

**Konzeptionelle Entwicklung von  
Mikrokosmos-Experimenten zur  
Untersuchung der speziesspezifischen  
Transformationsprozesse des  
Quecksilbers mittels  
Isotopenverhältnisbestimmungen**

Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
(Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

**Friederike R. Nitschke**

geboren in Dortmund

Mainz 2001



Meinen Eltern



„Besiegt ist, wer das Lächeln aufgibt!“

(Saint-Exupery)



Inhaltsverzeichnis:

<b><u>1</u></b>	<b><u>ALLGEMEINER TEIL .....</u></b>	<b><u>1</u></b>
<b><u>1.1</u></b>	<b><u>Einleitung und Problemstellung .....</u></b>	<b><u>1</u></b>
<b><u>1.2</u></b>	<b><u>Zusammenfassung der Ergebnisse.....</u></b>	<b><u>5</u></b>
<b><u>2</u></b>	<b><u>GRUNDLAGEN .....</u></b>	<b><u>9</u></b>
<b><u>2.1</u></b>	<b><u>Quecksilber und seine Verbindungen.....</u></b>	<b><u>9</u></b>
2.1.1	Vorkommen und Verwendung.....	9
2.1.2	Chemische und physikalische Eigenschaften .....	10
2.1.3	Toxikologie.....	12
2.1.3.1	Elementares Quecksilber und anorganische Quecksilberverbindungen 12	
2.1.3.2	Organische Quecksilberverbindungen.....	13
2.1.4	Ökotoxikologie .....	14
2.1.5	Quecksilberkreislauf.....	15
2.1.6	Speziation .....	17
<b><u>2.2</u></b>	<b><u>Instrumentelle Methoden zur Quecksilber-Bestimmung .....</u></b>	<b><u>18</u></b>
2.2.1	Amalgamtechnik zur Anreicherung des Quecksilbers.....	18
2.2.2	Gaschromatographie zur Trennung der Quecksilber-Spezies .....	18
2.2.3	Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie.....	19
2.2.3.1	Probeneinführungssystem und Ionenquelle .....	20
2.2.3.2	Massentrennung mit einem Quadrupol-Massenfilter .....	21
2.2.3.3	Massentrennung mit einem Time of Flight Massenfilter .....	22
2.2.3.4	Massenspektrometrische Interferenzen.....	24
2.2.3.5	Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse .....	25
2.2.4	Atomspektrometrische Methoden .....	26
2.2.4.1	Atomabsorptionsspektrometrie .....	28
2.2.4.2	Atomfluoreszenzspektrometrie .....	30
<b><u>2.3</u></b>	<b><u>Grenzflächenmessungen Boden-Luft .....</u></b>	<b><u>31</u></b>

2.3.1	Mikrometeorologische Methoden .....	31
2.3.2	Flusskammern .....	32
2.3.3	Fernerkundungsverfahren .....	33
2.3.4	Möglichkeiten und Grenzen .....	34
<b>2.4</b>	<b><u>Anforderungen an Feldversuche zur Bestimmung von Hg in</u></b>	
	<b><u>Feuchtgebieten .....</u></b>	<b>36</b>
2.4.1	Physikalische Kenngrößen des Bodens.....	36
2.4.1.1	Korngrößenverteilung.....	37
2.4.1.2	Porenvolumen .....	37
2.4.2	Chemische Kenngrößen .....	38
2.4.2.1	pH-Wert.....	38
2.4.2.2	Kationenaustauschkapazität.....	38
<b>2.5</b>	<b><u>Mikrokosmen.....</u></b>	<b>39</b>
2.5.1	Definition .....	39
2.5.2	Rahmenbedingungen.....	40
2.5.3	Grenzen .....	41
2.5.4	Bisher in der Literatur beschriebene Mikrokosmosexperimente zu Quecksilber .....	41
<b>2.6</b>	<b><u>Qualitätssicherung.....</u></b>	<b>43</b>
2.6.1	Kalibrierung.....	46
2.6.2	Bestimmungsgrenze und Nachweisgrenze .....	48
2.6.3	Präzision und Richtigkeit.....	49
2.6.4	Wiederfindung oder Wiederfindungsrate.....	50
<b>3</b>	<b><u>EXPERIMENTELLER TEIL .....</u></b>	<b>51</b>
<b>3.1</b>	<b><u>Eingesetzte Geräte und Chemikalien .....</u></b>	<b>51</b>
3.1.1	Geräte .....	51
3.1.2	Chemikalien .....	51
3.1.3	Herstellung und Charakterisierung von isopenangereichertem Methylquecksilber.....	53
<b>3.2</b>	<b><u>Quecksilberanalytik .....</u></b>	<b>57</b>

---

---

3.2.1	Bestimmung der Quecksilberspezies: Hg <sup>0</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Methylquecksilber und Dimethylquecksilber .....	57
3.2.1.1	Probennahme und Probenlagerung für wässrige und feste Proben ....	57
3.2.1.2	Probenvorbereitung für wässrige und feste Proben.....	58
3.2.1.3	Probennahme aus der Luft .....	63
3.2.1.4	Derivatisierung und Anreicherung .....	64
3.2.1.5	Trennung mit GC .....	66
3.2.1.6	Detektion mit ICP/MS .....	67
3.2.1.7	Validierung .....	69
3.2.2	Bestimmung des Gesamtquecksilber-Gehaltes .....	72
3.2.2.1	Bestimmung im Boden und Wasser .....	72
3.2.2.2	Anreicherung aus der Luft .....	72
3.2.2.3	Detektion mit Atomabsorptionsspektrometrie .....	74
3.2.2.4	Detektion mit Atomfluoreszenzspektrometrie .....	76
3.2.2.5	Detektion mit ICP/MS .....	79
3.2.2.6	Vergleich der Detektoren.....	80
3.2.2.7	Validierung .....	81
<b>3.3</b>	<b><u>Bestimmung von Quecksilber-Isotopenverhältnissen .....</u></b>	<b>83</b>
3.3.1	Bestimmung mit einem Quadrupol-ICP/MS .....	84
3.3.2	Bestimmung mit einem Time of Flight ICP/MS.....	88
3.3.3	Vergleich der beiden Massenfiter.....	89
<b>3.4</b>	<b><u>Charakterisierung eines Feldversuches eines flussnahen Feuchtgebietes am Beispiel der Rheinaue bei Wiesbaden-Schierstein.....</u></b>	<b>91</b>
3.4.1	Bodenparameter .....	91
3.4.2	Hg-Gehalte des Bodens.....	93
3.4.3	Hg-Gehalte in der Luft.....	95
3.4.4	Flusskammermessungen in der Rheinaue bei Wiesbaden-Schierstein ..	98
<b>3.5</b>	<b><u>Der Mikrokosmos .....</u></b>	<b>102</b>
3.5.1	Aufbau eines Mikrokosmos.....	103
3.5.2	Bestimmung der Quecksilberspezies in den einzelnen Kompartimenten	104
3.5.3	Mikrokosmenexperimente .....	104

---

3.5.3.1	Der Methylquecksilber-Spike .....	105
3.5.3.2	Der anorganische Quecksilber-Spike .....	110
<b><u>4</u></b>	<b><u>DISKUSSION.....</u></b>	<b><u>112</u></b>
<b><u>4.1</u></b>	<b><u>Die Speziation der Quecksilberverbindungen .....</u></b>	<b><u>112</u></b>
<b><u>4.2</u></b>	<b><u>Die Bestimmung der Quecksilber-Isotopenverhältnisse .....</u></b>	<b><u>113</u></b>
<b><u>4.3</u></b>	<b><u>Das Verhalten von Quecksilber in einem flussnahen Feuchtgebiet.....</u></b>	<b><u>116</u></b>
<b><u>4.4</u></b>	<b><u>Ansprüche an einen Mikrokosmos.....</u></b>	<b><u>118</u></b>
4.4.1	Reproduzierbarkeit.....	118
4.4.2	Bestimmung der Umwandlungsraten .....	123
4.4.3	Massenbilanzierung .....	124
<b><u>4.5</u></b>	<b><u>Vergleich Mikrokosmos – freie Natur .....</u></b>	<b><u>125</u></b>
<b><u>5</u></b>	<b><u>AUSBLICK.....</u></b>	<b><u>127</u></b>
<b><u>6</u></b>	<b><u>LITERATURVERZEICHNIS.....</u></b>	<b><u>128</u></b>

Abkürzungsverzeichnis:

AQS	Analytische Qualitätssicherung
Bu <sub>4</sub> NBr	Tetrabutylammoniumbromid
GC	Gaschromatographie
HWB	Halbwertsbreite
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma
KOH	Kaliumhydroxid
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MeHg <sup>+</sup>	Methylquecksilberkation
MeOH	Methanol
MBR	Modified Bowen Ratio
MS	Massenspektrometrie
MSIVA	Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse
NaBEt <sub>4</sub>	Natriumtetraethylborat
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
TOF	Time of Flight

### Abbildungsverzeichnis:

Abbildung 1: Natürliches Isotopenmuster des Hgs .....	10
Abbildung 2: Emissions-/ Depositionskreislauf des Quecksilbers .....	15
Abbildung 3: Schema des biogeochemischen Kreislaufs des Quecksilbers .....	16
Abbildung 4: Baugruppen eines Massenspektrometers.....	20
Abbildung 5: Schematischer Aufbau der Quadrupoleinheit und der Ionenoptik des Elan 5000 .....	22
Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines ICP-TOF-MS.....	23
Abbildung 7: Verteilung der Ionen in der Flugröhre .....	23
Abbildung 8: Sequenzierung des Ionenstrahls.....	24
Abbildung 9: Schematische Darstellung der Isotopenverhältnisse bei der MSIVA für Quecksilber.....	25
Abbildung 10: Schema der Atomabsorption.....	29
Abbildung 11: Schema der Atomfluoreszenz .....	30
Abbildung 12: Schematischer Aufbau einer Flusskammer.....	32
Abbildung 13: Graphische Darstellung der Nachweis- und Erfassungsgrenze .....	49
Abbildung 14: MeHg (normalverteilt).....	54
Abbildung 15: Indikator (angereichert) .....	54
Abbildung 16: Fließschema zur Bestimmung der Hg-Spezies .....	57
Abbildung 17: Isotopenverteilung bei Mikrowellenaufschluss von CRM 580 .....	59
Abbildung 18: Wiederfindungsrate für MeHg in den Larven der Köcherfliege.....	60
Abbildung 19: Aufschluss der Pflanzen mit KOH/MeOH.....	62
Abbildung 20: Aufschluss der Pflanzen mit Bu <sub>4</sub> NBr/KOH .....	62
Abbildung 21: Aufschluss der Pflanzen mit TMAH/H <sub>2</sub> O .....	63
Abbildung 22: Apparatur zur Adsorption und Desorption von Hg-Spezies in der Luft.....	64
Abbildung 23: Aufbau zur Derivatisierung und Anreicherung der Hg-Spezies .....	66
Abbildung 24: Aufbau GC/ICP/MS Kopplung mit Thermodesorption .....	68
Abbildung 25: Chromatogramm der Quecksilberspezies .....	68
Abbildung 26: Lineare Regression .....	69
Abbildung 27: Regression 2. Grades .....	69
Abbildung 28: Schematischer Aufbau AMA .....	72
Abbildung 29: Aufbau Doppelgoldfallensystem.....	73

---

Abbildung 30: Kopplung Goldfalle-AAS .....	74
Abbildung 31: Lineare Regression .....	75
Abbildung 32: Regression 2.Grades .....	75
Abbildung 33: Kopplung Goldfalle-AFS.....	76
Abbildung 34: Lineare Regression .....	77
Abbildung 35: Regression 2. Grades .....	77
Abbildung 36: Kopplung Goldfalle-ICP/MS .....	79
Abbildung 37: Lineare Regression .....	80
Abbildung 38: Regression 2. Grades .....	80
Abbildung 39: Kopplung AMA-ICP/MS.....	83
Abbildung 40: Massenspuren der Isotope $^{202}\text{Hg}$ , $^{200}\text{Hg}$ und $^{199}\text{Hg}$ .....	84
Abbildung 41: Massenspuren der Isotope $^{202}\text{Hg}$ , $^{200}\text{Hg}$ , $^{199}\text{Hg}$ , $^{201}\text{Hg}$ , $^{198}\text{Hg}$ , $^{202}\text{Hg}$ und $^{196}\text{Hg}$ .....	85
Abbildung 42: Streuung und Richtigkeit der Isotopenverhältnisse für den Quadrupol-Massenfilter .....	86
Abbildung 43: Isotopenverhältnisse berechnet für die Messung von 3 Massenspuren .....	86
Abbildung 44: Isotopenverhältnisse berechnet für die Messung von 7 Massenspuren .....	87
Abbildung 45: Hg-Peak bei der Messung mit dem TOF-Massenfilter .....	88
Abbildung 46: Isotopenverhältnis .....	89
Abbildung 47: Vergleich des Quadrupol-Massenfilters mit dem TOF-Massenfilter ...	90
Abbildung 48: Vergleich des Gesamt-Hg-Gehaltes in Boden und Pflanzen im Jahr 2000 in Wiesbaden-Schierstein .....	94
Abbildung 49: Vergleich der Hg-Konzentration verschiedener Böden im Jahr 2000.	94
Abbildung 50: Schematische Darstellung der Kopplung der zwei Goldfallensysteme mit der AAS .....	95
Abbildung 51: Vergleich der Hg-Konzentrationen in der Luft für Sommer und Winter .....	96
Abbildung 52: Verlauf der Hg-Konzentration über mehrere Tage im November 2000 .	97
Abbildung 53: Tagesverläufe der Hg-Konzentration .....	97
Abbildung 54: Modell Flusskammer .....	98
Abbildung 55: Flusskammermessung in Wiesbaden-Schierstein im Dezember 2000 .....	100

---

Abbildung 56: Einzelne Tagesverläufe für den Hg-Fluss im Dezember 2000 .....	100
Abbildung 57: Flusskammermessung Februar 2001 .....	101
Abbildung 58: Einzelne Tagesverläufe für den Hg-Fluss im Februar 2001 .....	101
Abbildung 59: Fließschema zur Vorgehensweise bei Mikrokosmosexperimenten..	102
Abbildung 60: Schematischer Aufbau eines Mikrokosmos .....	103
Abbildung 61: Verlauf der Isotopenverhältnisse nach Zugabe des Spikes $1\mu\text{g}$ $^{199}\text{MeHg}$ (MK1) .....	106
Abbildung 62: Verlauf der Isotopenverhältnisse nach $100\mu\text{g}$ MeHg-Spike (MK2)..	107
Abbildung 63: Verlauf der Isotopenverhältnisse nach $100\mu\text{g}$ MeHg-Spike (MK3)..	107
Abbildung 64: Hg-Speziation in der Luft.....	108
Abbildung 65: Hg-Emissionen quantitativ dargestellt.....	109
Abbildung 66: Verlauf der Isotopenverhältnisse nach $500\mu\text{g}$ $\text{Hg}^{2+}$ -Spike (MK4)....	110
Abbildung 67: Verlauf der Isotopenverhältnisse nach $500\mu\text{g}$ $\text{Hg}^{2+}$ -Spike (MK5)....	111
Abbildung 68: Grenzen zur Berechnung der Berechnung der Isotopenverhältnisse .....	114
Abbildung 69: Vergleich des Hg-Flusses mit den Hg-Konzentrationen in der Kammer und in der Luft.....	117
Abbildung 70: Reproduzierbarkeit für die Dotierung $\text{Me}^{199}\text{Hg}$ .....	119
Abbildung 71: Reproduzierbarkeit für die Dotierung von $^{202}\text{Hg}^{2+}$ .....	121

Tabellenverzeichnis:

Tabelle 1: Verwendete Analysengeräte .....	51
Tabelle 2: Verwendete Chemikalien und ihre Reinheit .....	52
Tabelle 3: Bestimmung des Gehalts des Indikators.....	55
Tabelle 4: Aufschlusslösungen für die Larve der Köcherfliege .....	60
Tabelle 5: Parameter der Derivatisierung und Anreicherung .....	65
Tabelle 6: Parameter für die GC-Trennung.....	67
Tabelle 7: Parameter für die ICP/MS Detektion .....	67
Tabelle 8: Regressionsdaten für die Ethylierung mit anschließender GC-Trennung und Detektion mit ICP/MS für Methylquecksilber.....	70
Tabelle 9: Bestimmungs-, Nachweis- und Erfassungsgrenze für MeHg <sup>+</sup> .....	70
Tabelle 10: Vergleich externe Kalibrierung und Isotopenverdünnungsanalyse.....	71
Tabelle 11: Regressionsdaten Goldfalle-AAS-Kopplung.....	75
Tabelle 12: Bestimmungs-, Nachweis- und Erfassungsgrenze für Goldfalle-AAS- Kopplung .....	76
Tabelle 13: Regressionsdaten Goldfalle-AFS-Kopplung.....	77
Tabelle 14: Bestimmungs-, Nachweis- und Erfassungsgrenze für Goldfalle-AFS- Kopplung .....	78
Tabelle 15: Regressionsdaten Goldfalle-ICP/MS-Kopplung .....	80
Tabelle 16: Bestimmungs-, Nachweis- und Erfassungsgrenze für Goldfalle-ICP/MS- Kopplung .....	80
Tabelle 17: Vergleich AAS, AFS und ICP/MS.....	81
Tabelle 18: Körngrößenverteilung des Bodens in Wiesbaden-Schierstein .....	92
Tabelle 19: Zusammensetzung der Schlufffraktion des Bodens in Wiesbaden- Schierstein.....	92
Tabelle 20: Porenvolumen und –verteilung des Bodens in Wiesbaden-Schierstein .	92
Tabelle 21: Weitere bestimmte Parameter.....	93
Tabelle 22: Präzision und Richtigkeit des Isotopenverhältnisses <sup>202</sup> Hg/ <sup>198</sup> Hg.....	114



# **1 Allgemeiner Teil**

## **1.1 Einleitung und Problemstellung**

Seit der Entstehung der Erdatmosphäre vor ungefähr 4 Milliarden Jahren sind natürliche Quecksilberquellen dafür verantwortlich, dass es beispielsweise durch Erosion und vulkanische Tätigkeiten zu einer ubiquitären Verteilung des Quecksilbers in der Ökosphäre kommt. Auch heute noch sind geogene Quellen mit einem Anteil von ca. 60% an der Gesamtemission die größten Emittenten an Quecksilber [1].

Bei der Untersuchung von Schwermetallablagerungen im Polarkreis wurde festgestellt, dass auf Grund der Industrialisierung die Bleigehalte in den letzten 200 Jahren von 10 auf 200 ng/kg Schnee angestiegen sind, während die Quecksilbergehalte hingegen von 800 v. Chr. bis 1952 mit etwa 60 ng/kg gleichgeblieben sind. Aus fossilen und musealen Fundanalysen geht hervor, dass der durchschnittliche Quecksilbergehalt von Wasser- und Landtieren, den Menschen eingeschlossen, mit der steigenden Produktion und Verwendung von Quecksilber nicht generell zugenommen hat [2, 3, 4]. Bei anthropogenen Emissionen besteht jedoch die Gefahr einer lokalen Akkumulation, woraus sich in der Ökosphäre erhebliche Umweltprobleme ergeben können. Dennoch ist Quecksilber bisher ein lokales und kein globales Umweltproblem.

Traurige Berühmtheit haben die Katastrophen in Japan und im Irak erlangt. Im japanischen Minamata wurden Abfälle aus der Acetaldehyd-Produktion ins Meer geleitet. Diese Abfälle enthielten eine Reihe von organischen Quecksilberverbindungen, die sich in den Fischen der Bucht anreicherten. Durch den Verzehr dieser Fische starben über 200 Menschen [5, 6]. Im Irak wurde Saatgut mit Phenylquecksilber gebeizt, um es gegen Pilzbefall zu schützen. Während einer Hungersnot im Jahre 1972 wurde dieses Korn zu Brot verarbeitet und verzehrt, mit 460 Todesfällen in Folge [7]. Als es in Schweden zu einem Massensterben von Wildvögeln durch Methylquecksilber gebeiztes Saatgetreide kam, wurde diese Form der Saatbeize anschließend in vielen Ländern verboten [8].

In der Natur kommt Quecksilber in einer Vielzahl von natürlichen Bindungsformen (Spezies) vor, die sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Der für die Umwelt gravierendste Unterschied ist deren

unterschiedliche Toxizität. Daher bedarf es im Bereich der Analytik auf Grund des zusätzlichen Eintrags von Quecksilber durch den Menschen, beispielsweise die Verwendung von zahlreichen und verschiedenen Quecksilberverbindungen in Industrie, Landwirtschaft und Medizin, einer gesonderten Bewertung. Diese bringt für eine ökologische Risikoabschätzung besondere Schwierigkeiten mit sich. Für die ökologische Risikoabschätzung ist die Gesamtbestimmung des Quecksilbers nicht mehr ausreichend. Hierfür ist eine Kenntnis der Spezies-Konzentrationen und ihrer möglichen Umwandlungsprozesse notwendig. Erstaunlich ist, dass die Dynamik der Übergänge zwischen den Quecksilberspezies in den verschiedenen Umweltkompartimenten noch immer weitgehend im Dunkeln liegt, obwohl gerade die Kenntnis über diese Zusammenhänge, also des Transports, die Wirkung, die richtige Analytik und die Dekontamination von quecksilberbelasteten Kompartimenten die Grundlage für eine Risikoabschätzung darstellen.

Dieser kurze Überblick verdeutlicht die zentrale Problematik der Quecksilberanalytik. War es in der Vergangenheit relativ schwierig, die Gesamtmenge des Quecksilbers in einer Probe richtig zu bestimmen, so besteht heute die Herausforderung darin, verschiedene Quecksilberverbindungen mit ihren unterschiedlichen, oft dynamischen Verhalten einschließlich der Umwandlungsraten, präzise zu analysieren.

Bisher wurden Quecksilberspezies in der Regel nur punktuell in einer Phase, sei es Wasser, Boden oder Luft gemessen oder die Emission aus anthropogenen Verbrennungsprozessen bestimmt. Wichtig ist es den globalen biogeochemischen Kreislauf des Quecksilbers vollständig zu verstehen und zu kennen. Hierfür müssen Untersuchungen in einem abgeschlossenen System, in welchem ein Transfer des Quecksilbers von einer in eine andere Phase stattfindet, durchgeführt werden. Des Weiteren ist es aber auch notwendig, die Quellen bzw. die Bildungsmechanismen der einzelnen Quecksilberspezies zu ermitteln.

Diese Arbeit soll dazu beitragen, sowohl die Transportvorgänge als auch die Umwandlungsprozesse einzelner Quecksilberspezies aufzuklären. In der Natur ist es jedoch nahezu unmöglich, die Umwandlungsraten zu beobachten. Nur Konzentrationen in den einzelnen Kompartimenten und Flüsse zwischen zwei Kompartimenten können bestimmt werden.

Ein Teil der Arbeit konzentriert sich darauf, mit Hilfe des Aufbaus von Mikrokosmen diese Transformationsprozesse im Labormaßstab unter Verwendung von

isotopenangereicherten Quecksilberverbindungen zu untersuchen. Da die Mikrokosmen jedoch eine Eigendynamik entwickeln können, wirft dies die Frage auf, ob eine Übertragung auf die Umwelt möglich ist. In einem weiteren Teil der Arbeit soll durch die gleichzeitige Durchführung von Feldversuchen in Naturräumen, die den Bedingungen der Mikrokosmen entsprechen, diese Fragestellung untersucht werden.



## 1.2 Zusammenfassung der Ergebnisse

Zur Untersuchung der speziesspezifischen Transformationsprozesse des Quecksilbers in der Umwelt wurden erstmalig Mikrokosmosexperimente unter Verwendung von isotonenangereicherten Verbindungen durchgeführt. Es wurden naturrelevante Bedingungen simuliert, um eine spätere Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den biogeochemischen Kreislauf des Quecksilbers zu gewährleisten. Die aufgebauten Mikrokosmen bestanden aus Boden/Pflanzen/Luft-Kompartimenten. Der Boden der Mikrokosmen wurde mit isotonenangereicherten Quecksilberspezies dotiert. Durch die Verwendung von isotonenangereicherten Verbindungen, verbunden mit gleichzeitiger ICP/MS-Detektion, konnten auftretende Transformationsprozesse beobachtet werden. Die Messung der Quecksilberspezies erfolgte mittels GC-ICP/MS nach vorheriger Derivatisierung mit Natriumtetraethylborat und Anreicherung per „purge and trap“.

Die Massenspektren der einzelnen Quecksilberisotope wurden für alle Quecksilberspezies gemessen und daraus dann für jede Spezies die Isotopenverhältnisse gebildet. Bei einer Änderung des Isotopenverhältnisses kann von einer Speziestransformation ausgegangen werden.

Aus den Mikrokosmosexperimenten, denen Methylquecksilber als angereicherte Isotopenverbindung zugegeben wurde, konnte gefolgert werden, dass Methylquecksilber im Boden zunächst zu anorganischem Quecksilber demethyliert wurde. Im Anschluss daran erfolgte eine Reduktion zu elementarem Quecksilber. Dieses gebildete elementare Quecksilber verflüchtigte sich nahezu vollständig (ca. 90-100%) vom Boden in die Atmosphäre.

Bei der Zugabe von anorganischem Quecksilber als angereicherte Isotopenverbindung in den Boden wurde vorwiegend eine Reduktion zu elementarem Quecksilber beobachtet, das dann in die Atmosphäre emittiert. Es konnte aber auch eine geringe Methylierung (ca. 5%) zu Methylquecksilber beobachtet werden. Daraus kann gefolgert werden, dass die methylierten Quecksilberverbindungen eine wesentliche Rolle im natürlichen Kreislauf des Quecksilbers spielen.

Parallel zu den Mikrokosmosexperimenten wurden Feldversuche in einem flussnahen Feuchtgebiet, aus dem auch der Boden für die Mikrokosmosexperimente entnommen worden war, durchgeführt. In den Feldversuchen wurden

Quecksilberkonzentrationen und der Quecksilberfluss zwischen dem Boden und der Atmosphäre mit Hilfe von Flusskammerexperimenten bestimmt. Die Messung der atmosphärischen Gesamt-Quecksilberkonzentrationen erfolgte nach Anreicherung auf einer Goldfalle mittels AAS-Detektion.

In den Freilandversuchen konnte ein deutlicher Unterschied der Quecksilberemissionen zwischen Sommer und Winter beobachtet werden. Im Sommer waren die gemessenen Quecksilberkonzentrationen in der Atmosphäre um den Faktor fünf gegenüber dem Winter erhöht. Auf unkontaminierten Böden wurde ein Wert in dieser Größenordnung noch nicht beschrieben.

Weitere Ergebnisse aus den Mikrokosmosexperimenten, die in den Freilandversuchen nicht messbar sind, können unter bestimmten Voraussetzungen auf den natürlichen Kreislauf des Quecksilbers übertragen werden.

Als problematisch erwies sich die geringe Lebensdauer der Mikrokosmen. Nach 1-2 Wochen hatte sich die Biologie im Mikrokosmos so stark verändert, dass nicht mehr von umweltrelevanten Bedingungen ausgegangen werden konnte. Die Übertragbarkeit auf den natürlichen Kreislauf des Quecksilbers ist also nur für den Zeitraum von 1-2 Wochen gegeben und muss beobachtet werden. Die Mikrokosmosexperimente wurden nach dem genannten Zeitraum abgebrochen. Somit konnten keine langfristigen Transformationsprozesse beobachtet werden.

Ein weiteres Problem sind die vergleichsweise hohen Mengen der angereicherten Isotopenverbindungen, die zugeben werden mussten, um Speziestransformationen qualifiziert messen zu können. Speziestransformationen lassen sich nur dann beobachten, wenn das zugegebene Quecksilberisotop in einer so großen Menge vorhanden ist, dass die Isotopenverhältnisse der einzelnen Spezies messbar beeinflusst werden. Methylquecksilber musste in ca. 40fachem Überschuss, verglichen mit den natürlichen Konzentrationen des Methylquecksilbers, zudosiert werden, damit eine Umwandlung zu beobachten war. Damit ist ein relativ großer Eingriff in das System gegeben. Diese Ergebnisse können somit nicht mehr unkritisch auf natürliche Verhältnisse übertragen werden.

Lässt sich die isotonenangereicherte Quecksilberspezies in einer Menge zudosieren, dass zum einen die natürliche Konzentration dieser Spezies nicht wesentlich beeinflusst wird und zum anderen eine Speziestransformation beobachtet werden kann, dann sollte es möglich sein, die erhaltenen Ergebnisse auf den natürlichen

Kreislauf des Quecksilbers zu übertragen. Hierfür sollte die natürliche Konzentration der Quecksilberspezies um nicht mehr als 10 - 30% in den Mikrokosmosexperimenten verändert werden.

Es konnten mit Hilfe von Mikrokosmen, die natürliche Verhältnisse simulieren sollten, und mit Hilfe verschieden angereicherter Isotopenspikes erstmals Speziestransformationen des Quecksilbers direkt beobachtet werden. Die GC-ICP/MS-Methode ermöglichte eine eindeutige Identifikation von Edukt und Produkt der jeweiligen Umwandlung. Allerdings wurde die Untersuchung eingeschränkt durch die irreversiblen biologischen Veränderungen in den eingesetzten Mikrokosmen nach über einer Woche und durch die Notwendigkeit, vergleichsweise hohe Konzentrationen der Spikes einzusetzen, um eine statistisch signifikante Auswertung der Veränderung der Isotopenverhältnisse zu erreichen. Somit sind Mikrokosmosexperimente nur eingeschränkt für Untersuchungen des Quecksilberverhaltens geeignet.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es aber gelungen, die Mikrokosmenexperimente unter Verwendung von isotopenangereicherten Verbindungen und der GC-ICP/MS-Methode als leistungsstarkes Verfahren zur Beobachtung von Speziestransformationsprozessen des Quecksilbers zu etablieren.



## **2 Grundlagen**

### **2.1 Quecksilber und seine Verbindungen**

#### **2.1.1 Vorkommen und Verwendung**

Quecksilber zählt mengenmäßig zu den eher seltenen Elementen in der Erdkruste, kommt jedoch in Spuren überall vor. Das Vorkommen im Aufbau der Erdrinde beträgt nur 0,08 ppm. So sind Lagerstätten, die 3% Quecksilber enthalten, schon als reich zu bezeichnen und finden sich nur an wenigen Stellen der Erde. Die wichtigsten in Europa sind Almaden in Spanien (3,5 %), Monte Amiata in Italien (0,8%) und Idrija in Slowenien (0,5%). Kleinere Lagerstätten gibt es auch in der Bundesrepublik Deutschland bei Bad Kreuznach.

Das einzige bedeutende Erz ist Zinnober (HgS). Man findet es in Landstrichen mit ehemals vulkanischer Aktivität. In sehr reichen Lagerstätten tritt Quecksilber auch gediegen in flüssiger Form auf.

Seltene und technisch bedeutungslose Quecksilberminerale sind Coloradoit (HgTe), Tiemannit (HgSe), Kalomel (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und Coccinit (Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub>).

Die einfachste Methode Quecksilber zu gewinnen, besteht in der Erhitzung des Zinnobers im Holzfeuer. Das Holz fungiert als Brennstoff und Kühler. In Folge sammelt sich das metallische Quecksilber in der Asche an. Moderne Techniken basieren auf dem selben Prinzip, sind jedoch bei weitem ausgereifter [9]. Nach Vermahlen und Anreicherung durch Flotation wird das Erz in einem Luftstrom geröstet und der Dampf kondensiert. Durch Einblasen von Luft in das noch heiße Metall werden Spuren von Metallen wie Eisen, Kupfer, Zink und Blei oxidiert und bilden einen leicht abzutrennenden Schaum.

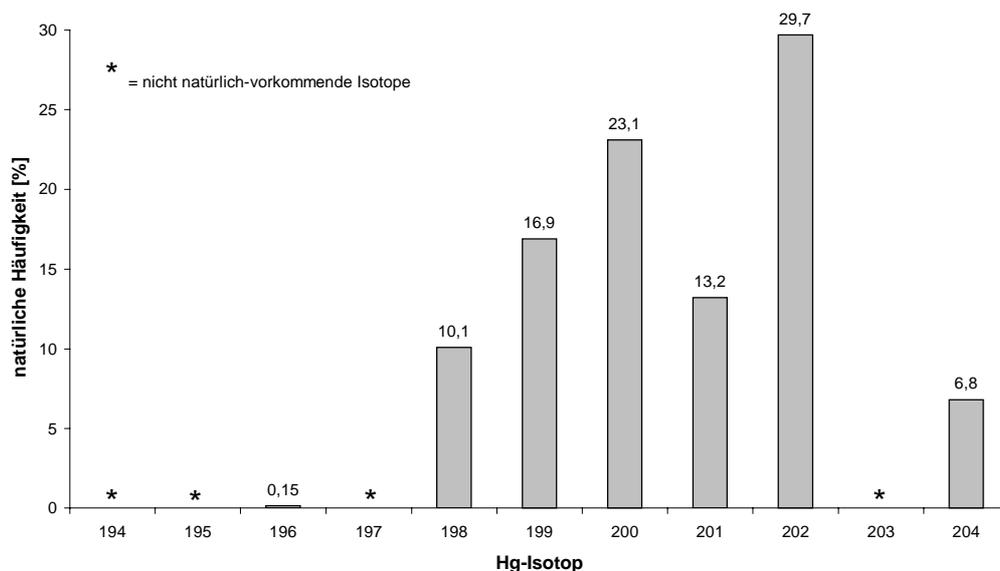
Die Nutzung von Quecksilber für die Gewinnung von Edelmetallen hat eine lange Geschichte und wurde intensiv von den spanischen Eroberern Südamerikas im 16. Jhd genutzt. Mit Quecksilber aus Almaden an Bord brachen sie nach Mexiko auf und kehrten mit Gold und Silber zurück. Heute fließen große Mengen Quecksilber in die Chlor-Alkali-Elektrolyse, bei der Quecksilber als Kathodenmaterial verwendet, und in die Acetaldehyd-Produktion, bei der Quecksilber als Katalysator eingesetzt wird.

Ebenso verwendet die Elektroindustrie Quecksilber, vor allem für die Produktion von Batterien.

Die Hauptanwendungsgebiete für organische Quecksilberverbindungen sind in der Landwirtschaft und der Farbenindustrie zu finden.

### 2.1.2 Chemische und physikalische Eigenschaften

Quecksilber (Hg, Ordnungszahl 60) hat eine Dichte von  $13,55 \text{ g/cm}^3$ , einen Schmelzpunkt von  $-39^\circ\text{C}$  und einen Siedepunkt von  $357^\circ\text{C}$ . Es bildet ein natürliches Isotopengemisch aus sieben stabilen Isotopen (Abbildung 1), woraus sich ein Atomgewicht von 200,59 ergibt.



**Abbildung 1: Natürliches Isotopenmuster des Hgs**

Quecksilber besitzt einen hohen Dampfdruck von  $0,16 \text{ Pa}$  bei  $20^\circ\text{C}$ . Bei  $24^\circ\text{C}$  enthält eine mit Quecksilberdampf gesättigte Atmosphäre ca.  $15 \text{ mg/m}^3$  [9]. Diese Konzentration liegt um das 150fache höher als die zulässige MAK-Konzentration von  $0,1 \text{ mg/m}^3$ .

Quecksilber ist in der Lage, mit fast allen Metallen Legierungen (Amalgame) zu bilden. Da diese Amalgambildung leicht reversibel ist und Quecksilber einen hohen Dampfdruck besitzt, werden die Amalgame aus toxikologischen Gründen heute immer weniger verwendet.

Die Löslichkeit des Metalls in Wasser ist relativ gering, aber dennoch toxisch relevant. Von großer Wichtigkeit ist die Atmosphärenchemie des Quecksilbers, da etwa 95% des atmosphärischen Quecksilbers in elementarer Form vorliegen [10].

Quecksilber tritt in den Oxidationsstufen 0, +I und +II auf.

Quecksilber in der Oxidationsstufe +I kommt nur in Dimeren wie  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  vor.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Kalomel (*griechisch*): schönes Schwarz) besitzt mit 0,002 g/L eine sehr geringe Löslichkeit. Das  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Ion disproportioniert sehr leicht zu  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{Hg}^0$ . Das einwertige Quecksilber kommt auf Grund der Gleichgewichtslage dieses Redoxsystems in der Ökosphäre nicht vor [11].

Die Elektronenkonfiguration und der resultierende, verhältnismäßig kleine Ionenradius des Quecksilbers(II) ist verantwortlich dafür, dass  $\text{Hg}^{2+}$  in einigen Verbindungen zu stark kovalenten Bindungen tendiert. Insbesondere die Hg-C-Bindung in den organischen Hg-Verbindungen ist außergewöhnlich kovalent, da Quecksilber und Kohlenstoff recht ähnliche Elektronegativitäten ( $\chi_{\text{Hg}} = 1,9$ ;  $\chi_{\text{C}} = 2,5$ ) aufweisen. Quecksilber(II)-Verbindungen mit stark elektronegativen Anionen wie  $\text{F}^-$  haben dagegen eher Salzcharakter. Die Halogenverbindungen, die Oxide und die Sulfide sind partiell kovalenter Natur und lösen sich in Wasser nur schwer oder als komplexe Verbindungen.

Organische Quecksilberverbindungen sind gegenüber Sauerstoff und auch Wasser thermodynamisch instabil, wegen kinetischer Hemmung aber dennoch recht beständig. Zuführung thermischer Energie aktiviert die Zersetzung. Dampfförmig in der Luft oder an Staubpartikeln adsorbiert werden die Hg-C-Bindungen von quecksilberorganischen Verbindungen durch die ultraviolette Energie des Sonnenlichtes homolytisch in Quecksilber und radikalische organische Reste gespalten.

### 2.1.3 Toxikologie

Die Giftigkeit des Quecksilbers und seiner Verbindungen ist seit Jahrhunderten bekannt. Bei der Beurteilung der Toxizitäten des Quecksilbers und seiner Verbindungen spielt die Kenntnis der jeweiligen Bindungsform eine bedeutende Rolle.

#### 2.1.3.1 Elementares Quecksilber und anorganische Quecksilberverbindungen

Bei Verschlucken von metallischem Quecksilber wird es vom Körper kaum aufgenommen und entfaltet keine toxischen Wirkungen. Quecksilberdampf wird jedoch über die Atemwege schnell und vollständig aufgenommen. Wasserlösliche Verbindungen des Quecksilbers werden leicht über die Schleimhäute (Nase, Augen) resorbiert. Auch die Haut kann toxische Mengen an Hg aufnehmen. Anorganisches Quecksilber reichert sich am stärksten in der Nierenrinde an. Als Dampf aufgenommenes Hg findet sich außerdem in hohen Konzentrationen in der Nervensubstanz.

Bei akuten Vergiftungen durch anorganisches bzw. elementares Quecksilber sind die Initialsymptome je nach Aufnahmeart verschieden. Bei Verschlucken beherrschen sofort auftretende Ätzwirkungen (Schorfe im Mund, Rachen und der Speiseröhre) das Bild. Ist die Glottis mit betroffen, kann ein Glottisödem rasch den Erstickungstod hervorrufen. Die Inhalation hoher Dampfkonzentrationen äußert sich durch schwere Magen- und Darmkoliken und gegebenenfalls in Nierenversagen.

Chronische Quecksilbervergiftungen äußern sich anfänglich durch Entzündungen der Mundschleimhaut und einem HgS Saum am Zahnfleischrand. Hauptmanifestationsort der chronischen Vergiftung ist jedoch das zentrale Nervensystem. Es bilden sich vor allem in den motorischen Zentren entzündliche Veränderungen mit entsprechenden Reizäußerungen. Reizbarkeit, Schlaflosigkeit, Angstgefühle, Sprachstörungen, Konzentrations- und Erinnerungsstörungen sind die Folge. Motorische Störungen machen sich durch einen feinschlägigen Intentionstremor bemerkbar. Als Antidot werden Pinicilinamin und Dimercaptol verabreicht [12].

### 2.1.3.2 Organische Quecksilberverbindungen

Organische Quecksilberverbindungen besitzen grundsätzlich andere pharmakokinetische Eigenschaften. Infolge hoher Lipidlöslichkeit verteilen sich Organoquecksilberverbindungen (Hg/C-Verbindungen) überwiegend im zentralen Nervensystem und entfalten dort ihre Hauptgiftwirkungen. Entsprechend lang sind die biologischen Halbwertszeiten (ca. 70 d). Die Kumulationsneigung bei chronischer Aufnahme ist groß.

Hg/C-Verbindungen ohne polare Gruppen werden vom Magen-Darm Trakt gut resorbiert, ebenso wie z.T. auch durch die äußere Haut. Eine besondere Anreicherung findet sich in mehreren Arealen des Gehirns und Rückenmarks.

Die toxische Wirkung von Quecksilber beruht hauptsächlich auf der SH-Gruppen-Blockade von Enzymen und anderen Proteinen.

Die toxischen Auswirkungen insbesondere von Methyl-Hg(II) sind mittlerweile gut untersucht. Das Methylquecksilberkation ( $\text{H}_3\text{CHg}^+$ ) reagiert mit der Salzsäure des Magens zum unpolaren Chlorid und wird dann bevorzugt in den roten Blutkörperchen akkumuliert. Daraus resultiert eine relativ gleichmäßige Verteilung im Körper. Die Zielorgane sind schließlich die Synapsen der Nervenbahnen, in denen Methylquecksilber die Leitungsbahnen stört [12]. Aufgrund seiner lipophilen Eigenschaften kann Methylquecksilberchlorid auch Membranen durchdringen und ist sogar in der Lage, die Blut-Hirn-Schranke zu überwinden. Es kann ebenso die Placenta-Schranke durchdringen und sich im Fötus anreichern. Im japanischen Minamata kamen Kinder mit Gehirnlähmung zur Welt, obwohl die Mütter keine Vergiftungssymptome zeigten.

Methylquecksilberverbindungen können auch Chromosomenschäden erzeugen. Als eine mögliche Ursache wird die Bindung an Stickstoffatome der Pyridinbasen Uracil und Thymin diskutiert [13].

Anders als bei den anorganischen Quecksilbervergiftungen machen sich die Symptome einer organischen Quecksilbervergiftung erst nach einiger Zeit bemerkbar. Dadurch wird die Therapie erschwert. Die Behandlung ist sehr problematisch, da die Medikamente, die bei anorganischen Hg-Vergiftungen zur Anwendung kommen, bei einer Methylquecksilbervergiftung kontraindiziert sind. Methylquecksilber kann von einigen Komplexbildnern remobilisiert werden, so dass ein vermehrtes Eindringen ins Gehirn begünstigt wird.

Eine Vergiftung ist durch Reizerscheinungen des zentralen Nervensystems gekennzeichnet, die sich in Unruhe, psychomotorischer Erregung, Tremor, Einschränkung aller sinnlichen Wahrnehmungsqualitäten, Krämpfen und letztendlich Lähmungszuständen äußern. Symptome von Seiten des Magen-Darms und der Niere sind gering oder fehlen ganz.

### 2.1.4 Ökotoxikologie

Die Toxikologie des Quecksilbers in Bezug auf andere Lebewesen als den Menschen folgt im Prinzip den gleichen Mechanismen wie in der Humantoxikologie, lediglich die spezifischen menschlichen Expositionsquellen entfallen. So nehmen Pflanzen und niedere Tiere Quecksilber durch Austausch mit den sie umgebenden Medien auf. Höhere Tiere inkorporieren Quecksilber zusätzlich über die Nahrung.

Quecksilber hat eine ausgebildete Neigung, sich in der Nahrungskette anzureichern. Ein zentraler Punkt der heutigen Quecksilberforschung ist die Aufklärung des genauen Mechanismus der Quecksilber-Bioakkumulation. Zum jetzigen Zeitpunkt ist dieser Prozess nur unvollständig verstanden.

Quecksilber wird vor allem als Methylquecksilber akkumuliert, welches ubiquitär in der Umwelt gefunden wird. Seit den 60er Jahren ist die Methylierung von anorganischem  $\text{Hg}^{2+}$  durch Mikroorganismen bekannt [14]. Seit diesem Zeitpunkt ist bekannt, dass sich der Quecksilberkreislauf in der Umwelt durch Umwandlungen zwischen elementarem Quecksilber, anorganischem Quecksilber, Methylquecksilber, Dimethylquecksilber und Quecksilbersulfid durch biotische oder abiotische Prozesse und unter anaeroben oder aeroben Bedingungen vollzieht. Es handelt sich dabei z.B. um die enzymatische Reduktion von anorganischem Quecksilber zu elementarem Quecksilber, die Ausfällung von  $\text{HgS}$  durch sulfatreduzierende Bakterien oder Hydrogensulfidproduzenten. Auch der Abbau von Methylquecksilber zu Methan und elementarem Quecksilber sowie die unspezifische Methylierung von  $\text{Hg}^{2+}$  auf enzymatischem Wege erfolgt durch Mikroorganismen. Umweltfaktoren wie mikrobielle Aktivität, Verfügbarkeit von komplexierenden Liganden, Licht, Temperatur und Redoxpotential beeinflussen die Bildungsrate und die Stabilität der Produkte im Quecksilberkreislauf.

## 2.1.5 Quecksilberkreislauf

Zwischen Erdoberfläche und Atmosphäre existiert ein globaler natürlicher Quecksilberzyklus, in dem jährlich mindestens 60.000 t Quecksilber bewegt werden: Quecksilber verdampft aus seinen metallischen Lagerstätten und wird in beträchtlichen Mengen aus aktiven Vulkanen freigesetzt. Mit dem Regen gelangt es zur Erdoberfläche zurück. Aus menschlicher Tätigkeit kommen ca. 10.000 t/a an Emissionen hinzu.

Der Quecksilberkreislauf ist bestimmt von diesen natürlichen und anthropogenen Emissionen, einer komplexen Atmosphärenchemie und von nassen und trockenen Depositionsprozessen (Abbildung 2). Die Verbindung zwischen dem atmosphärischen und dem biologischen Kreislauf liegt in der Deposition der atmosphärischen Quecksilberspezies [15].

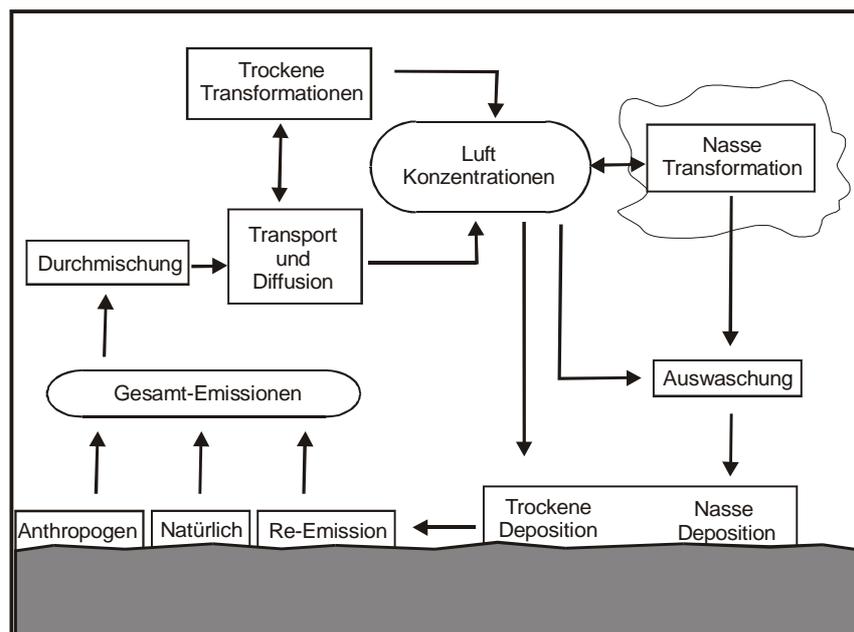


Abbildung 2: Emissions-/ Depositionskreislauf des Quecksilbers

Die Übergänge des Quecksilbers zwischen verschiedenen Sphären sind häufig mit Speziesänderungen verbunden. Dabei dominieren in den einzelnen Kompartimenten verschiedene Quecksilberspezies. In der Atmosphäre sind vor allem das elementare Quecksilber und untergeordnet auch das Dimethylquecksilber dominierend. Es wird vermutet, dass sich die Monomethylquecksilber(II)verbindungen über die

Wasserphase und die Nahrungskette verbreiten. Sedimente und Böden stellen eine Senke für Quecksilber(II)verbindungen dar (Abbildung 3) [16].

Bei den Speziesänderungen wird zwischen abiotischen (Licht, Temperatur) und biotischen (Organismen, Enzyme) Umwandlungsprozessen unterschieden. Im Kreislauf des Quecksilbers sind im wesentlichen zwei mikrobielle Umwandlungsmechanismen wirksam. Zum einen wird  $\text{Hg}^{2+}$  durch reduziertes Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid ( $\text{NADH}_2$ ) zu metallischem Hg reduziert und zum anderen wird  $\text{Hg}^{2+}$  zu Methyl- und Dimethylquecksilber methyliert [17].

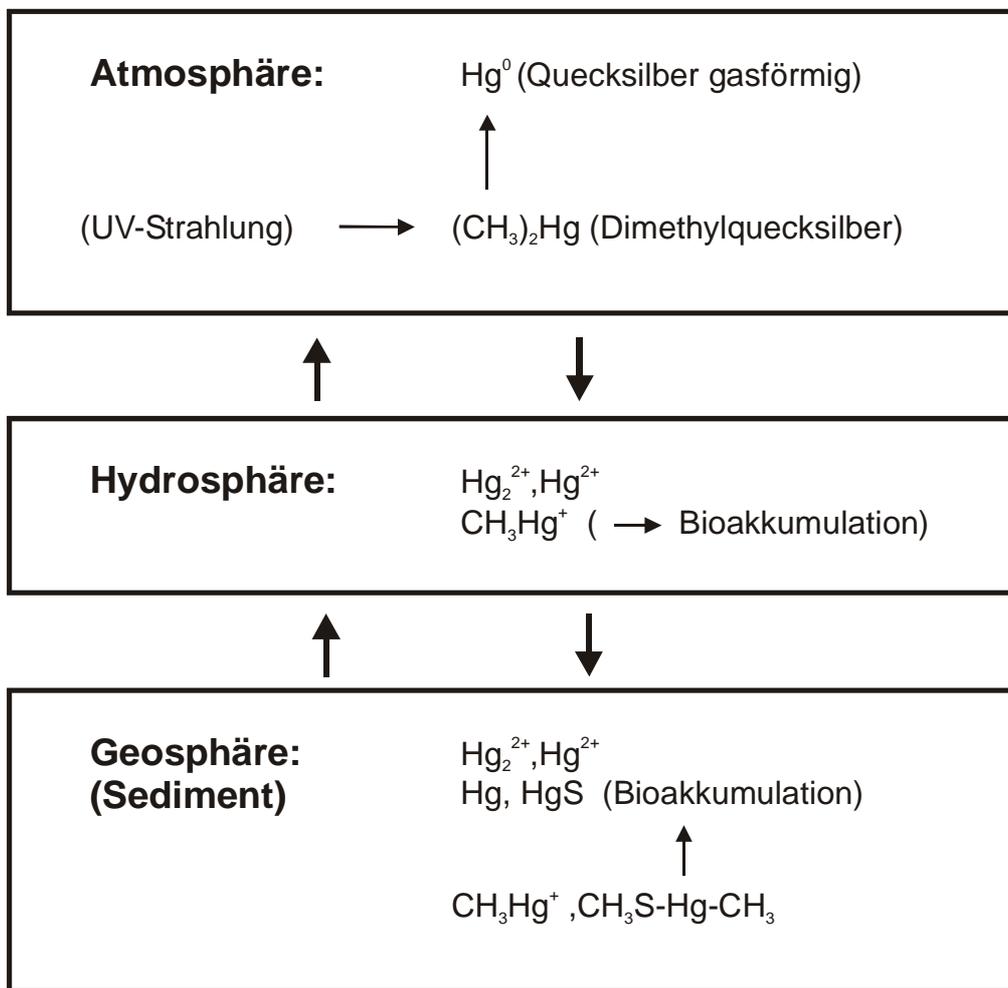


Abbildung 3: Schema des biogeochemischen Kreislaufs des Quecksilbers

### 2.1.6 Speziation

Der Begriff Spezies stammt aus dem Lateinischen und bedeutet Anblick oder Gestalt. In der Biologie wird unter Spezies eine Organismenart verstanden, die sich als natürliche Fortpflanzungsgemeinschaft darstellt. Die evolutionäre Entstehung oder Bildung neuer Arten wird als Speziation bezeichnet. Die Chemie hat diesen Begriff übernommen. In der Chemie wird der Begriff Speziation in bis zu vier verschiedenen Zusammenhängen gebraucht. Zum einen wird Speziation ähnlich wie in der Biologie in einem kinetischen Zusammenhang benützt und kann dann chemische Reaktionen, die Verbindungen eines Elements in andere Verbindungen desselben Elements umwandeln, beschreiben (Speziestransformation), oder aber auch nur die chemische Reaktivität einer Verbindung (Speziesreaktivität). Der Begriff Speziation hat aber auch eine statische Bedeutung. Hier ist der Prozess der Identifizierung und Quantifizierung von definierten Verbindungen eines Elements gemeint (Speziesanalyse) oder aber die Beschreibung der numerischen Verteilung einer Spezies in einer gegebenen Probe (Speziesverteilung).

Die IUPAC hat den Begriff Spezies wie folgt definiert:

“Speciation is a process yielding evidence of the atomic or molecular form of an analyte“

In der Vergangenheit stand die Bestimmung von Totalgehalten eines Elements im Mittelpunkt. Heute jedoch rückt die Bestimmung der Elementspezies immer mehr in den Vordergrund. Eine Speziesbestimmung ist aus heutiger Sicht unverzichtbar, da sich nur so genaue Aussagen über Mobilität, Bioverfügbarkeit, Akkumulation und Toxizität der Elemente in ihren verschiedenen Bindungsformen treffen lassen [16,18,19].

## **2.2 Instrumentelle Methoden zur Quecksilber-Bestimmung**

### **2.2.1 Amalgamtechnik zur Anreicherung des Quecksilbers**

In der Quecksilberanalytik spielt die Amalgambildung mit Gold eine wesentliche Rolle.

Quecksilber adsorbiert, auch bei sehr kurzen Kontaktzeiten, quantitativ auf Gold und kann anschließend durch Erhitzen wieder freigesetzt werden. Dieses Verfahren wird als Amalgamverfahren bezeichnet und ermöglicht eine quantitative Anreicherung des Quecksilbers [20, 21, 22, 23, 24].

Das Amalgamverfahren eliminiert Probleme der Blindwertschwankungen, der geringen Empfindlichkeit und der Instabilität der Absorptionslösungen bei nasschemischen Verfahren.

Neben der hohen Empfindlichkeit bietet das Amalgamverfahren den Vorteil der hohen Selektivität für elementares Quecksilber. Querempfindlichkeiten gegenüber flüchtigen organischen Verbindungen können verhindert werden, für den Fall, dass diese im gleichen UV-Bereich wie die Quecksilberlinie ( $\lambda = n\ 253,7\ \text{nm}$ ) absorbieren.

### **2.2.2 Gaschromatographie zur Trennung der Quecksilber-Spezies**

Chromatographie ist die Bezeichnung für Trennmethode, bei denen Substanzgemische durch Verteilung über zwei Phasen in ihre Komponenten zerlegt werden. Eine dieser Phasen, die nicht miteinander mischbar sein dürfen, ist stets unbeweglich (stationäre Phase), die andere strömt kontinuierlich daran vorbei.

Durch den chromatographischen Prozess kommt es zu multiplikativen Verteilungsvorgängen, die zur Substanztrennung führen.

In der Gaschromatographie werden die zu analysierenden Verbindungen verdampft und mit Hilfe eines inerten Gases als mobile Phase durch die Säule transportiert. Vorteil eines Gases als mobile Phase ist der geringe Strömungswiderstand gegenüber einer flüssigen mobilen Phase. Aus diesem geringem

Strömungswiderstand folgen kurze Analysenzeiten bei hoher Effizienz des chromatographischen Systems [25].

In der Gaschromatographie wird im Wesentlichen zwischen zwei völlig verschiedenen Säulentypen unterschieden, den gepackten Säulen und den Kapillarsäulen.

Gepackte Säulen bestehen aus Stahl- oder Glasrohren mit einem inneren Durchmesser von 1-50 mm. Säulen mit einem Durchmesser größer als 5 mm werden nur für präparative Zwecke eingesetzt. Die porösen Trägermaterialien werden mit einer möglichst großen Oberfläche produziert, auf denen dann die flüssige stationäre Phase aufgetragen wird. Dies ermöglicht einen schnellen Stoffaustausch des Solutes zwischen der mobilen und der stationären Phase. Gepackte Säulen enthalten sehr große Mengen an stationärer Flüssigkeit im Vergleich zu Kapillarsäulen und sind daher besonders geeignet für die Trennung sehr leicht flüchtiger Komponenten.

Kapillarsäulen bestehen aus Rohren mit einem Innendurchmesser zwischen 30 und 500  $\mu\text{m}$  aus „fused Silica“, Alkali oder Boratglas. Säulenlänge von 1 –100 m oder auch länger sind anwendbar, ohne dass zu hohe Druckabfälle auftreten, da die stationäre Phase sich nur auf der inneren Wand der Kapillare befindet.

Der Vorteil von Kapillarsäulen besteht darin, dass auch sehr geringe Mengen effizient getrennt werden, während dagegen die gepackten Säulen weniger anfällig sind [26].

Die gepackten Säulen zeichnen sich durch ihre Lebensdauer und ihre Robustheit gegenüber Lösungsmitteln aus.

### **2.2.3 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie**

Die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP/MS) ist ein Multielementanalyseverfahren, das die Bestimmung von über 75 Elementen in einer Vielzahl verschiedener Probenarten erlaubt. Die Einsatzbereiche der ICP/MS überschneiden sich mit der ICP-Emissionspektrometrie und der Graphitrohrföfen-Atomabsorptionsspektrometrie. Der wesentliche Unterschied zu den beiden anderen Methoden ist, dass mit der ICP/MS Ionen und nicht Photonen gemessen werden. Die ICP/MS erlaubt eine sehr schnelle Multielementbestimmung. Darüber hinaus zeichnet sich die ICP/MS durch die Fähigkeit aus, die verschiedenen Isotope der

Elemente bestimmen zu können. Hieraus ergeben sich weitere Anwendungsgebiete wie die Isotopenverdünnungsanalyse und die Isotopenverhältnisbestimmung.

Massenspektrometer (MS) bestehen generell aus vier Baugruppen: Probeneintrag, Ionenquelle, Massentrennung und Detektor (Abbildung 4). Bei einem ICP/MS ist die Ionenquelle immer ein induktiv gekoppeltes Plasma, während bei der Massentrennung zwischen einem Quadrupol-Massenfilter, Magnetsektorfeld-Massenfilter, doppelfokussierenden Massenfilter und Flugzeit-Massenfilter (time of flight TOF) unterschieden wird. Die Ionen werden anschließend mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) oder einem Faraday-Käfig detektiert. In der vorliegenden Arbeit wurde mit einem Quadrupol-Massenfilter und einem Time of Flight–Massenfilter gearbeitet.



**Abbildung 4: Baugruppen eines Massenspektrometers**

### 2.2.3.1 Probeneinführungssystem und Ionenquelle

Als Probeneinführungssystem für flüssige Proben dient ein Zerstäuber/Sprühkammersystem. Hier wird zwischen verschiedenen Typen wie dem Cross-Flow-Zerstäuber und dem Ultraschall-Zerstäuber unterschieden. Die Zerstäuber unterscheiden sich hinsichtlich ihres Wirkungsgrads (Aerosolausbeute und Tröpfchengröße). Feststoffe werden normalerweise mit einem Lasersystem oder ETV (elektrothermale Verdampfung) analysiert. Es ist aber auch möglich, ein GC oder HPLC mit der ICP/MS zu koppeln.

Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP) wird durch Einkopplung eines hochfrequenten Wechselstroms in das durch die Plasmafackel einströmende Argon erzeugt. In diesem Plasma dominieren positiv geladene Argonionen und Elektronen. Die Probe passiert beim Durchströmen durch den zentralen Kanal des Plasmas Zonen, die mehr als 6000 K heiß sind. In diesen Zonen wird die Probe durch Übertragung

thermischer Energie getrocknet, verascht, atomisiert und schließlich ionisiert. Die Mehrzahl aller Elemente wird in einem Argonplasma zu 90% bis 100% ionisiert. Die Ankopplung des unter atmosphärischem Druck brennenden Plasmas an das Hochvakuum ( $10^{-6}$  Torr) erfolgt durch ein Interface. Das Interface besteht im wesentlichen aus zwei Lochblenden mit einem Durchmesser von 0,8-1mm [27]. Die erste Lochblende schließt das Interface zum Plasma hin ab, die zweite zum Massenspektrometer. In dem Raum zwischen den beiden Blenden wird der Druck auf 1-2 Torr reduziert.

### 2.2.3.2 Massentrennung mit einem Quadrupol-Massenfilter

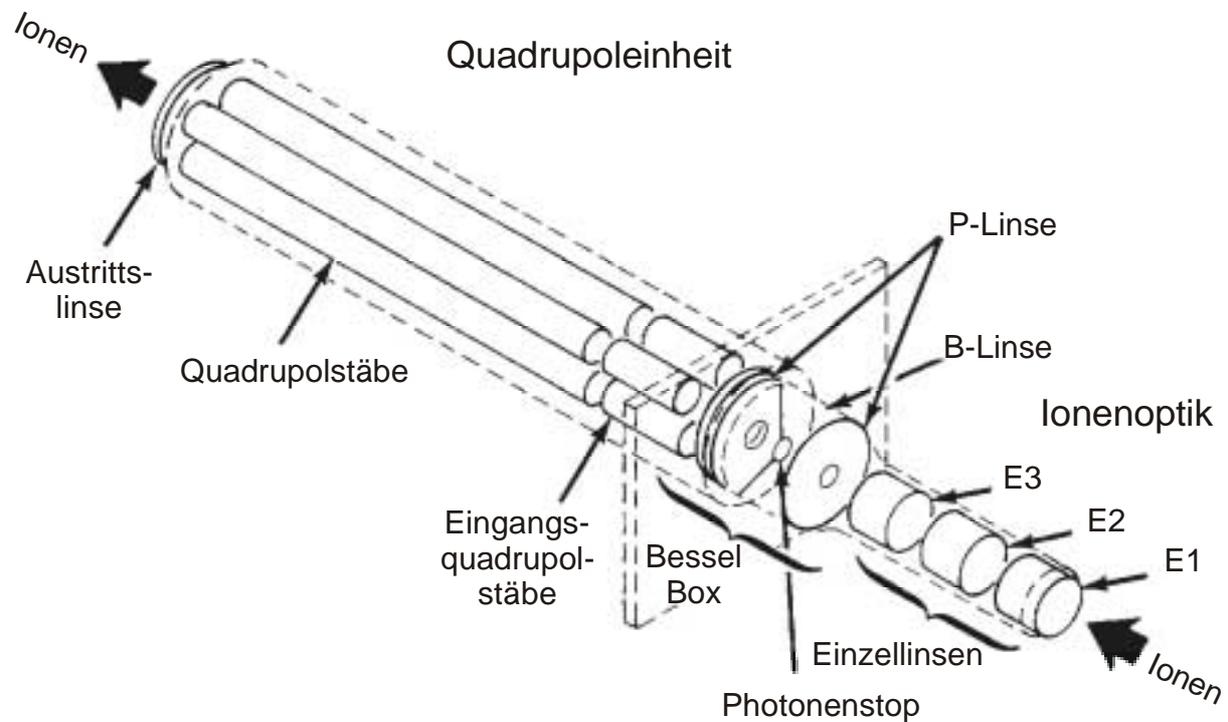
Ein Quadrupol-Massenfilter besteht aus vier zylindrischen parallelen Metallstäben (Abbildung 5). An diese Stäbe wird jeweils paarweise Spannung mit genau gegensätzlicher Polarität angelegt. An diesen Paaren ist eine Spannung  $U(t)$  angelegt, die sich aus einer Gleichspannung  $U_0$  sowie einer um  $180^\circ$  phasenverschobenen Hochfrequenz Wechselspannung  $V(t)$  zusammensetzt.

**Formel 1:** 
$$U(t) = U_0 + V_0 \cos\{\omega t\}$$

Mittels angelegter elektrischer Gleich- und Wechselspannung wird im Innenraum eines Quadrupol-Massenfilters ein elektrisches Feld produziert, das nur von Ionen durchflogen werden kann, die ein bestimmtes, sehr schmalbandiges Masse/Ladungs-Verhältnis haben. Alle anderen Ionen, die nicht innerhalb der erlaubten Bandbreite liegen, folgen einer instabilen Bahn, werden an den Quadrupolstäben entladen und anschließend durch das Vakuumsystem abgepumpt, dadurch wird eine Detektion ausgeschlossen. Die Spannungsänderung kann extrem schnell in kleinen Stufen erfolgen.

Dem Hauptquadrupol vorangestellt ist ein kleineres Vorquadrupol oder Eingangsquadrupol. Dieses wird ausschließlich mit Wechselspannung versorgt und dient der Nachfokussierung des Ionenstrahls. Nachdem die Ionen das Interface passiert haben, wird der durch die Druckdifferenz divergierende Ionenstrahl durch eine Reihe von Ionenoptiklinsen fokussiert. Bei diesen Linsen handelt es sich um

eine Reihe metallischer Ringe und Platten, an die definierte elektrische Potentiale angelegt werden. Zwischen den einzelnen Baugruppen treten Potentialunterschiede auf, welche die Ionenflugbahnen beeinflussen [28].



**Abbildung 5: Schematischer Aufbau der Quadrupoleinheit und der Ionenoptik des Elan 5000**

### 2.2.3.3 Massentrennung mit einem Time of Flight Massenfilter

Während bei einem Quadrupol-Massenfilter Ionen aufgrund eines angelegten elektrischen Feldes getrennt werden, erfolgt beim Time of Flight Massenfilter die Separation durch die unterschiedliche Geschwindigkeit der Ionen, die sie nach einem Beschleunigungsimpuls erhalten haben [29]. Beide Trennprinzipien beruhen auf der unterschiedlichen Masse der Ionen.

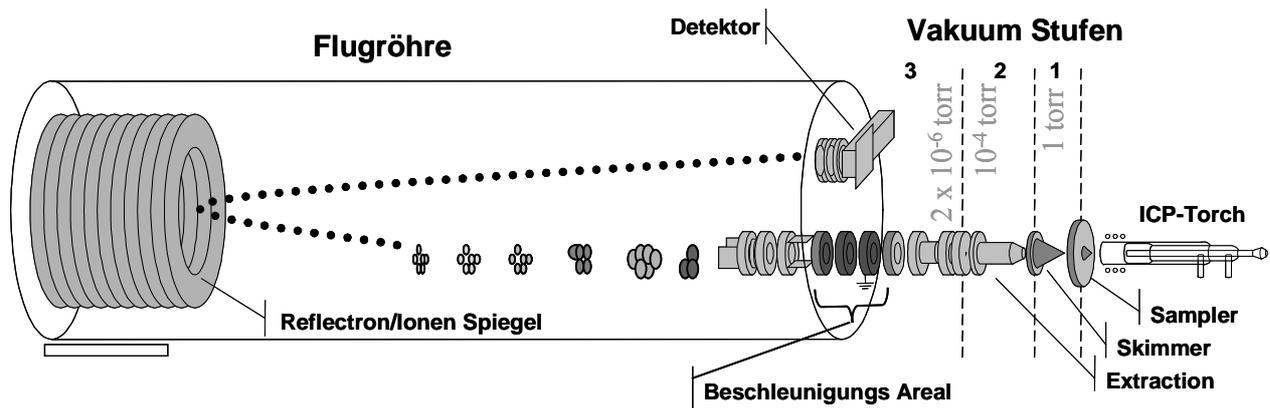


Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines ICP-TOF-MS

Bei einem Time of Flight (TOF) Massenfilter gelangen alle Ionen, die sich zum Zeitpunkt X im Ionenstrahl des Plasmas befinden, in den Beschleunigungsbereich des Massenspektrometers. Dort bekommen alle Ionen zum gleichen Zeitpunkt eine Beschleunigungsspannung, die sie stark in Richtung Flugröhre beschleunigt. Die Flugröhre hat eine definierte Länge und die Beschleunigungsspannung ist konstant, so dass nur Masse oder Ankunftszeit am Detektor variieren können. Die Ionen ungleicher Masse separieren sich über die Zeit hinweg und treffen nacheinander am Detektor auf (Abbildung 7).

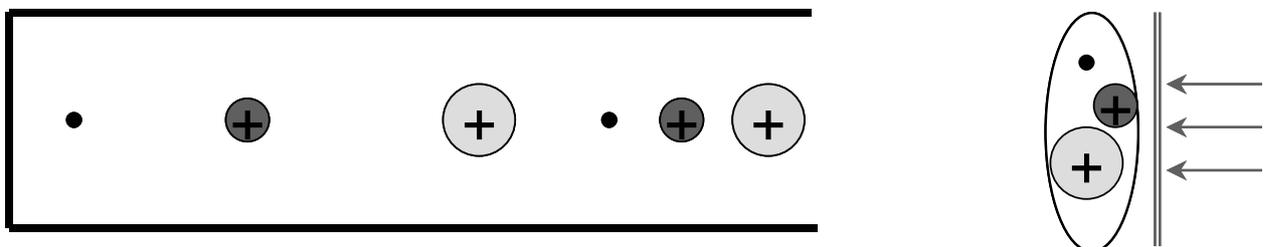


Abbildung 7: Verteilung der Ionen in der Flugröhre

Prinzipiell gesehen ist die Messung damit zwar sequentiell, der Zeitpunkt der Beprobung des Plasmas ist für jeden Beschleunigungsimpuls jedoch simultan. Diese Beprobung des Plasmas erfolgt bis zu 30.000mal je Sekunde. Die einzelnen beprobten Ionenpakete dürfen sich nicht vermischen, d.h. die schwersten Ionen des vorhergehenden Plasmasegments müssen den Detektor erreichen, bevor die leichten Ionen des folgenden Segments dies tun. Aus diesem Grund wird der Ionenstrahl des Plasmas moduliert, für einige Mikrosekunden werden die Ionen in das Vakuum ausgeblendet (Abbildung 8) [30, 31].

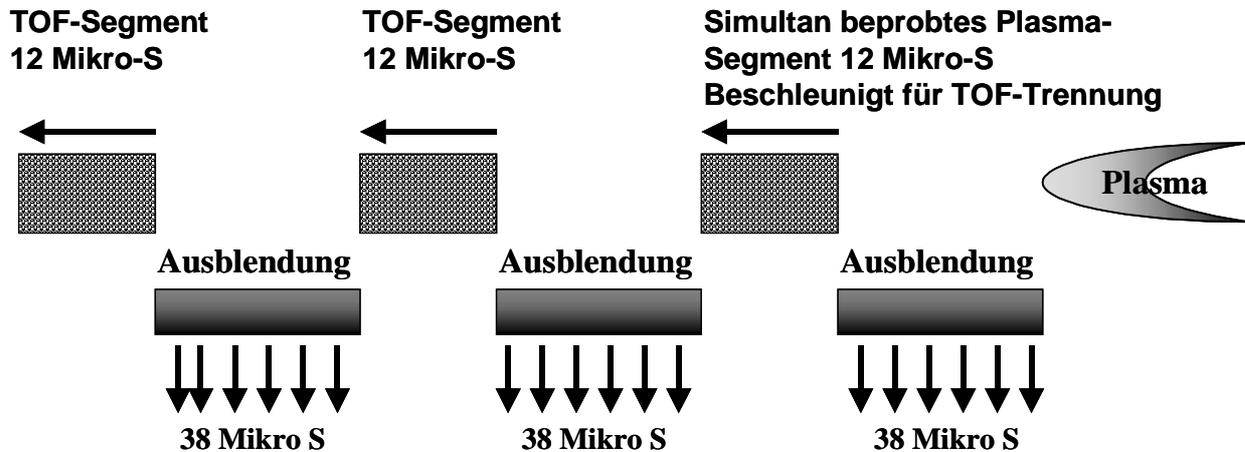


Abbildung 8: Sequenzierung des Ionenstrahls

#### 2.2.3.4 Massenspektrometrische Interferenzen

Ein Problem in der ICP/MS sind Interferenzen im Massenspektrum. Es wird zwischen isobaren Interferenzen, Interferenzen durch doppelt geladene Ionen und Molekülioneninterferenzen unterschieden.

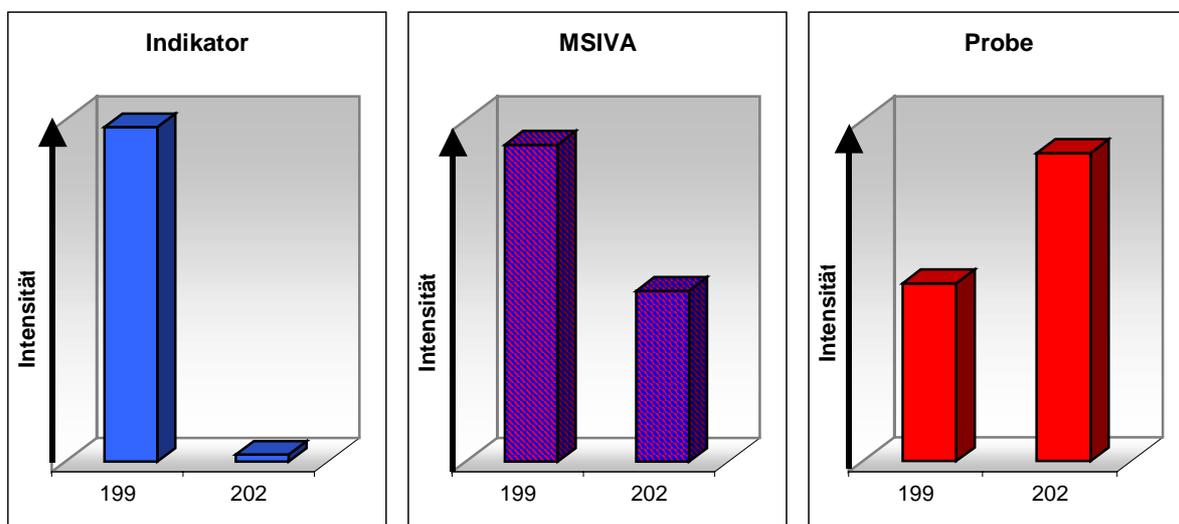
Isobare Interferenzen entstehen durch Isotope der gleichen Massenzahl, aber eines anderen Elements. Zur Korrektur wird ein anderes Isotop des interferierenden Elements gemessen und anhand der natürlichen Häufigkeit der Beitrag des interferierenden Isotops berechnet und subtrahiert. Die Korrektur der doppelt geladenen Ionen ist aufgrund variierender Ionisierungswahrscheinlichkeiten schwieriger, da der Anteil der doppelt geladenen Ionen stark von der Matrix und den Plasmabedingungen abhängig ist. Molekülioneninterferenzen werden noch stärker von der Matrix beeinflusst und können daher nicht mathematisch korrigiert werden.

Es gibt unterschiedliche Ansätze, um die Interferenzen zu minimieren. Die effektivste Möglichkeit ist, bei der Probenaufbereitung störende Elemente und die Matrix abzutrennen. Die im Plasma gebildeten Argoninterferenzen können auf diese Art und Weise jedoch nicht abgetrennt werden. Statt dessen wird durch die Zugabe von Hilfsgasen und unter Verwendung von Mischgasplasmen versucht, die Interferenzen

zu reduzieren. Weitere Möglichkeiten bildet der Einsatz von Stoßzellen [32, 33] und modifizierten Plasmen wie das Cold Plasma [34] und einer Shield Torch [35].

### 2.2.3.5 Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse

Die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (MSIVA) gehört zu den sogenannten „definitiven Methoden“, und gilt daher als eine Methode mit der es möglich ist, relativ richtige Analyseergebnisse zu erhalten. Bei der MSIVA ist eine externe Kalibrierung nicht notwendig. Grundvoraussetzung für die MSIVA ist, dass das zu analysierende Element zwei stabile bzw. quasistabile Isotope besitzt [36, 37]. Zur Durchführung der MSIVA wird die Probe mit einer genau bestimmten Menge eines Indikators vermischt, der das zu quantifizierende Element in einer anderen (nicht natürlichen) Isotopenzusammensetzung beinhaltet. Üblicherweise ist der Indikator auf einem natürlich wenig häufigen Isotop angereichert (Abbildung 9).



**Abbildung 9: Schematische Darstellung der Isotopenverhältnisse bei der MSIVA für Quecksilber**

Die gesuchte Konzentration des Elementes in der Probe lässt sich dann aus den bekannten Isotopenverhältnissen des Standards und des Indikators, den Einwaagen von Probe und Indikator sowie des Gehaltes des Indikators berechnen (Formel 2) [38, 39].

**Formel 2:** 
$$c(\text{CH}_3\text{Hg}^+) = \frac{\left(\frac{199}{200.59}\right) [\text{CH}_3^{199}\text{Hg}^+] \times (R_{\text{sample}} - R_{\text{tracer}})}{(R_{\text{natural}} - R_{\text{sample}}) \times A_{199} \times \text{Einwaage}}$$

$c(\text{CH}_3\text{Hg}^+)$ :	$\text{CH}_3\text{Hg}^+$ - Konzentration in der Probe
$[\text{CH}_3^{199}\text{Hg}^+]$	Menge Indikator in ng
$R_{\text{sample}}$	Isotopenverhältnis $\text{CH}_3^{202}\text{Hg}/\text{CH}_3^{199}\text{Hg}$ in Probe nach Indikator Zugabe
$R_{\text{tracer}}$	Isotopenverhältnis Indikator ( $\text{CH}_3^{202}\text{Hg}/\text{CH}_3^{199}\text{Hg}$ )
$R_{\text{natural}}$	natürliches Isotopenverhältnis ( $^{202}\text{Hg}/^{199}\text{Hg}$ )
$A_{199}$	natürliche Häufigkeit $^{199}\text{Hg}$

Bei der MSIVA werden lediglich Isotopenverhältnisse bestimmt. Dies macht eine quantitative bzw. reproduzierbare Isolierung entbehrlich. Da beide Isotope eines Elements gleichermaßen von Matrixeffekten betroffen sind, wird die ideale Form einer internen Standardisierung erreicht.

### 2.2.4 Atomspektrometrische Methoden

Das Prinzip der Atomabsorption beruht auf der Fähigkeit freier Atome, durch die Aufnahme genau definierter Energiequanten in einen höherenergetischen Zustand überzugehen und die aufgenommene Energie anschließend in Form von elektromagnetischer Strahlung wieder abzugeben. Kirchhoff beschrieb den Zusammenhang zwischen Absorption und Emission als Gesetzmäßigkeit, nach der jede Materie auf der Wellenlänge Strahlung absorbieren kann, auf der sie auch selbst Strahlung emittiert [40].

Mit der Einführung des Planck'schen Wirkungsquantums  $h$  wurde 1900 die Quantenmechanik begründet. Planck beschrieb erstmals, dass Energiebeträge nur gequantelt aufgenommen und abgegeben werden können.

**Formel 3:**  $E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$

$h$  = Planck'sches Wirkungsquantum

$\nu$  = Frequenz

$c$  = Lichtgeschwindigkeit;

$\lambda$  = Wellenlänge

Dabei ist die Wellenlänge der absorbierten bzw. emittierten Strahlung charakteristisch für jedes Element und die Intensität der Absorption ein Maß für die Konzentration des Elements.

Spektrale Übergänge erfolgen bei der Atomabsorption fast ausschließlich aus dem Grundzustand. Der intensivste Übergang ist dabei der vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand. Wird Licht einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$ , das dieser Energiedifferenz ( $\Delta E = h\nu$ ) entspricht, eingestrahlt, so können Atome dieses Energiequant absorbieren und damit die Intensität des einfallenden Lichtstrahls ( $I_0$ ), schwächen. Einen Zusammenhang zwischen der Intensität des einfallenden Lichtstrahls ( $I_0$ ), des emittierenden Lichtes ( $I_d$ ) und der Konzentration des zu untersuchenden Stoffes  $c$  wird durch das Lambert-Beer'sche-Gesetz (Formel 4) beschrieben. [41]. Der molare Absorptionskoeffizient (bzw. Extinktionskoeffizient)  $\varepsilon$  ist dabei eine stoffabhängige Größe, welche direkt zum Übergangsdipolmoment ( $|\mu_{ij}^2|$ ) proportional ist. Ein Übergang zwischen zwei Zuständen  $i$  und  $j$  (z.B. die Anregung vom Grundzustand  $i$  in den ersten angeregten Zustand  $j$ ) kann nur für den Fall  $\mu_{ij} \neq 0$  beobachtet werden.

**Formel 4:**  $A = \log \frac{I_0}{I_d} = \varepsilon \cdot c \cdot d$

$A$  = Extinktion

$I_0$  = Intensität des einfallenden Lichtes

$I_d$  = Intensität des ausfallenden Lichtes

$\varepsilon$  = molarer Extinktionskoeffizient

$c$  = Konzentration

$d$  = Schichtdicke

### 2.2.4.1 Atomabsorptionsspektrometrie

Von den atomspektrometrischen Verfahren findet die Kalt-Dampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CVAAS, cold vapour atomic absorption spectrometry) bei Quecksilber die weiteste Verbreitung.

Die Eigenschaft des elementaren Quecksilbers bei Raumtemperatur atomar und mit einem relativ hohen Dampfdruck vorzuliegen, ermöglicht eine Detektion mittels Atomabsorption bei 253,7 nm ohne vorherige thermische Atomisierung. Die Kaltdampf-Technik lässt sich mit Ausnahme des Elements Cadmium nur für die Bestimmung von Quecksilber einsetzen und basiert auf einigen typischen Eigenschaften dieses Elements. Da Quecksilber sich aus seinen Verbindungen leicht zum Metall reduzieren lässt und bei 20°C einen Dampfdruck von 0,16 Pa besitzt, kann es ohne eine spezielle Atomisierungseinrichtung direkt bestimmt werden.

Das elementare Quecksilber wird bei diesem Verfahren mit einem Trägergasstrom in eine Quarzküvette befördert, die mit dem Licht einer Quecksilberdampfampe durchstrahlt wird. Die Intensität des Lichtstrahls wird durch die Quecksilberatome im Strahlungsgang proportional zur Quecksilbermenge geschwächt. Eine am Küvettenende befindliche Photodiode misst die Schwächung des Lichtstrahls (Abbildung 10).

Spektrale Störungen treten bei der Kaltdampftechnik praktisch nicht auf. In einigen Arbeiten wurde aber von einer Untergrundabsorption durch Wasserdampf berichtet, obwohl das H<sub>2</sub>O-Molekül auf der Quecksilberlinie keine Absorptionsbande besitzt. Die beobachteten Störungen beruhen nur auf mitgerissenen Lösungströpfchen oder der Kondensation von Wasserdampf in der Absorptionsküvette. Dies lässt sich durch ein geeignetes Trocknungsmittel oder noch einfacher durch leichtes Erwärmen der Absorptionsküvette vermeiden [42].

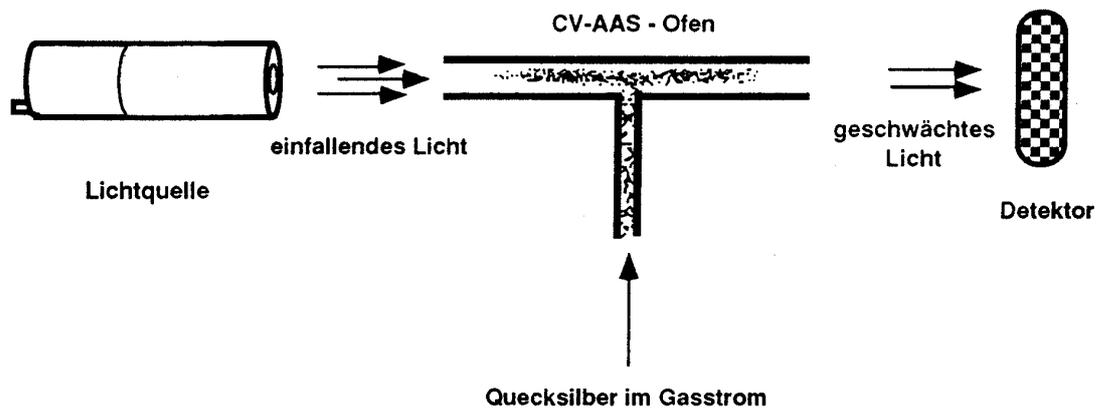


Abbildung 10: Schema der Atomabsorption

### 2.2.4.2 Atomfluoreszenzspektrometrie

Mit Hilfe einer Niederdruck-Quecksilberlampe wird  $\text{Hg}^0$  in der Messküvette zum ersten Anregungszustand bei 253.7 nm angeregt. Innerhalb von Nanosekunden fallen diese angeregten Hg-Atome wieder in den Grundzustand zurück und emittieren dabei wiederum Licht mit einer Wellenlänge von 253.7 nm.

Weil sowohl Anregung als auch Emission bei gleicher Wellenlänge zu finden sind, müssen anregende Lichtquelle und Detektor optisch streng voneinander getrennt werden. Die Emission erfolgt senkrecht zur anregenden Lichtquelle (Abbildung 11).

Optisch angeregte Quecksilberatome können durch Kollision mit begleitenden Gasmolekülen reagieren und abgeregt werden. Dieses kann die Empfindlichkeit der Messungen beeinflussen. Die Atomfluoreszenzbestimmung sollte deshalb in einem hochreinen inerten Gas erfolgen [43].

Vom Prinzip zeichnet sich die Atomfluoreszenzmethode gegenüber der Atomabsorptionsmethode dadurch aus, dass ihre Nachweisstärke von der Energie des eingestrahlten Lichtes abhängig ist. Bei der Atomabsorption ist die Nachweisstärke durch die Messmöglichkeit des geschwächten, absorbierten Lichtes begrenzt. Somit sind sehr empfindliche Messungen, z.B. Speziesbestimmungen in geringen Konzentrationen oder Quecksilberbestimmungen in kleineren Luftmengen, möglich [42].

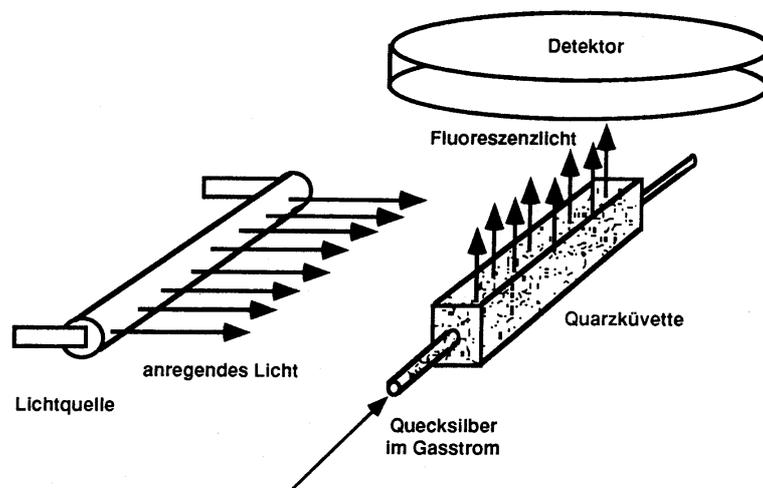


Abbildung 11: Schema der Atomfluoreszenz

---

## 2.3 Grenzflächenmessungen Boden-Luft

Um den biogeochemischen Kreislauf des Quecksilbers genau beschreiben zu können, ist es notwendig, die Quecksilberflüsse vom einem Kompartiment zum anderen genau zu bestimmen und die Transportmechanismen zu kennen. Die Bestimmung der Quecksilberemission ist nur durch Konzentrationsmessungen in Bodennähe allein nicht möglich, da die Atmosphäre ein wichtiger Pfad ist, über den Quecksilber in aquatischen und terrestrischen Ökosystemen transportiert wird.

Für die Bestimmung von Emissionsflüssen von Quecksilber an unterschiedlichen Grenzflächen existieren eine Reihe von experimentellen und theoretischen Ansätzen, die im Folgenden beschrieben werden.

### 2.3.1 Mikrometeorologische Methoden

Mit der sogenannten Modified Bowen Ratio (MBR) Methode werden Emissions- oder Depositionsflüsse von Quecksilber durch die Ermittlung von Quecksilber-Konzentrationsgradienten in verschiedenen Höhen bestimmt [44]. Grundlage dieses Verfahrens ist die Annahme, dass alle Komponenten dasselbe durch Turbulenz angetriebene Transportverhalten (ausgedrückt im Koeffizienten der turbulenten Diffusion  $K$ ) haben. Sind Fluss ( $F_{c1}$ ) und Konzentrationsgradient ( $\Delta c_1 = dc_1/dz$ ) eines Referenzspurengases bekannt, so lässt sich der Fluss des zu bestimmenden Spurengases ( $F_{c2}$ ) durch simultane Messung seines Konzentrationsgradienten  $\Delta c_2$  auf denselben Höhen ermitteln. Der Fluss der zu bestimmenden Komponente ergibt sich aus:

**Formel 5:** 
$$F_{c2} = (F_{c1}/\Delta c_1)\Delta c_2 = K_{c1} \Delta c_2$$

$K_{c1}$  steht für den turbulenten Transportkoeffizienten der Referenzkomponente. Als Referenzgase lassen sich zum Beispiel  $\text{CO}_2$  oder auch Wasserdampf heranziehen, da sie sich mit genügender zeitlicher Auflösung analytisch bestimmen lassen. Durch den Einsatz des unabhängig bestimmten Wertes für  $K$  lassen sich problematische

Vereinfachungen umgehen, wie sie bei konventionellen Gradientenmethoden auftreten, bei denen der Fluss des betrachteten Spurengases über den Wärmefluss berechnet wird.

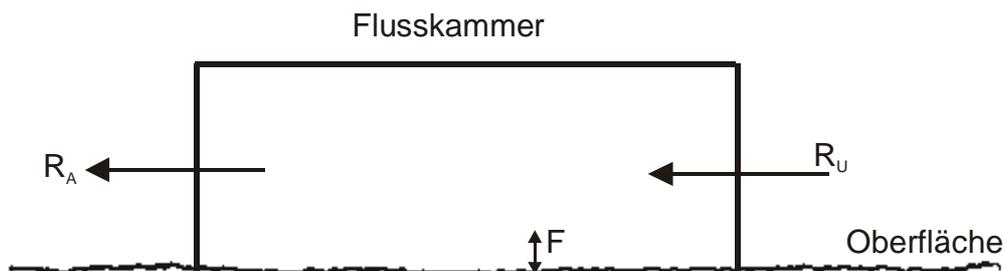
### 2.3.2 Flusskammern

Mit dem Einsatz von Flusskammern, die direkt auf den belasteten Untergrund gesetzt werden, lässt sich der Massenfluss von Quecksilber ( $F$  [ $\text{ng}/\text{m}^3\text{h}$ ]) zwischen der Phasengrenze fest/gasförmig nach folgender Beziehung ermitteln:

**Formel 6:**

$$F = \frac{(R_A - R_U)Q}{A}$$

Hierbei steht  $R_U$  für die Quecksilberkonzentration in der Umgebungsluft, d.h. die Eingangskonzentration in die Kammer,  $R_A$  für die Ausgangskonzentration der Kammer,  $A$  für die Fläche der Kammer und  $Q$  für die Spülrate der Kammer [45]. Bei positiven Vorzeichen von  $F$  kommt es an der betrachteten Oberfläche zur Emission, bei negativen Vorzeichen zur Deposition [46, 47].



**Abbildung 12: Schematischer Aufbau einer Flusskammer**

In der Literatur sind unterschiedliche Aufbauten der Flusskammern beschrieben. Es wird zwischen einem rechteckigen und einem zylindrischen Aufbau unterschieden. Die Dimensionen sind meist so gewählt, dass ca.  $0,1 \text{ m}^2$  Fläche bedeckt wird. Der Vorteil des zylindrischen Aufbaus ist das bessere Strömungsverhalten in der Kammer. Ein weiteres entscheidendes Kriterium ist das verwendete Material. Bei den rechteckigen Kammern wird meist Plexiglas oder Teflonfolie verwendet. Bei den

zylindrisch geformten handelt es sich meist um Quarzglas. Entscheidend für die Auswahl des Materials sind Blindwerte und die Durchlässigkeit für Strahlung, so ist Quarzglas auch für UV-Strahlung durchlässig. Ebenfalls beschrieben ist ein hemisphärischer Aufbau aus mit Teflon beschichtetem Edelstahl. Um die Adsorption des Quecksilbers an den Wänden zu verhindern, werden diese beheizt [48].

### **2.3.3 Fernerkundungsverfahren**

Quecksilberkonzentrationen in der Atmosphäre lassen sich ebenfalls durch Fernerkundungsverfahren bestimmen. Die LIDAR-Technik (Light Detection and Ranging) basiert darauf, dass alle gasförmigen Verbindungen Licht einer bestimmten Wellenlänge absorbieren.

Kurze Laser-Pulse werden über einen großen Planspiegel in die Atmosphäre abgegeben. Derselbe Spiegel sammelt die rückgestreute Strahlung und leitet sie in ein Newton Teleskop. Durch die zeitlich aufgelöste Detektion der Laser-Pulse werden räumlich auflösende Messungen möglich. Der Spiegel kann mikroprozessorgesteuert sowohl in der horizontalen als auch in der vertikalen Achse verstellt werden. Die Wellenlänge des Lasers wird abwechselnd auf eine Quecksilber-Absorptionslinie und eine naheliegende Wellenlänge eingestellt, bei der keine Absorption durch Quecksilberatome auftritt. Durch die gemessenen Veränderungen der rückgestreuten Lichtstrahlen lassen sich die atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen längs des Lichtstrahls errechnen.

Durch die Aufnahme eines vertikalen Profils durch eine Abluffahne oder über einer diffusen Flächenquelle lässt sich die Konzentrationsverteilung des Quecksilbers ermitteln. Hieraus lässt sich der Emissionsfluss berechnen, wenn die Windgeschwindigkeit und -richtung bekannt sind [49, 50].

### 2.3.4 Möglichkeiten und Grenzen

Flusskammern haben den großen Vorteil, dass sie mit recht geringem Aufwand sehr schnell zur Bestimmung von Ausgasungsflüssen herangezogen werden können. Auch geringe Emissionsflüsse können mit diesem Verfahren bestimmt werden.

Mit den Flusskammern können jedoch lediglich relativ kleine Oberflächen beprobt werden, d.h. die Einsatzmöglichkeit beschränkt sich bei der Beprobung von größeren Flächen auf relativ homogen kontaminierte Flächen.

Gegenüber Flusskammern zeichnen sich die meteorologischen Verfahren dadurch aus, dass sie eine Fläche beproben können, die etwa um den Faktor 100 größer ist. Bei diesem Ansatz bleibt die Oberfläche weitgehend ungestört und Einflüsse wie Sonnenlicht, Luftfeuchtigkeit und Advektion werden ebenfalls erfasst [51].

Nachteil dieses Verfahrens ist zum einen der große apparative Aufwand, zum anderen ist für die richtige Bestimmung der mikrometeorologischen Parameter eine ungestörte Anströmung unumgänglich. Aufgrund der guten turbulenten Durchmischung in bodennahen Grenzschichten ist dieses Verfahren nur über stärker kontaminierten Flächen einsetzbar.

Ebenso wie mit den mikrometeorologischen Verfahren ist es mit dem Fernerkundungsverfahren möglich, einen großen Bereich zu beproben, ohne dass es zur Beeinflussung der Vorgänge an der betrachteten Oberfläche kommt. Die Einsatzmöglichkeiten sind jedoch sehr beschränkt, da nicht überall die technischen Voraussetzungen dafür gegeben sind.

Aufgrund dieser unterschiedlichen Aufbauten wurden im September 1997 in der Nevada-Wüste von mehreren Arbeitsgruppen die Quecksilberemissionen bestimmt, um zu zeigen, ob die verschiedenen Messmethoden vergleichbar sind. Durch die Heterogenität des Versuchsfelds war ein direkter Vergleich nicht möglich, aber durch den realistischen Aufbau wurde eine Bewertung der Fähigkeiten, den dynamischen Fluss des Quecksilbers zu messen, möglich.

Vier Gruppen verwandten mikrometeorologische Methoden und sieben bestimmten die Emissionen mit Flusskammern [52]. Nicht zwei Flusskammern oder mikrometeorologischen Methoden waren im Aufbau bzw. der eingestellten Parameter identisch.

Während der Feldstudie zeigten beide Verfahren die gleichen Tendenzen bei den Hg-Emissionen. Höhere Emissionen wurden im Laufe des Tages relativ zur Nacht gemessen. Beide Methoden zeigten deutlich erhöhte Hg-Emissionen nach Regen. Betrachtet man jedoch die absoluten Werte, sind Hg-Emissionen bei den mikrometeorologischen Methoden um den Faktor drei höher. Auch zwischen den Flusskammern zeigten sich deutliche Unterschiede. Diese Beobachtungen führten zu der Hypothese, dass der experimentelle Aufbau der Flusskammern einen wesentlichen Einfluss auf die Größe der gemessenen Quecksilber-Emissionen hat. Weiterhin ist diese Abweichung auf Flussmessungen zurückzuführen, die unter Bedingungen durchgeführt wurden, die nicht repräsentativ für ein unbegrenztes natürliches System sind. Eine optimierte Flusskammer sollte Hg-Flüsse messen, die mit den von mikrometeorologischen Methoden vergleichbar sind [53].

## **2.4 Anforderungen an Feldversuche zur Bestimmung von Hg in Feuchtgebieten**

Feldversuche erfassen die Wirkungen auf die gesamte Lebensgemeinschaft eines Ökosystems hinsichtlich seiner Struktur und Funktion. Die Versuche sind in der Regel langfristig und manchmal über mehrere Vegetationsperioden angelegt.

Der Boden ist einerseits Standort oberirdisch lebender Pflanzen und Tiere, andererseits bildet er den Lebensraum für Pflanzenwurzeln, pflanzliche Mikroorganismen und Bodentiere. Die ober- und unterirdischen Kompartimente des Ökosystems stehen dabei in enger Wechselwirkung. Die Vegetation wirkt insbesondere als Stoff- und Energiequelle. Sie beeinflusst den standortspezifischen Wasser-, Luft-, Wärme- und Nährstoffhaushalts des Bodens.

Das Leben im Boden wird aber auch von den Bodeneigenschaften selbst sowie von Energieniveau und Energiehaushalt, dem Stoffbestand und dem Stoffhaushalt sowie der Raumstruktur (Gefüge und Porenvolumen) bestimmt.

Standortbeschreibung, Geologie und Geomorphologie, Klima, physikalische und chemische Kenngrößen des Bodens und die Nutzung des Bodens sind wichtige Parameter, um einen Versuchstandort zu charakterisieren.

### **2.4.1 Physikalische Kenngrößen des Bodens**

Die Eigenschaften eines Bodens werden nicht nur durch seine chemische Zusammensetzung charakterisiert, sondern zeichnet sich durch seine komplexe räumliche Struktur aus. Boden ist ein Gefüge aus der Bodenmatrix (Sand, Schluff, Ton und Humus) und dem Edaphon, der Gesamtzahl der bodenbewohnenden Lebewesen, die ihre Umgebung ständig verändern.

#### 2.4.1.1 Korngrößenverteilung

Die Körnigkeit und die durch die Lagerung gegebene Porosität sind die Voraussetzung dafür, dass in einem Bodenvolumen Platz für Wasser und Luft sowie für Wurzeln und Bodentiere vorhanden ist. Daher beeinflussen diese Bodeneigenschaften nicht nur alle Lebensvorgänge im Boden, sondern darüber hinaus auch Wechselwirkungen zwischen der festen, der flüssigen und der gasförmigen Phase sowie jegliche Transporte und Verlagerungen.

#### 2.4.1.2 Porenvolumen

Das Porenvolumen beeinflusst im wesentlichen die Fähigkeit des Bodens, Gase mit der Atmosphäre auszutauschen. Es wird zwischen mehreren Porenarten in Abhängigkeit vom Porendurchmesser unterschieden. Es gibt die Feinporen ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ), Mittelporen ( $0,2 - 10 \mu\text{m}$ ) sowie 2 Arten von Grobporen, den engen Grobporen ( $10-50 \mu\text{m}$ ) und den weiten Grobporen ( $>50 \mu\text{m}$ ). Die Größe des Porenvolumens ist von Körnung und Kornform, dem Gehalt der Böden an organischer Substanz sowie der Bodenentwicklung abhängig.

Für die Wasserleitfähigkeit und das Infiltrationsvermögen eines Bodens ist die Verteilung der Poren verantwortlich.

Die Grobporen transportieren Wasser nach unten. Die Kapillarkräfte in ihnen reichen nicht aus, das Wasser gegen die Schwerkraft zu halten. Ihr Anteil ist daher für das Ausmaß der Belüftung des Bodens ausschlaggebend. Das Wasser in den weiten Grobporen ist nicht für Pflanzen verfügbar, während die langsamere Fließgeschwindigkeit in den engen Grobporen durchaus von Pflanzen genutzt werden kann. Den größten Anteil an pflanzenverfügbarem Wasser haben die Mittelporen, in denen das Wasser gegen die Schwerkraft zurückgehalten wird. Das Wasser in den Feinporen ist für die Pflanzen nicht mehr zugänglich. Dieses sogenannte Haftwasser kann nur durch Erhitzen auf  $105^\circ\text{C}$  freigesetzt werden.

## 2.4.2 Chemische Kenngrößen

### 2.4.2.1 pH-Wert

Der pH-Wert des Bodens ist ein sehr wichtiges Indiz für seine Eigenschaften, da er mit vielen Eigenschaften der Böden in mehr oder weniger enger Beziehung steht. In der Entwicklung der Böden sind saure Böden an ihrem Ende einzuordnen. Jeder Boden versauert irgendwann, da die Entbasung durch die Kohlensäure im Regenwasser und die organischen Säuren der Pflanzenwurzeln über viele Tausende von Jahren stattfindet. Zunächst wird die Bodenentwicklung durch die Versauerung eingeleitet, indem durch Mobilisierung und Lösen von Kationen eine vertikale Differenzierung stattfindet. Hier wird zunächst Kalk ( $\text{CaCO}_3$ ) gelöst, später Dolomit ( $\text{MgCO}_3$ ). Einhergehend läuft die Mobilisierung von Kalium und die Zersetzung der Primärminerale zu Schluff und Ton. Ab einem pH-Wert von 5,5 wird Eisen gelöst und nach unten verlagert, es bildet sich die Verbraunungszone. Bei noch geringerem pH-Wert wird langsam Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ) gelöst, was zu einer hauptsächlich irreversiblen Zerstörung der Tonteilchen führt. Zuletzt bleibt Aluminiumoxid übrig. Bei genügend hoher Anreicherung bilden sich Bauxit Lagerstätten.

Der pH-Wert ist auch ein Indikator für die Kationenaustauschkapazität. Je saurer der Boden, desto geringer ist die Austauschkapazität, da die Kationen bereits durch  $\text{H}^+$ -Ionen ersetzt wurden.

### 2.4.2.2 Kationenaustauschkapazität

Die Kationenaustauschkapazität (KAK) ist ein wichtiger Aspekt der Bodenchemie. Der KAK-Wert der Böden wird durch Art und Gehalt an Tonmineralien und Humus und dem pH-Wert bestimmt und variiert daher in einem sehr weiten Bereich. Diese Bodenbestandteile haben ein sehr großes Oberflächenvolumenverhältnis (ca. 40-1000 $\text{m}^2/\text{g}$  Substanz). Sie weisen einen negativen Ladungsüberschuss auf. Dadurch können sich Kationen anlagern und aufgrund von Austauschmechanismen im Boden gehalten werden [54]. Der KAK-Wert bestimmt das gesamte Austauschvermögen des Bodens in Bezug auf Kationen.

## **2.5 Mikrokosmen**

Um die Speziesdynamik des Quecksilbers näher zu untersuchen, sollen Mikrokosmen etabliert werden. Die Art der Transformationen der Quecksilberspezies in den jeweiligen Matrices und an den vorhandenen Grenzflächen ist von besonderem Interesse. Die Experimente sollen unter Variation der äußeren Bedingungen durchgeführt werden.

In den Mikrokosmosexperimenten werden verschiedene Quecksilberspezies, die aus angereicherten Isotopen synthetisiert wurden, den verschiedenen Kompartimenten des Mikrokosmoses zugesetzt. Nach bestimmten Adaptionszeiten werden die veränderten Isotopenverhältnisse der verschiedenen Quecksilberspezies in den einzelnen Phasen bestimmt. Hierdurch kann die Speziesdynamik in den einzelnen Systemen aufgeklärt werden.

### **2.5.1 Definition**

Naturkreisläufe sind komplex, kaum zu erfassen und häufig schwer zu bearbeiten. Darum verwendet man vielfach Mikrokosmen zur Simulation natürlicher Verhältnisse. Umweltproben werden im Labor unter kontrollierten Bedingungen etabliert und standardisiert, um bestimmte Zielökosysteme zu simulieren. Sie sind begrenzt und können beliebig verändert und reproduziert werden.

Beim Aufbau eines Mikrokosmoses wird zwischen zwei biologischen Grundkomponenten unterschieden:

- Mikroökosysteme mit der natürlichen Population im Kulturmedium
- Systeme, die durch Kombination axenischer Kulturen, d.h. frei von anderen lebenden Organismen, aufgebaut werden.

Die erstgenannten Systeme stellen eine reduzierte ökologische Situation dar, denn sie enthalten nur Organismen, die in der Lage sind, unter den gegebenen Bedingungen zu überleben. Mit diesen Systemen können spezifische Freilandsituationen simuliert werden.

Beim zweiten Verfahren werden definierte Systeme durch Zusammenfügen zuvor isolierter und eingehend untersuchter Komponenten aufgebaut. Diese Systeme dienen hauptsächlich zum Studium von Ernährung und Biochemie [55].

Modellökosysteme haben sich sowohl bei der Untersuchung von Schadstoffbelastungen als auch bei der Nachprüfung ökologischer Hypothesen bewährt.

### **2.5.2 Rahmenbedingungen**

Zum Zusammenstellen der Mikrokosmen werden Boden und Wasser von ausgewählten Probennahmeorten verwendet.

Entscheidende Limitierungen für Mikrokosmen sind Zeit und Dimension. Um die Mikrokosmen im Labor unter möglichst umweltrelevanten Bedingungen zu etablieren, müssen bestimmte Parameter ebenfalls berücksichtigt und kontrolliert werden. So ist es beispielsweise wichtig, Parameter wie Licht, Luftaustausch und Wärme zu simulieren und relevante Faktoren wie Feuchtigkeit, Temperatur, pH-Wert, Mikroorganismen und Bakterien in sinnvollen Abständen zu bestimmen.

Weiterhin ist zwischen aeroben und anaeroben Bedingen zu unterscheiden, da diese essentiell für die Bildung von Dimethylquecksilber sind.

Die Bestimmung der Quecksilberspezies muss mit einer ICP/MS erfolgen, da nur mit dieser Detektionsmethode zwischen den einzelnen Hg-Isotopen unterschieden werden kann. Die Verwendung von radioaktiven Tracern ist nicht sinnvoll, da ihre Aktivität zu gering ist, um Transformationsprozesse mit geringen Umwandlungsraten und kleinen Konzentrationen erfolgreich zu beobachten.

### 2.5.3 Grenzen

Das Ausschalten von Wechselwirkungen führt zu einseitigen Informationen. Mikrokosmenexperimente unter stark vereinfachten Bedingungen können Ergebnisse zeigen, die in der Natur so nicht angetroffen werden. Bei der Versuchsanordnung ist zu entscheiden, ob die sichere Überschaubarkeit eines weniggliedrigen Prozesses oder die Simulation eines komplexen Vorgangs, wie er unter natürlichen Bedingungen in vergleichbarer Form zu erwarten ist, den Vorrang haben [56]. Ein weiterer Faktor ist, dass alle Labormodelle eine eigene Dynamik entwickeln; ein Wirklichkeitsbezug ist somit stark eingeschränkt.

### 2.5.4 Bisher in der Literatur beschriebene Mikrokosmosexperimente zu Quecksilber

PERES et al. [57,58] beschreiben Süßwasser-Mikrokosmen, in denen die Auswirkungen von Quecksilber auf die aquatischen Organismen studiert werden. Die Mikrokosmen wurden mit Methylquecksilber und anorganischen Quecksilber versetzt. WRIGHT und HAMILTON [59] beschreiben einen Durchfluss-Mikrokosmos aus Plexiglas, um die Freisetzung von Methylquecksilber aus kontaminierten See- und Flusssedimenten zu bestimmen. Den Mikrokosmen wird kein Quecksilber zugesetzt, sondern es wird nur die Freisetzung aus den kontaminierten Sedimenten in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Sie beobachten, dass die Freisetzung von Methylquecksilber bei 4°C etwa 50-70% der Freisetzung bei 20°C entspricht. Diese Temperaturabhängigkeit wird auf die mikrobiologische Aktivität zurückgeführt. SOUTER et al. [60, 61] verwenden Mikrokosmen, um den geochemischen Kreislauf des Quecksilbers in einen kontaminierten Teich zu simulieren. Der Mikrokosmos besteht aus einem Glaszylinder, gefüllt mit dem Sediment aus einem kontaminierten Teich. Über dem Sediment befindet sich eine Wasserschicht. Mit Hilfe eines Durchflusssystemes konnte kontinuierlich  $\text{HgCl}_2$  zugegeben werden und der Ein- und Abfluss des Sees simuliert werden. Es zeigt sich, dass die Methylquecksilberkonzentration unabhängig von der zugesetzten Menge an  $\text{HgCl}_2$

ist. Die Mikrokosmen zeigen eine Stabilität von 2-3 Wochen. Die Bestimmung der Quecksilberspezies erfolgt mit AAS, so dass echte Transformationsprozesse nicht beobachtet werden können. REGNELL et al. [62] verwenden in seinen Mikrokosmosexperimenten radioaktive Tracer, um die Bildung von Methylquecksilber beobachten zu können. Er stellt eine um 10-30fach erhöhte Methylquecksilberbildung unter anoxischen Bedingungen fest.

In all den genannten Literaturstellen werden Sediment/Wasser/Luft Mikrokosmen beschrieben. Die Probennahme erfolgt zum Teil nur im Wasser und Sediment.

## 2.6 Qualitätssicherung

Heutzutage müssen Analysedaten zwischen unterschiedlichen Laboratorien bis in den internationalen Maßstab hinein vergleichbar sein. Dies setzt voraus, dass die Qualität der Prüfdaten gesichert ist.

Nach DIN 55 350 ist Qualität definiert als:

**Die Gesamtheit von Eigenschaften und Merkmalen eines Produktes oder einer Tätigkeit, festgelegte Erfordernisse zu erfüllen.**

Die Qualitätssicherung umfasst alle Maßnahmen, die zur Erlangung der festgelegten Erfordernisse führen. Dazu gehören die Gesamtheit der Tätigkeiten des Qualitätsmanagements, der Qualitätsplanung, der Qualitätslenkung und der Qualitätsprüfung [63]. Zur Vermeidung von sprachlichen Irrtümern und Missverständnissen ist eine eindeutige Definition der Grundbegriffe der Qualitätssicherung notwendig. Nach DIN 55350 und DIN ISO 8402 gelten folgende Definitionen:

**Qualitätsmanagement:** Alle Tätigkeiten der Gesamtführungsaufgabe, welche die Qualitätspolitik, Ziele und Verantwortungen festlegen sowie dies durch die Mittel wie Qualitätsplanung, Qualitätssicherung und Qualitätsverbesserung im Rahmen des Qualitätsmanagement-Systems verwirklichen.

**Qualitätspolitik:** Die grundlegenden Absichten und Zielsetzung einer Organisation zur Qualität, wie sie von ihrer Leitung formell erklärt werden.

**Qualitätsplanung:** Auswählen, Klassifizieren und Gewichten der Qualitätsmerkmale sowie schrittweises Konkretisieren aller Einzelanforderungen an die Beschaffenheit zu Realisierungsspezifikationen.

**Qualitätslenkung:** Die vorbeugenden, überwachenden und korrigierenden Tätigkeiten bei der Realisierung der Einheit mit dem Ziel, die Qualitätsforderung zu erfüllen.

**Qualitätssicherung:** Alle geplanten und systematischen Tätigkeiten, die innerhalb des Qualitätsmanagement-Systems verwirklicht sind, und die wie erforderlich dargelegt werden, um angemessenes Vertrauen zu schaffen, dass eine Einheit die Qualitätsforderung erfüllen wird.

**Qualitätsmanagement-System:**  
Die Organisationsstruktur, Verantwortlichkeiten, Verfahren, Prozesse und erforderlichen Mittel für die Verwirklichung des Qualitätsmanagements.

**Qualitätsprüfung:** System von Prüfverfahren, mit dem erreicht werden soll, dass eine vorgegebene Qualität eingehalten wird.

Die chemische Analytik und die Qualitätssicherung (QS) sind in zweifacher Weise miteinander verknüpft. Einerseits ist die Analytik integrierter Bestandteil der Qualitätssicherung und liefert die Daten, die im Rahmen der Qualitätssicherung zur Sicherstellung der gewünschten Eigenschaften benötigt werden. Andererseits müssen die Analysendaten selbst durch entsprechende integrative QS-Maßnahmen abgesichert werden [64].

Unter dem Begriff der analytischen Qualitätssicherung (AQS) werden alle Maßnahmen zusammengefasst, die es ermöglichen, Aussagen über Qualität und Fehler von Untersuchungsbefunden zu machen. Die AQS beinhaltet alle Verfahrensschritte – von der Probennahme, der Probenkonservierung, dem Probentransport und der Probenlagerung über die Probenvorbereitung (-aufbereitung) und die eigentliche Messung bis zur Auswertung, Bewertung Ergebnisberichterstattung – und stellt sie als Einheit dar.

Es muss das grundsätzliche Ziel der AQS sein, Beurteilungs- und Entscheidungsgrundlagen auf objektivierbarer Basis zu liefern [65]. Das System der AQS lässt sich in vier Phasen unterteilen.

Phase I (Vorbereitungsphase):

- Auswahl und Benennung des verantwortlichen Personenkreises
- Festlegung der Qualitätsziele
- Auswahl geeigneter Untersuchungsverfahren
- Eindeutige Beschreibung der angewandten Untersuchungsverfahren
- Bestimmung von Verfahrenskenndaten, insbesondere Präzision und Richtigkeit

Phase II (Interne Qualitätssicherung):

- Prüfung der aktuell gegebenen Voraussetzungen
- Durchführung einer problemorientierten Kalibrierung
- Überprüfung der Blindwerte
- Überprüfung der Wiederfindung
- Kontrolle mit zertifizierten Standards
- Führung von Kontrollkarten
- Mehrfachbestimmungen
- Plausibilitätskontrollen

Phase III (Externe Qualitätssicherung):

- Ringversuche mit Standardlösungen
- Ringversuche mit problemorientierten und/oder dem realen Untersuchungsfall angepasste Proben
- Vergleichsuntersuchungen mit eingeschränkter statistischer Aussagekraft, im Fall besonderer Problemstellungen

Phase IV (Auswertung und Dokumentation)

- Kontrollierte Auswertung
- Angabe des vollständigen Untersuchungsergebnisses
- Vollständige Dokumentation

Die Phase II oder die interne Qualitätssicherung beinhaltet im allgemeinen die Validierungsparameter für die analytische Methode. In den folgenden Kapiteln wird explizit auf die wichtigsten Parameter eingegangen, wie Kalibrierung, Nachweis und Bestimmungsgrenzen. Soweit zertifizierte Referenzmaterialien erhältlich waren, wurden die angewandten Verfahren mit diesen auf ihre Richtigkeit und Präzision überprüft [66, 67].

### 2.6.1 Kalibrierung

Berechnung der linearen Kalibrierfunktion :

**Formel 7:**  $y = a_1 \cdot x + a_0$   
x = Konzentrationswert  
y = Messwert (Informationswert)

**Formel 8 a-c: Quadratsummen**

$$Q_{xx} = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left[ \frac{\left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n} \right] \quad \text{(a)}$$

$$Q_{yy} = \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left[ \frac{\left( \sum_{i=1}^n y_i \right)^2}{n} \right] \quad \text{(b)}$$

$$Q_{xy} = \sum_{i=1}^n x_i y_i - \left[ \frac{\left( \sum_{i=1}^n x_i \right) * \left( \sum_{i=1}^n y_i \right)}{n} \right] \quad \text{(c)}$$

**Formel 9: Steigung**  $a_{1,l} = \frac{Q_{xy}}{Q_{xx}}$

**Formel 10: Achsenabschnitt**  $a_{0,l} = \bar{y} - a_{1,l} * \bar{x}$

**Formel 11: Reststandardabweichung**  $s_{y,l} = \sqrt{\frac{Q_{yy} - \left(\frac{Q_{xy}^2}{Q_{xx}}\right)}{(n-2)}}$

**Formel 12: Verfahrensstandardabweichung**  $s_{x0,l} = \frac{s_{y,l}}{a_{1,l}}$

**Formel 13: Relative Verfahrensstandardabweichung**  $V_{x0,l} = \frac{s_{x0,l}}{\bar{x}} * 100\%$

**Formel 14: Restvarianz der linearen Funktion**  $s_{y,l}^2 = (s_{y,l})^2$

Berechnung der quadratischen Kalibrierfunktion :

**Formel 15:**  $y = a_2 \cdot x^2 + a_1 \cdot x + a_0$

**Formel 16: Reststandardabweichung**  $s_{y,q} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n y_i^2 - \left(a_{0,q} * \sum_{i=1}^n y_i\right) - \left(a_{1,q} * \sum_{i=1}^n x_i y_i\right) - \left(a_{2,q} * \sum_{i=1}^n x_i^2 y_i\right)}{n-3}}$

**Formel 17: Restvarianz der Funktion 2. Grades**  $s_{y,q}^2 = (s_{y,q})^2$

Mit dem Anpassungstest nach Mandel kann die Linearität der Kalibrierfunktionen überprüft werden. Hierzu wird die lineare Kalibrierfunktion mit ihrer Reststandardabweichung  $s_{y,l}$  und die quadratische Kalibrierfunktion mit ihrer Reststandardabweichung  $s_{y,q}$  berechnet. Aus den Reststandardabweichungen wird die Differenz der Varianzen ( $DS^2$ ) ermittelt. Für den nachfolgenden Test wird eine Prüfgröße PG ermittelt und mit dem tabellierten F-Wert [Anhang]  $F(P\%, f_1=1, f_2=n-3)$  verglichen.

**Formel 18: Varianzendifferenz**  $DS^2 = [(n-2)*s_{y,l}^2] - [(n-3)*s_{y,q}^2]$

**Formel 19: Prüfgröße**

$$PG = \frac{DS^2}{s_{y,q}^2}$$

Wenn  $PG < F_{f_1, f_2; 99\%}$ , so ist der Unterschied zwischen  $DS^2$  und der Restvarianz  $S_{y,q}^2$  nicht signifikant. Die Kalibrierfunktion kann in dem untersuchten Arbeitsbereich als linear angesehen werden.

Wenn  $PG > F_{f_1, f_2; 99\%}$ , so ist der Unterschied zwischen  $DS^2$  und der Restvarianz  $S_{y,q}^2$  signifikant. Die Kalibrierfunktion kann in dem untersuchten Arbeitsbereich als nicht linear angesehen werden.

Der vorläufige Arbeitsbereich sollte dann möglichst soweit eingengt werden, bis die Bedingung  $PG < F_{f_1, f_2; 99\%}$  erfüllt ist, oder die Kalibrierfunktion sollte nach einem Regressionsmodell höherer Ordnung berechnet werden [68].

## 2.6.2 Bestimmungsgrenze und Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze gibt die kleinste nachweisbare Menge an. Sie gibt die Antwort auf die Frage, ob der Analyt in der Probe vorhanden ist. Die Bestimmungsgrenze ist die kleinste quantifizierbare Menge, d.h. die Menge, die mit einer vorgegebenen Richtigkeit und Präzision quantitativ erfasst werden kann.

Die Bestimmungsgrenze  $X_B$  lässt sich mit folgender Formel ermitteln :

**Formel 20: Bestimmungsgrenze**

$$X_B = 2 * \frac{s_{y,l} * t}{a_{1,l}} \sqrt{\frac{1}{n} + 1 + \frac{(y_c - \bar{y})^2}{a_{1,l}^2 \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

**Formel 21: Hilfsgröße**

$$y_c = a_{0,l} + s_{y,l} * t * \sqrt{\frac{1}{n} + 1 + \left( \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \right)}$$

Die Nachweisgrenze und die Erfassungsgrenze lassen sich graphisch aus dem Wert der Bestimmungsgrenze ermitteln (Abbildung 13).

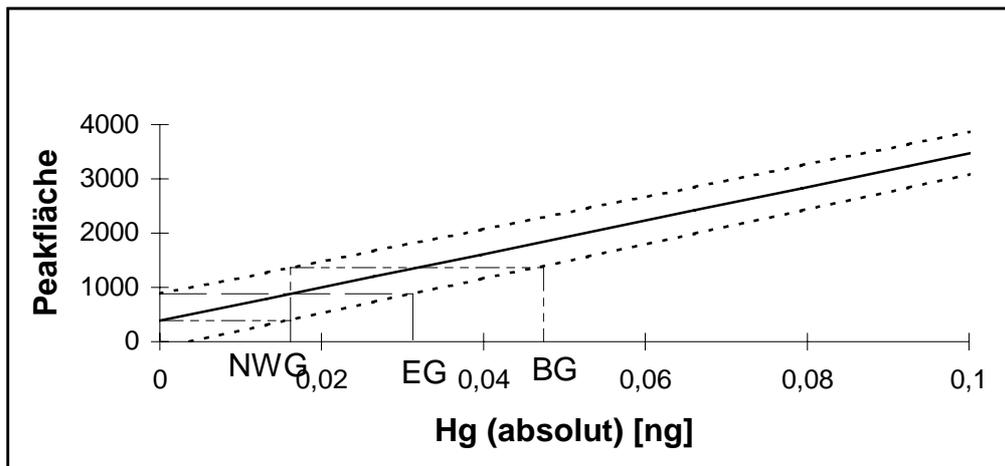


Abbildung 13: Graphische Darstellung der Nachweis- und Erfassungsgrenze

### 2.6.3 Präzision und Richtigkeit

Die Präzision ist das Maß für die Übereinstimmung unabhängiger Analysenergebnisse untereinander oder einfacher ausgedrückt: das Maß für die Streuung.

Als Streuungsmaß und damit als Präzisionsmaß wird die Standardabweichung  $s$  und die relative Standardabweichung  $s_{rel}$  verwendet.

**Formel 22: Standardabweichung** 
$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

**Formel 23: Relative Standardabweichung** 
$$s_{rel} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

Mit:  $x_i$  Einzelwert  
 $\bar{x}$  Mittelwert  
 $n$  Anzahl der Messungen

Die Richtigkeit gibt die Information über den Abstand des Mittelwertes vom richtigen Wert wieder. Dieser Abstand wird durch systematische Fehler (bias) bestimmt.

Bias  $bias = \bar{x} - \mu$   
Mit  $\mu$  Sollwert

#### 2.6.4 Wiederfindung oder Wiederfindungsrate

Die Wiederfindung oder die Wiederfindungsrate ist das Verhältnis des unter Wiederholbedingungen gemessenen Mittelwertes zum richtigen Wert des Analyten in der Probe.

**Formel 24: Wiederfindung** 
$$W = \frac{\bar{x}}{\mu} \cdot 100\%$$

W Wiederfindungsrate in %  
Mit:  $\bar{x}$  gemessener Mittelwert  
 $\mu$  richtiger Wert

Der Idealwert für W ist 100%. Mit der Wiederfindungsrate kann die gesamte Methode bewertet werden. Denn wird  $\mu$  gefunden, so ist die Selektivität, die Richtigkeit und die Robustheit für die gegebenen Bedingungen bewiesen.

### **3 Experimenteller Teil**

#### **3.1 Eingesetzte Geräte und Chemikalien**

##### **3.1.1 Geräte**

Die in dieser Arbeit eingesetzten Geräte sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**Tabelle 1: Verwendete Analysengeräte**

Gerät	Typ und Hersteller
ICP-Q-MS	Elan 5000/ Perkin Elmer, Sciex
ICP-TOF-MS	Renaissance / LECO
AFD	Merlin/ PSA Analytical
AAS	Mercury monitor 3200 / LDC-Analytical
Gaschromatograph	HP 5890A
Goldfallensystem	Gebaut von Th. Grünberg
Quecksilberanalysator	AMA/ LECO
Mikrowelle	MLS 1200 mega

##### **3.1.2 Chemikalien**

Die Spurenanalyse von Quecksilber und seinen Verbindungen stellt eine hohe Herausforderung dar. Bereits geringe Kontaminationen aus der Laborumgebung oder durch die verwendeten Chemikalien, Verbrauchsmaterialien und Geräte können die Ergebnisse verfälschen. Selbst bei der Bestimmung von Methylquecksilber, das nur in sehr geringen Menge in der Natur vorkommt und dessen Einschleppung deshalb unwahrscheinlicher ist, ist mit höchster Sorgfalt auf sauberes Arbeiten zu achten. Besonders Querkontaminationen von parallel aufgearbeiteten Proben oder sogenannte Memoryeffekte, die von vorher analysierten Proben oder von zur Kalibrierung eingesetzten Standardlösungen stammen können, müssen vermieden werden.

Eine wichtige Kontaminationsquelle stellen die zur Analyse benötigten Chemikalien dar. Deshalb werden diese in kommerziell erhältlichen hohen Reinheiten eingesetzt. Eine Übersicht über die verwendeten Chemikalien, deren Reinheiten und Bezugsquellen gibt Tabelle 2.

**Tabelle 2: Verwendete Chemikalien und ihre Reinheit**

Verbindung	Reinheitsstufe	Hersteller
Salpetersäure	Suprapure	Merck
Natriumtetraethylborat	Mind. 98%	Strem/ Galab
Natriumacetat	Suprapure	Merck
Eisessig	Suprapure	Fluka
Methylquecksilberchlorid	Zur Synthese	Strem
Dimethylquecksilber	Zur Synthese	Strem
Methylcobalamin	Zur Synthese	Sigma
Hg <sup>0</sup>	p.a.	Merck
<sup>199</sup> HgO	Mind. 98%	Promochem
Kaliumhydroxid	Reag. Ph Eur	Merck
Tetramethylammonium- hydroxidlg. 25% in H <sub>2</sub> O	purum.	Merck
Tetrabutylammoniumbromid	Zur Synthese	Merck
Methanol	Reag. Ph Eur	Merck
Tenax TA (20-35 mesh)		Chrompack

---

### 3.1.3 Herstellung und Charakterisierung von isotopenangereichertem Methylquecksilber

Methylquecksilber ist als angereicherte Isotopenverbindung nicht kommerziell erhältlich und musste daher synthetisiert werden. Dazu wurde anorganisches Quecksilber mit Methylcobalamin methyliert. Die Synthese wurde wie folgt beschrieben durchgeführt.

2,0 mg  $^{199}\text{HgO}$  (1,9 mg Hg) wurden in 20  $\mu\text{L}$  HCl (suprapur 30%) gelöst und mit 2,5 mL HAc/NaAc-Puffer (0,2 mol/L, pH = 5) verdünnt. 25 mg Methylcobalamin wurden in 2,5 mL HAc/NaAc-Puffer gelöst und mit der Hg-Lösung vereinigt und geschüttelt. Die Reaktionslösung blieb 5h bei RT im Dunkeln stehen. Anschließend wurde 1,0 mL KBr-Lösung (300 mg KBr in 5 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (2 mol/L)) zugeben und geschüttelt. Das gebildete  $\text{MeHgBr}$  wurde 3 mal mit 2 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolextrakte wurden 4 mal mit je 5 mL HCl gewaschen, um nicht umgesetztes anorganisches Hg zu entfernen. Die Rückextraktion des  $\text{MeHgBr}$  in die wässrige Phase erfolgte durch 4maliges Ausschütteln mit je 5 mL Natriumthiosulfatlösung (5 mmol/L). Die vereinigten Extrakte wurden mit Aqua bidest. auf 20 mL aufgefüllt [69].

Die Konzentration der so erhaltenen Indikatorlösung wurde mit inverser Isotopenverdünnungsanalyse bestimmt. Mittels GC-ICP/MS wurden die Isotopenverhältnisse des hergestellten Indikators, eines normalverteilten  $\text{MeHg}$ -Standards und einer Mischung aus beidem bestimmt.

In Abbildung 14 ist das Chromatogramm für einen Methylquecksilberstandard gezeigt, bei dem die Häufigkeit der Isotopen der natürlichen Verteilung entspricht. Die Isotopenverteilung des hergestellten Methylquecksilberindikators ist in Abbildung 15 wiedergegeben. Aus dem Chromatogramm wird auch die hergestellte Reinheit des Indikators deutlich. Der  $\text{Hg}^0$ -Peak und der  $\text{Hg}^{2+}$ -Peak spiegeln das natürliche Verhältnis wieder. Dadurch ist sichergestellt, dass das  $^{199}\text{Hg}^{2+}$  vollständig vom Indikator abgetrennt werden konnte.

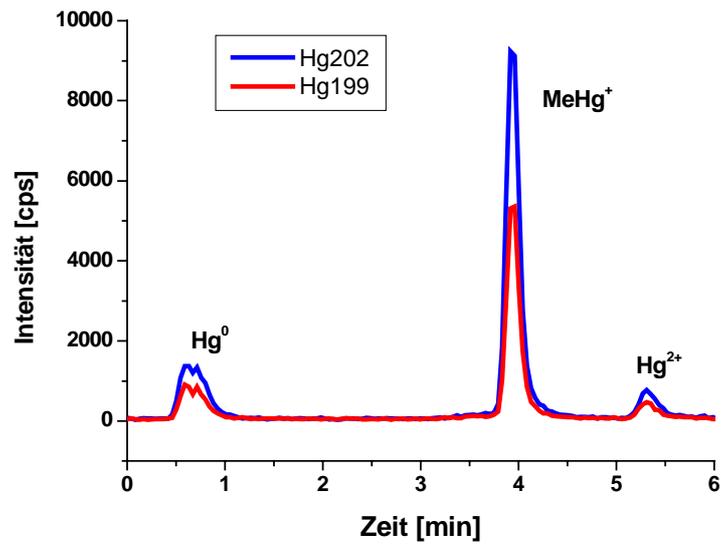


Abbildung 14: MeHg (normalverteilt)

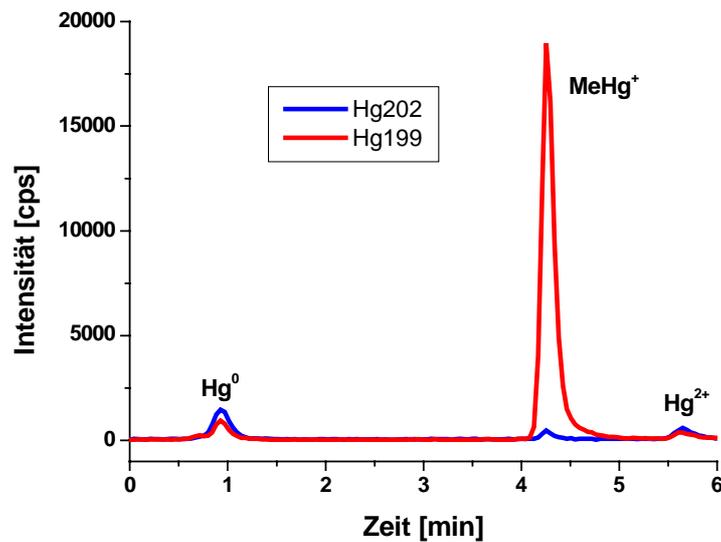


Abbildung 15: Indikator (angereichert)

Mit Hilfe von Formel 2 aus Kap.2.2.3.5 konnte die Konzentration des Indikators berechnet werden.

**Formel 2:** 
$$[CH_3^{199}Hg^+] = \frac{(R_{natural} - R_{sample}) \times A_{199} \times Einwaage \times c(CH_3Hg^+)}{\frac{199}{200,59} \times (R_{sample} - R_{tracer})}$$

$c(CH_3Hg^+)$ :	CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> - Konzentration in der Probe
$[CH_3^{199}Hg^+]$	Menge Indikator in ng
$R_{sample}$	Isotopenverhältnis CH <sub>3</sub> <sup>202</sup> Hg/CH <sub>3</sub> <sup>199</sup> Hg in Probe nach Indikator Zugabe
$R_{tracer}$	Isotopenverhältnis Indikator (CH <sub>3</sub> <sup>202</sup> Hg/CH <sub>3</sub> <sup>199</sup> Hg)
$R_{natural}$	natürliches Isotopenverhältnis ( <sup>202</sup> Hg/ <sup>199</sup> Hg)
$A_{199}$	natürliche Häufigkeit <sup>199</sup> Hg

Es wurden 5 Messungen mit  $A_{199}=0,1687$ ,  $c(CH_3Hg^+) = 3,78 \mu\text{g/L}$ ,  $R_{tracer} = 0,0232$ ,  $R_{natural} = 1,7574$  durchgeführt. Als Indikator wurden 50  $\mu\text{L}$  einer 1:10000 verdünnten Lösung der hergestellten Indikator-Lösung verwendet.

**Tabelle 3: Bestimmung des Gehalts des Indikators**

Einwaage [ $\mu\text{L}$ ]	$R_{sample}$	$[CH_3^{199}Hg^+]$ in pg in 50 $\mu\text{L}$	Konzentration Indikator-Lsg [mg/L]
100	0,095	396	79,2
200	0,168	376	75,2
300	0,218	406	81,2
400	0,287	382	76,4
500	0,340	383	76,6

Für die Konzentration der Indikatorlösung ergibt sich ein Mittelwert von  $77,7 \pm 1,1 \text{ mg/L}$ .

Die Messwerte wurden mit Hilfe des Tests nach David [70] auf eine Normalverteilung überprüft. Die Werte sind mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit P normalverteilt, wenn sich der Quotient aus Spannweite R und der Standardabweichung s innerhalb der von David vorgegebenen Grenzwerte befindet.

**Formel 25:** 
$$PG = \frac{\text{Größter Wert} - \text{Kleinster Wert}}{\text{Standardabweichung}} = \frac{R}{s}$$

Hierfür wird der Quotient der Spannweite  $R$  (Differenz zwischen kleinsten und größten Wert) und der Standardabweichung berechnet (Formel 25). Dieser Prüfwert  $PG$  muss innerhalb der von David vorgegebenen Grenzen liegen.

Aus der Tabelle nach David werden die Werte  $g_u$  und  $g_o$  entnommen und mit dem Prüfwert  $PG$  verglichen.

Für  $n = 5$  und  $P = 95\%$  sind:  $g_u = 2,15$  und  $g_o = 2,83$

Für  $PG$  ergibt sich ein Wert von  $2,46$ . Dieser Wert befindet sich innerhalb der angegebenen Grenzen und somit kann davon ausgegangen werden, dass die erhaltenen Werte normalverteilt sind.

## 3.2 Quecksilberanalytik

### 3.2.1 Bestimmung der Quecksilberspezies: Hg<sup>0</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Methylquecksilber und Dimethylquecksilber

Die Bestimmung der Quecksilberspezies erfolgt in bestimmten Schritten. Der Probennahme schließt sich die Probenvorbereitung an. Im Anschluss werden die Hg-Spezies derivatisiert, um sie der gaschromatographischen Trennung zugänglich zu machen. Zuletzt erfolgt dann die Detektion per ICP/MS. Das Fließschema der Bestimmung ist in Abbildung 16 zu sehen.

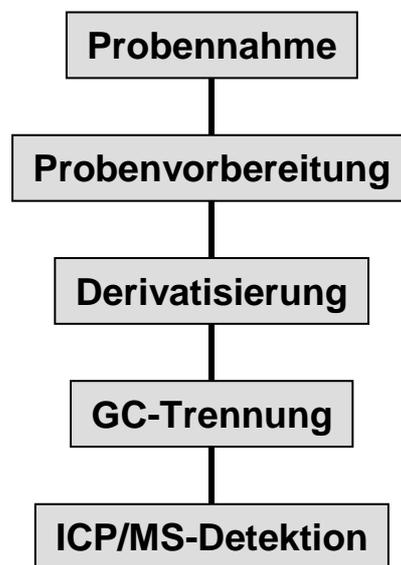


Abbildung 16: Fließschema zur Bestimmung der Hg-Spezies

#### 3.2.1.1 Probennahme und Probenlagerung für wässrige und feste Proben

Bei der Probennahme von Feststoffen (z. B. Boden) wird aus einer Grundgesamtheit eine begrenzte Anzahl von Einzelproben nach einem festgelegten Schema entnommen. Diese liefern zusammen die Gesamtprobe, aus der durch Homogenisieren und Verjüngen die Analysenproben gewonnen werden. Im Idealfall wird die Probe unmittelbar nach der Probennahme innerhalb weniger Stunden ins Labor transportiert und dort direkt analysiert. Da dies jedoch nicht immer möglich ist,

muss bei der Probenlagerung sichergestellt sein, dass auch bei längeren Aufbewahrungszeiten kein Hg-Verlust in der Probe messbar ist. Es ist bekannt, dass in biologischen Proben häufiges Auftauen und Tiefgefrieren zu Verlusten an Methylquecksilber führen kann [71].

Sämtliche Bodenproben wurden mit einem Kunststoffstechzylinder entnommen. Die Entnahmetiefe betrug 5 cm. Böden, in denen Methylquecksilber und Dimethylquecksilber bestimmt werden sollte, wurden ohne vorheriges Trocknen homogenisiert. Anschließend wurden mehrere Analysenproben entnommen. Die Trocknung kann zu Verlusten von organischen Quecksilberverbindungen und metallischem Quecksilber führen. Die Proben wurden in Teflongefäßen bei  $-18^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Die Teflongefäße wurden zuvor gereinigt, indem sie 1x mit 35%iger  $\text{HNO}_3$  und 2x mit bidest.  $\text{H}_2\text{O}$  ausgekocht wurden.

### *3.2.1.2 Probenvorbereitung für wässrige und feste Proben*

Die Probenvorbereitung hat, insbesondere bei der Bestimmung von Methylquecksilber, eine besondere Bedeutung. Zum einen kann es bei der Wasserdampfdestillation zu Nachbildungen von Methylquecksilber kommen [72, 73, 74, 75, 76], was zu erhöhten Methylquecksilberkonzentrationen führt. Zum anderen kann es jedoch bei Anwesenheit von hohen Chloridionen-Konzentrationen zu Minderbefunden kommen. Diese Minderbefunde beruhen darauf, dass Methylquecksilber zu elementarem Quecksilber reduziert wird [77, 78, 79]. Dies konnte mit Hilfe von Isotopenexperimenten beobachtet werden, bei denen vor dem Aufschluss der Proben, die entsprechende Hg-Spezies aus angereichertem Isotop zugegeben wird. Um eine Nachbildung von Methylquecksilber auszuschließen, wird angereichertes  $\text{Hg}^{2+}$  zugeben. Für die Beobachtung einer Zersetzung wird Methylquecksilber als angereicherte Isotopenverbindung zugegeben. Dennoch ist die Wasserdampfdestillation in den letzten Jahren zur Methode der Wahl geworden [80, , 81].

Die Salzsäureextraktion nach WESTÖÖ [82, 83] oder aber auch basische [84, 85] und saure [86] Extraktionsverfahren sind aufwendigere Verfahren für die Abtrennung von Methylquecksilber von der Matrix.

Ein schnelles praktisches Aufschlussverfahren für die Bestimmung von Methyl-Hg in Böden und Sedimenten wird von TSENG et al. [87] beschrieben. Dabei wird die Probe mit 10%iger Salpetersäure versetzt und in der Mikrowelle aufgeschlossen. Bei dieser Methode soll es nicht zu Veränderungen der Methylquecksilberkonzentration kommen. Zur Detektion wurde ein Atomabsorptionsspektrometer verwendet. In der vorliegenden Arbeit wurde dieses Aufschlussverfahren auf die Stabilität für Methylquecksilber mit Hilfe von Isotopenexperimenten überprüft. Hierfür wurde als Detektor eine ICP/MS verwendet. In Abbildung 17 ist zu erkennen, dass sich aus dem Indikator kein elementares Quecksilber gebildet hat. Dadurch konnte gezeigt werden, dass bei diesem Verfahren keine Zersetzung von Methylquecksilber auftritt. Dieses Aufschlussverfahren wurde in dieser Arbeit für die untersuchten Boden- und Sedimentproben angewandt.

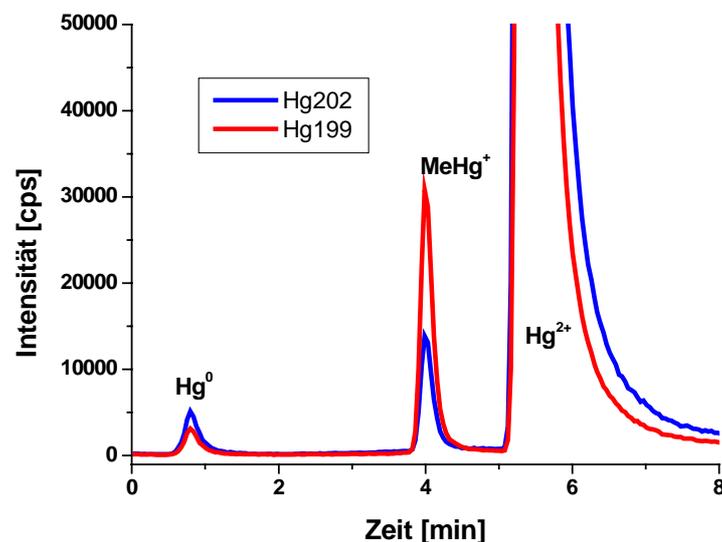
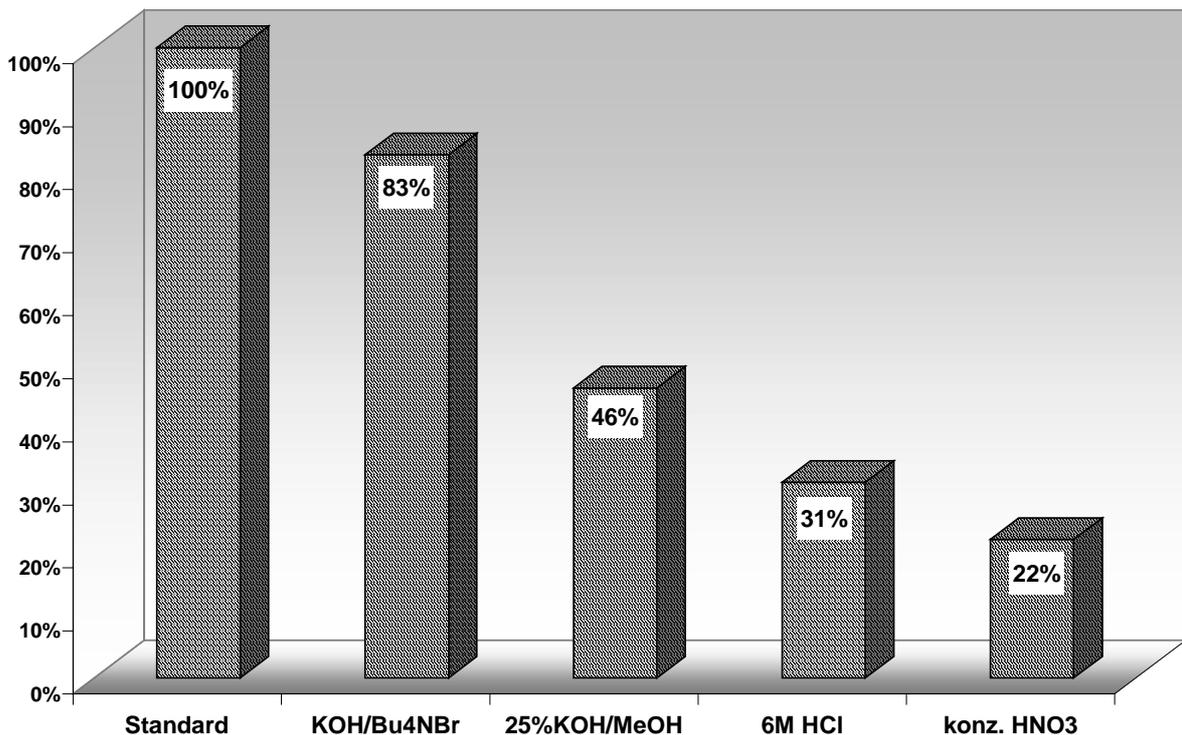


Abbildung 17: Isotopenverteilung bei Mikrowellenaufschluss von CRM 580

Im Rahmen eines Projektes mit der Universität Trent in Kanada wurden die Extraktionsverfahren des Methylquecksilbers aus den Larven der Köcherfliege untersucht, die als guter Bioindikator für die Umweltbelastung mit Quecksilber gelten. Die Larven der Köcherfliege wurden in einem Bachbett, wo sie unter Steinen leben, gesammelt und dann im Labor mit den verschiedenen Aufschlusslösungen versetzt und anschließend im Wasserbad aufgeschlossen. Die Zusammensetzung der Lösungen und die Aufschlussdauer ist aus Tabelle 4 zu entnehmen [88].

**Tabelle 4: Aufschlusslösungen für die Larve der Köcherfliege**

Aufschlusslösung	Menge [mL]	Indikator [pg]	Dauer [h]	Temperatur [°C]
4M KOH/0,25 Bu <sub>4</sub> NBr	1	250	8	65
6M HCl	1	250	8	65
25%KOH/MeOH	1	250	24	60
konz. HNO <sub>3</sub>	1	250	16	RT



**Abbildung 18: Wiederfindungsrate für MeHg in den Larven der Köcherfliege**

In Abbildung 18 ist die Wiederfindungsrate für die Aufschlüsse der Larven abgebildet. Die basischen Verfahren haben eine deutlich höhere Wiederfindung als die sauren Methoden. Auch zwischen den beiden basischen Methoden ergaben sich deutliche Unterschiede. Als Aufschlusslösung mit der besten Wiederfindungsrate erwies sich hier Bu<sub>3</sub>NBr/KOH.

Für die Beobachtung der Transformationsprozesse war es notwendig, den Methylquecksilbergehalt in Pflanzenmaterial zu bestimmen. Aufgrund der Erfahrungen mit den Aufschlüssen des Köcherfliegenlarvenmaterials wurden keine

sauren Verfahren verwendet. Für den Aufschluss von Pflanzen wurden folgende Lösungen verwendet:

- 25% KOH in MeOH
- 25% Tetramethylammoniumhydroxid in H<sub>2</sub>O (TMAH)
- Tetrabutylammoniumbromid in KOH

Die Lösung aus Tetramethylammoniumhydroxid in H<sub>2</sub>O wird im allgemeinen für den Aufschluss von Fischen zur Bestimmung von Methylquecksilber eingesetzt [89].

Bei allen drei Aufschlusslösungen zeigte sich eine Zersetzung des Methylquecksilberindikators. Das natürliche Isotopenverhältnis für <sup>202</sup>Hg/<sup>199</sup>Hg beträgt 1,76. Bei Betrachtung der Isotopenverhältnisse für den Hg<sup>0</sup>-Peak fällt die Änderung des Verhältnisses deutlich auf. Beim Aufschluss mit Kaliumhydroxid in Methanol hat sich das Verhältnis von 1,77 nach 1,04 verschoben (Abbildung 19). Bei den Aufschlüssen mit Bu<sub>4</sub>NBr (Abbildung 20) und TMAH (Abbildung 21) sind die Vorkommen von <sup>199</sup>Hg sogar höher als die für <sup>202</sup>Hg mit einem Verhältnis von 0,976 und 0,634. Die Änderung des Isotopenverhältnisses für den Hg<sup>2+</sup>-Peak mit 1,34, 1,47 und 1,67 ist nicht mehr so klar zu erkennen, aber dennoch signifikant. Daraus folgt, dass sich Methylquecksilber während des Aufschlusses oder der Bestimmung zu Hg<sup>0</sup> und Hg<sup>2+</sup> zersetzt. Die Ursachen für diese Zersetzung des Methylquecksilbersindikators konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

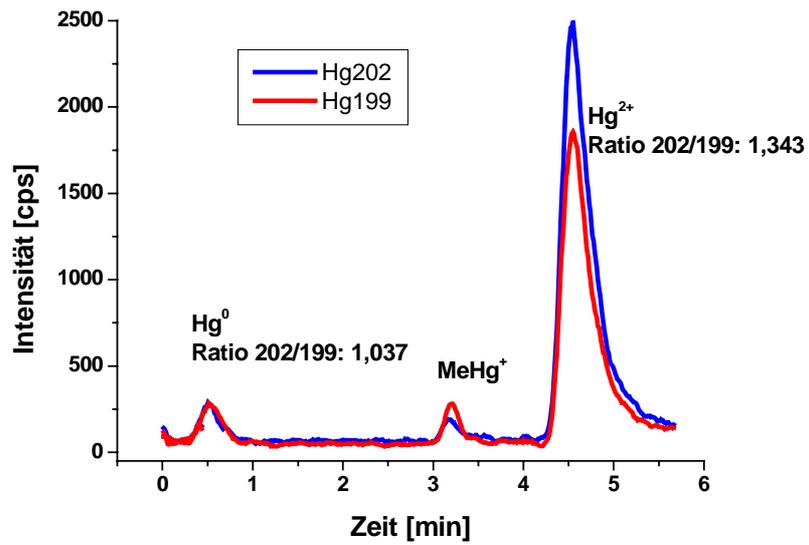


Abbildung 19: Aufschluss der Pflanzen mit KOH/MeOH

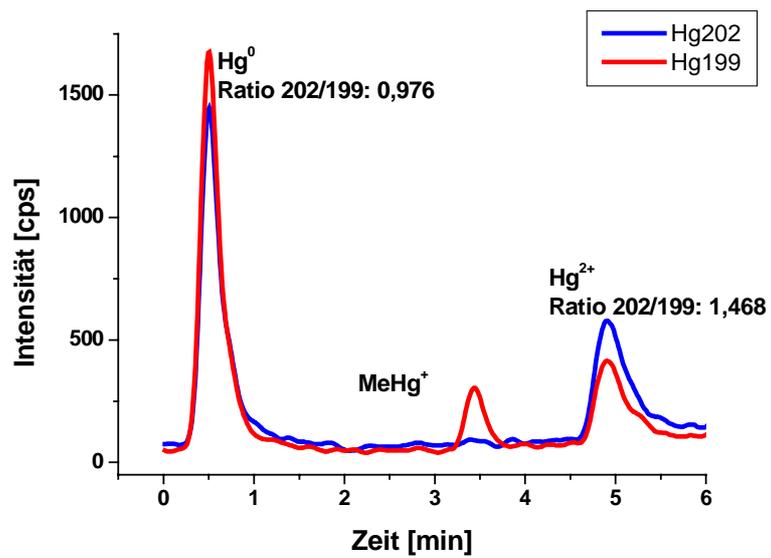


Abbildung 20: Aufschluss der Pflanzen mit  $\text{Bu}_4\text{NBr/KOH}$

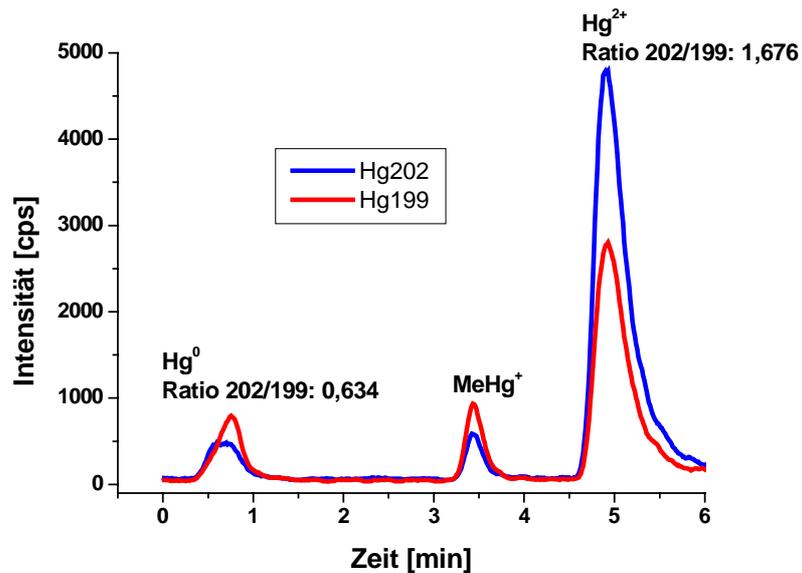


Abbildung 21: Aufschluss der Pflanzen mit TMAH/H<sub>2</sub>O

### 3.2.1.3 Probennahme aus der Luft

Die Anreicherung der organischen Quecksilberspezies erfolgte mit Carboxen als Trägermaterial. Für die Adsorption wurde ein Glasrohr (10 cm, ID 3mm) mit 200 mg Adsorbermaterial verwendet. An beiden Enden des Glasrohres wurde das Adsorbermaterial mit Glaswolle fixiert. Bei der Verwendung von Carboxen werden die organischen Hg-Spezies vollständig adsorbiert, während Hg<sup>0</sup> nur zu 30% adsorbiert wird. Die angereicherten Spezies wurden anschließend im Labor per Thermodesorption der Bestimmung zugänglich gemacht. Die Desorption erfolgte bei 160°C und einem Argonfluss von 200 mL/min innerhalb von 30 min. Ionisches Methylquecksilber wurde in einer Waschflasche mit Wasser adsorbiert. Das neutrale Dimethylquecksilber konnte auf der nachgeschalteten Tenax-Falle aufgefangen werden [90]. Der Aufbau ist in Abbildung 22 wiedergegeben.

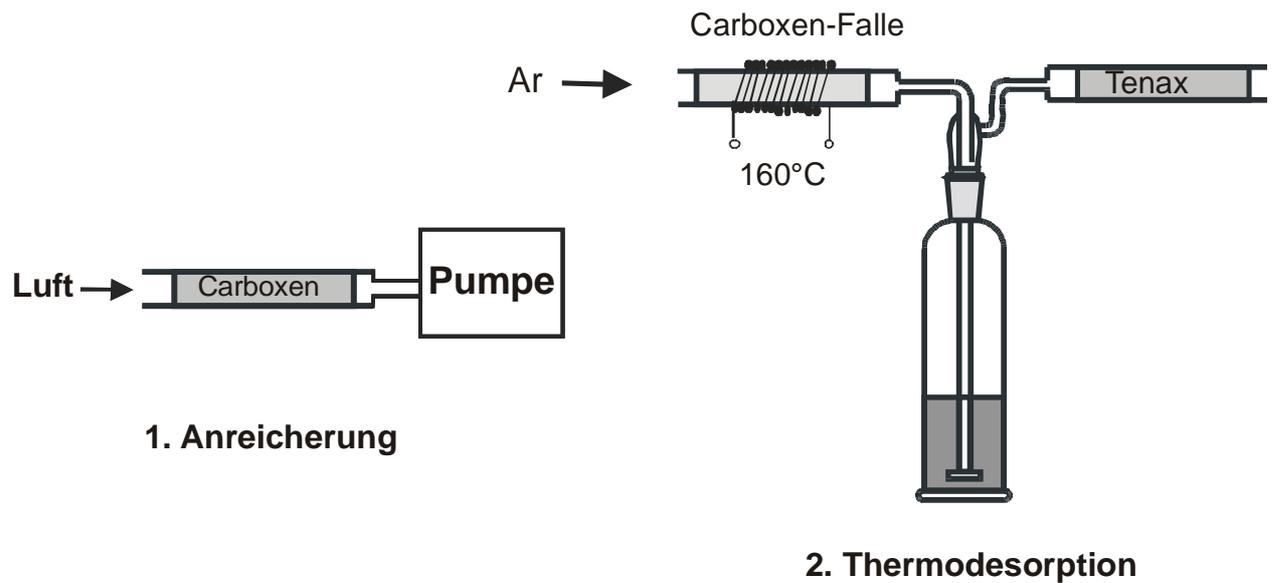
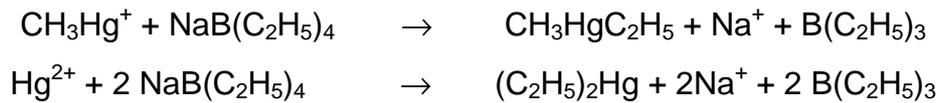


Abbildung 22: Apparatur zur Adsorption und Desorption von Hg-Spezies in der Luft

#### 3.2.1.4 Derivatisierung und Anreicherung

Die Derivatisierung ist notwendig, um die Quecksilberspezies der gaschromatographischen Trennung zugänglich zu machen. Die schwerer flüchtigen Spezies wie Methylquecksilber und anorganisches Quecksilber wurden in leichter flüchtige Spezies überführt. Die flüchtigen Quecksilberspezies wurden anschließend im Argonstrom ausgetrieben und auf einem Adsorbentmaterial Tenax TA aufgefangen. Mit dieser sogenannten „purge and trap“-Methode erfolgte eine gleichzeitige Anreicherung und Abtrennung der Spezies von der Matrix [91, 92, 93], womit Interferenzen bei der Detektion vermieden werden konnten.

Ein weitverbreitetes Derivatisierungsreagenz zur Spezifizierung von Schwermetallen ist Natriumtetraethylborat. Neben Hg wird es zur Derivatisierung von Pb und Sn in verschiedenen Umweltmatrizes angewendet [94, 95, 96]. Die Ethylierungsreaktion des gelösten  $\text{MeHg}^+$  und  $\text{Hg}^{2+}$  verläuft entsprechend folgender Gleichungen:



Diethylquecksilber und Ethylmethylquecksilber sind wesentlich leichter flüchtig als ihre entsprechenden Ausgangsspezies. Elementares Quecksilber und Dimethylquecksilber sind so flüchtig, dass sie nicht derivatisiert werden müssen.

Natriumtetraethylborat zersetzt sich schnell an der Luft, so wurde eine 1%ige Lösung durch Einwägen unter Argonatmosphäre hergestellt. Diese Lösung wurde in 2 mL Vials aufgeteilt, tiefgefroren und portionsweise genutzt.

Der pH-Wert ist ein kritischer Faktor der Ethylierungsreaktion. Eine vollständige Ethylierung erfolgt bei pH 4,9. Die Reaktionslösung wurde durch Verwendung eines Essigsäure/Natriumacetat-Puffers ( $c = 2 \text{ mol/L}$ ) auf  $\text{pH } 4,9 \pm 0,1$  eingestellt [97]. Zur Überführung der Hg-Spezies aus der wässrigen Phase in die Gasphase wurde die Reaktionslösung nach einer Reaktionszeit von 20 min mit einer Flussrate von 200 mL/min 20 min lang mit Argon ausgetrieben. Die so ausgetriebenen Hg-Spezies wurden auf einer Probenfalle angereichert (Abbildung 23). Die Probenfallen bestanden aus Glasröhrchen (10 cm, 4 mm I.D.), befüllt mit einem Adsorbermaterial. Als Adsorbermaterial wurde Tenax TA eingesetzt [98]. Tenax TA ist ein poröses Polymer auf 2,6-Diphenyl-p-phenylenoxis-Basis mit einer thermischen Stabilität bis 375°C. Durch mehrfaches Erhitzen der Tenax-Fallen auf 200°C wurde das Adsorbermaterial vor der ersten Anwendung von Hg-Spuren befreit. Die Parameter sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

**Tabelle 5: Parameter der Derivatisierung und Anreicherung**

Parameter	Wert
Derivatisierungsreagenz	NaBEt <sub>4</sub> -Lsg (1% <i>m/v</i> ) 50µL
Puffer	500 µL HAc/NaAc (pH = 4,9; $c = 2 \text{ mol/L}$ )
Reaktionszeit	20 min
Austreibzeit	20 min
Adsorber	Tenax TA
Trägergasfluss	Ar 200 mL/min

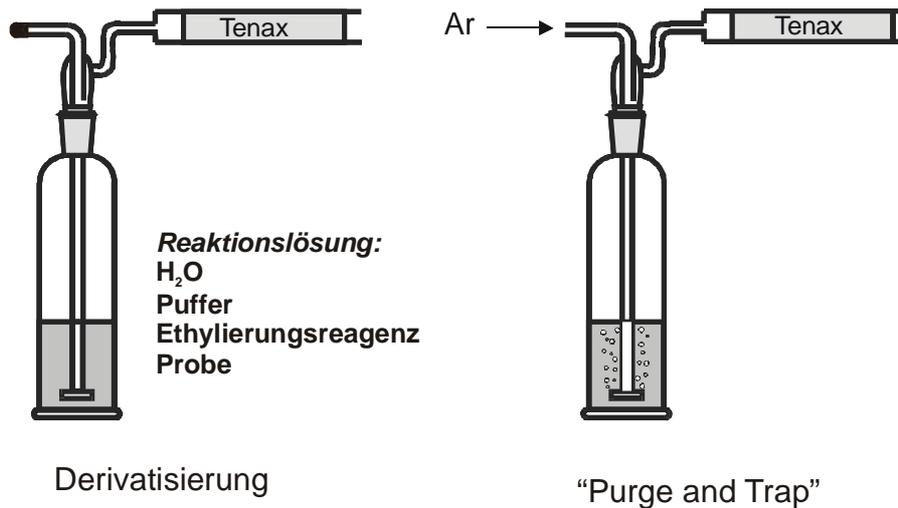


Abbildung 23: Aufbau zur Derivatisierung und Anreicherung der Hg-Spezies

### 3.2.1.5 Trennung mit GC

Die Trennung der Hg-Spezies erfolgte auf gaschromatographischem Wege. Auf Grund des simplen Trennvorgangs von nur 4 Verbindungen wurde eine gepackte Säule verwendet. Die gepackte Säule war bei hohen Gehalten an Hg<sup>2+</sup> von Vorteil, da diese nicht so anfällig gegen Überfrachtung ist. In der Literatur wird meist eine isotherme Trennung bei 95°C beschrieben. Hierbei kann jedoch nicht zwischen elementarem Quecksilber und Dimethylquecksilber unterschieden werden, da beide Verbindungen zur gleichen Zeit eluieren. Um diese beiden Substanzen jedoch trennen zu können, wurde ein Temperaturprogramm eingeführt.

Zuvor wurden die Hg-Spezies durch Thermodesorption von den Probefallen freigesetzt. Um eine möglichst rasche und vollständige Freisetzung zu gewährleisten, wurde die Ausheiztemperatur und -rate so gewählt, dass innerhalb von 30s eine Temperatur von 200°C erreicht wurde. Die Trennsäule wurde vor dem ersten Gebrauch ca. 12 Stunden bei 200°C mit eingeschaltetem Trägergasfluss (70 mL/min) konditioniert. Die Parameter für die gaschromatographische Trennung sind in Tabelle 6 zu finden.

**Tabelle 6: Parameter für die GC-Trennung**

Parameter	Wert
Säule	Glas 100 x 0,5cm
Trägermaterial	Chromosorb W, HP (80-100 mesh)
Stationäre Phase	15% Silicon OV-3
Mobile Phase	Argon 70 mL/min
Temperaturprogramm	40°C(2min)→120°C(3min), 15°C/min

### 3.2.1.6 Detektion mit ICP/MS

Nach Thermodesorption der Quecksilberspezies von der Tenax-Falle und gaschromatographischer Trennung werden die Quecksilberspezies anschließend mit der ICP/MS detektiert. Vorteil der ICP/MS ist eine isotopenspezifische Detektion. Der komplette Aufbau der Hg-Speziation ist in Abbildung 24 wiedergegeben.

**Tabelle 7: Parameter für die ICP/MS Detektion**

Parameter	Wert
Plasmagas	14,85 L/min
Hilfsgas	920 mL/min
Nebulizer	900 mL/min
Induktive HF-Leistung	1100 Watt bei 40 MHz
Skimmer	Nickel
Sampler	Nickel
Hochvakuum	< 10 Pa
Interfacevakuum	ca. 1000 Pa

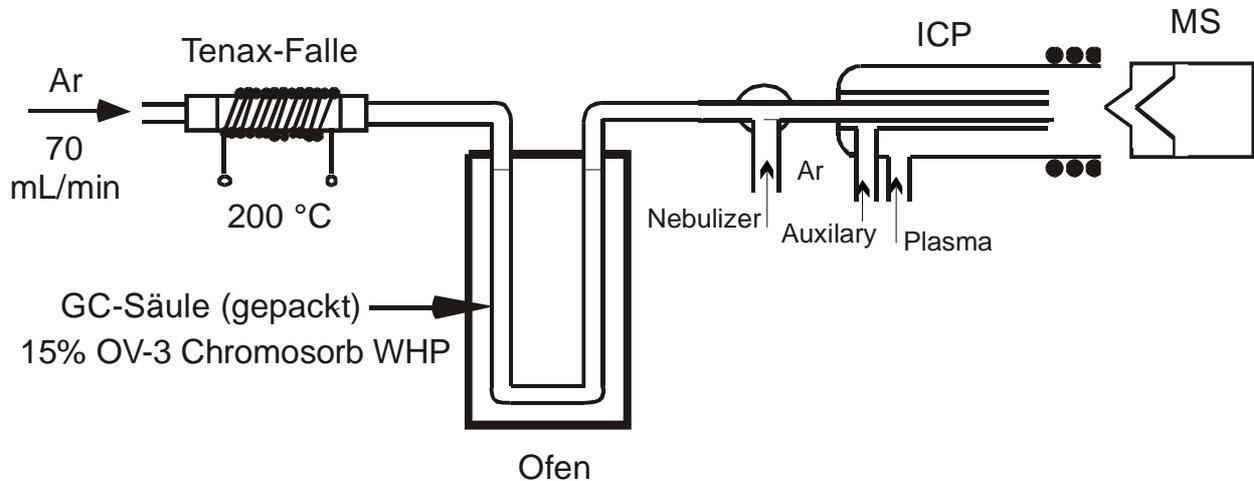


Abbildung 24: Aufbau GC/ICP/MS Kopplung mit Thermodesorption

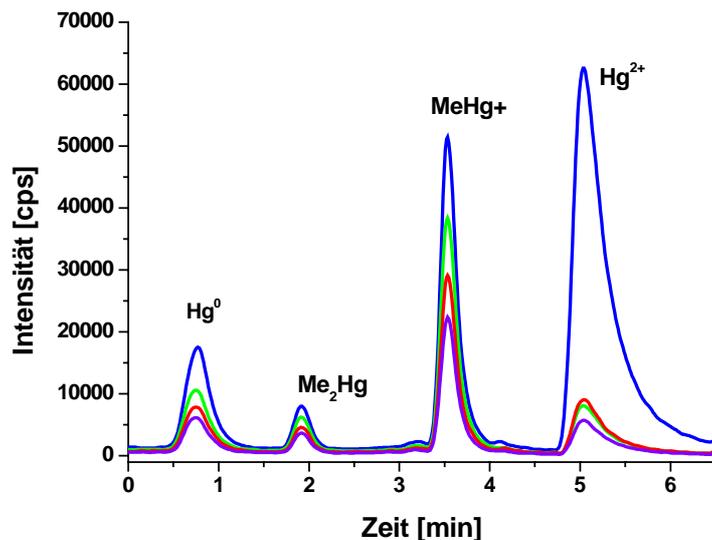


Abbildung 25: Chromatogramm der Quecksilberspezies

Abbildung 25 zeigt ein typisches Chromatogramm für die GC-Trennung mit anschließender ICP/MS-Detektion. Als erstes wird  $\text{Hg}^0$  nach 0,7 min eluiert. Bei einer Retentionszeit von 2 min folgt Dimethylquecksilber. Als nächste Verbindung gelangt Methylquecksilber als Methylethylquecksilber in den Detektor.  $\text{Hg}^{2+}$  wird als Diethylquecksilber nach fünf Minuten eluiert. Die isotopenspezifische Detektion ist ebenfalls in Abbildung 25 zu erkennen.  $\text{Hg}^{2+}$  wurde als angereichertes Isotop

bestimmt. Hier ist der Peak für die Masse 202 deutlich erhöht gegenüber den anderen Massenspuren.

### 3.2.1.7 Validierung

Aufgrund der vielfältigen Fehlerquellen bei der Quecksilberspeziation ist die Qualitätssicherung mit Hilfe von zertifizierten Referenzmaterialien ein wichtiges Element [99].

Um die Derivatisierung mit Natriumtetraethylborat und die anschließende GC-ICP/MS-Messung zu validieren, wurde zunächst extern kalibriert und anschließend ein zertifiziertes Referenzmaterial mittels der externen Kalibrierung und der Isotopenverdünnungsanalyse gemessen.

Für die externe Kalibrierung wurden verschiedene Gehalte an Methylquecksilber zwischen 10 und 100 pg gemessen. In Abbildung 26 und Abbildung 27 ist die Peakfläche für den Methylquecksilberpeak in Abhängigkeit von der Methylquecksilbermenge aufgetragen.

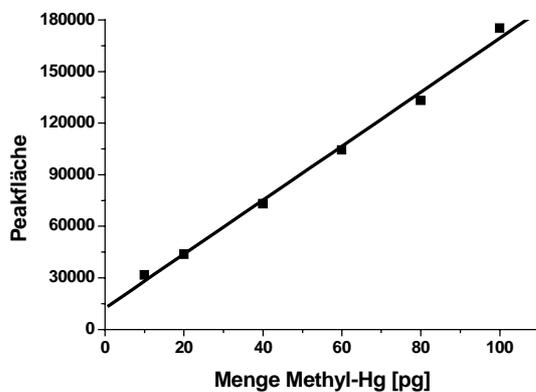


Abbildung 26: Lineare Regression

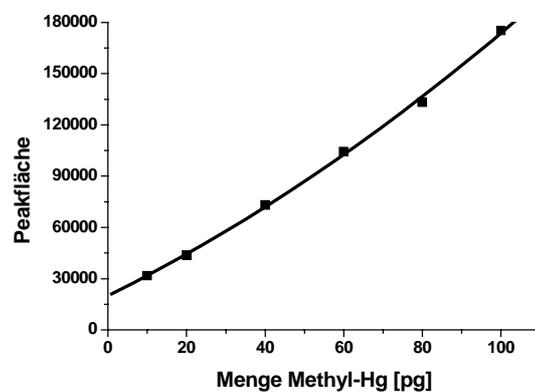


Abbildung 27: Regression 2. Grades

**Tabelle 8: Regressionsdaten für die Ethylierung mit anschließender GC-Trennung und Detektion mit ICP/MS für Methylquecksilber**

Regressionsdaten	Lineare Regression $a_1x + a_0$	Regression 2.Grades $a_2 x^2 + a_1x + a_0$
$a_2$		3,99
$a_1$	1570	1137
$a_0$	$0,123 \times 10^5$	$0,200 \times 10^5$
Reststandardabweichung s	$0,044 \times 10^5$	$0,025 \times 10^5$
Verfahrensstandardabweichung	2,845	2,19
Varianz $s^2$	$15,276 \times 10^5$	$4,008 \times 10^8$
Bestimmtheitsmaß $r^2$	0,99735	0,99876

Um die Kalibrierung auf ihre Linearität zu überprüfen, wurde sowohl eine lineare Regression (Abbildung 26) als auch eine Regression 2. Grades (Abbildung 27) durchgeführt. Mit Hilfe des Anpassungstests nach Mandel wird entschieden, ob die Kalibrierung linear ist. Nach dem Anpassungstest nach Mandel mit  $PG = -2,98$  und  $F(P=95\%; f_1=1; f_2=3) = 199,5$  ist eine Regression 2. Grades nicht signifikant besser als eine lineare Regression. Die Kalibrierung kann also als linear angesehen werden. Die Bestimmungsgrenze lässt sich nach Formel 20 berechnen. Anhand des so erhaltenen Wertes lassen sich graphisch die Nachweis- und Erfassungsgrenze berechnen. Die Werte sind in Tabelle 9 aufgeführt.

**Tabelle 9: Bestimmungs-, Nachweis- und Erfassungsgrenze für MeHg<sup>+</sup>**

	Hg (absolut) [pg]
Bestimmungsgrenze	19
Nachweisgrenze	7
Erfassungsgrenze	15

Nach der Kalibrierung wurde die Methode mit Hilfe eines zertifizierten Referenzmaterials überprüft. In dem Referenzmaterial CRM 580 wurde sowohl mittels externer Kalibrierung, als auch mit Isotopenverdünnungsanalyse der Methylquecksilbergehalt bestimmt. Das Referenzmaterial wurde mit 10 mL 10 %iger HNO<sub>3</sub> in der Mikrowelle (3 min, 60 Watt) aufgeschlossen.

Der zertifizierte Gehalt für Methylquecksilber des Referenzmaterials beträgt  $70,2 \pm 3,4 \mu\text{g/kg}$ . Dieser Wert wird mit den ermittelten Messwerten durch den Sollwert-t-Test verglichen [100].

**Formel 26:** 
$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n}$$

$\bar{x}$  : ermittelter Mittelwert  
 $\mu$  : Sollwert (Standard)  
 $|\bar{x} - \mu|$  : Meßunsicherheit (systematischer Fehler, bias)  
 $s$  : Standardabweichung  
 $n$  : Zahl der Wiederholmessungen

Ist  $t_{\text{gef}} \leq t_{\text{Tab}}$ , so liegt der Sollwert mit der vorgegebenen Wahrscheinlichkeit innerhalb des Vertrauensbereichs des Analysenergebnisses. Für  $n = 3$  und einer Wahrscheinlichkeit von 99,9% ( $P = 99,9\%$ ,  $f(\text{Freiheitsgrad}) = n-1$ ) ist  $t = 31,598$ .

Aus Tabelle 10 ist ersichtlich, dass die gefundenen t-Werte signifikant kleiner sind als der Tabellenwert. Der Sollwert liegt mit der angegebenen Wahrscheinlichkeit innerhalb des Vertrauensbereichs des Analysenergebnisses.

**Tabelle 10: Vergleich externe Kalibrierung und Isotopenverdünnungsanalyse**

	Externe Kalibrierung	Isotopenverdünnungsanalyse
Mittelwert	66,4 $\mu\text{g/kg}$	66,5 $\mu\text{g/kg}$
Standardabweichung	5,04	6,56
t-Test	1,30	0,97

### 3.2.2 Bestimmung des Gesamtquecksilber-Gehaltes

#### 3.2.2.1 Bestimmung im Boden und Wasser

Für die Bestimmung der Gesamtquecksilber-Gehalte im Boden wurde der Quecksilberanalysator AMA der Firma Leco verwendet. Dieser zeichnete sich dadurch aus, dass die Probe zuvor nicht aufgeschlossen werden muss, sondern die Probe wird bei 800°C zersetzt. Das dabei freigesetzte Quecksilber wurde auf einer Goldfalle angereichert. Störungen durch andere Zersetzungsprodukte wurden mit Hilfe eines Katalysators eliminiert. In einem anschließenden Schritt wurde die Goldfalle ausgeheizt und das Quecksilber im UV-Detektor bestimmt. Das AMA hat eine kürzere und eine längere Küvette. Die kurze Küvette ist für den Bereich von 0-40 ng kalibriert, die längere bis 400 ng. Der Aufbau des AMAs ist in Abbildung 28 wiedergegeben.

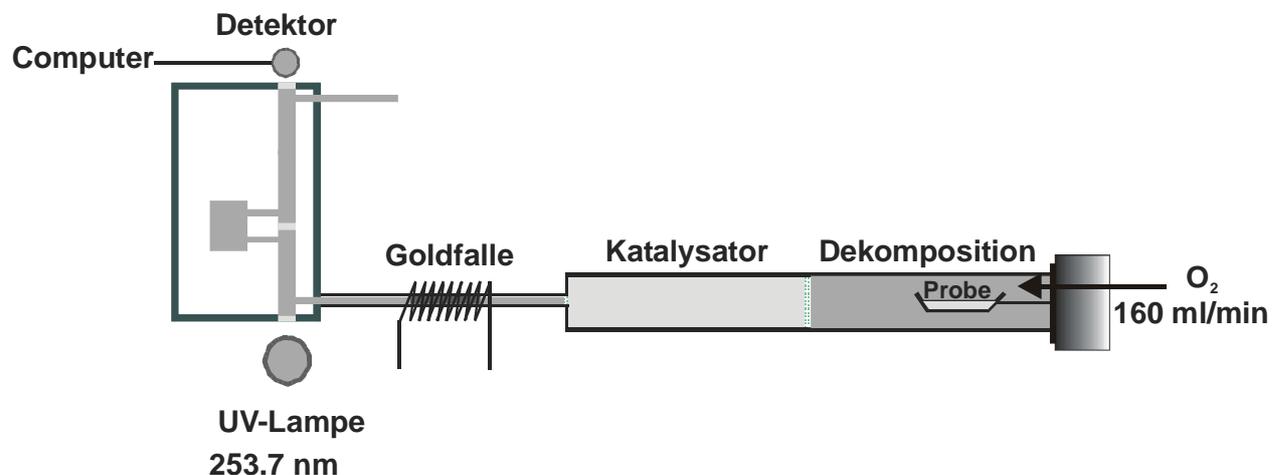
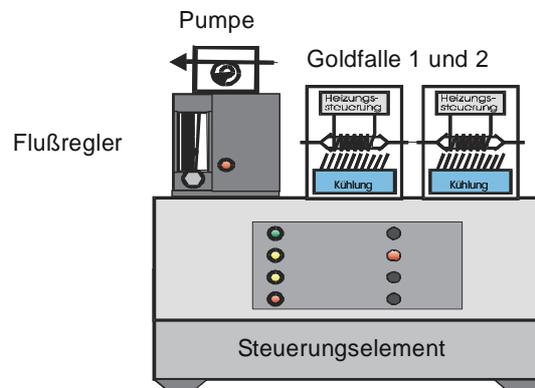


Abbildung 28: Schematischer Aufbau AMA

#### 3.2.2.2 Anreicherung aus der Luft

Zur Bestimmung der Quecksilberkonzentrationen in der Atmosphäre ist eine Anreicherung aufgrund der geringen Konzentrationen notwendig. Wie schon in Kapitel 2.2.1 beschrieben, ist eine Anreicherung auf Gold sehr effektiv. Um die

Anreicherung effizient zu gestalten, wurde ein automatisiertes Doppelgoldfallen-System, wie in Abbildung 29 aufgeführt, eingesetzt.



**Abbildung 29: Aufbau Doppelgoldfallensystem**

Der Analysenbetrieb des Doppelgoldfallensystems unterteilt sich in eine Anreicherungsphase, eine Heizphase und eine Kühlphase. Während der Anreicherungsphase wird die zu untersuchende Luftmenge über eine Analysenpumpe angesaugt und über einen Goldabsorber geleitet. Dabei dient ein Gasdurchflussmesser zur Regelung des Gasflusses. Der Regelbereich reicht von 0-500 mL/min. Während der Anreicherungsphase wird das in der Luft befindliche Quecksilber auf der Goldoberfläche amalgamiert. Der Goldabsorber besteht aus einem Quarzröhrchen, das mit goldbedampften Quarzkugeln oder goldbedampftem Quarzsand gefüllt ist.

Anschließend wird das Quarzröhrchen mit einem Heizelement innerhalb von wenigen Sekunden auf etwa 350°C erhitzt. Während der Heizphase wird das gebildete Gold-Quecksilber-Amalgam zersetzt und damit das gesamte in der Anreicherungsphase aus der Probe angereicherte Quecksilber wieder als elementares Quecksilber freigesetzt. Während der Kühlphase wird die Goldoberfläche wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, um einen weiteren Analysengang zu ermöglichen. Durch die Verwendung einer 2. Goldfalle wird die Peakschärfe erhöht. Zunächst wird das Quecksilber auf der erste Falle angereichert. Die Anreicherungszeit wird in Abhängigkeit der zu erwarten Hg-Konzentration und der Empfindlichkeit des Detektors gewählt. Bei geringen Konzentrationen kann die Anreicherungszeit bis zu 120 min betragen. Nach Freisetzung von dieser Falle wird es dann auf der zweiten Falle erneut angereichert. Die Anreicherungszeit beträgt für die zweite Falle eine

Minute. Dann erfolgt die erneute Freisetzung mit anschließender Detektion. Durch die zweite kurze Anreicherungsphase wird das Quecksilber nicht so stark auf der Goldoberfläche gebunden. Dadurch erfolgt eine schnellere Freisetzung mit der Folge der höheren Peakschärfe.

Eine Kopplung des Goldfallensystems ist mit verschiedenen Detektoren, wie der AAS, AFS und ICP/MS, möglich. Dies verleiht dem System eine hohe Flexibilität.

### 3.2.2.3 Detektion mit Atomabsorptionsspektrometrie

Bei der Kopplung der Atomabsorptionsspektrometrie mit dem automatisierten Goldfallen-System wurde der AAS-Detektor zwischen die Pumpe und die 2. Goldfalle eingebaut (Abbildung 30). Dadurch gelangt das Quecksilber nach dem Ausheizen der 2. Falle automatisch in den Detektor.

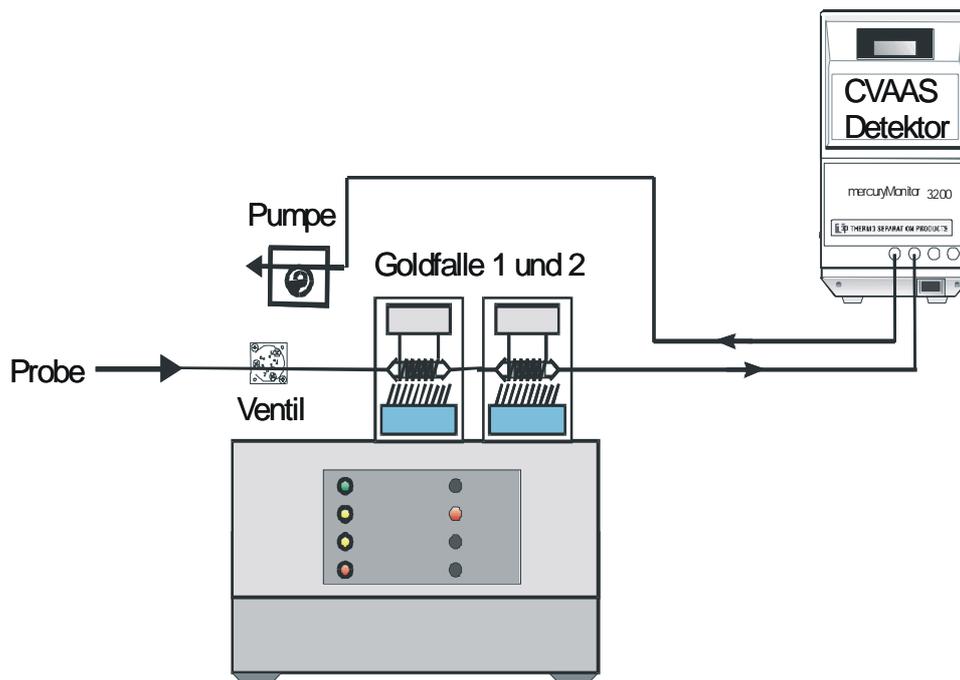


Abbildung 30: Kopplung Goldfalle-AAS

Die externe Kalibrierung wurde im Messbereich von 60-600 pg Hg<sup>0</sup> aufgenommen. Für jede Konzentration wurden mehrere Wiederholungsmessungen durchgeführt und

zur Auswertung der Mittelwert herangezogen. Es wurde eine lineare Regression und eine Regression 2. Grades durchgeführt (Abbildung 31 und Abbildung 32). Die erhaltenen Regressionsparameter sind in Tabelle 11 aufgeführt.

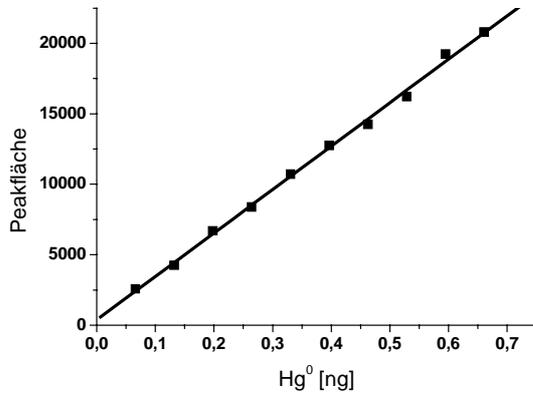


Abbildung 31: Lineare Regression

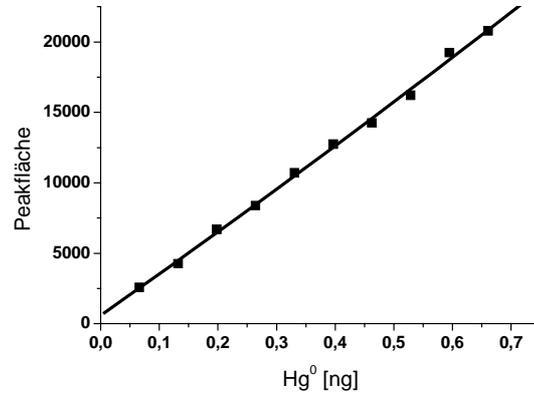


Abbildung 32: Regression 2.Grades

Tabelle 11: Regressionsdaten Goldfalle-AAS-Kopplung

Regressionsdaten	Lineare Regression $a_1x + a_0$	Regression 2.Grades $a_2 x^2 + a_1x + a_0$
$a_2$		2173
$a_1$	$3,08 \times 10^4$	$2,92 \times 10^4$
$a_0$	383	592,5
Reststandardabweichung s	316,5	328,2
Verfahrensstandardabweichung	0,01025	0,0112
Varianz $s^2$	$9,98 \times 10^4$	$10,75 \times 10^4$
Bestimmtheitsmaß $r^2$	0,99883	0,9978

Nach dem Anpassungstest nach Mandel mit  $PG = 0,42$  und  $F(P=99\%; f_1=1; f_2=7) = 12,25$  ist eine Regression 2. Grades nicht signifikant besser als eine lineare Regression. Die Kalibrierung ist also linear.

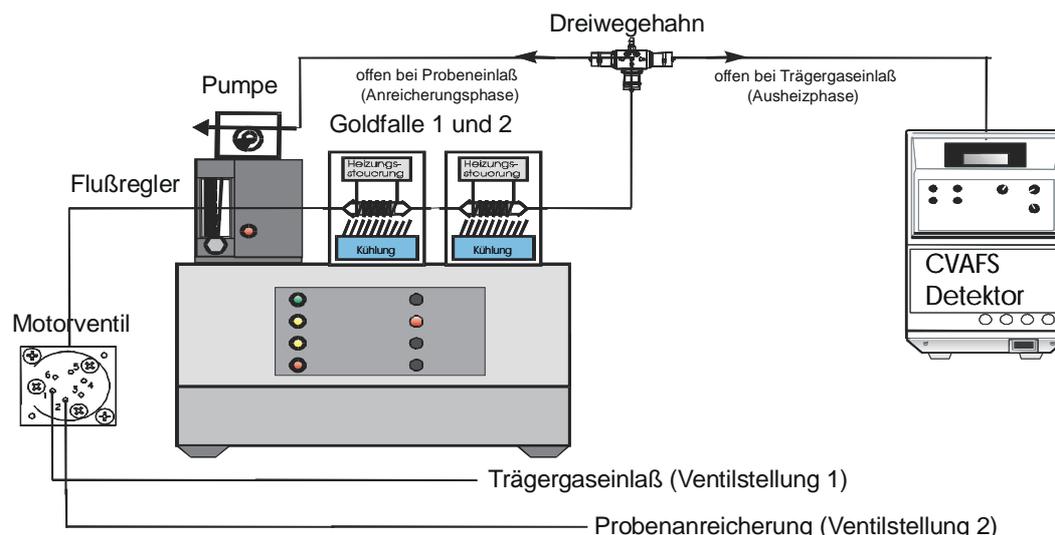
Die Bestimmungsgrenze lässt sich nach Formel 19 berechnen. Anhand des so errechneten Wertes lassen sich graphisch die Erfassungs- und Nachweisgrenze berechnen. Die Werte sind in Tabelle 12 aufgeführt.

**Tabelle 12: Bestimmungs-, Nachweis- und Erfassungsgrenze für Goldfalle-AAS-Kopplung**

	Hg (absolut) [pg]
Bestimmungsgrenze	47
Nachweisgrenze	16
Erfassungsgrenze	31

### 3.2.2.4 Detektion mit Atomfluoreszenzspektrometrie

Der verwendete Atomfluoreszenz-Detektor (AFS) hatte keine geschlossene Küvette. Die Küvette wurde durch einen Argonstrom, der gleichmäßig um den Probenstrom herum angeordnet war, simuliert. Für die Kopplung mit der Goldfalle bedeutete dies, dass zwischen die Pumpe und die Goldfalle ein Dreiwegehahn eingebaut wurde. Der AFS-Detektor wurde an den dritten Ausgang des Hahns angeschlossen. Während der Probenanreicherung war die Stellung des Dreiwegehahns so gewählt, dass nur eine Verbindung zwischen Goldfalle und Pumpe bestand. Anschließend wurde durch Umstellen des Hahnes die Verbindung zwischen Goldfalle und Detektor hergestellt. Das Quecksilber wurde über einen Trägergasfluss in den Detektor überführt.



**Abbildung 33: Kopplung Goldfalle-AFS**

Die externe Kalibrierung wurde im Messbereich von 25 - 250 pg Hg<sup>0</sup> aufgenommen. Für jede Konzentration wurden mehrere Wiederholungsmessungen durchgeführt und zur Auswertung der Mittelwert herangezogen. Es wurde eine lineare Regression und eine Regression 2. Grades durchgeführt. Die erhaltenen Regressionsparameter sind in Tabelle 13 aufgeführt.

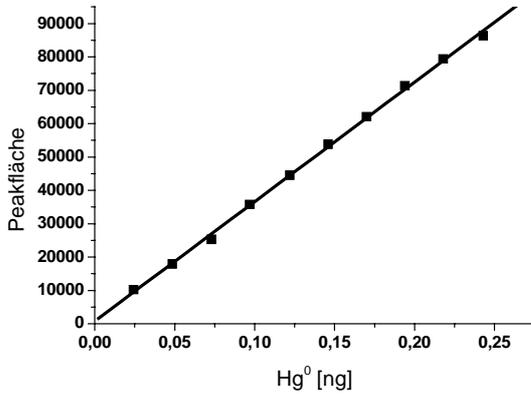


Abbildung 34: Lineare Regression

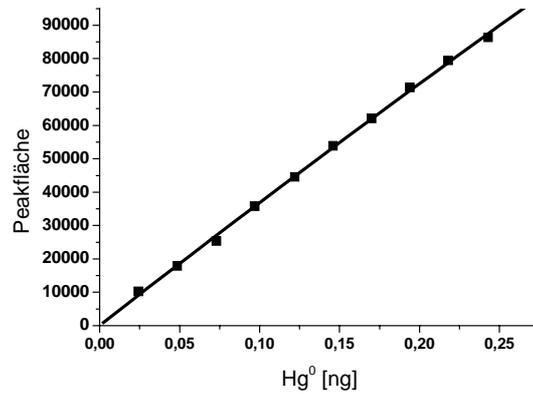


Abbildung 35: Regression 2. Grades

Tabelle 13: Regressionsdaten Goldfalle-AFS-Kopplung

Regressionsdaten	Lineare Regression $a_1x + a_0$	Regression 2.Grades $a_2 x^2 + a_1x + a_0$
$a_2$		-56801
$a_1$	3582	$3,73 \times 10^5$
$a_0$	822	859
Reststandardabweichung	982	1009
Verfahrensstandardabweichung	0,2741	0,0027
Varianz	$9,64 \times 10^5$	$10,18 \times 10^5$
Bestimmtheitsmaß $r^2$	0,99938	0,99886

Nach dem Anpassungstest nach Mandel mit  $PG = 0,58$  und  $F(P=99\%; f_1=1; f_2=7) = 12,25$  ist eine Regression 2. Grades nicht signifikant besser als eine lineare Regression.

Die Bestimmungsgrenze lässt sich nach Formel 19 berechnen. Anhand des so errechneten Wertes lassen sich graphisch die Erfassungs- und Nachweisgrenze berechnen. Die Werte sind in Tabelle 14 aufgeführt.

**Tabelle 14: Bestimmungs-, Nachweis- und Erfassungsgrenze für Goldfalle-AFS-Kopplung**

	Hg (absolut) [pg]
Bestimmungsgrenze	20
Nachweisgrenze	6
Erfassungsgrenze	12

### 3.2.2.5 Detektion mit ICP/MS

Die ICP/MS wurde ebenfalls über den Dreiwegehahn an das Goldfallensystem (Abbildung 36) angeschlossen. Die Messung erfolgt dann analog zur Bestimmung mit dem AFS-Detektor.

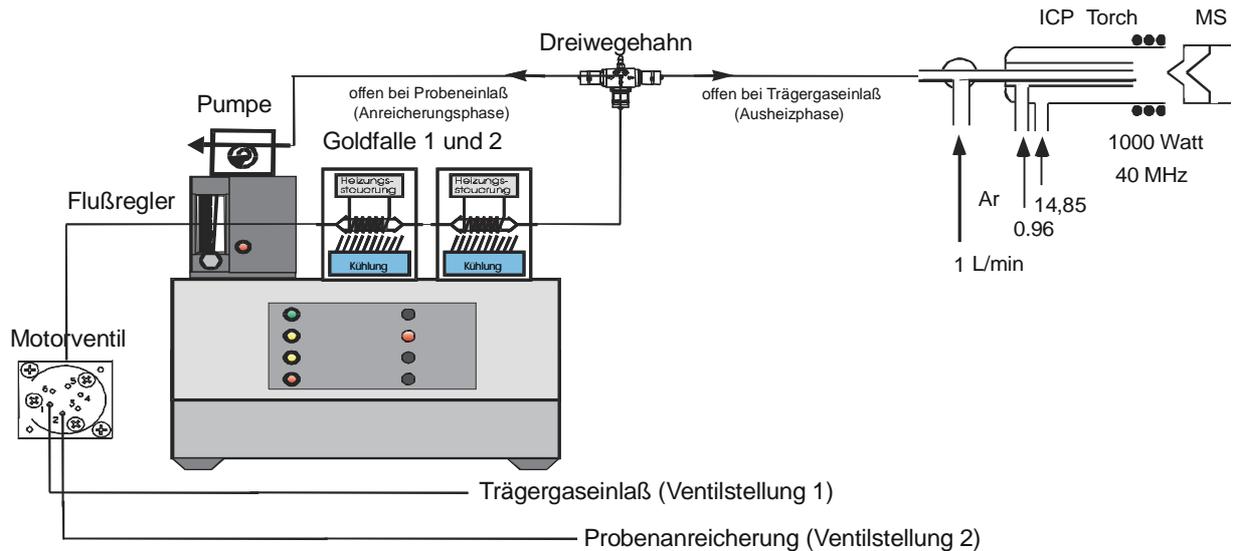


Abbildung 36: Kopplung Goldfalle-ICP/MS

Die externe Kalibrierung wurde im Messbereich von 15 – 700 pg Hg<sup>0</sup> aufgenommen. Für jede Konzentration wurden mehrere Wiederholungsmessungen durchgeführt und zur Auswertung der Mittelwert herangezogen. Es wurde eine lineare Regression und eine Regression 2. Grades durchgeführt. Die erhaltenen Regressionsparameter sind in Tabelle 15 aufgeführt.

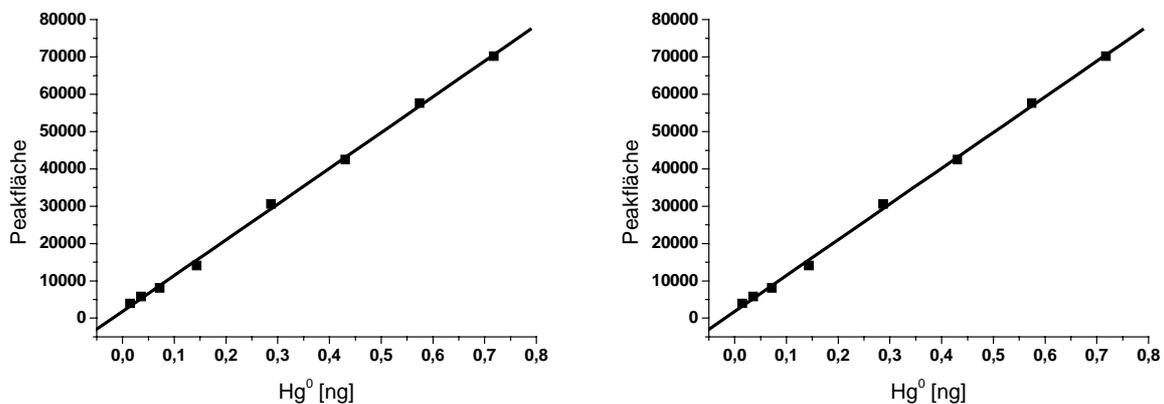


Abbildung 37: Lineare Regression

Abbildung 38: Regression 2. Grades

Tabelle 15: Regressionsdaten Goldfalle-ICP/MS-Kopplung

Regressionsdaten	Lineare Regression $a_1x + a_0$	Regression 2.Grades $a_2 x^2 + a_1x + a_0$
$a_2$		-319
$a_1$	$9,58 \times 10^4$	$9,60 \times 10^4$
$a_0$	$0,18 \times 10^4$	$0,18 \times 10^4$
Reststandardabweichung	$0,10 \times 10^4$	$0,11 \times 10^4$
Verfahrensstandardabweichung	0,0106	0,01159
Verfahrensvariationskoeffizient	$103,22 \times 10^4$	$123,87 \times 10^4$
Bestimmtheitsmaß $r^2$	0,99932	0,99863

Nach dem Anpassungstest nach Mandel mit  $PG = 0,83$  und  $F(P=99\%; f_1=1; f_2=5) = 16,26$  ist eine Regression 2. Grades nicht signifikant besser als eine lineare Regression, daher wird die Kalibrierung als linear angesehen.

Die Bestimmungsgrenze lässt sich nach Formel 19 berechnen. Anhand des so errechneten Wertes lassen sich graphisch die Erfassungs- und Nachweisgrenze berechnen. Die Werte sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Bestimmungs-, Nachweis- und Erfassungsgrenze für Goldfalle-ICP/MS-Kopplung

	Hg (absolut) [pg]
Bestimmungsgrenze	41
Nachweisgrenze	14
Erfassungsgrenze	27

### 3.2.2.6 Vergleich der Detektoren

Die Merkmale des Atomabsorptionsspektrometers (AAS) sind die mobile und kostengünstige Handhabung, da der Detektor ohne ein „Shieldgas“ betrieben wird.

Aus diesem Grund wird das Goldfallensystem in Kombination mit der Kaltdampf-Atomabsorptionsmethode bei Freilandmessungen bevorzugt eingesetzt.

Das Atomfluoreszenzspektrometer (AFS) ist nachweisstärker (Tabelle 17), benötigt aber Argon als Shieldgas. Dadurch sind die Kosten für die Messung höher und die Mobilität ist durch die mitzuführenden Gasflaschen eingeschränkt. Die Plasma-Massenspektrometrie ist mit Abstand am teuersten, ermöglicht jedoch eine isotopenspezifische Detektion.

**Tabelle 17: Vergleich AAS, AFS und ICP/MS**

	AAS	AFS	ICP/MS
	Hg (absolut) [pg]	Hg (absolut) [pg]	Hg (absolut) [pg]
Bestimmungsgrenze	47	20	41
Nachweisgrenze	16	6	14
Erfassungsgrenze	31	12	27

### 3.2.2.7 Validierung

Eine Qualitätssicherung im Rahmen von zertifizierten Referenzmaterialien kann bei Luftmessungen nicht durchgeführt werden, da diese nicht erhältlich sind.

Eine Besonderheit stellt schon der Standard für elementares Quecksilber dar. Hierbei handelt es sich um einen mit Hg-gefüllten 2-Halskolben, in dem sich ein gesättigter Dampfdruck einstellt. Der eine Ausgang ist mit einem Thermometer versehen, der andere mit einem Hahn. Durch den geöffneten Hahn kann dann eine gasdichte Mikroliterspritze mit einer Kapillare als Spitze eingeführt werden. Mit der gasdichten Spritze kann ein definiertes Volumen der Hg-gesättigten Luft entnommen werden, das dann auf die Goldfalle aufgebracht wird. Die Menge Quecksilber, die sich in dem definierten Volumen befindet, kann mit Hilfe des idealen Gasgesetzes berechnet werden.

**Formel 27:**  $P_{Hg} \cdot V = n \cdot R \cdot T$

$P_{HG}$  : Dampfdruck des Quecksilbers bei 20°C und 0,16 Pa

$V$  : Gasvolumen [m<sup>3</sup>]

$N$  : Stoffmenge [mol]

$R$  : ideale Gaskonstante [ 8,314 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> ]

$T$  : absolute Temperatur [K]

Eine Spritze mit Metallnadel und ein Septum erwiesen sich als große Fehlerquelle, da das Quecksilber im Gefäß einen Belag auf dem Septum bildet und dann beim Durchstechen des Septums an der Nadel hängen bleibt.

### 3.3 Bestimmung von Quecksilber-Isotopenverhältnissen

Die richtige und präzise Messung der Isotopenverhältnisse über die Peakfläche ist in der Literatur genau beschrieben [101, 102]. Die richtige und akkurate Messung der Isotopenverhältnisse hat große Bedeutung für die Beobachtung von Transformationsprozessen der Quecksilberspezies. Je präziser und genauer die Isotopenverhältnisse gemessen werden können, desto besser können auch geringe Änderungen der Isotopenverhältnisse bestimmt werden, was dann ermöglicht, auch sehr kleine Transformationsraten zu erkennen.

In diesem Teil der Arbeit werden die Isotopenverhältnisse über die einzelnen Punkte einer Messung bestimmt. Für die Bestimmung der Isotopenverhältnisse wurde der Quecksilberanalysator AMA mit einem Quadrupol-ICP/MS und einem Time of Flight-ICP/MS gekoppelt. Bei der Kopplung Q-ICP/MS wurde das AMA nur mit Argon betrieben, da der Sauerstoffstrom das Plasma des ICP/MS empfindlich stört. Es wurden nur Standardlösungen vermessen, da hier die Zersetzung der Probe auch im Argonstrom vollständig erfolgte. Die Kopplung ist in Abbildung 39 zu sehen.

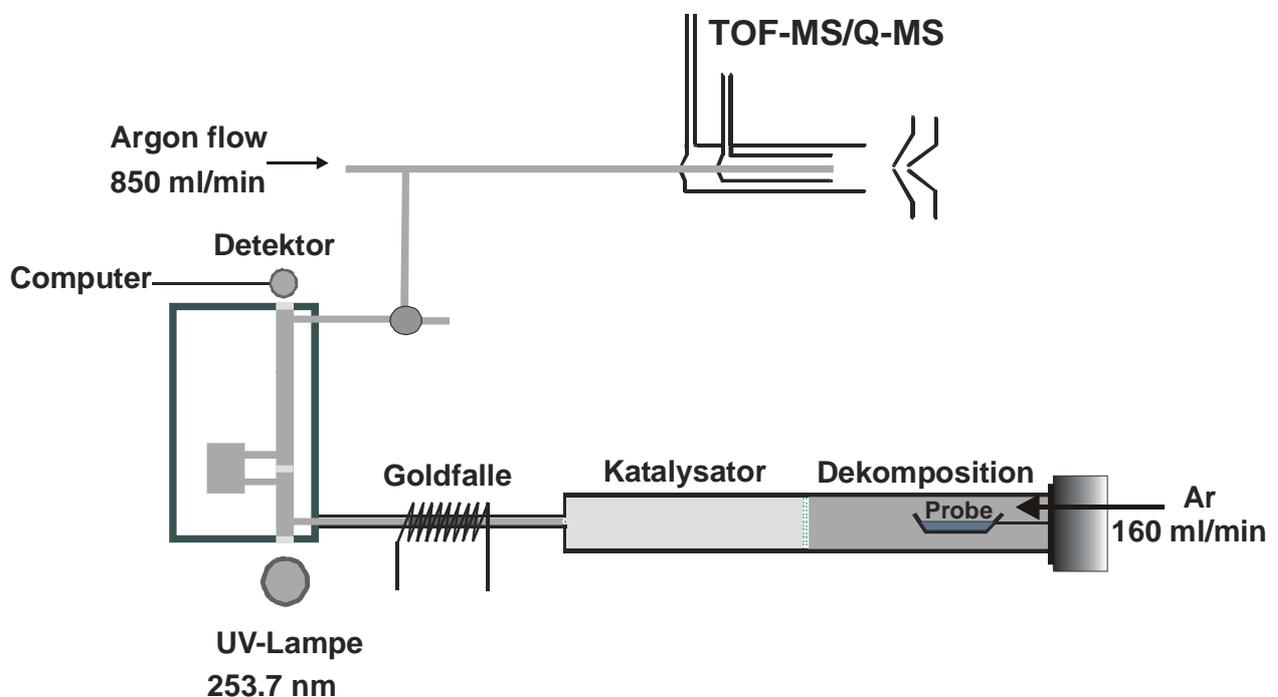


Abbildung 39: Kopplung AMA-ICP/MS

### 3.3.1 Bestimmung mit einem Quadrupol-ICP/MS

Durch die sequentielle Messung der Massen mit einem Quadrupol-Massenfilter kann es passieren, dass bei der Messung von mehreren Massen die Peakspitze nicht erfasst wird (Abbildung 41). Bei der Messung von drei Hg-Isotopen ist sehr deutlich eine ideale Peakform zu sehen (Abbildung 40). Bei der Messung von allen sieben Quecksilberisotopen (Abbildung 41) ist dies nicht mehr der Fall, da die Zeitabstände zwischen den einzelnen Messpunkten zu groß sind. Bei der Bildung von Isotopenverhältnissen eines Elements besteht bei der sequentiellen Bestimmung die Gefahr, dass die Intensitäten durch die unterschiedlichen Zeitpunkte nicht das korrekte Verhältnis widerspiegeln.

Werden die einzelnen Messpunkte ins Verhältnis gesetzt, ist erkennbar, dass mit zunehmender Anzahl der Massenspuren die Standardabweichung und auch die Richtigkeit der bestimmten Isotopenverhältnisse abnimmt.

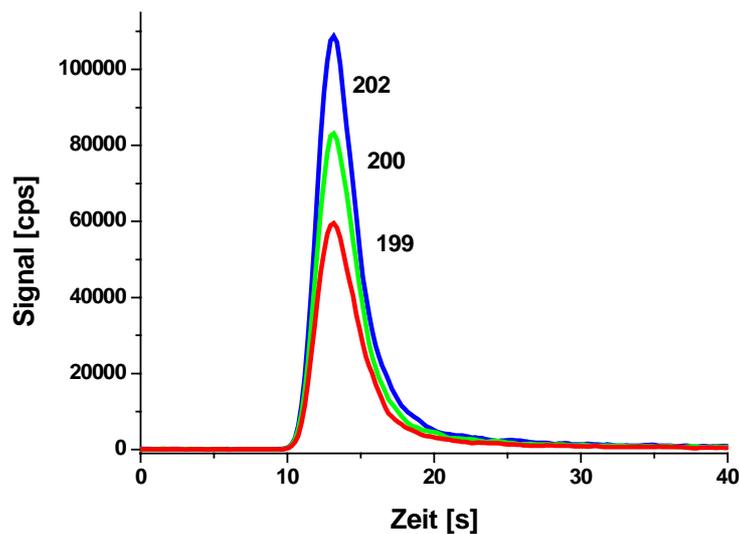


Abbildung 40: Massenspuren der Isotope  $^{202}\text{Hg}$ ,  $^{200}\text{Hg}$  und  $^{199}\text{Hg}$

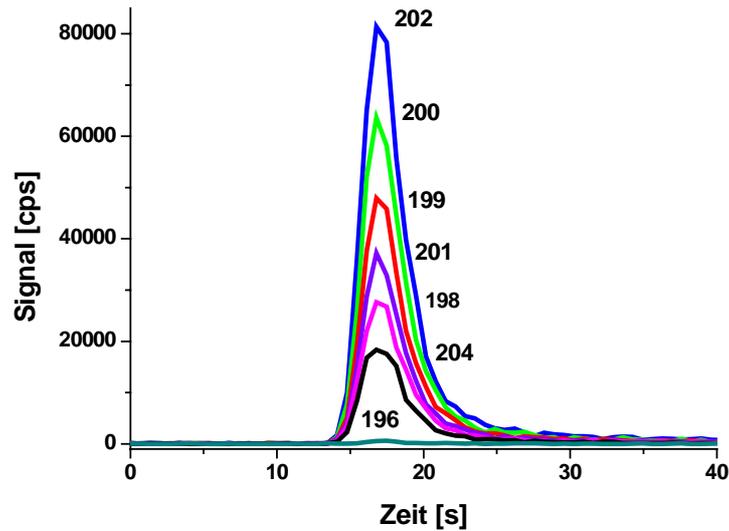


Abbildung 41: Massenspuren der Isotope  $^{202}\text{Hg}$ ,  $^{200}\text{Hg}$ ,  $^{199}\text{Hg}$ ,  $^{201}\text{Hg}$ ,  $^{198}\text{Hg}$ ,  $^{204}\text{Hg}$  und  $^{196}\text{Hg}$

In Abbildung 42 ist die relative Standardabweichung und die Richtigkeit für die Bestimmung des Isotopenverhältnisses  $^{202}\text{Hg}/^{199}\text{Hg}$  aus den einzelnen Messpunkten in Abhängigkeit der Anzahl der Massenspuren aufgetragen. Die dritte Datenreihe gibt die Richtigkeit der Isotopenverhältnisse an, berechnet aus den Peakflächen. Als Richtigkeit ist hier das Bias relativ zum wahren Verhältnis angegeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Anzahl der Massenspuren die relative Standardabweichung für die Isotopenverhältnisse der Messpunkte deutlich steigt und die Richtigkeit abnimmt. Betrachtet man im Vergleich dazu die Richtigkeit für die Isotopenverhältnisse, die anhand der zugehörigen Peakflächen berechnet wurden, bleibt diese nahezu konstant.

Um diesen Effekt noch einmal zu verdeutlichen, ist in Abbildung 43 und in Abbildung 44 das Isotopenverhältnis in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. In beiden Abbildungen ist auch der Peak für  $^{202}\text{Hg}$  abgebildet. Hierdurch wird veranschaulicht, dass die Intensität ein entscheidender Faktor für die Streuung und die Richtigkeit des Isotopenverhältnisses ist.

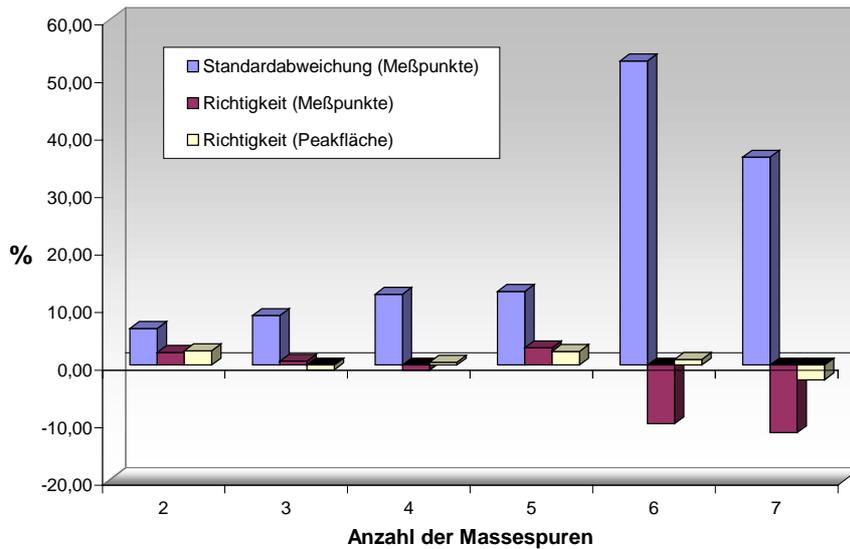


Abbildung 42: Streuung und Richtigkeit der Isotopenverhältnisse für den Quadrupol-Massenfilter

In Abbildung 43 wurden drei Quecksilberisotope gemessen. Es wurden die Isotopenverhältnisse  $^{202}\text{Hg}/^{200}\text{Hg}$  und  $^{202}\text{Hg}/^{199}\text{Hg}$  gebildet. Die Isotopenverhältnisse werden erst dann konstant, wenn der Hg-Peak beginnt. Beim Tailing des Peaks ist zu beobachten, dass in diesen Bereich die Streuung der Isotopenverhältnisse zunimmt.

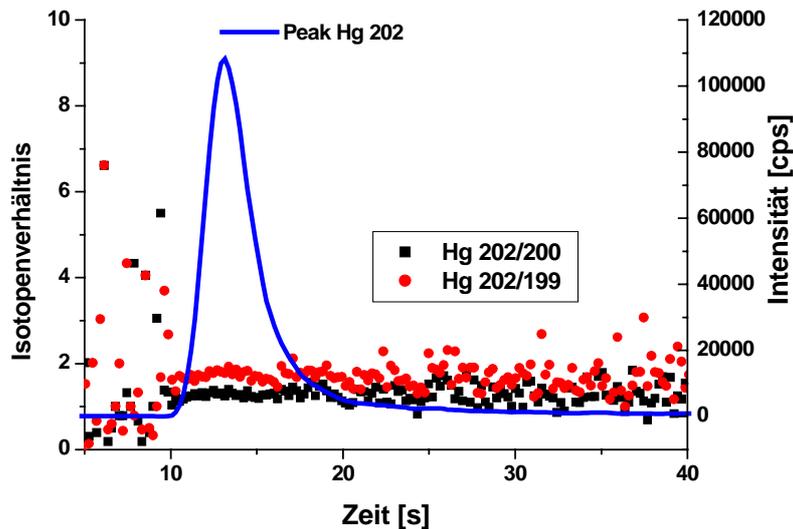


Abbildung 43: Isotopenverhältnisse berechnet für die Messung von 3 Massespuren

In Abbildung 44 wurden sieben Hg-Isotope bestimmt. Bei der Berechnung der Isotopenverhältnisse wird eine stärkere Streuung als bei der Messung von drei Isotopen deutlich. Bei der Betrachtung des Isotopenverhältnisses  $^{202}\text{Hg}/^{204}\text{Hg}$  ist die Streuung sehr groß. Dies ist auf die geringere Intensität des Peaks für  $^{204}\text{Hg}$  im Gegensatz des Peaks  $^{202}\text{Hg}$  zurückzuführen.  $^{204}\text{Hg}$  hat ein natürliches Vorkommen von 6,8%.  $^{202}\text{Hg}$  ist mit einem Vorkommen von 29,7% das häufigste Quecksilberisotop.

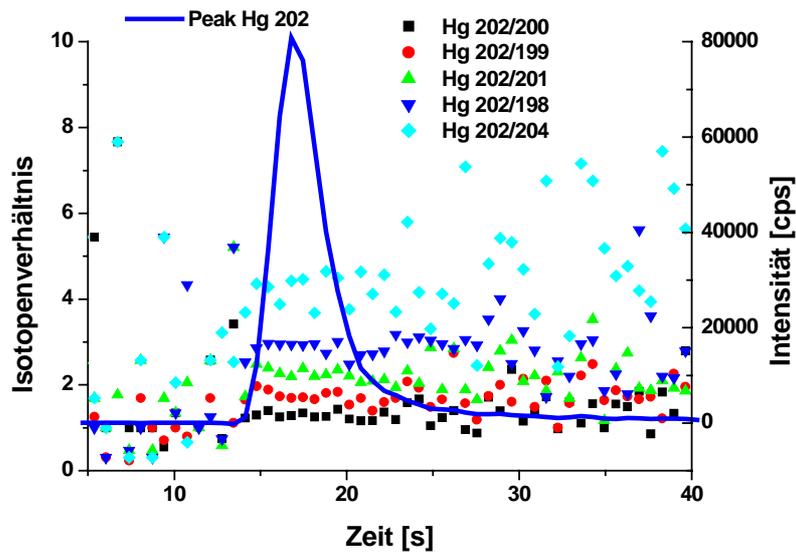


Abbildung 44: Isotopenverhältnisse berechnet für die Messung von 7 Massenspuren

### 3.3.2 Bestimmung mit einem Time of Flight ICP/MS

Bei der Messung mit einem Time of Flight Massenfilter wird immer automatisch der komplette Massenbereich aufgezeichnet, daher kann nicht die Anzahl der Massenspuren gewählt werden, wie es für einen direkten Vergleich mit einem Quadrupol-ICP/MS nötig wäre.

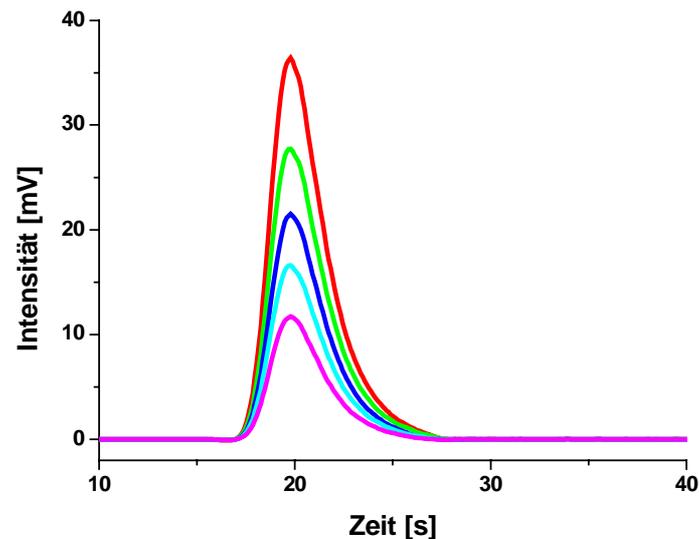


Abbildung 45: Hg-Peak bei der Messung mit dem TOF-Massenfilter

In Abbildung 45 ist die Messung des Hg-Peaks mit dem Time of Flight Massenfilter dargestellt. Klar zu sehen ist die ideale Peakform.

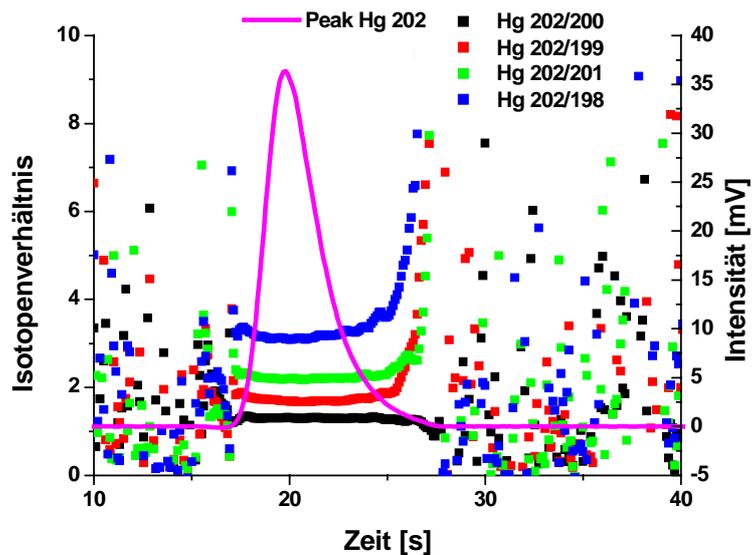


Abbildung 46: Isotopenverhältnis

In Abbildung 46 sind die Isotopenverhältnisse in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Ebenfalls in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen ist der Peak für  $^{202}\text{Hg}$ . Klar zu erkennen ist die Konstanz der Isotopenverhältnisse im Bereich des Hg-Peaks.

### 3.3.3 Vergleich der beiden Massenfilter

Auf Grund der unterschiedlichen Prinzipien der Massenseparation der beiden gewählten Massenfilter zeigen sich deutliche Unterschiede bei der Berechnung der Isotopenverhältnisse aus den einzelnen Messpunkten.

Die Präzision und die Richtigkeit der Isotopenverhältnisse des Quadrupol-Massenfilters und des Time of Flight Massenfilters sind in Abbildung 47 dargestellt. Die Präzision und die Richtigkeit wurde zum einen für die komplette Peakbreite inklusive des Tailings für eine Integrationszeit von 11 s berechnet. Zum anderen wurden die Präzision und Richtigkeit für die Halbwertsbreite des Peaks bestimmt. Bei dieser geringen Anzahl der Messpunkte, die im starken Intensitätsbereich des Hg-Peaks liegen, ist zu beobachten, dass die Präzision für den Quadrupol-Massenfilter als auch für den Time of Flight Massenfilter wesentlich besser wird. Vergleicht man die

beiden Massenfilter zu einer bestimmten Zeit, ist gut zu sehen, dass die Präzision für den Time of Flight Massenfilter wesentlich besser ist als für den Quadrupol Massenfilter.

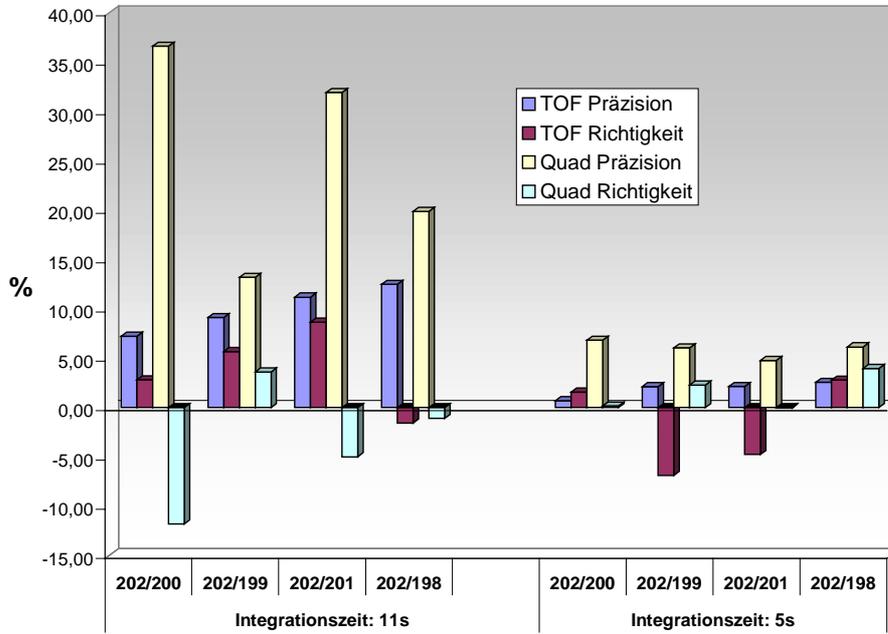


Abbildung 47: Vergleich des Quadrupol-Massenfilters mit dem TOF-Massenfilter

### **3.4 Charakterisierung eines Feldversuches eines flussnahen Feuchtgebietes am Beispiel der Rheinaue bei Wiesbaden-Schierstein**

Eine besondere Rolle für die biogeochemische Stoffkreisläufe in der Umwelt kommt den Feuchtgebieten zu, da sie die Zwischenform zwischen aquatischen und terrestrischen Ökosystemen darstellen. Sie sind durch eine hohe biotische Produktivität in Verbindung mit einer reduzierten Zersetzungsrate charakterisiert. Die Feldversuche wurden in Wiesbaden-Schierstein auf dem Gelände des Wasserwerks bei Rheinkilometer 507 durchgeführt.

#### **3.4.1 Bodenparameter**

Die Bodenparameter wurden im geochemischen Labor der Universität Mainz bestimmt.

Zur Kennzeichnung der Bodenart Sand, Schluff und Ton werden die prozentualen Anteile der einzelnen Fraktionen in einem Boden ermittelt und dann anhand des Körnungsdreiecks die Bodenart bestimmt. Anteile des Bodens, die größer als 2 mm sind, werden als Skelettanteil bezeichnet und gehen in die Analyse selbst nicht mit ein.

Die Unterscheidung zwischen Sand-, Ton- und Schlufffraktion erfolgt durch die Bestimmung nach Köhn. Diese Methode basiert darauf, dass große Partikel in Wasser schneller absinken als kleine (Stock'sches Gesetz). Die Bodenprobe wird ausgeschüttelt und nach einer bestimmten Zeit wird in einer bestimmten Tiefe eine Probe entnommen. Diese wird getrocknet und gewogen. Durch Unterschiede in der Probennahmezeit und der Probentiefe werden so nacheinander die einzelnen Fraktionen getrennt entnommen.

**Tabelle 18: Körngrößenverteilung des Bodens in Wiesbaden-Schierstein**

Sand [%]	Schluff [%]	Tongehalt [%]
6,92	75,37	17,71

**Tabelle 19: Zusammensetzung der Schlufffraktion des Bodens in Wiesbaden-Schierstein**

Grobschluff [%]	Mittelschluff [%]	Feinschluff [%]
47,64	13,43	14,30

Für den Boden in Wiesbaden-Schierstein ergibt sich aus der Korngrößenverteilung mitteltoniger Schluff als Bodenart [103]. Diesem Ergebnis entspricht auch das erhaltene Porenvolumen und die Verteilung der Poren (Tabelle 20).

Zur Bestimmung der Poren des Bodens wurden acht ungestörte Proben mit einem Stechzylinder entnommen. Das Porenvolumen und dessen Verteilung ist in Tabelle 20 aufgeführt.

**Tabelle 20: Porenvolumen und –verteilung des Bodens in Wiesbaden-Schierstein**

Gesamt Porenvolumen [%]	Feinporen [%]	Mittelporen [%]	Enge Groporen [%]	Groporen gesamt [%]
56,85	11,53	25,26	0,95	20,06

Weitere bestimmte Parameter, wie der Humusgehalt, der pH-Wert u.a. sind in Tabelle 21 aufgelistet. Der pH-Wert und der Humusgehalt bestimmen den KAK-Wert. Der pH-Wert und der KAK-Wert geben darüber Auskunft, dass der untersuchte Boden noch nicht sehr stark versauert ist und viele Kationen noch nicht durch H<sup>+</sup>-Ionen ersetzt wurden. Auch der Kalk-Gehalt gibt Aufschluss über die Versauerung des Bodens, da dieser bei einer Versauerung als erstes abnimmt.

**Tabelle 21: Weitere bestimmte Parameter**

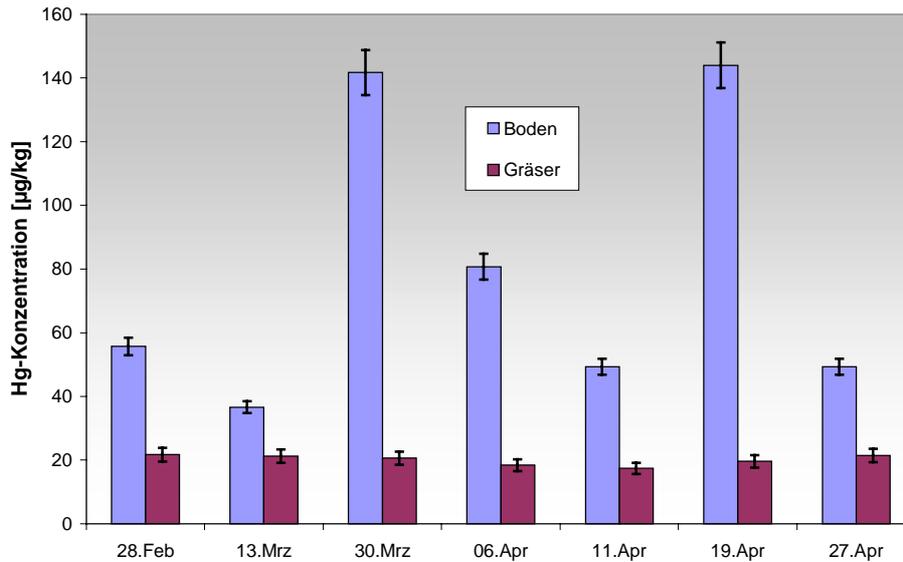
Anteil organische Substanz	4,11 %
Karbonat-Gehalt	13,2 %
Trockensubstanz	96,47 %
pH-Wert	7,56
KAK-Wert	14,6 mmol/z/100g

### 3.4.2 Hg-Gehalte des Bodens

Böden unterliegen im Gegensatz zu Wasser und Luft keiner kontinuierlichen Durchmischung. Daher ist es nicht einfach, typische Stoffgehalte oder Hintergrundkonzentrationen anzugeben. Bei Sedimenten hängt der Hg-Gehalt im Wesentlichen von der Belastung des überstehenden Wasserkörpers ab. Bei Böden dagegen sind die Bodenart und das Ausmaß der atmosphärischen Deposition maßgeblich [104]. Die Hg-Gehalte im Boden sind nicht nur eine Funktion der Hg-Deposition, sondern werden auch über die biologische Produktivität beeinflusst [105]. Atmosphärisch deponiertes Quecksilber wird sehr effektiv in der obersten Bodenschicht fixiert. 75-80% der jährlichen Deposition werden in der Humusschicht deponiert [106].

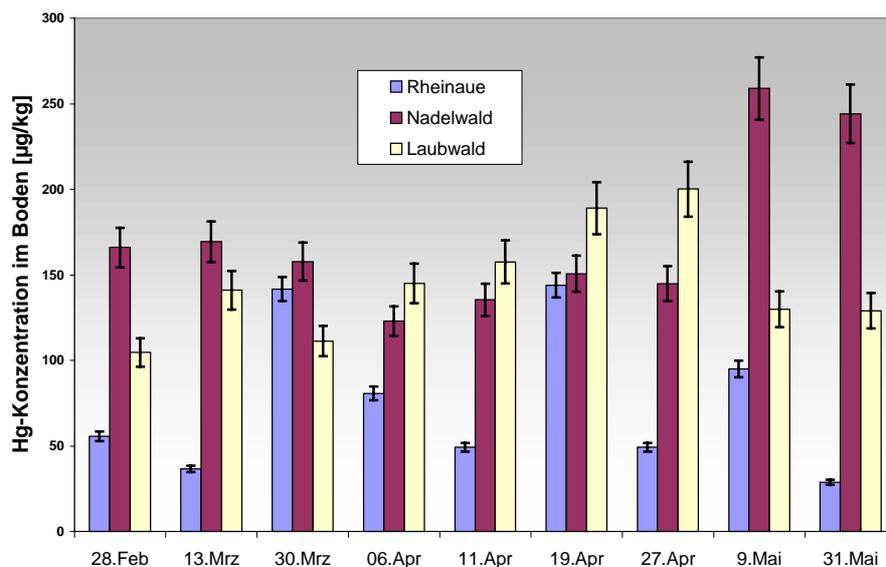
Die Quecksilbergehalte im Boden wurden mit dem Quecksilberanalysator AMA bestimmt (siehe 3.2.2.1). Die Bodenproben wurden mit einem Stechzylinder aus Kunststoff entnommen. Aus einer Grundfläche von 1m<sup>2</sup> wurden jeweils neun Proben genommen. Im Anschluss an die Vereinigung und die Homogenisierung der Proben erfolgte die Entnahme mehrerer Analysenproben.

In Abbildung 48 ist der Gesamt-Hg-Gehalt für den Boden und in den darauf wachsenden Gräsern zu unterschiedlichen Messzeiten im Jahr 2000 bestimmt. Es ist zu erkennen, dass der Hg-Gehalt im Boden der Rheinaue stark variiert, die Streuung liegt bei 57%. Im Gegensatz dazu bleibt die Konzentration in den Gräsern mit einer Streuung von 8% nahezu konstant. Daraus lässt sich schließen, dass die Quecksilberaufnahme von Gräsern im Boden unabhängig von der Hg-Konzentration im Boden ist.



**Abbildung 48: Vergleich des Gesamt-Hg-Gehaltes in Boden und Pflanzen im Jahr 2000 in Wiesbaden-Schierstein**

Die Quecksilberkonzentrationen im Boden der Rheinaue variierten auch im Vergleich mit anderen Böden sehr stark. In Abbildung 49 ist die Quecksilberkonzentration im Boden der Rheinaue im Vergleich mit den Böden eines Nadelwaldes und eines Laubwaldes aufgetragen. Die Hg-Konzentration für neun Messungen in der Zeit von Februar 2000 bis Mai 2000 in den beiden Waldböden unterliegt mit einer Streuung von 22 und 27% nicht so starken Schwankungen wie der Boden der Rheinaue. Weiterhin ist die Konzentration im Aueboden wesentlich geringer.



**Abbildung 49: Vergleich der Hg-Konzentration verschiedener Böden im Jahr 2000**

### 3.4.3 Hg-Gehalte in der Luft

Für die Messung der Hg-Gehalte in der Atmosphäre wurden zwei automatisierte Doppelgoldfallensysteme an den AAS-Detektor gekoppelt. Der AAS-Detektor erwies sich im Gegensatz zum AFS-Detektor als sehr robust. Der AFS-Detektor erzeugte unter diesen Bedingungen keine stabile Grundlinie. Die Kopplung der beiden Doppelgoldfallensysteme an lediglich einen Detektor erhöhte die Vergleichbarkeit der Messergebnisse der zwei Goldfallen. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 50 wiedergegeben.

Die Goldfallen wurden nacheinander mit einem zeitlichen Abstand von einer Minute gestartet. Die zuerst gestartete Falle gab dem Integrator den Startimpuls. So war gewährleistet, dass die Peaks beider Goldfallen erfasst wurden. Die Anreicherungszeit betrug 120 min.

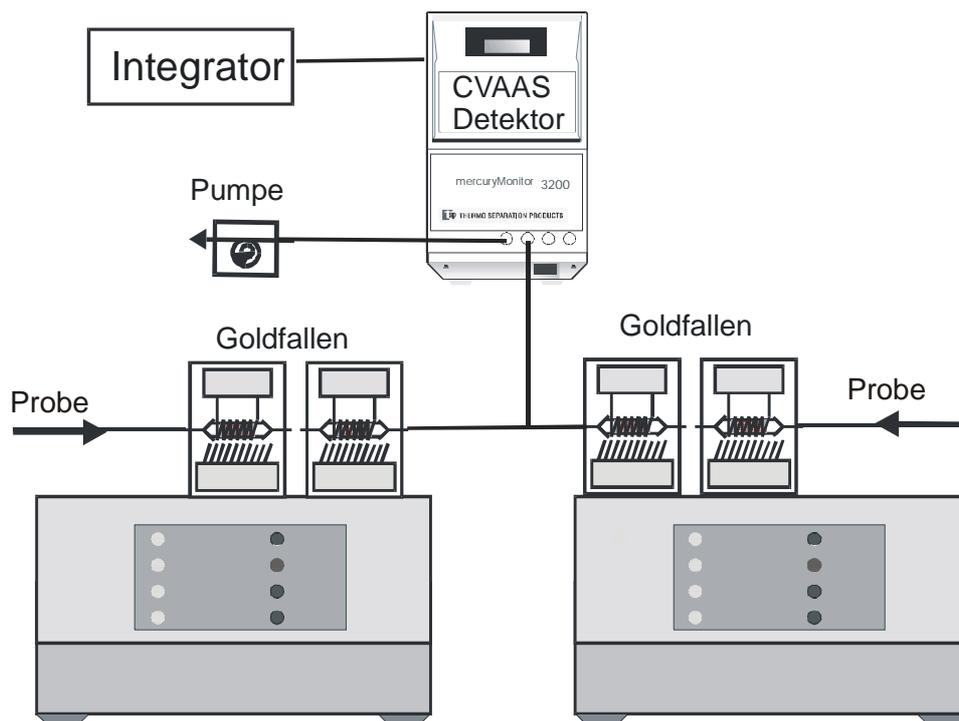


Abbildung 50: Schematische Darstellung der Kopplung der zwei Goldfallensysteme mit der AAS

In Abbildung 51 sind die Quecksilberkonzentrationen eines Tagesverlaufs im Sommer und im Winter aufgetragen. Die Hg-Konzentrationen im Winter liegen

deutlich unter denen, die im Sommer gemessen wurden. Dieser Unterschied kann durch jahreszeitlich bedingte Temperaturunterschiede (Sommer 25°C; Winter 5°C) erklärt werden.

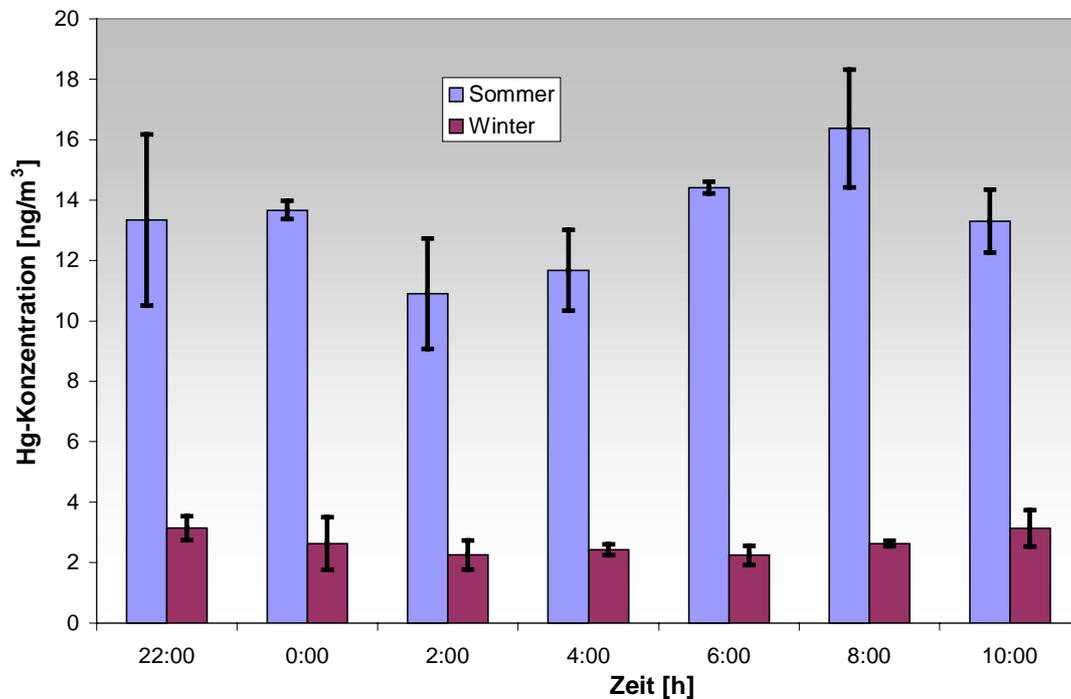


Abbildung 51: Vergleich der Hg-Konzentrationen in der Luft für Sommer und Winter

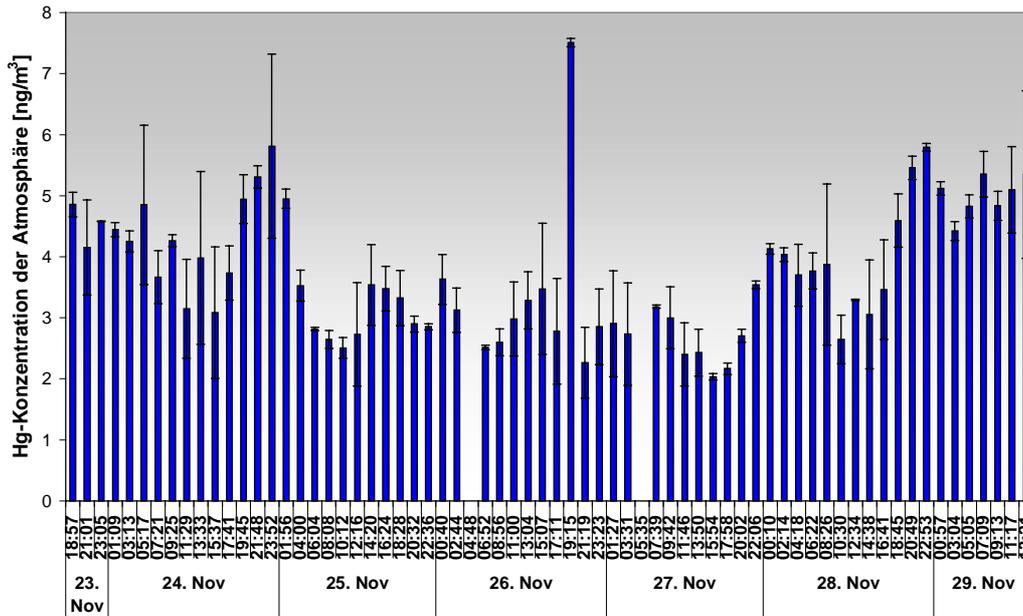


Abbildung 52: Verlauf der Hg-Konzentration über mehrere Tage im November 2000

In Abbildung 52 ist der Verlauf der Quecksilberkonzentration in der Atmosphäre in der Rheinaue in Wiesbaden-Schierstein aufgetragen. Es ist kein Rhythmus der Quecksilberkonzentration erkennbar. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abbildung 53 die Hg-Konzentrationen mehrerer Tage in Abhängigkeit der Tageszeit aufgetragen. Jede Linie entspricht einem Tag. Auch hier ist kein klarer Tagesablauf der Hg-Konzentrationen zu erkennen.

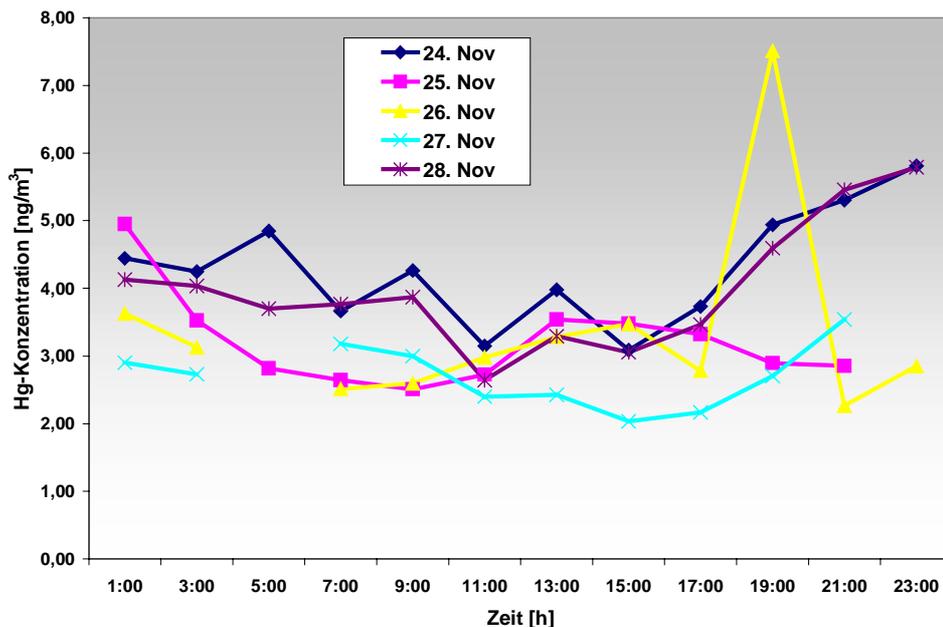


Abbildung 53: Tagesverläufe der Hg-Konzentration

### 3.4.4 Flusskammermessungen in der Rheinaue bei Wiesbaden-Schierstein

Zur Beschreibung der biogeochemischen Kreisläufe des Quecksilbers sind nicht die eigentlichen Konzentrationen von Interesse, sondern die Flüsse zwischen den Kompartimenten. Die Bestimmung von Flüssen in situ ist nahezu unmöglich, da sie die kontinuierliche Messung der Hg-Konzentrationen auf beiden Seiten der Phasengrenze erfordert. Durch Flusskammermessungen kann jedoch ein Phasenübergang bestimmt werden.

In der Rheinaue in Schierstein wurde eine Flusskammer aus Quarzglas aufgebaut. Quarzglas hat im Gegensatz zu Teflon und Plexiglas den Vorteil, dass es für UV-Strahlung durchlässig ist. Die Kammer (Abbildung 54) hatte die Maße 20\*20\*55 cm. Der Ansaugstutzen befand sich in 5 cm Höhe und hatte einen Durchmesser von 0,5 cm. Die Kammer wurde mit einer der beiden Goldfallen verbunden. Die andere Goldfalle ist für die Bestimmung der Hg-Konzentration der Umgebungsluft bestimmt. Durch die Messung dieser beiden Konzentration kann der Hg-Fluss bestimmt werden.

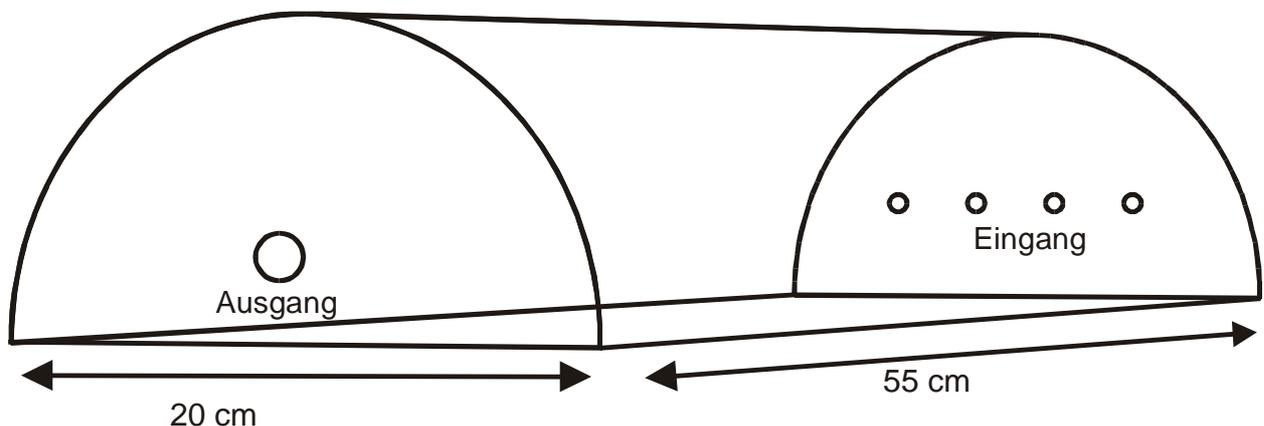


Abbildung 54: Modell Flusskammer

Zunächst wurden die Gesamtquecksilberflüsse gemessen. Prinzipiell sollten auch die Flüsse der methylierten Spezies, insbesondere von Dimethylquecksilber, gemessen werden. Dies scheiterte jedoch daran, dass diese bisher nicht in der Luft im Untersuchungsgebiet nachgewiesen werden konnten.

Der Fluss lässt sich aus der Differenz der Quecksilberkonzentration ( $R_U - R_A$ ) in der Kammer und der Umgebungsluft, der Spülrate  $Q$  und der Oberfläche  $A$ , welche die Kammer bedeckt, ermitteln.

**Formel 28:** 
$$F = \frac{(R_U - R_A)Q}{A}$$

Ist  $F$  positiv, erfolgt eine Emission, ist  $F$  negativ, so wird Hg deponiert.

Abbildung 55 zeigt den Quecksilberfluss zwischen Boden und Atmosphäre in Abhängigkeit von der Zeit. Die Flüsse betragen zwischen 0 und  $1\text{ng/m}^3/\text{h}$ . Zu manchen Zeiten ist auch eine Deposition des Quecksilbers zu beobachten. Es ist jedoch kein Schema zwischen Emission und Deposition zu erkennen. Weiterhin ist auch keine Abhängigkeit der Höhe der Emission von der Tageszeit zu beobachten. Um diesen Sachverhalt noch einmal deutlich darzustellen, wurde der Fluss, der in Abbildung 55 aufgetragen ist, in einzelne Tage unterteilt. Dies ist in Abbildung 56 geschehen. Jede Datenreihe entspricht einem Tag. Auch aus dieser Darstellung wird keine zeitliche Abhängigkeit der Quecksilberemissionen ersichtlich.

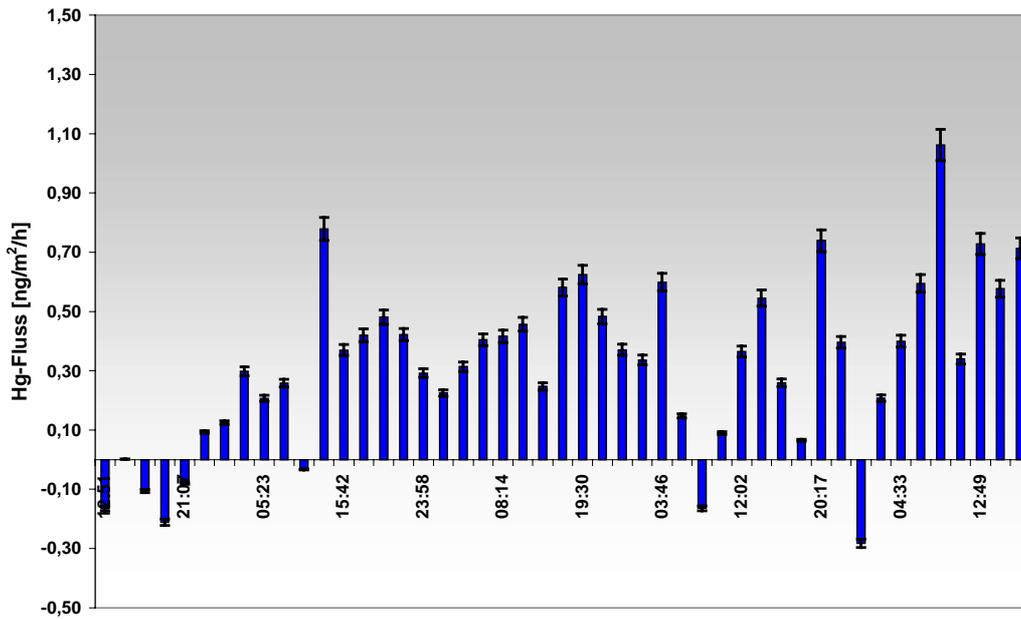


Abbildung 55: Flusskammermessung in Wiesbaden-Schierstein im Dezember 2000

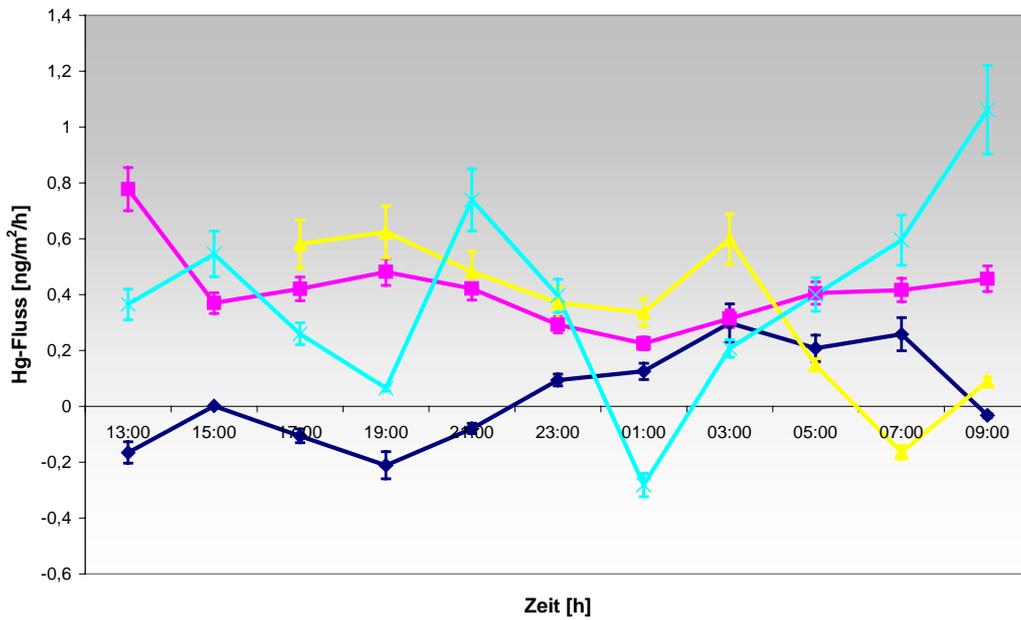


Abbildung 56: Einzelne Tagesverläufe für den Hg-Fluss im Dezember 2000

In Abbildung 57 ist der Quecksilberfluss im Februar 2001 aufgetragen. Auffällig ist, dass in dieser Zeit keine Deposition erfolgte und auch die Flüsse wesentlich größer sind als im Dezember. Ebenfalls ist bei den Flüssen im Februar eine Abhängigkeit von der Tageszeit zu erkennen. Gegen Mittag sind die Werte fast viermal so hoch wie in der Nacht. Dies kann wieder durch Auftragung der einzelnen Tage gegen die Zeit verdeutlicht werden, wie in Abbildung 58 geschehen.

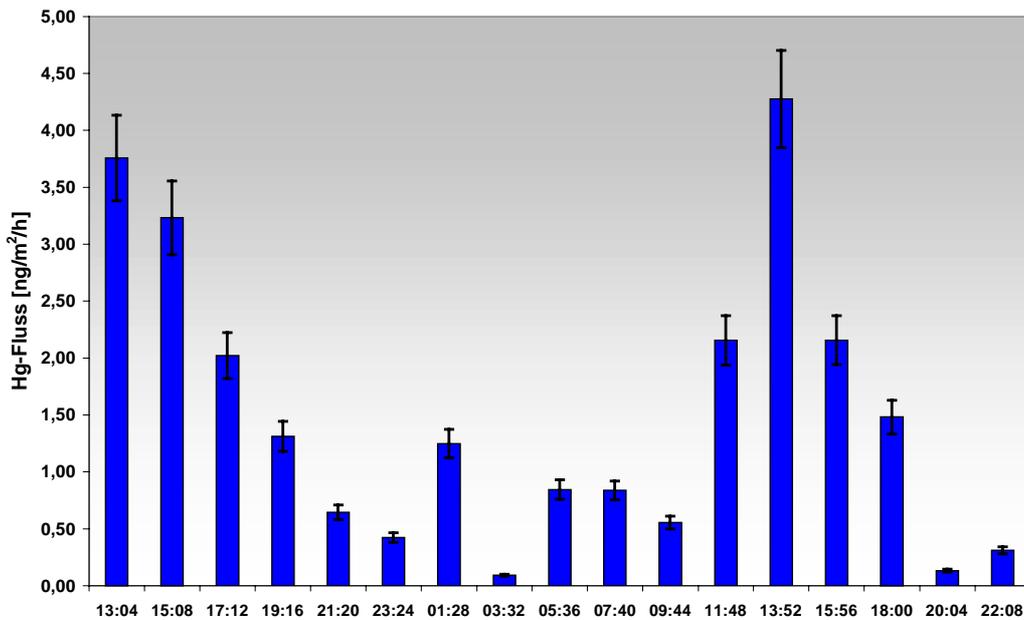


Abbildung 57: Flusskammermessung Februar 2001

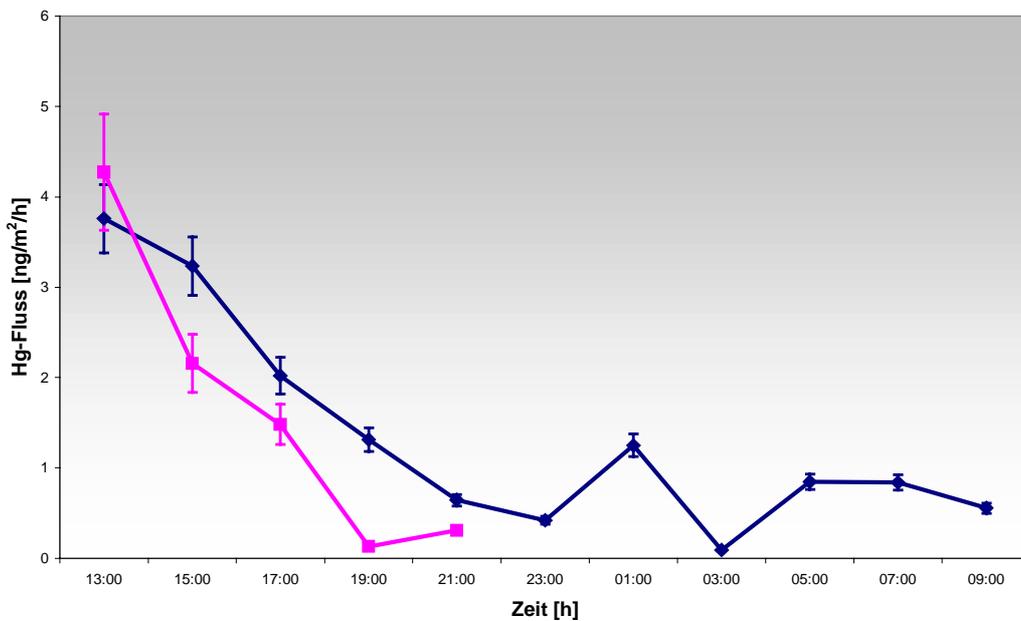


Abbildung 58: Einzelne Tagesverläufe für den Hg-Fluss im Februar 2001

### 3.5 Der Mikrokosmos

Der Aufbau der Mikrokosmen erfolgte mit der Bodenentnahme im Untersuchungsgebiet in Wiesbaden-Schierstein. Nach dem Einsetzen des Bodens in die dafür vorgesehene Glasgefäße wurden zunächst die Hintergrundkonzentrationen der Quecksilberspezies bestimmt. Anhand dieser Werte erfolgte die Dotierung mit den angereicherten Isotopenverbindungen. Nach der Zugabe wurden in bestimmten Zeitabständen alle Spezies im Mikrokosmos bestimmt und ihr Isotopenverhältnis berechnet. Der Verlauf der Mikrokosmosexperimente ist in Abbildung 59 wiedergegeben.

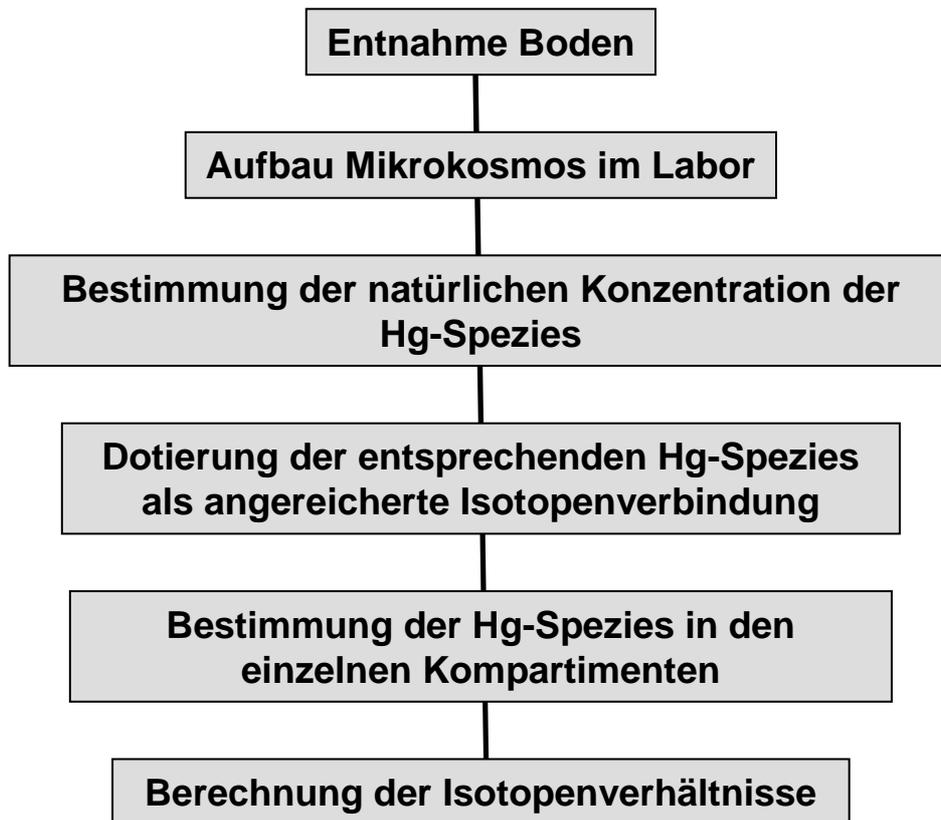


Abbildung 59: Fließschema zur Vorgehensweise bei Mikrokosmosexperimenten

### 3.5.1 Aufbau eines Mikrokosmos

Für den Aufbau der Mikrokosmen wurden Glasaquarien der Maße 21 x 23 x 30 cm (H x T x B) benutzt, die mit einem Deckel aus Teflon mit drei Bohrungen versehen war. Durch die Bohrungen wurde ein kontrollierter Luftaustausch und die Zuführung von Wasser ermöglicht. Die Zugänge für den kontrollierten Luftaustausch wurden zur Bestimmung des Quecksilbers in der Atmosphäre jeweils mit einer Goldfalle versehen. Für die Bestimmung der Quecksilberspezies wurde die Goldfalle durch eine Carboxenfalle ersetzt. Zwischen dem Aquarium und dem Teflondeckel wurde eine Silikondichtung eingesetzt.

Zur Bewässerung der Boden/Atmosphäre-Mikrokosmen wurden im Aquarium Schläuche verlegt, so dass eine Tröpfchenbewässerung erfolgen konnte. Die Schläuche hatte in Abständen von 0,5 - 1 cm Löcher, damit eine gleichmäßige Bewässerung erfolgte. Der Aufbau ist in Abbildung 60 dargestellt.

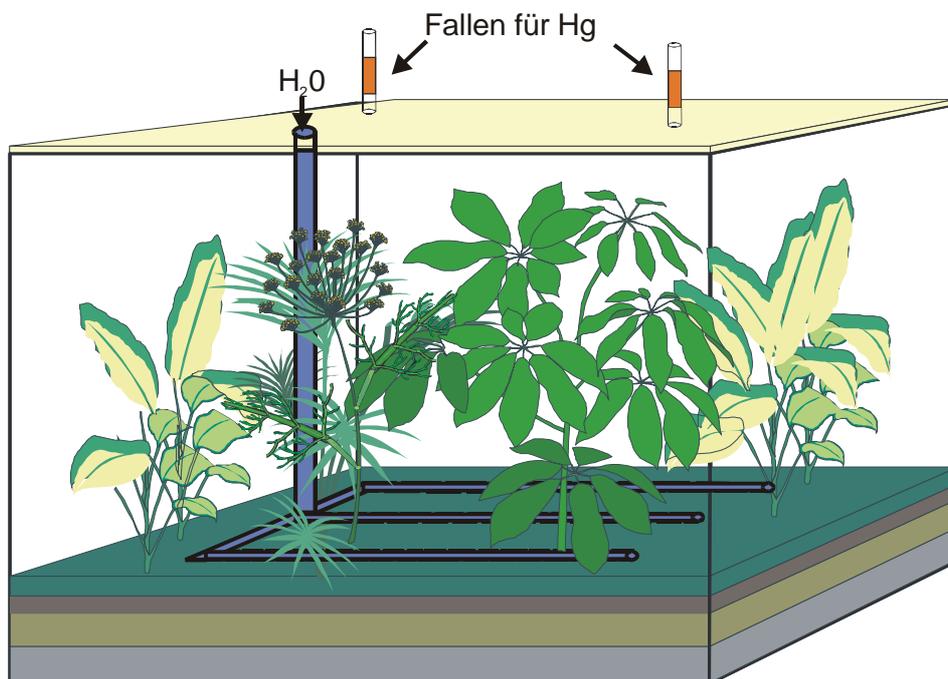


Abbildung 60: Schematischer Aufbau eines Mikrokosmos

### **3.5.2 Bestimmung der Quecksilberspezies in den einzelnen Kompartimenten**

Im Vordergrund stand die Bestimmung der Isotopenverhältnisse der einzelnen Quecksilberspezies und nicht die Messung der Konzentrationen. Es wurden der Gesamt-Hg-Gehalt der Luft,  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{MeHg}^+$  und  $\text{Hg}^{2+}$  im Boden bestimmt (siehe 3.2.1 u. 3.2.2). Im Pflanzenmaterial wurden die Isotopenverhältnisse der Quecksilberspezies nicht ermittelt, weil negative Erfahrungen vorlagen, die bei den verschiedenen Aufschlüssen gemacht wurden (siehe Kap. 3.2.1.2).

### **3.5.3 Mikrokosmenexperimente**

Die Mikrokosmen wurden aus Boden- und Luft-Kompartimenten zusammengestellt, da gleichzeitige Feldversuche in einer Rheinaue durchgeführt wurden. Der Boden für den Mikrokosmos wurde diesem Untersuchungsgebiet entnommen, um eine spätere Vergleichbarkeit der Versuche zu ermöglichen.

Zur Entfernung der Großlebewesen (Regenwürmer, Schnecken) und zur Trocknung wurde nach Entnahme des Bodens, dieser zunächst einige Stunden stehen gelassen. Der Boden wurde erst dann in den Mikrokosmos eingesetzt.

Die Dotierung des Bodens mit den angereicherten Isotopenverbindungen des Quecksilbers erfolgte über die Wasserzuführung. Der Quecksilberspike wurde zu dem Gießwasser gegeben, welches dann mittels einer peristaltischen Pumpe in den Mikrokosmos gepumpt wurde. Anschließend wurde mit Wasser nachgespült, um sicherzugehen, dass der komplette Spike in den Boden gelangt. Die Tröpfchenbewässerung verhinderte, dass das Gießwasser an der Oberfläche der Pflanzen hängen blieb und dort eine Adsorption des Spikes nicht stattfinden konnte. Die Beprobung des Mikrokosmos erfolgte im 24 Stunden Rhythmus. Vor der Entnahme der Bodenproben wurde der Quecksilbergehalt der Luft auf Goldfallen angereichert. Hierdurch sollte erreicht werden, dass möglichst wenig Hg unbeobachtet dem Mikrokosmos entweichen kann. Die Entnahme der Bodenproben erfolgte mit einem gläsernen Stechzylinder (ID 1cm) an mehreren Stellen im

Mikrokosmos. Die einzelnen Proben wurden im Anschluss vereinigt. Dieser Grundgesamtheit wurden wiederum mehrere Analysenproben entnommen. Die Bestimmung der Hg-Spezies in den Proben erfolgte dann wie in Kap. 3.2.1 beschrieben.

Die Anreicherung der Luft für die Hg-Gesamtbestimmung erfolgte auf einer Goldfalle und für die Hg-Speziation auf einer Carboxenfalle (siehe Kap.3.2.1.3).

### 3.5.3.1 *Der Methylquecksilber-Spike*

Zur Untersuchung des Verhaltens von Methylquecksilber wurde der Mikrokosmos mit angereichertem Methylquecksilber auf  $^{199}\text{Hg}$  dotiert. Die Frage war, ob es demethyliert wird zu anorganischem Quecksilber, oder ob es zu Dimethylquecksilber weiter methyliert wird.

Die Menge des Spikes wurde anhand der natürlich vorkommenden MeHg-Konzentration festgelegt. Die Hintergrundkonzentration des Bodens lag bei  $2,8 \mu\text{g}/\text{kg}$ . Die Menge des Spikes wurde auf  $1 \mu\text{g}$  MeHg festgelegt, bezogen auf die Hintergrundkonzentration für MeHg und die entnommene Bodenmasse.

In Abbildung 61 ist das Isotopenverhältnis der einzelnen Hg-Spezies in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass nach der Zugabe des Methylquecksilberspikes das Isotopenverhältnis  $^{202}\text{Hg}/^{199}\text{Hg}$  im Boden abnimmt. Ab dem zweiten Tag nimmt das Isotopenverhältnis jedoch kontinuierlich zu. Dies bedeutet, dass die Konzentration des Spikes im Boden deutlich abnimmt. Sollte eine Umwandlung geschehen, müsste diese in der Änderung der Isotopenverhältnisse der anderen Spezies zu erkennen sein. Eine signifikante Änderung des Isotopenverhältnisses der anderen Spezies war jedoch nicht zu beobachten. Bei der geringen Menge des Spikes im Verhältnis zum Gesamtquecksilbergehalt im Boden und der Luft kann eine eventuelle Umwandlung nicht beobachtet werden, da diese Menge nicht signifikant das Isotopenverhältnis der anderen Spezies beeinflusst.

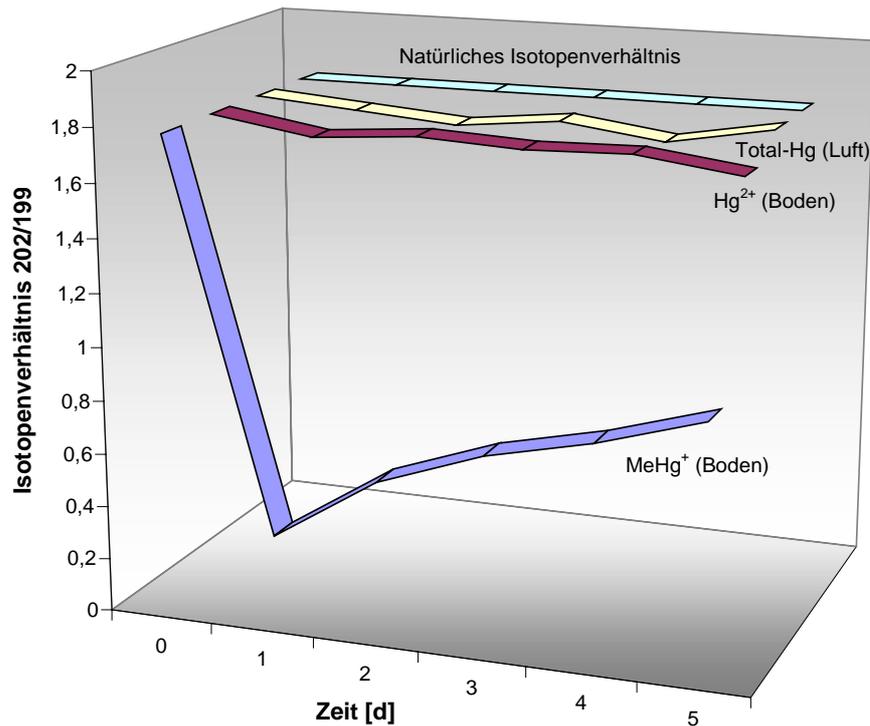


Abbildung 61: Verlauf der Isotopenverhältnisse nach Zugabe des Spikes  $1\mu\text{g }^{199}\text{MeHg}$  (MK1)

Daraufhin wurden weitere Mikrokosmen aufgebaut, die mit einer wesentlich höheren Menge MeHg ( $100\mu\text{g}$ ) dotiert wurden, um zu sehen, ob überhaupt Umwandlungen zu beobachten sind. Es ist jedoch anzumerken, dass ein Spike dieser Höhe nicht mehr den umweltrelevanten Bedingungen entspricht, die der Mikrokosmos repräsentieren soll.

In Abbildung 62 und Abbildung 63 ist der Verlauf der Isotopenverhältnisse nach der Zugabe von  $100\mu\text{g Me}^{199}\text{Hg}^+$  in Abhängigkeit von der Zeit zu sehen. Es ist deutlich auch eine Änderung des Isotopenverhältnisses des Gesamtquecksilbergehaltes der Luft zu erkennen. Dies bedeutet, dass  $^{199}\text{Hg}$  in die Atmosphäre entweicht. Um herauszufinden, als welche Spezies es in der Luft zu finden ist, wurde eine Speziationsuntersuchung in der Atmosphäre durchgeführt. In Abbildung 63 ist auch eine Änderung des Isotopenverhältnisses für  $\text{Hg}^{2+}$  im Boden zu erkennen. Dies lässt vermuten, dass eine mögliche Reduktion zu  $\text{Hg}^0$  über einen Zwischenschritt abläuft. Der zwischenzeitliche Anstieg des Isotopenverhältnisses für Methyl-Hg nach der Zugabe ist durch die Inhomogenität des Bodens zu erklären (Abbildung 63).

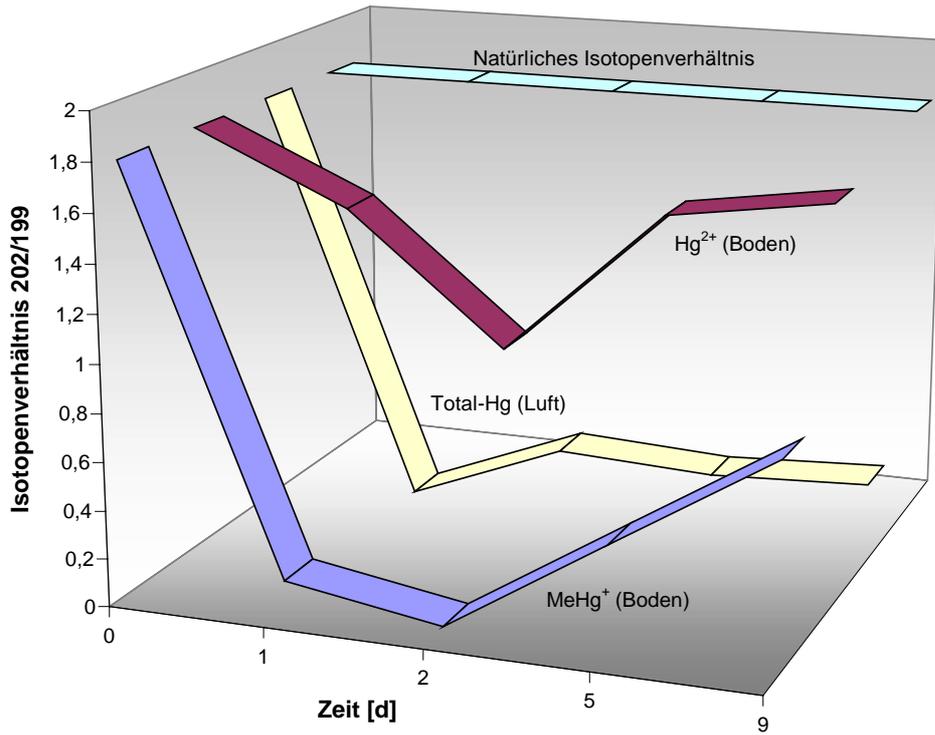


Abbildung 62: Verlauf der Isotopenverhältnisse nach 100 µg MeHg-Spike (MK2)

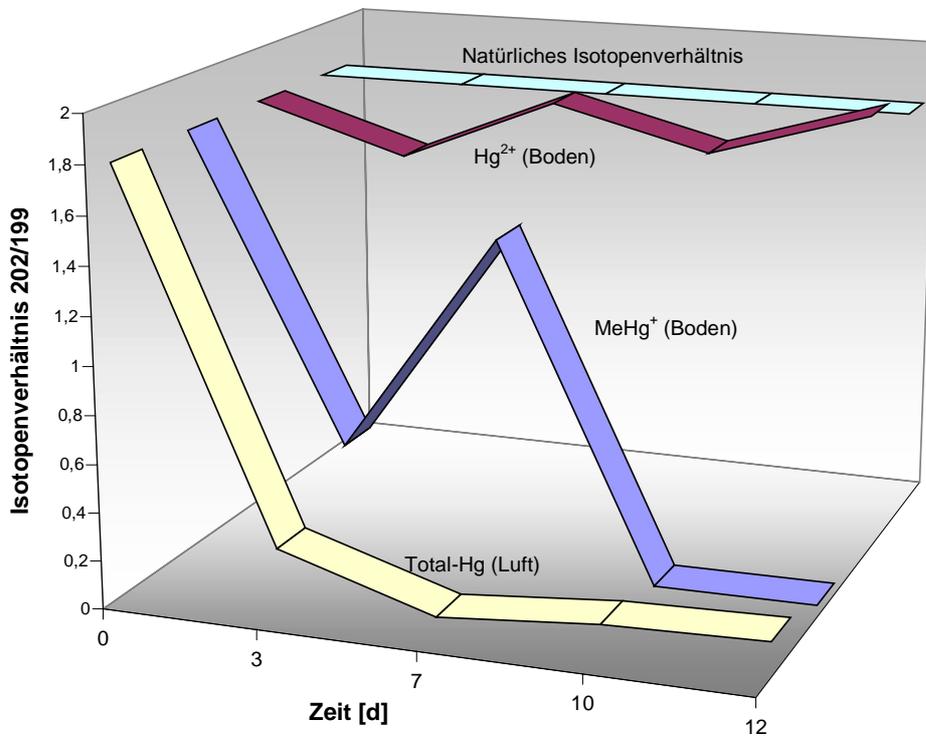
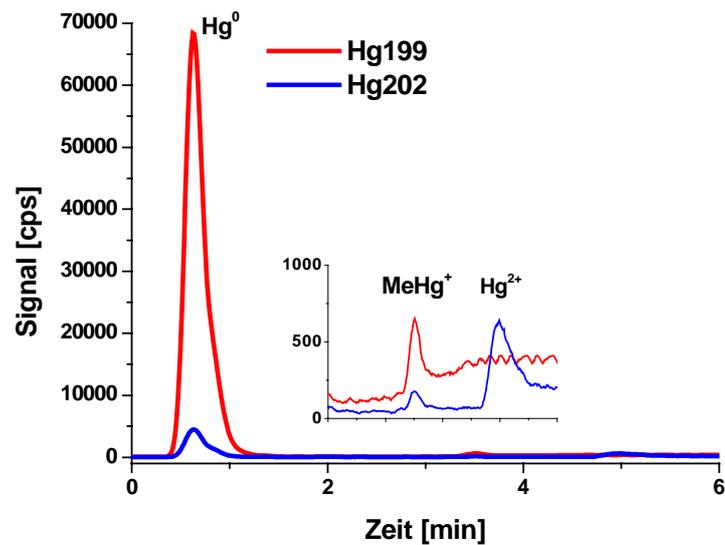


Abbildung 63: Verlauf der Isotopenverhältnisse nach 100 µg MeHg-Spike (MK3)



**Abbildung 64: Hg-Speziation in der Luft**

Wie in Abbildung 64 zu erkennen ist, liegt in der Luft eine deutliche Anreicherung des <sup>199</sup>Hg als elementares Quecksilber vor. Organische Spezies sind nur in sehr geringen Mengen zu beobachten. Der Peak für Methyl-Hg ist um den Faktor 100 kleiner als der Hg<sup>0</sup>-Peak. Elementares Quecksilber wird nicht quantitativ auf der Carboxenfalle adsorbiert, d.h. die Differenz zwischen Hg<sup>0</sup> und MeHg<sup>+</sup> ist in Wirklichkeit noch sehr viel größer.

Die quantitative Hg-Emission ist in Abhängigkeit von der Zeit in Abbildung 65 aufgetragen. Bei Betrachtung der quantitativen Hg-Konzentrationen in der Atmosphäre ist deutlich zu sehen, dass in den ersten Tagen eine erhöhte Emission für beide Isotope festzustellen ist. Bei  $^{202}\text{Hg}$  stellt sich sehr schnell ein Gleichgewicht ein. Diese Emissionen entsprechen denen, die auch bei Messungen in der Rheinaue gefunden wurden. Für  $^{199}\text{Hg}$  ist die Konzentration in der Luft deutlich höher und in den ersten Tage ist die Abnahme signifikanter als für  $^{202}\text{Hg}$ .

Bei einer hohen Zugabe von  $^{199}\text{Hg}$ , die nicht den natürlichen Bedingungen entspricht, erfolgt eine erhöhte Emission in die Atmosphäre. Die Quecksilberisotope, die nicht zugegeben worden sind, emittieren in den Mengen, die aus den Freilandversuchen zu erwarten sind.

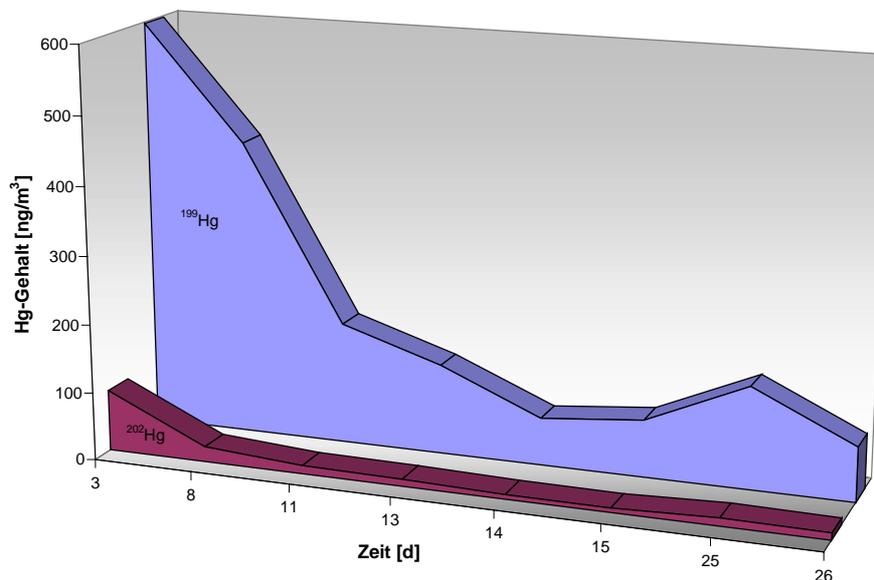
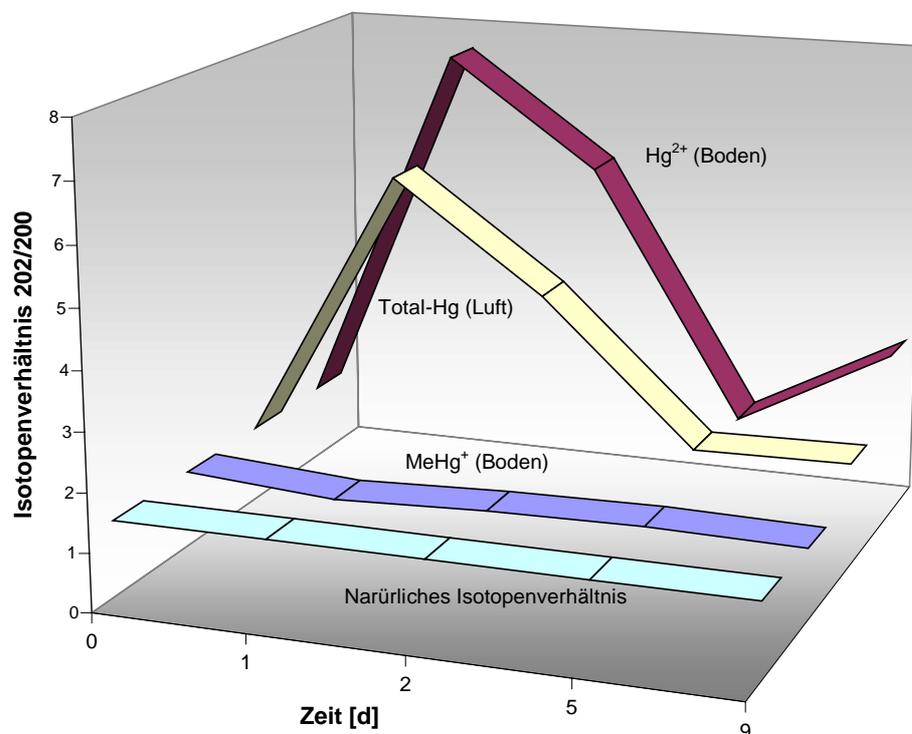


Abbildung 65: Hg-Emissionen quantitativ dargestellt

### 3.5.3.2 Der anorganische Quecksilber-Spike

Nach der Beobachtung des Verhaltens von Methylquecksilber wurde ebenfalls das Verhalten von anorganischem Quecksilber untersucht. Wie bei der Dotierung mit  $\text{MeHg}^+$  wurde Boden in der Rheinaue in Wiesbaden-Schierstein entnommen und im Labor ein Mikrokosmos aufgebaut.

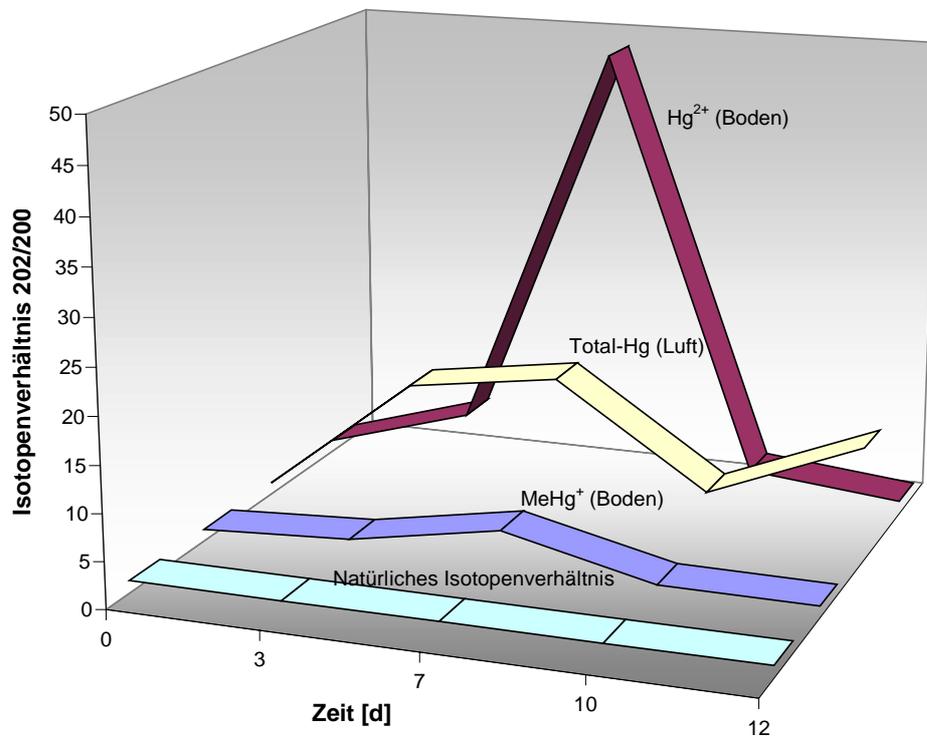
Der Mikrokosmos wurde mit  $500\mu\text{g } ^{202}\text{Hg}^{2+}$  dotiert. Der Verlauf der Isotopenverhältnisse in Abhängigkeit von der Zeit ist in Abbildung 66 dargestellt.



**Abbildung 66: Verlauf der Isotopenverhältnisse nach  $500\mu\text{g } \text{Hg}^{2+}$ -Spike (MK4)**

Hier ist, wie beim Methylquecksilberspike, eine deutliche Änderung des Isotopenverhältnisses für den Gesamtquecksilbergehalt in der Luft zu erkennen. Auch bei diesem Experiment stellte sich bei der Speziationsuntersuchung der Luft heraus, dass das  $^{200}\text{Hg}$  als elementares Hg in der Luft vorliegt. Keine Änderung ist jedoch beim Isotopenverhältnis für Methylquecksilber zu beobachten. Dies kann zum einen bedeuten, dass sich kein Methylquecksilber gebildet hat oder zum anderen,

dass die Bildungsrate sehr gering ist. Bei einer sehr kleinen Methylierungsrate ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass diese nicht zu erkennen ist.



**Abbildung 67: Verlauf der Isotopenverhältnisse nach 500 µg Hg<sup>2+</sup>-Spike (MK5)**

Abbildung 67 zeigt die erfolgte Änderung des Isotopenverhältnisses für MeHg im Boden. Das bedeutet, dass eine Methylierung des Hg<sup>2+</sup>-Spikes stattgefunden haben muss. Eine Methylierung war im vorherigen Experiment jedoch nicht zu beobachten. Das Isotopenverhältnis für Hg<sup>2+</sup> ist an der entsprechenden Stelle sehr hoch. Der Wert ist um das Sechsfache höher als im vorherigen Experiment. Demzufolge erfolgt eine Methylierung nur bei einem sehr hohen Überschuss an anorganischem Quecksilber. Dieser hohe Überschuss kann durch eine schlechte Verteilung des Spikes erklärt werden.

## **4 Diskussion**

### **4.1 Die Speziation der Quecksilberverbindungen**

In der vorliegenden Arbeit wurde Methylquecksilber zunächst derivatisiert, um die schwerflüchtigen Spezies in leichter flüchtige umzuwandeln. Mittels dem „purge and trap“-Verfahren fand eine Anreicherung auf Tenax als Adsorbiermaterial statt. Im Anschluss an die Thermodesorption erfolgte die Trennung der Quecksilberspezies auf einer gepackten Säule. Die Detektion erfolgte mittels ICP/MS.

Zunächst soll noch einmal kurz auf die Derivatisierung eingegangen werden. Bei der Ethylierung mit Natriumtetraethylborat werden die schwerflüchtigen Quecksilberspezies wie Methylquecksilber und anorganisches Quecksilber in leichter flüchtige Spezies überführt. Liegt in der Probe jedoch auch Ethylquecksilber [107] vor, ist eine Trennung zwischen  $\text{Hg}^{2+}$  und Ethyl-Hg bei der Ethylierung als Derivatisierungsschritt nicht möglich, da Ethylquecksilber ebenso wie anorganisches Quecksilber in Diethylquecksilber umgewandelt wird. Alternativ zur Ethylierung kann eine Propylierung mit Natriumtetrapropylborat erfolgen [108, 109]. Bei der Propylierung wird anorganisches Quecksilber zu Dipropylquecksilber umgewandelt und aus Ethylquecksilber wird Ethylpropylquecksilber, so dass diese beiden ebenfalls zu trennen sind.

Bei der Propylierung erweist sich jedoch die nachfolgende Anreicherung auf Tenax und die Trennung mit einer gepackten Säule als schwierig, da die propylierten Quecksilberverbindungen nicht ganz so flüchtig sind wie die ethylierten Spezies. Der längere organische Rest hat eine höhere Affinität zu den Adsorbiermaterialien, wie z.B. Tenax. Daraus folgt eine erschwerte Thermodesorption und eine Trennung mit einer gepackten Säule ist nicht mehr möglich. In der Literatur wird als alternativer Anreicherungsschritt die Kryofokussierung beschrieben. Hierbei werden die derivatisierten Quecksilberspezies in eine Kühlfalle geleitet, welche mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, und dort ausgefroren [110, 111, 112]. Die Kryofokussierung bietet in dieser Hinsicht den Vorteil, dass kein Adsorbiermaterial verwendet werden muss. Bei der Verwendung von Tenax-Fallen können jedoch mehrere Proben parallel

bearbeitet werden und dadurch eine größere Anzahl von Proben pro Tag gemessen werden.

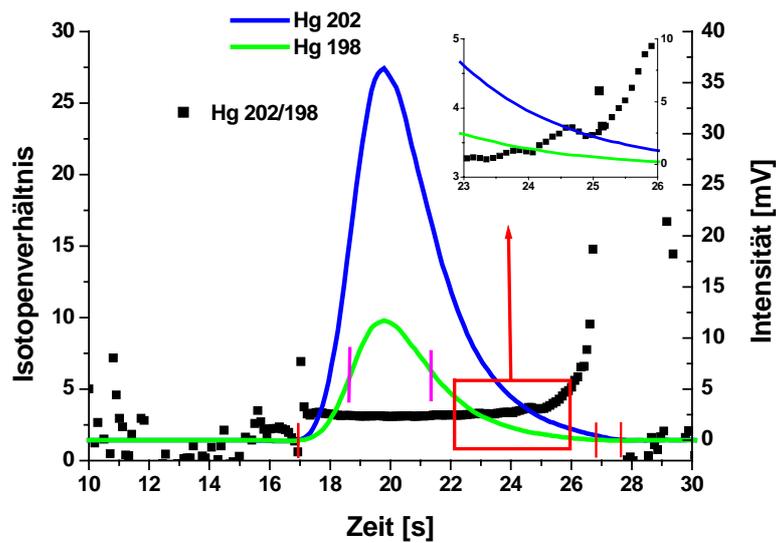
## **4.2 Die Bestimmung der Quecksilber-Isotopenverhältnisse**

Bei der Berechnung der Isotopenverhältnisse über die Peakflächen ergeben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen dem Quadrupol-Massenfilter und dem Time of Flight-Massenfilter.

Werden die Isotopenverhältnisse über die einzelnen Messpunkte berechnet, ergibt sich ein anderes Bild. Hier liegen die Vorteile auf Seiten des Time of Flight Massenfilters. Durch die quasi simultane Messung aller Massen ergeben sich für die Isotopenverhältnisse sehr viel geringere Standardabweichungen als für den Quadrupol-Massenfilter. Beim Quadrupol-Massenfilter ist eine deutliche Abhängigkeit von der Anzahl der gewählten Massenspuren bemerkbar. Würde in Zukunft eine Berechnung der Isotopenverhältnisse über die Messpunkte erfolgen, wäre es bei einem Quadrupol-Massenfilter sinnvoll, 2-3 Massenspuren zu wählen, da bei einer größeren Anzahl von Massenspuren die Standardabweichung zu groß wird.

Beim Time of Flight Massenfilter ist anzumerken, dass momentan die Empfindlichkeit für die Elementspurenanalytik von Umweltproben noch viel zu gering ist. Für Quecksilber ist die Nachweisgrenze zur Zeit ca. 100fach höher als für den Quadrupol-Massenfilter. Die ICP/TOFMS-Geräte werden immer noch ständig weiterentwickelt, so dass in Zukunft eine Verbesserung der Empfindlichkeit zu erwarten ist. In diesen Fall ist eine Bestimmung der Isotopenverhältnisse über die einzelnen Messpunkte sinnvoll.

Bei der Berechnung der Isotopenverhältnisse auf der Grundlage eines Peaks stellt sich, basierend auf den unterschiedlichen Intensitäten der einzelnen Isotope, die Frage, zu welchem optimalen Zeitpunkt die Messpunkte zur Berechnung der Isotopenverhältnisse herangezogen werden sollen.



**Abbildung 68: Grenzen zur Berechnung der Berechnung der Isotopenverhältnisse**

Zur Verdeutlichung, in welchen Grenzen die Messpunkte zur Berechnung der Isotopenverhältnisse herangezogen werden sollten, sind in Abbildung 68 die Peaks für die Isotope  $^{202}\text{Hg}$  und  $^{198}\text{Hg}$  und das dazugehörige Isotopenverhältnis dargestellt. Ebenfalls zu sehen sind die Peakgrenzen für die Isotope  $^{202}\text{Hg}$  und  $^{198}\text{Hg}$  und die Halbwertsbreite des Peaks von  $^{198}\text{Hg}$ . Für die Berechnung des Isotopenverhältnisses  $^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$  wurden die Messpunkte in den Grenzen des Peaks für  $^{202}\text{Hg}$  und  $^{198}\text{Hg}$  als auch die Messpunkte innerhalb der Halbwertsbreite (HWB) des  $^{198}\text{Hg}$ -Peaks herangezogen.

**Tabelle 22: Präzision und Richtigkeit des Isotopenverhältnisses  $^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$**

	Mittelwert	Standardabweichung %	Richtigkeit %
Peak $^{202}\text{Hg}$	-54,56	1114	-1855
Peak $^{198}\text{Hg}$	3,99	79,20	35,71
HWB $^{198}\text{Hg}$	3,12	0,80	6,12

Aus Tabelle 22 wird deutlich, dass die Berechnung des Isotopenverhältnisses aus den Messpunkten, die innerhalb der Halbwertsbreite des Peaks mit der geringeren Intensität liegen, eine gute Standardabweichung liefert. Das Isotopenverhältnis, welches aus den Messpunkten innerhalb der Grenzen des  $^{202}\text{Hg}$ -Peaks berechnet wurde, ist mit  $-54,56$  völlig unrealistisch. Bei der Betrachtung von Abbildung 68 wird

klar, warum dies so ist. Aufgrund der unterschiedlichen Intensität weisen beide Peaks auch ein unterschiedliches Tailing auf. Ebenfalls auf der unterschiedlichen Intensität basierend erreichen die Peaks zu unterschiedlicher Zeit die Basislinie. In diesem Bereich zwischen 23-28 s fängt das Isotopenverhältnis an zu driften.

Aus diesen unterschiedlichen Ansätzen zur Berechnung der Isotopenverhältnisse aus den einzelnen Messpunkten ist es sinnvoll, zur Berechnung nur die Messpunkte heranzuziehen, die innerhalb der Halbwertsbreite des Peaks mit der geringeren Intensität liegen.

### **4.3 Das Verhalten von Quecksilber in einem flussnahen Feuchtgebiet**

Aus den Messungen der Quecksilberkonzentrationen des Bodens und der Luft und der Bestimmung der Quecksilberflüsse zwischen Boden und Luft ließ sich kein direkter Zusammenhang erkennen.

Hierfür wäre es notwendig, andere Parameter, wie die mikrobielle Aktivität des Bodens, Niederschläge, Temperatur und Wind, ebenfalls zu bestimmen.

Dass die Temperatur in einem direkten Zusammenhang mit der Quecksilberkonzentration in der Luft steht, ist offensichtlich. Die Quecksilberkonzentrationen im Sommer und im Winter sind deshalb stark unterschiedlich. Im Dezember sind die Hg-Konzentrationen um den Faktor 5 geringer als im August.

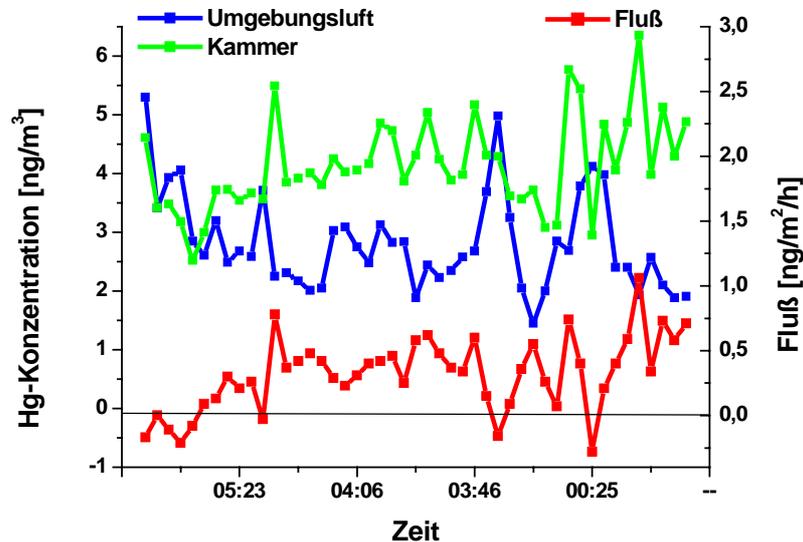
Erstaunlich ist, dass die Hg-Konzentrationen im Boden im Jahresverlauf wesentlich stärker variieren, während in den Pflanzen die Quecksilberkonzentrationen nahezu konstant sind. Eine Änderung der Konzentration in den Pflanzen ist eigentlich eher zu erwarten, da diese einem ständigen Wachstum und einer ständigen Nährstoffaufnahme unterliegen.

Diese Ergebnisse zeigen die jahreszeitlich Anhängigkeit des natürlichen Quecksilberkreislaufes.

In Abbildung 69 ist der Hg-Fluss und die Hg-Konzentrationen der Luft und die der Kammer in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Sind die Konzentrationen in der Luft und in der Kammer in der gleichen Größenordnung, ist die Emission bzw. Deposition gering. Ist die Quecksilberkonzentration in der Kammer größer als in der Umgebungsluft, liegt Quecksilberemission vor. Ist dagegen die Konzentration der Umgebungsluft höher als die der Kammer, erfolgt eine Deposition des Quecksilbers. Je größer die Differenz, desto höher ist der Hg-Fluss zwischen der Phasengrenze Boden-Atmosphäre. Daraus folgt, dass eine hohe Hg-Konzentration in der Atmosphäre nicht einen hohen Hg-Fluss zur Folge hat.

Wenn der Hg-Fluss nicht direkt abhängig von der Hg-Konzentration der Umgebungsluft und der Kammer ist, sondern nur von der Differenz dieser beiden Konzentrationen, folgt daraus, dass über kontaminierten und unbelasteten Flächen

im Prinzip die gleichen Hg-Flüsse gemessen werden können. Dies ist erstaunlich, da die Quecksilber-Konzentration von kontaminierten Flächen um ein Vielfaches höher ist als bei unkontaminierten.



**Abbildung 69: Vergleich des Hg-Flusses mit den Hg-Konzentrationen in der Kammer und in der Luft**

Hieraus wird wiederum deutlich, dass der Hg-Fluss von vielen anderen Faktoren als von der Kontamination abhängt. Wichtige Faktoren sind in diesem Zusammenhang sicherlich die Temperatur und die Lichteinstrahlung, aber vor allem der Luftaustausch über der untersuchten Fläche. Sind die Bedingungen für eine hohe Quecksilber-Emission und einen guten Luftaustausch über der untersuchten Fläche gegeben, ist sicherlich ein höherer Hg-Fluss über kontaminierten Flächen aufgrund der hohen Hg-Konzentration zu erwarten.

Der Luftaustausch über dem Boden als zentraler Faktor für den Quecksilber-Fluss wirft die Frage auf, welche Methode am besten geeignet ist, den Hg-Fluss zwischen zwei Phasen zu bestimmen. Bei der Verwendung von Flusskammern wird die natürliche Advektion über dem Boden im Gegensatz zum Einsatz von mikrometeorologischen Methoden nicht erfasst. Bei den Flusskammern wird der Luftaustausch über die Spülrate bestimmt, d.h., dass der Luftaustausch durch die Leistung der Pumpen begrenzt wird. In Modellversuchen wäre zu überprüfen, inwieweit die Spülrate den Quecksilberfluss beeinflusst.

#### **4.4 Ansprüche an einen Mikrokosmos**

Die Durchführung von Mikrokosmosexperimenten unter umweltrelevanten Bedingungen ist sehr wichtig. Hierzu ist es notwendig, bestimmte Parameter wie Licht, Luftaustausch und Wärme zu simulieren. Durch eine gute Simulation kann die Lebensdauer der Mikrokosmen erheblich verlängert werden. Eine lange Lebensdauer ist Voraussetzung für die Beobachtung auch langsamer Umwandlungsprozesse.

Ebenso wichtig ist es, relevante Faktoren wie Feuchtigkeit, Temperatur und mikrobiologische Aktivität in gewissen Abständen zu bestimmen. Durch die kontinuierliche Beobachtung der relevanten Faktoren steigt die Chance, die Ursachen für die Transformationsprozesse zu klären.

Vor allem ist es von Bedeutung, dass alle Quecksilberspezies in jeder Matrix einwandfrei bestimmt werden können.

##### **4.4.1 Reproduzierbarkeit**

Um Aussagen zu festigen, die aus den Mikrokosmosexperimenten abgeleitet werden, sollten die Mikrokosmen reproduzierbar sein. Dadurch, dass die Entnahme des Bodens aus einer natürlichen Umgebung erfolgt, stellt der Zeitpunkt der Entnahme jeweils eine Momentaufnahme dar. Bei der Entnahme zu einem anderen Zeitpunkt an der gleichen Stelle können unter Umständen komplett andere Verhältnisse widerspiegelt werden. Für eine gute Reproduzierbarkeit wäre es sicherlich sinnvoll, den Boden für mehre Mikrokosmen gleichzeitig zu entnehmen und die Experimente parallel durchzuführen.

Eine andere Möglichkeit ist es, den Boden nicht aus einem natürlichen Umfeld zu nehmen, sondern aus den einzelnen Bestandteilen zusammzusetzen. Dies wirft allerdings wieder die Frage auf, wie sehr dies umweltrelevanten Bedingungen entspricht, denn schließlich sollen die Ergebnisse auf den natürlichen Kreislauf des Quecksilbers angewendet werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde jeweils der Mikrokosmos mit dem hohen Methylquecksilber-Spike und dem anorganischen Quecksilberspike wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu testen.

Im Folgenden wird zunächst die Reproduzierbarkeit für die Mikrokosmenexperimente diskutiert, die mit 100 µg isotopenangereichertem Methylquecksilber dotiert worden sind. Als Isotop wurde  $^{199}\text{Hg}$  zugeben. Das beobachtete Isotopenverhältnis war  $^{202}\text{Hg}/^{199}\text{Hg}$ . Das Isotopenverhältnis wird bei einem Überschuss von  $^{199}\text{Hg}$  kleiner eins, da die natürliche Häufigkeit für  $^{202}\text{Hg}$  höher ist als für  $^{199}\text{Hg}$ .

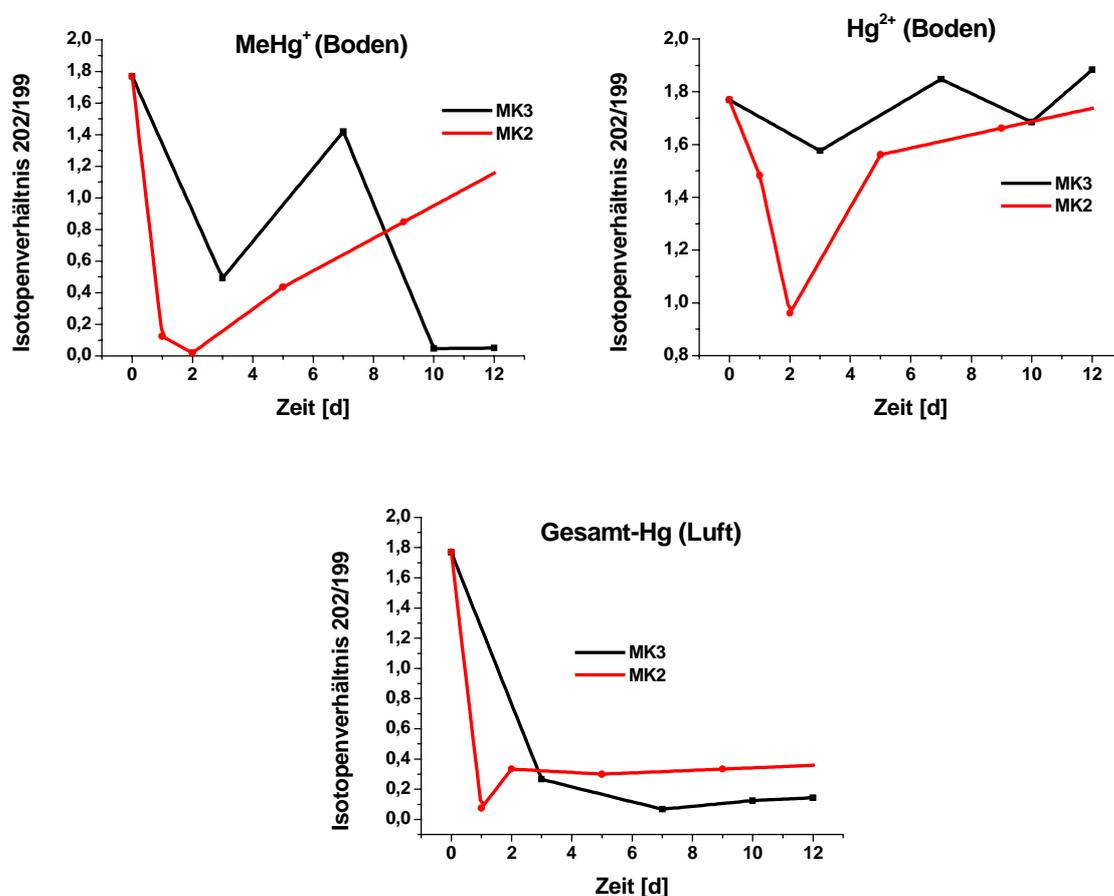


Abbildung 70: Reproduzierbarkeit für die Dotierung  $\text{Me}^{199}\text{Hg}$

In Abbildung 70 ist der Verlauf der Isotopenverhältnisse für Methylquecksilber,  $\text{Hg}^{2+}$  und Gesamt-Hg jeweils getrennt über die Zeit aufgetragen. Die rote und schwarze Linie entsprechen jeweils dem Ergebnis eines Mikrokosmos. Aus dieser Art der Darstellung wird besser deutlich, ob sich das Verhalten der einzelnen Spezies in den zwei verschiedenen Experimenten ähnelt. Der Boden wurde zu unterschiedlichen

Zeitpunkten, jedoch zur gleichen Jahreszeit, entnommen. In beiden Experimenten fällt, wie zu erwarten, das Isotopenverhältnis von  $^{202}\text{Hg}/^{199}\text{Hg}$  für  $\text{MeHg}^+$  stark ab. Danach steigt in beiden Experimenten das Isotopenverhältnis zunächst wieder an. Dies steht auch im Einklang mit dem Ergebnis aus dem ersten Mikrokosmosexperiment, bei dem nach der Abnahme des Isotopenverhältnisses für  $\text{MeHg}$  dies wieder anstieg (Abbildung 61). Bei einem der Experimente fällt danach das Isotopenverhältnis jedoch wieder stark ab. Aufgrund der Inhomogenitäten des Bodens an sich und der fehlenden homogenen Verteilung des Spikes können jedoch keine klaren Aussagen über die Ursachen getroffen werden. Der zwischenzeitliche Anstieg des Isotopenverhältnisses kann auf eine Demethylierung des Spikes oder auf die inhomogene Verteilung des Spikes im Boden zurückgeführt werden. Die Beobachtungen der Verläufe der Isotopenverhältnisse der anderen Spezies bzw. des Gesamt-Hg-Gehaltes in der Luft (siehe Kap. 3.5.3.1) führen jedoch zu der Aussage, dass der Methylquecksilberspike in elementares Quecksilber umgewandelt wird.

Der Verlauf des Isotopenverhältnisses für  $\text{Hg}^{2+}$  im Boden zeigt, dass das Isotopenverhältnis  $^{202}\text{Hg}/^{199}\text{Hg}$  für  $\text{Hg}^{2+}$  in den ersten Tagen abnimmt. Diese Abnahme ist auf die Demethylierung des  $\text{MeHg}$ -Spikes und einer Bildung von  $^{199}\text{Hg}^{2+}$  zurückzuführen. Im weiteren Verlauf steigt das Isotopenverhältnis wieder an, das gebildete  $\text{Hg}^{2+}$  unterliegt einer weiteren Speziesumwandlung. Zum einen könnte wieder eine Methylierung zu Methylquecksilber erfolgen, die aber schwierig zu beobachten ist, da die Methylierung für das gleiche Isotop erfolgt. Für die Methylierung des gebildeten  $\text{Hg}^{2+}$  spricht der zweite Abfall des Isotopenverhältnisses für  $\text{MeHg}^+$ . Auf der anderen Seite kann auch eine weitere Reduktion zu elementarem Quecksilber stattfinden. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung der Veränderung des Isotopenverhältnisses für Gesamt-Hg in der Luft. In beiden Experimenten sind ähnliche Verläufe für das Isotopenverhältnis zu erkennen.

Das Isotopenverhältnis für Gesamt-Quecksilber fällt in beiden Experimenten sehr stark ab und bleibt dann konstant und zeigt somit eine gute Reproduzierbarkeit. Daraus lässt sich folgern, dass der Methylquecksilberspike zunächst zu  $\text{Hg}^{2+}$  umgewandelt wird, welches dann zu  $\text{Hg}^0$  reduziert wird. Dieses gebildete elementare Quecksilber unterliegt einem Phasentransfer vom Boden in die Luft.

Aus beiden Mikrokosmosexperimenten werden die gleichen Umwandlungsprozesse für die Quecksilberspezies beobachtet, dass heißt, dass in diesem Fall eine Reproduzierbarkeit gegeben ist.

Nach der Beobachtung des Verhaltens des Methylquecksilberspikes wurden weitere Mikrokosmenexperimente durchgeführt, die mit  $500 \mu\text{g } ^{202}\text{Hg}$  dotiert wurden. Für die Beobachtung der Transformationsprozesse wurde das Verhältnis  $^{202}\text{Hg}/^{200}\text{Hg}$  gebildet, welches deutlich größer als eins war, da die natürliche Häufigkeit des Isotops  $^{202}\text{Hg}$  größer ist als die des Isotops  $^{200}\text{Hg}$ .

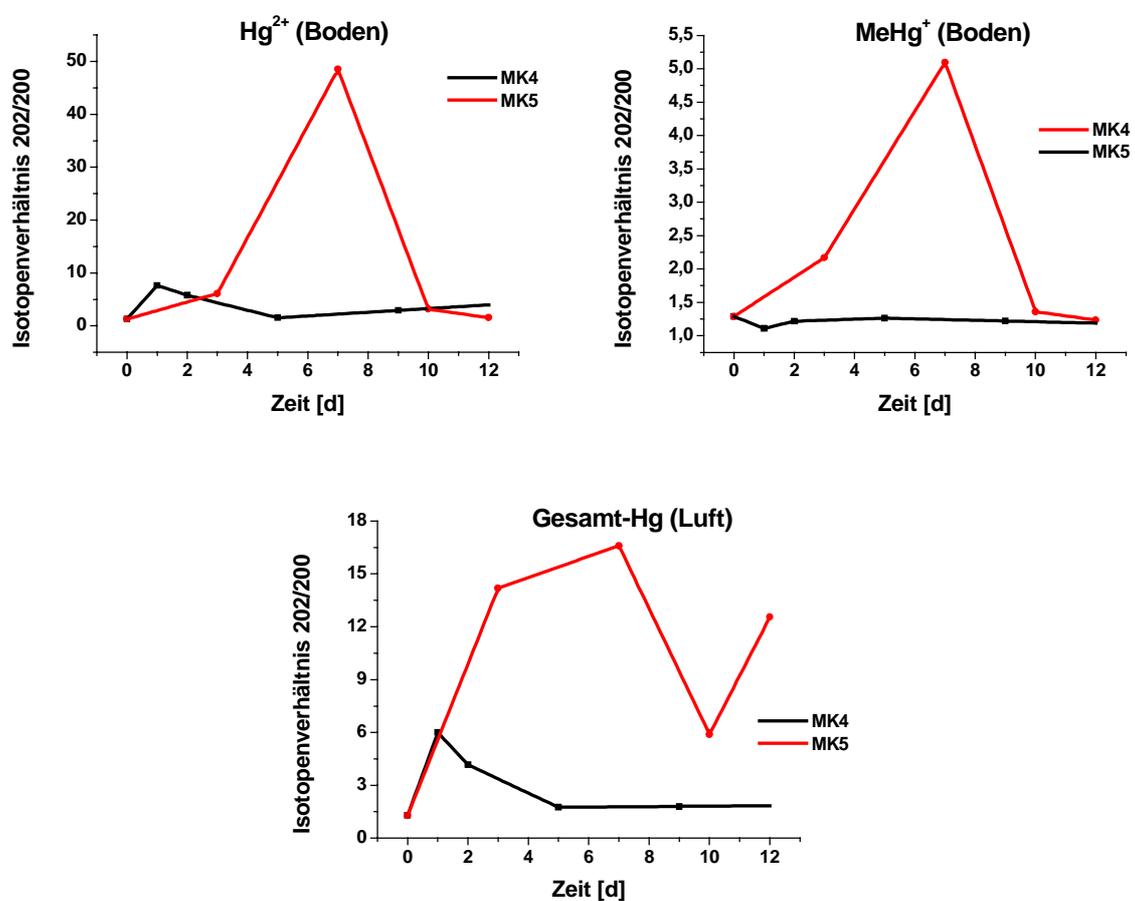


Abbildung 71: Reproduzierbarkeit für die Dotierung von  $^{202}\text{Hg}^{2+}$

In Abbildung 71 ist der Verlauf des Isotopenverhältnisses für  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{MeHg}^{+}$  und Gesamt-Hg für die Dotierung von  $^{202}\text{Hg}^{2+}$  über die Zeit aufgetragen. Jede Linie entspricht einem Mikrokosmosexperiment. Der Boden wurde zu unterschiedlichen Zeitpunkten, jedoch zur gleichen Jahreszeit entnommen. Für beide Experimente sind völlig verschiedene Verläufe des Isotopenverhältnisses beobachtet worden. Für das

eine Experiment (schwarze Linie) nimmt das Isotopenverhältnis direkt nach der Zugabe zu und fällt dann wieder ab. Folglich wurde das zugegebene  $\text{Hg}^{2+}$  in eine andere Spezies umgewandelt. Beim anderen Mikrokosmos (rote Linie) ergibt sich ein anderes Bild. Hier erreicht das Isotopenverhältnis erst nach 6 Tagen ein Maximum und fällt dann wieder sehr stark ab. Dies ist auf die inhomogene Verteilung des Spikes im Boden zurückzuführen. Aus den Beobachtungen für das Verhältnis der anderen Quecksilberspezies ist klar, dass  $\text{Hg}^{2+}$  zu  $\text{Hg}^0$  umgewandelt wird.

Beim Verlauf des Isotopenverhältnisses für Methylquecksilber sind ebenfalls völlig verschiedene Ergebnisse beobachtet worden. Beim ersten Experiment (schwarze Linie) ist keine signifikante Änderung des Isotopenverhältnisses zu erkennen. Die Schlussfolgerung daraus wäre, dass eine Methylierung des  $\text{Hg}^{2+}$ -Spikes nicht stattfindet. Betrachtet man dagegen den Verlauf des Isotopenverhältnisses für  $\text{MeHg}^+$  im zweiten Experiment (rote Linie), kommt man zu einem ganz anderen Schluss. Hier ist eine deutliche Änderung des Isotopenverhältnisses zu beobachten. Das heißt, dass sich Methylquecksilber aus dem zugegebenen anorganischen Quecksilber bildet.

Bei der Betrachtung des Isotopenverhältnisses für Gesamt-Hg in der Luft wird wie schon bei den zwei anderen Graphen, die geringe Reproduzierbarkeit für den  $\text{Hg}^{2+}$ -Spike deutlich. Beim ersten Experiment (schwarze Linie) ist das Maximum am ersten Tag erreicht, fällt dann ab und pendelt sich bei einem bestimmten Verhältnis ein. Für den anderen Mikrokosmos wird das Maximum erst am siebten Tag erreicht. Das Isotopenverhältnis fällt kurzzeitig, um dann aber wieder anzusteigen.

Eine Reproduzierbarkeit ist zwischen diesen zwei Mikrokosmosexperimenten nicht gegeben. Aus beiden Experimenten kommt man zu völlig unterschiedlichen Ergebnissen. Durch die Ergebnisse aus dem zweiten Mikrokosmos kann die These aufgestellt werden, dass eine Methylierung zu Methylquecksilber stattfindet, während dies in dem ersten Mikrokosmos nicht zu sehen ist. Beim zweiten Mikrokosmos steigt das Isotopenverhältnis deutlich an, obwohl die gleiche Menge  $^{202}\text{Hg}^{2+}$  zugegeben wurde.

#### 4.4.2 Bestimmung der Umwandlungsraten

Um auch geringe Umwandlungsraten beobachten zu können, ist es zum einen wichtig, die Isotopenverhältnisse möglichst genau bestimmen zu können. Auf der anderen Seite ist es aber ebenso notwendig, eine möglichst homogene Verteilung des Quecksilberspikes im Boden zu erreichen. Eine inhomogene Verteilung führt immer wieder zu Unsicherheiten, ob eine Verschiebung der Isotopenverhältnisse in die Richtung des natürlichen Isotopenverhältnisses auf die inhomogene Verteilung des Spikes oder auf eine Speziestransformation zurückzuführen ist.

Die Beobachtung der Transformationsprozesse ist in Abhängigkeit von der Konzentration der einzelnen Spezies zu sehen. Liegt eine Spezies in sehr hoher Konzentration im Verhältnis zu den anderen Spezies vor, sind auch geringe Umwandlungsraten zu beobachten, da das Isotopenverhältnis bei geringen Konzentrationen wesentlich eher beeinflusst wird als bei hohen Konzentrationen. Dies gilt für anorganisches Quecksilber im Boden. Hier mussten nur geringe Mengen (Faktor 2) im Vergleich zur natürlichen Konzentration zugegeben werden, um eine Transformation zu beobachten.

Unterliegt dagegen die Spezies mit einer niedrigen Konzentration einer Transformation, kann der Fall eintreten, dass das Isotopenverhältnis der anderen Spezies mit größeren Konzentrationen nicht signifikant beeinflusst wird. Hieraus folgt, dass eine Umwandlung eventuell gar nicht beobachtet wird. Bei der Dotierung von Methylquecksilber in ähnlicher Menge wie die natürliche Konzentration konnte keine Umwandlung beobachtet werden. Die Konzentration von Methylquecksilber beträgt nur etwa 1-10 % des anorganischen Quecksilbers, so dass die zugegebene Menge das Isotopenverhältnis von  $\text{Hg}^{2+}$  nicht beeinflusst. Erst bei der Zugabe eines 50fachen Überschusses konnte eine Umwandlung qualifiziert gemessen werden.

Liegen alle Spezies in hohen Konzentrationen vor, können nur vergleichsweise hohe Transformationsraten bestimmt werden.

Für die Bestimmung der Umwandlungsraten ist die Höhe der Zugabe des Spikes in Abhängigkeit der Konzentration der gewählten Spezies und auch die Konzentration der Spezies, in die Transformation beobachtet werden soll wichtig.

### 4.4.3 Massenbilanzierung

Für eine korrekte Massenbilanz muss eine Probennahme ermöglicht werden, bei der die Mikrokosmen nicht geöffnet werden müssen. Andernfalls kann es zu unbeobachteten Entweichungen des Quecksilbers aus dem Mikrokosmos führen. Für eine Massenbilanz ist es ebenfalls notwendig, alle Quecksilberspezies quantitativ zu bestimmen. Dies ist zum Beispiel bei der Derivatisierung von anorganischem Quecksilber mit Natriumtetraethylborat nicht der Fall, da diese nicht reproduzierbar ist.

In den hier durchgeführten Mikrokosmosexperimenten konnte eindeutig die Umwandlung des Methylquecksilbers zu elementarem Quecksilber beobachtet werden. Es scheint, dass die Umwandlung zu elementarem Quecksilber über die Bildung von anorganischem Quecksilber abläuft. Das bedeutet, Methylquecksilber wird zunächst demethyliert und im Anschluss daran erfolgt eine Reduktion zu elementarem Quecksilber. Dieses gebildete elementare Quecksilber wird nicht im Boden fixiert, sondern unterliegt einem Phasentransfer in die Atmosphäre. In der Atmosphäre konnte das zugebene Quecksilberisotop nur in sehr geringen Mengen als  $\text{MeHg}^+$  nachgewiesen werden.

Die Frage bleibt, in welchem Maße Methylquecksilber nachgebildet wird. Durch die Zugabe von anorganischem Quecksilber konnte eine Methylierung nicht eindeutig nachgewiesen werden. Hierdurch konnte auch nicht geklärt werden, durch welche Prozesse Methylquecksilber gebildet wird. Zum einen können biologische Prozesse, bei denen Bakterien eine Rolle spielen, zum anderen können abiotische Prozesse für die Methylierung verantwortlich sein. Es konnte ebenfalls nicht die Geschwindigkeit einer solchen Methylierung geklärt werden. Eventuell können diese Prozesse aufgrund der relativ geringen Lebensdauer der Mikrokosmen nur schwer beobachtet werden.

#### **4.5 Vergleich Mikrokosmos – freie Natur**

Die Anwendbarkeit der Ergebnisse der Mikrokosmenexperimente ist schwierig zu beurteilen. In der Natur können nur Konzentrationen oder der Hg-Fluss zwischen zwei Kompartimenten gemessen, aber eine Umwandlung der Quecksilberspezies kann nicht beobachtet werden. In den Mikrokosmosexperimenten dagegen war es möglich, Transformationsprozesse zu beobachten. Durch die Zugabe der angereicherten Isotopenverbindungen erfolgt eine Änderung der Konzentrationen. Steht die Menge der Dotierung im Bezug zu den natürlichen Konzentrationen, kann davon ausgegangen werden, dass die Bedingungen im Mikrokosmos den natürlichen entsprechen. Bei der Zugabe von Methylquecksilber in umweltrelevanten Konzentrationen konnte zwar eine Abnahme des Spikes beobachtet werden, aber es konnte nicht gezeigt werden, in welche Spezies eine Umwandlung stattfand. Erst bei einer wesentlich höheren Dotierung konnte die Transformation zu elementarem Quecksilber festgestellt werden. Durch die sehr hohe Zugabe, ca. 40fach höher als die natürliche Konzentration, ist davon auszugehen, dass das natürliche Gleichgewicht beeinflusst wird. Hierdurch wird wiederum die Anwendbarkeit der Ergebnisse auf die freie Natur in Frage gestellt.

Einige der Ergebnisse der Mikrokosmosexperimente spiegeln sich in den Freilandversuchen wider. In den Mikrokosmosexperimenten konnten methylierte Hg-Spezies in der Luft nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden. Obwohl Methylquecksilber als angereicherte Isotopenverbindung in vergleichsweise sehr großen Mengen zugegeben worden ist, konnte Methylquecksilber nicht in der Luft quantifiziert werden. Das zugebene Hg-Isotop wurde in der Luft als Hg<sup>0</sup> nachgewiesen. Im gleichen Zeitraum konnten in der Rheinaue keine organischen Quecksilberspezies nachgewiesen werden.

Durch die Zugabe der Quecksilberverbindungen sind die Emissionen in den Mikrokosmen deutlich erhöht.

Die Beobachtung der Transformationen der Quecksilberspezies, die in geringen Konzentrationen vorliegen, ist nur möglich, wenn diese in erhöhten Konzentrationen den Mikrokosmen zugeben werden. Hieraus folgt allerdings nur eine bedingte Anwendbarkeit dieser Ergebnisse auf den biogeochemischen Kreislauf des

Quecksilbers. Bei Quecksilberspezies, die unter natürlichen Bedingungen eine hohe Konzentration im Vergleich zu den anderen haben, sind die Ergebnisse aus den Mikrokosmosexperimenten auf den Kreislauf des Quecksilbers anzuwenden.

## 5 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass Mikrokosmosexperimente geeignet sind, speziesspezifische Transformationsprozesse des Quecksilbers zu beobachten. In diesen Mikrokosmosexperimenten wurden allerdings keine weiteren Faktoren wie Temperatur, Wind, Niederschläge oder die mikrobielle Aktivität des Bodens bestimmt. Bei zukünftigen Experimenten ist es notwendig, diese Faktoren jedoch zu berücksichtigen, um auch die Ursachen für die speziesspezifischen Transformationsprozesse zu erklären.

Ebenso wichtig ist es parallel zu den Mikrokosmosexperimenten Feldversuche durchzuführen, bei denen die gleichen Faktoren überwacht werden. Durch den Vergleich der Ergebnisse aus diesen Versuchen mit den Beobachtungen aus den Mikrokosmosexperimenten kann die Anwendbarkeit der Ergebnisse aus den Mikrokosmosexperimenten auf den biogeochemischen Kreislauf des Quecksilbers besser beurteilt werden.

Ein interessanter Aspekt wäre, den Mikrokosmos so groß zu dimensionieren, dass Flusskammerexperimente innerhalb des Mikrokosmos durchgeführt werden können. Dies erlaubt, die Emissionen und auch mögliche Depositionen des atmosphärischen Quecksilbers zu verfolgen.

Weitere Varianten der Mikrokosmosexperimente sind die Dotierung der Atmosphäre mit isopenangereicherten Verbindungen oder der Aufbau von Mikrokosmen, die ein Wasser/Luft-System simulieren.

Für ein vollständiges Verständnis des biogeochemischen Kreislaufs des Quecksilbers sind weitere Mikrokosmosexperimente notwendig.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] M.R. Greenwood, R. von Burg, Quecksilber In: E. Merian (Hrsg.), Metalle in der Umwelt, VCH-Verlag, Weinheim (1984), 511-537
- [2] A.B. Holden, Present Levels of Mercury in Man and His Environment. In: Mercury Contamination in Man and His Environment, Vienna (1972)
- [3] Anonym, Umwelt- und Gesundheitskriterien für Quecksilber, Umweltbundesamt, Berichte 5/80, Erich Schmidt-Verlag, Berlin (1980)
- [4] Anonym, Evaluation of Mercury, Lead, Cadmium and the Food Additives Amaranth, Diethylpyrocarbamate and Octyl Gallate, Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives WHO Food Additive Series, (1972), 4
- [5] H. Masazumi, Minamata Disease: Methylmercury Poisoning in Japan Causes by Environmental Pollution, *Critical Reviews in Toxicology*, **25** (1995), 1-24
- [6] M. Fujuki, Pollution of Minamata Bay by Hg and Minamata Disease, *Contaminants and Sediments*, **2** (1980), 493-500
- [7] R. Ebinghaus, R.-D. Wilken und P. Gisder, Untersuchungen zur Entstehung von Monomethylquecksilber(II) in der Elbe, *Vom Wasser*, **82** (1994), 19-35
- [8] Anonym, Umweltbelastung/Metalle, Chemie-Vorlesung Uni-Kiel 1999
- [9] N. N. Greenwood und A. Earnshaw, Chemistry of the elements, Pergamon Press, Oxford (1984), 1395-1406
- [10] O. Lindquist, A. Jernelöv, K. Johansson und H. Rohde, Mercury in the Swedish Environment, National Swedish Environment Protection Board Report (1984)
- [11] E. Riedel, Anorganische Chemie, 2. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1990), 662-672

- [12] W. Forth, D. Henschler, W. Rummel, K. Storke, Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie, 7. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1999), 843-846
- [13] Ch. Elschenbroich und A. Salzer, Organometallchemie, 3. Auflage, Teubner-Verlag (1993), 71-73
- [14] J.M. Wood, F.S. Kennedy und C.G. Rosen, Synthesis of Methyl Mercury Compounds by Extracts of a Methagonic Bacterium, *Nature*, **220** (1968), 173-174
- [15] R. Ebinghaus, R.M. Tripathi, D. Wallschläger und S.E. Lindberg, Natural and Anthropogenic Mercury Sources and their Impact on the Air-Surface Exchange of Mercury on Regional and Global Scales, GKSS 98/E/51
- [16] G. Schwedt, Elementspeziesanalytik, *Chemie in unserer Zeit*, **31** (1997), 183-189
- [17] F. Korte, Lehrbuch der ökologischen Chemie, 2. Auflage, Thieme Verlag (1987)
- [18] Römp Chemielexikon – Version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1995)
- [19] M. Bernard, F.E. Brinkmann und K.J. Irgolic, Why „Speciation“? In: . Bernard, F.E. Brinkmann und P. Saddler (Hrsg.) The importance of Chemical Speciation in Environmental Processes, Dahlem Konferenzen, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York (1986), 7-14
- [20] D.B. Aeschliman and G.A. Norton, Collection and Thermal Evolution Behaviors of Different Mercury Species Captured with Gold, *Environmental Science & Technology*, **33** (1999), 2278-2283
- [21] W.F. Fitzgerald, Is Mercury Increasing in the Atmosphere?- The Need for an Atmospheric Network (AMNET), *Water, Air and Soil Pollution*, **80** (1995), 245-254
- [22] P.W.I.M. Boumans, *Zeitung für analytische Chemie*, **279** (1976), 1
- [23] M. Levlin, E. Ikävalko and T. Laitinen, Adsorption of Mercury on Gold and Silver Surfaces, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **365** (1999), 577-586
-

- [24] J.P. Snell, W. Frech and Y. Thomassen, Performance Improvements in the Determination of Mercury Species in Natural Gas condensate Using On-Line Amalgamation Trap or Solid Phase Microextraction with Capillary Gas Chromatography-Microwave-Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry, *Analyst*, **121** (1996), 1055-1060
- [25] M. Otto, Analytische Chemie, VCH-Verlag, Weinheim (1995), 413-452
- [26] G. Schomburg, Gaschromatographie, 2. Auflage VCH-Verlag, Weinheim (1987)
- [27] P. Schramel, Anwendung der ICP/MS für die Spurenelementbestimmung, Analytiker-Taschenbuch Bd. 15, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (1997), 89-120
- [28] Elan 5000 Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometer, Referenzhandbuch, Ausgabe 2.0, Perkin Elmer, Überlingen (1994), 3.11
- [29] R. Weck, ICP-TOF-MS: zukunftsweisend und bedeutungsvoll für die Praxis, *Labor Praxis*, (1999), 26-28
- [30] X. Tian, H. Emteborg and F. Adams, Analytical Performance of Axial Inductively Coupled Plasma Time of Flight Mass Spectrometry (ICP-TOFMS), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **14** (1999), 1807-1814
- [31] M. Guilhaus, Essential Elements of Time of Flight Mass Spectrometry in Combination with the Inductively Coupled Plasma Ion Source, *Spectrochimica Acta Part B*, **55** (2000), 1511-1525
- [32] I. Feldmann, N. Jakubowski und D. Stuewer, Application of a Hexapole Collision and Reaction Cell in ICP/MS; Part I: Instrumental Aspects and Operational Optimization, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **365** (1999), 415-421
- [33] I. Feldmann, N. Jakubowski und D. Stuewer, Application of a Hexapole Collision and Reaction Cell in ICP/MS; Part II: Analytical Figures of Merit and First Applications, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **365** (1999), 422-428

- [34] S.D. Tanner, Characterization of Ionisation and Matrix Suppression in Inductively Coupled "Cold" Plasma Mass Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **10** (1995), 905-921
- [35] K. Sakata, K. Kawata, Reduction of Fundamental Polyatomic Ions in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Spectrochimica Acta B*, **49** (1994), 1027-1038
- [36] O.F. Schedlbauer and K.G. Heumann, Development of an Isotope Dilution Mass Spectrometric Method for Dimethylthallium Speciation and First Evidence of Its Existence in the Ocean, *Analytical Chemistry*, **71** (1999), 5459-5464
- [37] J. Yoshinaga and M. Morita, Determination of Mercury in Biological and Environmental Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with the Isotope Dilution Technique, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12** (1997), 417-420
- [38] G. Rädlinger, Charakterisierung von Halogen/Huminstoff-Spezies mit HPLC/ICP/MS sowie Iodspurenanalytik mit massenspektrometrischer Isotopenverdünnungsanalyse, Dissertation Mainz (1998), 32-35
- [39] H. Hintelmann and R.D. Evans, Application of Stable Isotopes in Environmental Tracer Studies-Measurement of Monomethylmercury ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) by Isotope Dilution ICP-MS and Detection of Species Transformation, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **358** (1997), 378-385
- [40] B. Welz, Atomabsorptionsspektrometrie, VCH-Verlag, Weinheim (1983), 1-58
- [41] P.W. Atkins, Physikalische Chemie, VCH-Verlag, Weinheim (1987), 477
- [42] B. Welz, M. Sperling, Atomabsorptionsspektrometrie, 4. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim (1997), 501-517
- [43] H. Morita, H. Tanaka and S. Shimomura, Atomic Fluorescence Spectrometry of Mercury: Principles and Developements, *Spectrochimica Acta*, **50B** (1995), 69-84

- [44] S.E. Lindberg, K.-H. Kim, T.P. Meyers and G. Owens, Micrometeorological Gradient Approach for Quantifying Air/Surface Exchange of Mercury Vapor: Test over Contaminated Soils, *Environmental Science & Technology*, **29** (1995), 126-135
- [45] M. Sexauer Gustin, P. Rasmussen, G. Edwards, W. Schroeder and J. Kemp, Application of a Laboratory Gas Exchange Chamber for Assessment of In Situ Mercury Emissions, *Journal of Geophysical Research*, **104** (1999), 21, 873-821,878
- [46] Z.F. Xiao, J. Munthe, W.H. Schroeder and O. Lindqvist, Vertical Fluxes of Volatile Mercury over Forest Soil and Lake Surfaces in Sweden, *Tellus*, **43B** (1991), 267-279
- [47] A. Carpi and S. Lindberg, Sunlight-Mediated Emission of Elemental Mercury from Soil Amended with Municipal Sewage Sludge, *Environmental Science & Technology*, **31** (1997), 2085-2091
- [48] L. Poissant and A. Casimir, Water-Air And Soil-Air Exchange Rate of Total Gaseous Mercury Measured at Background Sites, *Atmospheric Environment*, **32** (1998), 883-893
- [49] Handbuch der Sanierung von Quecksilber kontaminierten Altlasten, BMBF (1999)
- [50] F. Francesco, R. Ferrara and B. Mazzolai, Two Ways of Using a Chamber for Mercury Flux Measurement- A simple Mathematical Approach, *The Science of the Total Environment*, **213** (1998), 33-41
- [51] S.E. Lindberg, K.-H. Kim and J. Munthe, The Precise Measurement of Concentration Gradients of Mercury in Air over Soils: A Review of Past and Recent Measurements, *Water, Air and Soil Pollution*, **80** (1995), 383-392

- [52] M. Sexauer Gustin, S. Lindberg, F. Marsik, A. Casimir, R. Ebinghaus and G. Edwards, Nevada STORMS Project: Measurement of Mercury Emissions from Naturally Enriched Surfaces, *Journal of Geophysical Research*, **104** (1999), 21, 831-821
- [53] M. Sexauer Gustin and S.E. Lindberg, Assessing the Contribution of Natural Sources to the Global Mercury Cycle: The Importance of Intercomparing Dynamic Flux Measurements, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **366** (2000), 417-422
- [54] K. Emde, A. Szöcs, Geomorphologisches-Bodenkundliches Laborpraktikum, 5. verb. Auflage, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1997), 26-28
- [55] E.P. Odum, Ökologie, 3. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart New York (1999), 17-23
- [56] W. Dunger und H.J. Fiedler (Hrsg.), Methoden der Bodenbiologie, 2. Auflage, Gustav Fischer Jena Stuttgart Lübeck Ulm (1997), 382-385
- [57] F. Peres, M. Coste, F. Ribeyre, M. Ricard and A. Boudou, Effects of Methylmercury and Inorganic Mercury on Periphytic Diatom Communities in Freshwater Indoor Microcosms, *Journal of Applied Phycology*, **9** (1997), 215-227
- [58] M. Odin, F. Ribeyre and A. Boudou, Cadmium and Methylmercury Bioaccumulation by Nymphs of the Burrowing Mayfly *Hexagenia Rigida* from the Water Column and Sediment, *Environmental Science and Pollution Research*, **2** (1995), 145-152
- [59] D.R. Wright and R.D. Hamilton, Release of Methylmercury from Sediments: Effects of Mercury Concentration, Low Temperature and Nutrient Addition, *Canadian Journal Fish Aquatic Science*, **39** (1982), 1459-1466
- [60] E. Saouter, M. Gillman, R. Turner and T. Barkway, Development and Field Validation of a Microcosm to Simulate the Mercury Cycle in a Contaminated Pond, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **14** (1995), 69-77

- [61] E. Saouter, M. Gillman and T. Barkay, An Evaluation of Mer-Specified Reduction of Ionic Mercury as Remedial Tool of a Mercury-Contaminated Freshwater Pond, *Journal of Industrial Microbiology*, **14** (1995), 343-348
- [62] O. Regnell, A. Tunlid, G. Ewald and O. Sangfors, Methylmercury Production in Freshwater Microcosms Affected by Dissolved Oxygen Levels: Role of Cobalamin and Microbial Community Composition, *Canadian Journal Fish Aquatic Science*, **53** (1996), 1535-1545
- [63] M. Otto, *Analytische Chemie*, VCH, Weinheim (1995), 638-641
- [64] H. Günzler (Hrsg), *Akkreditierung und Qualitätssicherung in der analytischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York (1994), 34-42
- [65] G. Schwedt, *Analytische Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York (1995), 28-30
- [66] DIN 38 402 Teil 51, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung, Allgemeine Angaben, Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen* (1986)
- [67] A. Maschkow, *Entwicklung eines automatisierten Messverfahrens zur Bestimmung des atmosphärischen Gesamtquecksilbergehaltes auf der Grundlage der Amalgamtechnik*, Diplomarbeit FH-Darmstadt (1999), 36-39
- [68] W. Funk, V. Dammann und G. Donnevert, *Qualitätssicherung in der analytischen Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim (1992), 17
- [69] H. Hintelmann, Comparison of Different Extaction Techniques Used for Methylmercury Analysis with Respect to Accidental Formation of Methylmercury During Sample Preparation, *Chemosphere*, **39** (1999), 1093-1105
- [70] S. Kromidas, *Validierung in der Analytik*, Wiley-VCH, Weinheim New York (1999), 54; 254

- [71] H. Hintelmann, Speziesanalytik von organischen Quecksilberverbindungen zur Aufklärung ihrer Biopfade an kontaminierten Standorten, Dissertation Universität Hamburg (1993)
- [72] N.S. Bloom, J.A. Colman and L. Barber, Artefact Formation of Methyl Mercury During Aqueous Distillation and Alternative Techniques for the Extraction of Methyl Mercury from Environmental Samples, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **358** (1997), 371-377
- [73] H. Hintelmann, R. Falter, G. Ilgen and R.D. Evans, Determination of Artifactual Formation of Monomethylmercury in Environmental Samples Using Stable Hg<sup>2+</sup> Isotopes with ICP-MS Detection: Calculation of Contents Applying Species Specific Specific Isotope Addition, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **358** (1997), 363-370
- [74] R.-D. Wilken and R. Falter, Determination of Methylmercury by the Species-specific Isotope Addition Method Using a Newly Developed HPLC-ICP-MS Coupling Technique with Ultrasonic Nebulization, *Applied Organometallic Chemistry*, **12** (1998), 551-557
- [75] R. Falter, Experimental Study on the Unintentional Abiotic Methylation of Inorganic Mercury During Analysis: Part 1: Localisation of the Compounds Effecting the Abiotic Mercury Methylation, *Chemosphere*, **39** (1999), 1051-1051
- [76] R. Falter, Experimental Study on the Unintentional Abiotic Methylation of Inorganic Mercury During Analysis: Part 2: Controlled Laboratory Experiments to Elucidate the Mechanism and Critical Discussion of the Species Specific Isotope Addition Correction Method, *Chemosphere*, **39** (1999), 1075-1091
- [77] N. Demuth, K.G. Heumann, Validation of Methylmercury Determination in Aquatic Systems by Alkyl Derivatization Methods for GC Analysis Using ICP-IDMS, *Analytical Chemistry*, **73** (2001), 4020-4027
- [78] N. Bloom, Determination of Picogram Levels of Methylmercury by Aqueous Phase Ethylation, Followed by Cryogenic Gas Chromatography with Cold Vapour

- Atomic Fluorescence Detection, *Canadian Journal of Fishing Aquatic Science*, **46** (1989), 1131-1140
- [79] M. Horvat, L.Liang, N.S. Bloom, Comparison of Distillation with Other Current Isolation Methods for the Determination of Methyl Mercury Compounds in Low Level Environmental Samples Part II: Water, *Analytica Chimica Acta*, **282** (1993), 135-152
- [80] M. Horvat, N.S. Bloom and L. Liang, Comparison of Distillation with Other Current Isolation Methods for the Determination of Methyl Mercury Compounds in Low Level Environmental Samples, *Analytica Chimica Acta*, **281** (1993), 135-152
- [81] H. Hintelmann, Distillation of Methylmercury Using a Microdistillation Technique, *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, **43** (1998), 183-188
- [82] G. Westöö, Determination of Methylmercury in Foodstuff: II Determination of Methylmercury in Fish, Egg, Meat and Liver, *Acta Chimica Scandinavica*, **20** (1967), 1790-1800
- [83] G. Westöö, Determination of Methylmercury Salts in Various Kinds of Biological Material, *Acta Chimica Scandinavica*, **22** (1968), 2277-2280
- [84] M. Hempel, H. Hintelmann, R.-D. Wilken, Determination of Organic Mercury Species in Soils by High-performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection, *Analyst*, **117** (1992), 669-672
- [85] H. Hintelmann, R.-D. Wilken, The Analysis of Organic Mercury Compounds Using Liquid Chromatography with On-line Atomic Fluorescence Spectrometric Detection, *Applied Organometallic Chemistry*, **7** (1993), 173-180
- [86] N.S. Bloom, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **46** (1989), 1131
- [87] C.M. Tseng, A. Diego, F.M. Martin and O.X.F. Donard, Rapid and Quantitative Microwave-Assisted Recovery of Methylmercury from Standard Reference Sediments, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12** (1997), 629-635

- [88] M.A. Morrison and J.H. Weber, Comparison of Digestion Media for Speciation of Mercury in the Seagrass *Zostera Marina* L Followed by Quantitation by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry, *Environmental Science & Technology*, **31** (1997), 3325-3329
- [89] G. Tao, S.N. Willie and R.E. Sturgeon, Determination of Total Mercury in Biological Tissues by Flow Injection Cold Vapour Generation Atomic Absorption Spectrometry Following Tetramethylammonium Hydroxide Digestion, *Analyst*, **123** (1998), 1215-1218
- [90] R. Pongratz, Biogene Produktion von neutralen und ionischen Methylschwermetallverbindungen in polaren Gewässern, Dissertation Universität Mainz (1996), 40-42
- [91] H. Hintelmann, R.D. Evans and J.Y. Villeneuve, Measurements of Mercury Methylation in Sediments by Using Enriched Stable Mercury Isotopes Combined with Methylmercury Determination by Gas Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **10** (1995), 619-624
- [92] M.S. Jiminez and R.E. Sturgeon, Speciation of Methyl- and Inorganic Mercury in Biological Tissues Using Ethylation and Gas Chromatography with Furnace Atomization Plasma Emission Spectrometric Detection, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **12** (1997), 597-601
- [93] J. Holz, J. Kreuzmann, R.-D. Wilken and R. Falter, Methylmercury Monitoring in Rainwater Samples Using In Situ Ethylation in Combination with GC-AFS and GC-ICP-MS Techniques, *Applied Organometallic Chemistry*, **13** (1999), 789-794
- [94] S. Rapsomanikis, Derivatisation by Ethylation with Sodium Tetraethylborate for the Speciation of Metals and Organometallics in Environmental Samples - A Review, *Analyst* **119** (1994), 1429-1439
- [95] A. Prange and E. Jantzen, Determination of Organometallic Species by Gaschromatography Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **10** (1995), 105-109
-

- [96] E. Jantzen and A. Prange, Organometallic Species of the Elements Tin, Mercury and Lead in Sediments of the Longitudinal Profile of the River Elbe, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **353** (1995), 28-33
- [97] N.S. Bloom und W.F. Fitzgerald, Determination of Volatile Mercury Species at the Picogram Level by Low Temperature Gas Chromatography with Cold Vapour Atomic Fluorescence Detection, *Analytica Chimica Acta*, **208** (1998), 151-161
- [98] L. Liang, M. Horvat, N.S. Bloom, An Improved Speciation Method for Mercury by GC/CVAFS After Aqueous Ethylation and Room Temperature Precollection, *Talanta*, **41** (1994), 371-379
- [99] B. Michalke, Quality Control and Reference Materials in Speciation Analysis, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **363** (1999), 439-445
- [100] S. Kromidas, Validierung in der Analytik, Wiley-VCH, Weinheim New York (1999), 89; 261
- [101] K.G. Heumann, S.M. Gallus, G. Rädlinger und J. Vogl, Precision and Accuracy in Isotope Ratio Measurements by Plasma Source Mass Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **13** (1998), 1001-1008
- [102] J.S. Becker and H.-J. Dietze, Precise and Accurate Isotope Ratio Measurements by ICP-MS, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **368** (2000), 23-30
- [103] F. Scheffer, P. Schachtschnabel, Lehrbuch der Bodenkunde, 14. Auflage Enke Verlag, Stuttgart (1998)
- [104] D. Wallschläger, Speziesanalytische Untersuchungen zur Abschätzung des Remobilisierungspotentials von Quecksilber aus kontaminierten Elbauen, Dissertation, Bremen (1996),
- [105] M. Meili, The Coupling of Mercury and Organic Matter in the Biogeochemical Cycle – Towards a Mechanistic Model for the Boreal Forest Zone, *Water, Air and Soil Pollution*, **56** (1991), 333-347

- [106] K. Johansson, M. Aastrup, A. Andersson, L. Bringmark und A. Iverfeldt, Mercury in Swedish Forest Soils and Waters – Assessment of a Critical Load, *Water, Air and Soil Pollution*, **56** (1991), 267-281
- [107] Y. Cai, R. Jaffe and R. Jones, Ethylmercury in the Soils and Sediments of the Florida Everglades, *Environmental Science & Technology*, **31** (1997), 302-305
- [108] M. Hempel, J. Kuballa and E. Jantzen, Discovery of a Transalkylation Mechanism - Identification of Ethylmercury<sup>+</sup> at a Tetraethyllead-Contaminated Site Using Sodiumtetrapropylborate, GC-AED and HPLC-AFS, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **366** (2000), 470-475
- [109] T. Smaele, L. Moens, R. Dams, P. Sandra, J. Van der Eycken and J. Vandyck, Sodium Tetra(n-propyl)borate: a Novel Aqueous In Situ Derivatization Reagent for the Simultaneous Determination of Organomercury, -lead and -tin Compounds with Capillary Gas Chromatography- Inductively Coupled Plasma Massspectrometry, *Journal of Chromatography A*, **793** (1998), 99-106
- [110] F.A. Dreisch, T.O. Munson, Purge and Trap Analysis Using Fused Silica Capillary Column GC-MS, *Journal of Chromatographic Science*, **21** (1983), 111-118
- [111] R. Puk and J.H. Weber, Determination of Mercury(II), Monomethylmercury Cation, Dimethylmercury and Diethylmercury by Hydride Generation, Cryogenic Trapping and Atomic Absorption Spectrometric Detection, *Analytica Chimica Acta*, **292** (1994), 175-183
- [112] R. Pongratz, K.G. Heumann, Determination of Concentration Profiles of Methyl Mercury Compounds in Surface Water of Polar and Other Remote Oceans by GC-AFD, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **71** (1998), 41-56