

# Schadstoffanreicherung in Wander- falkeneiern aus Baden-Württemberg

 Untersuchungsergebnisse der Jahre 2015-2018



Baden-Württemberg



# Schadstoffanreicherung in Wander- falkeneiern aus Baden-Württemberg

 Untersuchungsergebnisse der Jahre 2015-2018

**BEARBEITUNG** LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg  
Postfach 100163, 76231 Karlsruhe  
Referat 23 – Medienübergreifende Umweltbeobachtung, Klimawandel  
Dr. Raphaela Osterauer

**BEZUG** Publikationsdienst der LUBW <https://pd.lubw.de/10114>

**STAND** Mai 2020

Nachdruck - auch auszugsweise - ist nur mit Zustimmung der LUBW unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.



<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>4</b>
<b>1 EINLEITUNG</b>	<b>6</b>
<b>2 METHODEN</b>	<b>8</b>
2.1 Probenahme und -verarbeitung	8
2.2 Analytik	8
<b>3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>9</b>
3.1 Per- und polyfluorierte Verbindungen	9
3.2 Schwermetalle: Blei und Quecksilber	9
3.3 Phthalate	10
3.4 Flammschutzmittel	11
3.4.1 Klassische Flammschutzmittel	11
3.4.2 Neuere Flammschutzmittel	12
3.5 Pestizide	14
<b>4 FAZIT</b>	<b>14</b>
<b>5 LITERATUR</b>	<b>15</b>
<b>6 ANHANG</b>	<b>17</b>

# Zusammenfassung

Das Vorsorgeprinzip, welches ein frühzeitiges und vorrausschauendes Handeln beinhaltet, ist Leitlinie der deutschen Umweltpolitik. Es ist sowohl eines der Hauptprinzipien im deutschen Umweltrecht [UBA 2015], als auch Grundlage der europäischen Chemikalien-Verordnung REACH (EG, Nr. 1907/2006), um ein hohes Schutzniveau für Umwelt und Gesundheit zu gewährleisten. Parallel zum Vorsorgeprinzip bedarf es einer Überwachung der Freisetzung unerwünschter Schadstoffe in die Umwelt. Laut REACH-Verordnung besteht die gesetzliche Verpflichtung, neue Erkenntnisse über die Risiken eines Stoffes für die menschliche Gesundheit oder die Umwelt in einem Registrierungsdossier zu ergänzen, sofern sie dem Registranten bekannt werden [Verordnung (EG) Nr. 1907/2006, Artikel 22 Absatz 1]. Eine Möglichkeit, unerwünschte Auswirkungen von Chemikalien auf die Umwelt aufzudecken, ist der Einsatz von Frühwarnsystemen oder Indikatoren, durch welche mögliche Beeinträchtigungen von Natur und Mensch frühzeitig erkannt werden können. Der Wanderfalke kann als ein Indikator für die Umweltbelastung mit langlebigen und sich anreichernden Stoffen herangezogen werden, da er aufgrund seiner Stellung am Ende der Nahrungskette Schadstoffe in besonderem Maße anreichert.

Aus den Jahren 2015-2018 wurden abgestorbene Wanderfalkeneier sowie einige Eier von Uhu, Rauhußkauz und Habicht aus verschiedenen Regionen Baden-Württembergs auf folgende Schadstoffgruppen untersucht: Per- und polyfluorierte Verbindungen (PFC), Schwermetalle, Weichmacher für Kunststoffe (Phthalate), aktuell verwendete, langlebige Pestizide sowie „klassische“ und neuere Flammschutzmittel.

**PFC** sind eine Gruppe synthetisch hergestellter Verbindungen, die unter Umweltbedingungen äußerst stabil sind und mittlerweile in allen Umweltmedien sowie in Wildtier und Mensch nachgewiesen werden können. Die als krebserzeugend und reproduktionstoxisch geltende Verbindung PFOS wurde von den untersuchten PFC mit den höchsten Gehalten in den Greifvogeleiern gemessen. Bei 4 von 35 Proben wurde für PFOS die Wirkungsschwelle überschritten, welche im Ei des Huhnes, das aufgrund mangelnder toxikologischer Daten als Orientierung für den Wanderfalken herangezogen wurde, toxische Effekte hervorrufen würde.

Etwa 7 Tonnen **Quecksilber** werden jedes Jahr allein in Deutschland freigesetzt. In der Umwelt wird Quecksilber zum Teil in die viel schädlichere Verbindung Methylquecksilber (MeHg) umgewandelt. In den Wanderfalkeneiern liegen 77-100 % des Quecksilbergehaltes als MeHg vor, welches aufgrund seiner starken Toxizität bereits in den vorgefundenen Konzentrationen zu einer Verminderung der Eischalendicke führen und sich auf die Fortpflanzung auswirken kann.

Ein Teil der industriell hergestellten Weichmacher (**Phthalate**) greifen als hormonartige Substanzen in das Hormonsystem ein und können so beispielsweise die Fortpflanzung beeinträchtigen. Von den untersuchten Phthalaten wurde das bereits gesetzlich regulierte und als reproduktionstoxisch klassifizierte Diethylhexylphthalat (DEHP) in den Falkeneiern nachgewiesen. Auch Diisodecylphthalat (DIDP), welches als Ersatzstoff zu DEHP Verwendung findet sowie Acetyltributylcitrat (ATBC) wurden in geringen Konzentrationen gemessen. Durch das erweiterte Analysespektrum bei den Eiern des Jahres 2018 wurde außerdem durchgängig das hormonaktive Diethylphthalat (DEP) in geringen Mengen gefunden, über dessen Toxizität in umweltrelevanten Konzentrationen bislang keine Erkenntnisse vorliegen.

Bei der Stoffgruppe der **Flammschutzmittel** zeigen einige Verbindungen umwelt- und gesundheitsschädliche Eigenschaften, darunter auch die Polybromierten Diphenylether (PBDE), welche bereits gesetzlich reguliert sind. Dennoch finden sich diese in den Wanderfalkeneiern von allen untersuchten Flammschutzmitteln nach wie vor mit den höchsten Konzentrationen, wobei das persistente Kongener BDE-153 in den Falkeneiern mit 33 % dominierte. Etwa die Hälfte der untersuchten „neueren“ Flammschutzmittel, die vielfach statt der regulierten „klassischen“ Flammschutzmittel eingesetzt werden, wurden ebenfalls in den Eiern nachgewiesen und zeigen damit bereits ihre Umweltpräsenz.

**Pestizide** sind Stoffe, welche giftig auf unerwünschte Organismen wie beispielsweise Insekten, Pilze, Beikräuter und Nagetiere wirken. Dabei können jedoch auch Nicht-Ziel Organismen negativ beeinträchtigt werden. In den vorliegenden Untersuchungen wurde keines der 15 untersuchten noch im Einsatz befindlichen Pestizide, welche aufgrund ihrer langlebigen und bioakkumulativen Eigenschaften für die Analyse ausgewählt wurden, in den Greifvogeleiern nachgewiesen.

Im Vergleich zu früheren Untersuchungen der LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg, welche sich vor allem auf die Überwachung der durch die Stockholm-Konvention regulierten, persistenten organischen Schadstoffe fokussierten [LUBW 2012], wurde im vorliegenden Bericht der Schwerpunkt auf derzeit verwendete Substanzen gelegt. Dabei zeigte sich für einige Stoffgruppen, dass sich auch Ersatzstoffe zu mittlerweile regulierten Verbindungen in den Wanderfalkeneiern nachweisen lassen, wie beispielsweise bei den PFC, Weichmachern oder Flammschutzmitteln. Dies unterstreicht die Dringlichkeit, Ersatzstoffe zu entwickeln, welche nicht ihrerseits das Potential aufweisen, als persistente Verbindungen in die Umwelt zu gelangen. Weiterhin wurde die Quecksilberbelastung im Wanderfalkenei weiterverfolgt, welche sich seit mehreren Jahren bei etwa 0,3 µg/g TS befindet und in dieser Konzentration negative Auswirkungen auf den Wanderfalken ausüben kann.

Die erhobenen Schadstoffdaten sollen in übergreifende Datenbanken, z.B. der Datenplattform IPCheM der EU-Kommission, integriert werden. So kann ein Baustein zur Verbesserung der Informationslage beigetragen werden, da es einige Bemühungen gibt, Hinweise von Schadstoffakkumulationen in Biota in regulatorische Prozesse miteinzubinden.

# 1 Einleitung

Durch Vorsorge soll verhindert werden, dass Gefahren für die Umwelt überhaupt erst entstehen. Das Vorsorgeprinzip ist sowohl auf nationaler als auch auf EU-Ebene Leitlinie der Umweltpolitik. Im nationalen Umweltrecht ist es eines der Hauptprinzipien und sowohl im Einigungsvertrag als Selbstverpflichtung geregelt als auch im Grundgesetz verankert [UBA 2015]. Auch durch die REACH-Verordnung (EG, Nr. 1907/2006), durch welche eine umfassende Neustrukturierung der europäischen Chemikaliengesetzgebung erfolgte, wird das Vorsorgeprinzip umgesetzt. Speziell für Chemikalien bedeutet es, dass diese nur zugelassen oder eingeführt werden dürfen, wenn kein Verdacht auf Umwelt- oder Gesundheitsschädigungen vorliegt, bzw. Beschränkungen erfahren, wenn sich Hinweise auf Umweltschädigungen zeigen, wie es kürzlich bei drei Vertretern bienengefährdender Substanzen aus der Stoffgruppe der Neonicotinoide der Fall war.

Anhand von sogenannten Indikatoren kann untersucht werden, ob sich Chemikalien unerwünscht in der Umwelt oder in der Nahrungskette anreichern. Wanderfalken und andere Greifvögel eignen sich dabei besonders gut als Schadstoffindikatoren, da sie als Top-Prädatoren am Ende der Nahrungskette besonders viele fettlösliche und langlebige Schadstoffe anreichern. Somit können sie als Frühwarnsystem herangezogen werden, um mögliche negative Beeinträchtigungen für Natur und Mensch rechtzeitig zu erkennen.

Abgestorbene Eier von Wanderfalke und anderen Greifvögeln wurden im Zuge der Jungvogelberingung durch ehrenamtlich tätige Vogelschützer des NABU geborgen und der LUBW zur Schadstoffanalyse zur Verfügung gestellt. Durch diese Zusammenarbeit besteht seit 1999 ein durch die LUBW finanziertes, landesweites Monitoring anhand von Schadstoffanalysen in Wanderfalkeneiern.

In den Vorjahren wurde der Fokus der Analysen weitgehend auf persistente organische Schadstoffe gelegt, welche als so genannte POP's (persistent organic pollutants) seit 2004 durch die Stockholmer Konvention international geächtet werden. [LUBW 2012] und [v.D. TRENCK et al. 2007]. Bei den Analysen der Eier aus den Jahren 2015-2018 wurde neben einigen durch die Stockholmer Konvention bereits geregelten Stoffe (wie PBDE, HBCD, PFOS) der Fokus vor allem auf Verbindungen gelegt, welche sich derzeit noch im Einsatz befinden, aber im Verdacht stehen, toxisch und langlebig zu sein. Darunter befinden sich per- und polyfluorierte Verbindungen (PFC), Phthalate, neuere bromierte Flammschutzmittel und aktuell verwendete Pestizide. Weiterhin wurden die Schwermetalle Blei und Quecksilber sowie Methylquecksilber untersucht.

PFC werden seit den 1960er Jahren aufgrund ihrer fett-, wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften industriell vielfach verwendet. Sie reichern sich in der Umwelt an und werden inzwischen in allen Umweltbereichen nachgewiesen: In Wasser, Böden, Atmosphäre, pflanzlichen und tierischen Lebensmitteln, aquatischen und terrestrischen Tieren sowie in Blut und Muttermilch des Menschen. Aufgrund ihrer weiten Verbreitung in der Umwelt, ihrer Persistenz und ihrer Toxizität sowie aktuellen Schadensfällen, verursacht durch Feuerlöschschäume und belastete landwirtschaftliche Dünger, ist diese Stoffgruppe in den letzten Jahren verstärkt in den Fokus von Politik und Öffentlichkeit gerückt. Manche PFC sind aufgrund ihrer negativen Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit mittlerweile gesetzlich geregelt. So werden PFOS und PFOA durch die Stockholm-Konvention ab 2025 weltweit ausnahmslos verboten sein und einige langkettige Substanzen (C11-C14) sowie PFHxS, PFNA, PFDA und PFOA sind nach der europäischen REACH-Verordnung (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals) als besonders besorgniserregende



Stoffe identifiziert worden, was zu einem Zulassungsverfahren führt und eine Beschränkung dieser Substanzen zur Folge haben kann. Die Unternehmen weichen dadurch verstärkt auf kurzkettenige Verbindungen aus, welche aber ebenfalls im Verdacht stehen, toxisch und langlebig zu sein und zudem sehr mobil in Boden und Wasser sind.



Abbildung 1: Wanderfalke, Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg, Dietmar Nill

Anthropogene Hauptemissionsquellen für Quecksilber sind Braunkohlekraftwerke, Fahrzeugabgase, Müllverbrennung, Krematorien sowie Kunstdünger und industrielle Einleitungen in Gewässer. Allein in Deutschland werden jährlich etwa 7 Tonnen Quecksilber emittiert [TEBERT et al. 2016], was häufig zu Überschreitungen von Grenzwerten wie z.B. der Umweltqualitätsnorm (UQN) laut Wasserrahmenrichtlinie in Fischen führt. Negative Auswirkungen von Quecksilber, einer der giftigsten Verbindungen überhaupt, sind Nierenschäden, Schäden am Magen- und Darmtrakt, Fortpflanzungsstörungen und Erbgutveränderungen. Ein schrittweises Verbot von Quecksilber ist über die EU-Quecksilberverordnung bis 2020 vorgesehen. Mehr als hundertmal toxischer als Quecksilber ist Methylquecksilber, welches von Mikroorganismen in Oberflächengewässern und im Boden in diese Form umgewandelt wird. Dieses kann von den meisten Organismen leicht aufgenommen werden und entlang der Nahrungskette angereichert werden. So wurde zum Schutz von Spitzenprädatoren, die sich v.a. von Fischen ernähren (z.B. Otter, Robben Greifvögel), eine Umweltqualitätsnorm von 20 ng/kg in Fischen festgelegt. Dieser Wert wird jedoch von fast allen Fischen in Deutschland überschritten, wodurch ein Risiko für Raubtiere nicht ausgeschlossen werden kann.

Phthalate werden vor allem als Weichmacher für PVC-Kunststoffe eingesetzt, aus welchen sie jedoch mit der Zeit entweichen und in die Umwelt gelangen. Partikelgebunden werden sie über die Luft weit verbreitet und können mittlerweile ubiquitär nachgewiesen werden. Einige Phthalate können unerwünschte Effekte auf den Organismus verursachen, wie beispielsweise hormonähnliche Wirkungen oder Leberschädigungen. Diethylhexylphthalat (DEHP) war in der Vergangenheit weltweit das am meisten verwendete Phthalat. Aufgrund seiner reproduktionstoxischen und hormonähnlichen Eigenschaften wurde es durch toxikologisch weniger bedenkliche Phthalate ersetzt.

Halogenierte Flammschutzmittel werden seit den 1960er Jahren eingesetzt, um die Entzündung brennbarer Materialien, wie Kunststoffe, Textilien oder Holz hinauszuzögern und die Flammenausbreitung zu verlangsamen. Aus den behandelten Produkten entweichen sie während des Gebrauchs oder der Entsorgung in die Umwelt und können dadurch in die Nahrungskette gelangen. Besonders problematisch sind bromierte

Flammschutzmittel, zu denen polybromierte Diphenylether (PBDE), Tetrabrombisphenol A (TBBPA) und Hexabromcyclododecan (HBCDD) gehören. Durch ihren langjährigen Einsatz sind sie in der Umwelt weit verbreitet. Sie sind schwer abbaubar und zum Teil bioakkumulierend und toxisch. Diese ehemals meist verwendeten Flammschutzmittel sind mittlerweile weitgehend durch die Stockholmer Konvention oder die REACH-Verordnung verboten (mit Ausnahme von TBBPA). Zugelassene Ersatzstoffe, die statt der verbotenen „klassischen“ Flammschutzmittel eingesetzt werden, tauchen aber mittlerweile ebenfalls in der Umwelt auf. Das Verhalten dieser sogenannten „neu auftretenden“ oder „neueren“ Flammschutzmittel in der Umwelt ist bislang noch weitgehend unbekannt.

Pestizide sind Schädlingsbekämpfungsmittel, welche in der Landwirtschaft zur Bekämpfung von Mikroorganismen, Pilzen, Beikräutern und Schädlingen eingesetzt werden. Im Gegensatz zu vielen anderen Stoffgruppen werden Pestizide gezielt hergestellt, um Zielorganismen zu töten oder zu schädigen. Dadurch besteht die Gefahr, dass auch Nicht-Ziel-Organismen negativ beeinträchtigt werden. Die zu analysierenden Pestizide in den Greifvogeleiern wurden anhand der Schwarzen Liste von Greenpeace zu europaweit zugelassenen Pestiziden, des Pestizid-Aktions-Netzwerkes zu hochgefährlichen Pestiziden sowie anhand des mengenmäßig relevanten Inlandabsatzes und ihrer bioakkumulativen Eigenschaften ausgewählt.

## 2 Methoden

### 2.1 PROBENAHEME UND -VERARBEITUNG

Im Zuge der Jungvogelberingung durch die Arbeitsgemeinschaft Wanderfalkenschutz (AGW) wurden abgestorbene Resteier von Wanderfalke, Uhu und Rauhußkauz aus Horsten von Felsen, Kirchen, Kraftwerken und Funktürmen geborgen. Die Horste stammen aus verschiedenen Kreisen Baden-Württembergs: Ludwigsburg, Emmendingen, Schwarzwald-Baar, Reutlingen, Rastatt, Karlsruhe, Sigmaringen, Rhein-Neckar, Mannheim, Göppingen, Breisgau-Hochschwarzwald, Alb-Donau, Heilbronn und Lörrach. Zwei Eier aus dem Jahr 2018 stammen von einem Habichthorst aus dem Grenzbereich Baden-Württemberg/Hessen, welche im Zuge der Todesaufklärung eines brütenden Weibchens von der Staatlichen Vogelschutzwarte geborgen und der LUBW zur Verfügung gestellt wurden. Die Eiinhalte wurden in Schraubdeckelgläser überführt und bis zur Analyse bei -20 °C tiefgekühlt. Lagen mehrere Eier desselben Standortes vor, wurden diese zu Poolproben vereint. Die Proben wurden homogenisiert, gefriergetrocknet und anschließend analysiert.

### 2.2 ANALYTIK

Die Probenvorbereitung und Analyse der Greifvogeleier erfolgte durch Eurofins GfA Lab Service GmbH Hamburg. Die Analysegehalte wurden auf die Trockensubstanz bezogen, aber auch die Frischeinwaage und der Fettgehalt der Proben wurden bestimmt.

Folgende Analyten wurden in den Eiern bestimmt (Einzelverbindungen sind im Anhang aufgelistet):

2015-2017: PFC, Schwermetalle, Weichmacher, Bromierte Flammschutzmittel (PBDE, HBCD, TBBPA), Pestizide

2018: PFC, Schwermetalle, Weichmacher, Bromierte Flammschutzmittel (PBDE, HBCD, TBBPA), Neuere Flammschutzmittel

# 3 Ergebnisse und Diskussion

## 3.1 PER- UND POLYFLUORIERTE VERBINDUNGEN

Es wurden 22 verschiedene PFC-Verbindungen untersucht, wobei die als krebserzeugend und reproduktionstoxisch geltende Substanz PFOS in allen Wanderfalkeneiern das höchste Kontaminationsniveau aufwies (Abb. 2). Aufgrund mangelnder Datenlage wurde für eine Toxizitätsabschätzung auf verwandte Arten zurückgegriffen. So wurde bei 4 von 35 untersuchten Proben die Wirkungsschwelle für toxische Effekte im Hühnerei von 500 ng/g Trockensubstanz (TS) überschritten [MOLINA et al. 2006] und [O'BRIEN et al. 2009]. Es kann somit nicht ausgeschlossen werden, dass sich auch beim Wanderfalken Schadefekte bei diesen Konzentrationen zeigen, zumal sich in vergleichenden Untersuchungen zu Wirkungen von PBDE zeigte, dass der Buntfalke sensibler reagierte als das Haushuhn [MCKERNAN et al. 2009]. Für die Perfluorcarbonsäuren wurde eine zunehmende Akkumulation mit steigender Kettenlänge von C8 (PFOA) bis C13 (PFTrA) beobachtet. Aus der Stoffgruppe der Fluortelomersulfonate, welche mittlerweile als weniger bioakkumulative Ersatzstoffe zu den Perfluoralkylsulfonaten in Feuerlöschschäumen eingesetzt werden, ließ sich in geringen Konzentrationen 8:2 FTS in den Eiern der Jahre 2015-17 und zusätzlich in den Eiern des Jahres auch 6:2 FTS nachweisen. Ebenso ließ sich erstmals in den Eiern des Jahres 2018 die Verbindung Perfluor-3,7-dimethyloktansäure (PF-3,7-DMOA) nachweisen.

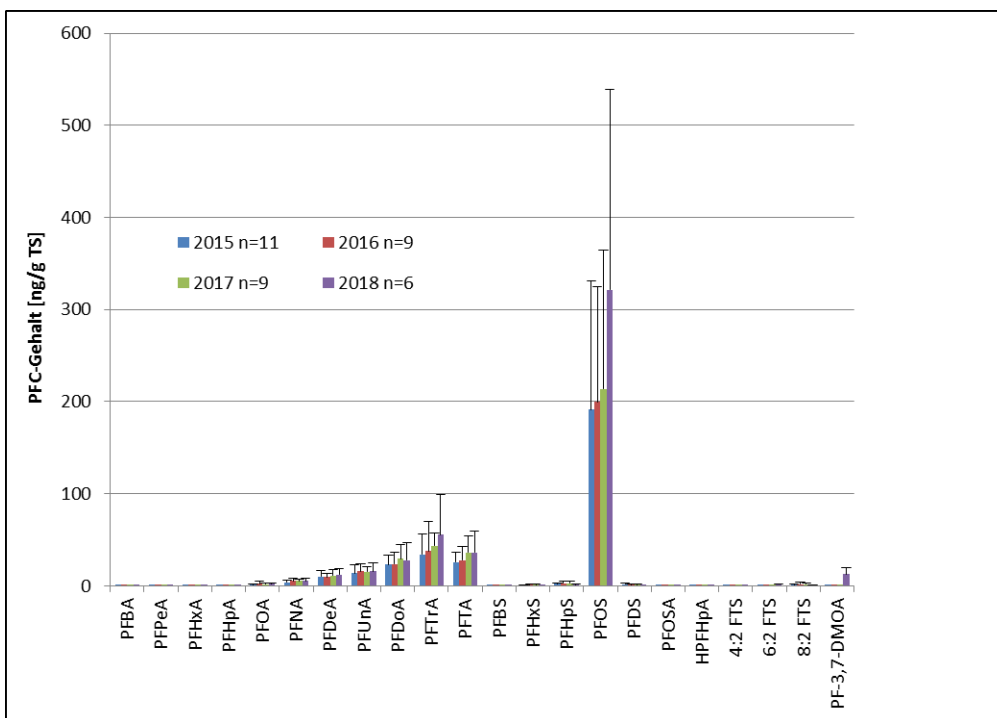
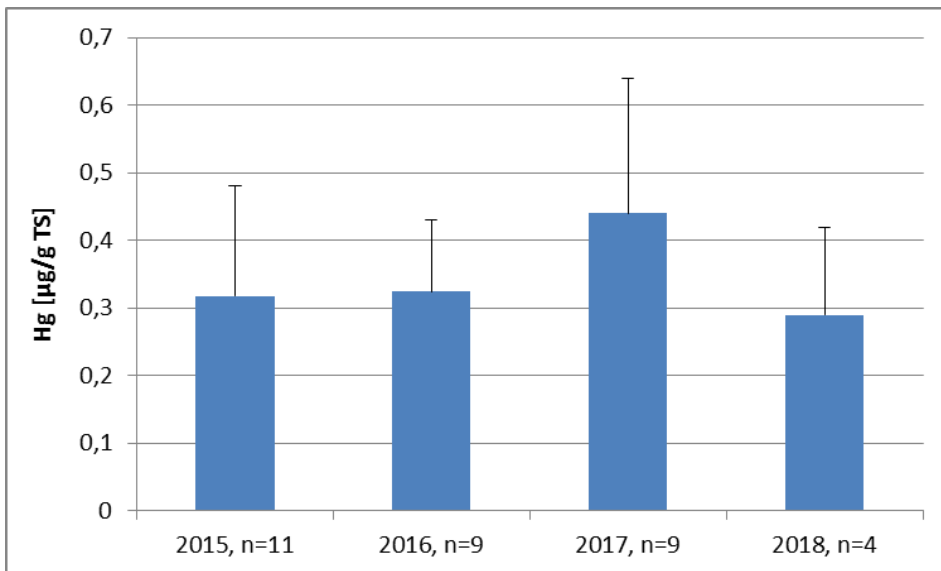


Abbildung 2: PFC-Gehalte in ng/g Trockensubstanz in Wanderfalkeneiern der Jahre 2015-18. Dargestellt sind jeweils Mittelwert und Standardabweichung.



## 3.2 SCHWERMETALLE: BLEI UND QUECKSILBER

Durch die Einführung bleifreien Benzins 1983 sind die Bleigehalte in der Umwelt stark zurückgegangen. So wurde Blei nur in 3 der 33 untersuchten Proben mit Werten an der Bestimmungsgrenze von 50 ng/g gemessen. Nur in einer Probe wurde ein Wert von 140 ng/g gemessen.



LUBW

Abbildung 3: Quecksilber-Gehalte in  $\mu\text{g/g}$  Trockensubstanz in Wanderfalkeneiern der Jahre 2015-18. Dargestellt sind jeweils Mittelwert und Standardabweichung

Für Quecksilber (Hg) zeigte sich über die Jahre ein Level von rund  $300 \text{ ng/g}$  TS im Wanderfalkenei (Abb. 3). Auch in den zwei analysierten Uhu-Eiern sowie in den Eiern des Rauhußkauzes fand sich ein Quecksilberlevel in der gleichen Größenordnung. Frühere Untersuchungen zeigen eine Abnahme der Schalendicke des Wanderfalkeneies mit steigender Hg-Konzentration im Bereich von  $100\text{-}1000 \text{ ng/g}$ , welche jedoch nicht problematisch für den Reproduktionserfolg zu sein scheint [SCHWARZ 2010]. Für die Eier des Jahres 2018 wurde ebenfalls der Anteil an Methylquecksilber (MeHg) am Gesamtquecksilber bestimmt, welcher zwischen  $77\text{-}100 \%$  lag. Auch für MeHg, welches etwa hundertmal toxischer ist als Hg, wurde aufgrund mangelnder Datenlage für eine Toxizitätsabschätzung auf Berichte einer anderen Vogelart, dem Ibis, zurückgegriffen. So zeigten sich bei wesentlich geringeren Konzentrationen als sie in Wanderfalkeneiern gefunden wurden beim Ibis Auswirkungen auf die Fortpflanzung. Die Quecksilber-Werte in den Eiern von Wanderfalken könnten daher möglicherweise ebenfalls Auswirkungen auf seine Reproduktionsrate haben.

### 3.3 PHTHALATE

In den Eiern der Jahre 2015-17 wurden sieben verschiedene Weichmacher untersucht. Gefunden wurden das als reproduktionstoxisch klassifizierte Diethylhexylphthalat (DEHP) sowie Diisodecylphthalat (DIDP) und Acetyltributylcitrat (ATBC). Obwohl DEHP seit 2015 in Europa zulassungspflichtig ist und damit sein Einsatz stark zurückgegangen ist, wurde es in 13 von 25 untersuchten Vogeleiern oberhalb der Nachweisgrenze von  $0,1 \mu\text{g/g}$  bis zu Konzentrationen von  $0,9 \mu\text{g/g}$  TS nachgewiesen. Für einige Organismengruppen wurde für DEHP bereits in umweltrelevanten Konzentrationen eine negative Auswirkung auf das hormonell bedingte Fortpflanzungssystem beschrieben [YAN-BO et al. 2017] und [OEHLMANN et al. 2009]. Heute sind Diisononylphthalat (DINP) und DIDP die am meisten verwendeten Phthalate. In einem Falkenei wurde DIDP mit einem Wert von  $1,1 \mu\text{g/g}$  TS und in zwei Eiern ATBC knapp oberhalb der BG von  $0,1 \mu\text{g/g}$  TS gemessen. Nicht gefunden wurden Diethylhexyladipat (DEHA), Butylbenzylphthalat (BBP), Dibutylphthalat (DBP) und DINP.

In den Eiern des Jahres 2018 wurde eine Bandbreite von 34 verschiedenen Phthalaten untersucht. In allen untersuchten Proben fanden sich Diethylphthalat (DEP) in Konzentrationen von  $0,2$  bis  $1,3 \mu\text{g/g}$  TS. Das hormonwirksame DEP wird unter anderem als Vergällungsmittel, als Weichmacher in Polymeren auf Zellu-



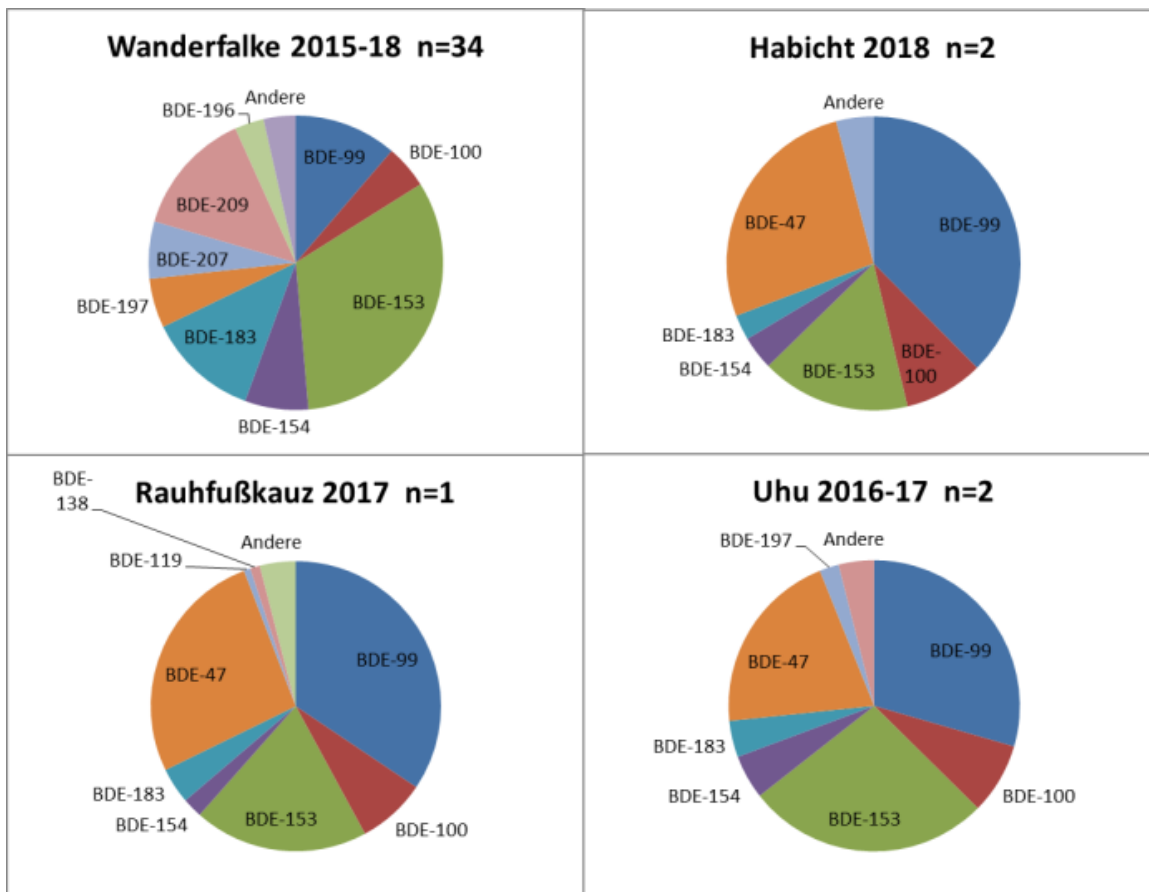


Abbildung 5: Prozentuale Anteile der einzelnen BDE-Kongeneren in Eiern des Wanderfalcken, des Habichts, des Rauhfußkauzes und des Uhus. Dargestellt sind Mittelwerte.

LUBW

Das Flammschutzmittel HBCD, welches neben den PBDE ebenfalls zu den mittlerweile verbotenen „klassischen“ Flammschutzmitteln gehört, wurde in den Eiern mit Summengehalten zwischen 1,5 und 319 ng/g TS (entspricht 5 und 956 ng/g Fett) gefunden, wobei 99 % davon  $\alpha$ -HBCD darstellte.

Obwohl TBBPA das weltweit meistproduzierte Flammschutzmittel ist, wurde es in keinem Ei nachgewiesen, was an seinem geringen Potential zur Bioakkumulation und der Gegebenheit liegen kann, dass diese Verbindung kovalent an seine Matrix bindet und somit weniger in die Umwelt entweicht.

### 3.4.2 NEUERE FLAMMSCHUTZMITTEL

In den Eiern des Jahres 2018 wurden erstmals bei den Untersuchungen der Falkeneier durch die LUBW auch alternativ zu den „klassischen“ Flammschutzmitteln eingesetzte und mittlerweile ebenfalls in der Umwelt auffindbare, neuere Flammschutzmitteln analysiert. Diese zeigten sich in den Eiern jedoch mit deutlich geringeren Konzentrationen als PBDE oder HBCD. Das chlorierte Flammschutzmittel Dechloran Plus (DP) ersetzt das durch die Stockholm-Konvention verbotene toxische Dechloran (Mirex). Es befindet sich nun seinerseits seit Anfang 2018 auf der REACH-Kandidatenliste für besonders besorgniserregende Stoffe. Es besteht aus den beiden Stereoisomeren syn- und anti-DP, welche sich in Produkten im Verhältnis von etwa 1:2 befinden. Dieses Verhältnis spiegelt sich auch in den Analyseergebnissen, indem etwa 6 ng/g Fett für syn-DP und 11 ng/g Fett für anti-DP in den Wanderfalkeneiern gefunden wurden. Auch das dechlorierte Produkt von DP, C111-Anti DP, wurde mit einem mittleren Wert von 0,5 ng/g Fett gefunden, nicht jedoch C110-Anti DP. Die zu DP chemisch ähnlichen Verbindungen Dechloran 602 und 603 führten mit mittleren Konzentrationen von 21 ng/g Fett (entspricht 4 ng/g TS) die alternativen Flammschutzmittel in den Wander-

falkeneiern an. Analyseergebnisse zu 1,5-Dechloran Plus Monoaddukt (DPMA) werden nicht gezeigt, da eine Signalüberlagerung mit einer unbekannt Substanz die Ergebnisse möglicherweise verfälschten.

Ein weiteres alternatives Flammschutzmittel, Decabromodiphenylethan (DBDPE), welches als Ersatz für BDE-209 eingesetzt wird und damit eine breite Verwendung in Kunststoff-, Textil- und Elektroartikeln findet, wurde mit einer mittleren Konzentration von 7 ng/g Fett in zwei Wanderfalkeneiern nachgewiesen. DBDPE wird mittlerweile in der gleichen Größenordnung in der Umwelt nachgewiesen wie BDE-209 [RICKLUND et al. 2010a]. Die geringeren Werte im Wanderfalkenei im Vergleich zum BDE-209 sind vermutlich artspezifisch, da für andere Vogelarten eine ähnlich starke Anreicherung der beiden Substanzen gefunden wurde [SHI et al. 2009] und [RICKLUND et al. 2010b]. Auch die Substanz 2,3-Dibrompropyl-2,4,6-tribromphenylether (DPTE), für welche bei Versuchen an Hühnerzellen ein hormonwirksames Potential beschrieben wurde [ASNAKE et al. 2015], fand sich mit 1-2 ng/g Fett in allen Greifvogeleiern. Mit Konzentrationen < 1 ng/g Fett fanden sich weiterhin die alternativen bromierten Flammschutzmittel Hexabrombenzol (HBBz) und Pentabromtoluol (PBT), sowie 1,2-Bis(2,4,6-tribromphenoxy)ethan (BTBPE), welches als Ersatz von OctaBDE eingesetzt wird und in einem Habichtei nachgewiesen wurde. Nicht gefunden wurden in den Greifvogeleiern die Verbindungen Pentabrommethylbenzol (PBEB), 2-Bromallyl-2,4,6-tribromphenylether (BATE), 2,4,6-Tribromphenylallylether (ATE), 2,4,6-Tribromanisol (TBA), 2-Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabrombenzoat (EHTeBB) sowie Bis(2-ethylhexyl)tetrabromphthalat (BEHTBP).

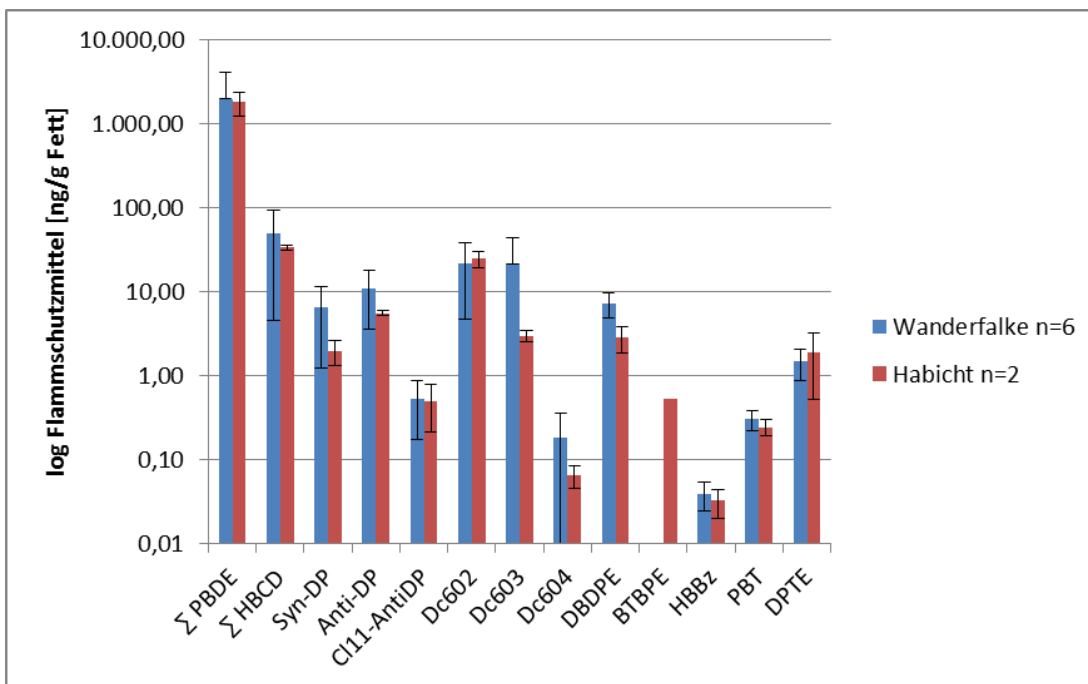


Abbildung 6: Logarithmische Darstellung der Flammschutzmittel in ng/g Fett in Eiern des Wanderfalke (n=6) und des Habichts (n=2) aus dem Jahr 2018. Dargestellt sind Mittelwerte und Standardabweichung.

In einer Übersichtsstudie zu Effekten der Flammschutzmittel auf verschiedene Vogelarten zeigten sich Greifvögel am sensitivsten. Sie reagieren oftmals mit einer Veränderung des Hormonsystems sowie Veränderungen in Verhalten, Wachstum, Entwicklung und Reproduktion [GUIGENO & FERNIE 2017]. Auch wenn die Konzentrationen der neueren Flammschutzmittel in der Umwelt bislang unterhalb der Effektschwelle von Laborversuchen liegen mögen, reichern sich viele Verbindungen in Lebewesen an und stellen damit ein po-



tentielles Risiko für Mensch und Umwelt dar. Manche alternativen Flammschutzmittel sind demnach kein geeigneter Ersatz für die PBDE, sondern durch ihr vermehrtes Auftreten in der Umwelt möglicherweise zukünftige persistente organische Schadstoffe.

### 3.5 PESTIZIDE

Für die 15 untersuchten, noch im Einsatz befindlichen Pestizide kann hinsichtlich der Anreicherung in den untersuchten Greifvogeleiern Entwarnung gegeben werden. Keines der analysierten Pestizide wurde oberhalb der Nachweisgrenze (5 – 200 ng/g TS je nach Verbindung) nachgewiesen. Dies schließt jedoch nicht aus, dass sie sich möglicherweise in einer niedrigeren Stufe der Nahrungskette finden lassen.

## 4 Fazit

In der Vergangenheit gelangten viele hochgiftige und persistente Schadstoffe wie z.B. PBDE, Polychlorierte Biphenyle (PCB) oder Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT), welches den Bestand des Wanderfalken beinahe zum Aussterben brachte, in die Umwelt. Obwohl viele dieser Substanzen mittlerweile verboten wurden, belasten sie weiterhin Mensch, Tier und Umwelt. Auch neuere noch größtenteils unregulierte Schadstoffe wie z.B. PFC sind unter Umweltbedingungen äußerst stabil und werden in allen Umweltmedien nachgewiesen. Daher bedarf es einer Überwachung der Freisetzung von unerwünschten Stoffen in die Umwelt. Von den Verbindungen, welche in den Greifvogeleiern analysiert wurden, konnte für viele Stoffe eine Entwarnung hinsichtlich der Anreicherung im Vogelei gegeben werden. So wurde keines der 15 untersuchten, noch im Einsatz befindlichen Pestizide nachgewiesen. Auch die Mehrzahl der Phthalate und etwa 40-50 % der untersuchten Verbindungen aus den Stoffgruppen PFC, PBDE und neuere Flammschutzmittel wurden nicht in den Greifvogeleiern gefunden. Die Untersuchungsergebnisse zeigen jedoch auch die Notwendigkeit, den Eintrag von Schadstoffen in unsere Umwelt weiter zu reduzieren, denn für einige der untersuchten Verbindungen wurde eine Belastung im Greifvogelei festgestellt: Einige langkettige PFC, darunter das reproduktionstoxische PFOS, die klassischen Flammschutzmittel PBDE und HBCD, das hochgiftige Schwermetall Quecksilber und seine organische Form Methylquecksilber sowie hormonwirksame Phthalate. Bereits in vorgefundenen Konzentrationen können einige dieser Verbindungen eine Bedrohung für die Gesundheit und die Reproduktion des Wanderfalken darstellen. In den vorliegenden Untersuchungen wurde ersichtlich, dass sich mittlerweile auch Ersatzstoffe zu einigen regulierten Verbindungen aus den Stoffgruppen PFC, Flammschutzmittel und Phthalate in den Greifvogeleiern nachweisen lassen. Für die Genehmigungsverfahren von solchen Ersatzstoffen sollte zukünftig verstärkt geprüft werden, inwieweit diese wiederum selbst umweltaktive Eigenschaften aufweisen und möglicherweise zukünftige persistente und toxische Schadstoffe darstellen. Ein aktueller Fall ist das Flammschutzmittel Dechloran Plus, welches nun seinerseits als besonders besorgniserregende Substanz nach der REACH-Verordnung definiert ist und im Wanderfalkenei vorgefunden wird.

Die erhobenen Daten sollen in nationale und internationale Datenbanken eingespeist werden, beispielweise der Datenbank IPChem der EU-Kommission, welche mit der ECHA (Europäische Chemikalienagentur) vernetzt ist. Damit können sie als Frühwarnsystem für neu in der Umwelt auftretende Stoffe herangezogen werden und es kann ein Baustein zur Verbesserung der Informationslage für Behörden und der Wissenschaft zur Umweltbelastung beigetragen werden.



# 5 Literatur

Asnake S, Pradhan A, Kharlyngdoh JB, Modig C, Olsson PE (2015): The brominated flame retardants TBP-AE and TBP-DBPE antagonize the chicken androgen receptor and act as potential endocrine disrupters in chicken LMH cells. *Toxicol In Vitro* 2015, 29(8), 1993–2000

Chen D, La Guardia MJ, Harvey E, Amaral M, Wohlfort K, Hale RC (2008): Polybrominated diphenyl ethers in peregrine falcon (*Falco peregrinus*) eggs from the northeastern U.S. *Environ. Sci Technol* 42(20), 7594–7600

Guigeno MF, Fernie KJ (2017): Birds and flame retardants: A review of the toxic effects on birds of historical and novel flame retardants. *Environ Res* 154, 398-424

LUBW (2012): Warndienst Wanderfalke. Vogeleier spiegeln langlebige Umweltgifte. Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg

McKernan MA, Rattner BA, Hale RC, Ottinger MA (2009): Toxicity of polybrominated diphenyl ethers (DE-71) in chicken (*Gallus gallus*), mallard (*Anas platyrhynchos*), and American kestrel (*Falco sparverius*) embryos and hatchlings. *Environ Toxicol Chem /SETAC* 28(5), 1007–1017

Molina ED, Balander R, Fitzgerald SD, Giesy JP, Kannan K, Mitchell R, Bursian SJ (2006): Effects of Air Cell Injection of PFOS Before Incubation on Development of the White Leghorn Chicken (*G. domesticus*) Embryo. *Environ Toxicol Chem* 25(1), 227-232

O'Brien JM, Carew AC, Chu S, Letcher RJ, Kennedy SW (2009): PFOS Toxicity in Domestic Chicken (*G. domesticus*) Embryos in the Absence of Effects on PPAR $\alpha$ -Regulated Genes. *Comp Biochem Physiol C* 149, 524-530

Oehlmann J, Schulte-Oehlmann U, Kloas W, Jagnytsch O, Lutz I, Kusk KO, Wollenberger L, Santos EM, Paull GC, Van Look KJW, Tyler CR (2009): Review: A critical analysis of the biological impacts of plasticizers on wildlife. *Phil Trans R Soc B* 364, 2047–2062

Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:02006R1907-20140410&from=DE> (abgerufen am 08.10.2019)

Ricklund N, Kierkegaard A, McLachlan MS (2010a): Levels and Potential Sources of Decabromodiphenyl Ethane (DBDPE) and Decabromodiphenyl Ether (DecaBDE) in Lake and Marine Sediments in Sweden. *Environ Sci Technol* 44(6), 1987–1991

Ricklund N, Kierkegaard A, McLachlan MS (2010b): Screening of Decabromodiphenyl Ethane (DBDPE) in Lake Sediment, Marine Sediment and Peregrine Falcon (*Falco peregrinus*) Eggs. Department of Applied Environmental Science, Stockholm University. Accessed 10 April 2019. <http://www.diva-potal.org/smash/get/diva2:657662/FULLTEXT01.pdf>

Schwarz S (2010): Studien zur Schalendicke von Eiern des Wanderfalken *Falco peregrinus* in Baden-Württemberg mit Bezug zur Belastung durch Organohalogenverbindungen und Quecksilber. Bachelorarbeit der Fakultät für Biologie der Eberhard Karls Universität Tübingen, vorgelegt im Juli 2010

Shi T, Chen SJ, Luo XJ, Zhang XL, Tang CM, Luo Y, Maa YJ, Wua JP, Peng XZ, Mai BX (2009): Occurrence of brominated flame retardants other than polybrominated diphenyl ethers in environmental and biota samples from southern China. *Chemosphere* 74, 910–916

Tebert C, Volz S, Gebhardt P, Dehoust G, Kremer P (2016): Quecksilber-Minderungsstrategie für Nordrhein-Westfalen. Gutachten im Auftrag des Landes Nordrhein-Westfalen. [https://www.kremer-werner.de/images/2016-04-02\\_Gutachten\\_Quecksilberstrategie\\_NRW.pdf](https://www.kremer-werner.de/images/2016-04-02_Gutachten_Quecksilberstrategie_NRW.pdf) (abgerufen am 02.10.2019)

Umweltbundesamt (UBA) 2015: Vorsorgeprinzip. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/nachhaltigkeit-strategien-internationales/umweltrecht/umweltverfassungsrecht/vorsorgeprinzip> (abgerufen am 09.09.2019)

vd Trenck KT, Schilling F, Schmidt D (2007): Bioindikation mit Wanderfalken – Neue Ergebnisse aus Baden-Württemberg. *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 19(2), 75-82

Vorkamp K, Falk K, Møller S, Rigét FF, Sorensen PB (2018): Regulated and unregulated halogenated flame retardants in peregrine falcon eggs from Greenland. *Environ Sci Technol* 52, 474-483

Yan-Bo M, Pan-Pan, J, Muhammad J, Li Y, Chun-Jiao L, De-Sheng P (2017): Reproductive effects linked to DNA methylation in male zebrafish chronically exposed to environmentally relevant concentrations of di-(2-ethylhexyl) phthalate. *Environ Pollut* 237, 1050-1061

# 6 Anhang

Tabelle 1: Untersuchungsspektrum des Jahres 2015-2017

<b>Polybromierte Diphenyläther (PBDE)</b>	2,2',4'-TriBDE (BDE-17)
	2,4,4'-TriBDE (BDE-28)
	2,2',4,4'-TetraBDE (BDE-47)
	2,2',4,5'-TetraBDE (BDE-49)
	2,3',4,4'-TetraBDE (BDE-66)
	2,3',4',6-TetraBDE (BDE-71)
	3,3',4,4'-TetraBDE (BDE-77)
	2,2',3,4,4'-PentaBDE (BDE-85)
	2,2',4,4',5-PentaBDE (BDE-99)
	2,2',4,4',6-PentaBDE (BDE-100)
	2,3',4,4',6-PentaBDE (BDE-119)
	3,3',4,4',5-PentaBDE (BDE-126)
	2,2',3,4,4',5'-HexaBDE (BDE-138)
	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (BDE-153)
	2,2',4,4',5,6'-HexaBDE (BDE-154)
	2,3,3',4,4',5-HexaBDE (BDE-156)
	2,2',3',4,4',5',6-HeptaBDE (BDE-183)
	2,2',3,4,4',6,6'-HeptaBDE (BDE-184)
	2,3,3',4,4',5',6-HeptaBDE (BDE-191)
	2,2',3,3',4,4',5,6'-OctaBDE (BDE-196)
2,2',3,3',4,4',6,6'-OctaBDE (BDE-197)	
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonaBDE (BDE-206)	
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonaBDE (BDE-207)	
DecaBDE (BDE-209)	
<b>HBCD</b>	alpha-HBCD
	beta-HBCD
	gamma-HBCD
<b>TBBPA</b>	Tetrabrombisphenol-A (TBBPA)
<b>Weichmacher (Phthalate)</b>	Diethylhexylphthalat (DEHP)
	Diethylhexyladipat (DEHA)
	Diisodecylphthalat (DIDP)
	Butylbenzylphthalat (BBP)
	Acetyltributylcitrat (ATBC)
	Dibutylphthalat (DBP)
	Diisononylphthalat (DINP)
<b>Schwermetalle</b>	Quecksilber (Hg)
	Blei (Pb)
<b>Pestizide</b>	Aclonifen
	Bifenox
	Bromoxynil-Heptanoat
	Bromoxynil-Octanoat
	Chlorpyrifos (-ethyl)

Chlorthalonil
Cyhalothrin, lambda-
Cypermethrin
Bixafen
Clothianidin
Diflufenican
Imidacloprid
Indoxacarb
Prosulfocarb
Pyraclostrobin
Thiacloprid

Tabelle 2: Untersuchungsspektrum des Jahres 2018

<b>Polybromierte Diphenylether (PBDE)</b>	2,2',4'-TriBDE (BDE-17)
	2,4,4'-TriBDE (BDE-28)
	2,2',4,4'-TetraBDE (BDE-47)
	2,2',4,5'-TetraBDE (BDE-49)
	2,3',4,4'-TetraBDE (BDE-66)
	2,3',4',6'-TetraBDE (BDE-71)
	3,3',4,4'-TetraBDE (BDE-77)
	2,2',3,4,4'-PentaBDE (BDE-85)
	2,2',4,4',5'-PentaBDE (BDE-99)
	2,2',4,4',6'-PentaBDE (BDE-100)
	2,3',4,4',6'-PentaBDE (BDE-119)
	3,3',4,4',5'-PentaBDE (BDE-126)
	2,2',3,4,4',5'-HexaBDE (BDE-138)
	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (BDE-153)
	2,2',4,4',5,6'-HexaBDE (BDE-154)
	2,3,3',4,4',5'-HexaBDE (BDE-156)
	2,2',3',4,4',5',6'-HeptaBDE (BDE-183)
	2,2',3,4,4',6,6'-HeptaBDE (BDE-184)
	2,3,3',4,4',5',6'-HeptaBDE (BDE-191)
	2,2',3,3',4,4',5,6'-OctaBDE (BDE-196)
	2,2',3,3',4,4',6,6'-OctaBDE (BDE-197)
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NonaBDE (BDE-206)	
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonaBDE (BDE-207)	
DecaBDE (BDE-209)	
<b>Neuere Flammschutzmittel</b>	syn-Dechloran Plus (Syn-DP)
	anti-Dechloran Plus (Anti-DP)
	anti-Cl11-Dechloran Plus (Cl11-AntiDP)
	anti-Cl10-Dechloran Plus (Cl10-AntiDP)
	Dechloran 602 (Dc602)
	Dechloran 603 (Dc603)
	Dechloran 604 (Dc604)
	1,5-Dechloran Plus Monoaddukt (DPMA)
	Decabromodiphenylethan (DBDPE)
	1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethan (BTBPE)
	Hexabrombenzol (HBBz)

	Pentabromethylbenzol (PBEB)
	Pentabromtoluol (PBT)
	2,3-Dibrompropyl-2,4,6-tribromphenylether (DPTE)
	2-Bromallyl-2,4,6-tribromphenylether (BATE)
	2,4,6-Tribromphenylallylether (ATE)
	2,4,6-Tribromanisol (TBA)
	2-Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabrombenzoat (EHTEBB)
	Bis(2-ethylhexyl)tetrabromphthalat (BEHTBP)
<b>HBCD</b>	alpha-HBCD
	beta-HBCD
	gamma-HBCD
<b>TBBPA</b>	Tetrabrombisphenol-A (TBBPA)
<b>Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC)</b>	Perfluoroctansulfonat (PFOS)
	Perfluoroctansäure (PFOA)
	Summe PFOS / PFOA exkl. BG
	Summe PFOS / PFOA inkl. BG
	Perfluorbutansulfonat (PFBS)
	Perfluorbutansäure (PFBA)
	Perfluorpentansäure (PFPeA)
	Perfluorhexansulfonat (PFHxS)
	Perfluorhexansäure (PFHxA)
	Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS)
	Perfluorheptansäure (PFHpA)
	Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)
	Perfluornonansäure (PFNA)
	Perfluordecansulfonat (PFDS)
	Perfluordecansäure (PFDeA)
	Perfluorundekansäure (PFUnA)
	Perfluordodekansäure (PFDoA)
	Perfluortridekansäure (PFTrA)
	Perfluortetradekansäure (PFTA)
	Perfluor-3,7-dimethyloktansäure (PF-3,7-DMOA)
	7H-Dodekanfluorheptansäure (HPFHpA)
6:2 Fluortelomersulfonat (FTS), (H4PFOS)	
4:2 Fluortelomer sulfonat (H4PFHxS)	
8:2 Fluortelomersulfonat (FTS)	
<b>Schwermetalle</b>	Quecksilber (Hg)
	Blei (Pb)
<b>Weichmacher (Phthalate)</b>	Bis (4-methyl-2-pentyl) phthalat (BMPP)
	Bis (2-ethoxyethyl) phthalat (DEEP)
	Dihexylphthalat (DHXP)
	Di-(2-methoxyethyl)phthalat (DMEP)
	Dibenzylphthalat (DBenzP)
	Di-heptylphthalat (DHP)
	Diallylphthalat (DAP)
	Diisopropylphthalat (DiisopropP)
	Triethyl-2-acetylcitrat (ATEC)
	Dipropylphthalat (DPrP)
	Diisopentylphthalat (DiPP)

Dimethylisophthalat (DMIP)
Dipropylheptylphthalat (DPHP)
DINCH
Diethylhexylphthalat (DEHP)
Dimethylphthalat (DMP)
Di-n-octylphthalat (DNOP)
Di-n-pentylphthalat (DnPP)
Diisoheptylphthalat (DIHP)
Diethylhexyladipat (DEHA)
Diisodecylphthalat (DIDP)
Diisobutylphthalat (DIBP)
Dicyclohexylphthalat (DCHP)
Diphenylphthalat (DPheP)
Diethylphthalat (DEP)
Butylbenzylphthalat (BBP)
Acetyltributylcitrat (ATBC)
Dibutylphthalat (DBP)
Diisononylphthalat (DINP)
Tri-n-butylphosphat (TBP)
Di-isobutyladipat (DIBA)
Dibutyladipat (DBA)
Diethyladipat (DEA)
Triisobutylphosphat (TIBP)

