



Quecksilber in deutschen Flüssen: heute und morgen eine Herausforderung

Jens Hahn^{1*}, Andreas Wittmann¹, Stephan Krisch^{1,2}, Andreas Breidenbach¹, Lars Duester¹, Jan G. Wiederhold¹

¹ Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG), Abteilung G - Qualitative Gewässerkunde, Koblenz.

² Technische Universität Braunschweig, Institut für Geoökologie, Umweltgeochemie, Braunschweig.

* Korrespondenz an jens.hahn@bafg.de

Abstract

In Schwebstoffen und Sedimenten deutscher Flüsse verzeichnet Quecksilber (Hg) seit Jahrzehnten rückläufige Konzentrationen. Die in der Oberflächengewässerverordnung (OGewV) festgelegte Umweltqualitätsnorm (UQN) für Hg in Biota wird allerdings weiterhin nahezu flächendeckend überschritten. Als Ursache gilt die innerhalb der Gewässer stattfindende Umwandlung des Hg in Methylquecksilber (MeHg), das sich aufgrund seiner besonderen Eigenschaften in Nahrungskettenendgliedern und Menschen anreichert. Im Rahmen dieses Artikels wird die Problematik der Hg-Belastung in deutschen Flüssen zusammenfassend dargestellt. Dabei werden ausgewählte Ergebnisse des derzeit an der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) laufenden Forschungsprojektes „QUISS“ (Quecksilber in Sedimenten und Schwebstoffen) beispielhaft präsentiert.

Was bereits bekannt ist

Quecksilber (Hg) ist ein giftiges Metall ohne bekannte biologische Funktion. Vulkanausbrüche, Gesteinsverwitterung und Waldbrände verursachen die wichtigsten natürlichen Quecksilberemissionen.¹ Anthropogene Hg-Emissionen überschreiten diese jedoch bei weitem. Schätzungen gehen davon aus, dass als Folge menschlicher Tätigkeiten zwischen 1850 und 2010 etwa 470 kt Hg in die Atmosphäre und etwa 1070 kt Hg in aquatische und terrestrische Bereiche freigesetzt wurden.² Quecksilber wurde Jahrhunderte lang in vielen Bereichen der Medizin und Technik verwendet (z.B. in Thermometern, Barometern, Schaltern und Relais, Leuchtmitteln) und in verschiedenen Industrieprozessen und in der Landwirtschaft (z.B. Chlor-Alkali-Elektrolyse, Beizmittel) eingesetzt. Im Rahmen des globalen Minamata-Abkommens der Vereinten Nationen verpflichteten sich ab dem Jahr 2013 viele Staaten zur Reduzierung ihrer Hg-Emissionen. Zwar sind bis dato bereits 152 Staaten, inklusive Deutschland, dem Abkommen beigetreten,³ über u. a. kleingewerbliche Goldgewinnung oder die Verbrennung fossiler Energieträger wird Hg jedoch weiterhin in die Umwelt freigesetzt und über die Atmosphäre global verteilt.⁴

Hg wird auf verschiedenen Wegen in Fließgewässer eingetragen (u. a. über Abwasser, atmosphärische Deposition, Bodenerosion), wo es in gelöster oder partikulärer Form transportiert und später am Gewässergrund in Sedimenten abgelagert werden kann (Abb. 1). Dabei liegt der Großteil des Hg in Form anorganischer Hg(II)-Verbindungen vor, die eine hohe

Affinität zur Bindung an Partikeloberflächen und organische Liganden aufweisen.⁵ Der partikuläre Transport von Hg im Schwebstoff dominiert daher in Fließgewässern in der Regel deutlich die Bilanzen, während im Vergleich dazu nur eine sehr geringe Hg-Menge in gelöster Form transportiert wird.⁶ Dabei unterliegen die Konzentrationen des partikulären Hg, je nach Abflussverhältnissen sowie Menge und Zusammensetzung der Schwebstofffracht, saisonalen Variationen.

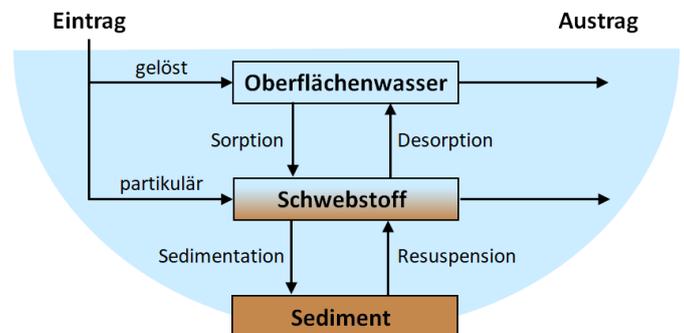


Abb. 1: Schematische Darstellung der relevanten Teilprozesse des Hg-Transports in Fließgewässern.

Schwebstoffe sind somit ein wichtiger Hg-Vektor über teils sehr weite Distanzen. Zugleich fungieren Fließgewässer und ihre Sedimente sowohl als Langzeitsenken, als auch als mögliche Sekundärquellen von Hg. Die Funktion als Sekundärquelle verdeutlicht sich durch die Tatsache, dass weltweit der über Flüsse in Küstenmeere erfolgende Hg-Eintrag die Mengen atmosphärischer Depositionen bei weitem übertrifft.⁷ Andererseits können in fluvialen Depositionen wie Sedimenten und Auenböden große Mengen an historisch eingetragenen Hg dem Gewässer über Dekaden hinweg entzogen werden, sofern keine Resuspension und erneute Umverteilung dieses Materials stattfindet.⁸ Insbesondere besteht während rasch einsetzender Hochwasserereignisse die Möglichkeit der Resuspension Hg-haltiger Altsedimente. Dabei können die in kurzen Zeiträumen remobilisierten Hg-Mengen ähnliche Größenordnungen erreichen wie die innerhalb eines Kalenderjahres transportierten Hg-Gesamtfrachten des betroffenen Fließgewässers.⁹

Was liefern langfristige Zeitreihen?

Resultierend aus rückläufigen Hg-Einträgen lässt sich in Deutschland in jüngerer Vergangenheit ein grundsätzlicher Rückgang der Konzentrationen an Gesamt-Hg (THg) in Fluss-

wasser und Schwebstoffen feststellen (Abb. 2). Dabei bestehen regionale Unterschiede. Die Elbe und ihre Nebenflüsse Mulde und Saale zeigen ab Mitte der 1980er Jahre einen besonders ausgeprägten Konzentrationsrückgang, jedoch gleichzeitig ein weiterhin höheres Konzentrationsniveau des THg als andere große Flüsse in Deutschland. Diese auffällig hohen Konzentrationen sind maßgeblich auf die industrielle Verwendung von Hg in den Chemie-Kombinaten Bitterfeld und Buna zurückzuführen, aus denen große Mengen an Hg in Mulde und Saale eingeleitet und in die Elbe verfrachtet wurden.¹⁰

Gegenüber den Schwebstoffen ist das Belastungsniveau von THg in Fischen in der Regel weniger stark rückläufig, sodass

die gemäß OGewV geltende UQN von 20 µg/kg Frischgewicht in deutschen Fließgewässern nahezu flächendeckend überschritten wird. Unter Berücksichtigung des Ausmaßes der aktuellen UQN-Überschreitungen und den Verläufen der Konzentrationszeitreihen ist eine Einhaltung der UQN in der näheren Zukunft weitgehend ausgeschlossen.¹¹⁻¹³ Der Umstand, dass die UQN auch zumeist in Gewässern mit vergleichsweise niedrigen THg-Konzentrationen in Schwebstoffen und Sedimenten nicht eingehalten wird, unterstreicht die Schlüsselrolle des MeHg bei der Anreicherung von Hg in aquatischen Organismen.

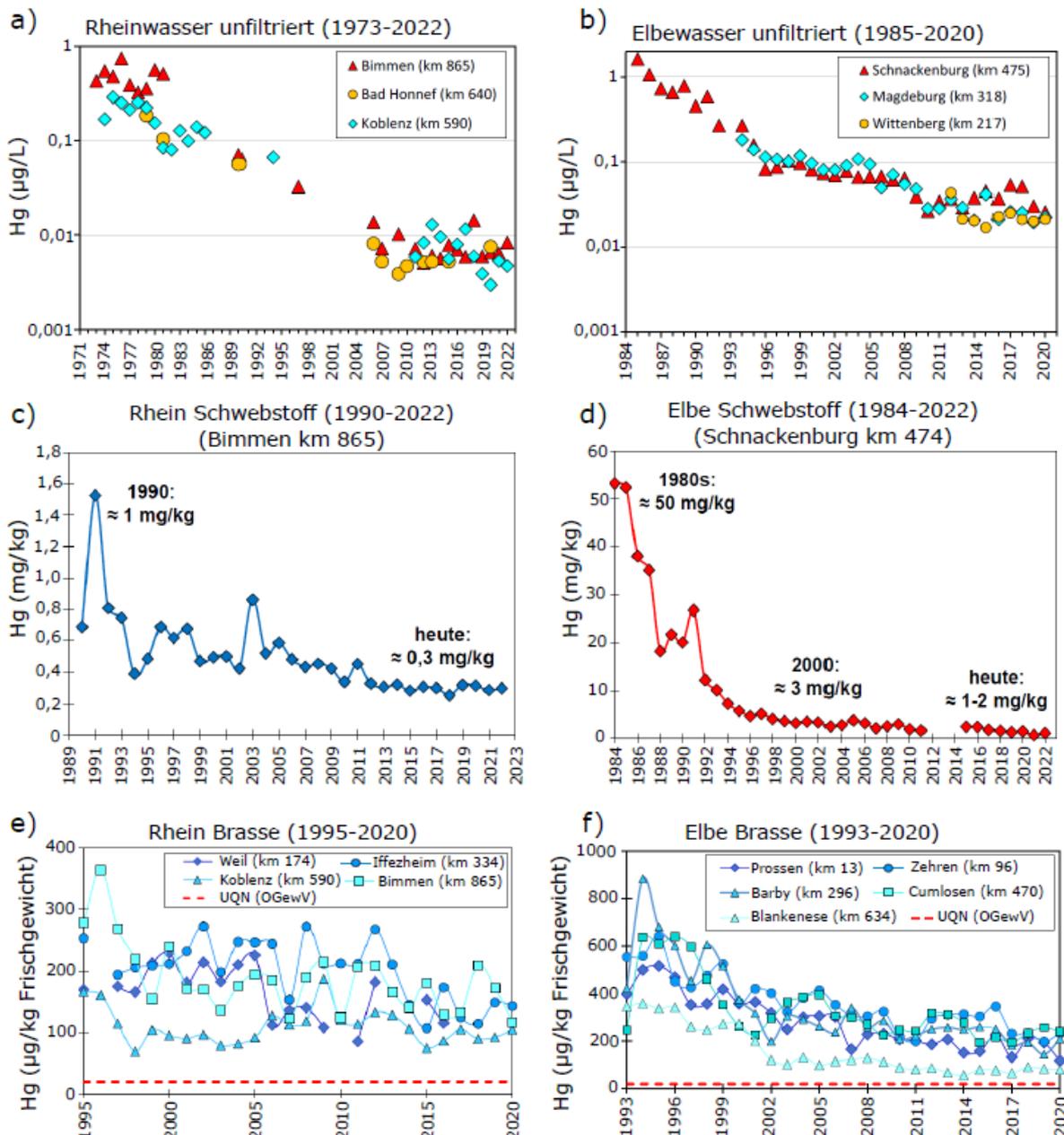


Abb. 2: Historischer Verlauf der THg-Jahresmittelwerte in unfiltriertem Flusswasser des Rheins (a) und der Elbe (b), in Schwebstoffen des Rheins (c) und der Elbe (d) sowie in Muskelgewebe der Brasse (*Abramis brama*) an verschiedenen Dauermessstellen des Rheins (e) und der Elbe (f) im Vergleich zur UQN (eigene Darstellung, basierend auf veröffentlichten Daten der FGG Elbe¹⁴, FGG Rhein¹⁵ sowie der Umweltprobenbank des Bundes¹⁶).

Unsicherheitsfaktor Methylierung

Die Hg-Methylierung stellt einen Schlüsselprozess zum Verständnis der Hg-Anreicherung in aquatischen Organismen dar. Dabei werden Hg(II)-Verbindungen unter sauerstofffreien Bedingungen von anaeroben Mikroorganismen in MeHg umgewandelt.¹⁷ Sulfatreduzierende Bakterien spielen dabei eine wichtige Rolle, jedoch zeigen neuere genetische Studien, dass auch andere anaerobe Mikroorganismen an der MeHg-Bildung beteiligt sind.¹⁸ Der Methylierung wirkt simultan dem ebenfalls vorwiegend mikrobiell ablaufendem Prozess der Demethylierung entgegen. Somit ist die in einer Umweltprobe zum Untersuchungszeitpunkt gemessene MeHg-Konzentration als „Netto-MeHg“ zu betrachten, das sich aus dem Verhältnis der Methylierungs- und Demethylierungsraten ergibt.¹⁷ Die Konzentration an „Netto-MeHg“ in natürlichen Fließgewässern wird von einer Vielzahl biotischer und abiotischer Umweltfaktoren beeinflusst, die zudem starken räumlichen und zeitlichen Variationen unterliegen.¹⁹ Während THg in kontaminierten Sedimenten und Schwebstoffen im Bereich von ca. 1-100 mg/kg auftritt, sind die Konzentrationen des MeHg in Abhängigkeit der Bildungsbedingungen hoch variabel, liegen zumeist aber im Bereich von ca. 0,1-10 % der THg-Konzentrationen.²⁰ Aufgrund des amphiphilen Charakters des MeHg ergibt sich eine sehr starke Neigung zur Bioakkumulation und Biomagnifikation, so dass MeHg in Nahrungskettenendgliedern in bis zu millionenfach höheren Konzentrationen vorliegen kann als in der gelösten Phase von Fließgewässern.²¹ Dies liefert einerseits eine Erklärung der UQN-Überschreitungen in deutschen Flüssen mit einer vergleichsweise geringen Hg-Belastung und bewirkt andererseits, dass der Verzehr von Fisch und Meeresfrüchten den Haupteintragspfad für Quecksilber in den Menschen darstellt.¹

Bisherige Erkenntnisse aus „QUISS“

Ein tieferes Verständnis der Hg-Dynamik in Fließgewässern ist unabdingbar, um Maßnahmen zur Erreichung eines guten chemischen Gewässerzustands abzuleiten. Zwar sind zahlreiche Steuerungsgrößen der Hg-Methylierung bereits bekannt, durch das komplexe Wechselspiel von Prozessen der Methylierung und Demethylierung ist es aber nur schwer zu prognostizieren, unter welchen Umweltbedingungen hohe „Netto-Gehalte“ des MeHg auftreten. An der BfG wird daher in Kooperation mit der Technischen Universität Braunschweig derzeit ein durch das Bundesministerium für Digitales und Verkehr finanziertes Forschungsprojekt durchgeführt.^{22,23} Dabei werden insbesondere Untersuchungen (1) zur Mobilität und Bioverfügbarkeit verschiedener Hg-Spezies, (2) zu den die Balance zwischen Methylierung und Demethylierung kontrollierenden Umweltfaktoren und Mikroorganismen und (3) zur Rolle der Sediment-Wasser-Grenzschicht im Kontext der Dynamiken von Hg-Spezies vorgenommen.

Erste Ergebnisse der Untersuchungen an Proben aus Schwebstoffsammlern, im Folgenden als „schwebstoffbürtige Sedimente“ bezeichnet, geben dabei neue Einblicke in Dynamiken des THg und MeHg in deutschen Flüssen. Die angewandte

Methodik schließt dabei die Schockfrostung und Kryokonservierung der gesammelten Proben mit flüssigem Stickstoff im Feld ein, um Um- und Abbauprozesse der Hg-Spezies zu minimieren. Die mikrobielle Gemeinschaft in den frisch getauten Proben wird mittels „long-read“ PacBio 16S rDNA Sequenzierung, wenn möglich, bis auf Artebene bestimmt. Potentielle Hg-Methylierer werden anschließend mit Hilfe der Hg-MATE-Db Datenbank identifiziert.²⁴ Chemische Analysen werden an den gefriergetrockneten Teilproben durchgeführt. Die THg-Bestimmung erfolgt mittels Hg-Feststoffanalysator, in dem die Proben bei 650 °C verascht und das Hg nach Anreicherung auf einer Goldfalle mit Atomabsorptionsspektrometrie detektiert wird. Die Analyse des Methylquecksilbers erfolgt mittels alkalischer Extraktion und anschließender Quantifizierung durch Atomfluoreszenzspektrometrie nach vorheriger gaschromatographischer Trennung der Hg-Spezies.

Die mikrobielle Gemeinschaft der potentiellen Hg-Methylierer kann, je nach Beschaffenheit und Herkunft einer Probe, stark variieren. Die exemplarisch dargestellten Hg-Methylierer der in Schwebstoffsammelboxen an Mulde (Dessau), Elbe (Tangermünde), Saale (Wettin) und Donau (Jochenstein) gesammelten Proben ließen hierbei eine deutliche Dominanz der Gattungen *Clostridium*, *Geobacter*, *Syntrophorhabdus* und *Desulfobulbus* erkennen (Abb. 3).

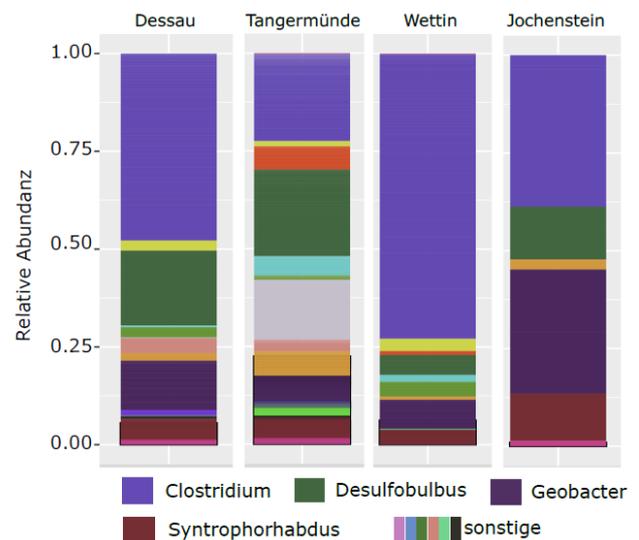


Abb. 3: Relative Abundanz potentieller Hg-Methylierer in schwebstoffbürtigen Sedimenten der Messstellen Dessau (Mulde), Tangermünde (Elbe), Wettin (Saale) und Jochenstein (Donau).

Die THg-Konzentrationen zeigten bisher, in Übereinstimmung mit den zuvor erwähnten Quellen, höhere Werte an den stark von historischen Hg-Einträgen geprägten Standorten Dessau (1,12–2,24 mg/kg), Tangermünde (0,69–1,89 mg/kg) und Wettin (0,77–3,49 mg/kg), als an der weniger von historischen Hg-Einträgen geprägten Donau bei Jochenstein (0,03–0,13 mg/kg) (Abb. 4). Bemerkenswert ist, dass regionale Unterschiede in den MeHg-Konzentrationen weniger stark ausgeprägt waren (Dessau: 3,4–20,1 µg/kg; Tangermünde: 4,7–19,5

µg/kg; Wettin: 3,7–8,7 µg/kg; Jochenstein: 0,2–2,2 µg/kg). Das MeHg/THg-Verhältnis variierte an allen Untersuchungslokalitäten zwischen 0,2 und 2,7 %, wobei höhere Werte in den wärmeren Sommermonaten auftraten. In Jochenstein wurden trotz niedriger THg-Konzentrationen ähnliche prozentuale Anteile erreicht wie in Tangermünde, während die MeHg/THg-Verhältnisse der Standorte Dessau und Wettin deutlich übertraffen wurden.

Die Ergebnisse bestätigen, dass die mikrobielle Produktion des MeHg, und damit das Potential der Anreicherung des Hg in aquatischen Nahrungsnetzen, sich nicht ausschließlich mit der THg-Belastung eines Gewässers erklären lässt. Erste Erkennt-

nisse weisen darauf hin, dass zwischen den in Suspension befindlichen Schwebstoffen und den Sedimenten eines Flusses deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung der in ihnen vorhandenen mikrobiellen Gemeinschaften bestehen und dass wahrscheinlich insbesondere frisch abgelagerte Jungsedimente von hoher Bedeutung für die MeHg-Dynamik in Flüssen sind. Zukünftig kommt der Identifizierung von Determinanten und „Hot-Spots“ der Hg-Methylierung in Flüssen eine herausragende Bedeutung zu, um eine Wissensgrundlage zu bilden, auf der basierend im Rahmen des Fließgewässermanagements zukünftige Handlungsoptionen zur Verringerung der Hg-Methylierung abgeleitet werden können.

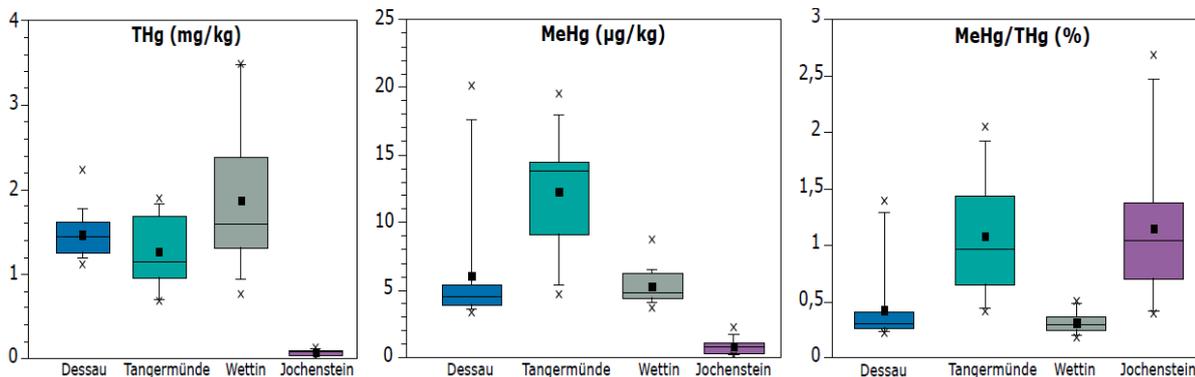


Abb. 4: Boxplotdiagramm der Konzentrationen an THg, MeHg und des MeHg/THg-Verhältnisses in schwebstoffbürtigen Sedimenten (2022–2024) der Messstellen Dessau (Mulde), Tangermünde (Elbe), Wettin (Saale) und Jochenstein (Donau).

Literatur

- [1] UNEP Global Mercury Assessment 2018 (UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch 2018). <https://www.unep.org/resources/publication/global-mercury-assessment-2018>
- [2] Streets, D.G., Horowitz, H.M., Jacob, D.J., Lu, Z., Levin, L., ter Schure, A.F.H., Sunderland, E.M., 2017. Total mercury released to the environment by human activities. *Environ. Sci. Technol.* 51 (11), 5969–5977. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00451>
- [3] “Minamata Convention on Parties”; <https://minamataconvention.org/parties/overview> (Zugriff 02/2025)
- [4] Brocza, F.M., Rafaj, P., Sander, R., Wagner, F., Jones, J.M., 2024. Global scenarios of anthropogenic mercury emissions. *Atmos. Chem. Phys.*, 24, 7385–7404, <https://doi.org/10.5194/acp-24-7385-2024>
- [5] Liu, G.; Cai, Y.; O’Driscoll, N. (Eds.) *Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury*. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2011. <https://doi.org/10.1002/9781118146644>
- [6] Amos, H. M., Jacob, D. J., Kocman, D., Horowitz, H. M., Zhang, Y., Dutkiewicz, S., Horvat, M., Corbitt, E.S., Krabbenhoft, D. P., Sunderland, E. M., 2014. Global biogeochemical implications of mercury discharges from rivers and sediment burial. *Environ. Sci. Technol.* 48 (16), 9514–9522. <https://doi.org/10.1021/es502134t>
- [7] Liu, M., Zhang, Q., Maavara, T. Liu, S., Wang, X., Raymond, P. A., 2021. Rivers as the largest source of mercury to coastal oceans worldwide. *Nat. Geosci.* 14, 672–677. <https://doi.org/10.1038/s41561-021-00793-2>
- [8] Lazareva, O., Sparks, D.L., Landis, R., Ptajek, C.J., Ma, J., 2019. Investigation of legacy industrial mercury in floodplain soils: South River, Virginia, USA. *Environ. Earth Sci.* 78:246. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8253-9>
- [9] Saniewska, D., Beldowska, M., Beldowski, J., Jędruch, A., Saniewski, M., Falkowska, L., 2014. Mercury loads into the sea associated with extreme flood. *Environ. Poll.* 191, 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.04.003>
- [10] Schwartz, R., Bergemann, M., Keller, I., 2015. Entwicklung der partikulären Schadstoffbelastung der Elbe. *Hydrol. Wasserbewirts.* 59 (6), 396–413. https://doi.org/10.5675/HyWa_2015_6_8
- [11] LAWA, 2017. Handlungsempfehlung zur Ableitung der bis 2027 erreichbaren Quecksilberwerte in Fischen. (https://www.wasserblick.net/servlet/is/142651/WRRL_AO_17_Handlungsempfehlung_Quecksilber_20170524.pdf?command=downloadContent&filename=WRRL_AO_17_Handlungsempfehlung_Quecksilber_20170524.pdf) (Zugriff 02/2025)
- [12] FGG Rhein (Hrsg.), 2021. Überblicksbericht der Flussgebietsgemeinschaft Rhein zur Bewirtschaftungsplanung

- nach Wasserrahmenrichtlinie für den 3. Bewirtschaftungszeitraum. Online Dokument, abrufbar unter: <https://fgg-rhein.de/servlet/is/436> (Zugriff 02/2025)
- [13] FGG Elbe (Hrsg.), 2021. Zweite Aktualisierung des Bewirtschaftungsplans nach § 83 WHG bzw. Artikel 13 der Richtlinie 2000/60/EG für den deutschen Teil der Flussgebietseinheit Elbe für den Zeitraum von 2022 bis 2027. Online Dokument, abrufbar unter: <https://www.fgg-elbe.de/berichte/aktualisierung-nach-art-13-2021.html> (Zugriff 02/2025)
- [14] Datenportal der FGG Elbe. <https://www.elbe-datenportal.de/> (Zugriff 02/2025)
- [15] Flussgebietsgemeinschaft Rhein. <https://fgg-rhein.bafg.de/dkrr/> Zugriff 02/2025)
- [16] Umweltprobenbank des Bundes. <https://www.umweltprobenbank.de> (Zugriff 02/2025)
- [17] Regnell, O., Watras, C. J., 2019. Microbial mercury methylation in aquatic environments: a critical review of published field and laboratory studies. *Environ. Sci. Technol.*, 53 (1), 4-19. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02709>
- [18] Parks, J. M., Johs, A., Podar, M., Bridou, R., Hurt, R. A., Smith, S. D., Tomanicek, S. J., Qian, Y., Brown, S. D., Brandt, C. C., Palumbo, A. V., Smith, J. C., Wall, J. D., Elias, D. A., Liang, L. Y., 2013. The genetic basis for bacterial mercury methylation. *Science* 339 (6125), 1332-1335. <https://doi.org/10.1126/science.1230667>
- [19] Bravo, A. G.; Cosio, C., 2020. Biotic formation of methylmercury: a bio-physico-chemical conundrum. *Limnol. Oceanogr.* 65 (5), 1010-1027. <https://doi.org/10.1002/lno.11366>
- [20] Hsu-Kim, H., Eckley, C. S., Acha, D., Feng, X. B., Gilmour, C. C., Jonsson, S., Mitchell, C. P. J., 2018. Challenges and opportunities for managing aquatic mercury pollution in altered landscapes. *Ambio* 47 (2), 141-169. <https://doi.org/10.1007/s13280-017-1006-7>
- [21] Lavoie, R. A., Jardine, T. D., Chumchal, M. M., Kidd, K. A., Campbell, L. M., 2013. Biomagnification of mercury in aquatic food webs: a worldwide meta-analysis. *Environ. Sci. Technol.* 47 (23), 13385–13394. <https://doi.org/10.1021/es403103t>
- [22] QUISS (Fraktionierung, Speziierung, Umwandlungsprozesse und Mobilität von Quecksilber in Sedimenten und Schwebstoffen deutscher Fließgewässer). https://www.bafg.de/SharedDocs/Projekte/Importer/QUISS_M39600001214.html
- [23] BfG-Pressemitteilung 16.12.2024, <https://www.bafg.de/DE/Service/Presse/doc/2024/241216 QUISS.html>
- [24] Capo, E., Peterson, B. D., Kim, M., Jones, D. S., Acinas, S. G., Amyot, M., Bertilsson, S., Björn, E., Buck, M., Cosio, C., Elias, D. A., Gilmour, C., Goñi-Urriza, M., Gu, B., Lin, H., Liu, Y-R, McMahon, K., Moreau, J. W., Pinhassi, J., Podar, M., Puente-Sánchez, F., Sánchez, P., Storck, V., Tada, Y., Vigneron, A., Walsh, D.A., Vandewalle-Capo, M., Bravo, A.G., Gionfriddo, C. M., 2023. A consensus protocol for the recovery of mercury methylation genes from metagenomes. *Mol. Ecol. Resour.* 23, 190–204. <https://doi.org/10.1111/1755-0998.13687>

Korrespondenzadresse

Dr. Jens Hahn
Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG)
Abteilung G - Qualitative Gewässerkunde
Am Mainzer Tor 1
56068 Koblenz
Tel.: 0261/1306 5803
Email: Jens.Hahn@bafg.de