

# Österreichisches Bioindikatornetz ermöglichte Methodenentwicklung für Quecksilberbestimmungen in Jahresringen mit der Quadranten-Methode

Michael Tatzber

**Kurzfassung** | In den letzten beiden Jahren wurde am BFW eine Methode entwickelt, mit der Quecksilberkonzentrationen in Jahresringen von Stammscheiben über Zeiträume von bis zu Jahrhunderten zurückverfolgt werden können. Dabei werden Veränderungen der Quecksilberkonzentrationen in den Jahresringen im Verlauf der Jahre verglichen. Die Quecksilberkonzentration innerhalb eines Jahresrings kann deutlich variieren. Die Beprobung gleicher Jahrringe in verschiedene Richtungen (unterteilt in Quadranten) ermöglicht es, diese Unterschiede zu mitteln. Die Beprobung in der Breite der Jahrringe erlaubt, gezielt einzelne Jahre auf deren Quecksilberkonzentrationen zu untersuchen. Bei der Methodenentwicklung hat sich gezeigt, dass die Daten des Österreichischen Bioindikatornetzes eine sehr wichtige und hilfreiche Informationsquelle für Standorte mit Quecksilberemissionen waren und qualitativ sehr hochwertige Proben identifizierbar machten. Seit 2020 wurden mit dieser Methodik Stammscheiben vom Kürnberg bei Linz, aus Donawitz, Brückl, Brixlegg, Gmunden, Wien und dem unteren Lavanttal untersucht. Auch Unterschiede zur Liste von Quecksilber-Punktquellen in Annex D des Minamata-Übereinkommens über Quecksilber auf österreichischer Ebene, wie zum Beispiel die Primäreisenproduktion, konnten im Österreichischen Bioindikatornetz festgestellt und über nationale Besonderheiten (z.B. haben österreichische Eisenerze einen deutlich höheren Quecksilbergehalt als üblich) erklärt werden. Daher konnte das Österreichische Bioindikatornetz Standorte, die in dieser Liste von Punktquellen nicht enthalten waren, für Proben zugänglich machen.

**Schlüsselworte** | Quecksilber, Österreichisches Bioindikatornetz, Jahresringe, Industrieemissionen, Minamata-Übereinkommen

Am 16. August 2017 trat das Minamata-Übereinkommen über Quecksilber in Kraft, welches den Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt vor vom Menschen verursachten Freisetzungen von Quecksilber und seinen Verbindungen zum Ziel hat. Der Wald ist dabei als eine vergleichsweise prominente Senke von Quecksilber bekannt. Im Holz ist Quecksilber verglichen mit Nadeln bzw. Blättern und Rinde zwar in sehr geringen Konzentrationen vorhanden; die im Holz enthaltene Menge Quecksilber ist aber deshalb relevant, weil das Holz im Wald insgesamt einen großen Anteil

an dessen Biomasse darstellt.

## Bestimmung von Quecksilber in Jahresringen

In den letzten Jahren konnte in Österreich am Institut für Waldschutz des Bundesforschungszentrums für Wald (BFW) eine Methode etabliert werden, die es ermöglicht, relative Veränderungen von Quecksilberemissionen über sehr lange Zeiträume zurückzuverfolgen. Eine der ersten Arbeiten zu Quecksilberbestimmungen in Jahresringen stammt von Hojdová et al. (2011). Lange war unklar, ob das in Jahresringen gespeicherte

## Abstract

### Austrian Bio-Indicator Grid enabled method development for mercury determinations in annual growth rings with the quadrant method

In the last two years, a method has been developed at BFW that allows tracing mercury concentrations in annual growth rings of stem disks over periods of up to centuries. These are relative changes that can be compared for different years. Mercury concentrations can vary significantly within an annual ring. Sampling the same annual rings in different directions (divided into quadrants) makes it possible to average these differences. Sampling in the width of the annual rings allows targeted examination of individual years for their mercury concentrations. For method development, the data of the Austrian Bio-Indicator Grid proved to be a very important source about mercury emission, allowing the sourcing of high-quality samples. Since 2020, stem discs from Kürnberg near Linz, Donawitz, Brückl, Brixlegg, Gmunden, Vienna and the lower Lavant valley could be investigated using this methodology. Differences to the list of mercury point sources in Annex D of the Minamata Convention on mercury at the Austrian level, such as primary iron production, could also be identified in the Austrian Bio-Indicator Grid and explained via national circumstances (e.g. Austrian iron

ores have a significantly higher mercury content than usual). Therefore, the Austrian Bio-Indicator Grid was able to identify further sites for sampling that were not included in this list of point sources.

**Keywords** | Mercury, Austrian Bio-Indicator Grid, annual growth rings, industrial emissions, Minamata Convention on Mercury

**Abbildung 1:** Quecksilbergehalte in Nadel- und Blattproben des Österreichischen Bioindikatornetzes. Dargestellt sind die Jahre 1986 (a), 1996 (b), 2006 (c) und 2021 (d).

**Figure 1:** Mercury levels in needle and leaf samples of the Austrian Bio-Indicator Grid. The years 1986 (a), 1996 (b), 2006 (c) and 2021 (d) are shown.

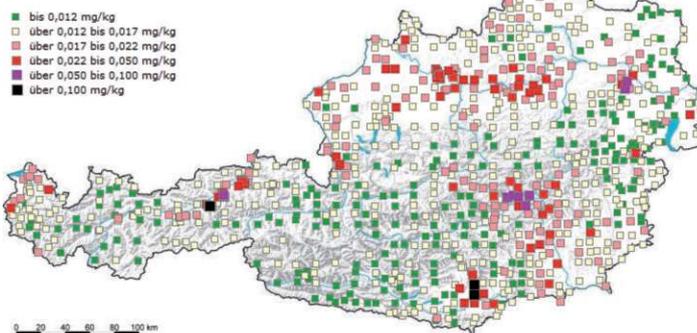
Quecksilber eher aus dem Wurzel-, dem Rinden- oder dem Kronenbereich eines Baumes stammt (Cooke et al. 2020). Inzwischen kann aber dank Isotopenanalysen als gesichert angesehen werden, dass das Quecksilber in Jahresringen ausschließlich aus der den Baum umgebenden Atmosphäre aufgenommen wird (McLagan et al. 2022). Bei einem Teil der Arbeiten, die zu Quecksilberbestimmungen in Jahresringen publiziert wurden, wurden Bohrkern aus Baumstämmen verwendet und bei einem weiteren Teil Stammscheiben beprobt. In den meisten Fällen wurden die Quecksilbermessungen in Jahresringen in Abschnitten von Jahrfünften durchgeführt. Durch die Beprobung der einzelnen Jahrgänge in jeweils vier verschiedenen Quadranten konnten wir im Zuge der Methodenentwicklung am BFW die Ergebnisse detaillierter darstellen und die Genauigkeit steigern. So können Unregelmäßigkeiten innerhalb eines Jahresringes gemittelt

werden und die Verläufe der Quecksilberkonzentrationen mit der Zeit waren gleichmäßiger. Es wird vermutet, dass derartige Unregelmäßigkeiten durch mehrfach stattfindende Änderungen der Bedingungen in direkter Umgebung eines Baumes im Laufe der Jahre, wie zum Beispiel die umgebende Vegetation, zustande kommen können. Jedenfalls ermöglicht diese Vorgangsweise, gleichmäßige Verläufe von Quecksilberkonzentrationen in Stammscheiben über lange Zeiträume zu erhalten, auch wenn man einzelne Jahre beprobt.

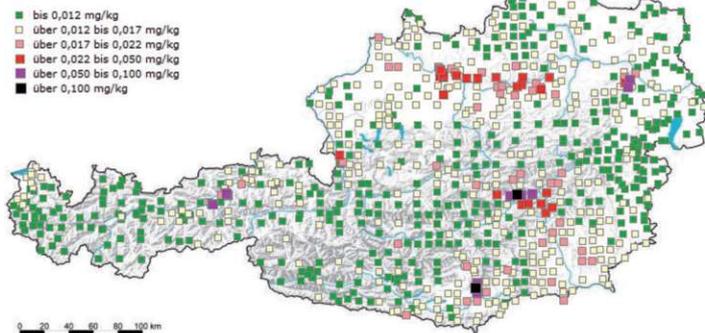
### Österreichisches Bioindikatornetz als Informationsquelle für aussagekräftige Proben

Von entscheidender Bedeutung für erfolgreiche Methodenentwicklungen sind grundsätzlich Proben, die aussagekräftige Informationen erwarten lassen. Das Österreichische Bioindikatornetz wurde 1983 mit Blättern und Nadeln als passi-

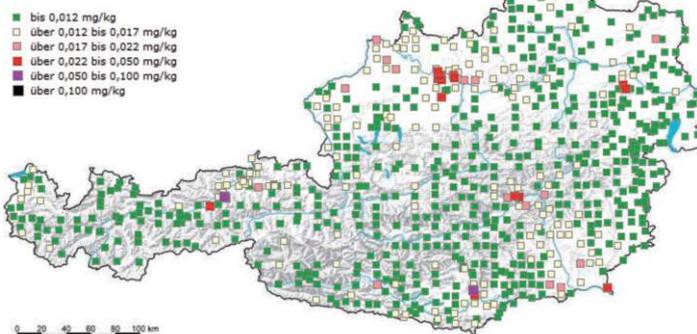
Quecksilbergehalte 1986 beim Gesamtnetz - Bundesgebiet (alle Baumarten)



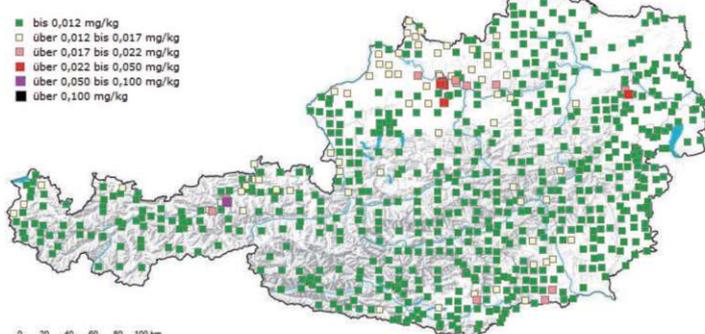
Quecksilbergehalte 1996 beim Gesamtnetz - Bundesgebiet (alle Baumarten)



Quecksilbergehalte 2006 beim Gesamtnetz - Bundesgebiet (alle Baumarten)



Quecksilbergehalte 2021 beim Gesamtnetz - Bundesgebiet (alle Baumarten)



ven Akkumulationsindikatoren gestartet (Fürst 2019). Auf bis zu 1500 Punkten werden jährlich jeweils zwei Bäume beprobt und deren Assimilationsorgane auf 14 Elementgehalte analysiert (B, Ca, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, N, Ni, P, S und Zn).

Abbildung 1 zeigt die Quecksilbergehalte für die verschiedenen Standorte des Österreichischen Bioindikatornetzes für die Jahre 1986 (a), 1996 (b), 2006 (c) und 2021 (d). Man erkennt als grobe Tendenz über alle Standorte einen deutlichen Abfall der Quecksilbergehalte in Richtung der Gegenwart. Zusätzlich zu den international bekannten Quecksilberemissionsquellen wie Chloralkalielektrolyse, Zementproduktion und Kupferrecycling ist in Abbildung 1 auch eine österreichische Besonderheit, der Industriezweig Primäreisenproduktion aufgrund der erhöhten Quecksilbergehalte in österreichischen Eisenerzen, gut zu ersehen: Das liegt daran, dass das österreichische Erzvorkommen, welches in Linz und Donawitz verhüttet wird, im Vergleich zu anderen Erzen deutlich höhere Quecksilbergehalte aufweist.

Diese Informationen aus dem Österreichischen Bioindikatornetz gemeinsam

mit der Bereitschaft der Landesforstdienste in Kärnten, Oberösterreich, der Steiermark und Tirol erlaubten es, qualitativ hochwertige Proben zu bekommen. Dies wiederum ermöglichte es, im Zuge der Methodenentwicklung und der weiteren Untersuchungen die Relevanz der Quadrantenbeprobung für die Quecksilberbestimmung in Jahresringen für gleichmäßigere Verläufe der Quecksilberkonzentrationen mit der Zeit zu verstehen (Stammscheiben aus Linz und Donawitz; Tatzber und Fürst 2020). In weiterer Folge konnten Ergebnisse von zwei untersuchten Stammscheiben aus Brückl in Kärnten mit Informationen des Betreibers einer Industrieanlage verglichen werden (Tatzber und Fürst 2020, Tatzber und Fürst 2021), wodurch die Aussagekraft der erhaltenen Konzentrationsverläufe zusätzlich untermauert wurde. Der Tiroler Landesforstdienst übermittelte drei weitere Stammscheiben, die aus der Umgebung einer Kupferrecyclinganlage in Brixlegg stammten. Während das Österreichische Bioindikatornetz hier einen Unfall mit extremen Quecksilberemissionen im Jahr 2015 in den stark erhöhten Gehalten in den Nadeln deutlich detektierte, wurde dies in den Jahr-



**Abbildung 2:** Beprobte Stammscheibe einer Schwarzkiefer vom Rosenhügel in Wien.

**Figure 2:** Sampled stem disk of a black pine from Rosenhügel in Vienna.

ringen aus 2015 und 2016 höchstens angedeutet. Andererseits waren aber die Werte einer Stammscheibe, die weit in das 18. Jahrhundert zurückreichte, sehr überraschend: Dort wurden im Jahrring von 1813 – also lange vor der Industriellen Revolution in Österreich – die bei Weitem höchsten Quecksilbergehalte in Jahrringen aus Österreich gemessen (Tatzber und Fürst 2022). Eine mögliche Erklärung dafür ist die lange Bergbau- und Verhüttungstradition von Silber- und Kupfererzen in der Gegend um Schwaz und Brixlegg.

### Überblick über die bisherigen Quecksilberbestimmungen in Jahrringen mit der Quadranten-Methode

In Summe hat sich herausgestellt, dass sich mit dieser Methodik relative Veränderungen der Quecksilberkonzentrationen in der Luft sehr lange zurückverfolgen lassen. Die Höhe der Quecksilberkonzentration in Stammscheiben kann von Faktoren wie der Entfernung von der Emissionsquelle, der Lage in oder gegen die Hauptwindrichtung oder der Vegetation in Richtung der Emission beeinflusst werden. Allerdings sind die relativen Veränderungen insgesamt sehr zuverlässig rückverfolgbar (Abbildung 3).

In Österreich wurden bisher Bäume an sieben Standorten untersucht (Tabelle 1). Diese Standorte stimmen mit jenen Ge-

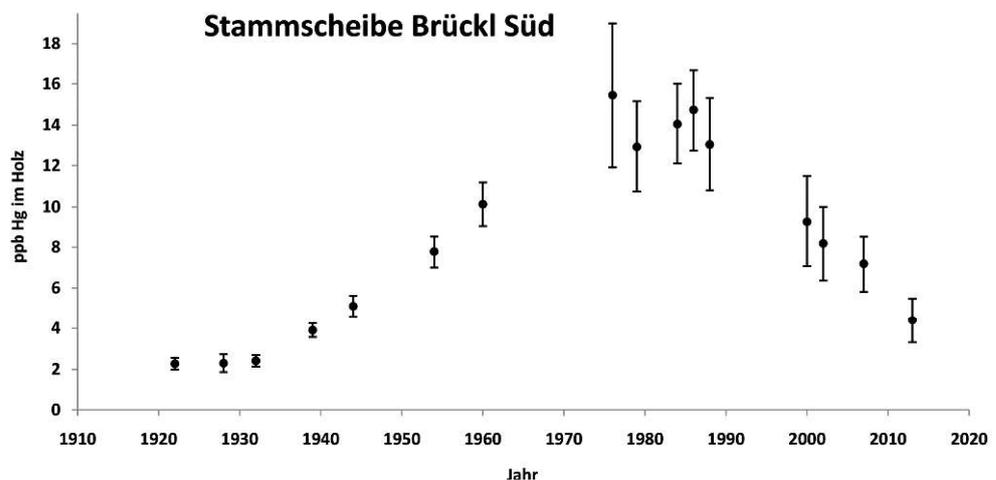
bieten in Abbildung 1a überein, wo im Österreichischen Bioindikatornetz deutlich erhöhte Quecksilberimmissionen festgestellt wurden. In einem Fall war dies nicht zutreffend, nämlich auf dem Standort Gmunden. Dort wurden in einem Zeitraum seit 1970 keine erhöhten Immissionen in der entnommenen Stammscheibe gemessen. Seit 1986 liegen auch die Quecksilberwerte aus dem Österreichischen Bioindikatornetz für dieses Gebiet vor: Beide Ergebnisse, aus der Stammscheibe und aus dem Österreichischen Bioindikatornetz, zeigten übereinstimmend keine nennenswerten Quecksilberbelastung für diese Periode.

Grundsätzlich ist die Liste von Punktquellen im Annex D des Minamata-Übereinkommens auch ein guter Anhaltspunkt; dort werden Kohlekraftwerke, kohlebefeuerte Industrie-Boiler, Schmelz- und Röstprozesse von Nichteisenmetallen, Müllverbrennungsanlagen und Produktionsanlagen für Zementklinker als mögliche Punktquellen für Quecksilber gelistet (United Nations Environment Programme 2019).

Auffällig ist, dass die Primäreisenproduktion, wie in Donawitz, im Annex D des Minamata-Übereinkommens nicht gelistet ist. Das ist ein gutes Beispiel für einen Industrieprozess, der dort eine Ausnahme darstellt und nur aufgrund überdurchschnittlich quecksilberhaltiger Erze als eine österreichische Besonder-

**Abbildung 3:** Beispiel für die Darstellung der Quecksilberkonzentrationen im Verlauf der Zeit in einer Stammscheibe aus Brückl (aus: Tatzber und Fürst 2021). Zwei Maxima an Quecksilberkonzentrationen sind erkennbar, eines in den 1970er Jahren und ein zweites in den 1980ern. Dargestellt sind jeweils die Mittelwerte der Messungen der vier Quadranten und deren Standardabweichungen voneinander.

**Figure 3:** Example of the presentation of mercury concentrations in a stem disk in the course of time from Brückl (from: Tatzber and Fürst 2021). Two maxima of mercury concentrations are visible, one in the 1970s and a second one in the 1980s. The mean values of the measurements of the four quadrants and their standard deviations from each other are shown.



Standort	Maximum Hg (ppb)	Jahr des Maximums	Baumart	Zahl untersuchter Stammscheiben	Bezug
Kürnberg bei Linz	9,9	1962	Fichte	Ausschnitte zweier Stammscheiben	Unpublizierte Daten aus Methodenentwicklung
Dona-witz	20,5	1970	Fichte	2	Tatzber und Fürst (2020)
Brückl	81,5	1986	Fichte	2	Tatzber und Fürst (2020); Tatzber und Fürst (2021)
Brixlegg	149,9	1813	Fichte	3	Tatzber und Fürst (2022)
Gmun-den	keines	keines	Fichte	1	Tatzber und Fürst (2022)
Wien, Rosenhügel	10,1	1974	Schwarzkiefer	1	Tatzber und Fürst (2022)
Unteres Lavanttal	6,1	1983	Fichte	2	

**Tabelle 1:** Liste der untersuchten Standorte in Österreich mit den bisher festgestellten Höchstgehalten an Quecksilber. Diese Höchstwerte werden von Faktoren wie der Lage in oder gegen der Hauptwindrichtung und Entfernung zur mutmaßlichen Emissionsquelle beeinflusst.

**Table 1:** List of sites investigated in Austria with their determined maximum mercury levels. These maximum levels are influenced by factors such as location in or against the main wind direction and distance from the suspected emission source. Site (=Standort), maximum mercury level (= Maximum Hg (ppb)), year of maximum (= Jahr des Maximums) tree species (= Baumart), number of investigated stem discs (= Zahl an untersuchten Stammscheiben), reference (= Bezug).

heit für die Quecksilberimmissionen relevant ist. Besonders hierfür war das Österreichische Bioindikatornetz als Informationsquelle wertvoll.

Das Ergebnis der Stammscheibe aus der Umgebung von Gmunden zeigt, dass Standorte der Zementindustrie Quecksilber in unterschiedlich hohen Konzentrationen emittieren dürften. Selten sind in der internationalen Literatur Daten über Quecksilberbestimmungen in Jahresringen aus urbanen Gebieten zu finden. Die Stammscheibe vom Rosenhügel in Wien zeigt, dass solche urbanen Gegenden durchaus leicht erhöhte Quecksilbergehalte in der Vergangenheit zeigen können. Gründe dafür können sowohl eine in räumlicher Nähe befindliche Müllverbrennungsanlage sein, wie auch Hausbrand, speziell wenn mit Kohle geheizt wird.

### Laut Daten des Bioindikatornetzes noch einige weitere aussagekräftige Standorte möglich

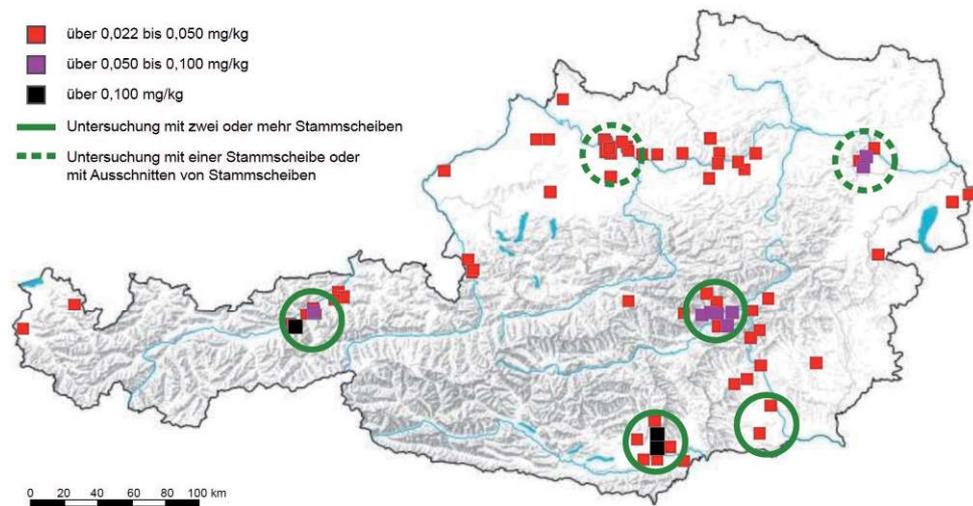
Wie in Abbildung 4 ersichtlich, gibt es in Österreich nach wie vor einige Gegenden, in denen Untersuchungen von

Quecksilbergehalten in Stammscheiben aussagekräftige Ergebnisse über die relativen Veränderungen von Immissionen erwarten lassen. Beispiele dafür sind die frühere Chloralkalielektrolyse bei Hallein, das westliche Niederösterreich um Amstetten, das Grazer Becken sowie eventuell das Gebiet um Kirchbichl und Eiberg (Bezirk Kufstein).

Somit hat sich für das Österreichische Bioindikatornetz neben seinen Kernagenden, wie in Fürst (2019) detailliert beschrieben, ein weiterer bedeutsamer Nutzen als eine extrem wertvolle Informationsquelle für die Methodenentwicklung für Quecksilberbestimmungen in Jahresringen mit der Quadrantenmethode erwiesen. Es ermöglichte die Identifikation von Standorten mit vergleichsweise erhöhten Quecksilberemissionen und folglich die Werbung qualitativ hochwertiger Proben. Seit der Etablierung dieser Methode für Quecksilberbestimmungen in Jahresringen mittels Quadrantenmittelung ist es nun möglich, gezielt Punkte auch weit vor 1983 zu untersuchen. Eine Stammscheibe aus Brixlegg hat dabei gezeigt, dass das Quecksilber über extrem lange

**Abbildung 4:** Messpunkte des Österreichischen Bio-indikatornetzes, an denen Quecksilbergehalte in Nadel- und Blattproben im Jahr 1986 von 0,022 mg/kg oder mehr detektiert wurden (farbige Quadrate). Die Standorte, an denen es bereits Untersuchungen gibt, sind mit Kreisen markiert (Details dazu in Tabelle 1).

**Figure 4:** Sample points of the Austrian Bio-Indicator Grid where mercury levels in needle and leaf samples in 1986 where 0.022 mg/kg or higher (coloured squares). The sites where investigations already exist are marked with circles (details in table 1).



Zeiträume bestimmbar bleibt. In erster Linie liegt es am Alter der Stammscheibe, welche Zeiträume mit dieser Methode untersucht werden können. Die Methode eignet sich somit auch für die Analyse der Belastung aus historischen Emissionsquellen, die im Bioindikatornetz keinen Niederschlag mehr finden.

### Danksagung

Vielen Dank an DI Walter Wuggenigg und Ing. Hubert Kügler vom Amt der Kärntner Landesregierung, Landesforstdirektion, für die Beprobung und Übermittlung der Stammscheiben aus Brückl und dem Lavanttal sowie Dr. Günter Szolderits, Fa. Donau Chemie, für die Unterstützung durch Informationen über die historische Abfolge der Luftreinhaltemaßnahmen in der Anlage bei Brückl,

die die genauere Interpretation der Daten ermöglicht hat.

Die Beprobung und Analyse der Stammscheiben aus Brixlegg wurde von der Abteilung Waldschutz, Amt der Tiroler Landesregierung, finanziert. Großer Dank ergeht an Dr. Christian Schwaninger, Land Tirol, für die Beprobung der Stammscheiben aus Brixlegg, an Ing. Peter Ondrich, Land Steiermark, für die Beprobung der Stammscheiben aus Donawitz und an DI Johann Reisenberger, Land Oberösterreich, für die Übermittlung der Stammscheiben vom Kürnberg bei Linz. Die BFW-Mitarbeiter Wolfgang Peraus und Herbert Fischer ordneten die Jahre den Jahrringen zu, bestimmten die Wachstumsraten in den Jahresringen und schlifften die Stammscheiben nach dem Trocknen.



### Literatur

Cooke, C.A., Martínez-Cortizas, A., Bindler, R., Sexauer Gustin, M. 2020: Environmental archives of atmospheric Hg deposition – A review, *Science of The Total Environment* 709, 134800: 1-14.

Fürst, A. 2019: 35 Jahre Österreichisches Bioindikatornetz: eine Erfolgsgeschichte der forstlichen Bioindikation. *Gefahrstoffe Reinhaltung Luft* 79: 137-141.

McLagan, D.S., Biester, H., Navrátil, T., Kraemer, S.M., Schwab, L. 2022: Internal tree cycling and atmospheric archiving of mercury: examination with concentration and stable isotope analyses. *Biogeosciences* 19: 4415-4429.

United Nations Environment Programme 2019: Minamata Convention on Mercury – Text and Annexes. [www.mercuryconvention.org/en/re-sources/minamata-convention-mercury-text-and-annexes](http://www.mercuryconvention.org/en/re-sources/minamata-convention-mercury-text-and-annexes) (letzter Zugriff: 04.11.2022).

Tatzber, M., Fürst, A. 2020: Holz - ein wichtiger Quecksilber-Pool in Wäldern. *Forstzeitung* 11-2020: 20-22.

Tatzber, M., Fürst, A. 2021: Bioindikation von Quecksilber in Holz – Nachweis von historischen Immissionsverläufen. *Gefahrstoffe Reinhaltung Luft* 81: 161-166. [https://bfw.ac.at/cms\\_stamm/430/pdf/pdf/Bioindikation\\_von\\_Quecksilber\\_im\\_Holz.pdf](https://bfw.ac.at/cms_stamm/430/pdf/pdf/Bioindikation_von_Quecksilber_im_Holz.pdf) (letzter Zugriff: 04.11.2022).

Tatzber, M., Fürst, A. 2022: Monitoring of mercury in tree rings close to emission sources in Austria – a method using different quadrants from stem disks. *Environmental Science and Pollution Research* (in Begutachtung als Dokument mit Nr. ESPR-D-22-12154).

Michael Tatzber,  
 Bundesforschungszentrum für  
 Wald, Institut für Waldschutz,  
 Seckendorff-Gudent-Weg 8,  
 1131 Wien, Österreich,  
 Tel.: +43-1-87838 1176,  
 michael.tatzber@bfw.gv.at