses Basismodell berücksichtigt den Eintrag über die Amalgamfüllungen und den Eintrag über den verzehrten Fisch. Es wurde zudem die Kreatininkonzentration im Urin mit berücksichtigt. Das Modell wurde dann schrittweise um weitere mögliche Eintragspfade, wie andere Lebensmittel oder Daten zur Luftbelastung, erweitert. Weitere Faktoren wie das Geschlecht oder der Geburtsort wurden ebenfalls in Modellerweiterungen aufgenommen und ihre Wirkung auf die Vorhersagekraft des Modells untersucht.

10.2.1 Konventioneller statistischer Ansatz

Im ersten Analysenansatz wird der Zusammenhang zwischen der Quecksilberkonzentration im Urin und den potentiellen Einflussgrößen anhand eines multiplen linearen Regressionsmodells beschrieben. In diesem Modell wird unterstellt, dass sich die logarithmierte Quecksilberkonzentration als gewichtete Summe der verschiedenen Einflussgrößen ergibt, wobei für jede Einflussgröße ein entsprechendes Gewicht aus den Daten geschätzt wird. Es wurde zunächst von einem Modell ausgegangen, dass alle verfügbaren potentiellen Einflussgrößen berücksichtigt. Durch geeignete statistische Verfahren wurde dann versucht, die wichtigsten Einflüsse zu ermitteln.

10.2.1.1 Prädiktoren und Zielvariable

Für das Ausgangsmodell der linearen Regression wurden alle Faktoren der Tabelle 27 verwendet, mit einigen kleineren Anpassungen:

- Die Angaben zum Pilzkonsum waren noch nicht verfügbar und wurden deshalb nicht berücksichtigt¹
- Angaben zu Häufigkeiten von Lebensmittelkonsum wurden in Gramm-Angaben umgerechnet²
- Größe und Gewicht des Probanden wurden nicht explizit in das Modell aufgenommen, da diese Informationen schon im BMI kodiert sind
- Es wurde zusätzlich die Lebenszeit in der DDR als Faktor aufgenommen. Dieser Faktor errechnet sich als 1989 minus Geburtsjahr für Probanden, die in der DDR geboren wurden, und als 0 für alle anderen Probanden.

Als Zielgröße wurde die logarithmierte Quecksilberkonzentration im Urin herangezogen, die dann durch das Modell in Abhängigkeit von den Faktoren beschrieben wird.

¹ Die linearen Regressionsmodelle wurden später nochmals mit den Angaben zum Pilzkonsum berechnet; es ergaben sich durch den Pilzkonsum keine relevanten Änderungen.

² Um die Definition von Standardportionsgrößen zu vermeiden, wurden die Verteilungen der Häufigkeiten und der Gramm-Angaben in den entsprechenden Fragebögen ermittelt. Durch den Vergleich dieser beiden Verteilungen konnten dann die Umrechnungsfaktoren für die einzelnen Lebensmittelgruppen berechnet werden.

10.2.1.2 Regressionsmodell

Das allgemeine Regressionsmodell lautet

$$\log(\text{Quecksilberkonz.}) = \beta_0 + \beta_1 \times \text{Faktor}_1 + \beta_2 \times \text{Faktor}_2 + \dots + \varepsilon$$

In diesem Modell beschreibt β_0 die allgemeine mittlere Quecksilberkonzentration im Urin, gemittelt über alle Probanden. Dies ist die Quecksilberkonzentration, die sich ergibt, wenn alle Faktoren im Modell den Wert „0“ annehmen. Jeder weitere Term $\beta_i \times \text{Faktor}_i$ beschreibt den zusätzlichen Einfluss des i -ten Faktors auf die Konzentration, wobei der Faktor selbst für jeden Probanden einen anderen Wert annehmen kann. Der Koeffizient β_i gewichtet den Einfluss des entsprechenden Faktors. Ist der Faktor zum Beispiel das Körpergewicht in Kilogramm, so beschreibt das Modell eine Zunahme der logarithmierten Quecksilberkonzentration um β_i , wenn das Körpergewicht um 1 kg steigt und alle anderen Faktoren konstant bleiben. Beispiele für Faktoren sind das Alter des Probanden, der aktuelle Wohnort und die regelmäßig verzehrte Menge an Fisch. Der letzte Term ε beschreibt schließlich eine zufällige Fluktuation der mittleren Quecksilberkonzentration, die nicht durch die verschiedenen Faktoren erklärt werden kann.

Neben diesen sogenannten Hauptfaktoren wurden auch verschiedene Wechselwirkungen zwischen Faktoren berücksichtigt. Die Faktoren Geschlecht und Anzahl Amalgamflächen als Hauptfaktoren beschreiben den voneinander unabhängigen Einfluss des Geschlechts und des Zahnstatus auf die Quecksilberkonzentration. Wird die Anzahl Amalgamflächen um eins erhöht, so nimmt in diesem Modell die Quecksilberbelastung bei Frauen und Männern um den gleichen Betrag zu. Unterscheidet sich dieser Betrag jedoch, muss dieser Unterschied durch eine Wechselwirkung von Geschlecht und Zahnstatus modelliert werden. Wechselwirkungen erschweren die Interpretation eines linearen Regressionsmodells daher erheblich.

Insgesamt wurden für das Ausgangsmodell 20 Hauptfaktoren und 190 Wechselwirkungen berücksichtigt. Schrittweise wurden dann Faktoren aus dem Modell entfernt, die keinen statistisch signifikanten Beitrag zur Erklärung der Quecksilberkonzentration auswiesen. Das finale Modell enthält immer noch alle 20 Hauptfaktoren und 48 der 190 Wechselwirkungen. Die Anpassung des Modells an die Daten ist mit einer Residualstandardabweichung von 0.71 und einem adjustierten R^2 relativ gut.

Das Problem dieses Modells ist jedoch seine Interpretierbarkeit. Durch die große Anzahl an signifikanten Wechselwirkungen sind individuelle Betrachtungen einzelner Einflussgrößen nur sehr schwer möglich. So ist zum Beispiel die Wechselwirkung von Body-Mass-Index und Wohnumgebung statistisch hochsignifikant, bietet aber keine direkte Interpretation. Das Modell kann jedoch durch rein statistische Methoden nicht weiter vereinfacht werden.

Die statistische Signifikanz eines Koeffizienten ist zudem nicht direkt mit wissenschaftlicher Relevanz des Koeffizienten verknüpft, was potentiell die Vereinfachung des Modells anhand fachspezifischer, nicht-statistischer Überlegungen erlaubt. Hierfür wären Informationen zu den Einflussgrößen erforderlich, die die wissenschaftliche Relevanz dieser Größen beschreibt. Aufgrund der großen Anzahl an signifikanten Faktoren und Wechselwirkungen ist eine solche Vorgehensweise aber nicht sinnvoll anwendbar.

Viele der Wechselwirkungen sind auf eine nur kleine Zahl an Faktoren zurückzuführen. So ist zum Beispiel die Anzahl der Amalgamflächen an mehreren Wechselwirkungen beteiligt. Es wurde daher versucht, diese Faktoren bezüglich ihrer Wechselwirkungen zu adjustieren, indem die Korrelation der beiden an einer Wechselwirkung beteiligten Faktoren mit einem der Faktoren „verrechnet“ wurde. Neben der Anzahl Amalgamflächen wurde diese Taktik auch auf den BMI und das Alter der Probanden angewandt. Im vorliegenden Modell konnten dadurch zwar die entsprechenden Wechselwirkungen eliminiert werden, jedoch ergaben sich neue, nicht interpretierbare Wechselwirkungen anderer Faktoren. Dies spricht dafür, dass einige der Einflussgrößen untereinander oder über dritte, nicht berücksichtigte Faktoren verknüpft sind. Es ist auch möglich, dass diese Einflussgrößen den Quecksilbergehalt nicht line-

ar, sondern auf kompliziertere Weise beeinflussen und ein rein lineares Regressionsmodell daher nicht geeignet ist, diesen Einfluss korrekt abzubilden.

10.2.1.3 Ergebnis

Durch die große Menge an Faktoren und Wechselwirkungen kann das Modell nicht interpretiert werden. Eine Verknüpfung dieses Modells mit den Quecksilberdaten aus dem Umweltteil der Umweltprobenbank scheint daher nicht sinnvoll. Es wurde daher im nächsten Schritt versucht, ein kleineres, aber nichtlineares Modell zu entwickeln, das sich leichter mit den Umweltdaten verknüpfen lässt.

10.2.2 Direkte Modellierung von Eintragspfaden

Da durch den statistischen Standardansatz der linearen Regression kein zufriedenstellendes Modell konstruiert werden konnte, wurde in einem zweiten Ansatz eine andere Strategie gewählt: Anstatt die Einflüsse aller vorhandenen Prädiktoren zu untersuchen, wurden mögliche Eintragspfade von Quecksilber direkt modelliert. Als zwei der wichtigsten Quellen von Quecksilber wurden die Anzahl Amalgamflächen und der Fischkonsum in jedem der erstellten Modelle berücksichtigt. Sie wurden dann durch weitere mögliche Quellen, wie etwa Konsum anderer Lebensmittelgruppen oder Grundbelastung in der Luft, ergänzt. Der Einfluss anderer Größen, die nicht direkt mit Eintragspfaden assoziiert sind konnten dann als weitere Faktoren in das Modell aufgenommen und ihr tatsächlicher Einfluss auf die Quecksilberkonzentration geprüft werden. Diese Faktoren sind zum Beispiel das Alter, der Wohnort oder das Geschlecht des Probanden.

10.2.2.1 Prädiktoren und Zielvariablen

Für die Eintragspfadmodelle wurden gezielt nur solche Einflussgrößen verwendet, die aus fachlicher Sicht sinnvoll erschienen. Dies sind neben der Anzahl Amalgamflächen der Fischkonsum und diverse andere Kombinationen von Lebensmitteln. Da diese Einflussgrößen als Eintragspfade interpretiert wurden, war es möglich, Lebensmittel zu Gruppen zusammenzufassen und gemeinsam zu betrachten. Hierzu wurde für jeden Probanden die aufgenommene Menge eines Lebensmittels mit der durchschnittlichen Menge Quecksilber in diesem Lebensmittel multipliziert. Dies ergibt eine geschätzte Gesamtaufnahmemenge für den Probanden durch das entsprechende Lebensmittel. Diese Werte konnten dann für Gruppen von Lebensmitteln addiert werden, um die Gesamtaufnahme durch diese Gruppe zu ermitteln.

Als weitere Faktoren wurden zudem der Standort der Probenahme, das Geschlecht des Probanden sowie die Kreatininkonzentration berücksichtigt.

Als Zielvariablen wurden sowohl die Quecksilberkonzentration im Urin als auch später die Quecksilberfracht (d.h., Konzentration mal Urinvolumen) verwendet.

Für zeitliche Betrachtungen wurden Intervalle von je vier Jahren zu einem Block zusammengefasst. Diese Gruppierung gewährleistet, dass auch bei der Bildung von weiteren Untergruppen, z.B. nach Standort oder Geschlecht, pro Gruppe noch eine ausreichende Anzahl an Daten zur Verfügung steht.

10.2.2.2 Beschreibung der Modelle

Das Eintragspfadmodell beschreibt die Quecksilberkonzentration eines Probanden als gewichtete Summe der Eintragspfade. Andere Faktoren wirken dann proportional auf diese Summe:

$$\text{Quecksilberkonz.} = (\alpha + \alpha_1 \cdot \text{Quelle1} + \alpha_2 \cdot \text{Quelle2} + \dots) \cdot (\beta_1 \cdot \text{Faktor1}) \cdot (\beta_2 \cdot \text{Faktor2}) \cdot \dots$$

Hierbei beschreibt α einen allgemeinen, unspezifischen Quecksilbereintrag, der nicht mittels der anderen Eintragspfade erklärt werden kann. Dieser Wert ist damit die mittlere Grundbelastung eines Probanden, bei dem keiner der modellierten Eintragspfade einen zusätzlichen Beitrag leistet. Im Grundmodell mit Eintragspfaden über das Zahnamalgam und den Fischkonsum wäre dies die Quecksilberbelastung für eine Person, die kein Zahnamalgam hat und

keinen Fisch isst. Zusätzlich zur unspezifischen Grundbelastung werden Eintragspfade als Quellen modelliert. Jede Quelle wird mit einem entsprechenden Faktor α_i gewichtet; ihr gewichteter Beitrag addiert sich dann zur Grundbelastung. Ist zum Beispiel eine Quelle die Anzahl Amalgamflächen und hat eine Person vier solcher Flächen, so wäre ihre Quecksilberbelastung gegenüber zu einer ansonsten vergleichbaren Person ohne Amalgamflächen um $4 \cdot \alpha_{\text{Amalgam}}$ höher.

Neben den direkten Eintragspfaden, die innerhalb der Klammer als gewichtete Summe modelliert werden, spielen noch andere Einflussfaktoren wie etwa das Geschlecht eine Rolle. Kodiert man den Faktor „Geschlecht“ als „0“ für männliche und als „1“ für weibliche Probanden, so beschreibt der entsprechende Koeffizient $\beta_{\text{Geschlecht}}$ die proportionale Zu- oder Abnahme der Quecksilberkonzentration einer weiblichen Probandin im Vergleich zu einem vergleichbaren männlichen Probanden. Ist dieser Koeffizient z.B. 0.9, so würde eine weibliche Probandin nur 90 % der Quecksilberkonzentration eines vergleichbaren männlichen Probanden aufweisen, vorausgesetzt, andere Modellparameter wie Amalgamflächen, Fischkonsum, Wohnort etc. sind identisch zwischen den beiden Probanden.

Neben dem Geschlecht und dem Wohnort (bzw. der Unterscheidung nach West- und Ostdeutschland) wurde die gemessene Kreatininkonzentration als proportionaler Faktor berücksichtigt. Dieser Faktor dient vor allem der Vergleichbarkeit der Quecksilberkonzentrationen. Es wurde hierfür angenommen, dass Kreatinin- und Quecksilberkonzentration nicht direkt proportional sind, sondern ein nichtlinearer Zusammenhang besteht, der sich durch

$$\text{Quecksilberkonz.} \propto \text{Kreatinin}^\lambda$$

beschreiben lässt. Der Koeffizient λ liegt bei den untersuchten Modellen typischerweise bei etwa 0.5.

Das Basismodell für die Quecksilberkonzentration lautet dann

$$\text{Quecksilberkonz.} = (\alpha + \alpha_{\text{Amalgam}} \text{Amalgamflächen} + \alpha_{\text{Fisch}} \text{Fischkonsum}) \cdot \text{Kreatinin}^\lambda$$

Hier bezeichnet „Amalgamflächen“ die Anzahl Amalgamflächen, „Fischkonsum“ die wöchentliche Aufnahme an Fisch in Gramm und „Kreatinin“ die gemessene Kreatininkonzentration. Dieses Modell hat insgesamt vier Koeffizienten: Die Grundbelastung α , die Gewichtungen α_{Amalgam} , α_{Fisch} für die beiden Eintragspfade und den Koeffizienten λ , der den Zusammenhang von Quecksilber- und Kreatininkonzentrationen beschreibt.

Da die Eintragspfade explizit modelliert werden, können mithilfe des Modells die relativen Anteile der Eintragspfade an der beobachteten Quecksilberkonzentration abgeschätzt werden. Hierfür berechnet man zum Beispiel den relativen Anteil durch den Fischkonsum als

$$\text{Anteil Fischkonsum} = \frac{\alpha_{\text{Fisch}} (\text{mittl. Fischkonsum})}{\alpha + \alpha_{\text{Fisch}} (\text{mittl. Fischkonsum}) + \alpha_{\text{Amalgam}} (\text{mittl. Amalgamfl.})}$$

Zur konkreten Berechnung werden zunächst die Modellkoeffizienten aus den Daten geschätzt. Es werden dann für alle relevanten Einflussgrößen (hier: Fischkonsum und Amalgamflächen) die jeweiligen Mittelwerte über die Probanden berechnet. Der mittlere Eintrag einer Einflussgröße ist dann das Produkt aus diesem Mittelwert und dem geschätzten Koeffizienten.

Im Laufe der Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Quecksilberkonzentration stark von dem ausgeschiedenen Urinvolumen abhängt. Dieser Zusammenhang erschwert die korrekte Interpretation der Modellergebnisse erheblich. Die erhoffte Normalisierung durch die Hinzunahme der Kreatininkonzentration war nicht ausreichend. Das Eintragspfadmodell wurde daher modifiziert, um dem Urinvolumen Rechnung zu tragen: Statt der Quecksilberkonzentration wurde die Quecksilberfracht, ausgedrückt durch das Produkt aus Quecksilberkonzentration und Urinvolumen, als Zielgröße verwendet. Aus Gründen der Kohärenz des Modells wurde zudem die Kreatininkonzentration durch eine Kreatinifracht (wiederum aus-

gedrückt als Produkt aus Konzentration und Urinvolumen) ersetzt. Das Basismodell lautet dann

$$\text{Quecksilberfracht} = (\alpha + \alpha_{\text{Amalgam}} \text{Amalgamflächen} + \alpha_{\text{Fisch}} \text{Fischkonsum}) \cdot \text{Kreatininfracht}^{\lambda}$$

Die Interpretation der Modellkoeffizienten und die Berechnung der Anteile der Einflussgrößen ändern sich hierdurch nur dadurch, dass die Einflussgrößen sich nun auf die Quecksilberfracht und nicht die Quecksilberkonzentration beziehen.

Allgemein muss man festhalten, dass die Eintragspfadmodelle zwar leichter interpretierbar, aber technisch auch deutlich anspruchsvoller sind als die linearen Regressionsmodelle. So erfordert das Schätzen der Koeffizienten eines Pfadmodells die Vorgabe eines guten Startwertes für jeden Koeffizienten. Zudem scheinen die Schätzungen zum Teil empfindlich auf die Daten zu reagieren, so dass z.B. Koeffizienten für eine Menge an einzelnen Lebensmitteln nicht stabil geschätzt werden konnten. Diese Modelle sind daher nur bedingt geeignet, sehr feine Unterteilungen nach Lebensmitteln oder einzelnen Umweltfaktoren abzubilden. Im Gegensatz zum linearen Regressionsansatz muss daher von vorneherein eine sinnvolle Auswahl an relevanten Einflussgrößen definiert werden, um eine stabile Schätzung des Modells zu gewährleisten.

10.2.2.3 Zusammenfassung

Für die Analyse von Quecksilberfrachten wurde ein neues Modell bzw. Analysenverfahren entwickelt: fluxAM – Stoffstromanalyse in der Population auf der Basis individueller Monitoringdaten (Flux analysis in the population based on individual monitoring data).

Bei diesem Analysenansatz wird berücksichtigt, dass sich die Stoffströme aus verschiedenen Quellen zu einer Gesamtfracht aufaddieren. Weiterhin wird basierend auf der Basis der Gesamtheit der Individuen der Stoffstrom in der Population untersucht. Zur Berechnung der Stoffströme werden individuelle Monitoringdaten herangezogen. Diese beinhalten zum einen konzentrationsbezogene Messwerte und zum anderen individuelle Kofaktoren.

Mit Hilfe dieses Analysenansatzes kann eine Quantifizierung der Stoffströme erfolgen bzw. kann der Beitrag verschiedener Quellen von in der Population beobachteten Konzentrationen abgeschätzt werden.

fluxAM ist ein statistisch valides Berechnungsverfahren mit dem u.a. Konfidenzgrenzen berechnet werden können und statistische Hypothesentests für Stoffströme möglich sind.

10.3 Ergebnisse für Humandaten (Eintragsmodell)

10.3.1 Quecksilber im Urin

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse für die frachtbezogene Modellierung der Quecksilberbelastung im Urin vorgestellt. Da das Ziel der Analysen die Identifizierung der wichtigsten Expositionsquellen und -bedingungen sowie die Abschätzung deren Bedeutung und Stärke war, werden nachfolgend die Ergebnisse der Modellselektion dargestellt.

Im ersten Schritt wurde anhand der beiden größten zu erwartenden Belastungsquellen, dem Eintrag durch Zahnamalgam und dem Verzehr von Fisch, die Ergebnisse für die Zielvariablen Quecksilberkonzentration und Quecksilberfracht (volumenbezogene Quecksilbermenge) verglichen. Folgende Zusammenhänge zwischen Zielvariable und Prädiktoren wurden unterstellt:

$$\text{Quecksilberkonzentration} = \alpha + \alpha_{\text{Amalgam}} \cdot \text{Amalgam} + \alpha_{\text{Fisch}} \cdot \text{Fisch}$$

$$\text{Quecksilberfracht} = (\alpha + \alpha_{\text{Amalgam}} \cdot \text{Amalgam} + \alpha_{\text{Fisch}} \cdot \text{Fisch}) \cdot \text{Kreat. fracht}^{\lambda}$$

mit

$$\text{Quecksilberfracht} = \text{Quecksilberkonzentration} \cdot \text{Urinvolumen}$$

λ = Korrekturfaktor für die Kreatininfracht

α , α_{Amalgam} , α_{Fisch} = Koeffizienten

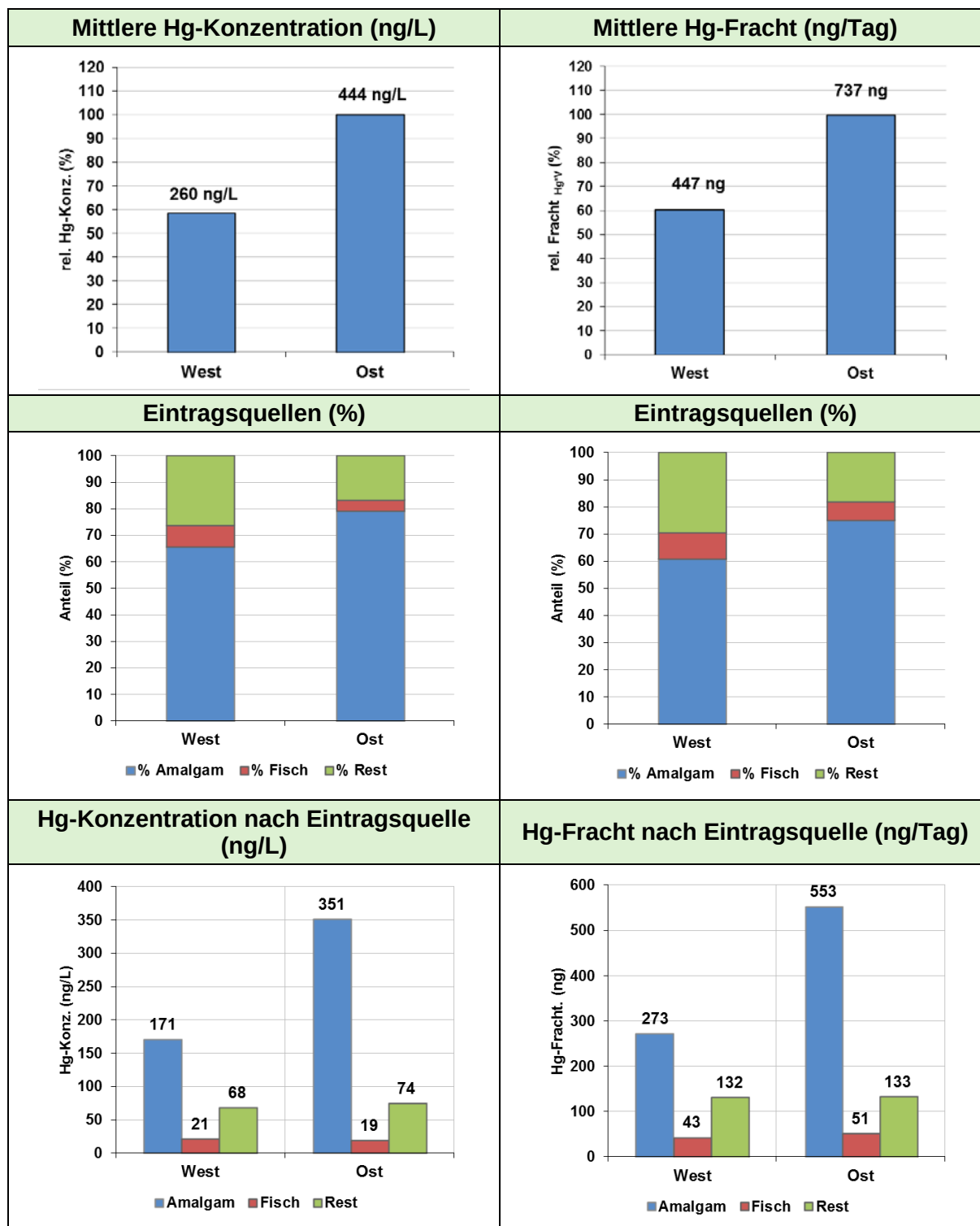
Amalgam = Anzahl Amalgamflächen

Fisch = Fischkonsum je Tag in Gramm

Zunächst wurde auf die Einführung einer zeitlichen Komponente verzichtet. Ferner wurden separate Modelle für ostdeutsche und westdeutsche Probanden ermittelt. Die Einteilung erfolgte dabei anhand des Geburtsortes. Um den Quecksilbergehalt eines durchschnittlichen Probanden vorherzusagen wurden die mittlere Anzahl an Amalgamflächen und der mittlere Fischkonsum mittels der vorhandenen Daten berechnet. Für einen Studenten, der in Westdeutschland geboren ist, ergeben sich somit im Mittel 3,9 Amalgamflächen und ein täglicher Fischkonsum von 15,3 g. Ein Student aus Ostdeutschland hat hingegen 6,3 Amalgamflächen und isst 17,1 g Fisch pro Tag.

Die resultierenden Vorhersagen für die Quecksilberkonzentration bzw. –fracht sind in Abbildung 93 zu sehen. Zusätzlich wurde der prozentuale Anteil der einzelnen Einflussgrößen an der Gesamtkonzentration – bzw. –fracht berechnet sowie die absoluten Gehalte. Der Anteil, der nicht durch die Faktoren Amalgam und Fisch erklärt werden kann, spiegelt die Belastung aus anderen Quellen wieder, die durch das Modell nicht erfasst werden, und ist in den Abbildungen mit „Rest“ bezeichnet.

Für beide Modelle ist ersichtlich, dass für Probanden, die in Ostdeutschland geboren sind, die Quecksilberbelastung deutlich größer ausfällt, als für westdeutsche Personen. Betrachtet man den Anteil des Zahnamalgams und des Fischkonsums an der gesamten Quecksilberkonzentration bzw. –fracht erklärt sich dieser Unterschied durch den größeren Beitrag von Amalgam bei ostdeutschen Probanden.

Abbildung 93: Geschätzte mittlere Quecksilberkonzentration – bzw. Fracht sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtfracht für die Modellvarianten (1) und (2).

Ein Vergleich beider Modelle erfolgte anhand der Residualstandardabweichung (RSD, Tabelle 28). Diese spiegelt die Abweichung der gemessenen Werte und der vom Modell geschätzten Werte wider und fällt umso kleiner aus je besser die Modellanpassung ist.

Für beide Kohorten (West/Ost) ist für das frachtbezogene Modell die RSD deutlich niedriger als für das konzentrationsbasierte Modell. Für die weitere Verfeinerung der Modellierung bietet sich somit das frachtbezogene Modell an. Weiterhin ist anzumerken, dass ein Vergleich der

RSD des frachtbezogenen Modells mit der RSD des multiplen linearen Regressionsmodells (RSD 0.74, Kapitel 10.2.1.2) zum selben Ergebnis führt, jedoch wurden im linearen Regressionsmodell 60 Faktoren und Wechselwirkungen berücksichtigt. Mit dem alternativen Frachtmodell kann mit einer deutlich geringen Anzahl an Einflussgrößen eine bessere Modellanpassung erreicht werden.

Tabelle 28: Residualstandardabweichung für die Modelle (1) und (2).

Analysenansatz	RSD für Westdeutsche	RSD für Ostdeutsche
1 (Hg-Konzentration)	0.82	0.82
2 (Hg-Tagesfracht)	0.72	0.71

10.3.1.1 Erweiterung des frachtbezogenen Modells

Die Verfeinerung des frachtbezogenen Modells erfolgte in einem iterativen Prozess, indem sukzessive überprüft wurde, welche Faktoren sich als Prädiktoren eignen, d. h. zu einer verbesserten Modellanpassung beitragen. Je nachdem welche Wirkung die Faktoren im frachtbezogenen Modell haben, können zwei Kategorien unterteilt werden:

1. Faktoren, die Expositionsquellen oder -bedingungen für Quecksilber widerspiegeln, wie z. B. verzehrte Nahrungsmittel und Getränke.
2. Individuelle Faktoren wie die Kreatininfracht, das Geschlecht oder das Lebensalter, die als eine Art Korrekturfaktoren auf die Quecksilberfracht wirken. So wird z. B. in der Literatur beschrieben, dass der Quecksilbergehalt bei Frauen im Urin und Blut tendenziell höher ist als bei Männern. Hinsichtlich des Alters wiederum wird in der Literatur berichtet, dass mit zunehmendem Alter der Quecksilbergehalt im Urin abnimmt, im Blut hingegen zunimmt. Jedoch gibt es auch Studien, die keinen Einfluss des Lebensalters ergeben.

Um zeitliche Effekte zu berücksichtigen wurden die vorhandenen Zeitreihen in Intervalle von 4 Jahren aufgeteilt und separate Modellparameter berechnet. Zusätzlich wurden räumliche Effekte einbezogen indem ein Faktor für den Studienort eingeführt wurde.

Verfeinerungen in Bezug auf individuelle Faktoren

Im ersten Schritt wurde überprüft, ob für die verschiedenen Kohorten gleichgerichtete Effekte hinsichtlich des Geschlechts und des Alters der Probanden vorliegen. Hierzu wurde folgender Zusammenhang zwischen Zielvariable und Prädiktoren unterstellt:

Quecksilberfracht

$$= (\alpha + \alpha_{\text{Amalgam}} \cdot \text{Amalgam} + \alpha_{\text{Fisch}} \cdot \text{Fisch}) \cdot \text{Kreatininfracht}^{\lambda} \cdot \beta_{\text{Geschlecht}} \cdot (\beta_{\text{Alter}} \cdot \text{Alter}) \cdot \beta_{\text{Standort}}$$

Die Analyse der Koeffizienten für die Faktoren Geschlecht und Alter ergab, dass sowohl für das Geschlecht als auch für das Alter heterogene Effekte vorliegen. Hinsichtlich des Geschlechts konnte z. B. beobachtet werden, dass für einige Kohorten die Quecksilberfracht für Männer höher war als für Frauen, bei anderen Kohorten hingegen war es umgekehrt. Ähnliche Effekte wurden für das Alter gesehen. Hinsichtlich der Altersstruktur der Gesamtpopulation ist ferner anzumerken, dass insbesondere im Intervall 1995 – 1998 z. T. heterogene Daten vorliegen, d. h. dass Informationen von sehr jungen (< 18 Jahre) als auch von älteren (> 30 Jahre) Probanden vorhanden sind (siehe auch Abbildung 83, Kapitel 10.1.2).

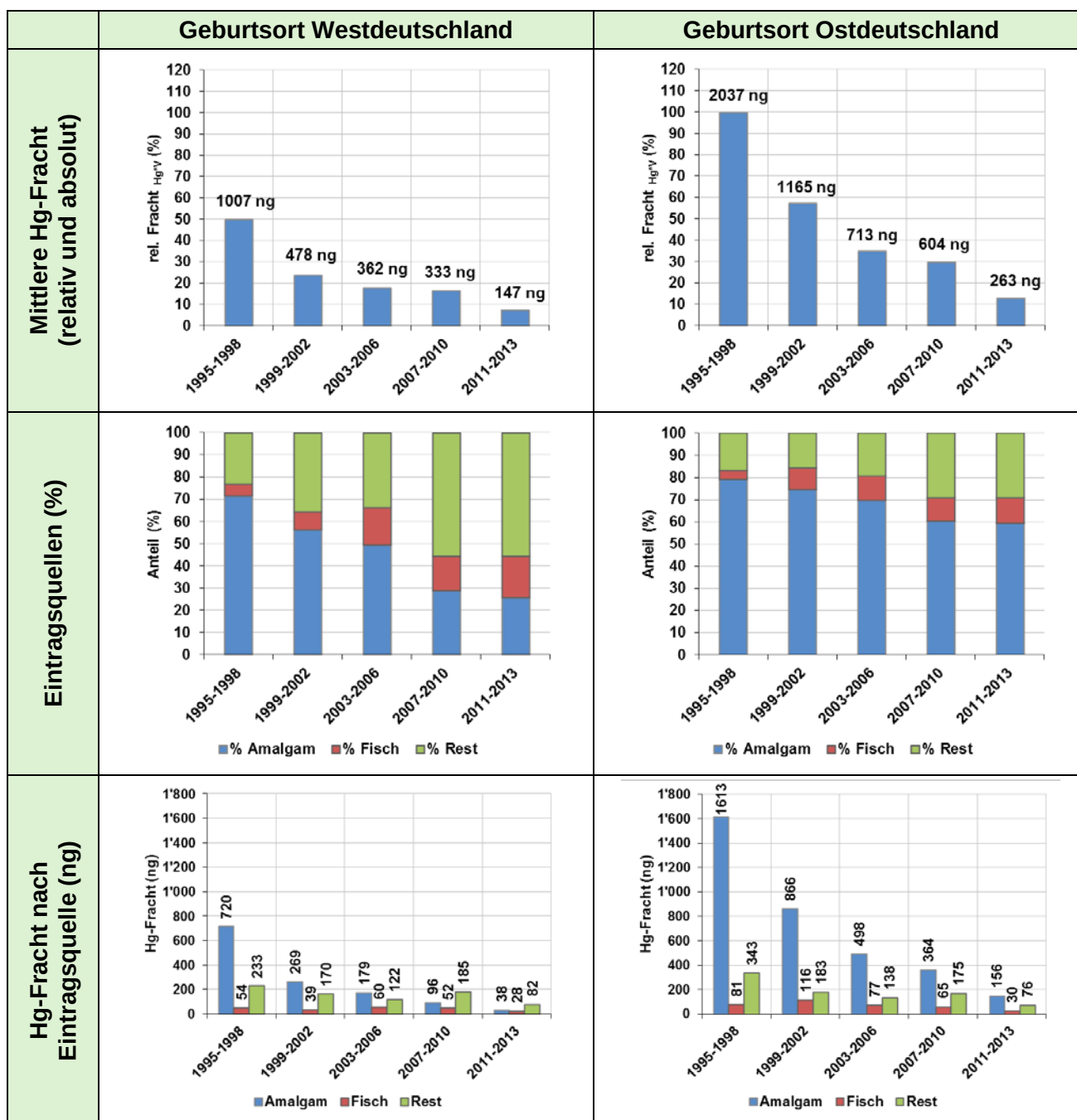
In Bezug auf die zeitliche Einteilung in 4-Jahresintervalle kann ferner der kontinuierliche Rückgang der Gesamtquecksilberfracht von 1995 bis 2013 beschrieben werden (Abbildung 94). Die dargestellten Werte beziehen sich je Intervall auf einen durchschnittlichen Probanden.

Die entsprechende Anzahl an Amalgamflächen, der tägliche Fischverzehr, das Urinvolumen und die Kreatininkonzentration sind für die verschiedenen Kohorten in Tabelle 29 zusammengefasst.

Tabelle 29: Werte des mittleren bzw. durchschnittlichen Probanden sowie die Kohortenspezifische RSD.

Kohorte	Zeitraum	Amalgamflächen	Fisch (g/Tag)	Urinvolumen [L]	Kreatinin (mg/L)	RSD
West-deutschland	1995 - 1998	8.5	17.24	1.544	1114.03	0.6322
	1999 - 2002	4.5	14.31	1.739	1028.64	0.7813
	2003 - 2006	2.8	14.41	1.862	937.65	0.6575
	2007 - 2010	1.3	15.51	1.937	840.80	0.5754
	2011 - 2013	0.7	14.59	1.997	757.50	0.7129
Ost-deutschland	1995 - 1998	11.6	15.76	1.304	1307.36	0.6164
	1999 - 2002	8.4	14.65	1.618	1110.80	0.7034
	2003 - 2006	5.7	19.35	1.755	932.16	0.6804
	2007 - 2010	3.8	18.46	1.893	879.97	0.6230
	2011 - 2013	2.3	16.81	1.937	772.14	0.7180

In Hinblick auf die vorhergesagte Quecksilberfracht ist besonders auffällig, dass im Zeitraum 1995 – 1998 für Probanden, die im Osten geboren sind, der Wert deutlich höher ausfällt. Im Vergleich mit Probanden aus Westdeutschland ist jedoch auch für die anderen Intervalle eine deutlich höhere Fracht zu verzeichnen. Betrachtet man den Anteil von Amalgam an der Gesamtfracht wird deutlich, dass der Unterschied darauf beruht.

Abbildung 94: Geschätzte mittlere Quecksilberfracht sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtfracht für die Modellvarianten (3).

Da die Ursachen für die unterschiedlichen Effekte hinsichtlich des Geschlechts und des Alters nicht bekannt sind, wurde nach Absprache mit dem Auftraggeber das Gesamtkollektiv in Bezug auf das Alter eingeschränkt. In die nachfolgenden Analysen wurden nur noch Probanden mit einem Alter zwischen 20 und 29 Jahre einbezogen. Um mögliche geschlechtsspezifische Unterschiede der Quecksilberfracht zu erkennen, wurden die Kohorten weiterhin nach Geschlecht getrennt. Außerdem wurden die Probanden nachfolgend nach Studienort und nicht nach Geburtsort eingeteilt.

Für das eingeschränkte Probandenkollektiv und die genannte Codierung bzw. Aufteilung der Kohorten wurde nachfolgender Zusammenhang unterstellt:

$$\text{Quecksilberfracht} = (\alpha + \alpha_{\text{Amalgam}} \cdot \text{Amalgam} + \alpha_{\text{Fisch}} \cdot \text{Fisch}) \cdot \text{Kreatinin}^{\lambda} \cdot \beta_{\text{Standort}}$$

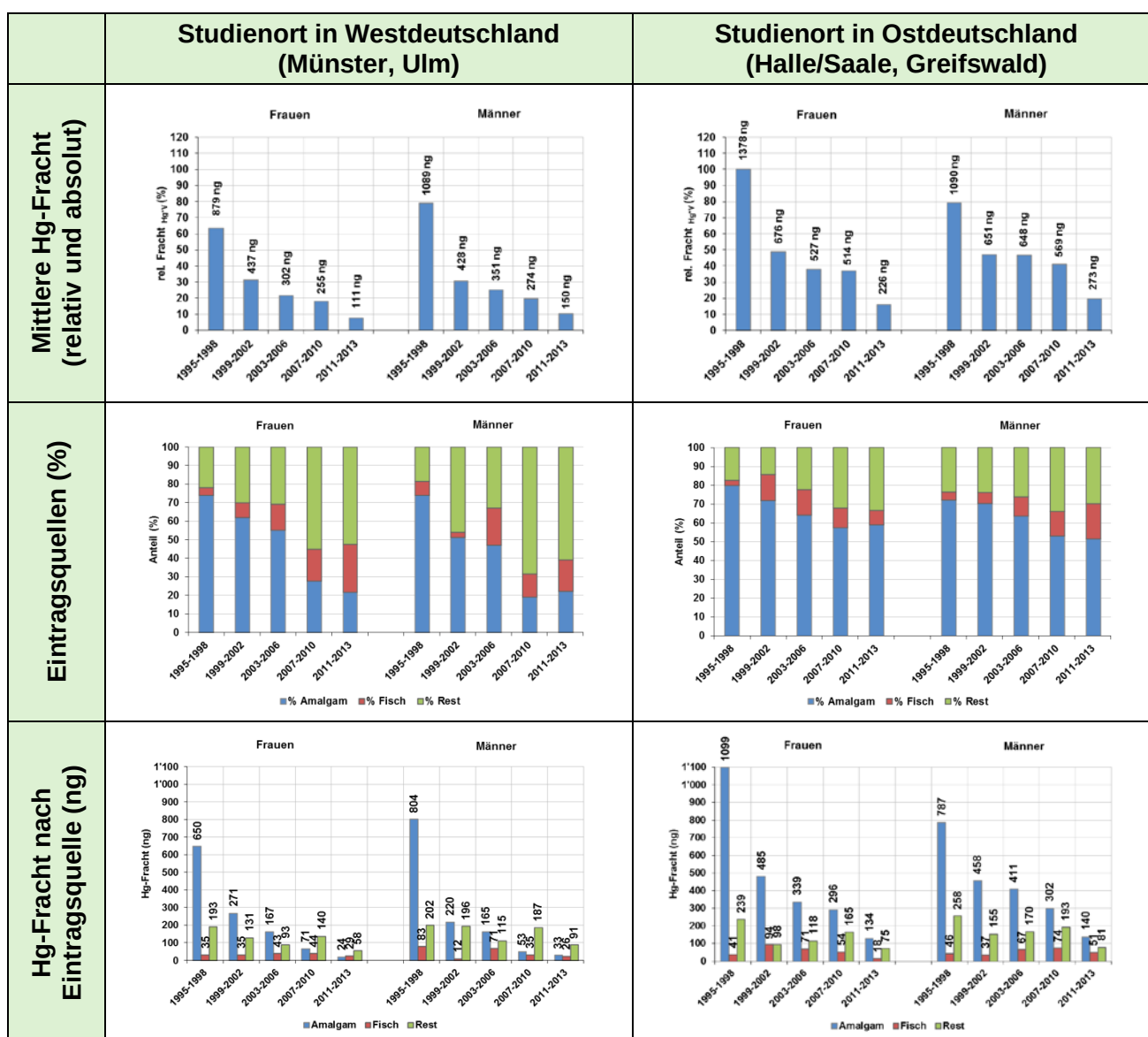
Die Ergebnisse für die einzelnen Kohorten sind in Abbildung 95 zusammengefasst. Die Darstellung basiert wie zuvor auf den Merkmalen eines mittleren Probanden. Die entsprechenden Informationen hierzu sind Tabelle 30 zu entnehmen.

Tabelle 30: Werte des mittleren bzw. durchschnittlichen Probanden sowie die Kohortenspezifische RSD.

Kohorte	Zeitraum	Amalgam-flächen	Fisch (g/Tag)	Urin-volumen [L]	Kreatinin (mg/L)	RSD
Ost, Männer	1995 - 1998	9.4	17.60	1.460	1404.151	0.6073
	1999 - 2002	6.2	14.57	1.645	1387.502	0.6797
	2003 - 2006	5.8	21.22	1.806	1105.082	0.6751
	2007 - 2010	3.9	20.37	1.926	1082.480	0.6252
	2011 - 2013	2.1	17.92	1.942	959.679	0.6459
Ost, Frauen	1995 - 1998	10.6	14.85	1.413	1056.073	0.6315
	1999 - 2002	6.6	13.57	1.750	866.994	0.7224
	2003 - 2006	3.9	16.39	1.808	786.682	0.6794
	2007 - 2010	2.8	16.79	1.941	729.562	0.6104
	2011 - 2013	1.9	15.59	1.963	639.584	0.7445
West, Männer	1995 - 1998	9.7	20.29	1.567	1274.559	0.5764
	1999 - 2002	5.0	16.09	1.683	1289.887	0.8219
	2003 - 2006	2.8	16.59	1.801	1199.027	0.6429
	2007 - 2010	1.1	17.22	1.940	1018.228	0.5478
	2011 - 2013	0.5	15.96	2.079	848.002	0.7378
West, Frauen	1995 - 1998	8.2	14.60	1.535	963.424	0.6388
	1999 - 2002	4.2	12.57	1.714	847.006	0.7826
	2003 - 2006	2.7	11.69	1.874	769.453	0.6777
	2007 - 2010	0.9	13.09	1.885	705.051	0.5515
	2011 - 2013	0.4	12.54	1.929	642.055	0.7129

In Abbildung 95 ist zu abzulesen, dass die Unterschiede hinsichtlich der Quecksilberfracht und der Anteile der jeweiligen Faktoren zwischen Männern und Frauen unterschiedlich ausfallen – sowohl für Probanden die in West- als auch im Ostdeutschland leben. So sind die Werte für Frauen in Ostdeutschland für die ersten zwei Zeitintervalle größer als die Werte für die Männer. In den Folgejahren ist der gegenteilige Trend zu sehen. Bei den Probanden aus Westdeutschland ist der Unterschied nicht so stark ausgeprägt. Lediglich für den Zeitraum 1999 – 2002 ist die Fracht bei Frauen etwas größer als bei Männern.

In Übereinstimmung mit dem vorherigen Modell ist außerdem zu sehen, dass der Anteil von Amalgam an der Gesamtfracht für Probanden aus Ostdeutschland wesentlich höher ist – unabhängig davon, ob die Person männlich oder weiblich ist.

Abbildung 95: Geschätzte mittlere Quecksilberfracht sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtfracht für die Modellvarianten (4).*Verfeinerungen in Bezug auf Expositionsquellen*

Um zu überprüfen, ob weitere Belastungsquellen einen signifikanten Anteil an der Gesamtquecksilberfracht haben wurde der Getränkekonsum der Probanden in die Modellierung einbezogen. Für folgende Getränke wurde die getrunkene Menge im Modell berücksichtigt: (1) die Summe aus Kaffee und Tee, (2) Obst- und Gemüsesäfte und (3) Cola und Limonade. Dabei wurden die Getränke sowohl einzeln als auch zusammen im Modell berücksichtigt. Jedoch konnte für keine der Kombinationen ein signifikanter Anteil an der Gesamtquecksilberfracht gezeigt werden.

Mögliche Ursache hierfür könnten z. B. die starken Schwankungen des Urin- und Getränkevolumens in Hinblick auf die einzelnen Probanden sein. So gibt es einzelne Personen, bei denen das Urinvolumen nur ein Bruchteil des Getränkevolumens beträgt und umgekehrt. Auch die Spanne des Getränkevolumens fällt entsprechend groß aus. So beträgt das 98% Intervall 72 ml bis 3005 ml. Beim Urinvolumen ist diese Beobachtung ähnlich. Hier liegt das 98% Intervall bei 520 ml bis 3005 ml (Abbildung 84, Kapitel 10.1).

Da sich bei der mengenbezogenen Berücksichtigung der Getränkedaten gezeigt hat, dass kein signifikanter Anteil an der Gesamtfracht nachzuweisen war wurde in einem weiteren Ansatz der theoretische Quecksilbereintrag der Nahrungsmittel berücksichtigt.

Hierzu wurde angenommen, dass die Nahrungsmittel und Getränke mit einer bestimmten Quecksilberkonzentration belastet sind. Die mittlere Belastung der Nahrungsmittel und Getränke wurde dem EFSA (2012) Bericht entnommen und ist in Tabelle 31 zusammengefasst. Anhand der verzehrten Menge und der mittleren Quecksilberbelastung der Lebensmittelgruppen wurde die entsprechende Tagesfracht berechnet.

Tabelle 31: Mittlere Belastung verschiedener Nahrungsmittel und Getränke mit Quecksilber (EFSA 2012).

Nahrungsmittel	Mittlere Hg-Belastung nach EFSA 2012
Kaffee	2,0 ng/mL
Tee	6,6 ng/mL
Softdrinks	0,8 ng/mL
Nichtalkoholische Getränke	3,7 ng/mL
Fisch und Meeresfrüchte	133,0 ng/g
Fleisch und Fleischzeugnisse	2,7 ng/g
Getreide- und getreidebasierte Produkte	2,0 ng/g

Anschließend wurden die berechneten Frachten wie folgt im Modell berücksichtigt:

- Variante 5: Fisch (ng/Tag)
- Variante 6: Fisch (ng/Tag), Getränke (ng/Tag)
- Variante 7: Summe aus Fisch (ng/Tag) und Getränken (ng/Tag)
- Variante 8: Summe aus Fisch, Getränken, Getreideprodukten und Fleischprodukten (alles ng/Tag)
- Variante 9: Summe aus Fisch, Getreideprodukten und Fleischprodukten (alles ng/Tag)

Um zu überprüfen, ob sich die Modellanpassung verbessert wurde zum einen die Residualstandardabweichung betrachtet und zum anderen die geschätzten Regressionskoeffizienten (α 's) bzw. der Anteil an der Gesamtfracht (Tabelle 32). Für Variante 6, bei der die Faktoren Fisch und Getränke separat ins Modell eingebracht wurden ist zwar im Vergleich zu Variante 5 eine geringe Verbesserung der RSD zu sehen (Abnahme) aber die Koeffizienten (α 's) schwanken um den Wert 0, so dass kein signifikanter Anteil an der Gesamtfracht vorliegt.

Wird nun die RSD von Variante 5 und 7 verglichen, so ist für alle Kohorten eine leichte Zunahme der RSD für (3) zu sehen. Die Summe aus der Quecksilberfracht von Fisch und Getränken führt somit nicht zu einer Verbesserung. Im nächsten Schritt wurde die Summe aus den Tagesfrachten von Fisch, Getränken, Getreideprodukten und Fleischprodukten ins Modell aufgenommen (Variante 8). Im Vergleich zu Variante 5 und 7 fällt auch hier die RSD in den meisten Fällen größer aus. Zuletzt betrachtet wurde die Summe aus Fisch, Getreideprodukten und Fleischprodukten (Variante 9). Im Vergleich zu Variante 8 führt das Weglassen der Getränkeinformationen zu einer Verringerung der RSD. Im Vergleich zu Variante 5 ist die RSD sogar in drei Fällen niedriger. In Bezug auf den prozentualen Anteil an der Gesamtfracht kann mit Variante 9 ein größerer Anteil durch Lebensmittel erklärt werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die vorliegenden Informationen der Getränkedaten zu keiner Verbesserung der Modellanpassung führen und kein signifikanter Anteil an der Gesamtfracht nachgewiesen werden konnte. Aufgrund der vergleichsweise hohen mittleren Quecksilberbelastung von Tee wurden die Modellvarianten 6 – 8 mit Tee als alleinigem Getränk berechnet. Die erzielten Ergebnisse decken sich mit denen für die Summe aller betrachteten Getränke.

Durch die summarische Einbeziehung der Tagesfracht in Bezug auf den Konsum von Fisch, Getreide- und Fleischprodukten konnte der erklärte Anteil der Gesamtfracht gesteigert werden. Zur besseren Verdeutlichung der Ergebnisse sind für Modellvariante 5 und 9 die Frachten für die unterschiedlichen Kohorten sowie die relativen Anteile der Faktoren in Abbildung 96 und Abbildung 97 dargestellt. Zur Berechnung wurden wieder die Verzehr- bzw. Lebensgewohnheiten eines mittleren Probanden herangezogen (siehe auch Tabelle 30). Die mittleren Tagesfrachten, die sich aus dem Verzehr von Fisch (Modell 5) bzw. Fisch, Getreide- und Fleischprodukten (Modell 9) ergeben sind in Tabelle 34 zusammengestellt.

In Bezug auf die mittleren Frachten und relativen Anteil der Faktoren ist in den Abbildung 96 und Abbildung 97 zu erkennen, dass für Modellvariante 9 die Quecksilberfracht in Bezug auf den Nahrungsmittelanteil etwas größer ausfällt als bei Modell 5. Die detaillierten prozentualen Anteile sind in Tabelle 33 aufgeführt.

Abschließend soll noch erwähnt werden, dass bei den zuletzt diskutierten Modellen unterstellt wurde, dass Methylquecksilber und anorganisches Quecksilber in den Nahrungsmitteln und Getränken im gleichen Verhältnis vorliegt. Da jedoch für Fisch bekannt ist, dass ca. 80% als Methylquecksilber und 20% als anorganisches Quecksilber vorliegen und bei anderen Lebensmitteln Quecksilber vorwiegend in der anorganischen Form vorliegt, erscheint eine getrennte Betrachtung perspektivisch sinnvoll.

Tabelle 32: Residualstandardabweichung für fünf verschiedene Frachtmodelle, bei denen als Faktoren frachtbezogene Lebensmitteldaten verwendet werden.

Kohorte	Zeitraum	Variante 5	Variante 6	Variante 7	Variante 8	Variante 9
		RSD	RSD	RSD	RSD	RSD
Ost, Männer	1995 - 1998	0.6073	0.6062	0.6109	0.6108	0.6071
	1999 - 2002	0.6797	0.6806	0.6856	0.6857	0.6807
	2003 - 2006	0.6751	0.6759	0.6855	0.6856	0.6756
	2007 - 2010	0.6252	0.6249	0.6289	0.6290	0.6255
	2011 - 2013	0.6459	0.6469	0.6683	0.6684	0.6466
Ost, Frauen	1995 - 1998	0.6315	0.6239	0.6340	0.6340	0.6316
	1999 - 2002	0.7224	0.7231	0.7455	0.7436	0.7190
	2003 - 2006	0.6794	0.6798	0.6999	0.6996	0.6794
	2007 - 2010	0.6104	0.6103	0.6161	0.6163	0.6108
	2011 - 2013	0.7445	0.7377	0.7369	0.7372	0.7445
West, Männer	1995 - 1998	0.5764	0.5772	0.5819	0.5825	0.5779
	1999 - 2002	0.8219	0.8231	0.8225	0.8230	0.8230
	2003 - 2006	0.6429	0.6425	0.6705	0.6724	0.6496
	2007 - 2010	0.5478	0.5482	0.5516	0.5516	0.5476
	2011 - 2013	0.7378	0.7332	0.7338	0.7335	0.7375

West, Frauen	1995 - 1998	0.6388	0.6391	0.6428	0.6430	0.6395
	1999 - 2002	0.7826	0.7836	0.7928	0.7936	0.7877
	2003 - 2006	0.6777	0.6777	0.7029	0.7030	0.6806
	2007 - 2010	0.5515	0.5513	0.5659	0.5661	0.5528
	2011 - 2013	0.7129	0.7001	0.7126	0.7154	0.7194
Mittelwert		0.6656	0.6643	0.6744	0.6747	0.6668

Abbildung 96: Geschätzte mittlere Quecksilberfracht sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtfracht für die Modellvarianten (5).

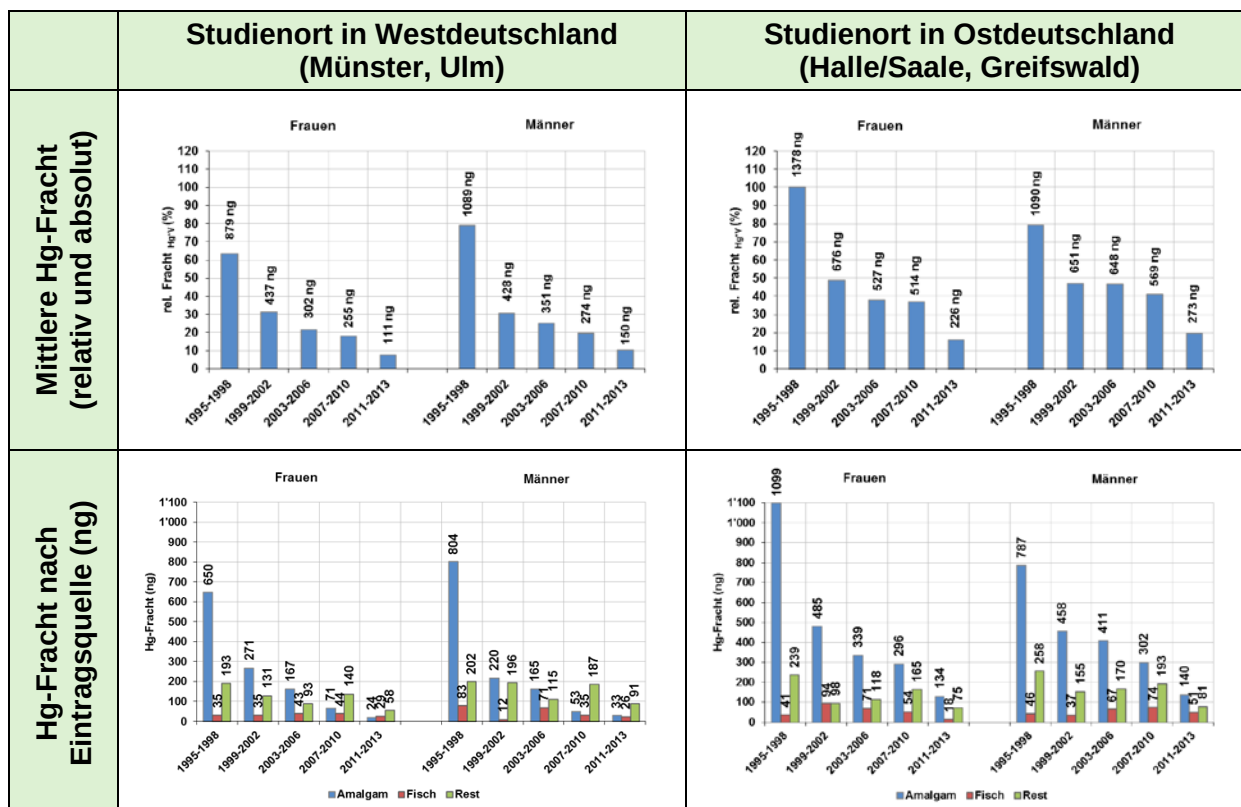
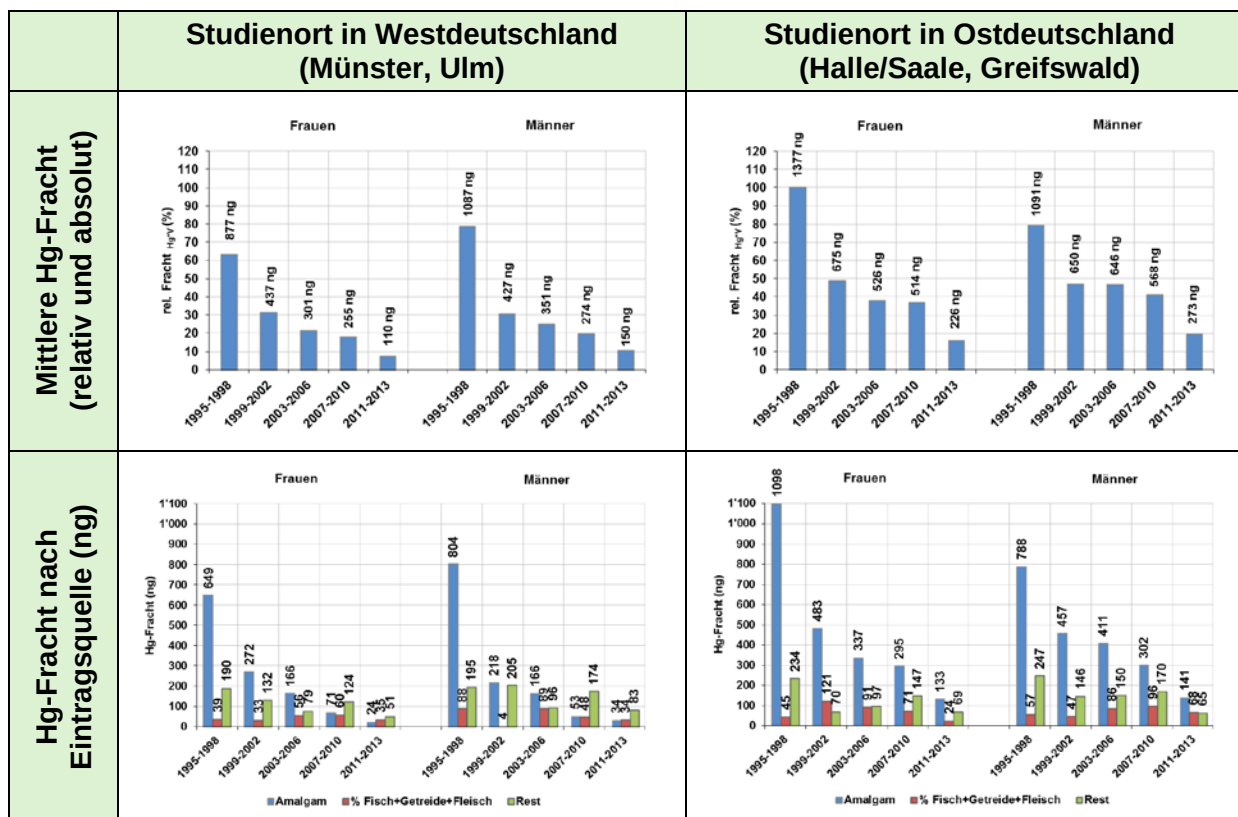


Abbildung 97: Geschätzte mittlere Quecksilberfracht sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtfracht für die Modellvarianten (9).**Tabelle 33: Relative Anteile an der Gesamtfracht für die Modelle 5 und 9.**

Kohorte	Zeitraum	% Amalgam	Variante 5		Variante 9	
			% Fisch	% Rest	% Fisch + Getreide+ Fleisch	% Rest
Ost, Männer	1995 - 1998	72	4	24	5	23
	1999 - 2002	70	6	24	7	22
	2003 - 2006	64	10	26	13	23
	2007 - 2010	53	13	34	17	30
	2011 - 2013	51	19	30	25	24
Ost, Frauen	1995 - 1998	80	3	17	3	17
	1999 - 2002	72	14	14	18	10
	2003 - 2006	64	13	22	17	18
	2007 - 2010	57	10	32	14	29
	2011 - 2013	59	8	33	11	30
West, Männer	1995 - 1998	74	8	19	8	18
	1999 - 2002	51	3	46	1	48
	2003 - 2006	47	20	33	25	27
	2007 - 2010	19	13	68	17	63
	2011 - 2013	22	17	61	23	55

Kohorte	Zeitraum	% Amalgam	Variante 5		Variante 9	
			% Fisch	% Rest	% Fisch + Getreide+ Fleisch	% Rest
West, Frauen	1995 - 1998	74	4	22	4	22
	1999 - 2002	62	8	30	8	30
	2003 - 2006	55	14	31	19	26
	2007 - 2010	28	17	55	23	49
	2011 - 2013	22	26	52	32	46

Tabelle 34: Mittlere Aufnahme für die Modellvarianten 5 und 9 (Produkt der verzehrten Menge und der mittleren Hg-Belastung (EFSA 2012)).

Kohorte	Zeitraum	Modell 5, Fracht für Fisch (ng/Tag)	Modell 9, Fracht für Fisch, Getreide- und Fleischprodukte (ng/Tag)
Ost, Männer	1995 - 1998	2340.99	2902.32
	1999 - 2002	1937.75	2827.03
	2003 - 2006	2821.88	3896.72
	2007 - 2010	2708.56	3627.27
	2011 - 2013	2383.13	3286.97
Ost, Frauen	1995 - 1998	1975.07	2377.90
	1999 - 2002	1805.04	2479.32
	2003 - 2006	2179.50	2921.97
	2007 - 2010	2233.68	3083.80
	2011 - 2013	2073.06	2891.75
West, Männer	1995 - 1998	2698.17	3208.92
	1999 - 2002	2139.73	3011.97
	2003 - 2006	2206.70	3245.62
	2007 - 2010	2289.65	3197.66
	2011 - 2013	2122.46	2964.92
West, Frauen	1995 - 1998	1942.29	2336.11
	1999 - 2002	1671.48	2296.59
	2003 - 2006	1554.11	2273.55
	2007 - 2010	1741.16	2539.80
	2011 - 2013	1667.38	2432.76

Verfeinerungen in Bezug auf Expositionsquellen – Verknüpfung von Umweltdaten mit Humanmandaten

Eine weitere Quelle der humanen Quecksilberbelastung ist die Aufnahme über die Luft. Um die Veränderung der Luftkonzentration abzuschätzen und die Aufnahme von Quecksilber über die Luft zu modellieren wurden Daten aus der Umweltprobenbank herangezogen. Als Indikator für die Luftbelastung wurden die Baumproben (einjährige Triebe der Fichte und Kiefer sowie Blätter der Buche und Pyramidenpappel) verwendet.

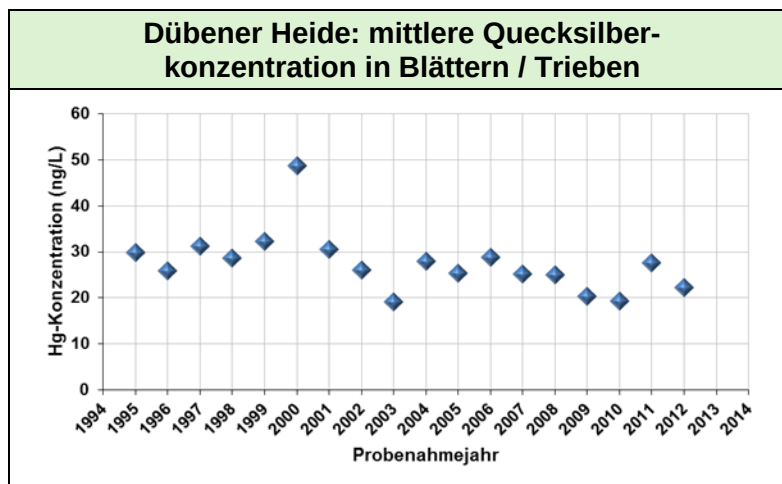
Im ersten Schritt wurde untersucht, ob sich die Luftbelastung anhand eines regionalen Ansatz in die Modellierung einbeziehen lässt. Zu diesem Zweck wurde geprüft für welche Studienorte es Probenahmeflächen der Baumproben in unmittelbarer Nähe gibt. Dies war lediglich für den Standort Halle/Saale und die Dübener Heide zutreffend.

Die Quecksilbergehalte der Baumproben wurden in die Modellierung einbezogen indem die Jahresmittelwerte über alle Baumproben (Kiefer, Pyramidenpappel) berechnet wurden (Abbildung 98). Diese Werte wurden anschließend als Faktor Luftbelastung bzw. Luft wie folgt in das Modell aufgenommen:

$$(10) \text{ Quecksilberfracht} = (\alpha + \alpha_{\text{Amalgam}} \cdot \text{Amalgam} + \alpha_{\text{FFG}} \cdot \text{FFG} + \alpha_{\text{Luft}} \cdot \text{Luft}) \cdot \text{Kreatinin}^{\lambda} \cdot \beta_{\text{Standort}}$$

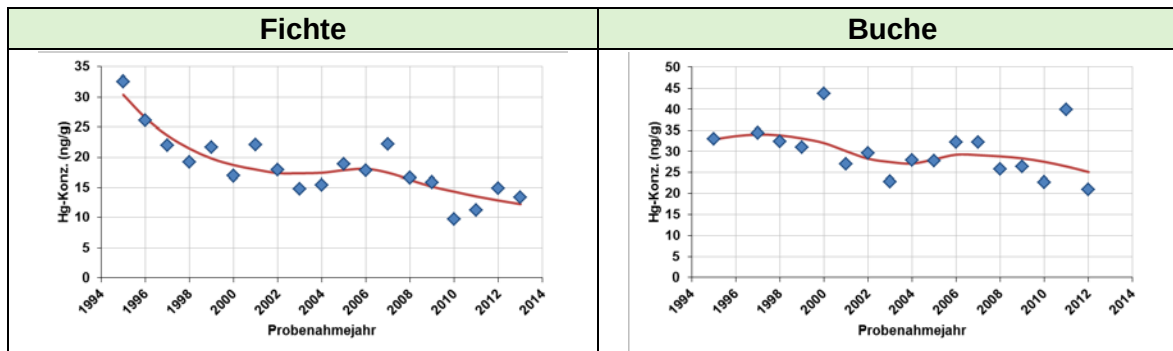
Die Auswertung der Koeffizienten bzw. der Anteile an der Gesamtquecksilberfracht ergaben jedoch keinen signifikanten Effekt, d.h. durch die Hinzunahme des Faktors Luftbelastung konnte der Anteil der erklärten Varianz der Gesamtfracht nicht gesteigert werden.

Abbildung 98: Mittlere Quecksilberkonzentration der Baumproben der Dübener Heide.



Da der regionale Ansatz zur Modellierung der Luftbelastung für die anderen Studienorte nicht möglich war, da keine Flächen für die Baumproben in unmittelbarer Nähe liegen, wurde im nächsten Schritt ein überregionaler Ansatz verfolgt. Zusätzlich ist noch anzumerken, dass ein regionaler Ansatz zur Bewertung der Luftbelastung voraussetzt, dass für alle Studienorte Luftdaten in Hinblick auf dieselbe Probenart vorhanden sind, da bekannter weise die absoluten Konzentrationen von Quecksilber von Probenart zu Probenart stark schwanken. Da jedoch die verschiedenen Baumarten nicht in jeder Fläche bzw. nicht in jedem Gebiet beprobt werden (Beispiel Dübener Heide, wo nur Informationen zu Kiefer und Pyramidenpappel vorhanden sind, wohingegen in den meisten anderen Flächen Fichte und Buche beprobt werden) wurde der regionale Ansatz nicht weiter verfolgt.

Hinsichtlich des überregionalen Ansatzes zur Berücksichtigung der Luftdaten standen die Probenarten Fichte und Buche zur Wahl. Basierend auf dem Vergleich der flächenübergreifenden Jahresmittelwerte und des zugrundeliegenden Trends (Abbildung 99) wurden die Quecksilbergehalte für die Probenart Fichte als Indikator für die Luftbelastung in das Modell aufgenommen (siehe Modell 10).

Abbildung 99: Mittlere flächenübergreifende Quecksilberkonzentration in einjährigen Trieben der Fichte und in Buchenblättern.

Um zu überprüfen, ob sich die Modellanpassung verbessert, wenn der Faktor Luftbelastung mit einbezogen wird, werden wieder die Residualstandardabweichung und die Koeffizienten bzw. der Anteil an der Gesamtfracht im Vergleich zu Modell 9 verglichen. Die Resultate für die RSD sind in Tabelle 35 gezeigt. Für Variante 10, bei der die Luftdaten ins Modell eingebracht wurden, ist zwar im Vergleich zu Variante 5 eine geringe Verbesserung der RSD zu sehen (Abnahme), aber weil die Koeffizienten (α 's) um den Wert 0 schwanken kann durch die Luftbelastung kein signifikanter Anteil an der Gesamtfracht erklärt werden.

Tabelle 35: Residualstandardabweichung für die Modelle 9 und 10.

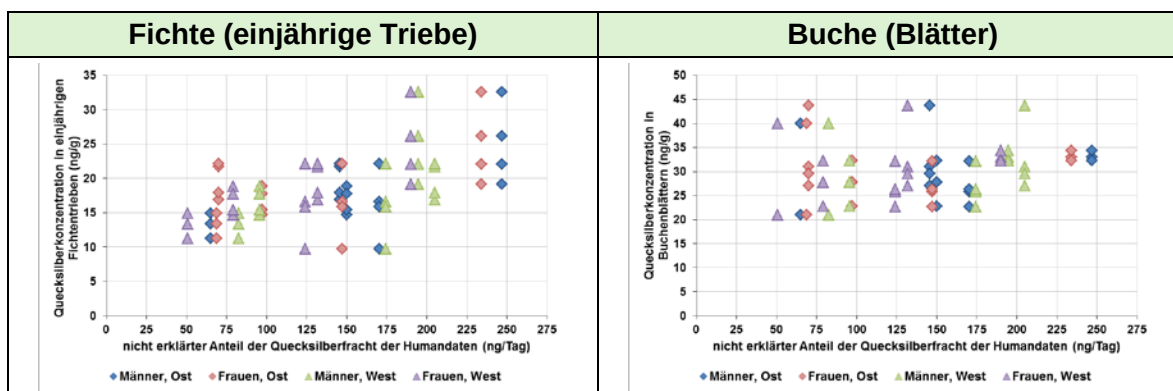
Kohorte	Zeitraum	Variante 9	Variante 10
		RSD	RSD
Ost, Männer	1995 - 1998	0.6071	0.6062
	1999 - 2002	0.6807	0.6816
	2003 - 2006	0.6756	0.6470
	2007 - 2010	0.6255	0.6265
	2011 - 2013	0.6466	0.6476
Ost, Frauen	1995 - 1998	0.6316	0.6322
	1999 - 2002	0.7190	0.7153
	2003 - 2006	0.6794	0.6522
	2007 - 2010	0.6108	0.6066
	2011 - 2013	0.7445	0.7434
West, Männer	1995 - 1998	0.5779	0.5639
	1999 - 2002	0.8230	0.8228
	2003 - 2006	0.6496	0.6057
	2007 - 2010	0.5476	0.5483
	2011 - 2013	0.7375	0.7379
West, Frauen	1995 - 1998	0.6395	0.6324
	1999 - 2002	0.7877	0.7872
	2003 - 2006	0.6806	0.6296
	2007 - 2010	0.5528	0.5531
	2011 - 2013	0.7194	0.7174
Mittelwert		0.6656	0.6555

Um den Zusammenhang zwischen dem nicht erklärten Anteil der Gesamtquecksilberfracht und der mittleren Quecksilberkonzentration für die Baumproben (Fichte, Buche) herzustellen sind die entsprechenden Werte, getrennt nach Kohorten, in Abbildung 100 dargestellt.

Für die Fichte ist zu erkennen, dass bei leichter Zunahme des nicht erklärten Anteils der Humandaten auch eine leichte Zunahme der Quecksilberkonzentration in Trieben zu sehen ist. Dieser Zusammenhang scheint jedoch nicht groß genug zu sein, um die mögliche Luftbelastung für die Humandaten zu erklären.

Für die Buche hingegen kann kein Zusammenhang zwischen dem nicht erklärten Anteil der Gesamtfracht der Humanproben und der Konzentration der Blätter beobachtet werden.

Abbildung 100: Nicht erklärter Anteil der mittleren Quecksilberfracht der Humandaten und mittlere Quecksilberkonzentration der Baumproben.



10.3.1.2 Ergebnisse für aktualisierten Datensatz

Aufgrund einer Aktualisierung der Humandaten hinsichtlich des Zahnstatus, d.h. des Faktors „Anzahl Amalgamflächen“, erfolgte eine erneute statistische Auswertung. Die Aktualisierung wurde durchgeführt, da für einige Probanden keine Zahndiagnose durchgeführt wurde und somit die Anzahl Amalgamflächen nicht bekannt ist. Bei der vorausgegangenen statistischen Analyse war dieser Umstand nicht bekannt, so dass für diese Probanden angenommen wurde, dass kein Zahn amalgam vorhanden ist. Eine Übersicht zur Gesamtzahl der Probanden sowie zur Anzahl Personen mit bekanntem Zahnstatus sowie der Differenz daraus ist in Tabelle 36 zusammengefasst. Gleichzeitig ist die mittlere Anzahl Amalgamflächen vor und nach Korrektur des Zahnstatus angegeben.

Anhand der Tabelle ist ersichtlich, dass für den Zeitraum 1999 – 2002 sowohl für Männer als auch Frauen aus Westdeutschland eine größere Anzahl Probanden kein Zahnstatus erhoben wurde. Im speziellen betrifft dies das Kollektiv Ulm im Jahr 1999. Werden die entsprechenden Probanden aus dem Kollektiv entfernt, ergibt sich eine mittlere Anzahl von Amalgamflächen von 5.8 bei Männern und 4.7 bei Frauen. Neben dem Kollektiv Ulm 1999 gibt es vereinzelt weitere Probanden mit unbekanntem Zahnstatus. Dies betrifft vor allem den Zeitraum 1995 – 1998 für Ostdeutschland.

Für die nachfolgenden statistischen Analysen wurden Probanden mit unbekanntem Zahnstatus aus dem Kollektiv entfernt und somit nicht weiter berücksichtigt.

Die Übersicht zu den Lebensgewohnheiten der durchschnittlichen Probanden sind in Tabelle 37 zusammengestellt.

Tabelle 36: Übersicht zu Probanden mit und ohne bekannten Zahnstatus.

Kohorte	Zeitraum	Gesamtzahl Probanden	Anzahl Probanden mit Zahnstatus	Anzahl Probanden ohne Zahnstatus	Anzahl Amalgamfl. vor Korrektur	Anzahl Amalgamfl. nach Korrektur
Ost, Männer	1995 - 1998	472	460	12	9.4	9.7
	1999 - 2002	301	298	3	6.2	6.2
	2003 - 2006	348	348		5.8	5.8
	2007 - 2010	322	322		3.9	3.9
	2011 - 2013	304	304		2.1	2.1
Ost, Frauen	1995 - 1998	468	461	7	10.6	10.8
	1999 - 2002	484	484		6.6	6.6
	2003 - 2006	511	511		3.9	3.9
	2007 - 2010	548	548		2.8	2.8
	2011 - 2013	397	397		1.9	1.9
West, Männer	1995 - 1998	344	344		9.7	9.7
	1999 - 2002	345	298	47	5.0	5.8
	2003 - 2006	359	359		2.8	2.8
	2007 - 2010	382	381	1	1.1	1.1
	2011 - 2013	295	295		0.5	0.5
West, Frauen	1995 - 1998	323	321	2	8.2	8.3
	1999 - 2002	401	357	44	4.2	4.7
	2003 - 2006	435	435		2.7	2.7
	2007 - 2010	411	410	1	0.9	0.9
	2011 - 2013	354	354		0.4	0.4

Tabelle 37: Lebensgewohnheiten des durchschnittlichen Probanden.

Kohorte	Zeitraum	Amalgamflächen	Fisch (g/Tag)	Fleisch (g/Tag)	Getreide (g/Tag)	Getränke (L/Tag)	Urinvolumen [L]	Kreatinin (mg/L)
Ost, Männer	1995 - 1998	9.7	17.56	112.03	126.99	0.847	1.464	1399.128
	1999 - 2002	6.2	14.60	90.66	323.45	0.918	1.642	1388.601
	2003 - 2006	5.8	21.22	108.77	390.58	0.844	1.806	1105.082
	2007 - 2010	3.9	20.37	98.15	326.85	1.124	1.926	1082.480
	2011 - 2013	2.1	17.92	92.56	326.96	1.136	1.942	959.679
Ost, Frauen	1995 - 1998	10.8	14.80	60.24	119.43	0.808	1.412	1054.007
	1999 - 2002	6.6	13.57	49.91	269.77	0.989	1.750	866.994

Kohorte	Zeitraum	Amalgam- flächen	Fisch (g/Tag)	Fleisch (g/Tag)	Getreide (g/Tag)	Getränke (L/Tag)	Urin- volumen [L]	Kreatinin (mg/L)
	2003 - 2006	3.9	16.39	52.49	300.37	0.923	1.808	786.682
	2007 - 2010	2.8	16.79	57.97	346.80	1.241	1.941	729.562
	2011 - 2013	1.9	15.59	54.85	335.29	1.172	1.963	639.584
West, Männer	1995 - 1998	9.7	20.29	105.02	113.60	0.807	1.567	1274.559
	1999 - 2002	5.8	16.59	99.25	334.10	0.783	1.661	1326.659
	2003 - 2006	2.8	16.59	113.11	366.76	0.748	1.801	1199.027
	2007 - 2010	1.1	17.23	93.42	328.18	1.174	1.942	1016.276
	2011 - 2013	0.5	15.96	82.39	310.01	1.160	2.079	848.002
West, Frauen	1995 - 1998	8.3	14.65	54.40	123.50	0.823	1.530	966.553
	1999 - 2002	4.7	12.74	46.37	270.48	0.932	1.698	867.371
	2003 - 2006	2.7	11.69	48.68	294.00	0.939	1.874	769.453
	2007 - 2010	0.9	13.08	50.84	330.91	1.259	1.889	701.142
	2011 - 2013	0.4	12.54	48.49	317.22	1.252	1.929	642.055

Neben der Korrektur des Faktors „Anzahl Amalgamflächen“ wurden bei der Modellierung der Quecksilberfracht die Verteilung, Resorption und Ausscheidung verschiedener Hg-Spezies für die entsprechenden Nahrungsmittelgruppen berücksichtigt. In Tabelle 38: sind für die Nahrungsmittelgruppen Fisch sowie andere Lebensmittel die vorkommenden Hg-Spezies, der Anteil im Nahrungsmittel, die Resorption und Ausscheidung über den Urin zusammengestellt.

Tabelle 38: Verteilung, Resorption und Ausscheidung der verschiedenen Hg-Spezies für die entsprechenden Nahrungsmittelgruppen.

Nahrungsmittel	Hg-Spezies	Anteil im Nah- rungsmittel	Resorption	Ausscheidung über Urin
Fisch	Org. Hg	80 %	95 %	10 %
	Anorg. Hg	20 %	10 %	50 %
Andere	Org. Hg	100 %	10 %	50 %

In Kombination mit der mittleren Belastung der Nahrungsmittel und Getränke nach EFSA (2012) (Tabelle 31) wurde anhand der verzehrten Mengen die entsprechende theoretische Tagesfracht berechnet. Die Ergebnisse können Abbildung 101 und Tabelle 39 entnommen werden.

Abbildung 101: Theoretische Quecksilberfracht entsprechend der mittleren Hg-Belastung nach EFSA (2012), der verzehrten Mengen sowie unter Berücksichtigung der Hg-Spezies, der Resorption und Ausscheidung.

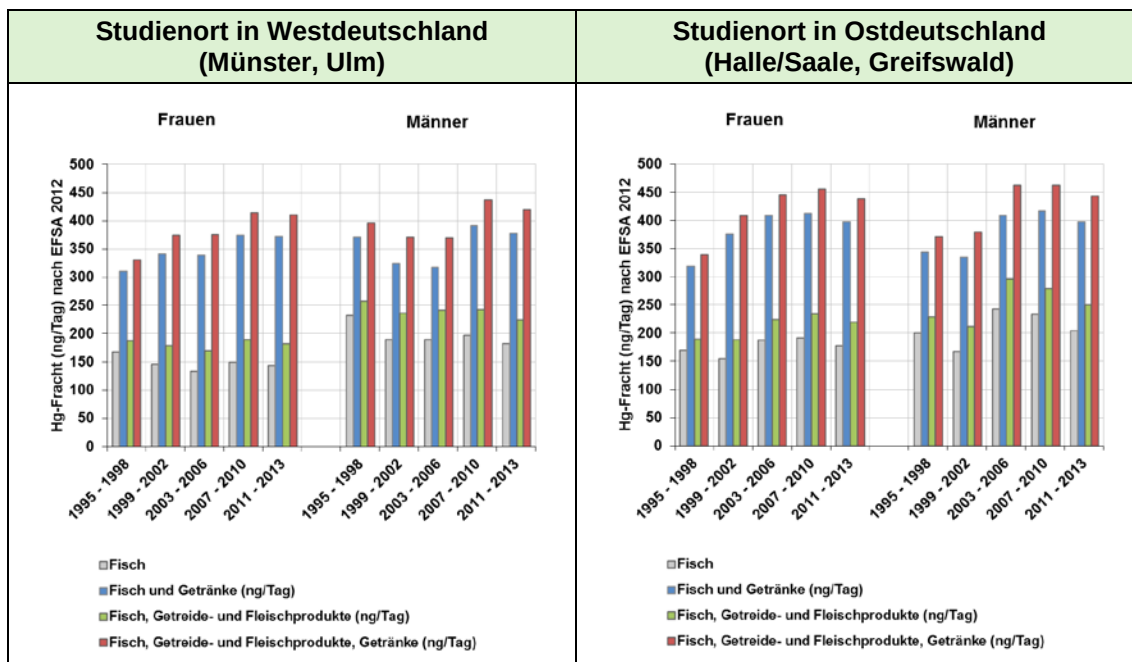


Tabelle 39: Theoretische Quecksilberfracht entsprechend der mittleren Hg-Belastung nach EFSA (2012), der verzehrten Mengen sowie unter Berücksichtigung der Hg-Spezies, Resorption und Ausscheidung.

Kohorte	Zeitraum	Fracht für Fisch (ng/Tag)	Fracht für Fisch & Getränke (ng/Tag)	Fracht für Fisch, Getreide, Fleisch (ng/Tag)	Fracht für Fisch, Getreide, Fleisch und Getränke (ng/Tag)
Ost, Männer	1995 - 1998	200.82	343.52	228.64	371.35
	1999 - 2002	167.04	335.08	211.62	379.66
	2003 - 2006	242.68	408.76	296.42	462.50
	2007 - 2010	232.94	417.27	278.87	463.20
	2011 - 2013	204.95	397.99	250.14	443.18
Ost, Frauen	1995 - 1998	169.33	319.70	189.41	339.78
	1999 - 2002	155.23	375.33	188.95	409.05
	2003 - 2006	187.44	408.43	224.56	445.55
	2007 - 2010	192.10	413.16	234.60	455.66
	2011 - 2013	178.28	397.50	219.22	438.43

Kohorte	Zeitraum	Fracht für Fisch (ng/Tag)	Fracht für Fisch & Getränke (ng/Tag)	Fracht für Fisch, Getreide, Fleisch (ng/Tag)	Fracht für Fisch, Getreide, Fleisch und Getränke (ng/Tag)
	2013				
West, Männer	1995 - 1998	232.04	370.83	257.58	396.37
	1999 - 2002	189.77	324.07	236.58	370.88
	2003 - 2006	189.78	317.99	241.72	369.93
	2007 - 2010	197.07	390.83	242.50	436.26
	2011 - 2013	182.53	377.58	224.65	419.70
West, Frauen	1995 - 1998	167.57	310.34	187.26	330.04
	1999 - 2002	145.77	340.61	179.08	373.92
	2003 - 2006	133.65	338.90	169.63	374.87
	2007 - 2010	149.55	373.80	189.51	413.76
	2011 - 2013	143.40	371.26	181.66	409.53

Mit den aktualisierten Daten wurden die Koeffizienten des Frachtenmodells neu berechnet. Als Expositionsquellen wurden Amalgam und verschiedene Kombinationen aus Lebensmitteln (siehe Variante 5 bis 9) berücksichtigt. Ein Vergleich der Residualstandardabweichung für den unkorrigierten und korrigierten Datensatz für die Modellvariante mit Fisch sowie mit Fisch, Getreide und Fleisch als Lebensmittel zeigt, dass für Probanden aus Westdeutschland im Zeitraum 1999 – 2002 eine deutliche Verbesserung (Abnahme) der RSD zu beobachten ist.

Tabelle 40: Vergleich der RSD der unkorrigierten und korrigierten Daten.

Kohorte	Zeitraum	RSD - unkorrigierte Daten	RSD - korrigierte Daten	RSD - unkorrigierte Daten	RSD - korrigierte Daten
		Fisch als LM		Fisch, Getreide, Fleisch als LM	
Ost, Männer	1995 - 1998	0.6073	0.6059	0.6071	0.6057
	1999 - 2002	0.6797	0.6830	0.6807	0.6835
	2003 - 2006	0.6751	0.6751	0.6756	0.6753
	2007 - 2010	0.6252	0.6252	0.6255	0.6252
	2011 - 2013	0.6459	0.6459	0.6466	0.6459

Kohorte	Zeitraum	RSD - unkorrigierte Daten	RSD - korrigierte Daten	RSD - unkorrigierte Daten	RSD - korrigierte Daten
Ost, Frauen	1995 - 1998	0.6315	0.6250	0.6316	0.6249
	1999 - 2002	0.7224	0.7224	0.7190	0.7197
	2003 - 2006	0.6794	0.6794	0.6794	0.6792
	2007 - 2010	0.6104	0.6104	0.6108	0.6105
	2011 - 2013	0.7445	0.7445	0.7445	0.7445
West, Männer	1995 - 1998	0.5764	0.5764	0.5779	0.5772
	1999 - 2002	0.8219	0.7261	0.8230	0.7271
	2003 - 2006	0.6429	0.6429	0.6496	0.6464
	2007 - 2010	0.5478	0.5482	0.5476	0.5480
	2011 - 2013	0.7378	0.7378	0.7375	0.7375
West, Frauen	1995 - 1998	0.6388	0.6373	0.6395	0.6377
	1999 - 2002	0.7826	0.7456	0.7877	0.7471
	2003 - 2006	0.6777	0.6777	0.6806	0.6791
	2007 - 2010	0.5515	0.5478	0.5528	0.5485
	2011 - 2013	0.7129	0.7129	0.7194	0.7164

Die Ergebnisse für die geschätzte mittlere Quecksilberfracht und der Anteil der Prädiktoren an der Gesamtfracht sind für die Modellvarianten 5 und 9 in Abbildung 102 und Abbildung 103 zu sehen. Im Vergleich zu den Ergebnissen für unkorrigierte Daten ist vor allem auffällig, dass im Zeitraum 1999 – 2002 für die männlichen Studenten aus Westdeutschland der Anteil der Lebensmittel an der Gesamtfracht zunimmt (vgl. Abbildung 96 und Abbildung 97). So steigt der Anteil der Lebensmittel an der Gesamtfracht für Modell 5 von 3 % auf 8 % und für Modell 9 von 1 % auf 9 % (Tabelle 41).

Abschließend lässt sich festhalten, dass durch die Korrektur des Zahnstatus die Modellanpassung für die entsprechenden Kohorten deutlich verbessert wurde. In Hinblick auf die verschiedenen Lebensmittelgruppen lässt sich in Übereinstimmung mit den zuvor erzielten Ergebnissen konstatieren, dass Fisch die relevanteste Nahrungsmittelgruppe für den Quecksilbereintrag darstellt.

Abbildung 102: Geschätzte mittlere Quecksilberfracht sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtfracht für die Modellvariante (5).

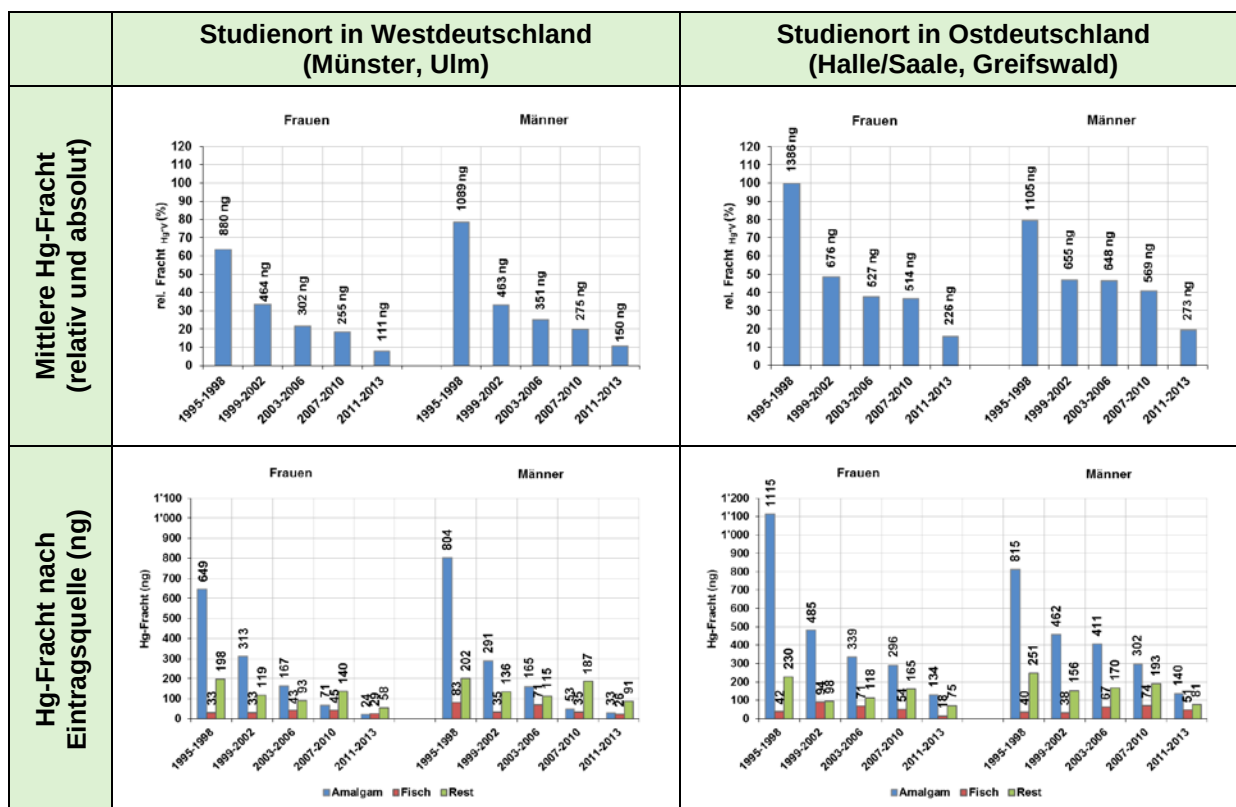


Abbildung 103: Geschätzte mittlere Quecksilberfracht sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtfracht für die Modellvariante (9).

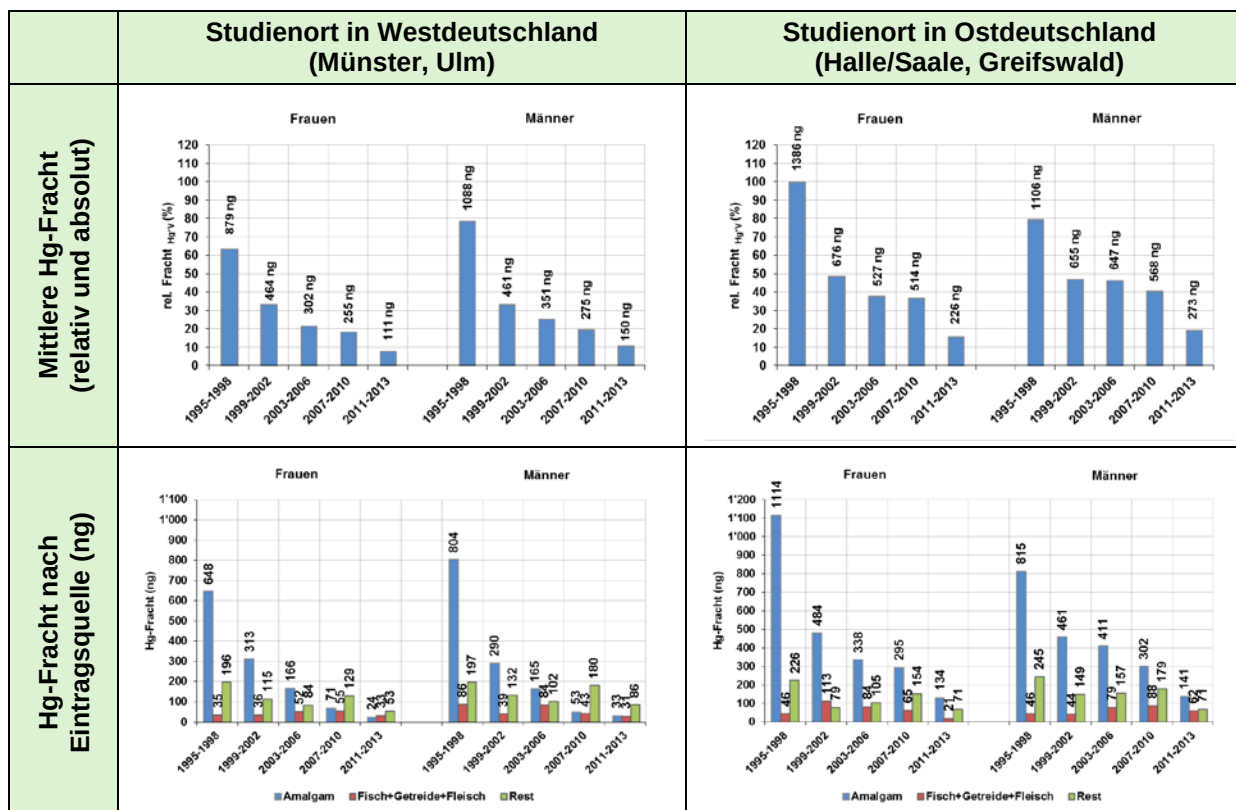


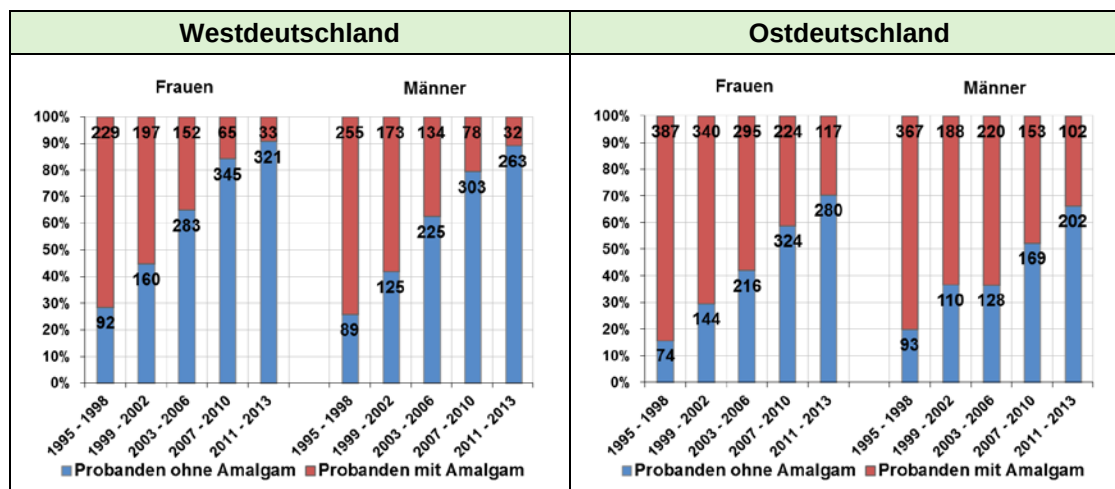
Tabelle 41: Relative Anteile an der Gesamtfracht für die Modelle 5 und 9.

Kohorte	Zeitraum	% Amalgam	Variante 5		Variante 9	
			% Fisch	% Rest	% Fisch + Getreide+ Fleisch	% Rest
Ost, Männer	1995 - 1998	74	4	23	4	22
	1999 - 2002	70	6	24	7	23
	2003 - 2006	64	10	26	12	24
	2007 - 2010	53	13	34	15	31
	2011 - 2013	51	19	30	23	26
Ost, Frauen	1995 - 1998	80	3	17	3	16
	1999 - 2002	72	14	14	17	12
	2003 - 2006	64	13	22	16	20
	2007 - 2010	57	10	32	13	30
	2011 - 2013	59	8	33	9	32
West, Männer	1995 - 1998	74	8	19	8	18
	1999 - 2002	63	8	29	9	29
	2003 - 2006	47	20	33	24	29
	2007 - 2010	19	13	68	15	65
	2011 - 2013	22	17	61	21	57
West, Frauen	1995 - 1998	74	4	23	4	22
	1999 - 2002	67	7	26	8	25
	2003 - 2006	55	14	31	17	28
	2007 - 2010	28	18	55	21	51
	2011 - 2013	22	26	52	30	48

10.3.1.3 Ergebnisse für Probanden ohne Amalgamfüllungen

In einer weiteren Auswertung erfolgte eine Validierung des fluxAM-Modells (flux analysis in the population based on individual monitoring data). Hierzu wurde eine Subpopulation ausgewählt, die Probanden umfasst, die keine Amalgamfüllungen haben. Bei dieser Untersuchung stand die Frage im Raum, ob ähnliche Resultate hinsichtlich der Expositionsquellen und Anteile an der Gesamtfracht für das Gesamtkollektiv und das eingeschränkte Kollektiv erzielt werden.

Einen Überblick über die Anzahl an Probanden mit und ohne Zahnamalgam gibt Abbildung 103. Erwartungsgemäß ist eine kontinuierliche Zunahme von Probanden ohne Zahnamalgam von 1995 bis 2013 zu sehen. Aufgrund der geringeren Größe des ausgewählten Kollektivs (Probanden ohne Amalgamfüllungen) sind die damit verbundenen Ergebnisse naturgemäß mit einer erhöhten Unsicherheit behaftet.

Abbildung 103: Anzahl Probanden mit und ohne Zahnamalgam getrennt nach Geschlecht und Studienort (West/Ost).

Für das eingeschränkte Probandenkollektiv wurde – wie auch zuvor – eine Unterteilung nach Geschlecht und Standort vorgenommen. Zeitliche Effekte wurden durch Aufteilung in Intervalle von 4 Jahren erfasst. Für die Quecksilberfracht wurde folgender Zusammenhang unterstellt:

$$\text{Quecksilberfracht} = (\alpha + \alpha_{\text{Fisch}} \cdot \text{Fisch}) \cdot \text{Kreatinin}^{\lambda} \cdot \beta_{\text{Standort}}$$

Um zu prüfen, welchen Anteil verschiedene Lebensmittel an der Gesamtfracht haben wurden folgende Lebensmittelgruppen im Modell berücksichtigt:

- Fisch (ng/Tag)
- Summe aus Fisch (ng/Tag) und Getränken (ng/Tag)
- Summe aus Fisch, Getränken, Getreideprodukten und Fleischprodukten (alles ng/Tag)
- Summe aus Fisch, Getreideprodukten und Fleischprodukten (alles ng/Tag)

Eingang bei der Modellierung fand dabei die theoretische Fracht, die sich aus der verzehrten Menge, dem mittleren Hg-Gehalt nach EFSA (2012) sowie der Verteilung, Resorption und Ausscheidung verschiedener Hg-Spezies ergibt.

Zur besseren Veranschaulichung sind die Lebensgewohnheiten eines durchschnittlichen Probanden in Tabelle 42 und die theoretischen Frachten in Tabelle 43 zusammengestellt. Im Vergleich zum Gesamtkollektiv (Tabelle 37 und Tabelle 39) bestehen keine Unterschiede im Verzehrverhalten.

Tabelle 42: Lebensgewohnheiten des durchschnittlichen Probanden.

Kohorte	Zeitraum	Fisch (g/Tag)	Fleisch (g/Tag)	Getreide (g/Tag)	Getränke (L/Tag)	Urinvolumen [L]	Kreatinin (mg/L)
Ost, Männer	1995 - 1998	18.39	108.29	136.20	0.747	1.581	1334.778
	1999 - 2002	12.70	89.42	299.85	0.842	1.731	1353.289
	2003 - 2006	20.40	105.60	384.24	0.785	1.850	1073.799

Kohorte	Zeitraum	Fisch (g/Tag)	Fleisch (g/Tag)	Getreide (g/Tag)	Getränke (L/Tag)	Urin- volumen [L]	Kreatinin (mg/L)
	2007 - 2010	19.99	99.45	327.83	1.103	1.952	1074.667
	2011 - 2013	18.59	90.47	325.48	1.133	1.967	949.801
Ost, Frauen	1995 - 1998	13.30	50.55	113.52	0.835	1.403	976.777
	1999 - 2002	14.75	36.93	271.38	0.946	1.831	808.734
	2003 - 2006	17.89	46.23	294.04	0.950	1.875	758.865
	2007 - 2010	16.17	54.57	342.23	1.219	1.962	723.680
	2011 - 2013	15.43	53.09	334.71	1.182	1.985	636.378
West, Männer	1995 - 1998	23.22	111.04	122.59	0.751	1.606	1272.688
	1999 - 2002	17.62	100.86	321.85	0.781	1.715	1327.606
	2003 - 2006	17.61	113.37	366.00	0.737	1.873	1177.210
	2007 - 2010	17.72	91.65	332.44	1.214	1.949	1005.017
	2011 - 2013	16.02	81.35	310.31	1.160	2.074	860.999
West, Frauen	1995 - 1998	14.27	47.05	128.41	0.723	1.672	874.883
	1999 - 2002	13.29	45.76	290.20	0.997	1.766	833.160
	2003 - 2006	11.63	48.89	289.64	0.962	1.890	754.259
	2007 - 2010	13.40	50.11	330.67	1.287	1.894	701.948
	2011 - 2013	12.75	48.23	314.44	1.246	1.927	646.728

Tabelle 43: Theoretische Quecksilberfracht entsprechend der mittleren Hg-Belastung nach EFSA (2012), der verzehrten Mengen sowie unter Berücksichtigung der Hg-Spezies, Resorption und Ausscheidung.

Kohorte	Zeitraum	Fracht für Fisch (ng/Tag)	Fracht für Fisch & Getränke (ng/Tag)	Fracht für Fisch, Getreide, Fleisch (ng/Tag)	Fracht für Fisch, Getreide, Fleisch und Getränke (ng/Tag)
Ost, Männer	1995 - 1998	210.40	336.21	238.64	364.45
	1999 - 2002	145.31	307.26	187.36	349.31
	2003 - 2006	233.32	390.46	286.00	443.14
	2007 - 2010	228.70	407.33	274.91	453.54
	2011 - 2013	212.65	405.91	257.41	450.68
Ost, Frauen	1995 - 1998	152.09	312.11	170.27	330.28
	1999 - 2002	168.69	371.09	200.81	403.21
	2003 - 2006	204.64	432.12	240.29	467.76
	2007 - 2010	184.92	400.83	226.51	442.42
	2011 - 2013	176.43	399.58	217.07	440.22
West, Männer	1995 - 1998	265.59	395.60	292.84	422.85
	1999 - 2002	201.54	336.37	247.34	382.17
	2003 - 2006	201.48	325.78	253.38	377.69
	2007 - 2010	202.70	405.09	248.32	450.71
	2011 - 2013	183.28	377.53	225.29	419.55
West, Frauen	1995 - 1998	163.17	290.15	182.36	309.34
	1999 - 2002	151.98	368.91	187.18	404.11
	2003 - 2006	133.08	344.72	168.64	380.29
	2007 - 2010	153.22	381.73	193.05	421.56
	2011 - 2013	145.87	372.95	183.82	410.91

Kohorte	Zeitraum	Fracht für Fisch (ng/Tag)	Fracht für Fisch & Ge- tränke (ng/Tag)	Fracht für Fisch, Getreide, Fleisch (ng/Tag)	Fracht für Fisch, Getreide, Fleisch und Getränke (ng/Tag)
	2013				

Zur Bewertung der Güte der Modellanpassung wurde wieder die Residualstandardabweichung herangezogen (Tabelle 44). Ähnlich wie für das Gesamtkollektiv, d.h. für Probanden mit und ohne Amalgam ist zu erkennen, dass die Berücksichtigung von Fisch als alleinigem Lebensmittel die niedrigsten Werte und somit die beste Modellanpassung liefert. Die Hinzunahme der Getränkefracht führt zu einer etwas schlechteren (größeren) RSD. Die Summe der Tagesfrachten aus Fisch, Getreide- und Fleischprodukten ohne Berücksichtigung der Getränkedaten resultiert in einer vergleichbaren RSD wie für Fisch alleine.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass auch für das Kollektiv bestehend aus Probanden ohne Zahnamalgam der Fischkonsum die Haupteintragsquelle von lebensmittelbezogenem Quecksilber zu sein scheint.

Tabelle 44: Residualstandardabweichung für die verschiedene Frachtmodelle, bei denen als Faktoren frachtbezogene Lebensmitteldaten verwendet werden.

Kohorte	Zeitraum	Fisch	Fisch & Getränke	Fisch, Getränke, Getreide, Fleisch	Fisch, Getreide, Fleisch
		RSD	RSD	RSD	RSD
Ost, Männer	1995 - 1998	0.6524	0.6566	0.6563	0.6518
	1999 - 2002	0.7162	0.7270	0.7274	0.7176
	2003 - 2006	0.7007	0.7104	0.7113	0.7017
	2007 - 2010	0.6523	0.6499	0.6495	0.6517
	2011 - 2013	0.6426	0.6583	0.6579	0.6418
Ost, Frauen	1995 - 1998	0.7647	0.7813	0.7812	0.7648
	1999 - 2002	0.7862	0.8474	0.8420	0.7757
	2003 - 2006	0.6681	0.6995	0.6984	0.6661
	2007 - 2010	0.5901	0.5924	0.5920	0.5893
	2011 - 2013	0.7045	0.6959	0.6959	0.7042
West, Männer	1995 - 1998	0.5561	0.5621	0.5622	0.5565
	1999 - 2002	0.7978	0.8058	0.8071	0.8000
	2003 - 2006	0.6189	0.6418	0.6453	0.6249
	2007 - 2010	0.5119	0.5152	0.5152	0.5117
	2011 - 2013	0.7347	0.7286	0.7284	0.7343
West, Frauen	1995 - 1998	0.7141	0.7178	0.7182	0.7148
	1999 - 2002	0.8732	0.8827	0.8835	0.8750
	2003 - 2006	0.6667	0.6974	0.6973	0.6685
	2007 - 2010	0.5331	0.5443	0.5448	0.5340
	2011 - 2013	0.6925	0.6829	0.6859	0.6965
Mittelwert		0.6788	0.6899	0.6900	0.6790

Zur besseren Verdeutlichung der Ergebnisse sind für die Variante mit Fisch sowie mit Fisch, Getreide- und Fleischprodukten als Lebensmittel die Frachten für die unterschiedlichen Kohorten sowie die relativen Anteile der Faktoren an der Gesamtfracht in Abbildung 104 und Abbildung 105 dargestellt. Zur Berechnung wurden die Verzehr- bzw. Lebensgewohnheiten eines durchschnittlichen Probanden herangezogen. Die relativen Tagesfrachten, die sich aus dem Verzehr der entsprechenden Lebensmittel ergeben sind in Tabelle 45 zu sehen.

Hinsichtlich der mittleren Frachten und relativen Anteile der Faktoren ist in Abbildung 104 und Abbildung 105 zu erkennen, dass der Nahrungsmittelanteil für die Kombination aus Fisch, Getreide und Fleisch erwartungsgemäß größer ausfällt als für Fisch alleine. Ferner kann festgehalten werden, dass der Anteil der Lebensmittel an der Gesamtfracht sowohl zwischen den Geschlechtern als auch den Studienorten schwankt und bis auf eine Ausnahme den Wert von 40% nicht übersteigt.

Abbildung 104: Geschätzte mittlere Quecksilberfracht sowie die Anteile der Lebensmittel (Fisch) an der Gesamtfracht.

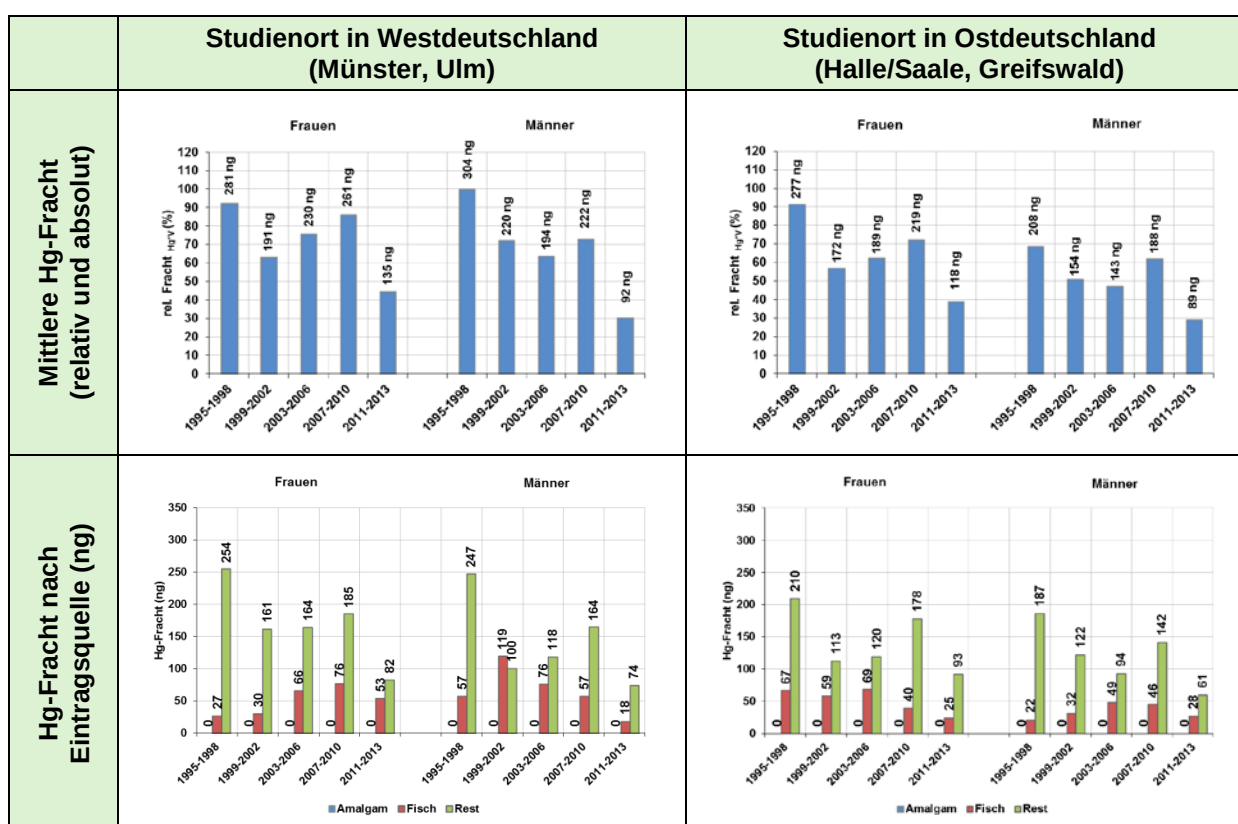
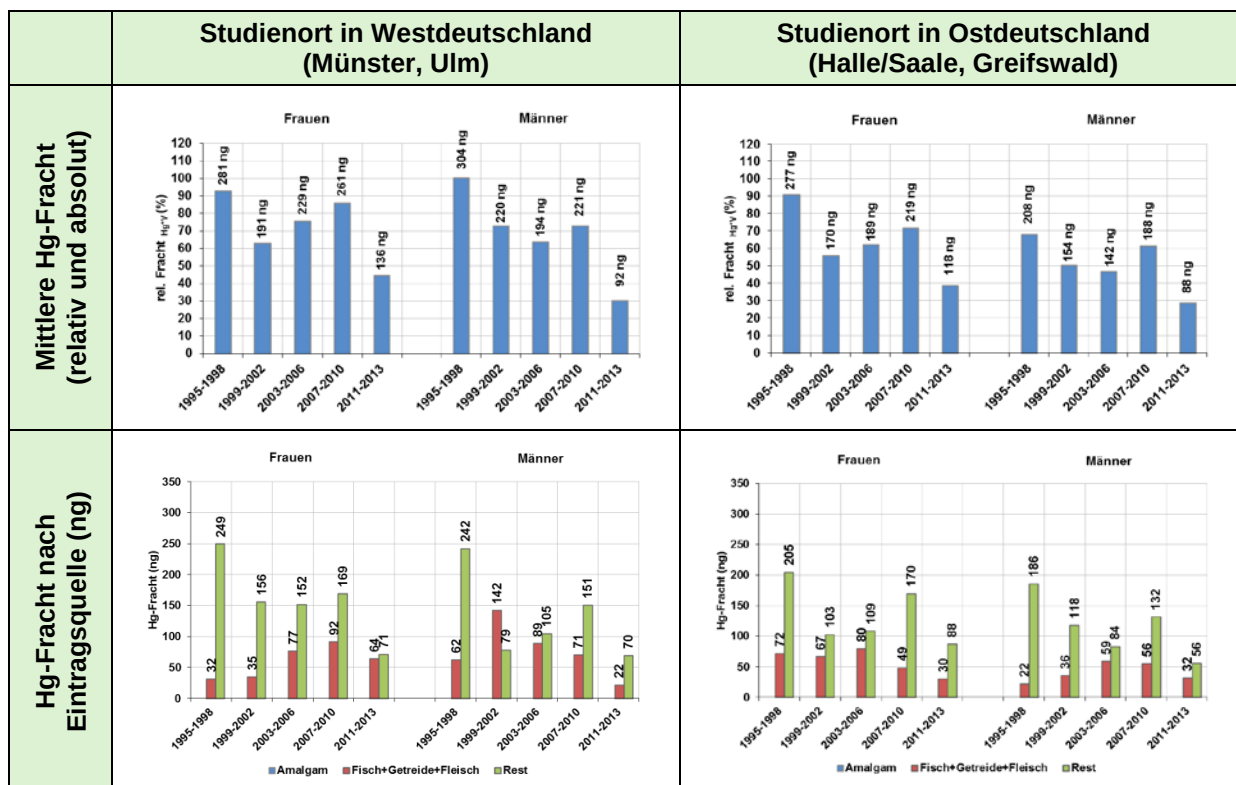


Abbildung 105: Geschätzte mittlere Quecksilberfracht sowie die Anteile der Lebensmittel (Fisch, Getreide, Fleisch) an der Gesamtfracht.**Tabelle 45: Relative Anteile an der Gesamtfracht.**

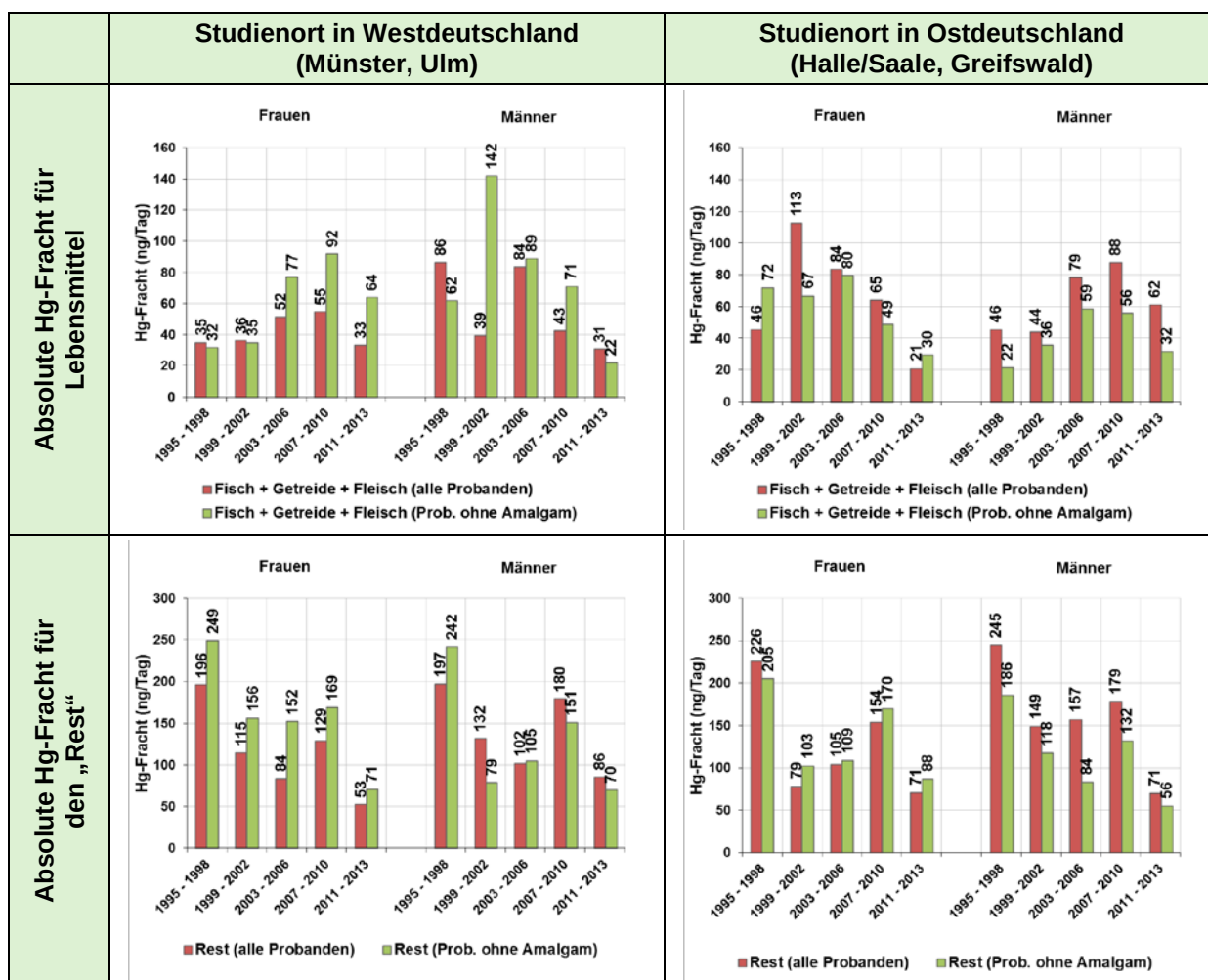
Kohorte	Zeitraum	Fisch als Lebensmittel		Fisch + Getreide+ Fleisch als Lebensmittel	
		% Fisch	% Rest	% Fisch + Getreide+ Fleisch	% Rest
Ost, Männer	1995 - 1998	10	90	11	89
	1999 - 2002	21	79	23	77
	2003 - 2006	34	66	41	59
	2007 - 2010	24	76	30	70
	2011 - 2013	31	69	36	64
Ost, Frauen	1995 - 1998	24	76	26	74
	1999 - 2002	34	66	39	61
	2003 - 2006	36	64	42	58
	2007 - 2010	18	82	22	78
	2011 - 2013	21	79	26	74
West, Männer	1995 - 1998	19	81	20	80
	1999 - 2002	54	46	64	36
	2003 - 2006	39	61	46	54
	2007 - 2010	26	74	32	68
	2011 - 2013	20	80	24	76
West,	1995 - 1998	10	90	11	89

Kohorte	Zeitraum	Fisch als Lebensmittel		Fisch + Getreide+ Fleisch als Lebensmittel	
		% Fisch	% Rest	% Fisch + Getreide+ Fleisch	% Rest
Frauen	1999 - 2002	16	84	19	81
	2003 - 2006	29	71	34	66
	2007 - 2010	29	71	35	65
	2011 - 2013	39	61	48	52

Abschließend ist in Abbildung 106 die absolute Hg-Fracht für die Lebensmittel und den „Rest“ für das Gesamtkollektiv und Probanden ohne Amalgamfüllungen dargestellt.

Beim Vergleich der Ergebnisse konnten keine Unterschiede zwischen den Kollektiven festgestellt werden (siehe auch Kapitel 6.6). Somit kann das fluxAM-Modell als validiert angesehen werden. Für die weiteren Analysen ist somit auch die Betrachtung des Gesamtkollektivs für die Abschätzung der Frachten sinnvoll.

Abbildung 106: Geschätzte absolute Frachten für die Lebensmittel (Fisch, Getreide, Fleisch) und den „Rest“ für das Gesamtkollektiv und Probanden ohne Amalgamfüllungen.



10.3.1.4 Verfeinerung hinsichtlich regionaler Einflüsse

Um eine bessere Abschätzung des regional bedingten Quecksilbereintrages zu erhalten, wurde das Modell für die Quecksilberfracht weiter angepasst. Anstatt eines proportionalen Effektes für den Standort wurde ein additiver Effekt unterstellt. Damit ergibt sich folgender Zusammenhang für die Quecksilberfracht:

$$\text{Quecksilberfracht} = \left(\alpha_{\text{Standort}} + \alpha_{\text{Amalgamfl.}} \cdot \text{Amalgamfl.} + \alpha_{\text{Fisch}} \cdot \text{Fisch} \right) \cdot \text{Kreatinin}^{\lambda}$$

Der Koeffizient α_{Standort} stellt die standortspezifische Grundbelastung mit Quecksilber dar. Dieser regional unterschiedliche Wert beinhaltet den Eintrag von Quecksilber durch die Umwelt und bietet somit eine Abschätzung der umweltbedingten Quecksilberbelastung. Die Korrelation dieses Wertes mit anderen Umweltdaten könnte somit weiteren Aufschluss darüber geben, welche Quecksilberquellen für die Belastungssituation im Menschen relevant sind.

Die resultierende standortabhängige Grundbelastung ist für beide Geschlechter in Abbildung 107 dargestellt. Besonders auffällig ist, dass die Werte in Ulm fast immer niedriger ausfallen als für die anderen Studienorte.

Um die zeitliche Veränderung der Werte besser darzustellen, ist in Abbildung 108 die relative Veränderung der standortspezifischen Hg-Fracht in Bezug auf standort- und jahresübergreifenden Mittelwert dargestellt. Anhand der Abbildungen ist zu erkennen, dass die Grundbelastung innerhalb der ersten drei Zeitintervalle abnimmt um dann jedoch wieder leicht anzusteigen. Im letzten Zeitraum ist wieder ein Abfall zu erkennen.

Insgesamt kann also festgehalten werden, dass nur eine geringe zeitliche Veränderung der standortspezifischen Grundbelastung beobachtet werden kann.

Abbildung 107: Standortspezifische Grundbelastung für die Studienorte Halle, Greifswald, Ulm und Münster.

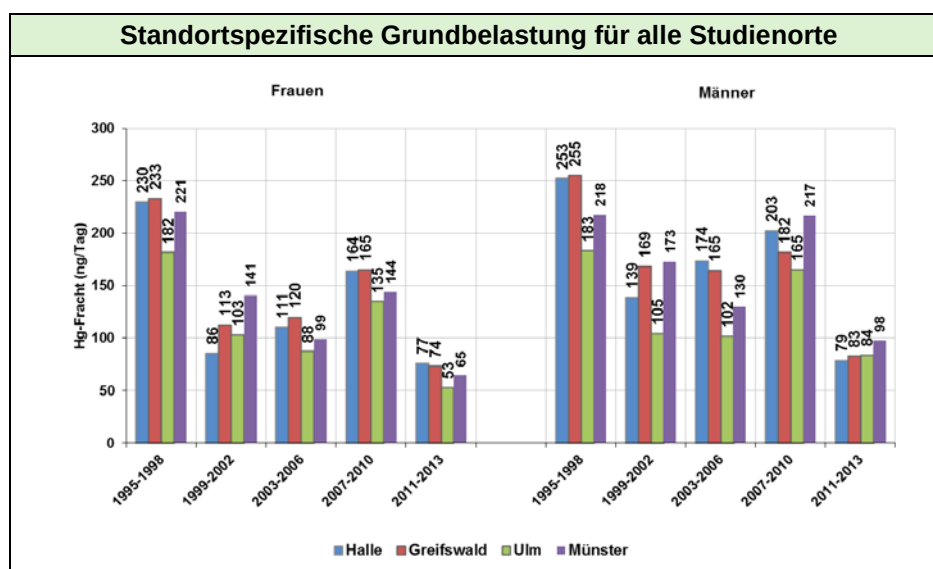
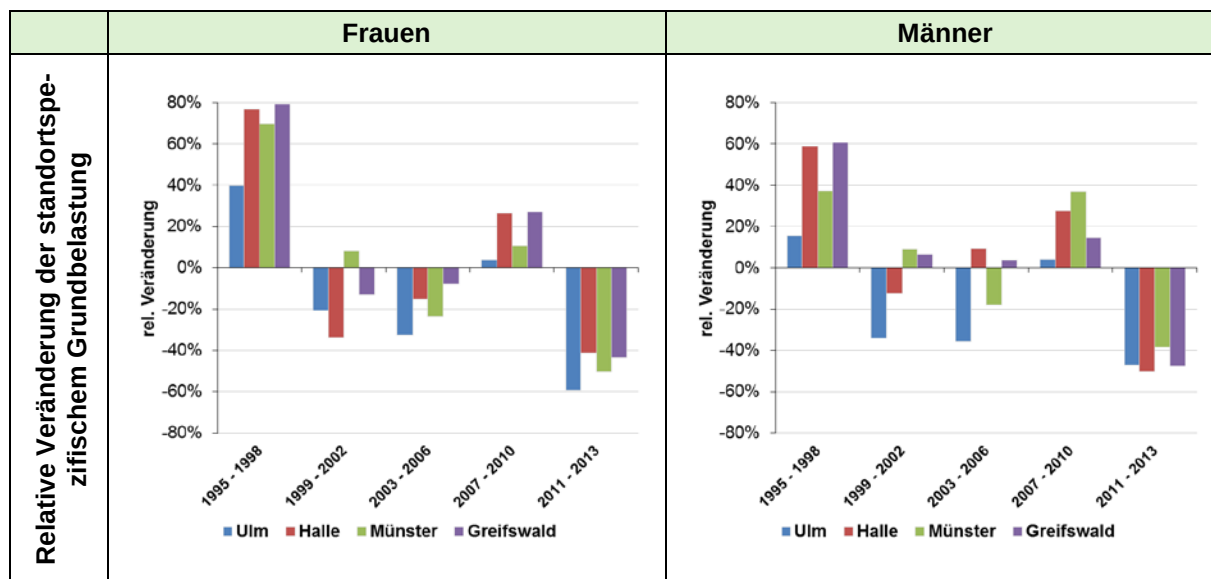


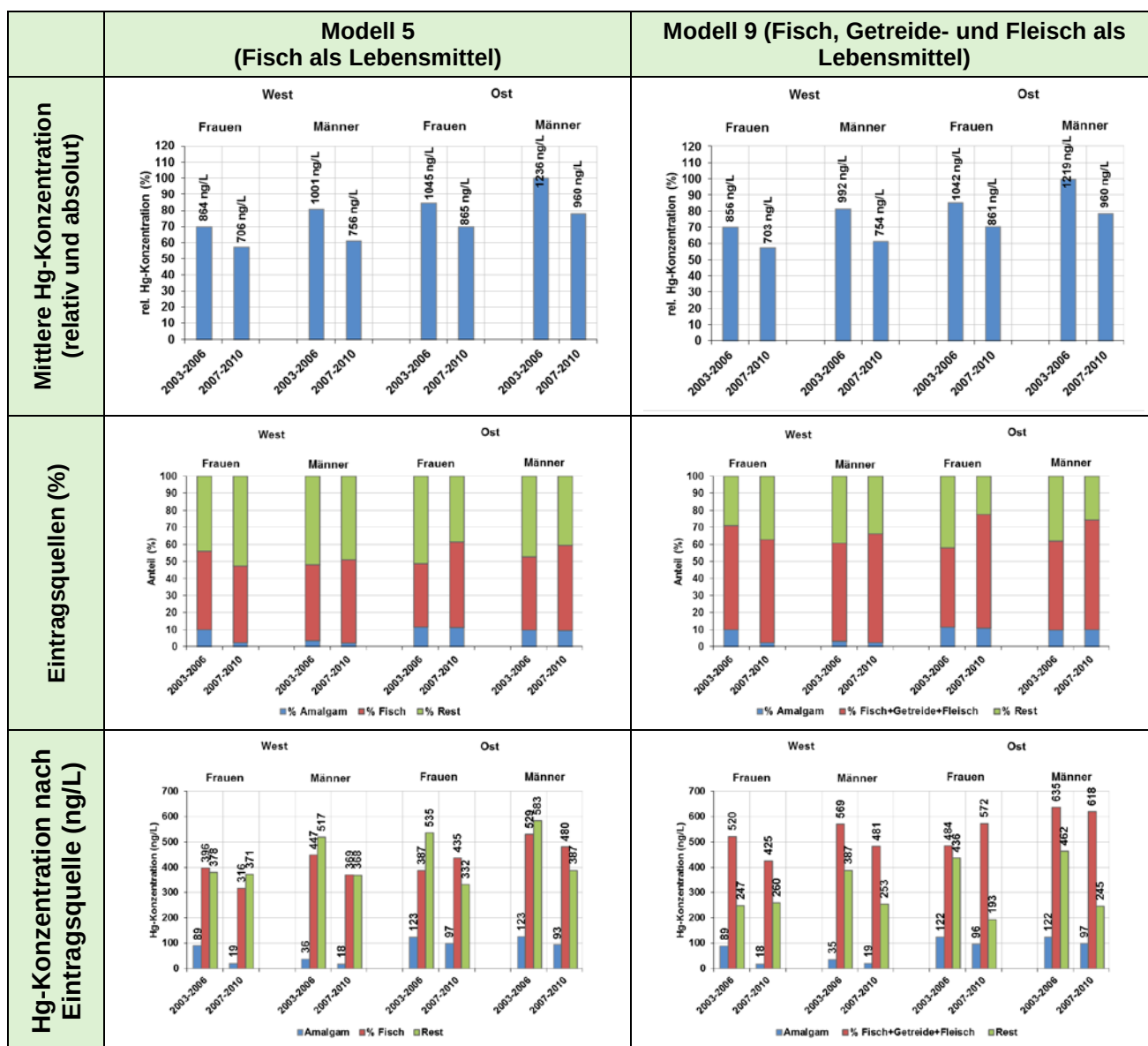
Abbildung 108: Relative Veränderung der standortspezifischen Grundbelastung für die Studienorte Halle, Greifswald, Ulm und Münster.

10.3.2 Quecksilber im Blut

In Anlehnung an die Ergebnisse zu den Urindaten wurden für die Blutdaten ebenso die Modellparameter für die Modellvarianten 5 bis 10 berechnet, wobei jedoch anstatt der Fracht die Konzentration als Zielgröße verwendet wurde. Dabei hat sich auch für die Blutdaten herausgestellt, dass Modell 5 und 9 die besten Anpassungen liefern, d.h. die Einbeziehung des Zahn- amalgams und der Lebensmittelgruppen Fisch, Getreide- und Fleischprodukte. Als Indikator für die Luftbelastung wurden wieder die flächenübergreifenden Jahresmittelwerte der Probenart Fichte verwendet. Allerdings konnte auch bei den Blutdaten kein signifikanter Effekt beobachtet werden.

Für die Blutdaten sind zusammenfassend die Resultate für die Modelle 5 und 9 in Abbildung 109 und Tabelle 46 dargestellt. Der Zeitraum, für den Blutdaten vorhanden waren, beläuft sich dabei auf die Jahre 2001 bis 2010. Um die Modellergebnisse für die Blut- und Urindaten direkt miteinander vergleichen zu können, wurden für die Intervalle 2003 – 2006 und 2007 – 2010 die Parameter berechnet.

Betrachtet man die relativen Anteile der Faktoren Amalgam und Fisch an der Gesamtkonzentration so ist deutlich zu erkennen, dass der Beitrag von Amalgam sehr niedrig ist und der Beitrag der Lebensmittel deutlich größer.

Abbildung 109: Geschätzte mittlere Quecksilberkonzentration sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtkonzentration für die Modellvarianten (5).**Tabelle 46: Relative Anteile an der Gesamtfracht für die Modelle 5 und 9.**

Kohorte	Zeitraum	Variante 5			Variante 9		
		% Amalgam	% Fisch	% Rest	% Amalgam	% Fisch + Getreide+ Fleisch	% Rest
Ost, Männer	2003 - 2006	10	43	47	10	52	38
	2007 - 2010	10	50	40	10	64	26
Ost, Frauen	2003 - 2006	12	37	51	12	46	42
	2007 - 2010	11	50	38	11	66	22

Kohorte	Zeitraum	Variante 5			Variante 9		
		% Amalgam	% Fisch	% Rest	% Amalgam	% Fisch + Getreide+ Fleisch	% Rest
West, Männer	2003 - 2006	4	45	52	4	57	39
	2007 - 2010	2	49	49	3	64	34
West, Frauen	2003 - 2006	10	46	44	10	61	29
	2007 - 2010	3	45	53	3	60	37

10.3.2.1 Ergebnisse für Probanden ohne Amalgamfüllungen

Analog zu dem Vorgehen für die Urinproben wurde auch für die Blutdaten eine weitere Auswertung durchgeführt, bei der nur Probanden ohne Zahnamalgam einbezogen wurden. Folgender Zusammenhang wurde für die Quecksilberkonzentration unterstellt:

$$\text{Quecksilberkonz.} = (\alpha + \alpha_{\text{Fisch}} \cdot \text{Fisch}) \cdot \beta_{\text{Standort}}$$

Um zu prüfen, welchen Anteil verschiedene Lebensmittel an der Quecksilberkonzentration haben wurden folgende Lebensmittelgruppen im Modell berücksichtigt:

- Fisch (ng/Tag)
- Summe aus Fisch (ng/Tag) und Getränken (ng/Tag)
- Summe aus Fisch, Getränken, Getreideprodukten und Fleischprodukten (alles ng/Tag)
- Summe aus Fisch, Getreideprodukten und Fleischprodukten (alles ng/Tag)

Ähnlich wie für die Urindaten konnte auch für die Blutdaten festgestellt werden, dass die beste Modellanpassung bei Berücksichtigung von Fisch bzw. der Summe aus Fisch, Getreide und Fleisch erreicht wird.

Die Ergebnisse für die geschätzten absoluten Quecksilberkonzentrationen und relativen Anteile der Lebensmittel sind in Abbildung 110 und Tabelle 47 zusammengefasst. Im Vergleich zum Gesamtkollektiv sind keine Unterschiede vorhanden.

Abbildung 110: Geschätzte mittlere Quecksilberkonzentration sowie die Anteile der Prädiktoren an der Gesamtkonzentration für die Modellvarianten (5).

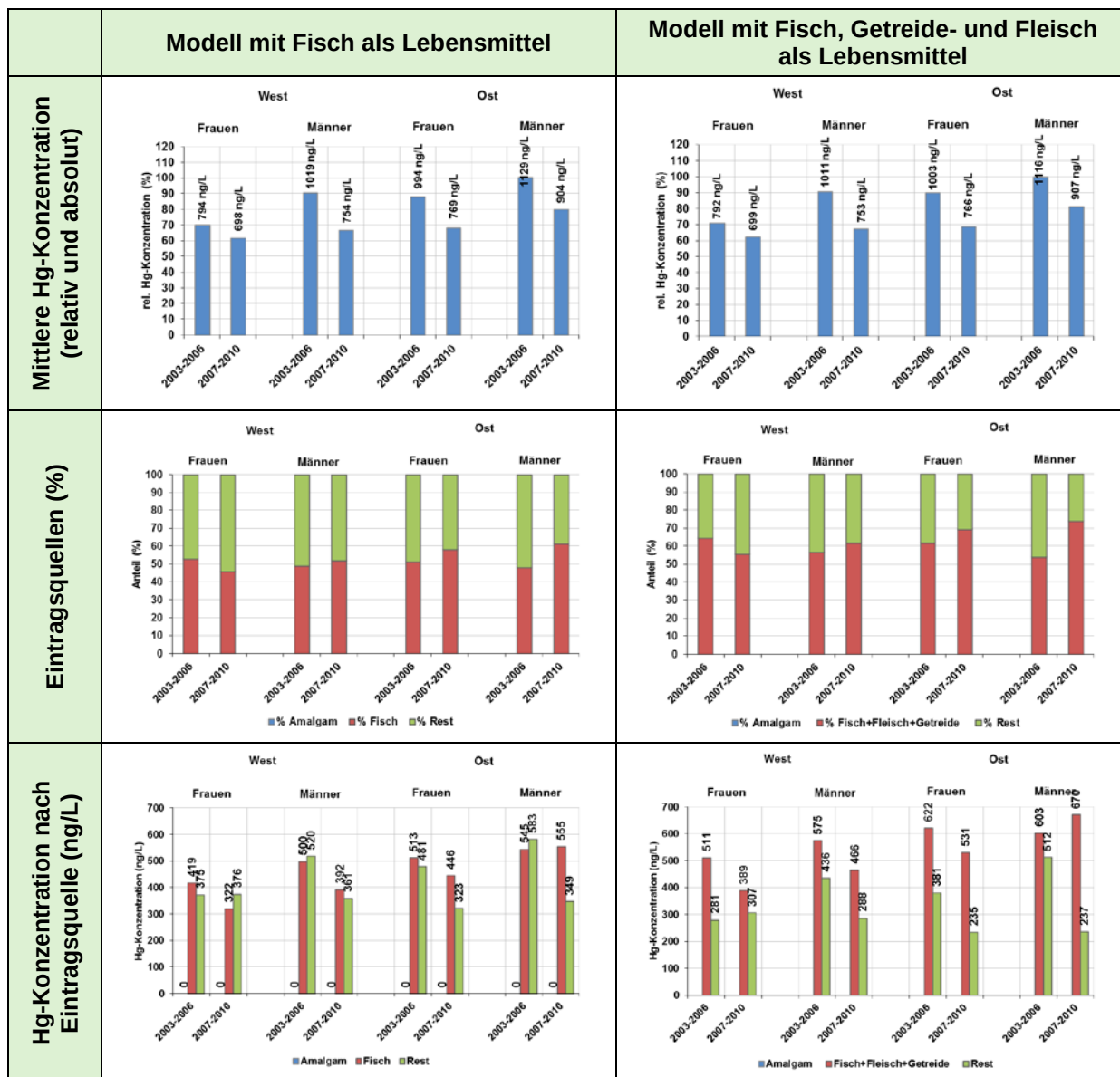


Tabelle 47: Relative Anteile an der Gesamtfracht.

Kohorte	Zeitraum	Modell mit Fisch		Modell mit Fisch, Getreide, Fleisch	
		% Fisch	% Rest	% Fisch + Getreide + Fleisch	% Rest
Ost, Männer	2003 - 2006	48	52	54	46
	2007 - 2010	61	39	74	26
Ost, Frauen	2003 - 2006	52	48	62	38
	2007 - 2010	58	42	69	31
West, Männer	2003 - 2006	49	51	57	43
	2007 - 2010	52	48	62	38
West, Frauen	2003 - 2006	53	47	65	35
	2007 - 2010	46	54	56	44