



Quecksilber und seine Überwachung in der Umwelt

Die Analytik von Quecksilber birgt aufgrund der speziellen Eigenschaften des Elements Hindernisse, es eröffnen sich deshalb aber auch neue Möglichkeiten.

Sebastian Hauser (sebastian.hauser@uni-ulm.de),
Kerstin Leopold* (kerstin.leopold@uni-ulm.de)

Abstract. Seine besonderen Eigenschaften machten Quecksilber zu einem weit verwendeten Element in Industrie und Technik. Aufgrund der hohen Toxizität bei gleichzeitiger Persistenz wird jedoch seit langem eine Reduktion der Quecksilberemission angestrebt und durch das *Minamata*-Übereinkommen der Vereinten Nationen umgesetzt. Die Gehaltsbestimmung von Quecksilber in Lebensmitteln erfolgt relativ problemlos mittels direkter Feststoffanalyse. In Gewässerproben stellt die Bestimmung von Quecksilber eine größere Herausforderung dar. Als etabliertes Verfahren gilt die Kaltdampftechnik gekoppelt mit Atomfluoreszenzspektrometrie, bei der über mehrere Oxidations- und Reduktionsschritte elementares Quecksilber erzeugt und als Gesamtquecksilber gemessen wird. Neue, direktere Verfahren ermöglichen eine einfachere Analyse unter nachhaltigen und umweltschonenden Bedingungen.

Quecksilbereinträge in die Umwelt

Quecksilber nimmt im Periodensystem der Elemente – zusammen mit Brom – eine Sonderstellung ein. Lediglich diese zwei Elemente befinden sich bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand und neigen zur Dampfbildung. Jedoch bildet Quecksilber im Gegensatz zu Brom einen einatomigen Dampf.

Seine besonderen Eigenschaften machten Quecksilber zu einem weit verwendeten Element in industriellen Prozessen (Chlor-Alkali-Elektrolyse, Goldgewinnung) und technischen Geräten wie Barometern und Manometern. Diese Verbreitung führte folglich zu einer deutlichen Freisetzung in die Umwelt. Aufgrund der hohen Toxizität für Mensch und Tier bei gleichzeitiger Persistenz wird seit langem eine Reduktion der Quecksilberemission angestrebt. 2013 wurde dieses Bestreben durch das *Minamata*-Übereinkommen der Vereinten Nationen von über 90 Nationen weltweit ratifiziert. Mittlerweile sind 141 Länder dem Abkommen beigetreten ¹⁾. Inzwischen sind zahlreiche quecksilberfreie, alternative technische Produkte und industrielle Prozesse etabliert und die Emissionen haben sich in den vergangenen Jahrzehnten kontinuierlich rückläufig entwickelt. Dies ist in Abbildung 1 exemplarisch für Deutschland gezeigt. So konnte die jährliche Gesamtemission aus anthropogenen Quellen in Deutschland von 1990 bis 2018 auf rund ein Viertel reduziert werden. Von diesen 8,3 t (2018) freigesetztes Quecksilber stammen rund 50 % aus Kohlekraftwerken, da die effektive Abscheidung von Quecksilber aus dem Verbrennungsgas nach wie vor eine große technische Herausforderung ist ²⁾.

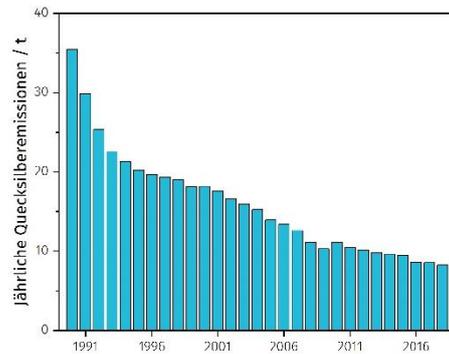


Abb. 1: Entwicklung der jährlichen Quecksilberemissionen in Deutschland von 1990 bis 2018 nach Quelle ²⁾

Global betrachtet nimmt der Anteil der Quecksilberemission aus Kohleverbrennung einen Anteil von etwa 20% ein, wohin gegen die kleingewerbliche Goldgewinnung in den letzten Jahren einen steigenden Anteil von nun über 37% ausmacht. In Abbildung 2 sind die verschiedenen anthropogenen Quecksilberquellen und ihr Anteil an der weltweiten Gesamtemission für das Jahr 2018 dargestellt. Neben der kleingewerblichen Goldgewinnung und Verbrennungsprozessen stellen die Metallproduktion und -aufarbeitung nennenswerte Emissionsquellen dar. Im Vergleich zum jährlichen industriellen Ausstoß von etwa 2.200 Tonnen fallen die natürlichen Emissionsquellen, wie z.B. Eruptionen und Waldbrände mit rund 500 Tonnen jährlich deutlich geringer aus ³⁾. Zukünftig könnten sich die Emissionsmengen global wieder erhöhen, da im Zuge des Klimawandels bisher gebundenes Quecksilber freigesetzt werden könnte, bspw. aus Permafrostböden.

Vorkommen und Verteilung in der Umwelt

In der Umwelt liegt Quecksilber in Form verschiedener Spezies vor: elementares Quecksilber (Hg_0), anorganisches Quecksilber (Hg^{2+}) und organische Quecksilberverbindungen, wie Mono- und Dimethylquecksilber (MeHg^+ , Me_2Hg). Die hohe Flüchtigkeit und Reaktivität fast aller Quecksilberspezies bewirkt die Verteilung und den Transport von Quecksilber in der Natur. Kontaminationen und Freisetzungen sind daher nicht lokal beschränkt, sondern werden über die Atmosphäre global verteilt. Durch trockene und nasse Deposition wird Quecksilber aus der Luft in Böden und Gewässern abgeschieden. Durch verschiedene Prozesse wie Biomethylierung findet eine kontinuierliche Umwandlung der verschiedenen Spezies und ein Transfer zwischen den unterschiedlichen Umweltkompartimenten statt. Diese Prozesse sind in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

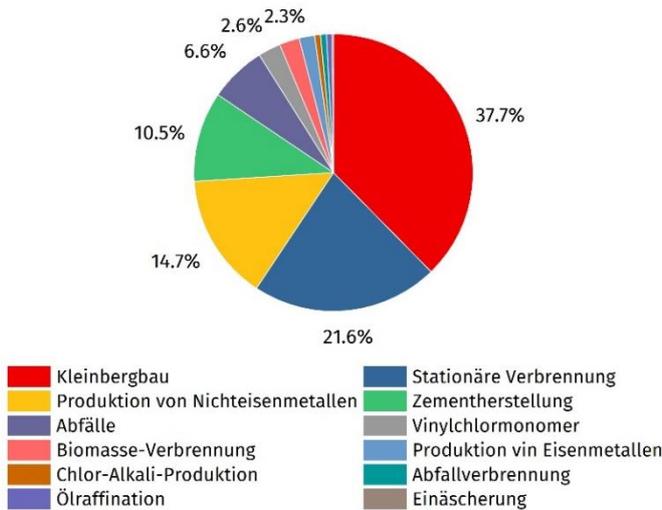


Abb. 2: Verteilung der jährlichen, globalen Quecksilberemissionen im Jahr 2018 nach Quelle ³⁾.

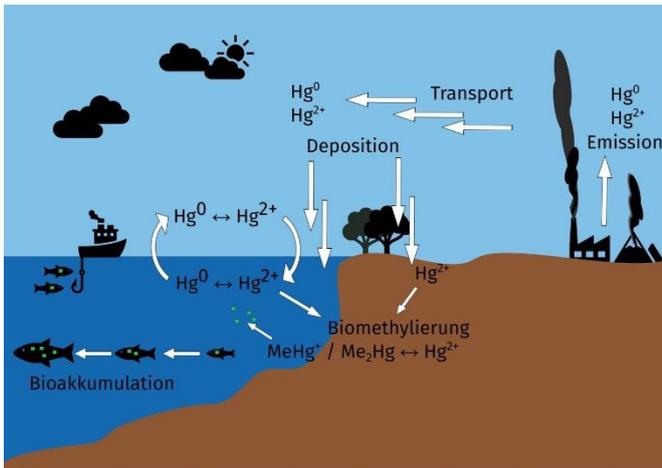


Abb. 3: Biogeochemischer Quecksilberkreislauf (■ = organische Quecksilberspezies).

Während sich elementares Quecksilber in der Gasphase kaum bis gar nicht an Partikel bindet und daher sehr lange in der Atmosphäre verbleiben kann, adsorbieren gelöste, ionische Quecksilberspezies an Partikel und/oder bilden Komplexe mit anorganischen sowie organischen Liganden, wie z.B. Huminstoffen. Durch Biomethylierung in Bakterien entsteht Methylquecksilber (MeHg^+ , Me_2Hg), welches aufgrund seiner amphiphilen Eigenschaft eine höhere Toxizität als anorganisches Quecksilber aufweist und die Blut-Hirn-Schranke überwinden kann. Während Methylquecksilber bevorzugt in Fisch und Meeresfrüchten vorzufinden ist, sind elementares und anorganisches Quecksilber mehr in Feldfrüchten verbreitet ⁴⁾. Die Kontamination und Belastung in Lebensmitteln stellt die größte Gefahr der Quecksilberbelastung für die allgemeine Bevölkerung dar. Die extrem hohe Bioakkumulation insbesondere in der aquatischen Nahrungskette führt dazu, dass größere und somit ältere Raubfische eine bis zu einer Million höhere Quecksilberkonzentration im Vergleich zur umgebenden Gewässerkonzentration erreichen (s. Abbildung 4).

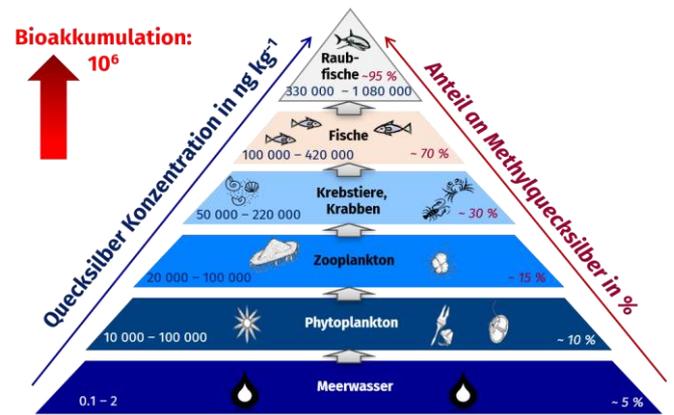


Abb. 4: Bioakkumulation von Quecksilber in der Nahrungskette. (adaptiert aus ⁵⁾)

Analytik

Die Gehaltsbestimmung von Quecksilber in Lebensmittel wie Fisch, Gemüse oder Milchprodukten erfolgt relativ problemlos mittels direkter Feststoffanalyse (engl. Direct Mercury Analysis, DMA). Hierbei wird die (feste) Probe in einem Tiegel eingewogen und in einer Sauerstoffatmosphäre thermisch zersetzt. Die Verbrennungsprodukte werden zur Eliminierung störender Stoffe über einen Katalysator geleitet und anschließend Quecksilber selektiv mittels Amalgambildung angereichert. Durch Erhitzen wird Quecksilber erneut freigesetzt und mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) gemessen. Nachweisgrenzen hierbei liegen im sub- μg pro kg Bereich bei Standardabweichungen im niedrigen einstelligen Prozentbereich ⁶⁾. Die Quantifizierung erfolgt über externe Kalibrierung mittels Standardreferenzmaterialien oder wässrigen Standardlösungen. In einer Studie des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) veröffentlicht im Jahr 2022 werden die höchsten Quecksilbergehalte in der Größenordnung von mehreren hundert $\mu\text{g}/\text{kg}$ in Fisch ermittelt, während sich die Werte für Gemüse und Obst im einstelligen $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich ^{4,7,8)} bewegen. Grenzwerte für Quecksilber in Speisefisch betragen 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Frischgewicht, für größere Raubfische sind 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ zulässig ⁹⁾.

Empfohlene Höchstwerte für tolerierbare, langfristige Quecksilberkonzentrationen in natürlichen Gewässern liegen dagegen um Größenordnungen niedriger im Bereich von wenigen ng/l ¹⁰⁾. Entsprechend stellt die Bestimmung von Quecksilber in Gewässerproben eine größere Herausforderung an den Analysenprozess dar. Als etabliertes Standardverfahren gilt die Kaltdampftechnik in Verbindung mit Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) ¹¹⁾. Hierbei wird über mehrere Oxidations- und Reduktionsschritte aus allen Spezies elementares Quecksilber erzeugt und dies als Gesamtquecksilber gemessen. Im ersten Schritt werden vor Ort filtrierte und stabilisierte Proben im Labor durch Zugabe einer Mischung von Kaliumbromid und Kaliumbromat in Salzsäure oxidativ aufgeschlossen. Überschüssiges Oxidationsmittel wird mittels Hydroxylamin eliminiert und anschließend alles Quecksilber(II) mittels Zinnchlorid zu elementarem Quecksilber reduziert. Dies wird gasförmig aus der Probe ausgetrieben und entweder direkt zur Messküvette ge-

leitet oder vorher mittels Amalgambildung angereichert. Im Vorfeld der Analyse müssen Quecksilberkontaminationen in Reagenzien und Gefäßen durch geeignete Reinigungsprozeduren entfernt bzw. minimiert werden. Dies ruft einen beträchtlichen Aufwand hervor und dennoch limitiert der verbleibende Prozessblindwert die tatsächlich erreichbare Bestimmungsgrenze des Verfahrens.

Alternative Ansätze für die Spurenbestimmung von Quecksilber in Gewässerproben zielen daher auf direktere Verfahren ab. In unserer Arbeitsgruppe wurden für die Bestimmung von Quecksilber in Gewässern Festphasenextraktionsmethoden auf Basis von Nanogold entwickelt, welches eine reagenzienfreie, katalytische Reduktion und Zersetzung von natürlichen Hg-Spezies und eine anschließende Anreicherung mittels Amalgambildung erlaubt (12). Dabei können die jeweils wiederverwendbaren Nanogold-basierten Materialien entweder als Granulat (im Batch) (13), gepackt in einer Säule eines Fließinjektionssystem (14), oder als Teststreifen (15) eingesetzt werden. Letztere bestehen aus einem Siliziumwafer, der einen aktiven Anreicherungsfilm trägt. Dazu wird auf dem Substrat zunächst eine wenige Nanometer dicke Goldschicht abgeschieden, die durch thermische Behandlung in einen Film aus Goldnanopartikeln (Durchmesser ca. 30 nm) überführt wird. Mittels Tauchbeschichtung wird dieser Film mit einer mesoporösen Titandioxidschicht überdeckt (siehe Abbildung 5A). Die Titandioxidschicht fungiert einerseits als Schutzschicht gegen mechanische Beanspruchung und gleichzeitig als Fotokatalysator für die Zersetzung gelöster organischer Quecksilberkomplexe, welche sich sonst teilweise der Anreicherung entziehen.

Der Teststreifen muss nur wenige Minuten in eine filtrierte und leicht angesäuerte Wasserprobe getaucht werden, um ausreichend Quecksilber für die Quantifizierung anzureichern. Während der Anreicherung wird mit UV-Licht bestrahlt, um Quecksilber aus organischen Komplexen freizusetzen. Sowohl der Anreicherungs- als auch der thermische Desorptionsschritt finden ohne Reagenzienzusatz statt. Der freigesetzte Quecksilberdampf wird atomspektrometrisch nach externer Kalibration quantifiziert. Mit dieser Methode werden sowohl für Meerwasser als auch für huminstoffreiche Süßwasserproben Nachweisgrenzen unterhalb von 0,14 ng/L erreicht. Das Verfahren ist präzise (rel. Standardabweichung <3,5%) und richtig (Wiederfindungen $118 \pm 19\%$) und weist einen relativ großen linearen Arbeitsbereich auf (0,1 – 100 ng/L). Außerdem werden auch nach bis zu 60 Messzyklen pro Teststreifen diese Parameter noch erreicht (16).

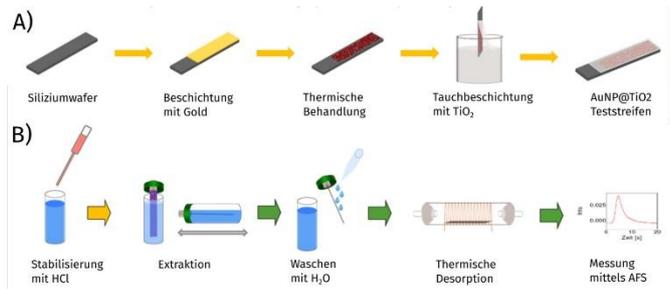


Abb. 5: Schematische Darstellung der Herstellung (A) und Anwendung (B) des Nanogold-basierten Teststreifens.

Neben klassischen Vergleichsgrößen wie analytischen Kennzahlen, Gefährdungspotential oder Anzahl der Arbeitsschritte gewinnt die Nachhaltigkeit oder auch „Grünheit“ von analytischen Methoden mehr und mehr an Bedeutung. Eine Möglichkeit der Bewertung der „Grünheit“ von analytischen Methoden ist der sogenannte „AGREE“-Wert (engl. Analytical GREENess). Dazu werden die zwölf Prinzipien der Grünen Analytischen Chemie nach Galuszka et al. (17) herangezogen und die Prozessschritte, wie verwendete Reagenzien, Abfallmenge oder Stromverbrauch, auf einer Skala von 0 bis 1 eingestuft und letztlich zu einer Gesamtbewertung zusammengefasst (18). In Abbildung 6 ist dies für die Quecksilberbestimmung mittels etabliertem Kaltdampf-Standardverfahren (A) und alternativer Bestimmung unter Benutzung des Nanogold-basierten Teststreifens (B) gezeigt. Es wird deutlich, dass die Teststreifenmethode deutlich „grüner“ ist, was auch am doppelt so hohen Gesamtwert von 0,76 abgelesen werden kann. Wichtige Gründe hierfür sind u.a. die minimierte Probenvorbereitung (Parameter 1), keine Verwendung toxischer Reagenzien (Parameter 11), das verringerte Abfallvolumen (Parameter 7) und die Möglichkeit der in-situ Bestimmung (Parameter 3).

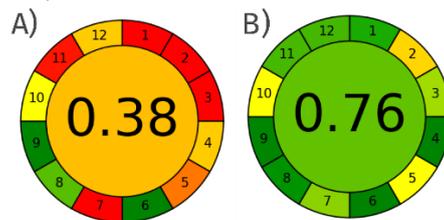


Abb. 6: AGREE-Werte für die Quecksilberbestimmung in Gewässern mittels Kaltdampfstandardverfahren (A) und Nanogold-basiertem Teststreifen (B) berechnet nach Pena-Pereira et al. (17)

Literatur

- 1) „Minamata Convention on Mercury/Parties“ <https://mercuryconvention.org/en/parties/overview>, 2023
- 2) <https://www.umweltbundesamt.de/bild/trend-der-quecksilber-emissionen-in-deutschland>
- 3) AMAP/UN Environment, 2019. Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2018. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo,

- Norway/UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch, Geneva, Switzerland.
- 4) C. Fechner, C. Hackethal, T. Höpfner, J. Dietrich, D. Bloch, O. Lindtner, I. Sarvan, *Food Chem. X* **2022**, 14, 100326.
 - 5) K. Leopold, M. Foulkes, P. J. Worsfold, *Trends Anal. Chem.* **2009**, 28 (4), 426–435.
 - 6) S. L. C. Ferreira, V. A. Lemos, L. O. B. Silva, A. F. S. Queiroz, A. S. Souza, E. G. P. da Silva, W. N. L. dos Santos, C. F. das Virgens, *Microchem. J.* **2015**, 121, 227–236.
 - 7) I. Sarvan, M. Bürgelt, O. Lindtner, M. Greiner, *Bundesgesundheitsblatt–Gesundheitsforschung–Gesundheitsschutz* **2017**, 60, 689–696.
 - 8) A. E. Kolbaum, A. Jaeger, S. Ptok, I. Sarvan, M. Greiner, O. Lindtner, *Food Chem. X* **2022**, 13, 100240.
 - 9) VERORDNUNG (EG) Nr. 1881/2006 DER KOMMISSION vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln.
 - 10) Directive 2008/105/EC of the European Parliament and the Council of 16 December 2008 on Environmental Quality Standards in the Field of Water Policy.
 - 11) Standardverfahren nach EU EN 13506 bzw. EPA Methode 1631: W. A. Telliard, *Federal Register, EPA-821-R-02-019 Method 1631 Revision E*, **2002**.
 - 12) A. Zierhut, K. Leopold, L. Harwardt, P. Worsfold, M. Schuster, *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, 24, 767–774.
 - 13) M. Schlathauer, V. Reitsam, R. Schierl, K. Leopold, *Anal. Chim. Acta* **2017**, 965, 63–71.
 - 14) K. Leopold, M. Foulkes, P. J. Worsfold, *Anal. Chem.* **2009**, 81, 3421–3428.
 - 15) A. Mutschler, V. Stock, L. Ebert, E. Björk, K. Leopold, M. Lindén, *Nanomaterials* **2019**, 9:35, 1–14.
 - 16) V. Stock, A. Mutschler, M. Lindén, K. Leopold, *Nanomaterials* **2021**, 11, 512.
 - 17) A. Gałuszka, Z. Migaszewski, J. Namieśnik, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2013**, 50, 78–84.
 - 18) F. Pena-Pereira, W. Wojnowski, M. Tobiszewski, *Anal. Chem.* **2020**, 92, 10076–10082.

Korrespondenzadresse

*Prof. Dr. Kerstin Leopold
Institut für Analytische und Bioanalytische Chemie
Universität Ulm
Albert-Einstein-Allee 11
89081 Ulm
Email: kerstin.leopold@uni-ulm.de