

**Weiterentwicklung einer GC/AFD-Methode zur
Bestimmung von Methylquecksilberverbindungen in
der Umwelt und deren Anwendung in anthropogen
beeinflussten und unbeeinflussten Regionen**

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

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

Kai Küllmer
geboren in Kirchhellen

Mainz 2002

Dekan:

1. Berichtstatter:

2. Berichtstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 18.11.02

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeiner Teil	3
1.1	Einleitung	3
1.2	Aufgabenstellung	3
1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	3
2	Grundlagen.....	3
2.1	Quecksilber und seine Verbindungen	3
2.1.1	Chemische und physikalische Eigenschaften.....	3
2.1.2	Quellen und Senken	3
2.1.3	Methylierung von Quecksilber	3
2.1.4	Humantoxikologie und Ökotoxikologie.....	3
2.2	Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber in Umweltproben	3
2.2.1	Quecksilberspezies in gasförmigen Proben	3
2.2.2	Quecksilberspezies in wässrigen Proben	3
2.2.3	Quecksilberspezies in festen Proben	3
2.3	Quecksilberanalyse mit Kaltdampf-Atomfluoreszenz-Spektroskopie nach Purge&Trap-Anreicherung sowie gaschromatographischer Trennung.....	3
2.4	Qualitätssicherung	3
3	Experimenteller Teil.....	3
3.1	Spurenanalytisches Arbeiten	3
3.1.1	Verwendete Chemikalien, Verbrauchsmaterialien und Geräte	3
3.1.2	Probennahme, -lagerung und -aufarbeitung	3
3.2	Entwicklung von Methoden zur Ultraspurenanalyse von Methylquecksilberverbindungen in Umweltproben	3
3.2.1	Bestimmung von Methylquecksilberverbindungen in Meerwasser	3
3.2.2	Bestimmung von Methylquecksilberverbindungen in Luftproben.....	3
3.2.3	Bestimmung von Methylquecksilberverbindungen in festen Proben	3
3.3	Bestimmung von Methylquecksilberspezies in anthropogen beeinflussten Regionen	3
3.3.1	Messung von Methylquecksilberspezies in Mainz und einer Rheinaue.....	3
3.3.2	Messung von Methylquecksilberspezies in einer hoch kontaminierten Region	3

Inhaltsverzeichnis

3.3.3	Flusskammerexperimente mit Methylquecksilberverbindungen	3
3.4	Bestimmung von Methylquecksilberverbindungen in der Antarktis.....	3
3.4.1	Meerwasserproben aus dem Südatlantischen Ozean	3
3.4.2	Luftproben über dem Südatlantischen Ozean	3
3.4.3	Schneeproben von der Neumayer-Station	3
3.4.3.1	Tiefenprofile	3
3.4.3.2	Abstand von der Meereiskante	3
3.4.3.3	Tagesprofil	3
3.4.3.4	Alterung von Neuschnee	3
3.4.3.5	Luftproben von der Neumayer-Station.....	3
4	Auswertung und Diskussion der Ergebnisse	3
4.1	Einführung einer neuen Derivatisierungsmethode für die Methylquecksilberanalytik von Umweltproben mittels Purge&Trap- CGC/CVAFS	3
4.1.1	Einfluss des Derivatisierungsmittels bei der Analyse wässriger Umweltproben	3
4.1.2	Optimierung der Bestimmung von MeHg ⁺ durch Derivatisierung mit NaBPr ₄	3
4.1.3	Qualitätssichernde Untersuchungen für die Derivatisierung mit NaBPr ₄	3
4.2	Bestimmung von methylierten Quecksilberverbindungen in Umweltproben.....	3
4.2.1	Methylquecksilberspezies in der kontinentalen Atmosphäre sowie deren Emission und Deposition	3
4.2.2	Bedeutung des Methylquecksilbers im Südatlantik im Vergleich zu einem anthropogen beeinflussten Gewässer	3
4.2.3	Bedeutung des Methylquecksilbers in der Atmosphäre des Südatlantiks	3
4.2.4	Bedeutung der Methylquecksilberverbindungen für den Quecksilberkreislauf im System Ozean / Atmosphäre / Eiskappe der Antarktis	3
5	Ausblick	3
6	Literaturverzeichnis.....	3

1 Allgemeiner Teil

1.1 Einleitung

Für das Leben auf unserem Planeten spielen Spurenelemente eine bedeutende Rolle. Einige Elemente können in einem hohen Maße toxisch für verschiedene Lebensformen wirken, wohingegen andere essentiell sind und erst in höheren Dosen toxisch wirken. Die meisten dieser Effekte sind stark von der chemischen Form in der das jeweilige Element vorliegt abhängig. Cr(VI) wirkt beispielsweise wesentlich toxischer als Cr(III) [1]. Dass die Verteilung zwischen den verschiedenen Spezies die entscheidende Auswirkung auf die Bedeutung eines Elementes in der Umwelt hat, ist in so unterschiedlichen Feldern wie der Toxikologie, Klinischen Chemie, Geochemie und der Umweltchemie eine anerkannte Tatsache [2].

Das Element Hg ist ein Musterbeispiel für den Einsatz speziesanalytischer Techniken, da es eine große Anzahl umweltrelevanter Spezies mit völlig unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften aufweist [3]. Man unterscheidet in der Umwelt elementares Quecksilber, anorganische Quecksilber(II)-Salze und Methylquecksilberverbindungen als wichtigste Spezies [4].

In der Toxikologie nehmen die methylierten Quecksilberverbindungen unter den umweltrelevanten Spezies des Elementes eine Sonderstellung ein. Diverse Unfälle mit oftmals tödlichem Ausgang haben der Öffentlichkeit in der Vergangenheit verdeutlicht, dass Quecksilber nicht unbedingt gleich Quecksilber ist [5, 6]. Eine oder zwei an Quecksilber gebundene Methylgruppen verändern die Eigenschaften und das Gefährdungspotential für den Menschen und die Umwelt entscheidend. Die Toxizität von Me_2Hg und MeHg^+ liegt um ein bis zwei Größenordnungen höher als die der entsprechenden umweltrelevanten anorganischen Quecksilberspezies Hg^0 und Hg^{2+} [7-9]. Eine richtige und präzise Analytik dieser Verbindungen ist notwendig, um eine schützende Kontrolle von Trinkwasser, Nahrungsmitteln und allen Kompartimenten der Umwelt zu gewährleisten.

In den letzten Jahren sind eine Vielzahl analytischer Methoden zur Quantifizierung des Methylquecksilbers in Realproben entwickelt worden. In der jüngeren Vergangenheit haben öffentlich geführte Diskussionen über die richtige Bestimmung von MeHg^+ in Sedimentproben zwischen auf dem Gebiet der Quecksilberspeziesanalytik bekannten

Allgemeiner Teil

Wissenschaftlern gezeigt, dass die Analytische Chemie von einer „ausgereiften“ Analytik dieser Quecksilberspezies noch weit entfernt ist [10-12]. Die Hauptfehlerquellen in der Methylquecksilberanalytik liegen in der artifiziellen Bildung oder Zersetzung der Spezies während der Probennahme, Probenlagerung oder Analyse. Die Entwicklung neuer und Weiterentwicklung bestehender Verfahren zur korrekten Quantifizierung von Methylquecksilber in Umweltproben ist daher von entscheidender Bedeutung für die Forschung in der Analytischen Chemie der nächsten Jahre.

Transformationsprozesse zwischen Hg^0 , Hg^{2+} , MeHg^+ und Me_2Hg sind charakteristisch für Quecksilber. Sie bestimmen seinen Stoffkreislauf in der Umwelt. Die in der Atmosphäre dominierende Spezies ist das leicht flüchtige Hg^0 mit einer atmosphärischen Lebensdauer von ca. einem Jahr. Quecksilber kann sich deshalb überall in unserer Atmosphäre verteilen und tausende von Kilometern von seinen Quellen deponiert werden [13]. An jedem Ort kann es zu Depositionen und Reemissionen kommen, denen verschiedenste chemische Prozesse im Boden, Wasser und der Atmosphäre zu Grunde liegen. Der Aufklärung dieser Prozesse und der Bilanzierung des globalen Quecksilberkreislaufes widmen sich viele Wissenschaftler überall auf der Welt. Die regelmäßig stattfindende internationale Konferenz „Mercury as a Global Pollutant“ beschäftigt sich aus diesem Grund einzig und allein mit diesem Element. Viele natürliche Abläufe sind jedoch trotz intensiver Studien bis heute nicht vollständig aufgeklärt, so dass es weiterer Untersuchungen auf diesem Gebiet bedarf.

Die Rolle der methylierten Quecksilberverbindungen Me_2Hg und MeHg^+ bei diesen Prozessen wird häufig aufgrund ihres geringen prozentualen Anteils am Gesamtquecksilber in der Umwelt vernachlässigt und ist nur wenig untersucht worden. Dabei wird aber übersehen, dass die thermodynamisch relativ labilen methylierten Quecksilberspezies eine große Bedeutung als intermediäre Transportspezies zwischen den Kompartimenten spielen können [14].

Der sechste Kontinent, die Antarktis, ist heute zu einem der wichtigsten Forschungsgebiete der Erde geworden. Der Beitrag der Analytischen Chemie in dieser Region besteht u.a. darin, durch spurenanalytische Untersuchungen Kenntnisse über die globale Ausbreitung anthropogener Substanzen zu gewinnen [15]. Da die Antarktis das einzige noch existierende großflächige Reinraumgebiet unserer Erde ist, lässt sich hier eine Bestimmung der allgegenwärtigen Konzentrationen von Spurenstoffen noch am besten durchführen. Natürliche Kreisläufe von Spurenstoffen können in der Regel auf der nördlichen Halbkugel nicht mehr erfasst werden, da die natürliche Spurenstoffkonzentration hier stets durch einen mehr oder weniger großen anthropogenen Anteil überdeckt wird [16]. Außerdem hat sich der

Allgemeiner Teil

im Mittel 2000 m dicke Eispanzer als natürliches Reinraumarchiv erwiesen. Er enthält unzählige Daten über natürliche und anthropogene Umweltprozesse vergangener Jahre bis Jahrtausende, welche die Deposition von Spurenstoffen aus der Atmosphäre auf der Eisoberfläche zur Folge hatten. Durch neuen Schneezutrag wurde dann diese Information in der entsprechenden Schicht des Eises gespeichert.

Aufgrund dieser besonderen Bedingungen, die den Forschern in der Antarktis geboten werden, ist es bereits gelungen, entscheidende neue Erkenntnisse für die Kreisläufe von Nichtmetallen (z.B. Halogene und Stickstoff) zu erzielen [17-22]. In früheren Untersuchungen wurde entdeckt, dass sich verschiedene Schwermetalle (u.a. Quecksilber) in Schnee, Eis, Aerosolen in der Antarktis gegenüber terrestrischen bzw. marinen Referenzelementen (z.B. Eisen) anreichern. Aufgrund der besonderen geographischen Lage der Antarktis kommen als Quelle lediglich das antarktische Meer und die marine Atmosphäre in Betracht. Der Weg des Quecksilbers von diesen Quellen auf die Eiskappe der Antarktis ist noch weitgehend ungeklärt. Im Gegensatz zu anderen Schwermetallen deren anorganischen Spezies keine Flüchtigkeit aufweisen, besitzt Quecksilber in seiner elementaren Form eine hohe Flüchtigkeit und eine lange atmosphärische Lebensdauer und kann daher zur Mobilisierung des Elementes und einer Anreicherung im antarktischen Schnee beitragen. Es konnten aber auch relativ hohe Konzentrationen der methylierten Quecksilberverbindungen im Polarmeer und der marinen Atmosphäre nachgewiesen werden. Diese entstehen durch die sogenannte Biomethylierung, die in der Natur für Quecksilber und auch andere Schwermetalle schon nachgewiesen worden ist [23]. Die Bedeutung der Methylquecksilberverbindungen für den Quecksilberkreislauf in der Antarktis im speziellen und den globalen biogeochemischen Quecksilberkreislauf im Allgemeinen ist bisher nur unzureichend aufgeklärt und bedarf weiterer Untersuchungen.

1.2 Aufgabenstellung

Zur Bestimmung des Monomethylquecksilbers in Umweltproben wurden in den letzten Jahrzehnten verschiedenste analytische Methoden entwickelt und eingesetzt, die auf einer Derivatisierung von MeHg^+ mit Natriumtetraäthylborat und anschließender gaschromatographischer Trennung beruhen. In einer Arbeit von Demuth und Heumann [24] konnte 2001 erstmals gezeigt werden, dass es bei solchen Methoden in Proben mit erhöhtem Chloridgehalt während der Derivatisierung mit Natriumtetraäthylborat zu Transformationsprozessen kommt. Dabei wird ein Teil des Monomethylquecksilbers der Probe in elementares Quecksilber transformiert. Diese Transformation konnte mit Hilfe eines isotopenangereicherten MeHg^+ -Indikators und einer massenspektrometrischen Detektion im Anschluss an die gaschromatographische Trennung gezeigt werden.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Weiterentwicklung eines bestehenden atomspektrometrischen Verfahrens, das aus einer früheren Arbeit übernommen wird. Das Verfahren basiert auf einer Probenvorbereitung mittels Purge&Trap mit anschließender gaschromatographischer Trennung und atomfluoreszenzspektrometrischer Detektion. Das Analysensystem ist im Hinblick auf den Einsatz bei verschiedenen Expeditionen zur Bestimmung von Methylquecksilberverbindungen in verschiedensten Umweltproben entwickelt worden und sollte auch nach der Optimierung für solche Unternehmungen in Sachen Zuverlässigkeit und Robustheit geeignet sein. Die Methode soll soweit optimiert werden, dass auch in Proben mit hohem Chloridgehalt (z.B.: Meerwasserproben) der Methylquecksilbergehalt richtig bestimmt werden kann. Hierzu soll das in der Probenvorbereitung weit verbreitete Natriumtetraäthylborat mit dem seit kurzer Zeit kommerziell erhältlichen Natriumtetrapropylborat verglichen werden. Die Richtigkeit und Präzision der weiterentwickelten Methode soll mit Hilfe von Referenzmaterialien bestimmt werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe von weiterentwickelten Verfahren zur Bestimmung von methylierten Quecksilberspezies in Schnee, Luft und wässrigen Proben Informationen über den globalen biogeochemischen Quecksilberkreislauf zu erhalten. Dazu sollen die Emission und Deposition der methylierten Quecksilberverbindungen am Beispiel des Boden/Luft-Systems einer Auenlandschaft und anhand von Modellversuchen im Labor mit Hilfe von Flusskammerexperimenten untersucht werden. Weiterhin soll in einer stark quecksilberbelasteten Region der Beitrag der Methylquecksilberverbindungen zum Gesamtquecksilber in der Atmosphäre bestimmt werden.

Allgemeiner Teil

Im Vergleich zu diesen Untersuchungen in einer anthropogen beeinflussten kontinentalen Region sollen Quecksilberspeziesbestimmungen in der Antarktis durchgeführt werden. Dort kommt als Quelle für die methylierten Quecksilberverbindungen lediglich das antarktische Meer und die entsprechende marine Atmosphäre in Frage, und es bietet sich die Möglichkeit, den biogeochemischen Stoffkreislauf des Quecksilbers zu untersuchen.

Für diese Untersuchungen soll an einer Expedition in die Antarktis teilgenommen werden, um dort im Südpolarmeer, der Atmosphäre und in Schnee Quecksilberspeziesgehalte zu bestimmen. Während der Expedition soll im Südatlantik ein Konzentrationsprofil für MeHg^+ und Me_2Hg in der marinen Atmosphäre und im Meerwasser aufgenommen werden, um eine eventuelle Korrelation zwischen den Luft- und Wasserproben aufzuzeigen. Eine weitere wichtige Aufgabe in dieser Arbeit ist es, zu klären, ob es möglich ist, Methylquecksilberverbindungen im antarktischen Schnee nachzuweisen. Die Bestimmung der Quecksilberspezies im antarktischen Schnee soll in Abhängigkeit verschiedener Parameter durchgeführt werden. Es sollen Tiefenprofile der Quecksilberspezies aufgenommen werden, um eine eventuelle jahreszeitliche Abhängigkeit der Quecksilberspezies zu untersuchen. Zur Klärung des Mechanismus, der für den Transport der Quecksilberspezies aus dem Ozean über die Atmosphäre auf die Eiskappe verantwortlich ist, sollen Proben im unterschiedlichen Abstand zur Meereiskante genommen werden. Außerdem soll der Oberflächenschnee auf eine Abhängigkeit von Temperatur und UV-Strahlung bezüglich der Quecksilberspeziesgehalte untersucht werden.

Zu den Untersuchungen der Schneeproben in der Antarktis sollen parallel Bestimmungen der Quecksilberspezies in der Luft durchgeführt werden, wobei auch geklärt werden soll, ob ein Nachweis methylierter Quecksilberverbindungen in der Atmosphäre der Antarktis überhaupt möglich ist.

1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen der Arbeit ist es gelungen, das aus früheren Arbeiten übernommene Purge&Trap-CGC/AFS-Verfahren weiterzuentwickeln, so dass damit auch zuverlässige und richtige Bestimmung der Methylquecksilbergehalte in Proben mit hohem Chloridgehalt durchgeführt werden können.

Hierfür wurde mit der Propylierung eine neue Derivatisierungsmethode für die Methylquecksilberanalytik eingeführt. Die Propylierung ermöglicht im Gegensatz zur etablierten Ethylierung im Zusammenhang mit einem optimierten Purge&Trap-CGC/CVAFS-System eine richtige Bestimmung von Monomethylquecksilber in Proben mit hohem Chloridgehalt. Während bei der Ethylierung eine Transformation von MeHg^+ zu Hg^0 ab einem Chloridgehalt von 100 $\mu\text{g/L}$ zu beobachten ist, konnte bei der Propylierung selbst bei einer Meerwasserprobe keine Umwandlung beobachtet werden. Die Untersuchung einer dotierten Meerwasserprobe (4 pg Hg/mL als MeHg^+) ergab, dass mit der Propylierung und der Purge&Trap-CGC/CVAFS-Methode der Methylquecksilbergehalt mit hoher Richtigkeit und Präzision ($3,9 \pm 0,4 \text{ pg Hg/mL}$ als MeHg^+) bestimmt werden kann. Außerdem ist eine Hg^{2+} Bestimmung mit der Propylierung im Gegensatz zur Ethylierung wesentlich präziser, so dass das neue Verfahren auch zur Bestimmung von Hg^{2+} in wässrigen Proben verwendet werden kann. Die Richtigkeit und Präzision der Purge&Trap-CGC/CVAFS-Methode mit Propylierung zur Bestimmung von Methylquecksilbergehalten in Umweltproben wurde mit der Ethylierung auch anhand zweier Referenzmaterialien verglichen. Daraus ergab sich, dass mit der neuen Derivatisierungsmethode Methylquecksilbergehalte mit vergleichbarer Richtigkeit und besserer Präzision erhalten werden. Abgesehen von einer zusätzlichen geheizten Transferline waren keine weiteren Änderungen am Analysensystem notwendig, so dass es auf Expeditionen weiterhin schnell installiert und zuverlässig betrieben werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit hat sich die Propylierung als neue Derivatisierungsmethode für die Methylquecksilberanalytik empfohlen, die im Vergleich zur Ethylierung keine Nachteile aber viele der weiter oben genannten Vorteile mit sich bringt. Die Einführung der Propylierung in die Methylquecksilberanalytik ist daher eine hervorragende Weiterentwicklung des bestehenden Analysensystems.

Die in früheren Arbeiten entwickelten Methoden zur Bestimmung von Me_2Hg , MeHg^+ in Luft, Wasser und Schneeproben konnten erfolgreich bezüglich ihrer Zuverlässigkeit und Robustheit weiterentwickelt werden. Mit diesen Verfahren war es in der vorliegenden Arbeit

Allgemeiner Teil

möglich, weitere Ergebnisse über das Verhalten von Methylquecksilberverbindungen in der Umwelt zu erhalten und die bis heute nicht ausreichenden Kenntnisse deutlich zu ergänzen.

Anhand von Flusskammerexperimenten mit einem quecksilberbelasteten Auenboden konnte die Labilität von Me_2Hg unter Umweltbedingungen gezeigt werden. Dimethylquecksilber wird innerhalb kürzester Zeit unter Umweltbedingungen demethyliert und deponiert. Dagegen konnte mit Hilfe von Tracer-Experimenten gezeigt werden, dass eine Methylierung in einem solchen System nicht abläuft. Diese Ergebnisse sind eine Erklärung für die überaus seltenen Nachweise von Dimethylquecksilber in der Umwelt.

Bestimmungen der atmosphärischen Me_2Hg -, MeHg^+ - und Gesamt-Hg-Gehalte in kontinentalen und marinen Luftschichten haben im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, dass die Methylquecksilberverbindungen in der marinen Atmosphäre einen um etwa eine Größenordnung höheren Anteil am Gesamt-Hg haben als in der kontinentalen Atmosphäre. Deshalb wurde in einer Wiesbadener Rheinaue in keiner Luftprobe atmosphärisches Me_2Hg oder MeHg^+ nachgewiesen.

Selbst in einer stark quecksilberbelasteten Region war es daher nicht möglich, in allen Luftproben methyliertes Quecksilber nachzuweisen, obwohl dort die atmosphärischen Gesamt-Hg-Gehalte um fast zwei Größenordnungen höher waren als in der marinen Atmosphäre.

Ein weiterer Beweis für die Bedeutung des Ozeans als Quelle für die Methylquecksilberverbindungen in der Atmosphäre konnte durch parallele Konzentrationsprofile von Me_2Hg und MeHg^+ im Meerwasser und in der Atmosphäre des Südatlantiks erbracht werden. Es konnte eine klare Korrelation zwischen dem Auftreten von methylierten Quecksilberverbindungen in der Luft und im Meerwasser gezeigt werden. Aus diesen Untersuchungen kann gefolgert werden, dass der Ozean die Hauptquelle für Me_2Hg in der Atmosphäre ist und Me_2Hg und MeHg^+ aufgrund ihrer kurzen atmosphärischen Lebensdauer nur dort nachgewiesen werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es erstmals gelungen, Me_2Hg und MeHg^+ in antarktischen Schneeproben nachzuweisen. Für die beiden Methylquecksilberspezies konnten bei diesen Messungen Gehalte von $< 0,005 - 0,406 \text{ ng Hg/L}$ bestimmt werden. Verglichen mit den Gesamt-Hg-Gehalten im antarktischen Schnee ($0,39 - 18,13 \text{ ng Hg/L}$) ergibt sich daraus die große Bedeutung der Methylquecksilberspezies für den Transportmechanismus des Quecksilbers aus dem Ozean über die Atmosphäre auf die Eiskappe der Antarktis. Die

Allgemeiner Teil

jeweiligen Tiefenprofile der methylierten Quecksilberspezies zeigen, dass diese Verbindungen hauptsächlich während der biologisch aktiven Zeit des antarktischen Frühlings und Sommers auf der Eiskappe der Antarktis deponiert werden, was auf eine Bildung durch biologische Methylierung hinweist.

Die Gehalte der methylierten Quecksilberverbindungen im Oberflächenschnee der Antarktis zeigten eine starke Abhängigkeit vom Tag/Nacht-Zyklus. Es konnten während der Nacht hohe Gehalte von Me_2Hg im Oberflächenschnee nachgewiesen werden, die morgens wieder abnahmen. Dagegen wurden morgens relativ hohe MeHg^+ -Gehalte im Oberflächenschnee detektiert. Dies lässt den Schluss zu, dass Me_2Hg während der Nacht in der antarktischen Atmosphäre verstärkt auftritt und teilweise deponiert wird. Unter dem Einfluss von Tageslicht wird das atmosphärische Me_2Hg demethyliert und als MeHg^+ im Oberflächenschnee deponiert. Diese Ergebnisse weisen, wie auch die Ergebnisse der Modellversuche, auf eine hohe Labilität von atmosphärischem Me_2Hg unter Umweltbedingungen hin, die zu einer schnellen Demethylierung und Deposition führt.

Weiterhin wurde in der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass eine Deposition von Partikeln aus dem Meer nicht wesentlich für die Anreicherung von Quecksilber im antarktischen Schnee verantwortlich sein kann, da bekannt ist, dass eine starke Abhängigkeit der Partikeldeposition mit der Entfernung zur Eiskante stattfindet. Das zur Klärung dieser Frage aufgenommene Profil zeigte keine Abhängigkeit der Me_2Hg -, MeHg^+ - und Gesamt-Hg-Gehalte von der Entfernung zur Meereiskante. Daher ist ein wesentlicher Teil des Transports des Quecksilbers auf die Eiskappe der Antarktis durch seine flüchtigen Spezies Hg^0 und Me_2Hg wahrscheinlich.

Neben dem Nachweis der beiden Methylquecksilberspezies Me_2Hg und MeHg^+ im antarktischen Schnee ist im Rahmen dieser Arbeit auch eine Bestimmung dieser beider Spezies in der antarktischen Atmosphäre gelungen. Für die beiden Methylquecksilberspezies konnten bei diesen Messungen Gehalte von 0,003 - 0,103 ng Hg/m^3 bestimmt werden. Verglichen mit den TGM-Daten in der antarktischen Atmosphäre (0,741 - 1,593 ng Hg/m^3) ergibt sich daraus die große Bedeutung der Methylquecksilberspezies als Transportspezies in der Atmosphäre der Antarktis.

2 Grundlagen

2.1 Quecksilber und seine Verbindungen

2.1.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Sowohl der Name Quecksilber als auch die Bedeutung des chemischen Symbols Hg (hydrargyrum, griech. flüssiges Silber) beschreiben die wohl bekannteste Eigenschaft des Elementes mit der Ordnungszahl 80. Quecksilber ist das einzige Metall und neben Brom das einzige Element, welches bei Raumtemperatur flüssig ist. Der Schmelzpunkt des silbrig glänzenden Metalls liegt bei $-38,83^{\circ}\text{C}$. Weitere physikalische Eigenschaften des Quecksilbers und seiner Verbindungen sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Eigenschaften verschiedener Hg-Spezies [25-29]

Eigenschaft	Hg ⁰	CH ₃ HgCl	(CH ₃) ₂ Hg	HgCl ₂	Hg ₂ Cl ₂	HgS
Wasserlöslichkeit [g/L bei 25°C]	$59-63 \cdot 10^{-6}$	5-5,93	2,95 [24°C]	73	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-24}$
Schmelzpunkt [°C]	-38,83	170	-42	276	400	584
Siedepunkt [°C]	357	-	96	302	-	-
Dampfdruck [Pa bei 25°C]	0,25-0,28	1,76	8300	0,016-0,017	$1,3 \cdot 10^{-8}$	-

Löslichkeit und Dampfdruck der verschiedenen Quecksilberverbindungen sind für den Umweltanalytiker von besonderem Interesse. Diese beiden Eigenschaften bestimmen im Wesentlichen die Mobilität der jeweiligen Verbindung in flüssigen bzw. gasförmigen Medien. Quecksilber ist ein besonders anschauliches Beispiel dafür, wie verschiedene chemische

Grundlagen

Verbindungen des gleichen Elementes (Elementspezies) deutlich unterschiedliche Eigenschaften besitzen können. Im Falle der Löslichkeit kann man hier Quecksilbersulfid HgS und Quecksilberchlorid HgCl_2 gegenüberstellen. Die Wasserlöslichkeit und damit die Mobilität ist bei HgCl_2 um viele Größenordnungen höher, was verdeutlicht, dass es von entscheidender Bedeutung ist, in welcher Form Hg(II) im ökologischen System vorliegt. Beispielsweise errechnet sich aus der Löslichkeit des Quecksilbersulfids, dass es auf der ganzen Erde keine ausreichende Mengen an Wasser gibt, um 1g Quecksilbersulfid zu lösen [30]. Man ging daher lange Zeit davon aus, dass einmal in HgS umgewandeltes Quecksilber für immer aus dem Quecksilberkreislauf entzogen ist. Allerdings kann es durch chemische oder mikrobielle Umsetzungen relativ leicht wieder in besser zu mobilisierende Spezies umgewandelt werden. Bei den beiden wichtigsten organischen Hg -Verbindungen MeHgX und Me_2Hg liegen ähnliche Löslichkeiten vor, die aber trotz des kovalenten Charakters dieser Verbindungen im Bereich der Löslichkeit von HgCl_2 anzusiedeln sind. HgCl_2 ist aber auch kein typisches Salz. Es ist relativ leicht flüchtig (alter Name: Sublimat) und in Lösung nur schwach in die Ionen dissoziiert [31].

Auch der hohe Dampfdruck vieler Quecksilberverbindungen verschafft Hg eine Sonderstellung unter den Schwermetallen. Obwohl - abgesehen von Dimethylquecksilber - alle Spezies Schmelzpunkte weit oberhalb natürlicher Temperaturen aufweisen, ist der Dampfdruck von Me_2Hg , MeHgCl , Hg^0 und HgCl_2 groß genug, um ihren partiellen Übergang in die Gasphase zu ermöglichen. Daher ist es möglich, dass Quecksilber sich besser als andere Schwermetalle über die Atmosphäre in der Umwelt verteilt. Hierbei spielen besonders die methylierten Quecksilberverbindungen wegen ihrer hohen Flüchtigkeit eine bedeutende Rolle.

Betrachtet man die 2. Nebengruppe des Periodensystems, so fällt auf, dass Zink und Cadmium sich chemisch recht stark ähneln, während Quecksilber sich als edles Metall von seinen unedlen Homologen unterscheidet. Quecksilber kann im Gegensatz zu Zink und Cadmium neben den Oxidationsstufen 0 und +2 auch in der Oxidationsstufe +1 vorliegen, wobei das einwertige Quecksilber nur in Diquecksilberverbindungen, z.B. Kalomel (Hg_2Cl_2), vorkommen kann. Diese Verbindungen enthalten immer das dimere Ion Hg_2^{2+} mit einer kovalenten Hg-Hg -Bindung. Die meisten Oxidationsmittel oxidieren Hg zu Hg(II) , aber in Gegenwart von überschüssigem Hg bildet sich Hg(I) . Dieses Ion ist hinsichtlich einer Disproportionierung nicht stabil, da alle Stoffe, die die Konzentration von Hg^{2+} stark herabsetzen (durch Fällung oder Komplexbildung), eine Disproportionierung bewirken. Da diese Bedingung in der Natur fast immer erfüllt ist, findet man in der Umwelt Hg nur in den Oxidationsstufen 0 und +2 [32].

Grundlagen

In Hg(II)-Verbindungen sind die Bindungen überwiegend kovalent, und viele Hg(II)-Verbindungen sind schwerlöslich, in Lösungen liegen sie weitgehend molekular gelöst vor. Die Moleküle RHgX und R₂Hg sind aufgrund einer sp- oder d_z²s-Hybridisierung am Hg linear gebaut. Sowohl Hg²⁺ als auch MeHg⁺ gelten als weiche Säuren und bilden daher nach dem Pearson-Konzept bevorzugt mit weichen Basen stabile Verbindungen. Als weiche Basen dienen hierbei beispielsweise Thiole, Carbanionen oder das Hydridion, ein Umstand, der in der analytischen Chemie zur Derivatisierung von Quecksilberspezies [33-35] ausgenutzt wird. Anhand der Stabilitätskonstanten ausgewählter Metallkomplexe (Tabelle 2) kann die Tendenz der weichen Säuren MeHg⁺ und Hg²⁺, Komplexe mit eher weichen Basen zu bilden, gezeigt werden. Der Komplex mit der weicheren Base ist jeweils der stabilere.

Tabelle 2: Stabilitätskonstanten ausgewählter Metallkomplexe [36, 37]

Metallion	Ligand	log K _L
CH ₃ Hg ⁺	Cl ⁻	5,3
CH ₃ Hg ⁺	I ⁻	8,6
Hg ²⁺	S ₂ O ₃ ²⁻	29,9
Hg ²⁺	Serin	17,5
Hg ²⁺	Cystein	20,5

Das chemische Reaktionsverhalten der für diese Arbeit besonders wichtigen organischen Hg-Verbindungen soll im Folgenden etwas genauer betrachtet werden. Aufgrund der ähnlichen Elektronegativitäten von Hg und C ist die Hg-C-Bindung hochgradig kovalent. R₂Hg-Moleküle werden durch Energiezufuhr (thermisch oder in Form von Licht) leicht homolytisch gespalten.

Die Nützlichkeit als Transmetallierungsreagenzien beruht im Wesentlichen auf dieser Schwäche der Hg-C-Bindung. Dagegen ist diese Bindung gegenüber Wasser und Luft weitgehend inert, wodurch diese Verbindungen umweltchemisch eine große Bedeutung erlangen. Diese Inertheit liegt in den nur sehr schwach ausgeprägten Akzeptoreigenschaften dieser Moleküle begründet, denn die Bildung eines Adduktes unter Erhöhung der Koordinationszahl gelingt bei R₂Hg nur, wenn R besonders elektronenaffin ist. In Tabelle 3 sind einige charakteristische Reaktionen organischer Hg-Verbindungen aufgeführt [38].

Grundlagen

Tabelle 3: Charakteristische Reaktionen organischer Quecksilberverbindungen [30]

Mercurierung	$\text{RH} + \text{HgX}_2 \longrightarrow \text{RHgX} + \text{HX}$
Transmetallierung	$\text{RM} + \text{HgX}_2 \longrightarrow \text{RHgX} + \text{MX}$
Symmetriesierung	$2\text{RHgX} \longrightarrow \text{R}_2\text{Hg} + \text{HgX}_2$
Acidolyse	$\text{RHgX} + \text{HA} \longrightarrow \text{RH} + \text{AHgX}$
Reduktion	$2\text{RHgX} + 4\text{OH}^- + \text{BH}_4^- \longrightarrow 2\text{RH} + 2\text{Hg}^0 + 2\text{X}^- + \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
Halogenolyse	$\text{RHgX} + \text{Y}_2 \longrightarrow \text{RY} + \text{YHgX}$
Homolyse	$\text{R}_2\text{Hg} \xrightarrow{h\nu} 2\text{R}\cdot + \text{Hg}^0$

R = organischer Rest ; X = Halogen I ; Y = Halogen II ; M = Metall

Von besonderem Interesse für die umweltanalytische Betrachtung von Dimethylquecksilber ist deren Entstehung bei der Zersetzung von Monomethylquecksilber in Anwesenheit von Schwefelwasserstoff. Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktion auf dem in Gleichung (1) dargestellten Wege verläuft [39].



Das intermediär gebildete Dimethylquecksilbersulfid ist instabil und wird langsam photolytisch zersetzt, wobei die große thermodynamische Stabilität des gebildeten HgS die Triebkraft der Zersetzungsreaktion ist.

2.1.2 Quellen und Senken

Der globale Kreislauf des Quecksilbers in der Natur wird durch die Flüchtigkeit, Löslichkeit und Stabilität des Elementes und seiner Verbindungen bestimmt (siehe Kapitel 2.1.1). Natürliche und anthropogene Quellen tragen in heutigen Tagen in etwa gleicher Größenordnung zur Emission des Quecksilbers bei. Die entscheidende Rolle spielt dabei das elementare Quecksilber, das aufgrund seiner durchschnittlich einjährigen

Grundlagen

atmosphärischen Lebensdauer wesentlich an der Mobilität des Elementes beteiligt ist. Anorganisches Quecksilber ist die dominierende Spezies in Böden und Sedimenten. Dafür ist der Hauptgrund in der hohen Schwefelaffinität des Elementes zu suchen. Die Sedimentation als Quecksilbersulfid entzieht Quecksilber dem Kreislauf zunächst, da es so gut wie unlöslich ist. Bei anaeroben Sedimenten ist eine Remobilisierung des als HgS gebundenen Quecksilbers nicht möglich [40], wohingegen bei aeroben Sedimenten eine Umwandlung des Quecksilbersulfids in löslichere Quecksilberspezies stattfinden kann. Unter Einbeziehung der Ozeane, Kontinente und Atmosphäre wurde anhand von Analysen, Hochrechnungen und Abschätzungen ein Modell aufgestellt, mit dem sich anthropogene und natürliche Quellen und Senken bilanzieren lassen. Die daraus resultierenden Stoffflüsse des globalen Gesamtquecksilberkreislaufes sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

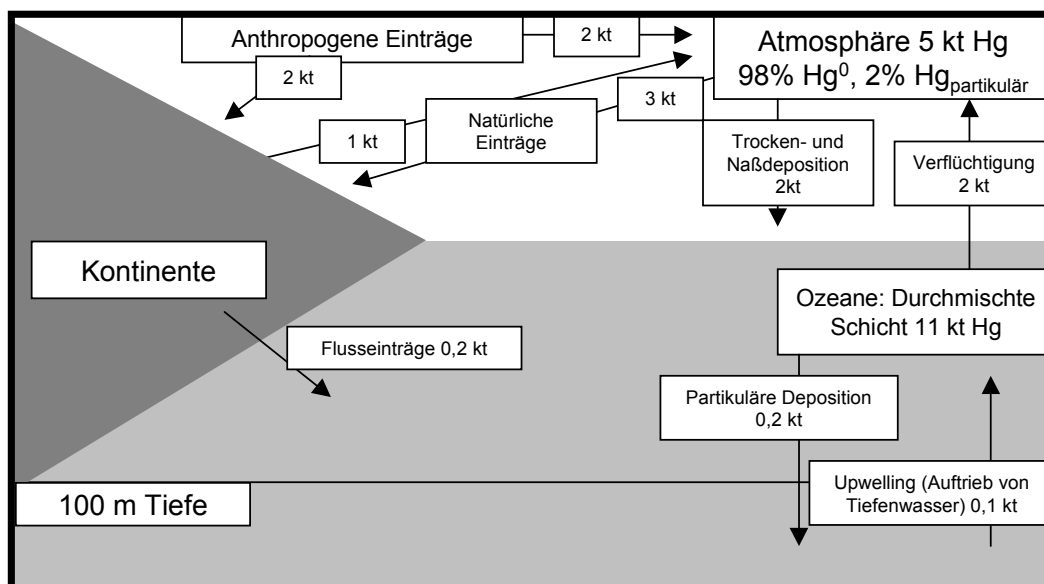


Abbildung 1: Modell der globalen Gesamtquecksilberstoffflüsse pro Jahr (in kt: Kilotonnen) [41, 42]

Ähnliche Modelle lassen sich für methylierte Quecksilberverbindungen nur schwer erstellen, da nicht über eine ausreichende Menge an Analysendaten verfügt wird. Jede Abschätzung, die bisher ausgeführt worden ist, stützt sich auf nur sehr wenige Messungen einzelner Arbeitsgruppen. Ein modernes Monitoring, das mittlerweile an vielen signifikanten Punkten für TGM (Total Gaseous Mercury) und Gesamtquecksilber in Wasser angewandt wird, ist nicht möglich, da es an einheitlichen, unkomplizierten und robusten Methoden mangelt, die zuverlässige und kontinuierliche Daten über Methylquecksilberflüsse liefern könnten. In Tabelle 4 sind beispielhaft einige Quellen und Senken von troposphärischem

Grundlagen

Methylquecksilber aufgeführt. Die angegebenen Emissions- bzw. Depositionsmengen beziehen sich entweder auf Erd- oder Wasseroberfläche (m^2) oder auf die Atmosphäre (m^3).

Tabelle 4: Quellen und Senken von troposphärischem Methylquecksilber [43-47]

<u>Quellen für MeHg⁺</u>	
Oxidative Methylierung von Hg ⁰	$7 \cdot 10^{-5} \text{ ng m}^{-3} \text{ a}^{-1}$
Bildung in wässriger Phase	$0,067 \text{ ng m}^{-2} \text{ a}^{-1}$
Verbrennung fossiler Kraftstoffe	$< 0,39 \text{ ng m}^{-2} \text{ a}^{-1}$
Ausbringung von Klärschlämmen	$96-219 \text{ ng m}^{-2} \text{ a}^{-1}$
<u>Quellen für Me₂Hg</u>	
Ozeane	$5000 \text{ ng m}^{-2} \text{ a}^{-1}$
<u>Senken für MeHg⁺</u>	
Photochemische Zersetzung in Süßwässern	$< 7 \cdot 10^3 \text{ ng m}^{-3} \text{ a}^{-1}$
Natürliche Verwesung	$240 \text{ ng m}^{-2} \text{ a}^{-1}$
Trockendeposition	$22-90 \text{ ng m}^2 \text{ a}^{-1}$
Naßdeposition	$3-330 \text{ ng m}^{-2} \text{ a}^{-1}$

Als Senke für Methylquecksilber kommt auch der atmosphärische Abbau durch OH-Radikale in Frage, wofür aber bisher noch keine Bilanzen über Modelle errechnet wurden. Die atmosphärische Lebensdauer von Me₂Hg wird wegen dieser Abbaureaktion auf etwa 2 Tage geschätzt. Einen Zusammenhang der OH-Radikal- und der Methylquecksilberkonzentration in der Atmosphäre konnte von Pongratz und Heumann gezeigt werden [48]. Dazu wurde bei einer Schiffsexpedition auf dem Atlantik zwischen dem 60. Breitengrad Süd und dem 60. Breitengrad Nord atmosphärisches Methylquecksilber gemessen. Abbildung 2 zeigt, dass die Methylquecksilberkonzentration am Äquator, wo die OH-Radikalkonzentration am höchsten ist, die niedrigsten Werte aufweist [49].

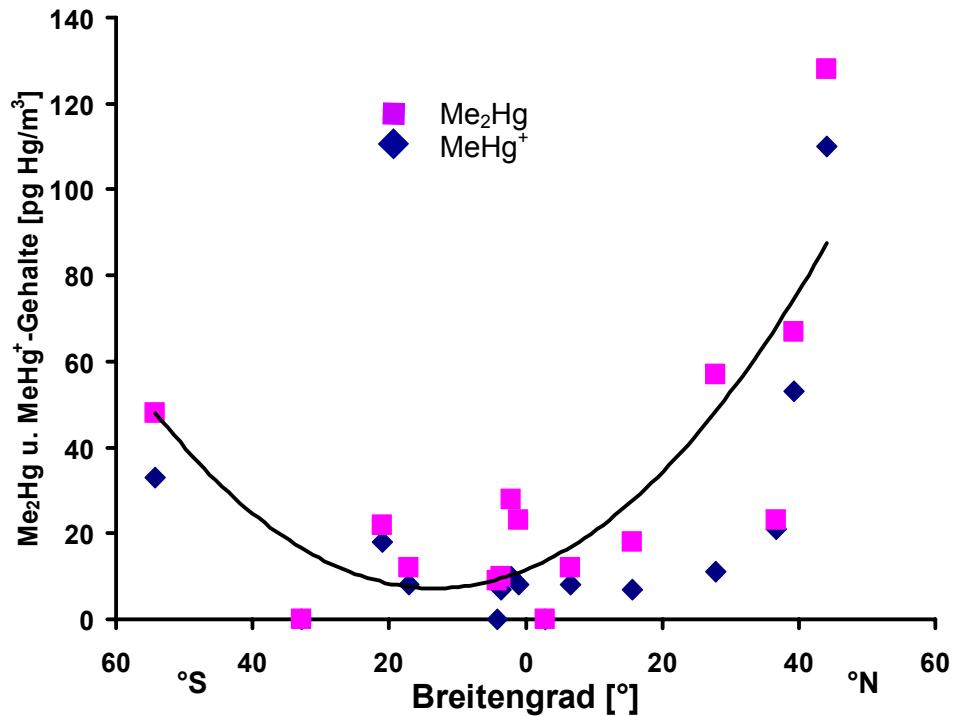


Abbildung 2: Methylquecksilberkonzentrationen in der Atmosphäre während einer Schiffsexpedition im Atlantischen Ozean [49]

Die Rolle von Me₂Hg bei all diesen Prozessen ist umstritten, da es bisher nur in wenigen Proben aufgrund seiner Labilität und Flüchtigkeit nachgewiesen werden konnte. In den Arbeiten von Pongratz und Heumann konnten auch erstmals die biogenen Emissionen verschiedener Ozeane von Dimethylquecksilber in die Atmosphäre abgeschätzt werden. Die dabei erhaltenen Werte sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Abschätzung der biogenen Emission des Me₂Hg aus Ozeanen in die Atmosphäre [50]

Region	Berechneter Eintrag [kt Hg/Jahr]
Südlicher Pazifischer Ozean (51°S - 71°S)	0,21
Arktischer Ozean (64°N-79°N)	0,24
Atlantischer Ozean (38°N-58°S)	1,9

Vergleicht man die erhaltenen Werte für die polaren Ozeane mit dem des Atlantischen Ozeans, kann man abschätzen, dass der biogene Anteil der Dimethylquecksilberemission der Meere über 10 % der Gesamtemission dieser Spezies ausmacht. Damit konnte die

Grundlagen

große Bedeutung der biotisch gebildeten Methylquecksilberverbindungen für den biogeochemischen Quecksilberkreislauf gezeigt werden. Unter Berücksichtigung der Rolle von MeHg^+ und Me_2Hg wird der bisher vermutete biogeochemische Kreislauf des Quecksilbers in Abbildung 3 gezeigt.

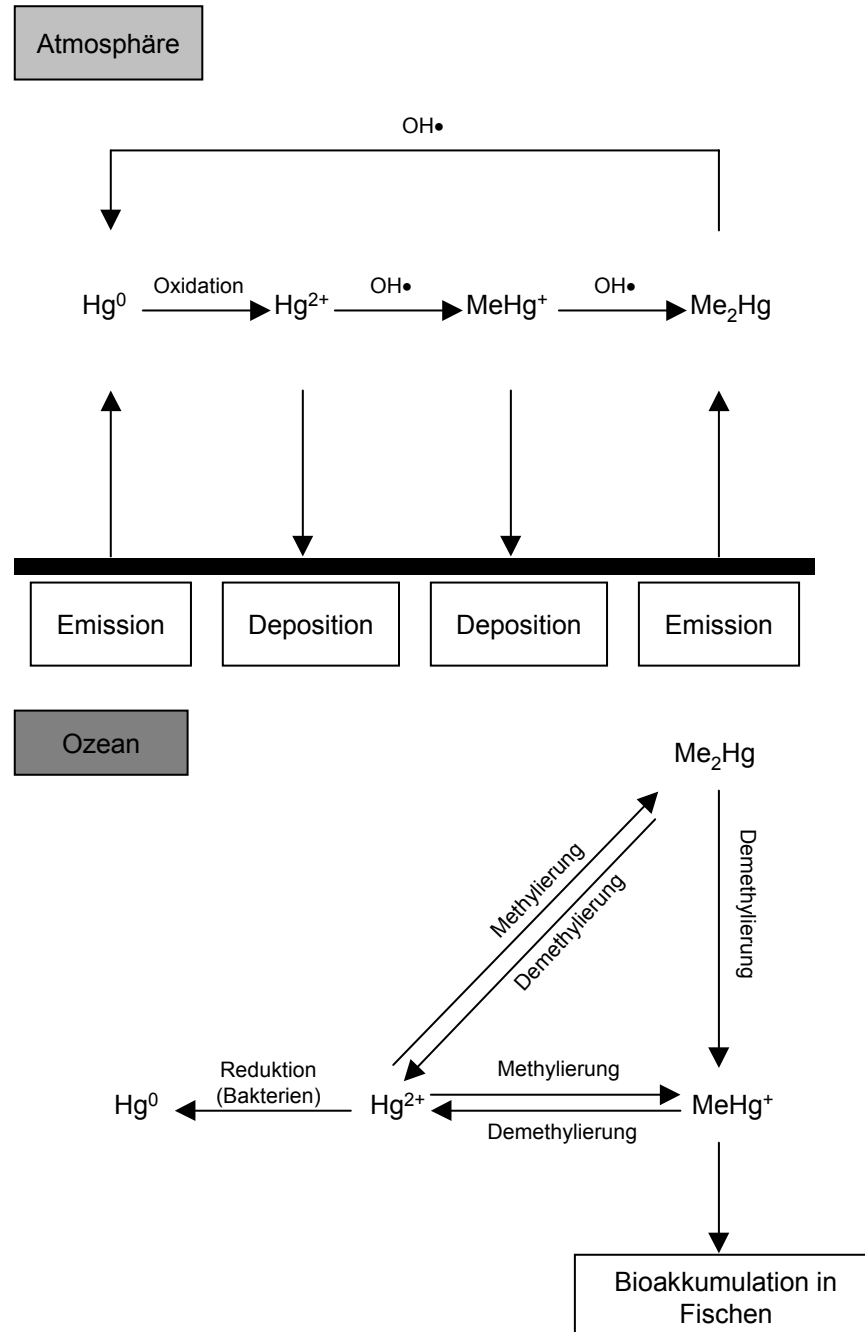
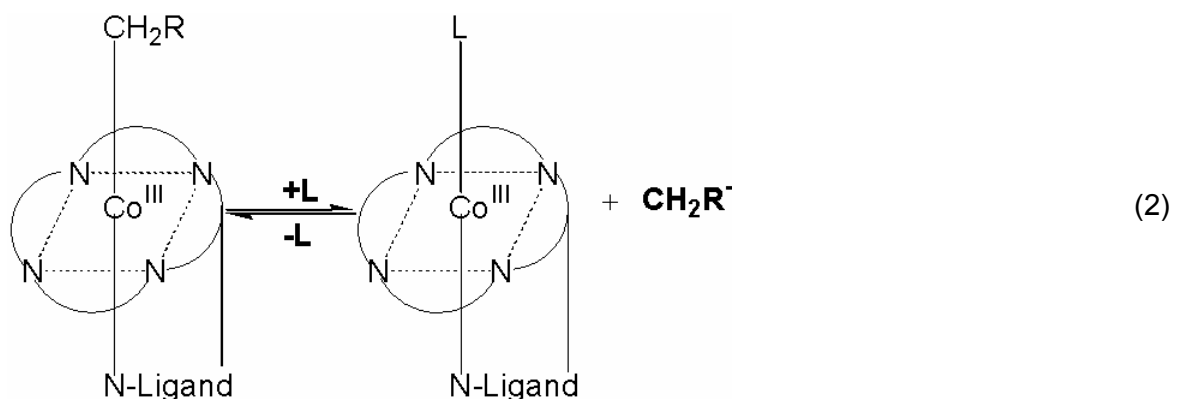


Abbildung 3: Biogeochemischer Kreislauf des Quecksilbers zwischen Ozean und Atmosphäre [51]

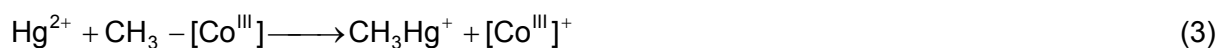
2.1.3 Methylierung von Quecksilber

Methylierte Schwermetallverbindungen können in der Umwelt aus anorganischen Verbindungen entweder mittels der sogenannten Biomethylierung oder auf dem Wege einer abiotischen Methylierung gebildet werden. Die auf dem biologischen Wege entstandenen Verbindungen sind von fundamentaler Bedeutung für die globalen biogeochemischen Stoffkreisläufe von Schwermetallen, insbesondere von Quecksilber. Der Begriff der Biomethylierung wurde zuerst von Challenger bei seinen Untersuchungen über Methylarsenverbindungen verwendet und bezeichnet die biotische intrazelluläre Methylierung [52].

Als wichtigste intrazelluläre Methylendonatoren sind hierbei Methylcobalamin (MeCoB_{12}) und das Desoxyadenosylcobalamin (Coenzym B_{12}) von Bedeutung [53]. Diese besitzen in der axialen Koordinationsstelle eine primäre Alkylgruppe, wodurch diese Komplexe zu den bislang einzigen gesicherten Beispielen für "natürliche" metallorganische Verbindungen in der Biochemie werden (siehe Gleichung (2)).



Da die Methylierung elektrophiler Substrate metallorganische Verbindungen erfordert, sind die Methylcobalamine geeignet, Schwermetalle (z.B. $\text{Hg}(\text{II})$) zu methylieren. Quecksilber reagiert mit dem Methylcobalamin vermutlich über einen carbanionischen Reaktionsweg (S_{N}), während weniger edle Elemente wie Arsen oder Zinn aus ihren Verbindungen über radikalische Reaktionswege alkyliert werden. Bei der in Gleichung (3) dargestellten Reaktion mit Quecksilber entsteht das Methylquecksilberkation CH_3Hg^+ .

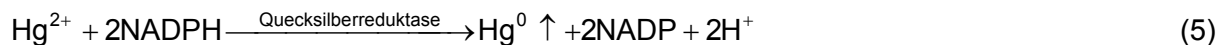


In einer Reihe von Modellversuchen konnte die Biomethylierung von Quecksilber durch niedrigere Organismen wie Algen und Bakterien nachgewiesen werden [50]. Dabei zeigte sich,

Grundlagen

dass eine Reihe von biologischen Spezies selektiv in der Lage sind, nur MeHg^+ , Me_2Hg oder auch beide Methylquecksilberspezies zu bilden. Weiterhin konnte bei einer Expedition in den Südatlantik eine deutliche Korrelation des Adenosintriphosphatgehaltes, welcher hierbei als Maß der biologischen Aktivität genutzt wird, mit der Methylquecksilberkonzentration im Oberflächenwasser gezeigt werden [54].

Neben der biotischen Bildung von Methylquecksilber konnte auch schon deren biotische Demethylierung durch Bakterien gezeigt werden [55]. Dabei handelt sich vermutlich um einen Entgiftungsprozess. Die Hg-C-Bindung wird enzymatisch gespalten, woraufhin das entstandene anorganische Quecksilber reduziert wird und sich verflüchtigen kann (siehe Gleichungen (4) u. (5)).



Die abiotische Methylierung des Quecksilbers kann prinzipiell auf dem Wege der schon in Kapitel 2.1.1 angesprochenen Transmetallierung, photochemisch oder mit Hilfe von Huminstoffen ablaufen. Ein Beispiel für die Transmetallierung ist die Bildung von MeHg^+ aus elementarem Quecksilber und Methyljodid [56], was beispielsweise zur Bildung von methyliertem Quecksilber in der Atmosphäre beitragen kann (siehe Gleichung (6)).



Die photochemische Methylierung von Quecksilber benötigt neben Licht (Sonnenlicht, UV) einen potentiellen Methylondonator. Dafür kommen Carbonsäuren, Ketone, Aminosäuren oder Alkohole in Frage (siehe Gleichung (7)) [40].



Der Mechanismus der Bildung von Methylquecksilber durch Huminstoffe ist weitgehend ungeklärt, kann aber wie bei den photochemischen Methylierungen auf die Anwesenheit von methylierenden Gruppen in den Humin- und Fulvinsäuren zurückgeführt werden. Allerdings findet die Reaktion auch unter Lichtauschluss statt und weist eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert auf [57].

Die abiotische Demethylierung läuft entweder als Hydrolyse, oxidativer Abbau oder photochemische Zersetzung ab. Allerdings sind Methylquecksilberverbindungen gegen solche Einflüsse relativ stabil (siehe Kapitel 2.1.1), woraus sich ihre große Bedeutung für den globalen Stoffkreislauf des Quecksilbers ableitet.

2.1.4 Humantoxikologie und Ökotoxikologie

Vergiftungen durch Hg sind so alt wie seine Verwendung. So wurden schon vor Jahrhunderten bei Grubenarbeitern in der Hg-Gewinnung aus Zinnober typische Symptome wie Zittern und Lähmungen beschrieben. Akute Vergiftungen nach Inhalation von Hg-Dampf am Arbeitsplatz, durch Anwendung von Hg in der Medizin, oder nach Aufnahme von metallischem Quecksilber aus zerbrochenen Glasgeräten sind heutzutage selten, kommen aber vor [58].

Die Katastrophe von Minamata ist das klassische Beispiel einer akuten Vergiftung einer größeren Bevölkerungsgruppe durch Methylquecksilber. In den 50er Jahren leitete die Chisso AG methylquecksilberhaltige Abwässer aus einer Acetaldehydfabrik in die Bucht von Minamata ein. Das enthaltene Methylquecksilber reicherte sich in den Fischen zu Konzentrationen von 6-25 µg/g Hg an. Der Verzehr der Fische, die Hauptnahrungsquelle der Bewohner der Bucht, führte zu schweren Nervenschäden (Seh-, Gehör-, Koordinationsstörungen), Wachstumsbehinderungen und Schäden des Abwehrsystems bis hin zu Todesfällen. Zwischen 1955 und 1959 wurde nahezu jedes dritte Kind in Minamata mit geistigen und körperlichen Schäden geboren. Die sogenannte Minamata-Krankheit hat in den letzten 30 Jahren annähernd 2000 Todesopfer gefordert. Abbildung 4 zeigt ein Schema über den Weg des Methylquecksilbers von der Fabrik bis zum Verbraucher.

Zur Beurteilung des Quecksilbergehaltes von Fischen ist in Deutschland die auf EG-Recht basierende Schadstoffhöchstmengenverordnung (SHmV) von 1988 in der Fassung der Änderungsverordnung vom 3.3.1997 anzuwenden. Darin sind für Hg und Hg-Verbindungen für alle Arten von Haifisch, Thunfisch, Schwertfisch, Aal, Hecht und Barsch Höchstmengen von 1mg Hg/kg Frischgewicht festgelegt. Für alle anderen Arten gilt eine Höchstmenge von 0,5 mg/kg Frischgewicht. Die Hg-Gehalte der meisten in Deutschland vermarkteten Fische liegen unterhalb der SHmV. Die Weltgesundheitsbehörde (WHO) hat ermittelt, dass bei empfindlichen Personen toxische Effekte schon dann auftreten, wenn sie täglich mehr als 0,3 mg Quecksilber als Methylquecksilber mit der Nahrung aufnehmen. Die WHO empfiehlt,

Grundlagen

höchstens 0,03 mg pro Tag aufzunehmen. Für anorganisches Quecksilber liegt diese Dosis mit 0,04 mg pro Tag etwas höher. Die zweite bedeutende Quelle für eine Hg-Belastung des Menschen sind Amalgamfüllungen, hier wird die durchschnittlich zugeführte Menge auf 2-6 µg pro Tag geschätzt.

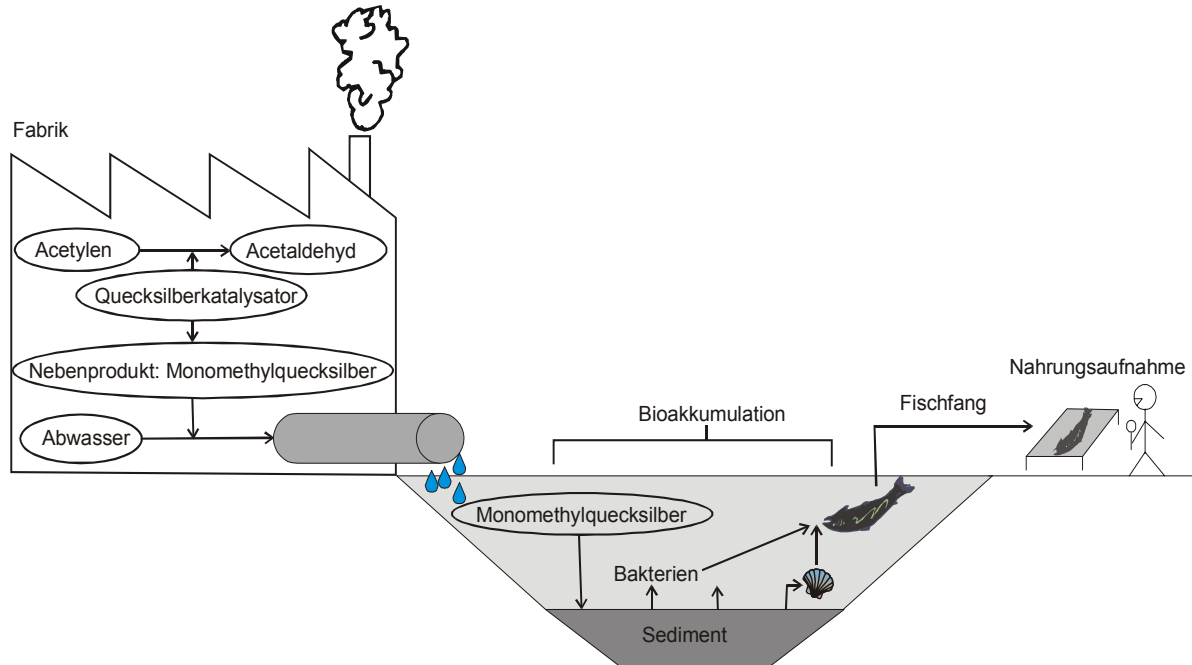


Abbildung 4: Der Weg des Methylquecksilbers von der Acetaldehydfabrik-Fabrik zum Verbraucher in Minamata [59]

Akute Vergiftungen werden über den LD_{50} -Wert angegeben und auch hier liegt die Angabe für Methylquecksilber mit 10 mg Hg als $MeHgCl$ pro Kilogramm Körpergewicht deutlich unterhalb des Wertes für $HgCl_2$ von 37 mg Hg/kg Körpergewicht. Der MAK-Wert (Maximale Arbeitsplatz Konzentration) für Organo-Quecksilberverbindungen liegt bei $0,01 \text{ mg/m}^3$ und für Gesamt-Hg bei $0,1 \text{ mg/m}^3$, was etwa 2% der Hg-Konzentration (5 mg Hg/m^3) ausmacht, bei der akute Vergiftungserscheinungen auftreten. Der wohl bekannteste Fall einer Vergiftung mit Dimethylquecksilber ereignete sich im Jahr 1996 am Dartmouth College in Hanover, New Hampshire. Eine Chemieprofessorin verschüttete bei der Herstellung eines NMR-Standards ca. 0,5 mL Me_2Hg über ihre Latex-Handschuhe. Die Handschuhe wurden offenbar von der Substanz durchdrungen und Me_2Hg resorbiert. Etwa ein halbes Jahr später traten schwere Schädigungen des Zentralen Nervensystems auf. Zu diesem Zeitpunkt betrug die Hg-Konzentration im Blut der Patientin 4 mg Hg/L. Zehn Monate nach dem Unfall verstarb die Patientin [60]. In Deutschland liegt der biologische Arbeitsstofftoleranzwert (BAT) für das Arbeiten mit organischen Quecksilberverbindungen bei 0,1 mg Hg/L Vollblut.

Grundlagen

Die erhöhte Toxizität von Methylquecksilber erklärt sich aus dem ambivalent lipophilen/hydrophilen Charakter, der es dieser Verbindung erlaubt, die speziell gestalteten Membran-Trennwände zwischen dem Nervensystem oder dem wachsenden Fetus und dem übrigen Organismus zu überwinden. Die Placenta-Membran wie auch die Blut-Hirn-Schranke stellen für viele Stoffe ein Hindernis dar, solange diese nicht relativ klein sind oder über ein hydrophiles und lipophiles Ende verfügen. Solche Stoffe können weder von dem eher wässrigen Plasma noch von einer unpolaren Membran aufgehalten werden. Weiterhin bildet sich mit der Magensäure das weitgehend nicht dissoziierte MeHgCl , das aufgrund seiner Lipophilie sehr gut resorbierbar ist. Die schon angesprochene, bevorzugte lineare Koordination des Quecksilbers verhindert eine effektive Chelatbildung mit entgiftenden Enzymen. Die schädigende Wirkung im Organismus ist im Wesentlichen auf die hohe Affinität des Methylquecksilbers gegenüber Thiolat-Liganden zurückzuführen. Quecksilberverbindungen greifen generell alle Proteinstrukturen und Enzyme an, die Cystein-Reste als metallkoordinierende, redoxaktive, oder Disulfidbrücken als konformationsbestimmende Elemente enthalten. Über 50 % der Hg-Körperlast sind in den Nieren an Metallothionein gebunden. Glücklicherweise ist die RHg^+ -Thiolatbindung aber kinetisch labil, so dass bei Anbieten eines besseren Liganden, z.B. der Dimercaptobernsteinsäure, eine Umkomplexierung und somit eine Ausscheidung möglich ist [53].

Der globale Stoffkreislauf des Quecksilbers wird im Wesentlichen von den anorganischen Spezies Hg^{2+} und Hg^0 , sowie den beiden Methylspezies MeHg^+ und Me_2Hg bestimmt. Von besonderem Interesse für eine umwelttoxikologische Betrachtung des Quecksilbers ist dessen Eigenschaft, sich in lebenden Organismen anzureichern. Dabei wird Quecksilber hauptsächlich als MeHg^+ akkumuliert. Es ist davon auszugehen, dass die höheren Organismen Quecksilber nicht selbst methylieren, sondern MeHg^+ über die Nahrung oder aus dem umgebenden Medium aufgenommen wird. Gebildet werden die Methylquecksilberspezies in erster Linie von der untersten Stufe der Nahrungskette. Bakterien und Algen sind in der Lage, Quecksilber zu methylieren [61]. Dieser Vorgang liegt in einem Resistenzmechanismus dieser Lebewesen begründet. Methylquecksilber lässt sich aufgrund seiner höheren Lipophilie und Flüchtigkeit leichter ausscheiden bzw. aus dem Ökosystem entfernen als die anorganischen Spezies. Dieser Vorgang ist notwendig, da Quecksilber das für Mikroorganismen giftigste Metall ist [62]. Der Vorgang der Bioakkumulation ist noch weitgehend unverstanden, man kennt aber einige Faktoren die ihn begünstigen. Niedrige Salzgehalte, geringe biologische Aktivität, hohe Huminstoffgehalte und niedrige pH-Werte [63] begünstigen neben einem erhöhten Eintrag an Hg die Bioakkumulation. Neben diesen Aspekten spielt die Affinität von MeHg^+ und Hg^{2+} zu

Grundlagen

Thiokomponenten eine Rolle, da Addukte mit diesen Verbindungen die Lipophilie steigern, was zu einer erhöhten Aufnahme durch Fische führt [64]. Tabelle 6 zeigt eine typische Hg- und MeHg-Akkumulation in einer aquatischen Nahrungskette.

Tabelle 6: Quecksilber- und Methylquecksilber-Akkumulation in einer Nahrungskette [30]

Glied der Nahrungskette	Hg-Konzentration [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	MeHg an Gesamt-Hg [%]
Sediment	300	0,02
Wasser	0,001	5
Phytoplankton	30	13
Zooplankton	56	29
Fische	100	70
Raubfische	300	100
Seevögel (Federn)	5000	100

2.2 Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber in Umweltproben

2.2.1 Quecksilberspezies in gasförmigen Proben

Betrachtet man Quecksilber im Vergleich zu anderen Schwermetallen in der Atmosphäre, nimmt Quecksilber aufgrund der schon in Kapitel 2.1.1 angesprochenen Flüchtigkeit eine Sonderstellung ein. Die meisten anderen Schwermetalle trifft man in der Atmosphäre aerosolgebunden an. Im Falle des Quecksilbers ist jedoch ein partikulärer Anteil weit unter einem Prozent zu veranschlagen. Neben dem edlen Charakter führt dieser Umstand dazu, dass elementares Quecksilber eine ungewöhnlich lange mittlere Verweilzeit in der Atmosphäre von etwa einem Jahr hat. Daher ist es auch möglich, Quecksilber fernab seiner Emissionsquellen z.B. in der Antarktis nachzuweisen [65]. Für die Bestimmung des gasförmigen Quecksilbers TGM (Total Gaseous Mercury) hat sich im Wesentlichen ein Verfahren durchgesetzt. Hierbei wird das Quecksilber aus der Luft durch Amalgamierung an Edelmetallen (meistens Gold) angereichert, thermisch desorbiert und einer Detektion mit Kaltdampf-Atomfluoreszenz- (CVAFS) oder Atomabsorptionsspektroskopie (CVAAS) zugeführt. Als Adsorber bieten sich dabei mit goldbedampfte Glasperlen, Quarzsand oder Platinnetze mit großer Oberfläche an. Bei diesen Verfahren können Nachweisgrenzen von wenigen pg/m^3 erreicht werden, was bei durchschnittlichen TGM-Werten in der Atmosphäre im unteren $\text{ng Hg}/\text{m}^3$ Bereich völlig ausreichend ist. Moderne, kommerziell erhältliche Hg-Analysatoren erlauben ein Quecksilber-Monitoring der Umgebungsluft mit einer zeitlichen Auflösung von wenigen Minuten, was auch die Beobachtung von kurzfristigen (z.B. wetterbedingten) Schwankungen der TGM-Konzentration erlaubt.

Ein weiterer Summenparameter der Quecksilberanalytik ist das sogenannte RGM (Reactive Gaseous Mercury), unter dem die gasförmigen Hg^{2+} -Verbindungen (z.B. HgCl_2) in der Atmosphäre zusammengefasst werden. Die Hg(II) -Spezies der Atmosphäre unterscheiden sich aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit stark von Hg^0 . Obwohl das RGM nur einen geringen Teil des gesamten atmosphärischen Quecksilbers ausmacht, muss man davon ausgehen, dass es aufgrund seiner Polarität einen entscheidenden Anteil an den Depositionsprozessen von Quecksilber aus der Atmosphäre hat. RGM lässt sich mit verschiedenen Methoden analysieren und kann beispielsweise in HCl-saurer, fein verteilter Lösung (engl.: mist chamber) oder auf mit KOH beschichteten Quarzröhrchen (engl.: Denuder) adsorbiert werden. Die Reproduzierbarkeit dieser Verfahren ist im Vergleich zu TGM-Methoden relativ schlecht, wofür die Gründe in der starken Unheitlichkeit dieser zusammengefassten "Spezies" zu suchen sein dürften. Das gleiche gilt für TPM (Total Particulate Mercury),

welches entweder aus Hg^0 bzw. RGM besteht, das an der Partikeloberfläche adsorbiert ist, oder aus zweiwertigem Quecksilber, das an den Partikel chemisch gebunden bzw. inkorporiert ist. Hier können zur Sammlung verschiedenste Filter eingesetzt werden, die anschließend zur Analyse mit Säure extrahiert werden [66].

Summenparameter sind sicherlich bei der Beurteilung einer atmosphärischen Quecksilberbelastung nützlich, dennoch können sie eine genaue Aufschlüsselung der vorhandenen Quecksilberspezies nicht ersetzen. Die weitaus größere Herausforderung liegt daher im Nachweis methylierter Quecksilberspezies in der Atmosphäre, da sie aufgrund ihrer wesentlich geringeren Konzentration gegenüber dem elementaren Quecksilber eine der Detektion vorangegangene Abtrennung des Hg^0 notwendig machen. Aufgrund ihrer großen human- und umwelttoxikologischen Bedeutung (siehe 2.1.4) können sie aber auf keinen Fall vernachlässigt werden.

Zur Bestimmung organischer Quecksilberspezies in der Atmosphäre kann man prinzipiell auf zwei verschiedene Arten vorgehen. Die erste Verfahrensweise basiert auf der selektiven Anreicherung der zu quantifizierenden Substanz und der anschließenden Messung, wie das bereits oben für TGM beschrieben wurde. Dabei ist es von entscheidender Bedeutung, einen Adsorber zu finden, der möglichst selektiv ist. Dieser Punkt erwies sich in der Vergangenheit immer wieder als problematisch. Ein Beispiel war der Versuch elementares Quecksilber von methyliertem Quecksilber durch Amalgamierung an Silberoberflächen abzutrennen [67, 68]. Hierbei stellte sich heraus, dass auch die methylierten Quecksilberspezies adsorbiert werden und somit eine Abtrennung von Hg^0 nicht möglich ist. Außerdem war eine Unterscheidung von Monomethyl- und Dimethylquecksilber nicht möglich [69]. Eine Möglichkeit zur selektiven Anreicherung von Monomethylquecksilberchlorid aus der Luft ist die Adsorption auf mit NaOH behandelten Adsorbentien. Allerdings wird die Richtigkeit dieser Methode in Zweifel gezogen.

Die andere Möglichkeit zur Bestimmung methylierter Hg-Spezies in der Atmosphäre ist eine unselektive Anreicherung und ein anschließendes analytisches Verfahren mit gaschromatographischer Trennung der Spezies. Diese zweite Möglichkeit ist zwar vom Aufwand etwas höher, bietet aber ansonsten viele Vorteile. Der Adsorber muss nicht selektiv sein und sollte nur die Bedingungen einer quantitativen Adsorption aller Spezies und eine Desorption ohne Dekomposition der methylierten Spezies erfüllen. Hierfür haben sich verschiedene moderne Adsorbentien bewährt, von denen im wesentlichen Tenax und Carbosieve zum Einsatz kommen. Die Adsorberkapazität von Tenax ist etwas schlechter als

die von Carbosieve, allerdings ist eine quantitative Desorption von Carbosieve langwierig, wobei von Tenax innerhalb weniger Sekunden desorbiert werden kann [30].

Die Spezies werden anschließend thermisch desorbiert und einer gaschromatographischen Trennung zugeführt. Die Detektion kann auch hier mit AAS, AFS, oder aber mit einem ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometer) erfolgen [24]. Die Zuordnung ist anhand der Retentionszeit eindeutig und eine Verfälschung des Ergebnisses durch Memory-Effekte des elementaren Quecksilbers kann ausgeschlossen werden. Daher können mit dieser Verfahrensweise hervorragende Nachweisgrenzen im unteren pg Hg/m^3 -Bereich erzielt werden, was die Erfassung von Konzentrationsspitzen der Verbindungen erlaubt. Abschließend ist festzustellen, dass ein automatisiertes Monitoring methylierter Quecksilberverbindungen in der Atmosphäre mit einer hohen Zeitauflösung aufgrund des wesentlich komplizierteren Analysenverfahrens und einem Mangel an kommerziellen Geräten noch nicht möglich ist.

2.2.2 Quecksilberspezies in wässrigen Proben

Bei der Bestimmung von Quecksilberspezies in wässrigen Proben kann man zwischen zwei verschiedenen Möglichkeiten wählen. Die Quecksilberspezies können - soweit möglich - in flüchtige Verbindungen derivatisiert und mit Hilfe eines Inertgasstroms aus der Lösung ausgetrieben werden. Das weitere analytische Verfahren kann dann wie bei den gasförmigen Proben erfolgen. Als Derivatisierungsmethoden haben sich Alkylborate etabliert, da sie im Gegensatz zu Grignard-Reagenzien im wässrigen Medium direkt eingesetzt werden können. Die Probe kann dann mit Hilfe einer Purge-Einheit (siehe Kapitel 2.3) direkt ausgetrieben werden [70], oder mit Hilfe eines organischen Lösungsmittels (z.B.: Hexan, Methylenchlorid) extrahiert werden [71]. Zur Bestimmung von Gesamtquecksilber ist es zunächst notwendig, alle in der Lösung vorhandenen Spezies in elementares Quecksilber umzuwandeln. Dazu werden zunächst starke Oxidationsmittel zur Zerstörung und Umsetzung zu Hg^{2+} eingesetzt. Das entstandene Hg^{2+} wird anschließend mit Hilfe eines Reduktionsmittels (meist SnCl_2) zu Hg^0 umgesetzt und kann dann aus der Lösung ausgetrieben werden [72, 73]. Abbildung 5 zeigt den schematischen Aufbau einer Apparatur zur on-line-Bestimmung von Gesamtquecksilber in Meerwasser.

Quecksilber lässt sich, wie jedes andere Schwermetall auch, mit der ICP-MS oder ICP-AES (atomic emission spectrometry) in wässrigen Proben direkt bestimmen. Allerdings erhält

Grundlagen

man, ähnlich wie bei TGM in gasförmigen Proben, nur einen Summenparameter des gesamten gelösten Quecksilbers. Daher ist auch in der Analytik wässriger Proben eine genaue Bestimmung der chemischen Bindungsform des Quecksilbers notwendig. Auch hier kann zunächst selektiv auf geeigneten Adsorbenten angereichert werden. In der Vergangenheit wurden hierfür beispielsweise sogenannte C₁₈-Patronen verwendet, die mit Hilfe einer 2-Mercaptoethanollösung modifiziert wurden [74]. Eine solche Vorgehensweise birgt aber immer auch die Gefahr von Verlusten, Memory-Effekten oder Speziestransformationen.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung von Methylquecksilber in wässrigen Proben ist mit einer vor der Detektion durchgeführten Trennung durch Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) möglich. Dabei wird die Umkehrphasen-Chromatographie angewandt, die eine Trennung von Monomethylquecksilber und anorganischen Quecksilberspezies in wenigen Minuten erlaubt. Es werden organische Modifizier (meist schwefelhaltige Verbindungen) eingesetzt, welche mit den Quecksilberverbindungen neutrale Teilchen bilden und somit eine HPLC-Umkehrphasen-Trennung ermöglichen [35].

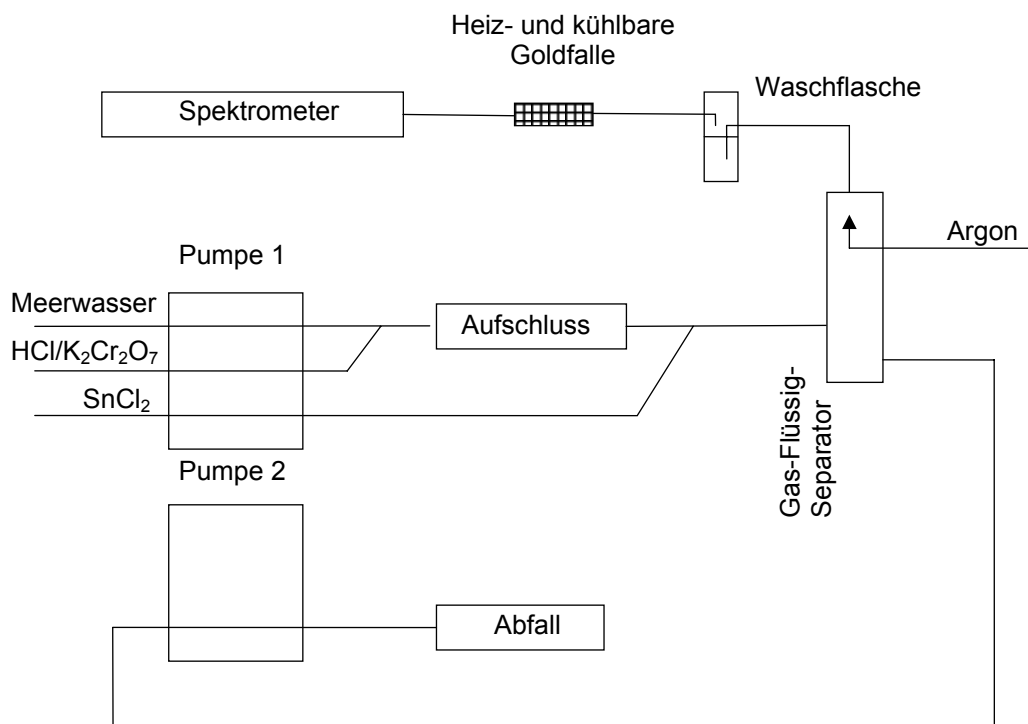


Abbildung 5: Schematischer Aufbau für eine on-line Bestimmung von Gesamtquecksilber in Meerwasser [75]

2.2.3 Quecksilberspezies in festen Proben

Die Quecksilberspeziesanalytik fester Proben unterscheidet sich von der Analyse flüssiger und gasförmiger Proben durch die Notwendigkeit eines Aufschlusses oder einer Extraktion der Quecksilberverbindungen. An Aufschlüsse, denen eine richtige Analyse von Quecksilber und seinen Verbindungen folgen soll, müssen besondere Anforderungen gestellt werden. Die hohe Flüchtigkeit des Quecksilbers und einiger seiner Verbindungen müssen bei der Vorgehensweise, z.B. durch Verwendung eines geschlossenen Aufschlusssystems, berücksichtigt werden. Liegt der Schwerpunkt der Analyse auf den Methylquecksilberverbindungen, ist es weiterhin notwendig, Speziesumwandlungen, Dekompositionen und Artefaktbildungen während des Aufschlusses zu vermeiden. In der Literatur wird hauptsächlich die Bestimmung des MeHg^+ -Gehaltes in Fischproben beschrieben [76], was natürlich in dem humantoxikologischen Hintergrund (Kapitel 2.1.4) begründet liegt.

Im Folgenden sollen beispielhaft fünf verschiedene Methoden zum Aufschluss von Fischproben zur anschließenden Quantifizierung von Methylquecksilber vorgestellt werden. Die NIST-Methode (National Institute of Standards and Technology) verwendet einen Mikrowellenaufschluss. Dabei wird die Extraktion mit 10 mL konz. Essigsäure für 4 min bei 50 W durchgeführt. Durch die niedrige Leistung soll ein zu starkes Erhitzen und eine damit verbundene Dekomposition von Methylquecksilber vermieden werden. Anschließend wird mit Natriumtetraphenylborat derivatisiert und auf einer oberflächenaktivierten Faser angereichert, die direkt in den Injektor eines GC-AED-Systems (Atomic Emission Detection) gegeben wird [77].

Eine apparativ weniger aufwendige Aufschlussmethode kann mit einer ethanolischen Kaliumhydroxidlösung (1 h; 100°C) durchgeführt werden. Die Aufschlusslösung wird mit Dithionat versetzt und das entstehende Quecksilberdithionat mit Toluol extrahiert. Anschließend kann mit einem GC-ECD-System (Electron Capture Detection) analysiert werden [76].

Ebenfalls angewandt wird auch die Wasserdampfdestillation unter Zugabe von Schwefelsäure und Natriumchlorid, wodurch eine vollständige Umsetzung des vorhandenen Methylquecksilbers zum flüchtigen Methylquecksilberchlorid gewährleistet wird. Methylquecksilber und anorganisches Quecksilber werden durch Anionenaustausch getrennt, wobei die Methylquecksilberfraktion einem UV-Aufschluss unterzogen wird.

Anschließend wird mit SnCl_2 reduziert, auf einer Goldoberfläche angereichert und mit CVAAS quantifiziert [78].

Es ist auch möglich, mit Schwefelsäure zu extrahieren und anschließend die Analyten zuerst in Dichlormethan und dann wieder zurück in Wasser zu überführen. Auf diesem Wege kann eine partielle Matrixabtrennung erreicht werden. Zur weiteren Analyse werden die Quecksilberspezies mit Natriumtetraäthylborat derivatisiert und auf einer Tenax-Falle angereichert. Die Trennung erfolgt in diesem Fall auf einer Kapillarsäule mit anschließender Detektion durch ICP-MS (siehe Kapitel 2.3) [79].

Westöö entwickelte eine Methode, bei der mit Schwefelsäure und Kaliumbromid extrahiert wird. Das entstehende Methylquecksilberbromid lässt sich nahezu vollständig in Toluol anreichern. Zur weiteren Aufreinigung wird eine Rückextraktion mit einer wässrigen Cysteinlösung durchgeführt, bevor der Analyt endgültig in Toluol überführt wird. Der Toluolextrakt kann dann mit einem GC-ECD-System analysiert werden [80].

Alle diese Aufschlussmethoden bergen die Gefahr einer Artefaktbildung, die im Falle der Wasserdampfdestillation besonders hoch ist (siehe Kapitel 2.4) [81]. Eine solche Artefaktbildung kann mit isotonenangereichertem Quecksilber und einer ICP-MS-Detektion verfolgt und korrigiert werden.

Die zweite bedeutende Gruppe von Festkörperproben sind Sedimente, die sich durch einen niedrigeren Gehalt an Methylquecksilber bei wesentlich höherem Überschuss an anorganischem Quecksilber auszeichnen. Das macht die Analyse von Sedimenten schwieriger, obwohl ihr Potential zur Artefaktbildung viel kleiner ist. Die anzuwendenden Aufschlussmethoden unterscheiden sich nicht grundsätzlich von denen der Fischproben, wenn nur der Methylquecksilbergehalt der Probe bestimmt werden soll. Selbstverständlich müssen aber wesentlich härtere Bedingungen gewählt werden, wenn man einen Totalaufschluss oder eine quantitative Extraktion von anorganischem Quecksilber erreichen möchte.

2.3 Quecksilberanalyse mit Kaltdampf-Atomfluoreszenz-Spektroskopie nach Purge&Trap-Anreicherung sowie gaschromatographischer Trennung

Im Folgenden sollen die theoretischen Grundlagen der in dieser Arbeit angewandten Methode zur Quecksilberspeziesanalytik besprochen werden. Das verwendete System lässt sich im Wesentlichen in drei Teile unterteilen. Die sogenannte Purge&Trap-Einheit ist das Probenaufgabesystem, die Kapillargaschromatographie dient der Trennung und Identifizierung der Quecksilberspezies und die Atomfluoreszenzspektroskopie der elementspezifischen Detektion. Erst die zusammengenommenen Vorteile jedes einzelnen Teils dieses Analysensystem ermöglichen die extrem nachweisstarke Quecksilberanalytik, mit der sich diese Arbeit im Weiteren beschäftigen wird [70, 77].

Bei der Purge&Trap-Technik werden die zu analysierenden Substanzen mit Hilfe eines inerten Gases (He, Ar, N₂) aus der flüssigen oder suspendierten Probe ausgetrieben (dynamische Headspacetechnik). Der im Gasstrom mitgeführte Analyt wird auf einer Falle (engl. Trap) angereichert. Diese Falle kann entweder aus einer Kapillare, die auf sehr niedrige Temperaturen gekühlt wird [82], oder aus einem Adsorptionsröhrchen [83] bestehen. Bei Anwendung dieses Verfahrens muss auf die Reproduzierbarkeit der Ausgasausbeute geachtet werden. Deren Abhängigkeit von den einzelnen Parametern ist in Gleichung (8) dargestellt [84, 85].

$$A = 1 - \frac{c}{c_0} = 1 - \exp\left(-\frac{H}{R \cdot T} \cdot \frac{V_G}{V_P}\right) \quad (8)$$

A:	Ausgasausbeute	R:	Gaskonstante
C:	Konzentration nach dem Ausgasen	T:	Temperatur
C ₀ :	Anfangskonzentration	V _G :	Gasvolumen
H:	Henry-Konstante des Analyten	V _P :	Probenvolumen

Gleichung (8) zeigt die starke Abhängigkeit der Ausgasausbeute von dem Quotienten aus Gas- zu Probenvolumen, der möglichst groß gehalten werden sollte. Durchbrüche müssen je nach Anreicherungsverfahren und analytischer Fragestellung durch eine Optimierung der Gasflussrate vermieden werden. Die Vorteile der Methode liegen in der schonenden und nahezu vollständigen Matrixabtrennung. Daher können Interferenzen bei der Detektion weitgehend vermieden werden. Die direkte Aufbringung der Probe auf die Säule verringert die Kontaminationsgefahr und eventuelle Verluste. Weiterhin können sehr große Probenvolumina ausgegast werden, was zu einer Verbesserung der Nachweisstärke des Verfahrens führt.

Grundlagen

Die Kapillargaschromatographie ist eine Methode zur Auftrennung flüchtiger Stoffgemische durch wiederholte Verteilung der Probensubstanzen zwischen einer gasförmigen mobilen und einer flüssigen stationären Phase. Die stationäre Phase in der Kapillargaschromatographie besteht aus einer Glaskapillare mit einem Innendurchmesser von 0,1 – 0,53 mm und einer Länge zwischen 10 und 25m. Diese Kapillaren werden auf der Innenseite mit einem dünnen Film (0,17-5,3 µm) beschichtet. Dabei wird die Innenwand der Kapillarsäule angeätzt und anschließend mit Methylsilan- oder Methylphenylsilanderivaten silanisiert [86]. Zur Beurteilung der Trennleistung einer solchen Säule hat man die Begriffe der Zahl der theoretischen Böden bzw. der theoretischen Bodenhöhe einer Säule eingeführt und sie wie in den Gleichungen (9) und (10) beschrieben definiert.

$$N = 5,54 \cdot \left(\frac{t_r}{W_{0,5}} \right)^2 \quad (9)$$

$$H = \frac{L}{N} \quad (10)$$

N:	Zahl der theoretischen Böden	H:	theoretische Bodenhöhe
t_r :	Retentionszeit	L:	Länge der Säule
$W_{0,5}$:	Peakbreite bei 50% Peakhöhe		

Je höher die Bodenzahl bzw. je geringer die Höhe des theoretischen Bodens, umso größer ist die Trennleistung, und umso schmaler sind die Peaks. In den einzelnen Böden stellen sich jeweils die Gleichgewichte der Analytkonzentrationen zwischen mobiler und stationärer Phase ein.

Einen weiteren wichtigen Einfluss auf die chromatographische Auflösung haben das Trägergas und der Trägergasfluss. Der Zusammenhang dieser Größen wird durch die van Deemter-Gleichung (Gleichung 11) beschrieben.

$$H(u) = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (11)$$

A, B, C: Konstanten (Säulen und Trägergas abhängig) u : Geschwindigkeit des Trägergases

Die Variable der van Deemter-Gleichung u (Geschwindigkeit des Trägergases) kann mit Hilfe von Gleichung (12) aus der Totzeit und der Länge der Säule berechnet werden.

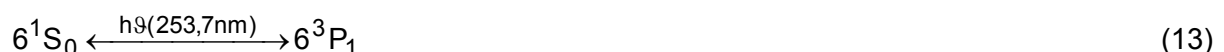
$$u = \frac{L}{t_m} \quad (12)$$

L: Säulenlänge t_m : Totzeit

Dabei ergeben verschiedene Trägergase bei verschiedenen Flüssen sogenannte van Deemter Kurven mit mehr oder weniger breiten Minima. Allerdings ist die Trennung der

einzelnen Spezies bei Quecksilber kein großes analytisches Problem, da es nur wenige relevante Spezies gibt, die sich aufgrund ihrer relativ stark unterschiedlichen Flüchtigkeit gut voneinander trennen lassen. Wichtiger ist die Frage der Belastbarkeit von Kapillarsäulen, da im Vergleich zu gepackten Säulen nur mit geringen Absolutmengen gearbeitet werden kann. Die Belastbarkeit einer Kapillarsäule ist abhängig von ihrer Filmdicke. Je dicker der Film, umso belastbarer ist die Trennsäule. Daher sollte immer darauf geachtet werden, dass die maximale Belastbarkeit einer Säule nicht überschritten wird, da dies zu einer wesentlichen Verbreiterung der Peaks führen kann.

Die Atomfluoreszenzspektroskopie ermöglicht speziell für Quecksilber eine sehr einfache Detektion, da Quecksilber in elementarer Form aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit von sich aus den notwendigen stabilen einatomigen Dampf bei Zimmertemperatur (Kaltdampf) bildet. Gasförmiges Quecksilber kann so mit Hilfe einer Quecksilberdampfampe angeregt werden. Jede Quecksilberspezies muss deshalb in diesen Hg^0 -Dampf transformiert werden. Zur Reduktion von anorganischem Quecksilber hat sich SnCl_2 bewährt, das Hg^{2+} schnell und quantitativ bei Zimmertemperatur reduziert. Bei der GC-Trennung liegen schon gasförmige Spezies vor, und es ist daher eine Pyrolyse zur Zersetzung der Verbindungen in Hg^0 ausreichend. Wegen der relativ hohen Stabilität einiger Organoquecksilberverbindungen (z.B. Me_2Hg) müssen hohe Temperaturen von etwa 800°C eingesetzt werden, um eine quantitative Umsetzung zu gewährleisten. Bei der Resonanzfluoreszenz wird ein Atom durch die Absorption eines Photons angeregt, woraufhin das Atom unter Aussendung von Strahlung wieder in den Grundzustand zurückkehrt. Im Falle des Quecksilbers erfolgt diese Resonanz zwischen dem 6^1S_0 Grundzustand und dem angeregten 6^3P_1 Zustand bei einer Wellenlänge von 253.7 nm (siehe Gleichung (13)) [83].



Die Fluoreszenzstrahlung wird dabei in einem rechten Winkel zur Anregung gemessen, wodurch Störungen von Nicht-Fluoreszenzlicht weitgehend vermieden werden können. In der Messtechnik unterscheidet man zwischen nicht-dispersiver und dispersiver AFS. Bei dispersiven Geräten werden störende Wellenlängen mit einem Monochromator ausgeblendet, während bei nicht-dispersiven Geräten nur mit einem Photomultiplier gearbeitet wird. In der AFS sind Edelgase als Trägergase notwendig, weil es ansonsten zu sogenannten Quenching-Effekten kommen kann. Diese Interferenzen entstehen durch Stöße mit anderen Gasmolekülen. Dabei kann es sich um organische Stoffe, aber auch um Kohlendioxid oder Stickstoff handeln (siehe Gleichungen (14-16)).

Grundlagen



M : interferierendes Molekül

M* : angeregtes interferierendes Molekül

Organische Moleküle werden weitgehend bei der Pyrolyse erzeugt. Gase wie CO₂, N₂ oder auch H₂ haben im Gegensatz zu Argon oder Helium eine relativ große Tendenz zum Quenching. Verwendet man beispielsweise Argon statt Stickstoff als Trägergas, kann man die Empfindlichkeit um das 4-fache steigern. Hieraus resultiert auch die Verwendung von Sn(II) als Reduktionsmittel für Hg(II), da das alternativ einsetzbare NaBH₄ bei der Reaktion mit Hg(II) H₂ generiert, was die Empfindlichkeit der Detektion herabsetzt. Trotz der angesprochenen Probleme bildet die Atomfluoreszenzspektroskopie im Zusammenhang mit der Gaschromatographie eine für Quecksilber sehr empfindliche Methode. Neuere Geräte sind in der Lage, im untersten pg bzw. oberen fg-Bereich zu detektieren.

2.4 Qualitätssicherung

In fast allen Bereichen unseres Lebens sind heutzutage analytische Messergebnisse von offensichtlicher oder versteckter Bedeutung. Es werden immer neue Gesetze erlassen, die Zusammensetzungen oder Grenzwerte in verschiedensten Gebieten festlegen. Die Einhaltung dieser Gesetze muss mit Hilfe von Analyseverfahren kontrolliert werden. Die Analyse muss dabei je nach Anforderung eine der folgenden Fragen beantworten [87]:

1. Ist ein Inhaltsstoff in der Probe vorhanden oder nicht?
2. In welchem Konzentrationsbereich liegt die betreffende Substanz vor?
3. Liegt die Konzentration weit unterhalb eines entsprechenden Grenzwertes?
4. Ist ein Grenzwert überschritten?
5. In welcher Konzentration (plus/minus Vertrauensbereich) liegt der interessierende Inhaltsstoff in der Probe vor?

Analyseverfahren können in fünf verschiedene Gruppen eingeteilt werden, was eine grobe Einschätzung der Qualität des erhaltenen Analysenergebnisses erlaubt. Man unterscheidet Referenzverfahren, Laborvergleichsverfahren, sonstige quantitative Analyseverfahren, Feldmethoden und Orientierungstests.

Referenzverfahren sind beispielsweise DIN- oder DEV-Verfahren (Deutsche Einheitsverfahren in der Wasser, Abwasser- und Schlammanalytik). Die Anwendung von Referenzverfahren kann im Rahmen von Verordnungen und Richtlinien verbindlich angeordnet werden. Laborvergleichsverfahren unterscheiden sich von den Referenzverfahren durch methodische Abweichungen, sind aber auf ihre Gleichwertigkeit überprüft worden. Eine weitere Gruppe umfasst alle anderen im Labor angewendeten Methoden, die in Bereichen eingesetzt werden, die noch nicht vom Gesetzgeber reglementiert worden sind. Hierzu gehören auch alle neu entwickelten Methoden. Feldmethoden werden alle Analyseverfahren genannt, die auch außerhalb des Labors eingesetzt werden können und semiquantitative bis quantitative Ergebnisse liefern. Orientierungstests erlauben, einen bestimmten Stoff qualitativ nachzuweisen und eine größenordnungsmäßige Abschätzung der Konzentration.

Die aus einem dieser Analysenverfahren erhaltenen Ergebnisse müssen nach ihrer Qualität beurteilt werden. Die folgenden Merkmale sind für die Qualität eines Analysenverfahrens bzw. der damit gewonnenen Ergebnisse entscheidend:

Grundlagen

Die Spezifität beschreibt die Fähigkeit eines Analysenverfahrens nur den gesuchten Analyten zu erfassen bzw. ob andere in der Probe vorhandene Bestandteile sich nicht störend auf das Ergebnis auswirken. Die Empfindlichkeit des Verfahrens beschreibt die Messwert- auf die Analytkonzentrationsänderung. Die Genauigkeit eines Verfahrens im Sinne der Richtigkeit (systematischer Fehler) und der Präzision (zufälligen Fehler) ist ein weiteres wichtiges Kriterium zur Beurteilung eines Messergebnisses.

Zur Sicherung dieser Qualitätsmerkmale müssen Maßnahmen ergriffen werden, die im so genannten 4-Phasen-Modell der analytischen Qualitätssicherung beschrieben werden.

Phase 1 Es wird ein neues Analysenverfahren auf seine Qualitätsmerkmale hin untersucht, optimiert und dokumentiert.

Phase 2 Das Verfahren wird für die Routineanalytik einsatzfähig gemacht.

Phase 3 Hier werden alle laborinternen Maßnahmen zur Qualitätskontrolle durchgeführt. Hierzu gehört die Überprüfung des Materials mit Referenzmaterialien.

Phase 4 Abschließend findet eine externe Qualitätssicherung in Form von Ringversuchen statt.

Nur durch die Einbindung aller analytischen Tätigkeiten in ein geschlossenes System sowohl der laborinternen als auch der –externen Qualitätssicherung ist die Zuverlässigkeit der Analysenergebnisse gewährleistet. Dann sind die gewonnenen Daten einerseits rechtmittelfähig und können andererseits für Trenduntersuchungen oder Analysenkatastern herangezogen werden.

In der jüngeren Vergangenheit der Methylquecksilberanalytik ist es zu einer Grundsatzdiskussion über die Qualität von Analysenergebnissen und die Bedeutung der verschiedenen Qualitätsmerkmale gekommen [10-12]. Initialisiert wurde die Debatte durch Arbeiten, in denen gezeigt werden konnte, dass bei der heißen basischen Extraktion und vor allem bei der Wasserdampfdestillation MeHg⁺-Artefakte auftreten, die zu Werten führen, die oberhalb des richtigen Methylquecksilbergehaltes liegen. Der Verdacht, dass es zu solchen Artefaktbildungen bei verschiedenen Analysenmethoden kommt, tauchte erstmals auf der „Mercury as a Global Pollutant“ - Konferenz von 1996 auf. Die teilweise mit diesen Methoden zertifizierten Referenzmaterialien sollten daher unter Berücksichtigung dieser Prozesse neu zertifiziert werden.

Eine Gruppe von Forschern ist der Ansicht, dass die Vergleichbarkeit und Präzision der erhaltenen Analyseergebnisse ausreichend ist, da keine richtigen Methoden zur Verfügung stehen. Es sei besser, Referenzmaterialien zu besitzen, die einen Interlaborvergleich erlauben, als überhaupt keine Referenzmaterialien. Die andere Gruppe stellt die Wichtigkeit „richtiger“ Ergebnisse heraus und fordert die Entwicklung richtiger Methoden, bevor weitere Zertifizierungen vorgenommen werden. Es bestehe die Gefahr, dass eine Weiterentwicklung der Methylquecksilberanalytik durch eine „Zufriedenheit“ mit den bestehenden Methoden gebremst wird. Die Diskussion zeigt, dass die Qualität eines analytischen Ergebnisses je nach Gewichtung einzelner Qualitätsmerkmale unterschiedlich bewertet werden kann.

Die Aspekte der Qualitätssicherung sind gerade in der Speziesanalytik von besonders großer Bedeutung, da es hier zu besonders viele Fehlerquellen durch Kontamination, Artefaktbildung oder Zersetzung kommen kann. Deshalb ist hier auch im Hinblick auf die humantoxikologische Wirkung von Methylquecksilberverbindungen eine besonders gründliche Überprüfung und Absicherung der Daten notwendig. Der Einsatz von isotonenangereicherten MeHg^+ -Spikes bei anschließender massenspektrometrischer Detektion ermöglicht beispielsweise eine effektive Kontrolle des Analysenweges [88].

3 Experimenteller Teil

3.1 Spurenanalytisches Arbeiten

3.1.1 Verwendete Chemikalien, Verbrauchsmaterialien und Geräte

Die Arbeit in der Spurenanalytik ist geprägt von der Vermeidung verschiedenster Kontaminationen, welche die Ergebnisse beeinflussen können. Selbst geringste Verunreinigungen aus den Chemikalien, Verbrauchsmaterialien oder Geräten können Ergebnisse verfälschen und zu falschen Aussagen führen [89, 90].

Methylquecksilber kommt zwar in der Natur nur in äußerst geringen Mengen vor [91, 92], eine Kontamination darf aber trotzdem nicht vernachlässigt werden. Größere Probleme in der Analytik von Me_2Hg und MeHg^+ bereiten sogenannte Memoryeffekte, die durch zuvor analysierte Proben oder Standardlösungen hervorgerufen werden. Ein weiteres Problem kann durch eine Verunreinigung des Trägergases mit elementarem Quecksilber entstehen. Dabei können Adsorptionen an verschiedenen Positionen des verwendeten Analysensystems (siehe Kapitel 3.2.1) und in deren Folge unselektive Desorptionen erfolgen. Die dadurch entstehenden Peaks können bei einer speziesunspezifischen Detektion zu Problemen in der Zuordnung der einzelnen Spezies führen.

Die hier zur Probenvorbereitung eingesetzten Chemikalien, sowie die zur Probennahme und -lagerung verwendeten Gefäße müssen daher mit besonderer Sorgfalt ausgewählt bzw. gereinigt werden. Tabelle 7 führt die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien mit deren Reinheit und Bezugsquelle auf. Es wurde sowohl bei den Feststoffen, als auch bei den Flüssigkeiten darauf geachtet, dass der jeweils höchste zur Verfügung stehende Reinheitsgrad eingesetzt wurde. Im Normalfall ist die durch die Chemikalien eingebrachte Kontamination von Methylquecksilberverbindungen bei den angeführten Reinheitsgraden trotz der zu bestimmenden Mengen im unteren pg-Bereich [93] vernachlässigbar klein und führt zu keiner Verfälschung der Ergebnisse. Salpeter- und Salzsäure wurden in einem zusätzlichen Reinigungsschritt zur Entfernung von Schwermetallverunreinigungen einer Oberflächendestillation unterzogen [94]. Reinstwasser mit einer Leitfähigkeit von weniger als $0,05 \mu\text{S}$ (MQ) wird einem Millipore-Wasserreinigungssystem (Fa. Millipore, Eschborn) entnommen. Das als GC-Trägergas und zum Ausgasen der Probe verwendete Helium wird durch ein mit Gold beschichtetem Quarzsand gefülltes Adsorptionsröhrchen geleitet, um

Experimenteller Teil

eventuelle Quecksilberspuren aus dem Gas zu entfernen. Die Goldfalle wird bei jedem Gasflaschenwechsel für 30 min bei etwa 350°C ausgeheizt.

Die verwendeten Verbrauchsmaterialien werden je nach Material vor ihrem Einsatz gereinigt und anschließend in Folie eingeschweißt bzw. staubfrei verpackt. Glas und Teflon werden zwei Stunden in 5%iger HNO₃ (p.a.) und anschließend zweimal 2 Stunden in Reinstwasser gekocht. Verbrauchsmaterialien aus säureunbeständigen Kunststoffen (z.B. Pipettenspitzen) wie Polyethylen oder Polypropylen werden jeweils mit 5%iger HNO₃ und anschließend zweimal mit Reinstwasser für zwei Stunden geschüttelt. Zur Vermeidung von Memory-Effekten werden diese Materialien nach einmaligem Verbrauch entsorgt.

Die größte Gefahr einer Kontamination durch Geräte besteht bei den im Rahmen dieser Arbeit häufigen Installationen und Deinstallationen des verwendeten Analysensystems. Dabei wird darauf geachtet, dass für den Transport so wenige Gasverbindungen wie möglich geöffnet werden. Die offenen Stellen werden mit Schutzkappen gasdicht verschlossen, damit es zu keinem Eintrag von Kontaminationen während des Transportes kommen kann. Nach dem Aufbau sollte das gaschromatographische System mehrere Stunden mit Helium gespült werden. Ein reduzierter Trägergasstrom wird auch außerhalb des Messbetriebes aufrecht gehalten, da durch den entstehenden Überdruck keine Kontaminationen in das System gelangen können. Bei allen Arbeiten mit Materialien, die mit den Proben in Berührung kommen, werden Einwegkunststoffhandschuhe getragen.

Experimenteller Teil

Tabelle 7: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Reinheit	Bezugsquelle
<u>Flüssigkeiten/Lösungen</u>		
Dimethylquecksilber	-	Strem Chemicals
Essigsäure	suprapur (96%)	Merck
Oktan	suprapur	Merck
Quecksilber	suprapur	Merck
Salpetersäure	p.a. (65%), oberflächendest.	Merck
Salzsäure	p.a. (32%), oberflächendest.	Merck
Tetramethylammoniumhydroxid	p.a. (25%)	Merck
Wasser	MQ	Milliporeanlage
<u>Feststoffe</u>		
Hydroxylamin	p.a.	Merck
Kaliumbromat	p.a.	Merck
Kaliumbromid	p.a.	Merck
Kaliumcarbonat	p.a.	Merck
Kaliumhydroxid	suprapur	Merck
Natriumacetat	suprapur	Merck
Methylquecksilberchlorid	-	Strem Chemicals
Natriumsulfat	p.a.	Merck
Natriumtetraethylborat	-	Galab
Natriumtetrapropylborat	-	Galab
Zinnchlorid (SnCl ₂ x 2H ₂ O)	p.a.	Merck
<u>Gas</u>		
Helium	4.6	Linde, Mainz

3.1.2 Probennahme, -lagerung und -aufarbeitung

Probennahme, -lagerung und -aufarbeitung sind die mit den höchsten Fehlern behafteten Teile eines analytischen Gesamtprozesses [95]. Im Falle der Methylquecksilberverbindungen ist besonders auf eine schonende Behandlung, Lagerung und schnelle Analyse zu achten, um Zersetzungen, Artefaktbildungen oder Verflüchtigungen zu vermeiden.

Bei der Probennahme von Meerwasser- bzw. anderen Wasserproben ist besonders auf eine ausreichende Konditionierung des jeweiligen Gefäßes zu achten. Hierzu werden die PE-, PFA- oder Glasgefäßen dreimal kurz mit der Probe ausgespült, bevor die eigentliche Probe genommen wird. Wenn Wasserproben geschöpft werden, ist es unbedingt erforderlich Einmal-PE-Handschuhe zu tragen, um eventuelle Kontaminationen zu vermeiden. Schneeproben werden - wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben - in zuvor gereinigten Glasflaschen gesammelt und anschließend luftdicht verschlossen. Die zur Anreicherung gasförmiger Proben verwendeten Adsorptionsröhrchen werden vor dem Gebrauch im N₂-Strom für 2 h bei 300 °C für ausgeheizt und bis zur Probennahme bzw. der Analyse gasdicht verschlossen, um eine Kontamination mit Laborluft zu vermeiden. Während der Probennahme ist darauf zu achten, dass kein Wasser (z.B. durch Regen) in das Röhrchen gelangt, und bei mehrstündiger Probennahme werden die Röhrchen zum Schutz vor Sonnenlicht in Aluminiumfolie eingewickelt

Grundsätzlich sollten genommene Proben für eine Methylquecksilberanalyse sofort für die Analyse vorbereitet und analysiert werden, um Veränderungen wie Adsorptions- oder Desorptionseffekte und Speziesumwandlungen [96] zu minimieren. Allerdings ist die Möglichkeit, dass die Probe direkt neben dem Analysengerät genommen werden kann, nur selten gegeben, und eine sofortige Analyse parallel genommener Proben ist durch den relativ hohen Zeitaufwand einer Messung unmöglich. Eine Stabilisierung und Lagerung der Probe ist daher in vielen Fällen nötig. In der Spurenanalytik ist Ansäuern auf pH 2 eine gängige Methode zur Stabilisierung wässriger Proben [97], die allerdings im Falle der Methylquecksilberanalytik zu Speziesumwandlungen führt. Die Proben werden daher bei < -10°C tiefgekühlt und unter Lichtausschluss gelagert, wodurch Speziesumwandlungen praktisch ausgeschlossen werden können [98]. Von besonderer Bedeutung bei der Lagerung von Dimethylquecksilberproben ist dessen hohe Flüchtigkeit (siehe Kapitel 2.1.3. und Kapitel 2.1.4) und Fähigkeit, Kunststoffe zu durchdringen. Besonders ist darauf zu achten, Me₂Hg-Standards nicht in der Nähe von Proben zu lagern, da es zu Querkontaminationen kommen kann. Adsorptionsröhrchen werden nach dem gasdichten Verschluss bis zur Analyse bei 4°C

gelagert. Bei einer Lagerungszeit von mehr als 24 h sollten die Proben bei $< -10^{\circ}\text{C}$ und in Dunkelheit gelagert werden.

3.2 Entwicklung von Methoden zur Ultrapurenanalyse von Methylquecksilberverbindungen in Umweltproben

3.2.1 Bestimmung von Methylquecksilberverbindungen in Meerwasser

Die niedrigen Gehalte der methylierten Quecksilberverbindungen in der Umwelt [30, 35, 49, 91] erfordern ein außerordentlich nachweisstarkes Analysenverfahren mit einer schonenden Probenvorbereitung, damit Speziestransformationen weitgehend ausgeschlossen werden können. Das in Kapitel 2.3. in seinen Grundlagen besprochene Verfahren der Kaltdampf-Atomfluoreszenz-Spektroskopie nach einer Purge&Trap-Anreicherung und kapillargaschromatographischer Trennung (Purge&Trap-CGC/CVAFS) erfüllt diese beiden Bedingungen. Der prinzipielle Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Analysensystems ist in Abbildung 7 dargestellt. Entwickelt wurde diese Methode zur Bestimmung von Meerwasserproben, kann aber nach Durchführung einiger Modifizierungen auch zur Analyse gasförmiger und fester Proben (siehe Kapitel 3.2.2 und 3.2.3) eingesetzt werden.

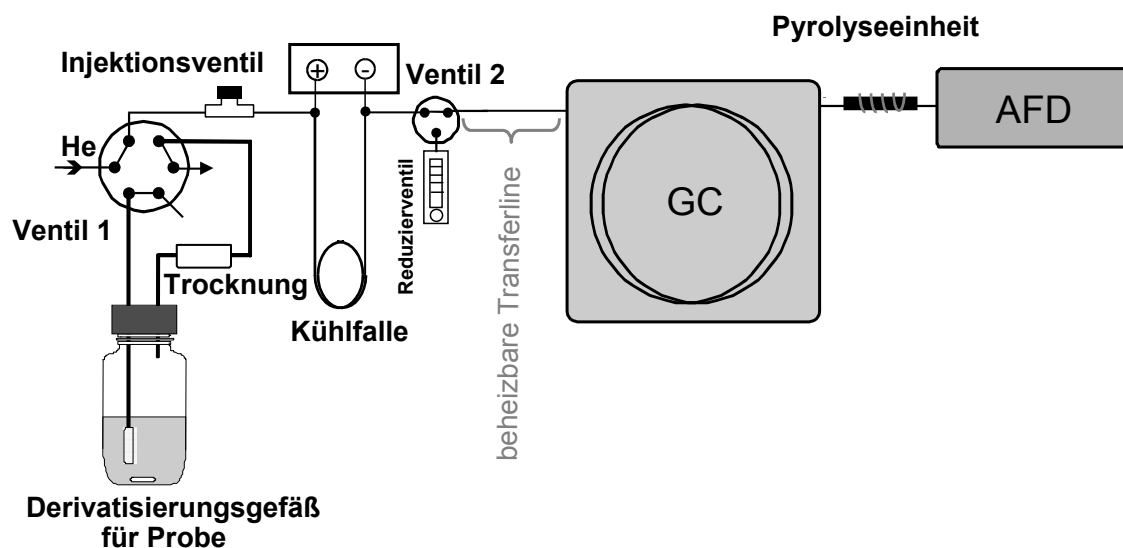


Abbildung 7: Purge&Trap-CGC/CVAFS -System

Experimenteller Teil

Das System wurde aus früheren Arbeiten [49, 99] übernommen, weiterentwickelt und optimiert. Die Meerwasserprobe wird in das Derivatisierungsgefäß gegeben und mit 0,2 µL eines 4 mol/L Essigsäure/Acetatpuffers versetzt. Die Einstellung der Probe auf pH 5 ist notwendig, um eine vollständige Derivatisierung von Methylquecksilber zu gewährleisten [70]. Die Umsetzung ist für eine gaschromatographische Trennung der Quecksilberspezies eine Voraussetzung, da die ionischen Spezies MeHg^+ und Hg^{2+} in flüchtige Derivate überführt werden müssen. In der Vergangenheit haben sich für solche Reaktionen NaBR_4 -Reagenzien (R = Alkylrest), insbesondere NaBEt_4 , durchgesetzt [100]. Dabei werden Hg^0 und Me_2Hg nicht umgesetzt, MeHg^+ und Hg^{2+} aber in ihre flüchtigen Alkylderivate überführt, wie aus den folgenden Gleichungen (17) - (20) hervorgeht.



Als Derivatisierungsreagenzien werden in dieser Arbeit Natriumtetraäthyl- und Natriumtetrapropylborat eingesetzt. Diese Reagenzien zersetzen sich bei Kontakt mit Luftsauerstoff und wurden daher in 10 mg Portionen in jeweils 1 mL O_2 -freier, 0,5 mol/L KOH eingefroren [101]. Unter diesen Bedingungen konnte über einen Zeitraum von mehreren Monaten kein Verlust der Alkylierungskapazität der Alkylierungslösungen beobachtet werden. Direkt vor der Analyse werden die Alkylierungslösungen aufgetaut und zur gepufferten Probe in das Derivatisierungsgefäß gegeben. Die zugegebene Menge ist von der Probe abhängig. Im Falle einer Meerwasserprobe sind 50 µL der Alkylierungslösung für eine quantitative Umsetzung der ionischen Quecksilberspezies einzusetzen. In früheren Arbeiten konnte für die Derivatisierung mit NaBEt_4 gezeigt werden, dass nach einer Reaktionszeit von 10 min eine vollständige Umsetzung des Monomethylquecksilbers erhalten wird [49]. Bei der Benutzung von Natriumtetrapropylborat konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass auch hier eine zehnmündige Derivatisierungszeit für eine quantitative Umsetzung zu Methylpropylquecksilber ausreichend ist. Hg^{2+} wird von NaBEt_4 unter diesen Bedingungen nicht quantitativ und auch nicht reproduzierbar zu Diethylquecksilber derivatisiert. Eine Quantifizierung von Hg^{2+} kann daher bei Einsatz von NaBEt_4 mit dem beschriebenen Purge&Trap-CGC/CVAFS-System nicht durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit

Experimenteller Teil

konnte aber gezeigt werden, dass eine Propylierung von Hg^{2+} zwar nicht quantitativ aber reproduzierbar abläuft.

Nach der Alkylierung kann die Trennung der Analyten von der Meerwassermatrix durch Ausgasen erfolgen [102, 103, 104]. Hierzu wird das auch später für die kapillargaschromatographische Trennung und die Atomfluoreszenzdetektion eingesetzte Helium verwendet. Helium 4.6 ist für die Methylquecksilberanalytik von ausreichender Reinheit. Zur Vermeidung eines möglichen Hg^0 -Eintrages in das Analysensystem ist es aber sinnvoll, zur weiteren Reinigung des Gasstromes zwischen Druckgasflasche und Analysensystem durch ein Adsorptionsröhrchen zu leiten, das mit vergoldetem Quarzsand gefüllt ist. Der Gasstrom wird mit Hilfe eines Eluentenfilter, der ansonsten in der HPLC Verwendung findet, in sehr kleinen Bläschen durch die Probe geleitet. In einer nachgeschalteten Kryofalle (MXT Silicosteel, 30 cm Länge, 0,5 mm Innendurchmesser, Restek, Bad Homburg), die innen mit einer deaktivierten, unpolaren Siliciumdioxidschicht belegt ist, werden die Analyten bei -196°C aus dem Gasstrom ausgefroren. Zwischen Derivatisierungsgefäß und Kryofalle wird eine mit 20 g wasserfreiem Kaliumcarbonat gefüllte Trockenpatrone (4 cm Länge, 2,5 cm Innendurchmesser) geschaltet, die eine Dehydratisierung des Gasstromes bewirkt und somit ein Zufrieren der Kühlfalle verhindert. In verschiedenen Versuchsreihen der Vergangenheit konnte gezeigt werden, dass die unpolaren Analyten von Kaliumcarbonat nicht adsorbiert werden [54]. Allerdings sollte die Trockenpatrone nach jeweils 5 Messungen ausgetauscht werden, da dann ihre Trocknungseigenschaften verloren gehen.

Ein Probenvolumen von 100 mL kann mit diesem System bei einer Flussrate von 250 mL/min in 30 min quantitativ ausgegast werden. Diese hohe Flussrate wird durch den Einsatz eines zweiten Ventils (siehe Abbildung 7) zwischen Kühlfalle und Kapillarsäule erreicht. An dieser Stelle kann zwischen Kapillarsäule und einem Reduzierventil, das auf 250 mL/min eingestellt wird, umgeschaltet werden. Während des Ausgasens wird der Gasstrom dem Reduzierventil zugeführt. Höhere Gasströme sollten nicht angewandt werden, da dann ein quantitatives Ausfrieren der Analyten nicht mehr gewährleistet ist.

Nach erfolgter Anreicherung wird zunächst Ventil 1 so geschaltet, dass der Gastrom direkt von der Druckgasflasche über die Kryofalle in die Kapillarsäule gelangt. Das Derivatisierungsgefäß kann bereits während der Analyse gereinigt und eine neue Probe derivatisiert werden, was den Probendurchsatz deutlich erhöht. Ventil 2 wird so geschaltet, dass der Gasstrom die Kapillarsäule passiert. Anschließend wird die Kryofalle mit Hilfe eines Netzgerätes (8A) für 2 min auf etwa 150°C erhitzt. Höhere Temperaturen führen zu einer

Experimenteller Teil

partiellen Zersetzung der Methylquecksilberderivate. Auf diese Weise werden die verflüchtigten Analyten nahezu punktförmig auf die Kapillarsäule aufgebracht.

Die gaschromatographische Trennung erfolgt auf einer unpolaren Kapillarsäule (AT5, (5% Phenyl)-Methyl-Polysiloxan, 15 m Länge, 0,53 mm Innendurchmesser, 5 μm Filmdicke), die verschiedenen alkylierten Quecksilberderivate werden in erster Näherung nach ihren Siedepunkten separiert. Bei einer Gasflussrate von 30 mL/min, die an einem Reduzierventil des Atomfluoreszenzdetektors einstellbar ist, können die ethylierten bzw. propylierten Spezies mit den beiden in Abbildung 8 dargestellten Temperaturprogrammen im Gaschromatograph (AutoSystem XL, Perkin Elmer, Überlingen) getrennt werden.

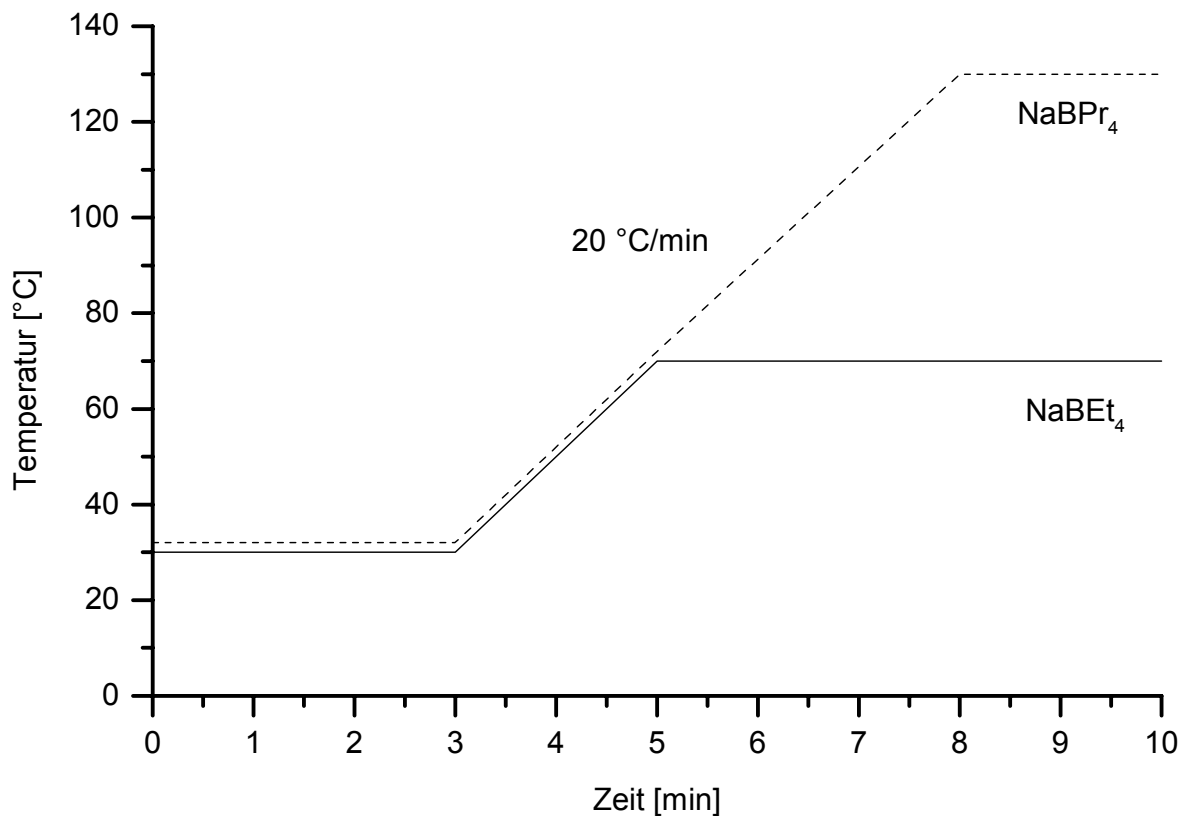


Abbildung 8: GC-Temperaturprogramme für die Trennung der ethylierten und propylierten Hg-Spezies

Nach der zeitaufgelösten Trennung der Analyten müssen die Spezies für die Detektion in elementares Quecksilber überführt werden (siehe Kapitel 2.3). Hierzu wird eine Pyrolyseeinheit verwendet, die aus einem mit Quarzwolle gefüllten Quarzglasrohr (0,4 cm Außendurchmesser, 0,2 cm Innendurchmesser), das mit einer Nychrome-Wendel (5 cm

Experimenteller Teil

Länge, Brooks Rand Ltd., Seattle, USA) auf 830 °C erhitzt wird, besteht. Bei dieser Temperatur ist eine quantitative Umsetzung des thermisch relativ stabilen Me_2Hg in Hg^0 gewährleistet [49]. Im Anschluss an die Pyrolyse kann die Detektion mit dem Atomfluoreszenzdetektor (CVAFS2, Brooks Rand Ltd., Seattle, USA) erfolgen. Für eine stabile Grundlinie sollte der Detektor etwa 1 h warmlaufen und kann dann auf eine Grundlinie (10 mV) eingestellt werden. Die Empfindlichkeit des Detektors wird auf einen Wert von 9,9 justiert. Höhere Empfindlichkeiten erhöhen das Rauschen stark, so dass eine Abnahme des Signal/Rausch-Verhältnisses erfolgt. Die analogen Daten werden mit Hilfe eines D/A-Wandlers (PE 9000, Perkin Elmer, Überlingen) digitalisiert und mit einer Software zur Erfassung transientser Signale (Turbochrom 4, Perkin Elmer, Überlingen) ausgewertet. Abbildung 9 zeigt ein typisches Chromatogramm einer Realprobe, welches unter Einsatz von Natriumtetraethylborat als Derivatisierungsmittel erhalten wurde.

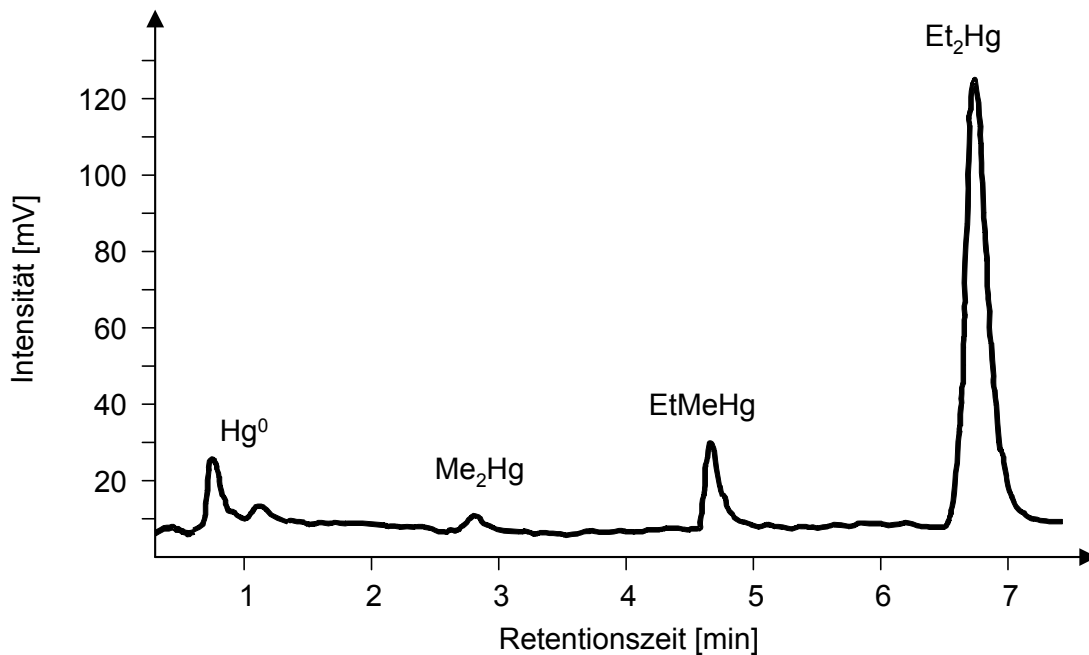


Abbildung 9: Chromatogramm der Quecksilberspezies einer realen Probe nach Derivatisierung mit NaBEt_4

Generell ist bei dem Aufbau des Systems darauf zu achten, dass das Totvolumen nach erfolgter gaschromatographischer Trennung so gering wie möglich gehalten wird. Es werden daher nur Schläuche mit einem geringen Innendurchmesser von 0,5 mm für die Verbindungen zwischen Gaschromatograph und AFD verwendet. Die hohen Gasflüsse für das Ausgasen erfordern für diesen Teil der Apparatur Schläuche mit einem größeren Innendurchmesser von 1 mm. Es konnte in Messungen dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Peakbreite in erster Näherung vom Volumen der Quarzküvette (2 mL) des Detektors

Experimenteller Teil

abhängig ist. Höhere Gasflussraten verringern die Peakbreite, führen aber zu einer erheblichen Verschlechterung der Trennung von Me_2Hg und Hg^0 . Auch der Einsatz eines Make-up-Gases führt zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis, da hier zu große Empfindlichkeitsverluste in Kauf genommen werden müssen. Beim Aufbau des Systems wurden nur Schläuche aus PFA-Teflon verwendet. Der Vorteil dieses Materials liegt zum einen in seiner Gasdichtigkeit, und zum anderen finden Adsorptions- und Desorptionseffekte nur in sehr geringem Maße statt [105].

Eine Kalibrierung des Analysensystems kann auf verschiedenen Wegen stattfinden und ist von der Art der Probe abhängig. Im Falle der Meerwasserproben ist in einer früheren Arbeit die Verwendung eines Dimethylquecksilberstandards eingeführt worden [99]. Dabei wird aus den Reinstoffen Oktan und Me_2Hg durch Einwaage ein Standard hergestellt. Der Standard wird über das Injektionsventil direkt in den Gasstrom injiziert. Die Verdampfung ist bei Volumina zwischen 0,1 und 1 μL nach etwa 5 min abgeschlossen, was eine schnelle Kalibrierung des Systems erlaubt. Da sowohl EtMeHg , als auch Me_2Hg quantitativ aus der Probe ausgetrieben werden, kann diese Methode zur Quantifizierung beider Methylquecksilberspezies herangezogen werden. In Abbildung 10 ist eine mit einem Dimethylquecksilber/Oktan-Standard erhaltene Kalibrationsgerade abgebildet. Dabei wird das peakintegrierte Signal aus dem Chromatogramm gegen die Menge des injizierten Me_2Hg aufgetragen. Die Nachweisgrenze für die methylierten Quecksilberverbindungen ergibt sich aus der dreifachen Standardabweichung des Untergrundrauschens zu 0,5 $\mu\text{g Hg}$ absolut. Wenn man von einem Probenvolumen von 100 mL bei Meerwasserproben ausgeht, ergibt sich daraus eine Nachweisgrenze für die beiden Methylquecksilberspezies in Meerwasser von 5 $\mu\text{g Hg/L}$.

Neben den Gehalten der methylierten Quecksilberspezies können mit dem beschriebenen System auch Gesamtquecksilberbestimmungen durchgeführt werden. Dazu werden alle Spezies mit einem aus anderen Arbeiten [48, 99] übernommenen Verfahren in elementares Quecksilber überführt und quantifiziert. Zunächst werden die einzelnen Hg-Verbindungen mit BrCl oxidativ in Hg^{2+} überführt. Anschließend wird überschüssiges BrCl mit $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ zerstört und das entstandene Hg^{2+} mit SnCl_2 in Hg^0 überführt [72]. Um eine Belastung des Systems zu minimieren, wird für die Gesamtquecksilberbestimmung die Kühlfalle direkt mit dem AFD verbunden und die Kapillarsäule umgangen. Abbildung 11 zeigt die schematische Vorgehensweise bei der Gesamtquecksilberanalyse mit dem Purge&Trap/AFD-System.

Experimenteller Teil

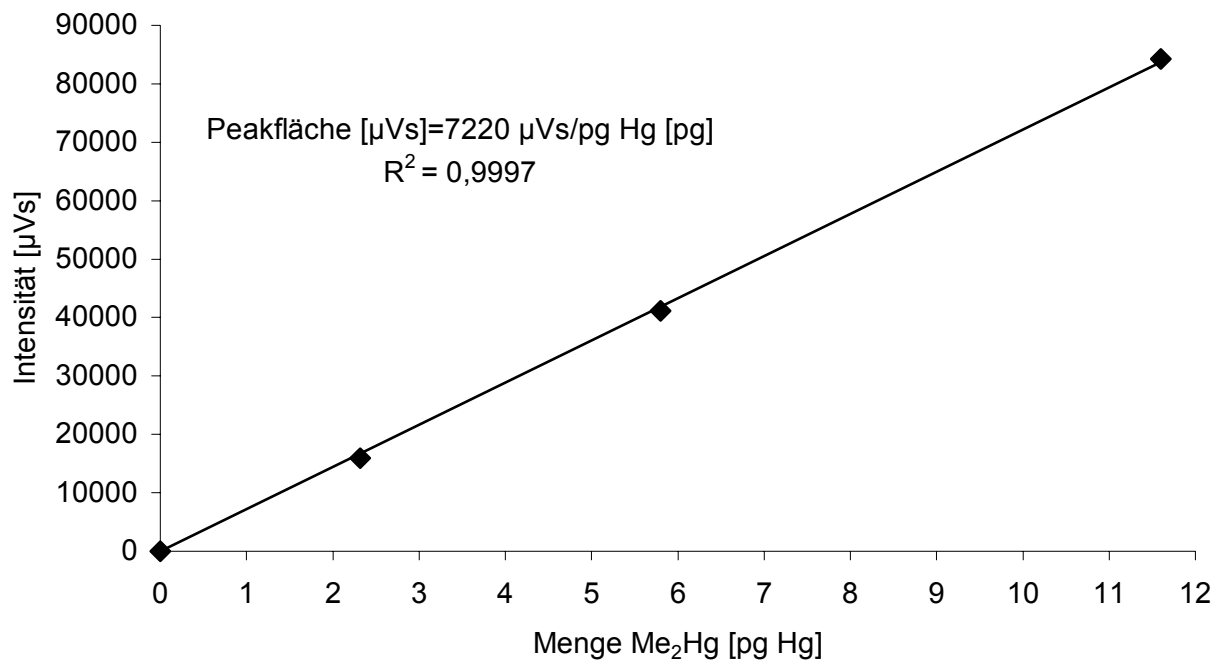


Abbildung 10: Kalibrationsgerade unter Verwendung eines Me_2Hg -Standards in Oktan

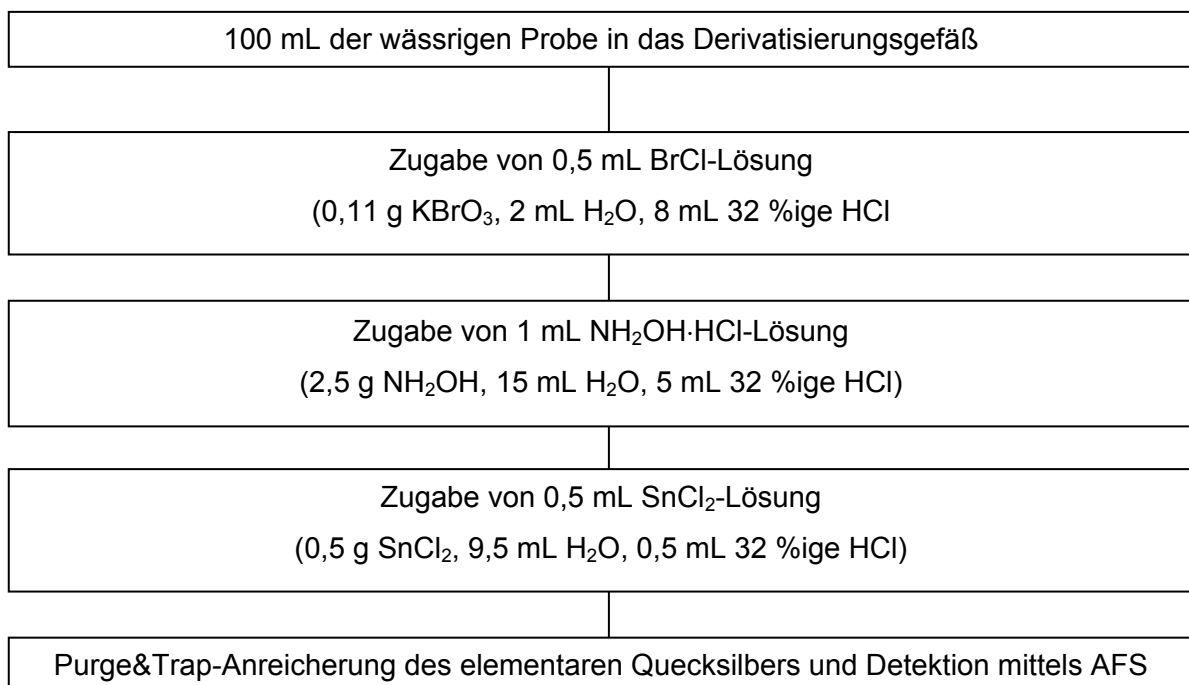


Abbildung 11: Schema zur Bestimmung von Gesamtquecksilber in wässrigen Proben

Experimenteller Teil

Bei Untersuchungen von Meerwasserproben mit einem auf dem Isotop 201 angereicherten Methylquecksilberindikator konnte in jüngerer Zeit gezeigt werden, dass es bei der Derivatisierung mit NaBEt_4 bei Anwesenheit von großen Chloridmengen zu Speziestransformationen kommt [24]. Die hierbei mit einem GC/ICP-MS erhaltenen Daten zeigen, dass eine Quantifizierung von Methylquecksilber in Meerwasser wegen dieser Umwandlung deutlich erschwert ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher der Einfluss der Chloridkonzentration bei der Derivatisierung mit NaBEt_4 untersucht. Alternativ ist NaBPr_4 als Propylierungsmittel für die Methylquecksilberanalytik (Galab, Geesthacht) kommerziell erhältlich und bietet sich daher für Vergleichsexperimente an. Die bei der Versuchsreihe erhaltenen Daten sind für beide Derivatisierungsreagenzien in Tabelle 8 aufgeführt. Es wurden jeweils 20 μg Hg als MeHg^+ in 100 mL der jeweiligen Chloridlösung derivatisiert. Die Wiederfindung bei 0 $\mu\text{g/g}$ Chlorid wird als 100 % definiert (real 98 %).

Tabelle 8: Einfluss der Chloridkonzentration auf die MeHg^+ -Wiederfindung

Chloridkonzentration [$\mu\text{g/g}$]	Wiederfindung bei NaBEt_4 [%]	Wiederfindung bei NaBPr_4 [%]
0	100	100
120	94	97
240	70	98
360	56	98
480	61	100
600	34	99

Die in Tabelle 8 aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass bei der Analyse von Proben, die mit mehr als etwa 100 $\mu\text{g/g}$ Chlorid belastet sind, der Einsatz von NaBPr_4 als Derivatisierungsreagenz notwendig ist. Bei Meerwasser ist diese Bedingung mit einem durchschnittlichen NaCl -Anteil von etwa 3 Gew. % erfüllt.

Allerdings sind nicht alle Parameter des auf eine Derivatisierung mit Natriumtetraethylborat optimierten Systems direkt auf NaBPr_4 übertragbar. Bei der Überprüfung der Memoryeffekte, die beim Einsatz mit NaBPr_4 entstehen, ergeben sich die in Tabelle 9 aufgeführten Werte. Dabei wird einmal ein Standard (Signal 100%) und dann solange Blindproben gemessen, bis der Blindwert wieder aus dem System gespült ist. Die Daten deuten auf ein wesentlich

Experimenteller Teil

schlechteres Ausspülverhalten und starke Adsorptionseffekte der Methylquecksilberpropylverbindung hin. Aus diesem Grund wird zwischen Kühlfalle und Kapillarsäule eine mit einem Netzgerät auf 80°C geheizte Edelstahltransferline (Länge 30 cm, Innendurchmesser 0,3 mm) geschaltet (siehe Abbildung 7), um Adsorptions- und Desorptionseffekte in diesem Bereich zu vermeiden. Die mit dieser Systemmodifikation erhaltenen Werte sind ebenfalls in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Vergleich der Memoryeffekte bei der Verwendung von NaBEt₄ und NaBPr₄ als Derivatisierungsreagenzien für MeHg⁺

			mit geheizter Transferline (80°C)	
Probe	Intensität bei NaBEt ₄ [%]	Intensität bei NaBPr ₄ [%]	Intensität bei NaBEt ₄ [%]	Intensität bei NaBPr ₄ [%]
Standard	100	100	100	100
1. Blindwert	2,4	89,1	2,4	6,6
2. Blindwert	0,1	40,6	0,1	0,4
3. Blindwert	-	10,7	-	-
4. Blindwert	-	1,1	-	-

Zur Überprüfung der Richtigkeit des optimierten Systems mit der neuen Derivatisierungsmethode wurde ein synthetisches Meerwasser hergestellt. Hierzu werden 28 g NaCl, 7 g MgSO₄ · 7H₂O, 5 g MgCl₂ · 6H₂O, 2,4 g CaCl₂ · 6H₂O und 0,2 g NaHCO₃ in 985 mL Wasser gelöst. Das synthetische Meerwasser wird kurz vor der Analyse mit Monomethylquecksilber dotiert, so dass man eine 4 pg/mL MeHg⁺-Lösung erhält. Die bei der Analyse mit Propylierung und Ethylierung mit und ohne geheizte Transferline erhaltenen Werte sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Experimenteller Teil

Tabelle 10: Analyse eines mit 4 pg Hg/g MeHg⁺ dotierten synthetischen Meerwassers unter verschiedenen Bedingungen

Methode	Gehalt MeHg ⁺ [pg Hg/mL] (n=3)
NaBEt ₄ -Derivatisierung	0,9 ± 0,2
NaBPr ₄ -Derivatisierung	3,5 ± 0,4
NaBPr ₄ -Derivatisierung mit geheizter Transferline	3,9 ± 0,4

Im Rahmen des Vergleichs der beiden Derivatisierungsverfahren für die Speziation von Quecksilber werden die Reproduzierbarkeiten der Ausbeute bei der Alkylierung von Hg²⁺ und MeHg⁺ gegenübergestellt. Hierzu werden für die MeHg⁺-Bestimmung Standardlösungen mit einem Gehalt von 0,2 pg/mL Hg als MeHg⁺ und für die Hg²⁺-Bestimmung Standardlösungen mit einem Gehalt von 1 pg/mL Hg als Hg²⁺ mit der Purge&Trap-CGC/CVAFS-Methode analysiert. Die dabei erhaltenen Daten sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Reproduzierbarkeiten und Alkylierungsausbeuten der Propylierung und Ethylierung von Hg²⁺ und MeHg⁺ (n=5) bei geheizter Transferline

Hg-Spezies	Präzision Ethylierung [%]	Alkylierungsausbeute Ethylierung [%]	Präzision Propylierung [%]	Alkylierungsausbeute Propylierung [%]
MeHg ⁺	2,2	98,2	2,3	99,1
Hg ²⁺	37,2	52,0	8,4	80,0

3.2.2 Bestimmung von Methylquecksilberverbindungen in Luftproben

Die in Kapitel 3.2.1 beschriebene Methode kann durch einige Modifikationen auch zur Analyse von atmosphärischen Proben genutzt werden. Der Anteil an partikulär gebundenen methylierten Quecksilberspezies wird im Folgenden vernachlässigt, da in anderen Arbeiten gezeigt werden konnte, dass er verglichen mit den gasförmigen Spezies äußerst gering ist [106, 107].

Experimenteller Teil

Die Analyse gasförmiger Methylquecksilberspezies wird mit Hilfe von Adsorptionsröhrchen durchgeführt. In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass Monomethyl- und Dimethylquecksilber quantitativ auf Carboxen 1000 (50/70 mesh, Fa. Supelco, Bad Homburg) adsorbiert werden [49]. Zur Aufnahme einer Menge von 1 g des Adsorptionsmaterials wird hierbei ein Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 3 mm und einer Länge von 30 cm verwendet. Glaswolle auf beiden Seiten des Adsorbers dient als Fixierung innerhalb des Glasrohres. Zusätzlich ist das Glasrohr auf einer Seite verjüngt, um zu verhindern, dass Adsorber oder Glaswolle in die Pumpe gelangen kann. Die maximale Flussrate liegt bei 1 L/min, und es können ca. 250 L beprobt werden, bevor es zu Durchbrüchen kommt. Bei diesem Verfahren werden sowohl die gasförmigen als auch die partikulär gebundenen Quecksilberspezies erfasst. Der partikuläre Anteil bei den Methylquecksilberverbindungen in der Atmosphäre liegt bei etwa 1 % [99].

Die besaugten Probenröhrchen werden direkt in den Gasstrom der Purge&Trap-Einheit eingebaut und mit einer heizbaren Nychrome-Wendel auf etwa 160°C erhitzt. Dabei werden die adsorbierten Methylquecksilberverbindungen thermisch innerhalb von 30 min quantitativ desorbiert. Der Gasstrom wird durch das mit 100 mL MQ-Wasser gefüllte Derivatisierungsgefäß und anschließend durch die Kühlfalle geleitet. Ionische Spezies (u.a. MeHg^+) werden im Wasser absorbiert, während die unpolaren Verbindungen (u.a. Me_2Hg) in der Kühlfalle angereichert werden. Die Analyse der unpolaren Spezies kann während der Derivatisierung der ionischen Spezies erfolgen. Wenn nur Dimethylquecksilber von analytischem Interesse ist, kann aus zeitlichen Gründen auf eine Derivatisierung verzichtet werden. Andernfalls wird die wässrige Probe wie in Kapitel 3.2.1 ausgegast und analysiert. Man erhält für jede Probe (siehe Abbildung 12) je ein Chromatogramm für Me_2Hg und Hg^0 sowie für MeHg^+ und Hg^{2+} .

Dieses Verfahren kann nicht zur Bestimmung von elementarem Quecksilber in Luftproben herangezogen werden, da nur bis zu 30 % des Hg^0 bei der Probensammlung auf dem Adsorptionsröhrchen angereichert werden [48]. Für eine quantitative Bestimmung von Hg^0 müssen parallel Messungen mit Systemen durchgeführt werden, die eine Anreicherung auf Goldoberflächen verwenden.

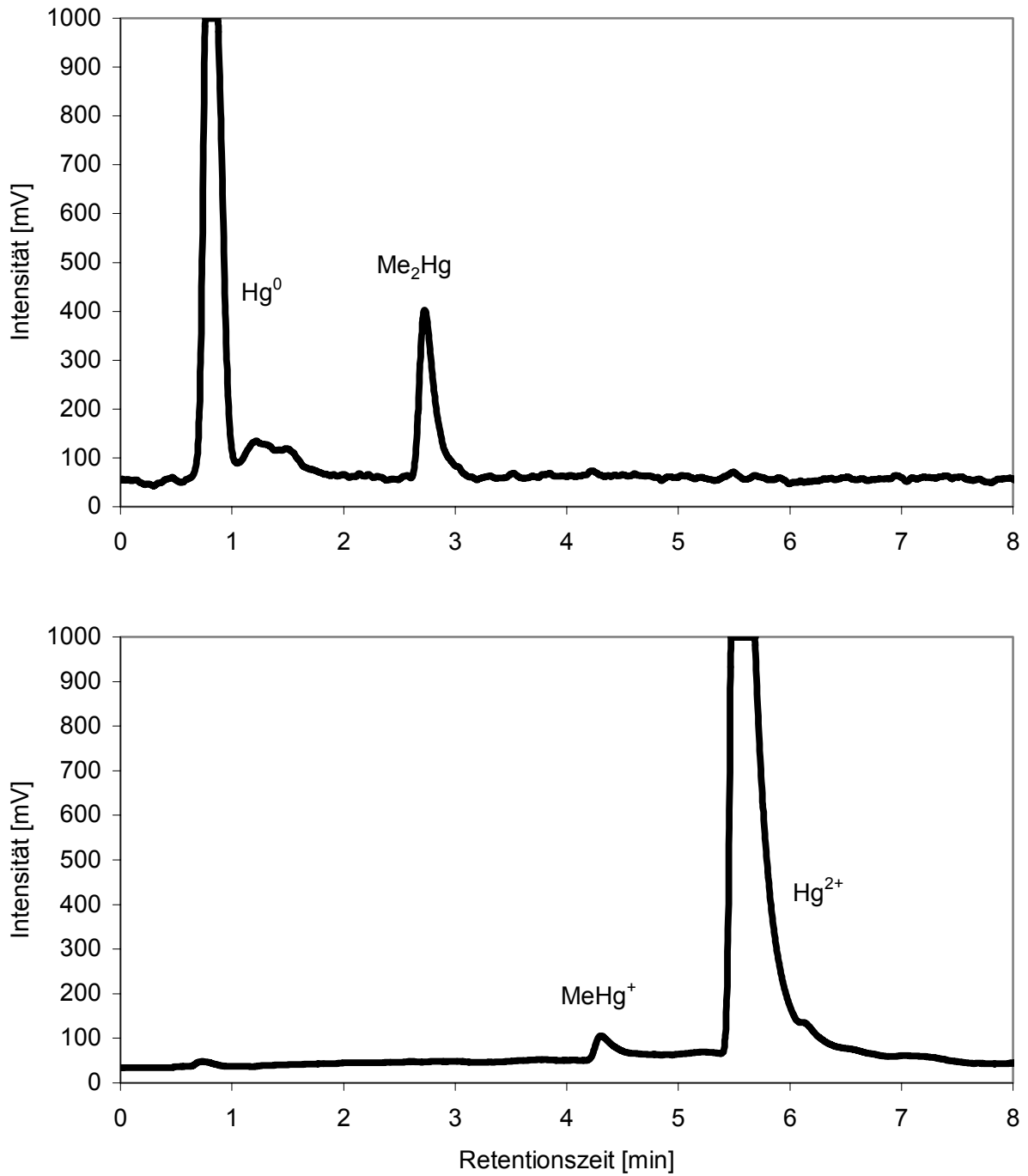


Abbildung 12: Chromatogramme einer gasförmigen Probe für unpolare und ionische Quecksilberspezies ohne bzw. mit Derivatisierung durch NaBEt_4

3.2.3 Bestimmung von Methylquecksilberverbindungen in festen Proben

Das in Kapitel 3.2.1 besprochene Analysenverfahren basiert zur Analyse des Monomethylquecksilbergehaltes einer Probe auf einer wässrigen Lösung. Um die Anwendbarkeit dieses ursprünglich für Meerwasserproben entwickelten Verfahrens auf Feststoffproben zu überprüfen, werden zwei Standardreferenzmaterialien mit dieser Methode analysiert bzw. die Methode soweit optimiert, dass das Purge&Trap-CGC/CVAFS-System für die Bestimmung solcher Proben angewandt werden kann. Zwei grundsätzlich bedeutende Probenarten für die Monomethylquecksilberanalytik sind Fisch und Sediment. Es werden daher die beiden Referenzmaterialien CRM 463 (Thunfisch) und CRM 580 (Sediment) zur Optimierung des Verfahrens ausgewählt. In Tabelle 12 sind verschiedene Standardreferenzmaterialien für MeHg⁺ mit ihrem zertifizierten Gehalt aufgeführt.

Tabelle 12: Zertifizierte Standardreferenzmaterialien für die MeHg⁺-Analytik

Name	Material	Hersteller	Zertifizierter MeHg ⁺ -Gehalt [µg/g]
IAEA	Sediment	IAEA ¹	0,0056 ± 0,0004
CRM 463	Thunfisch	BCR²	2,83 ± 0,15
CRM 464	Thunfisch	BCR	5,12 ± 0,16
CRM 580	Sediment	BCR	0,0702 ± 0,0034
TORT-1	Hummer	NRCC ³	0,128 ± 0,014
DOLT-1	Fischleber	NRCC	0,08 ± 0,01
DORM-1	Fischmuskel	NRCC	0,738 ± 0,060
LUTS-1	Hummer	NRCC	0,0094 ± 0,0006

¹International Atomic Energy Agency, ²Community Bureau of Reference, ³National Research Council, Canada

Für die Aufarbeitung des Thunfisches bietet sich ein basischer Aufschluss mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) an [108]. Hierzu werden zwischen 0,15 und 0,2 g des CRM in ein 50 mL PFA-Gefäß mit Schraubverschluss genau eingewogen. Anschließend werden 5 g einer 25 %igen TMAH-Lösung zugegeben und die geschlossenen Gefäße 2 h bei 60 °C im Trockenschrank aufbewahrt. Die Lösung sollte zu diesem Zeitpunkt schon nahezu klar sein. Bei unvollständiger Lösung schüttelt man die Gefäße, bis die Aufschlusslösung klar ist. Die Lösung wird anschließend mit 100 mL MQ-Wasser verdünnt,

Experimenteller Teil

gut geschüttelt und kann danach zur Analyse verwendet werden. 0,2 mL dieser Lösung werden zu 100 mL MQ-Wasser im Probengefäß gegeben und wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben mit NaBEt_4 oder NaBPr_4 derivatisiert. Wegen der leicht zu alkylierenden biologischen Matrix müssen bei der Propylierung 500 μL und bei der Ethylierung 100 μL Derivatisierungsreagenz zugegeben werden (siehe Abbildung 13).

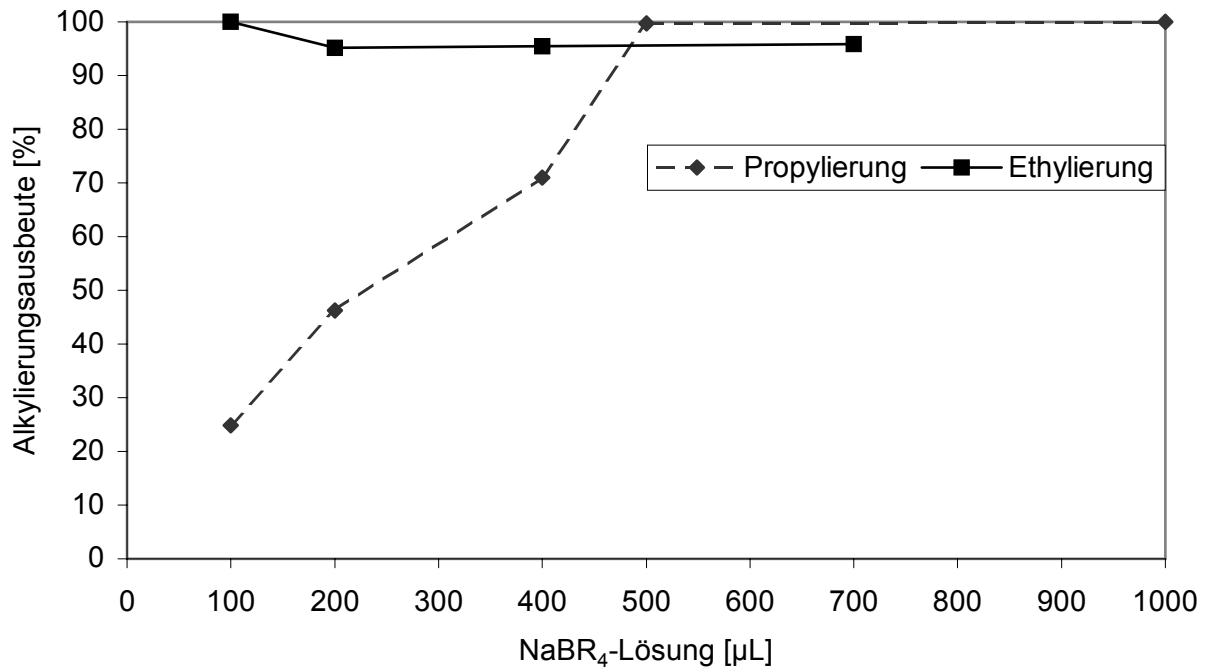


Abbildung 13: Abhängigkeit der Alkylierungsausbeute bei CRM 463 von der Menge an Derivatisierungsmittel (1 %ige Lösung in 0,5 mol/L KOH)

Zur Einstellung des pH-Wertes 5 muss aufgrund der erhöhten Zugabe von Alkylierungslösung mit 1 mL des 4 mol/L Essigsäure/Acetatpuffers gearbeitet werden. Zur Quantifizierung wird wegen der starken Matrixabhängigkeit der Alkylierungsausbeute die Standardaddition verwendet. In Abbildung 14 ist das Aufarbeitungsschema zur Bestimmung von Monomethylquecksilber in Thunfisch (CRM 463) dargestellt.

Experimenteller Teil

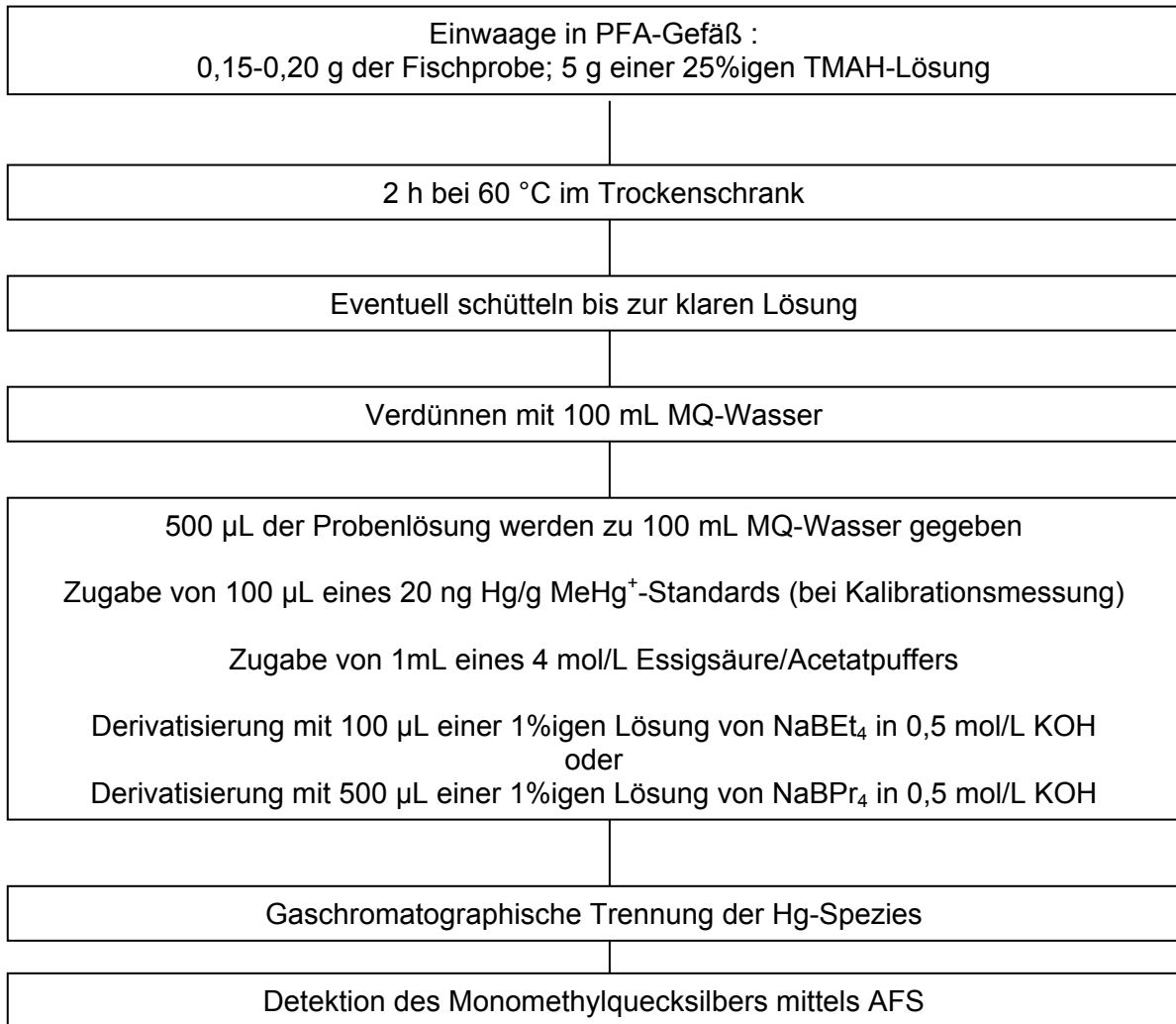


Abbildung 14: Aufarbeitungsschema zur Bestimmung von MeHg⁺ in Fischproben mittels der Purge&Trap-CGC/CVAFS-Methode

Mit der beschriebenen Methode sind die in Tabelle 13 aufgeführten Ergebnisse für Ethylierung und Propylierung erhalten worden.

Experimenteller Teil

Tabelle 13: Methylquecksilbergehalte im Referenzmaterial CRM 463 (zertifizierter Gehalt: $2,83 \pm 0,15 \mu\text{g Hg/g}$) nach Aufschluss mit TMAH und Derivatisierung mit NaBEt_4 und NaBPr_4

Aufschluss	Gehalt bei Ethylierung [$\mu\text{g Hg/g}$]	Gehalt bei Propylierung [$\mu\text{g Hg/g}$]
1	3,1	3,1
2	2,7	2,9
3	2,9	2,9
Mittelwert	$2,9 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,1$
RSD	7,1 %	4,8 %

Für die anorganische Matrix der Sedimentprobe CRM 580 muss mit einer anderen Probenvorbereitung gearbeitet werden. Es werden 0,2-0,3 g des Sedimentes genau eingewogen und in einem Mikrowellentiegel mit 10 g einer 10%igen oberflächendestillierten HNO_3 versetzt [109]. Bei Zugabe der Säure ist eine kurze, starke Gasentwicklung zu beobachten, die wahrscheinlich von einer Carbonatzersetzung stammt. Danach wird 10 min lang bei 60 W in der Mikrowelle bestrahlt. Es findet auf Grund der anorganischen Sedimentmatrix keine vollständige Auflösung statt. Trotzdem wird durch diese Prozedur das Monomethylquecksilber quantitativ aus dem Referenzmaterial extrahiert und in Lösung gebracht. Anschließend werden 0,2 μL der Extraktionslösung zu 100 mL MQ-Wasser gegeben. Es wird mit 1 mL des 4 mol/L Essigsäure/Acetatpuffers pH 5 eingestellt und mit 100 μL Ethylierungslösung bzw. 500 μL Propylierungslösung derivatisiert. In Abbildung 15 ist das Aufarbeitungsschema zur Bestimmung von Monomethylquecksilber in Sediment (CRM 580) dargestellt. Mit der beschriebenen Methode sind die in Tabelle 14 aufgeführten Ergebnisse für Ethylierung und Propylierung erhalten worden.

Experimenteller Teil

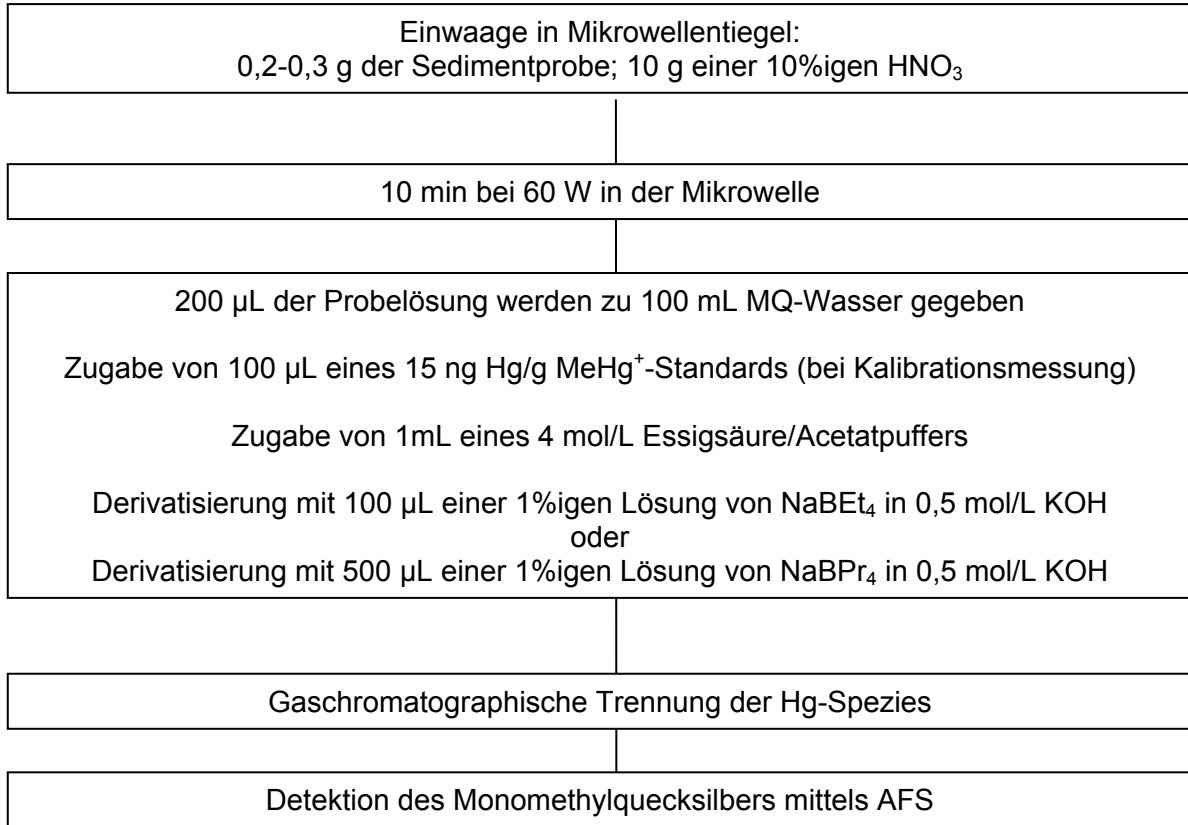


Abbildung 15: Aufarbeitungsschema zur Bestimmung von MeHg⁺ in Sedimentproben mittels der Purge&Trap-CGC/CVAFS-Methode

Tabelle 14: Methylquecksilbergehalte im Referenzmaterial CRM 580 (zertifizierter Gehalt: 0,0702 ± 0,0034 µg Hg/g) nach Extraktion mit 10 %iger HNO₃ und Derivatisierung mit NaBEt₄ und NaBPr₄

Extrakt	Gehalt bei Ethylierung [µg Hg/g]	Gehalt bei Propylierung [µg Hg/g]
1	0,072	0,070
2	0,074	0,074
3	0,069	0,070
Mittelwert	0,072 ± 0,003	0,071 ± 0,002
RSD	3,5 %	3,2 %

3.3 Bestimmung von Methylquecksilberspezies in anthropogen beeinflussten Regionen

3.3.1 Messung von Methylquecksilberspezies in Mainz und einer Rheinaue

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Methylquecksilberanalysen in Mainz und in Zusammenarbeit mit dem ESWE-Institut in einer Wiesbadener Rheinaue durchgeführt [110]. Von besonderem Interesse waren hierbei die atmosphärischen Methylquecksilberverbindungen. Ziel dieser Versuche war es, mit Hilfe von Flusskammerexperimenten die Bedeutung der methylierten Quecksilberverbindungen für den Boden/Luft-Austausch von Quecksilber zu untersuchen.

Zunächst wurden die TGM-Gehalte in der Luft der Rheinaue bestimmt. Hierzu wurde in der Rheinaue ein automatisiertes Doppelgoldfallensystem eingesetzt. Das System besteht aus zwei Goldfallen mit jeweils zwei getrennten Kühl- bzw. Heizeinheiten. Temperaturen und zeitliche Abläufe können über eine Schnittstelle programmiert und je nach Anforderung verändert werden. Zusätzlich verfügt das System über eine softwaregesteuerte Pumpe, die zum Ansaugen der zu analysierenden Luft verwendet wird. Der schematische Aufbau des Monitoring-Systems ist in Abbildung 16 dargestellt.

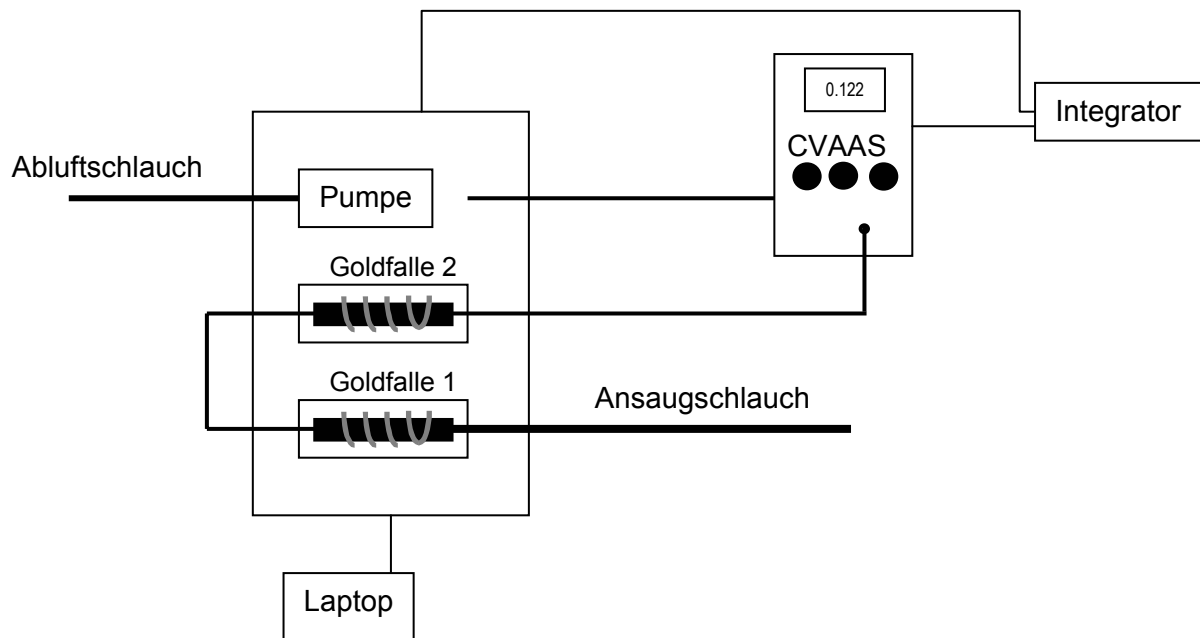


Abbildung 16: Schematischer Aufbau des Doppelgoldfallensystems zur Bestimmung von TGM in der Rheinaue

Experimenteller Teil

Die Luft wird dabei über den Ansaugschlauch auf Goldfalle 1 angereichert. Die Goldfallen sind mit goldbedampften Glaskügelchen (Außendurchmesser ca. 0,5 mm) gefüllt. Diese werden mit Quarzwolle innerhalb des Quarzrohres (Länge 13,5 cm, Außendurchmesser 0,6 cm) fixiert. Nach 120 min Anreicherung bei einem Fluss von 500 mL/min wird die Goldfalle 1 mit Hilfe einer Heizwendel innerhalb weniger Sekunden auf 350°C erhitzt und das amalgamierte Quecksilber thermisch desorbiert. Das Quecksilber wird auf der zweiten Goldfalle angereichert, was sowohl einen weiteren Reinigungsschritt als auch eine Möglichkeit zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses darstellt. Nach einer zweiminütigen Anreicherungszeit wird Goldfalle 1 mit einem Ventilationssystem gekühlt und Goldfalle 2 thermisch desorbiert. Das Quecksilber wird bei der kurzen Anreicherungszeit nur an der Goldoberfläche gebunden, und kann schneller thermisch desorbiert werden, wodurch sich die Peakschärfe erhöht. Das angereicherte Quecksilber gelangt jetzt in den Atomabsorptionsdetektor, und gleichzeitig beginnt der nächste Anreicherungsschritt an Goldfalle 1. Mit dem Start des Desorptionsvorgangs an Goldfalle 2 wird über einen elektrischen Impuls der Goldfalle ein an das Kaltdampfatomabsorptionsspektrometer (CVAAS) (Mercury monitor 3200 / LDC-Analytical) angeschlossener Integrator gestartet. Bei der CVAAS wird im Gegensatz zur CVAFS die Schwächung des Lichts einer Hg-Dampflampe (Absorption durch Quecksilberatome) im 180° Winkel mit einem Photomultiplier gemessen. Es werden dabei zur Verbesserung der Empfindlichkeit möglichst lange Küvetten verwendet. Diese Detektionsmethode ist zwar um zwei Größenordnungen unempfindlicher als die AFS, hat aber den Vorteil einer wesentlich besseren Robustheit. Außerdem wird kein Inertgas wie bei der AFS benötigt, was gerade für Feldversuche einen entscheidenden logistischen Vorteil darstellt. Die Nachweisempfindlichkeit der CVAAS ist bei entsprechender Anreicherungszeit ausreichend für die Detektion natürlicher TGM-Werte.

Die Kalibration des Systems erfolgt mit Hilfe eines temperierten, geschlossenen 100 mL Glasgefäßes mit Hahn und Thermometer. Innerhalb des Gefäßes wird 1 g elementares Quecksilber temperiert. Auf Grund des hohen Dampfdruckes des elementaren Quecksilbers stellt sich ein Gleichgewicht mit dem Gasraum des Gefäßes ein, was zu einer definierten und nur von der Temperatur abhängigen Gaskonzentration von Hg^0 führt. Abbildung 17 zeigt graphisch den Verlauf der Quecksilberkonzentrationen im Gasraum. Die genauen Werte sind tabelliert. Mit Hilfe einer Mikroliterspritze können über den Hahn definierte Volumina bei genau bekannter Temperatur entnommen werden und in den Gasfluss des analytischen Systems injiziert werden. Es wird eine spezielle Mikroliterspritze mit einer Glaskapillare als Spitze verwendet, da bei Metallspitzen starke Adsorptionseffekte innerhalb der Spritze auftreten können. Der Einsatz von Septen sollte vermieden werden, da es zu

Experimenteller Teil

Kondensationen von Hg^0 an der Unterseite des Septums kommen kann, was wiederum zu erheblichen Kontaminationen des Systems führt.

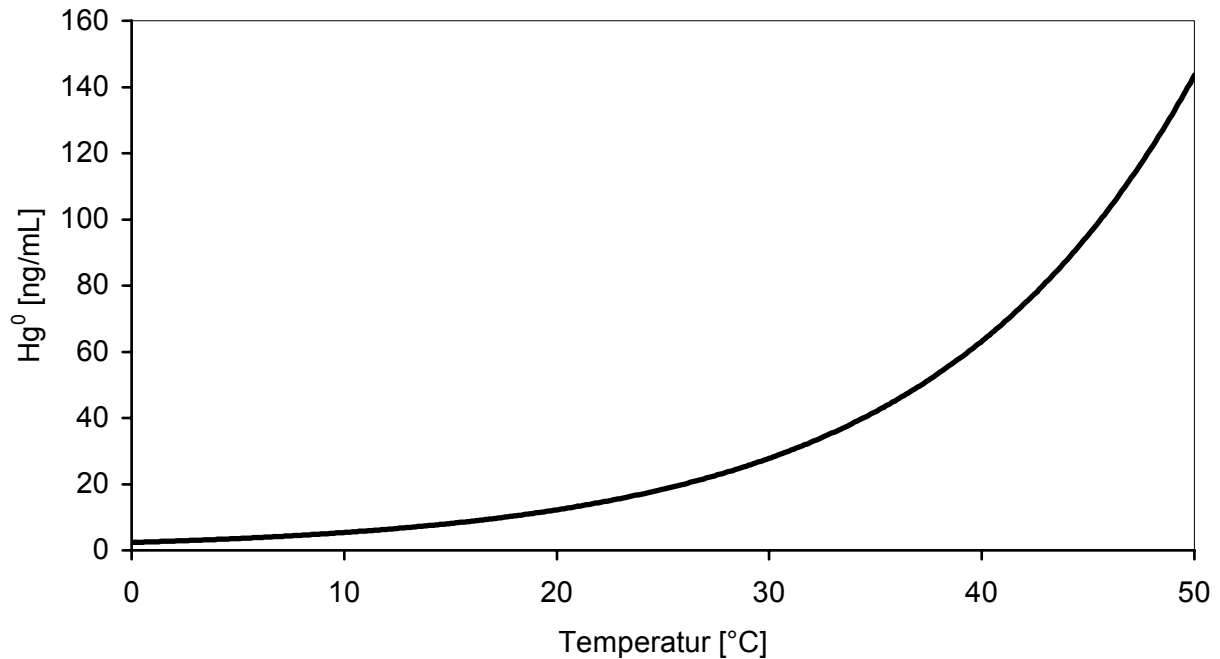


Abbildung 17: Verlauf der Quecksilberkonzentrationen in der Gasphase nach Kohlrausch [111]

Man kann mit gut zu dosierenden Volumina von 5-50 μL arbeiten und erhält so Kalibrationsgeraden im zu erwartenden Konzentrationsbereich. Abbildung 18 zeigt beispielhaft eine mit diesem Verfahren erstellte Kalibrationsgerade.

Für die Flusskammermessungen war es notwendig, zwei Goldfallensysteme mit der Atomabsorption zu verbinden. Daher wurden auch bei den Bestimmungen ohne Flusskammer immer zwei Systeme parallel verwendet, um die Vergleichbarkeit der beiden Doppelgoldfallensysteme zu überprüfen. In Abbildung 19 sind die während einer einwöchigen Versuchsreihe im November 2000 erhaltenen TGM-Werte in der Rheinaue graphisch dargestellt. Die eingetragenen Fehler ergeben sich aus den Standardabweichungen der Ergebnisse von Goldfallensystem 1 und 2.

Experimenteller Teil

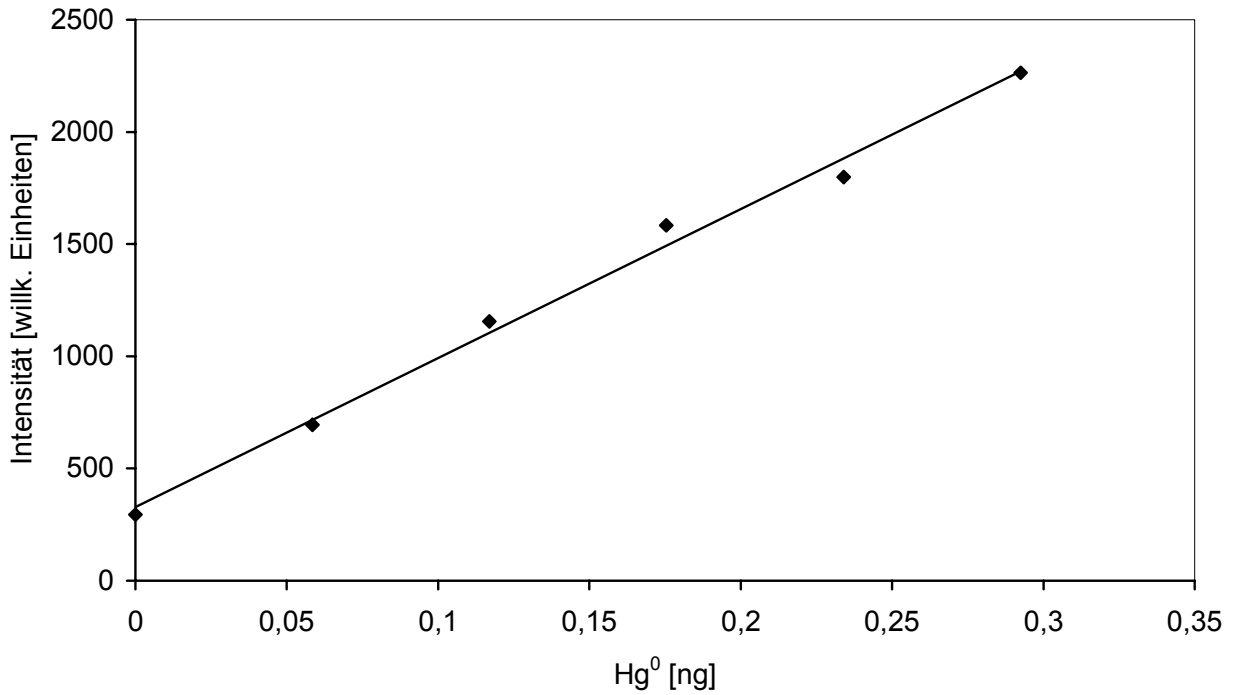


Abbildung 18: Kalibration des CVAAS-Systems mit Quecksilberdampf

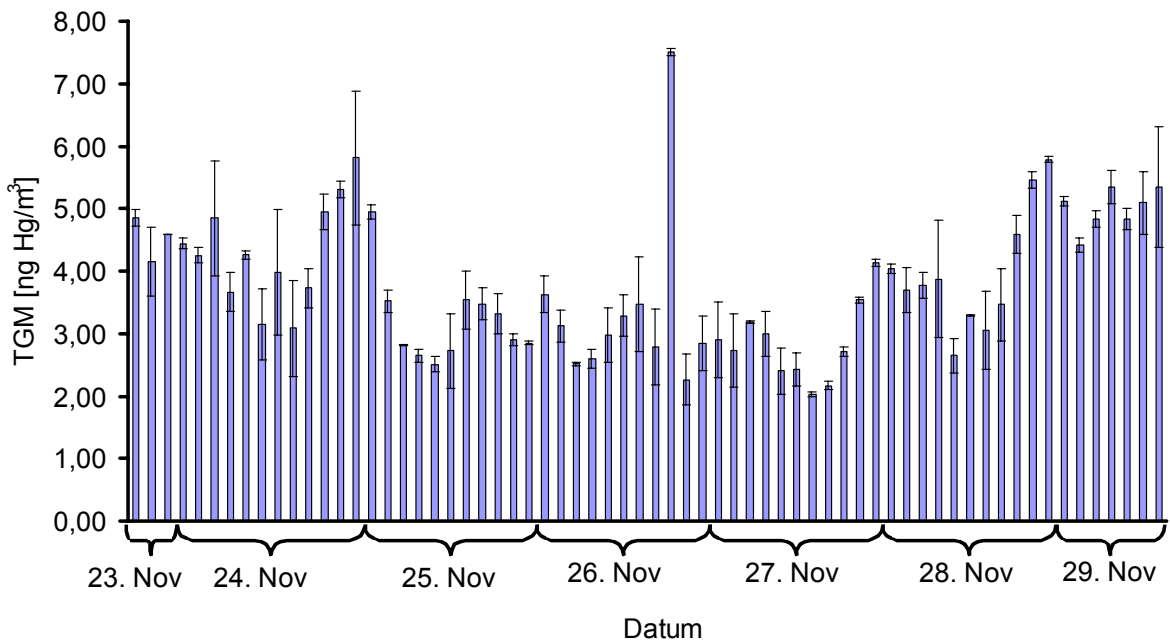


Abbildung 19: Verlauf der TGM-Konzentrationen im November 2000 aus Parallelbestimmungen zweier Goldfallensysteme

Experimenteller Teil

Die beiden oben getesteten Systeme wurden für Flusskammermessungen zur Quantifizierung des Boden-Luft-Austausches von Gesamtquecksilber verwendet. Mit dem Einsatz von Flusskammern, die direkt auf den zu untersuchenden Boden gesetzt werden, lässt sich der Massenfluss von Quecksilber nach Gleichung (21) berechnen [112].

$$F = \frac{(R_A - R_U)Q}{A} \quad (21)$$

F: Flussrate [$\text{ng}/\text{m}^2\text{h}$]

Q: Spülrate der Kammer [m^3/h]

R_A : Ausgangskonzentration [ng/m^3]

R_U : Umgebungskonzentration [ng/m^3]

A: Bedeckte Bodenfläche [m^2]

Wenn der sich aus dieser Formel ergebene Fluss negativ ist, dann überwiegt die Deposition des Quecksilbers. Bei positiven Werten findet eine stärkere Emission als Deposition des Quecksilbers aus dem Boden in die Luft statt [113, 114].

In dieser Arbeit wurde eine halbzyklindrische Flusskammer aus Quarz verwendet, die eine Fläche von $0,1 \text{ m}^2$ bedeckt. Das Quarzmaterial ist notwendig, um eine Abschirmung des zu untersuchenden Bodens vor UV-Strahlung zu vermeiden. Daher sind auch Plexiglas und Teflonfolie als Material für Flusskammern gebräuchlich. Außerdem ist Quarzglas relativ unempfindlich gegenüber Quecksilberadsorptionen. Die Spülrate der Kammer betrug $0,024 \text{ m}^3/\text{h}$, so dass die Kammer (Volumen 50 L) pro Flussbestimmung einmal gespült wurde. Die Besaugung der Ein- und Ausgangsluft findet bei dieser Kammer in einer Höhe von 5 cm statt. Die Kammer wurde etwa 1 cm tief in den Rheinauenboden gedrückt, um einen laminaren Fluss zu gewährleisten. Beispielhaft sind die bei einem Flusskammerexperiment am 12./13. Dezember 2000 erhaltenen Daten in Abbildung 20 graphisch aufgetragen.

Von besonderem Interesse war die Übertragbarkeit dieser Experimente auf die methylierten Quecksilberspezies in der Atmosphäre, um deren Anteil an den Boden/Luft-Austauschprozessen näher zu untersuchen. Hierzu wurden bodennahe (5 cm) Luftbesaugungen in der schon in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Weise durchgeführt. Dabei wurden bis zu vier Adsorptionsröhrchen parallel mit Hilfe einer Drehschieberpumpe besaugt. Die Proben wurden sowohl im Rahmen dieser Arbeit, als auch vom ESWE-Institut in Wiesbaden mit einem GC/ICP-MS analysiert. Es konnte allerdings in keiner der über mehrere Monate gesammelten Proben Me_2Hg oder MeHg^+ nachgewiesen werden. Eine Übertragung der TGM-Flusskammerexperimente auf die Methylquecksilberspezies war daher leider nicht möglich.

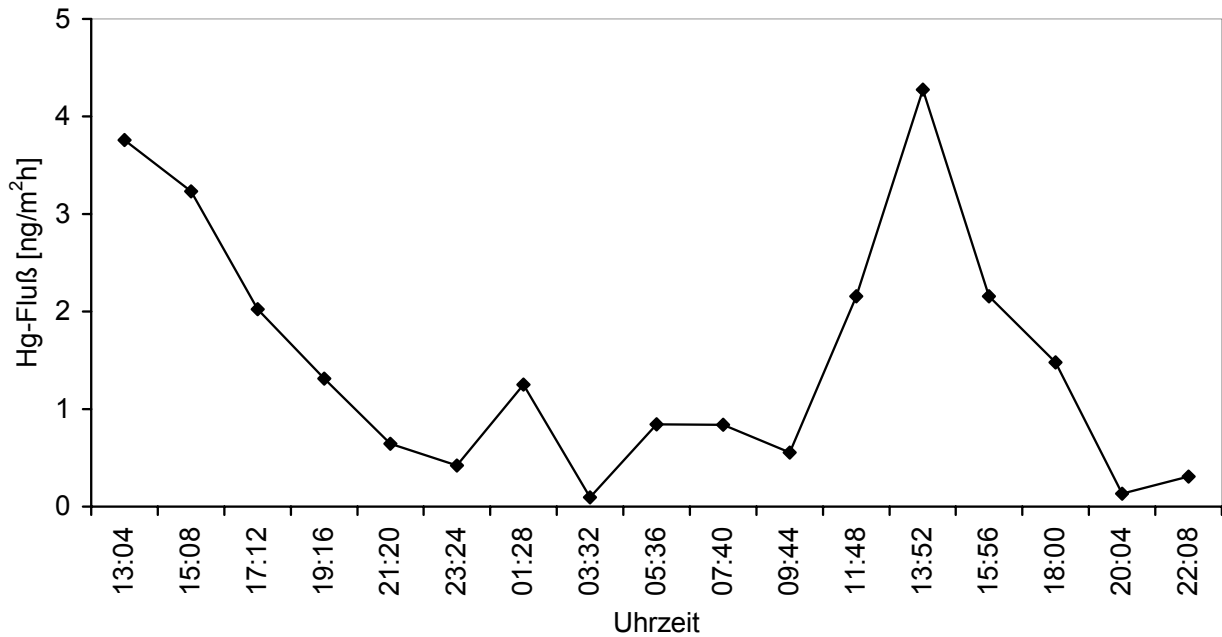


Abbildung 20: Beispiel für die bei den Flusskammerexperimenten in der Rheinaue erhaltenen Flüsse an elementarem Hg

3.3.2 Messung von Methylquecksilberspezies in einer hoch kontaminierten Region

Nachdem in der Wiesbadener Rheinaue (siehe Kapitel 3.3.1) keine atmosphärischen Methylquecksilberverbindungen detektiert werden konnten, sollten im Rahmen dieser Arbeit auch Messungen in einer stark Hg-kontaminierten Gegend durchgeführt werden. Dabei ging es im Wesentlichen um die Bestimmung von Dimethylquecksilber in der Atmosphäre und ob es möglich ist, dieses in einer solchen Umgebung zu detektieren.

Es wurde die Gegend um Idrija in Slowenien ausgewählt (siehe Abbildung 21). Die Region um die kleine Stadt Idrija ist ein stark quecksilberbelastetes Gebiet nahe der Hauptstadt Ljubljana.

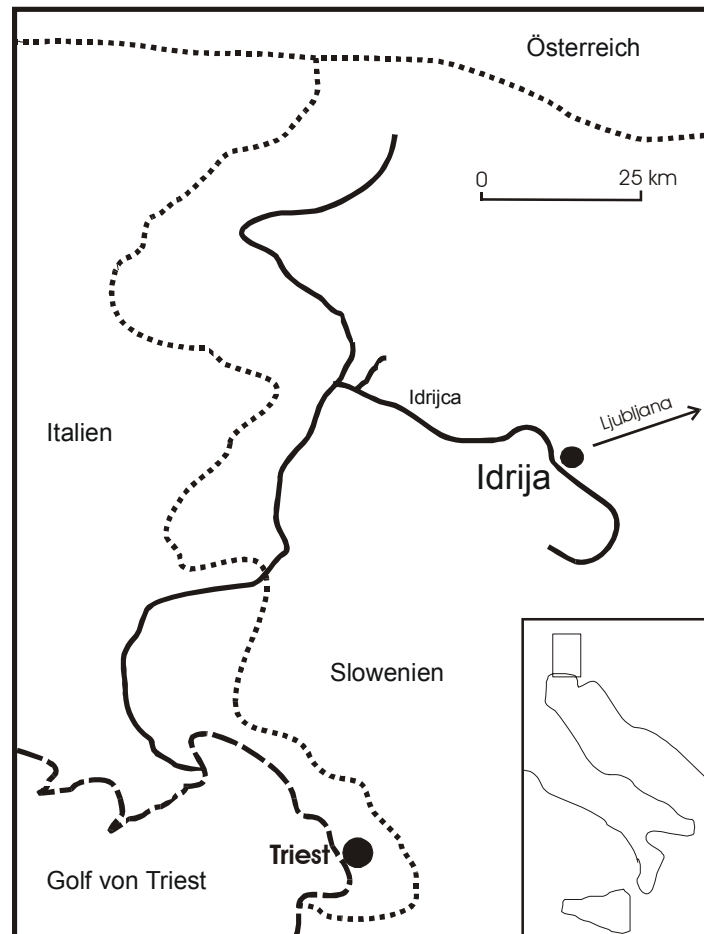


Abbildung 21: Lage der Stadt Idrija in Slowenien

In Idrija wurde bis vor wenigen Jahren noch Quecksilberbergbau betrieben, was in der Region zu erhöhten atmosphärischen TGM-Werten führt. Die Quecksilbermine befindet sich direkt unter der Stadt. 1490 wurde das reichhaltige Quecksilbervorkommen entdeckt, und zur damaligen Zeit trat es an vielen Stellen elementar an der Oberfläche auf. Später wurden das Mineral HgS und elementares Quecksilber in einer Mine abgebaut. 1994 wurde die Mine geschlossen und anschließend teilweise in eine Touristenattraktion umgewandelt [115]. Tabelle 15 zeigt die Jahresdurchschnitts-TGM-Werte in Idrija der letzten 30 Jahre. Die Messungen aus den 70er Jahren zeigen die höchsten TGM-Konzentrationen, da in dieser Zeit die Mine noch in Betrieb war. Zwischen 1986 und 1993 wurden die Arbeiten in der Mine stark vermindert, was zu einer deutlichen Abnahme der TGM-Konzentrationen in diesem Zeitraum führte. Der erneute Anstieg 1994 wird auf lokale Quellen und die Arbeiten bei Schließung und Umbau der Mine zurückgeführt. In urbanen Regionen ohne besondere Quecksilberbelastungen werden üblicherweise Konzentrationen zwischen 1 und 5 ng/m^3 TGM bestimmt [116].

Experimenteller Teil

Tabelle 15: Jährliche Durchschnittswerte für TGM seit 1971 [115]

Jahr	TGM (ng Hg/m ³)
1971	2000
1972	4535
1974	435
1986	290
1990	57
1991	250
1992	101
1994	2158
1999	20
2000	14

Das Purge&Trap-CGC/CVAFS-System wurde für den Nachweis methylierter Quecksilberverbindungen in dieser Region nach Ljubljana zum Jozef-Stefan-Institut gebracht, um eine schnellstmögliche Analyse der genommenen Proben zu gewährleisten. In Zusammenarbeit mit der Gruppe von Milena Horvat wurden Luft- und Wasserproben in Idrija gesammelt und am Josef-Stefan-Institut innerhalb von 24 h gemessen.

In Idrija wurden verschiedene Luftproben genommen, wobei mit Hilfe eines "Lumex"-Systems [117] zur mobilen Erfassung der TGM-Konzentrationen nach Stellen in dieser Region gesucht wurde, wo besonders hohe TGM-Werte vorhanden sind. Die dabei ermittelten Daten reichten von 30000 ng Hg/m³ innerhalb des touristisch genutzten Teils der Mine bis zu 2 ng Hg/m³ innerhalb der Stadt. Für die Probennahme wurde schließlich ein Punkt nahe des Lüftungsschachtes der Mine etwas außerhalb der Stadt gewählt, wo sowohl in den aktuellen Messungen, als auch in der Vergangenheit von der Gruppe Horvat immer die höchsten Werte an TGM gefunden wurden. Allerdings waren die Werte mit 30-60 ng Hg/m³ nicht in der erwarteten Höhe von mehreren hundert ng Hg/m³ anzufinden, die in älteren Messungen von der Gruppe Horvat gefunden wurden [118]. An dieser Stelle wurden Besaugungen bis zu einem Probenvolumen von 60 L durchgeführt. Das Probenvolumen war limitiert, da keine Stromversorgung vorhanden war und mit kleinen tragbaren Pumpen (Buck I.H. Pump) gearbeitet werden musste. Diese Pumpen erreichen eine maximale

Experimenteller Teil

Ansaugleistung von 300 mL/min. Die TGM-Werte schwankten während aller angesprochenen Probennahmen zwischen 30 und 60 ng Hg/m³. In Tabelle 16 sind die in Idrija gesammelten Luftproben zusammen mit den mit dem „Lumex“ gemessenen TGM-Werten aufgeführt. Zum Vergleich wurde auch eine Deponiegasprobe von einer Mülldeponie in Ljubljana genommen, da in der Literatur hohe Me₂Hg-Werte in solchen Proben beschrieben werden [119]

Tabelle 16: Atmosphärische Quecksilberspeziation im Bereich der Stadt Idrija in Slowenien

Ort	Wetter	Me ₂ Hg [ng Hg/m ³]	MeHg ⁺ [ng Hg/m ³]	TGM [ng Hg/m ³]
Idrija (in Mine)	-	27,6483	0,3857	30000
Lüftungsschacht I	sonnig-bewölkt	0,0879	n.d.	50-70
Lüftungsschacht II	bewölkt	0,0974	n.d.	30-50
Lüftungsschacht III	bewölkt	0,0690	0,1037	30-50
Lüftungsschacht IV	sonnig-bewölkt	0,0067	n.d.	30-50
Lüftungsschacht V	sonnig-bewölkt	n.d.	n.d.	30-50
Lüftungsschacht VII	bewölkt	n.d.	n.d.	30-50
Lüftungsschacht VIII	bewölkt	n.d.	n.d.	30-50
Deponiegas	-	2,1003	n.d.	15-20

n.d. = nicht detektierbar, d.h. < NWG von 0,008 ng Hg/m³

Neben den oben aufgeführten atmosphärischen Proben wurden auch an verschiedenen Stellen Wasserproben in Idrija, u.a. aus dem Fluss Idrijca, genommen (siehe Abbildung 21) und ihre Methylquecksilbergehalte bestimmt. Die dabei erhaltenen Daten sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 27: Quecksilberspeziation in wässrigen Proben aus Idrija

Probe	Me ₂ Hg [ng Hg/L]	MeHg ⁺ [ng Hg/L]
Idrija Fluss I	n.d.	0,5422
Idrija Fluss II	n.d.	0,6662
Idrija Fluss III	n.d.	0,3354
Idrija Fluss IV	n.d.	0,4782
Idrija Fluss V	n.d.	0,3666
Idrija Fluss VI	n.d.	0,3060
Idrija Fluss VII	n.d.	0,3028
Idrija Fluss VIII	n.d.	0,6213
Idrija Fluss IX	n.d.	0,3581
Brunnenwasser (Nähe Lüftungsschacht)	n.d.	0,4144

n.d. = nicht detektierbar, d.h. < NWG von 0,005 ng Hg/L

3.3.3 Flusskammerexperimente mit Methylquecksilberverbindungen

In Kapitel 3.3.1 wurde beschrieben, dass es nicht möglich war, bei Flusskammerexperimenten in der Rheinaue bei Wiesbaden atmosphärische Methylquecksilberverbindungen zu bestimmen. Um jedoch festzustellen, ob grundsätzlich auch Me₂Hg von Böden emittiert oder aus der Atmosphäre deponiert werden kann, musste auf Modellexperimente im Labor zurückgegriffen werden. Das Forschungszentrum Geesthacht verfügt über eine fest installierte Laborflusskammer, in die verschiedene Böden eingebracht und auf ihre TGM-Flüsse untersucht werden können. Für diese Versuche wird bei der GKSS die Ausgangsluft mit Hilfe eines TGM-Analysators (model 2537A, Tekran, Kanada) analysiert. Die Eingangsluft - auch Nullluft genannt - wird von Quecksilber und anderen organischen Spuren mit einem Aktivkohlefilter gereinigt. Daher ist im Gegensatz zu den Flusskammerexperimenten in Kapitel 3.3.1 nur die Analyse der Ausgangsluft notwendig. Gleichung (21) vereinfacht sich dabei zu Gleichung (22).

$$F = \frac{R_A Q}{A} \quad (22)$$

Die Modellanlage verfügt auch über eine Xenonlampe (320 W/m^2 , 300-900 nm), um Tageslicht zu simulieren. Weiterhin ist es möglich, über eine Spritzwasseranlage den Einfluss von Feuchtigkeit auf die Quecksilberemission zu untersuchen. Für die anstehenden Versuche wurde ein Injektionsventil am Lufteinlass der Kammer eingebaut. Um eine optimale Verwirbelung der Strömungsluft zu gewährleisten, wird diese mit einem Ventilator innerhalb der Kammer durchmischt. Abbildung 22 zeigt den schematischen Aufbau des Flusskammerexperimentes.

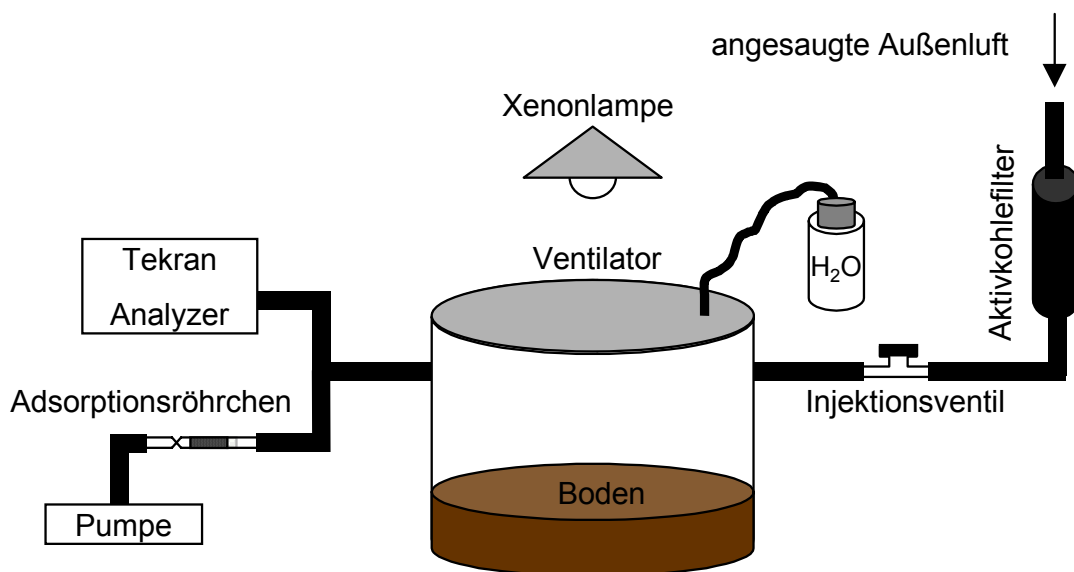


Abbildung 22: Schematischer Aufbau des Flusskammerexperimentes

Die Kammer (Volumen 40 L) besteht aus Metall und ist innen mit Teflonfolie beschichtet. Damit die Kammer nach oben UV-durchlässig und gasdicht ist, ist sie mit Teflonfolie überspannt. Für die vergleichenden Messungen von TGM und den methylierten Quecksilberspezies wurden sowohl die Pumpe im Tekran-Analyzern, als auch die Pumpe zur Besaugung der Adsorptionsröhrchen auf einen Fluss von 0,5 L/min eingestellt. Bei der verwendeten Bodenprobe (20 L) handelte es sich um einen stark belasteten Elbauenboden (Gesamtquecksilber 0,94 mg/kg). Obwohl in früheren Arbeiten in diesem Boden schon signifikante Mengen an Dimethylquecksilber nachgewiesen werden konnten [30], konnte während der Messungen kein natürliches Me₂Hg in der Ausgangsluft nachgewiesen werden.

Experimenteller Teil

Über das Injektionsventil wurden deshalb mit einer GC-Spritze genaue Mengen eines Dimethylquecksilberstandards in das System gebracht und der Einfluss des künstlichen Sonnenlichts auf die Wiederfindung untersucht. Tabelle 18 zeigt die bei dieser Versuchreihe erhaltenen Daten. Parallel zu diesen Daten wurden die TGM-Gehalte gemessen.

Tabelle 18: Wiederfindungen von Dimethylquecksilber in Abhängigkeit von UV-Licht

Injizierte Menge Me ₂ Hg [pg Hg]	Wiederfindung ohne UV-Licht		Wiederfindung mit UV-Licht	
	als Me ₂ Hg [%]	als TGM [%]	Als Me ₂ Hg [%]	als TGM [%]
139	1,4	82,6	2,9	94,6
278	3,5	43,9	6,8	75,5
417	3,2	39,8	5,0	63,7
695	5,1	42,5	8,6	90,5
1390	4,6	60,4	6,1	93,1

Neben den Besaugungen in 10 cm Höhe oberhalb des Bodens ist es auch möglich, den Ansaugschlauch unterhalb der Bodenoberfläche anzubringen, um den Einfluss einer verstärkten Luft/Boden-Wechselwirkung zu untersuchen. Bei einer solchen Anreicherung durch Bodenluft konnte unabhängig von Licht eine Wiederfindung von 1,5 % des Me₂Hg ermittelt werden.

MeHg⁺ und Hg²⁺ wurden dem System in gelöster Form über die Spritzwasseranlage zugeführt. Dabei konnte beobachtet werden, dass nur bei Lichteinstrahlung die TGM-Werte anstiegen. Eine Detektion von MeHg⁺ gelang nur bei Einstrahlung von Licht und Zugabe von 270 ng Hg als MeHg⁺ im Spritzwasser. Dabei konnte neben einem sehr großen, nicht auswertbaren Hg⁰-Peak ein kleiner MeHg⁺-Peak (1,2 pg Hg als MeHg⁺) gemessen werden.

Um den Weg des anorganischen Quecksilbers in die Atmosphäre beobachten zu können, wurden Tracer-Versuche mit einem auf dem Isotop ¹⁹⁹Hg angereicherten Hg²⁺-Standard durchgeführt. Hierzu wurden 20 µL des isotopenangereicherten Hg²⁺-Standards (18 µg Hg/g) über die Spritzwasseranlage in die Flusskammer gegeben und das UV-Licht angeschaltet. Daraufhin wurden vier Adsorptionsröhrchen je 20 min lang hintereinander besaugt.

Experimenteller Teil

Die anschließende Analyse der Proben musste wegen der notwendigen Isotopenanalyse mit einem ICP-MS (Elan 5000, Perkin Elmer, Überlingen) statt des sonst verwendeten Atomfluoreszenzdetektors durchgeführt werden. Die bei den jeweiligen Adsorptionsröhrchen erhaltenen Chromatogramme sind in den Abbildungen 23-26 dargestellt. Es sind nur die Chromatogramme für Hg^0 und Me_2Hg (siehe Kapitel 3.2.2) aufgeführt, da bei keiner Probe ionische Spezies gefunden werden konnten.

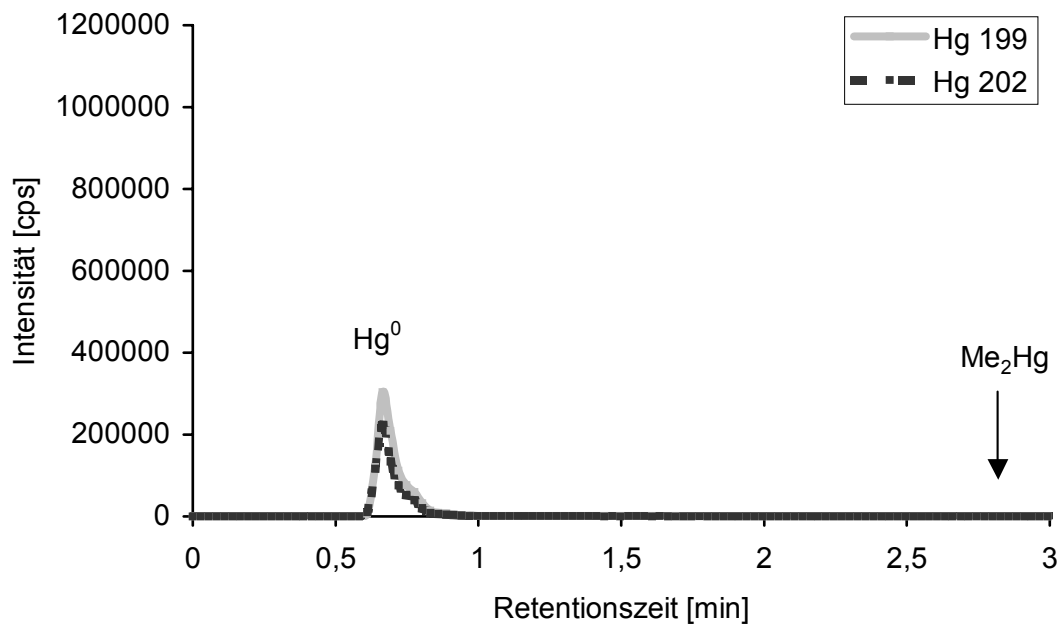


Abbildung 23: Chromatogramm für die flüchtigen Quecksilberspezies Hg^0 und Me_2Hg bei Adsorptionsröhrchen 1 (0-20 min nach Zugabe des ^{199}Hg)

Experimenteller Teil

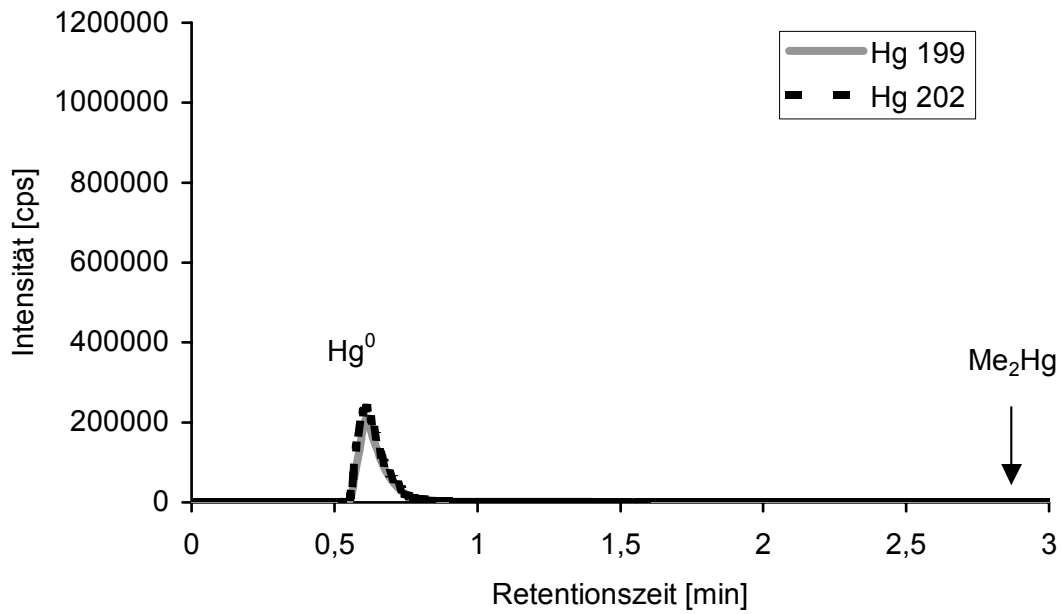


Abbildung 24: Chromatogramm für die flüchtigen Quecksilberspezies Hg^0 und Me_2Hg bei Adsorptionsröhrchen 2 (20-40 min nach Zugabe des ^{199}Hg)

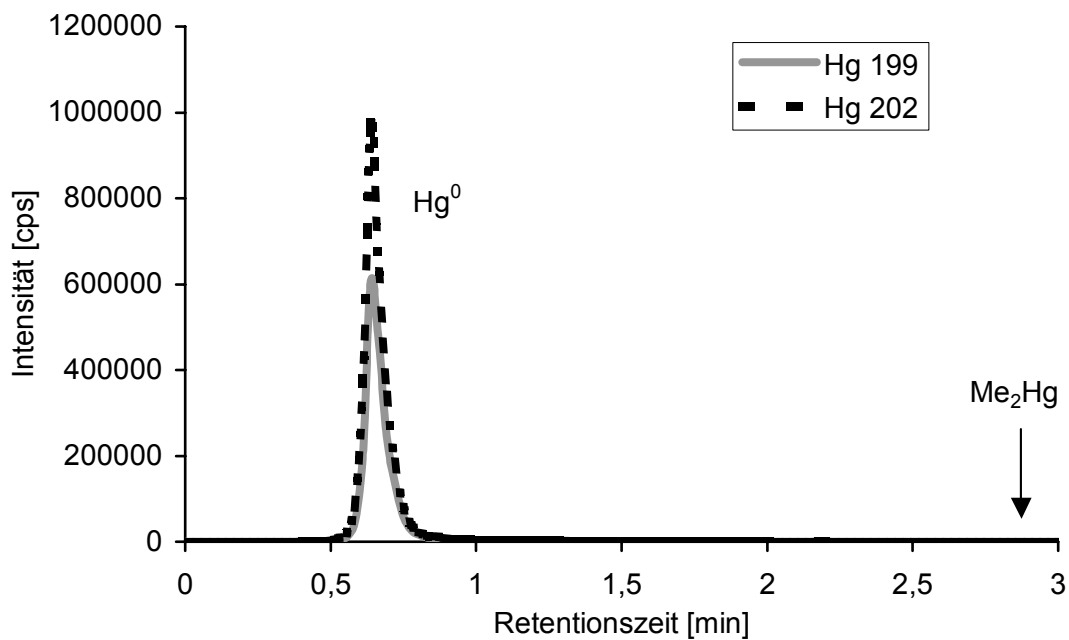


Abbildung 25: Chromatogramm für die flüchtigen Quecksilberspezies Hg^0 und Me_2Hg bei Adsorptionsröhrchen 3 (40-60 min nach Zugabe des ^{199}Hg)

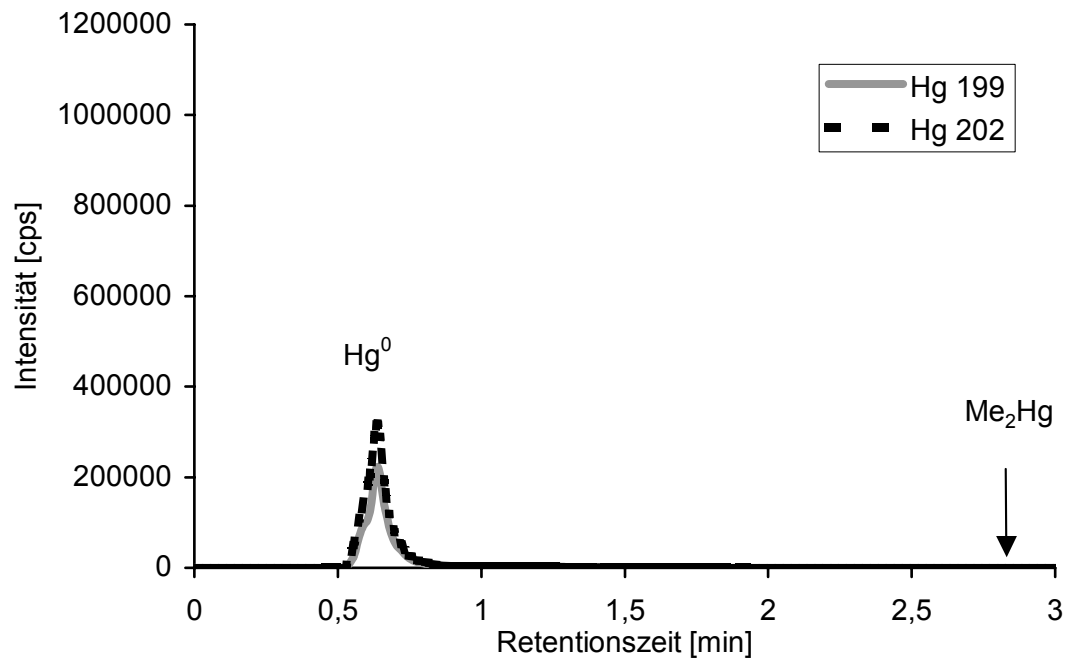


Abbildung 26: Chromatogramm für die flüchtigen Quecksilberspezies Hg^0 und Me_2Hg bei Adsorptionsröhrchen 4 (60-80 min nach Zugabe des ^{199}Hg)

3.4 Bestimmung von Methylquecksilberverbindungen in der Antarktis

3.4.1 Meerwasserproben aus dem Südatlantischen Ozean

Von Januar bis März 2000 wurde im Rahmen dieser Arbeit an der Expedition ANT XVII/2 mit dem Polarforschungsschiff (PFS) „Polarstern“ teilgenommen. Die Fahrt führte von Kapstadt ins Südpolarmeer zur Neumayer-Station auf der Antarktis und wieder zurück nach Kapstadt. Das in den vorherigen Kapiteln beschriebene Purge&Trap-CGC/CVAFS-System wurde dabei in einem Forschungslabor des Schiffes installiert und zur Methylquecksilberbestimmung in Meerwasserproben verwendet. Für eine kontaminationsfreie und zeitersparende Probenahme ist auf dem PFS „Polarstern“ ein spezielles System installiert, das die einzelnen Labors kontinuierlich mit Meerwasser aus 10 m Tiefe beliefert. Am Bug des Schiffes ist zu diesem Zweck ein Schnorchel angebracht, der an Kunststoffleitungen angeschlossen ist, die direkt in die Labore führen. Der bei der Fahrt des Schiffes entstehende Druck presst das Wasser in die einzelnen Labore. Durch den ständigen Fluss ist die Kontaminationsfreiheit der Probennahme weitgehend gewährleistet. Die Proben können dann direkt nach der Probennahme in den jeweiligen Labors analysiert werden.

Auf der Hinfahrt zur Neumayer-Station (siehe Abbildung 27) konnte in einem Zeitraum von sechs Tagen zwischen dem 50. und 67. Breitengrad ein Konzentrationsprofil von Methylquecksilber und Gesamtquecksilber im Oberflächenwasser aufgenommen werden. Der Gesamtquecksilbergehalt wurde nur in jeder dritten Probe untersucht, da schon in einer früheren Arbeit gezeigt werden konnte [48], dass diese Werte im Laufe eines Tages nur sehr geringen Schwankungen unterliegen. Die dabei erhaltenen Daten sind in Tabelle 19 aufgeführt. Weitere Meerwasserproben wurden auf der Rückreise von der Neumayer-Station nach Kapstadt untersucht. Die dabei erhaltenen Daten sind in Tabelle 20 aufgeführt.

Experimenteller Teil

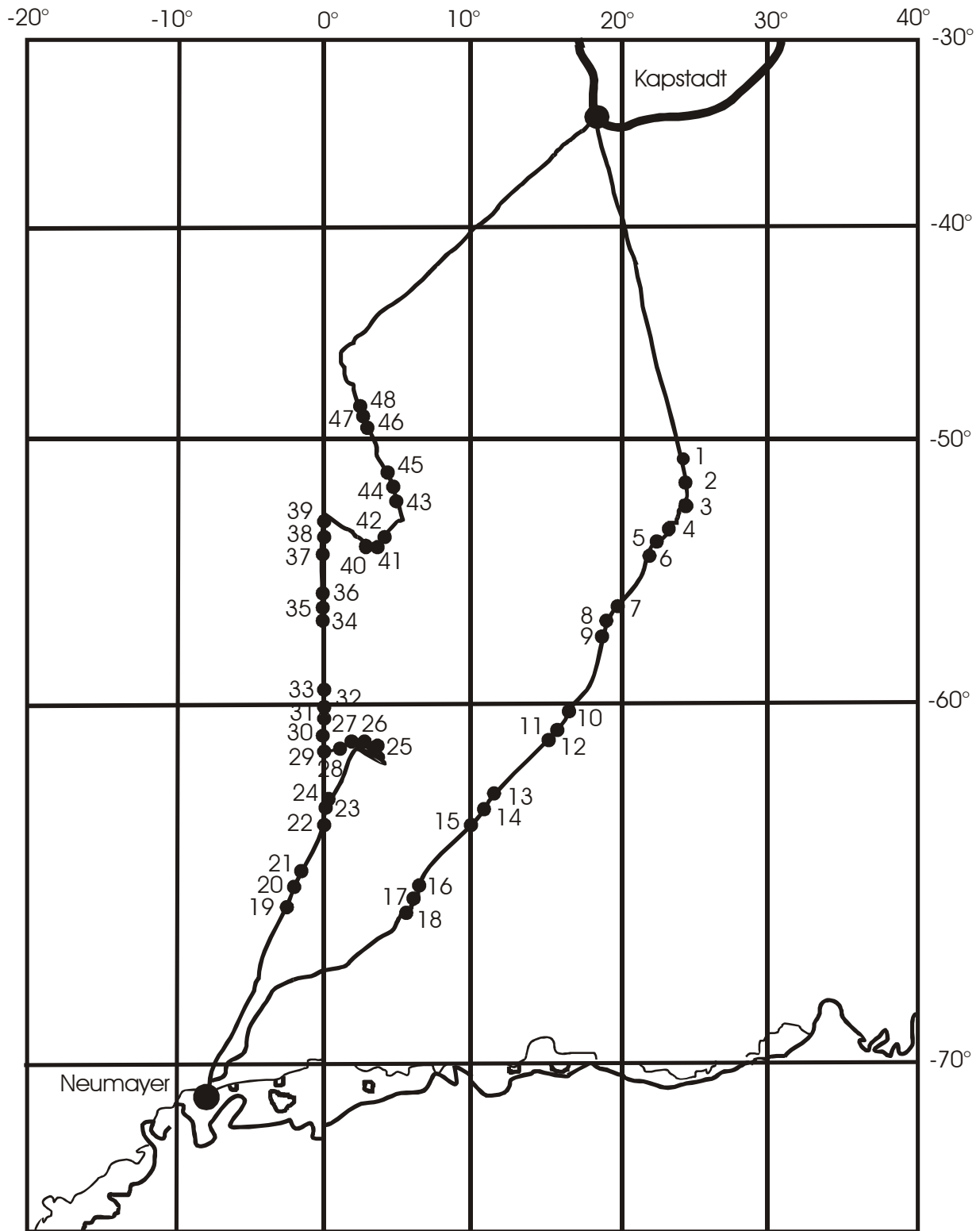


Abbildung 27: Meerwasserprobennahme auf der Route Kapstadt-Neumayer und Neumayer-Kapstadt bei der Expedition ANTXVII/2 mit dem PFS „Polarstern“

Experimenteller Teil

Tabelle 19: Speziation von Hg im Oberflächenwasser des Atlantiks (ANT XVII/2) via Schiffsschnorchel auf der Route Kapstadt - Neumayer-Station

Probe	Datum	Ort	Me ₂ Hg [ng Hg/L]	MeHg ⁺ [ng Hg/L]	Hg _{gesamt} [ng Hg/L]
1	12.01.00	50°33'S 23°50'E	n.d.	n.d.	-
2	12.01.00	51°25'S 24°15'E	n.d.	0,015	0,69
3	12.01.00	52°07'S 24°30'E	n.d.	n.d.	-
4	13.01.00	53°27'S 23°31'E	n.d.	n.d.	-
5	13.01.00	53°53'S 23°06'E	n.d.	0,005	0,72
6	13.01.00	54°11'S 22°48'E	n.d.	n.d.	-
7	14.01.00	56°24'S 20°01'E	n.d.	0,008	-
8	14.01.00	56°57'S 19°18'E	n.d.	0,008	0,55
9	14.01.00	57°29'S 18°55'E	n.d.	n.d.	-
10	15.01.00	60°19'S 18°38'E	n.d.	n.d.	-
11	15.01.00	60°58'S 15°12'E	n.d.	n.d.	0,20
12	15.01.00	61°10'S 14°47'E	n.d.	n.d.	-
13	16.01.00	63°24'S 10°21'E	n.d.	n.d.	-
14	16.01.00	63°59'S 09°09'E	n.d.	n.d.	0,28
15	16.01.00	64°39'S 07°46'E	n.d.	n.d.	-
16	17.01.00	66°59'S 03°07'E	n.d.	n.d.	-
17	17.01.00	67°22'S 01°28'E	n.d.	n.d.	0,29
18	17.01.00	67°38'S 00°43'E	n.d.	n.d.	-

n.d. = nicht detektierbar, d.h. < NWG von 0,005 ng Hg/L

Experimenteller Teil

Tabelle 20: Speziation von Hg im Oberflächenwasser des Atlantiks (ANT XVII/2) via Schiffsschnorchel auf der Route Neumayer-Station - Kapstadt

Probe	Datum	Ort	Me ₂ Hg [ng Hg/L]	MeHg ⁺ [ng Hg/L]	Hg _{gesamt} [ng Hg/L]
19	28.02.00	67°47'S 04°23'W	n.d.	n.d.	-
20	28.02.00	67°15'S 03°48'W	0,006	n.d.	0,26
21	28.02.00	66°58'S 03°29'W	n.d.	n.d.	-
22	29.02.00	64°38'S 01°03'W	n.d.	n.d.	-
23	29.02.00	64°09'S 00°34'W	n.d.	n.d.	0,58
24	29.02.00	64°01'S 00°26'E	n.d.	n.d.	-
25	01.03.00	61°26'S 02°18'E	n.d.	0,009	-
26	01.03.00	61°40'S 03°06'E	0,053	n.d.	0,55
27	01.03.00	61°53'S 03°55'E	n.d.	n.d.	-
28	02.03.00	61°40'S 03°57'E	0,062	n.d.	-
29	02.03.00	61°29'S 03°42'E	0,027	n.d.	0,81
30	02.03.00	61°38'S 03°11'E	n.d.	n.d.	-
31	03.03.00	60°47'S 00°00'E	n.d.	n.d.	-
32	03.03.00	60°38'S 00°00'E	n.d.	n.d.	0,94
33	03.03.00	59°53'S 00°00'E	n.d.	n.d.	-
34	04.03.00	56°57'S 00°02'E	n.d.	n.d.	-
35	04.03.00	56°45'S 00°00'E	n.d.	n.d.	0,75
36	04.03.00	56°28'S 00°00'E	n.d.	n.d.	-
37	05.03.00	54°21'S 00°01'E	n.d.	n.d.	-
38	05.03.00	53°48'S 00°01'E	n.d.	n.d.	0,54
39	05.03.00	53°17'S 00°00'E	n.d.	n.d.	-
40	06.03.00	54°23'S 03°17'E	n.d.	n.d.	-
41	06.03.00	54°22'S 03°30'E	n.d.	n.d.	0,47

Experimenteller Teil

Probe	Datum	Ort	Me ₂ Hg [ng Hg/L]	MeHg ⁺ [ng Hg/L]	Hg _{gesamt} [ng Hg/L]
42	06.03.00	53°59'S 03°54'E	n.d.	n.d.	-
43	07.03.00	52°20'S 04°46'E	n.d.	n.d.	-
44	07.03.00	51°44'S 04°24'E	n.d.	0,013	0,37
45	07.03.00	51°14'S 04°44'E	n.d.	n.d.	-
46	08.03.00	47°48'S 01°58'E	n.d.	n.d.	-
47	08.03.00	47°45'S 01°58'E	n.d.	n.d.	0,44
48	08.03.00	47°45'S 01°58'E	n.d.	n.d.	-

n.d. = nicht detektierbar, d.h. < NWG von 0,005 ng Hg/L

3.4.2 Luftproben über dem Südatlantischen Ozean

Auf den in Kapitel 3.4.1 besprochenen Fahrtabschnitten wurden neben den Oberflächenwasserproben auch atmosphärische Quecksilberproben gesammelt und analysiert (siehe Abbildung 28). Die Sammlung von Luftproben wurde auf dem sogenannten Peildeck durchgeführt, das sich in etwa 15 m Höhe über dem Meeresspiegel befindet. Die zur Probennahme von Luft und Aerosolpartikeln eingesetzten Besaugungsröhrchen werden mit Stativklammern und Muffen an der Reling befestigt. Es werden Drehschieberpumpen, die am vorderen Ende des Decks fixiert werden, eingesetzt, da hier die Wahrscheinlichkeit einer Kontamination durch das Schiff minimal ist. Die Pumpen befinden sich in Aluminiumkisten, um sie vor Nässe zu schützen. Bei den Besaugungen wird die Windrichtung ständig überprüft. Bei Wind aus Richtung des Schiffschlotes werden die Pumpen abgeschaltet, um eine Kontamination der Probe durch die Abgasfahne des Schiffes zu vermeiden. Es werden nur Flussraten von bis zu 1 L/min verwendet und darauf geachtet, dass das besaugte Volumen 200 L nicht übersteigt. Die auf der Fahrt von Kapstadt zur Neumayer-Station erhaltenen Daten sind in Tabelle 21 aufgeführt. Weitere Luftproben wurden auf der Rückreise von der Neumayer-Station nach Kapstadt untersucht. Die dabei erhaltenen Daten sind in Tabelle 22 aufgeführt.

Experimenteller Teil

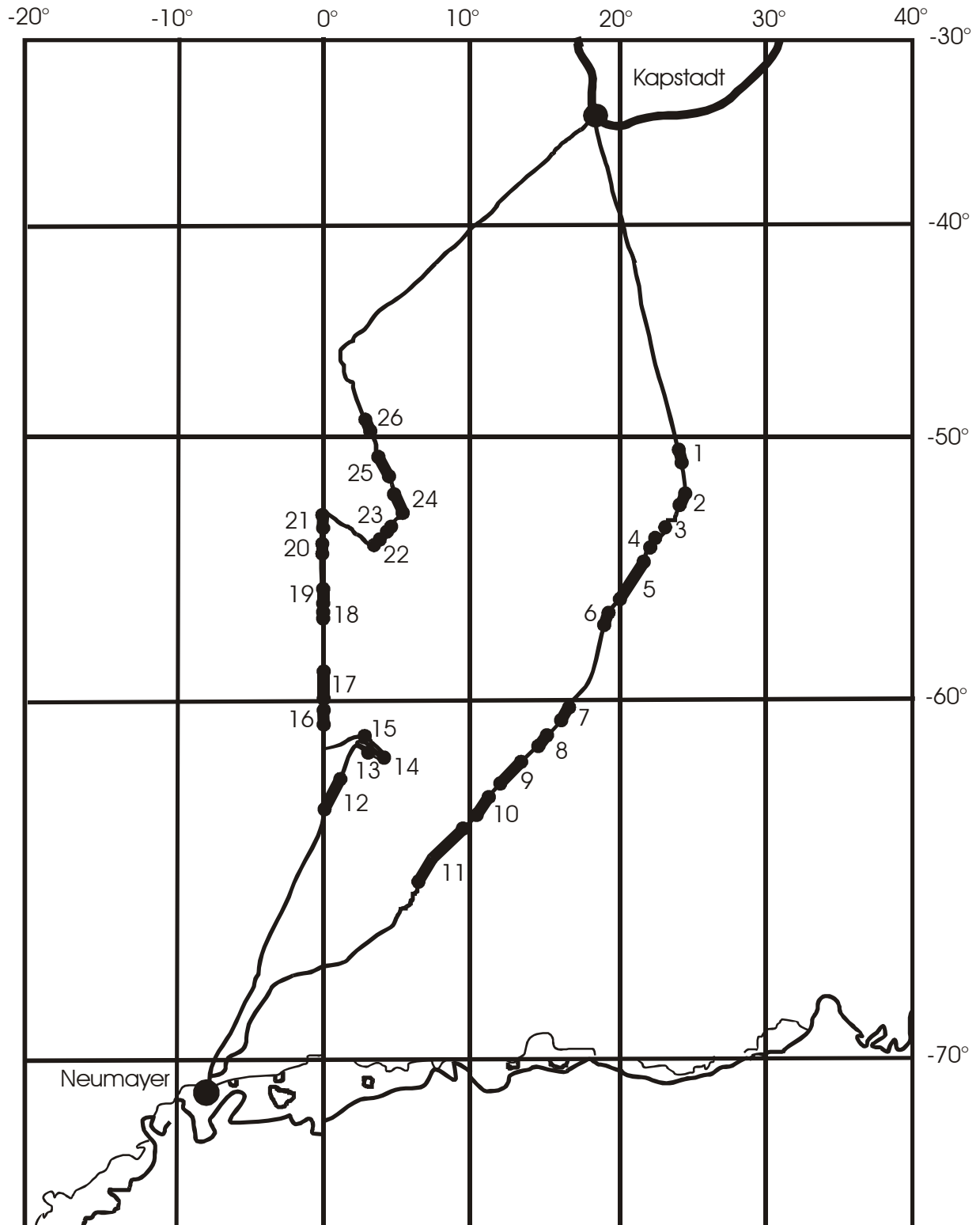


Abbildung 28: Luftprobennahme auf der Route Kapstadt-Neumayer und Neumayer-Kapstadt bei der Expedition ANT XVII/2 mit dem PFS „Polarstern“

Experimenteller Teil

Tabelle 21: Speziation gasförmiger Methylverbindungen von Hg in der Atmosphäre über dem Atlantik (ANT XVII/2) auf der Route Kapstadt - Neumayer-Station

Probe	Datum	Ort	Me ₂ Hg [ng Hg/m ³]	MeHg ⁺ [ng Hg/m ³]
1	12.01.00	50°19'S 23°50'E - 50°57'S 24°04'E	0,016	0,026
2	12.01.00	52°29'S 24°17'E - 52°03'S 24°30'E	0,041	0,045
3	13.01.00	53°32'S 23°27'E - 53°32'S 23°07'E	n.d.	n.d.
4	13.01.00	53°56'S 23°03'E - 54°11'S 22°48'E	n.d.	0,036
5	14.01.00	54°34'S 22°18'E - 56°16'S 20°11'E	0,003	0,014
6	14.01.00	56°33'S 19°50'E - 57°08'S 19°09'E	n.d.	0,010
7	15.01.00	60°19'S 16°23'E - 60°48'S 15°29'E	0,009	0,011
8	15.01.00	61°12'S 14°44'E - 61°40'S 13°30'E	0,019	0,020
9	16.01.00	61°46'S 13°38'E - 63°24'S 10°21'E	n.d.	0,004
10	16.01.00	63°50'S 09°30'E - 64°24'S 08°17'E	0,021	0,021
11	17.01.00	64°55'S 07°10'E - 66°59'S 03°07'E	n.d.	0,014

n.d. = nicht detektierbar, d.h. < NWG von 0,003 ng Hg/m³

Tabelle 22: Speziation gasförmiger Methylverbindungen von Hg in der Atmosphäre über dem Atlantik (ANT XVII/2) auf der Route Neumayer-Station - Kapstadt

Probe	Datum	Ort	Me ₂ Hg [ng Hg/m ³]	MeHg ⁺ [ng Hg/m ³]
12	29.02.00	64°16'S 00°34'W - 63°05'S 00°27'W	n.d.	0,004
13	01.03.00	61°50'S 03°35'W - 61°48'S 03°55'W	0,047	0,007
14	02.03.00	61°40'S 03°57'W - 61°27'S 03°25'W	0,012	0,005
15	02.03.00	61°27'S 03°28'W - 61°22'S 03°18'W	n.d.	0,008
16	03.03.00	60°56'S 00°00'E - 60°21'S 03°18'E	n.d.	n.d.
17	03.03.00	60°21'S 03°18'E - 59°08'S 00°09'E	0,019	0,004

Experimenteller Teil

Probe	Datum	Ort	Me ₂ Hg [ng Hg/m ³]	MeHg ⁺ [ng Hg/m ³]
18	04.03.00	56°57'S 00°02'E - 56°45'S 00°00'E	n.d.	n.d.
19	04.03.00	56°54'S 00°00'E - 55°56'S 00°00'E	n.d.	n.d.
20	05.03.00	54°21'S 00°02'E - 53°29'S 00°01'E	n.d.	0,004
21	05.03.00	53°29'S 00°01'E - 52°60'S 00°00'E	0,005	0,005
22	06.03.00	54°23'S 03°17'E - 54°13'S 03°33'E	n.d.	n.d.
23	06.03.00	54°13'S 03°33'E - 53°38'S 04°26'E	n.d.	0,003
24	07.03.00	53°38'S 04°26'E - 52°09'S 04°39'E	n.d.	0,001
25	07.03.00	51°44'S 04°23'E - 50°44'S 03°45'E	n.d.	n.d.
26	08.03.00	47°48'S 01°58'E - 47°30'S 01°48'E	n.d.	n.d.

n.d. = nicht detektierbar, d.h. < NWG von 0,003 ng Hg/m³

3.4.3 Schneeproben von der Neumayer-Station

3.4.3.1 Tiefenprofile

Während der Expedition ANT XVII/2 wurde ein fünfwöchiger Forschungsaufenthalt an der Neumayer-Station auf der antarktischen Eiskappe durchgeführt (siehe Abbildung 29). In dieser Zeit konnte das Purge&Trap-CGC/CVAFS-Analysensystem erfolgreich in einem Forschungslaboratorium der Station installiert werden. Daher war es möglich, Schneeproben in dieser Region zu sammeln und direkt vor Ort auf ihre Methylquecksilber- und Gesamtquecksilbergehalte zu untersuchen.

Experimenteller Teil

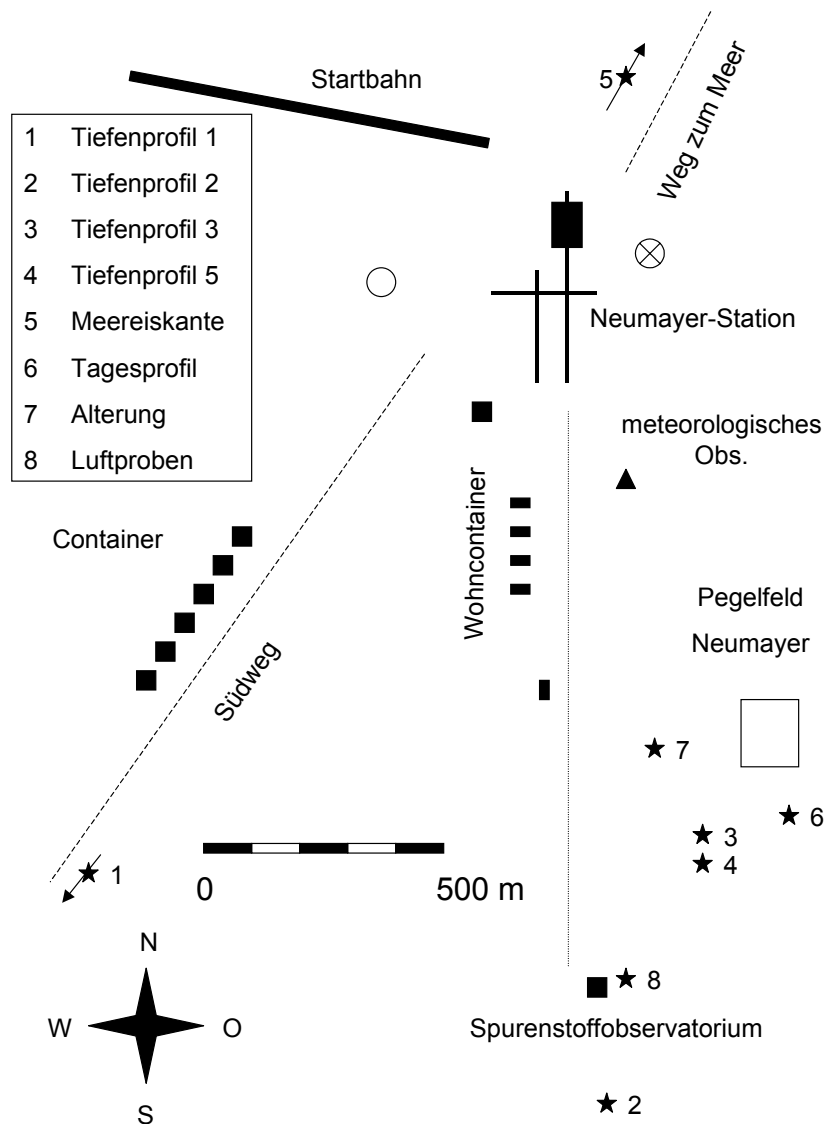


Abbildung 29: Probennahme an der Neumayer-Station

In der näheren Umgebung der Neumayer-Station fällt je nach Ort zwischen 1 und 2 m Schnee im Jahr, so dass die Eiskappe ständig dicker wird. Tiefenprofile erlauben eine zeitliche Auflösung der Spurenkonzentrationen verschiedenster Elemente und Verbindungen während eines Jahres oder auch eines längeren Zeitraumes, mit Hilfe von Bohrkernen [120]. Die in dieser Arbeit analysierten Proben wurden aus 1-2 m tiefen T-förmigen Löchern entnommen. Dabei wurde bei den tieferen Löchern (2 m) eine Treppe in den Fuß des T's gegraben, um ein problemloses Ein- und Aussteigen zu gewährleisten. Die Proben wurden von der gegenüberliegenden Wand entnommen, nachdem die Oberfläche dieser Wand mit einem Polyethylenschaber abgekratzt worden war. Die Proben wurden mit 1 L Glasflaschen, die direkt mit dem Flaschenhals in den Schnee gedrückt wurden, gesammelt. Dabei musste darauf geachtet werden, dass mindestens soviel Schnee gesammelt wurde, dass es später

Experimenteller Teil

für 200 mL (je 100 mL für Methyl- und Gesamtquecksilberbestimmung) Schmelzwasser reichte. Die Proben wurden in vertikalen Abständen von 10-20 cm genommen, woraus sich zusammen mit der jährlichen Schneezunahme die zeitliche Auflösung des Profils ergibt. Eine typische Schneeakkumulation in der Region der Neumayer-Station ist in Abbildung 30 dargestellt [121].

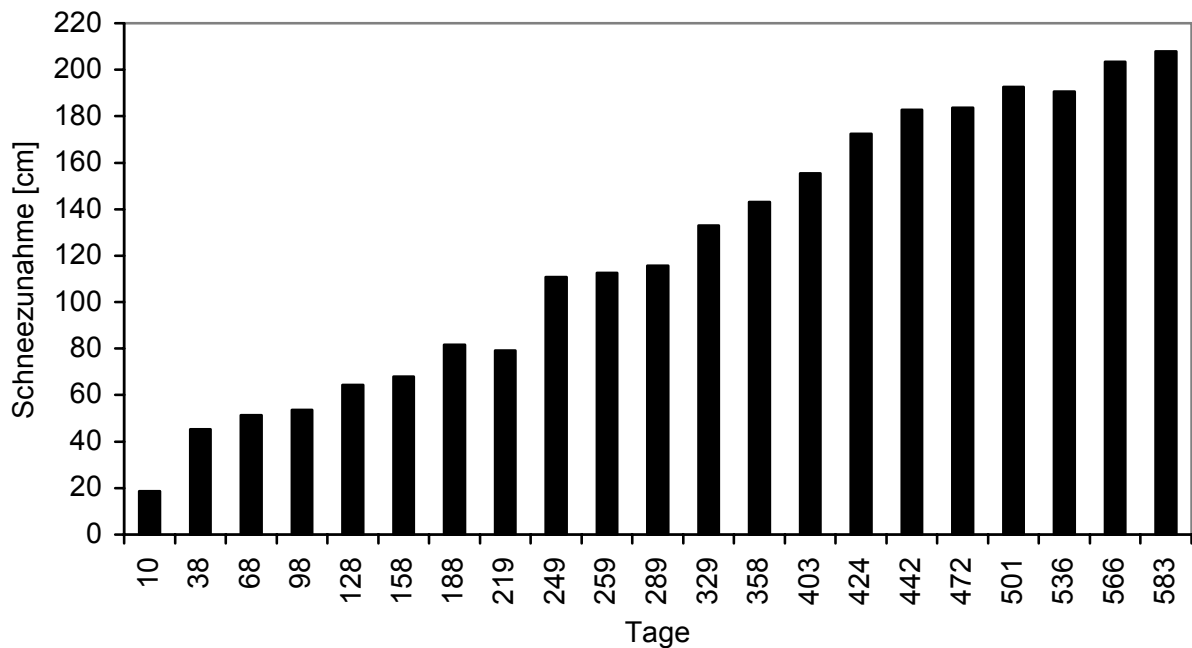


Abbildung 30: Schneezutrag in der Region der Neumayer-Station von Januar 1998 bis Januar 2000

Es wurden während des Aufenthaltes auf der Neumayer-Station vier Schneeschächte in zwei unterschiedlichen Gebieten gegraben (siehe Abbildung 29) und in den verschiedenen Schichten die Methyl- und Gesamtquecksilbergehalte bestimmt. Die Schneeproben wurden möglichst - um eine Alterung der Proben zu vermeiden - direkt nach der Probennahme analysiert und dazu kurz vor der Analyse langsam innerhalb der Station aufgetaut. In den Tabellen 23-26 sind die Ergebnisse für Methyl- und Gesamtquecksilber der verschiedenen Tiefenprofile angegeben.

Experimenteller Teil

Tabelle 23: Speziation von Hg im Schnee bei unterschiedlichen Tiefen (Tiefenprofil 1)

Tiefe [cm]	Me ₂ Hg [ng Hg/L]	MeHg ⁺ [ng Hg/L]	Hg _{gesamt} [ng Hg/L]
0	n.d.	0,007	1,01
20	n.d.	n.d.	2,97
40	n.d.	n.d.	1,28
60	n.d.	n.d.	0,84
80	0,173	0,163	0,75
100	0,057	n.d.	0,75
120	n.d.	n.d.	0,53
140	n.d.	n.d.	2,18
160	n.d.	0,012	0,70
180	0,007	n.d.	0,92
200	0,049	0,072	0,67

n.d. = nicht detektierbar, d.h. < NWG von 0,005 ng Hg/L

Tabelle 24: Speziation von Hg im Schnee bei unterschiedlichen Tiefen (Tiefenprofil 2)

Tiefe [cm]	Me ₂ Hg [ng Hg/L]	MeHg ⁺ [ng Hg/L]	Hg _{gesamt} [ng Hg/L]
0	n.d.	0,014	0,627
20	n.d.	n.d.	1,013
40	n.d.	n.d.	2,894
60	0,100	n.d.	0,931
80	0,055	0,069	0,497
100	n.d.	n.d.	1,130
120	n.d.	n.d.	1,316
140	n.d.	n.d.	0,632
160	n.d.	0,008	0,616

Experimenteller Teil

Tiefe [cm]	Me ₂ Hg [ng Hg/L]	MeHg ⁺ [ng Hg/L]	Hg _{gesamt} [ng Hg/L]
180	n.d.	n.d.	0,477
200	0,049	0,006	0,695

n.d. = nicht detektierbar, d.h. < NWG von 0,005 ng Hg/L

Tabelle 25: Speziation von Hg im Schnee bei unterschiedlichen Tiefen (Tiefenprofil 3)

Tiefe [cm]	Me ₂ Hg [ng Hg/L]	MeHg ⁺ [ng Hg/L]	Hg _{gesamt} [ng Hg/L]
0	n.d.	0,005	8,060
20	n.d.	n.d.	1,253
40	0,029	n.d.	2,068
60	0,017	n.d.	1,975
80	0,305	0,101	18,13
100	0,007	n.d.	6,890
120	n.d.	n.d.	3,970
140	0,009	0,010	1,400
160	n.d.	0,012	4,450
180	0,021	0,012	2,782
200	n.d.	0,007	1,775

n.d. = nicht detektierbar, d.h. < NWG von 0,005 ng Hg/L

Tabelle 26: Speziation von Hg im Schnee bei unterschiedlichen Tiefen (Tiefenprofil 4)

Tiefe [cm]	Me ₂ Hg [ng Hg/L]	MeHg ⁺ [ng Hg/L]	Hg _{gesamt} [ng Hg/L]
0	0,024	0,030	4,762
10	n.d.	n.d.	1,180
20	0,08	0,011	1,555
30	0,048	0,045	1,349

Experimenteller Teil

Tiefe [cm]	Me ₂ Hg [ng Hg/L]	MeHg ⁺ [ng Hg/L]	Hg _{gesamt} [ng Hg/L]
40	0,058	0,021	1,578
50	0,018	0,015	1,888
60	0,041	0,009	1,740
70	0,032	0,022	0,588
80	0,014	n.d.	1,385
90	0,013	0,008	2,290
100	0,014	0,087	10,048

n.d. = nicht detektierbar, d.h. < NWG von 0,005 ng Hg/L

3.4.3.2 Abstand von der Meereiskante

Zur Untersuchung des Transportmechanismus, mit dem Quecksilber auf der Eiskappe der Antarktis angereichert wird, sollte überprüft werden, ob eine Korrelation zwischen den Quecksilberkonzentrationen im Oberflächenschnee und dem Abstand zur Meereiskante gefunden werden kann. Zu diesem Zweck wurden Proben im Abstand von 1 m bis zu 2000 m zur Meereiskante genommen (siehe Abbildung 29, Kapitel 3.4.3.1). Der Oberflächenschnee wurde dabei mit Hilfe von Glasflaschen direkt von der Oberfläche entnommen, bis ein Volumen von mindestens 200 mL Schmelzwasser erreicht war. Die bei der Analyse bestimmten Quecksilberspeziesgehalte sind in Tabelle 27 aufgeführt.

Tabelle 27: Speziation von Hg in Oberflächenschneeproben, die in unterschiedlichem Abstand zur Meereiskante genommen wurden

Abstand [m]	Me ₂ Hg [ng Hg/L]	MeHg ⁺ [ng Hg/L]	Hg _{gesamt} [ng Hg/L]
1	0,027	0,005	5,285
10	0,040	n.d.	3,211
50	0,030	n.d.	1,663
100	0,013	n.d.	1,579

Experimenteller Teil

Abstand [m]	Me ₂ Hg [ng Hg/L]	MeHg ⁺ [ng Hg/L]	Hg _{gesamt} [ng Hg/L]
500	0,070	0,023	3,676
1000	0,077	n.d.	0,895
2000	0,022	0,005	2,095

n.d. = nicht detektierbar, d.h. < NWG von 0,005 ng Hg/L

3.4.3.3 Tagesprofil

Mit Ende des antarktischen Sommers gibt es auch in der Antarktis einen Tag/Nacht-Zyklus, und es besteht die Möglichkeit, die Abhängigkeit der Spurengehalte des Schnees von der UV-Strahlung und Temperatur zu bestimmen. Um deren Einfluss auf die Quecksilberspeziesgehalte zu untersuchen, wurden im zeitlichen Abstand von 3 h 24 h lang auf die in Kapitel 3.4.3.2 beschriebene Weise Oberflächenschneeproben genommen (siehe Abbildung 29, Kapitel 3.4.3.1). Dabei wurde ein ebenes, 4 m² großes Schneefeld in ca. 500 m Entfernung von der Station beprobt, um die Möglichkeit eines anthropogenen Einflusses so gering wie möglich zu halten. Die während dieser Messreihe erhaltenen Daten sind in Tabelle 28 aufgeführt. Parallel zur Probennahme wurden durch das meteorologische Observatorium der Neumayer-Station UV-Strahlung und Temperatur gemessen.

Tabelle 28: Speziation von Hg in Oberflächenschneeproben zur Überprüfung der Abhängigkeit vom Tag/Nacht-Zyklus

Uhrzeit	Me ₂ Hg [ng Hg/L]	MeHg ⁺ [ng Hg/L]	Hg _{gesamt} [ng Hg/L]
16 ⁰⁰	n.d.	0,013	0,656
19 ⁰⁰	n.d.	n.d.	0,742
22 ⁰⁰	n.d.	n.d.	0,950
01 ⁰⁰	0,187	n.d.	1,254
04 ⁰⁰	0,043	n.d.	0,942
07 ⁰⁰	0,015	n.d.	0,955
10 ⁰⁰	0,023	0,250	1,227

Experimenteller Teil

Uhrzeit	Me ₂ Hg [ng Hg/L]	MeHg ⁺ [ng Hg/L]	Hg _{gesamt} [ng Hg/L]
13 ⁰⁰	0,011	0,037	0,765
16 ⁰⁰	0,019	0,024	0,712

n.d. = nicht detektierbar, d.h. < NWG von 0,005 ng Hg/L

3.4.3.4 Alterung von Neuschnee

Neuschneereignisse waren während des Aufenthaltes auf der Neumayer-Station selten. Allerdings konnte bei einem der wenigen Niederschläge die Alterung des Neuschnees bezüglich der Hg_{gesamt}⁻, Me₂Hg- und MeHg⁺-Gehalte beobachtet werden. Dabei wurden während eines Zeitraums von fünf Tagen Oberflächenschneeprouben auf die in Kapitel 3.4.3.2 beschriebene Weise genommen (siehe Abbildung 29, Kapitel 3.4.3.1). Es wurden alle Proben innerhalb eines windgeschützten, 4 m² großen Schneefeldes genommen, um eine Gleichwertigkeit der verschiedenen Umwelteinflüsse zu gewährleisten. Die dabei erhaltenen Daten sind in Tabelle 29 aufgeführt.

Tabelle 29: Speziation von Hg in Oberflächenschneeprouben zur Bestimmung der Quecksilberspeziesgehalte in Abhängigkeit von der Alterung des Schnees

Alter der Probe [d]	Me ₂ Hg [ng Hg/L]	MeHg ⁺ [ng Hg/L]	Hg _{gesamt} [ng Hg/L]
0	0,044	0,026	1,286
1	0,026	0,009	0,390
2	n.d.	n.d.	0,948
3	0,122	n.d.	1,246
4	0,045	0,006	1,509
5	0,069	0,010	0,787

n.d. = nicht detektierbar, d.h. < NWG von 0,005 ng Hg/L

3.4.3.5 Luftproben von der Neumayer-Station

Zusätzlich zu den Schneeproben wurden während des Aufenthaltes an der Neumayer-Station auch Luftproben gesammelt und analysiert. Die Besaugungen wurden am Spurenstoffobservatorium (siehe Abbildung 29, Kapitel 3.4.3.1) der Neumayer-Station durchgeführt. Dabei handelt es sich um einen umgebauten Container, in dem verschiedene Anlagen zur Bestimmung von Spurenstoffen in der antarktischen Atmosphäre fest installiert sind. Das Observatorium befindet sich etwa 1,5 km südlich der Neumayer-Station und wird aufgrund der vorherrschenden Windrichtungen so gut wie nicht durch die Abluft der Station kontaminiert.

Der Container steht auf 2,5 m hohen Stelzen, um ein Zuschneien des Observatoriums im Laufe der Jahre zu verhindern. Die Besaugungen wurden daher in 3 m Höhe durchgeführt. Es konnte hier nur eine batteriebetriebene Pumpe (Buck I.H. Pump) eingesetzt werden, da für die großen Drehschieberpumpen keine ausreichenden Stromkapazitäten vorhanden waren. Die Pumpe wurde bei einer Flussrate von 200 mL/min betrieben. Die bei der Analyse der Luftproben erhaltenen Daten für atmosphärisches Mono- und Dimethylquecksilber sind in Tabelle 30 aufgeführt. Um den Anteil der partikulär gebundenen, atmosphärischen Methylquecksilberspezies bestimmen zu können, wurde bei den letzten drei Probennahmen ein Filter (0,45 µm) vor das Adsorptionsröhrchen geschaltet. Während der gesamten Messkampagne an der Neumayer-Station und auf der Polarstern wurden von Ebinghaus et al. kontinuierliche TGM-Messungen durchgeführt [122].

Tabelle 30: Speziation von Hg in atmosphärischen Luftproben der Antarktis

Datum	Me ₂ Hg [ng Hg/m ³]	MeHg ⁺ [ng Hg/m ³]
24.01. – 25.01.	n.d.	0,036
25.01. – 26.01.	n.d.	0,036
26.01. – 27.01.	n.d.	0,006
27.01. – 28.01.	n.d.	0,104
28.01. – 29.01.	n.d.	0,005
29.01. – 30.01.	n.d.	0,014
30.01. – 01.02.	n.d.	0,021
01.02. – 02.02.	n.d.	0,018

Experimenteller Teil

Datum	Me ₂ Hg [ng Hg/m ³]	MeHg ⁺ [ng Hg/m ³]
02.02. – 03.02.	0,014	0,021
03.02. – 04.02.	n.d.	0,018
04.02. – 05.02.	n.d.	0,013
06.02. – 07.02.	n.d.	0,007
07.02. – 08.02.	n.d.	0,003
08.02. – 09.02.	n.d.	0,005
09.02. – 10.02.	0,011	0,012
10.02. – 11.02.	n.d.	0,006
11.02. – 12.02.	0,007	0,003
12.02. – 13.02.	n.d.	0,018
13.02. – 14.02.	0,003	0,021
14.02. – 15.02.	n.d.	0,016
15.02. – 16.02.	n.d.	0,018

n.d. = nicht detektierbar, d.h. < NWG von 0,003 ng Hg/m³

4 Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

4.1 Einführung einer neuen Derivatisierungsmethode für die Methylquecksilberanalytik von Umweltproben mittels Purge&Trap-CGC/CVAFS

4.1.1 Einfluss des Derivatisierungsmittels bei der Analyse wässriger Umweltproben

Im Rahmen einer anderen Doktorarbeit wurde vor kurzem ein Purge&Trap-System mit einer CGC/ICP-MS-Kopplung für die Methylquecksilberanalytik etabliert [24]. Ziel dieser Arbeit war die Einführung der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse (MSIVA) für die Methylquecksilberanalytik. Die MSIVA gehört zu den sogenannten definitiven Methoden und ist als zuverlässige Methode mit Ergebnissen hoher Richtigkeit anerkannt [123, 124]. Dabei wird zu einer genau eingewogenen Probenmenge eine definierte Menge eines Indikators mit nicht natürlicher Isotopenzusammensetzung des zu quantifizierenden Elementes zugegeben. Das neu eingestellte Isotopenverhältnis wird massenspektrometrisch bestimmt und bei bekannter Isotopenzusammensetzung von Probe und Indikator kann der Gehalt der Probe berechnet werden.

Für die MSIVA des Methylquecksilbers wurde ein MeHg^+ -Indikator mit einem Isotopenverhältnis $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$ von 6,53 (natürlich 0,44) synthetisiert. Das entwickelte Verfahren sollte an einer Meerwasserprobe aus dem Südatlantik zur Bestimmung von MeHg^+ erprobt werden. Erste Chromatogramme zeigten nach einer Zugabe des Indikators nicht nur die erwartete deutliche Anreicherung des Isotops ^{201}Hg bei der Spezies MeHg^+ , sondern auch beim elementaren Quecksilber (siehe Abbildung 31).

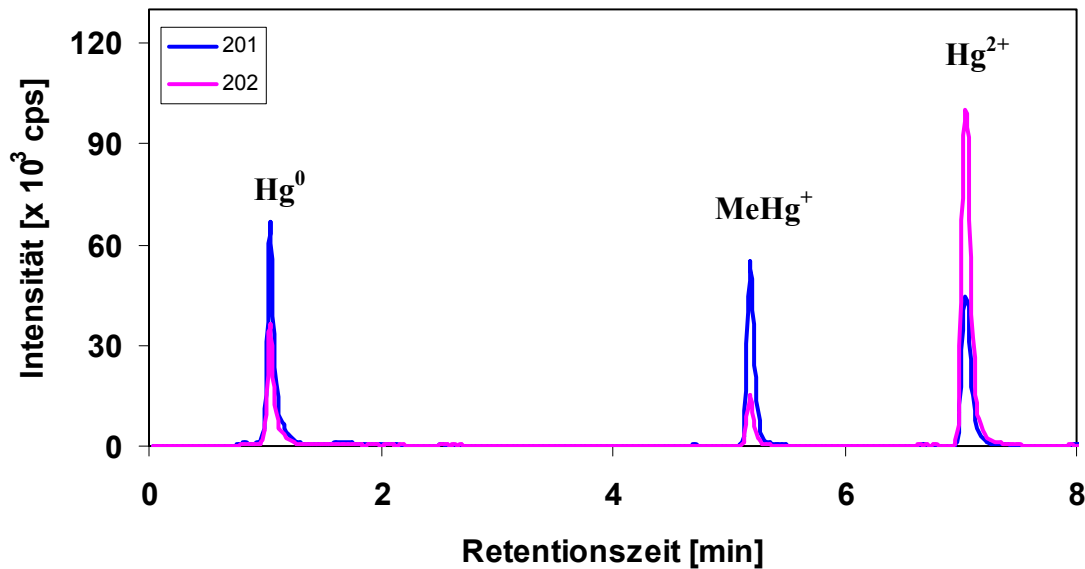


Abbildung 31: GC/ICP-MS-Chromatogramm des $\text{Me}^{201}\text{Hg}^+$ -Indikators nach Derivatisierung mit NaBEt_4 in einer Meerwasserprobe [24]

In verschiedenen Experimenten dieser Art konnte schließlich gezeigt werden, dass diese Anreicherung auf ^{201}Hg beim elementaren Quecksilber nur auftritt, wenn die Derivatisierung von MeHg^+ mit NaBEt_4 in einer chloridhaltigen Matrix durchgeführt wird. Diese Zersetzung des Monomethylquecksilbers bei der Derivatisierung mit Natriumtetraäthylborat gestaltet eine richtige Quantifizierung dieser Spezies in Meerwasserproben bei Anwendung des Purge&Trap-CGC/CVAFS-Systems schwierig. Um den Einfluss der Chloridkonzentration auf die Wiederfindung an MeHg^+ beurteilen zu können, wird ein Monomethylquecksilberstandard bei unterschiedlichen Chloridkonzentrationen derivatisiert und mit der Purge&Trap-CGC/CVAFS analysiert (siehe Tabelle 8, Kapitel 3.2.1). Die dabei erhaltenen Daten zeigen eine deutliche Abhängigkeit des MeHg^+ -Peaks von der Chloridkonzentration (siehe Abbildung 32).

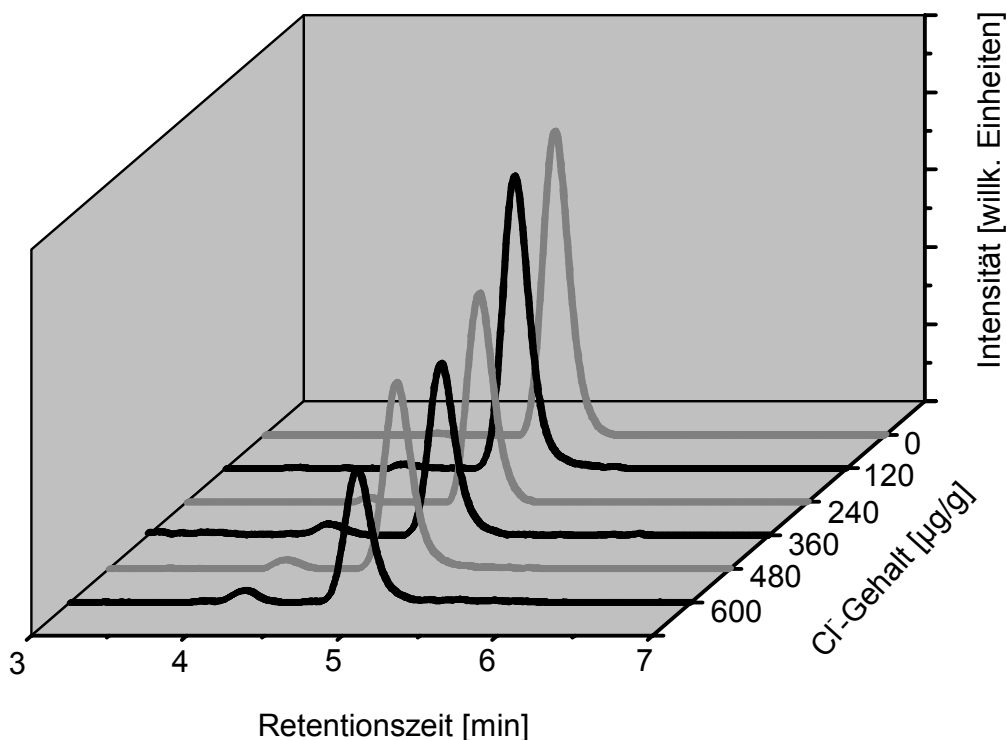


Abbildung 32: Abhängigkeit des MeHg^+ -Peaks von der Chloridkonzentration bei der Ethylierung einer Monomethylquecksilberstandardlösung ($0,2 \text{ pg Hg/mL}$ als MeHg^+)

Die aufgetragenen Chromatogramme lassen eine geringe Reduzierung des MeHg^+ -Peaks bei 120 µg/g Chlorid gegenüber der chloridfreien Lösung erkennen, wohingegen sich bei einem Chloridgehalt von 600 µg/g der größte Teil des Monomethylquecksilbers nicht mehr in das Ethylderivat überführen lässt.

Für die Analyse von Meerwasserproben und Proben, deren Chloridgehalt 100 µg/g übersteigt, muss deshalb bei der Quantifizierung des Monomethylquecksilbers diese Zersetzung berücksichtigt werden. Die Methode zur Bestimmung von MeHg^+ in wässrigen Proben durch Derivatisierung mit NaBEt_4 sollte deshalb so optimiert werden, dass auch solche Proben analysiert werden können. Die Firma Galab (Geesthacht) bietet seit kurzem Natriumtetrapropylborat als alternatives Derivatisierungsreagenz für die Spurenanalytik an. Um zu sehen, ob bei der Propylierung dieselben Transformationen stattfinden wie bei der Ethylierung, wird ein zu Abbildung 32 analoges Experiment mit der Propylierung als Derivatisierungsmethode für MeHg^+ durchgeführt (siehe Abbildung 33).

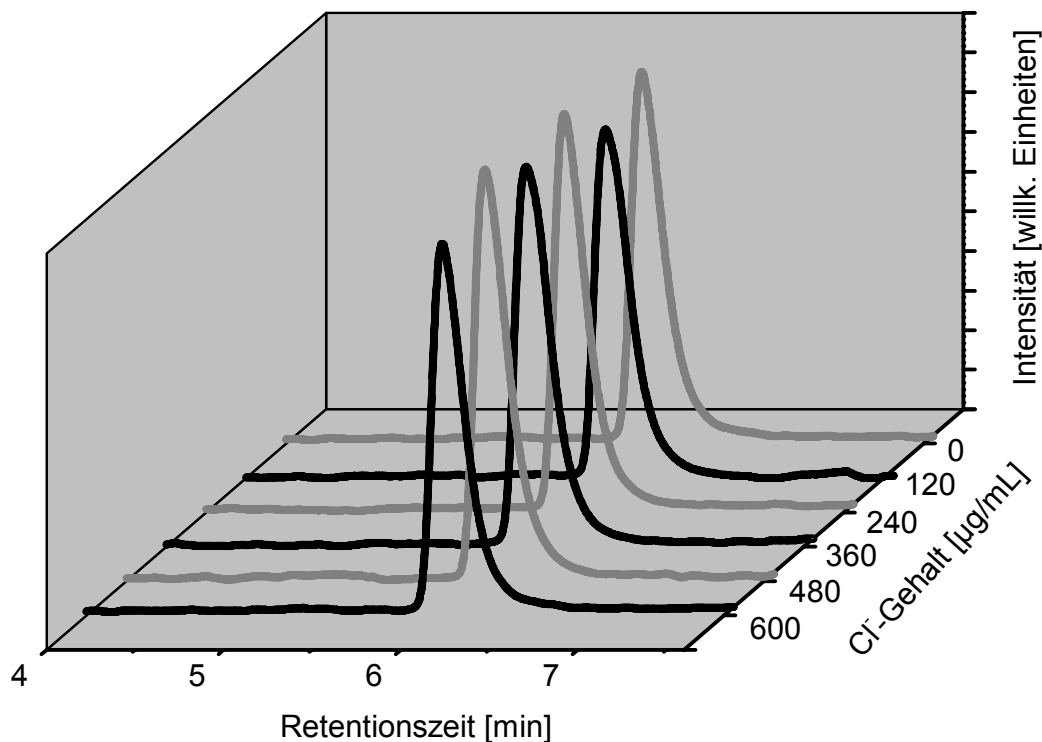


Abbildung 33: Abhängigkeit des MeHg^+ -Peaks von der Chloridkonzentration bei der Propylierung einer Monomethylquecksilberstandardlösung ($0,2 \text{ pg Hg/mL}$ als MeHg^+)

Die Peaks zeigen im Rahmen der Reproduzierbarkeit des Verfahrens keine Abhängigkeit von der Chloridkonzentration. Die Propylierung bringt somit einen entscheidenden Vorteil gegenüber der Ethylierung. Im Weiteren soll überprüft werden, ob die Propylierung die Ethylierung bei der in dieser Arbeit verwendeten Methode zur Bestimmung von MeHg^+ vollständig ersetzen kann, womit auch das in früheren Arbeiten entwickelte Verfahren bei Verwendung der Ethylierung [49, 99] deutlich verbessert würde.

4.1.2 Optimierung der Bestimmung von MeHg^+ durch Derivatisierung mit NaBPr_4

Ein wichtiger Punkt bei der Methylquecksilberanalytik mittels Purge&Trap-CGC/CVAFS ist die Vermeidung von Memory-Effekten. Die Propylierung führt zu einem Alkylderivat (PrMeHg) des Monomethylquecksilbers mit einem gegenüber dem Ethylmethylquecksilber deutlich erhöhten Siedepunkt.

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Daher muss überprüft werden, ob bei den für die Derivatisierung mit NaBEt₄ optimierten Bedingungen PrMeHg vollständig gebildet, quantitativ aus der Lösung ausgetrieben und punktförmig auf die Säule gelangt. Zu diesem Zweck wird das Ausspülverhalten beider Verbindungen aus dem Purge&Trap-CGC/CVAFS-System mit dem in Kapitel 3.2.1 (Tabelle 9) beschriebenen Experiment getestet. Die dabei erhaltenen Daten sind in Abbildung 35 graphisch aufgetragen.

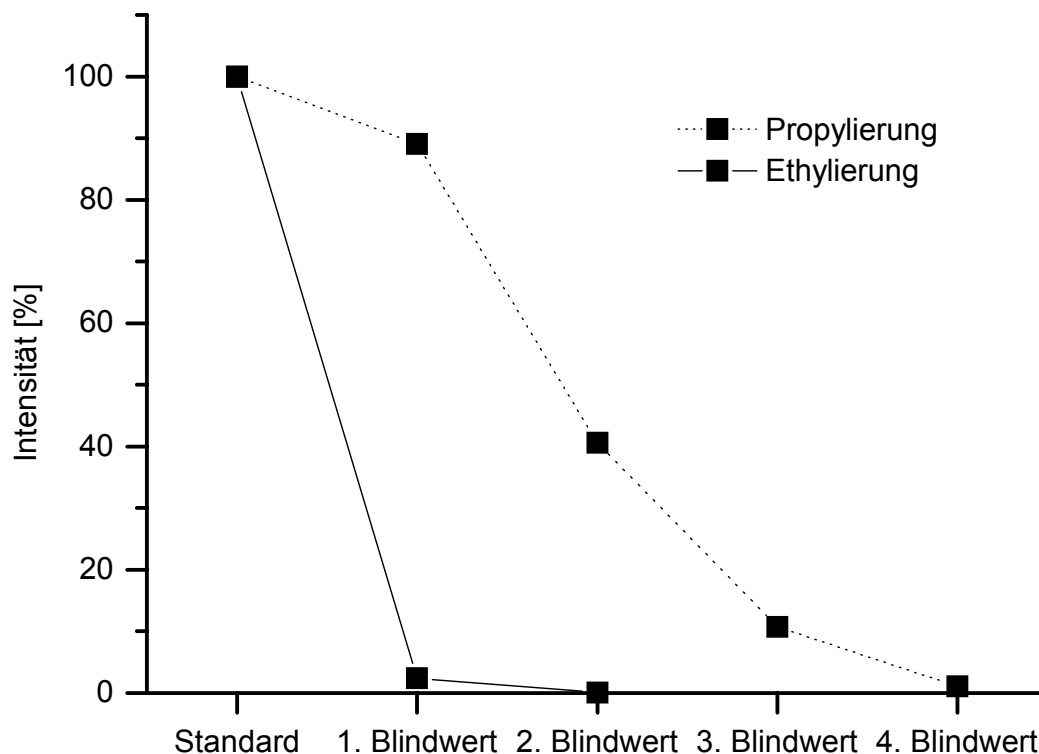


Abbildung 35: Ausspülverhalten von EtMeHg und PrMeHg bei dem Purge&Trap-CGC/CVAFS-System

Man kann deutlich das wesentlich schlechtere Ausspülverhalten bzw. die höhere Neigung der propylierten Verbindung zu Adsorptionseffekten erkennen. Erst nach der vierten Blindwertmessung ist das Signal nahezu vollständig verschwunden. Dagegen wird dieser Wert bei der Ethylierung schon bei der zweiten Blindwertmessung erhalten. Dabei muss es sich um eine verstärkte Adsorption des propylierten MeHg⁺ in einem bestimmten Bereich der Purge&Trap-Einheit handeln. Dieser Adsorptionseffekt muss vor der GC-Säule auftreten, da er hinter der Säule nur zu einer Erhöhung der Grundlinie führen würde. Dort wird die propylierte Verbindung nach der Adsorption während der Analyse des Standards partiell während jeder Blindwertmessung desorbiert und führt zu einem Memory-Effekt. Solche Adsorptionen lassen sich durch eine Temperaturerhöhung der entsprechenden Komponenten des Systems minimieren.

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Schließlich konnte der entscheidende Teil der Adsorptionseffekte in der PFA-Verbindung zwischen Purge&Trap-Einheit und dem Gaschromatographen lokalisiert werden. Dieser PFA-Schlauch wurde deshalb durch eine auf 80 °C heizbare Edelstahlkapillare ersetzt und eine Wiederholung des Experimentes führte dann zu den in Abbildung 36 wiedergegebenen Ergebnissen. Vergleicht man Abbildung 36 mit Abbildung 35 ist deutlich der Effekt der geheizten Transferline zu erkennen. Sowohl für die Ethylierung als auch für die Propylierung ergibt sich ein gutes Ausspülverhalten und schon bei der ersten Blindwertanalyse sind keine Memoryeffekte mehr zu beobachten.

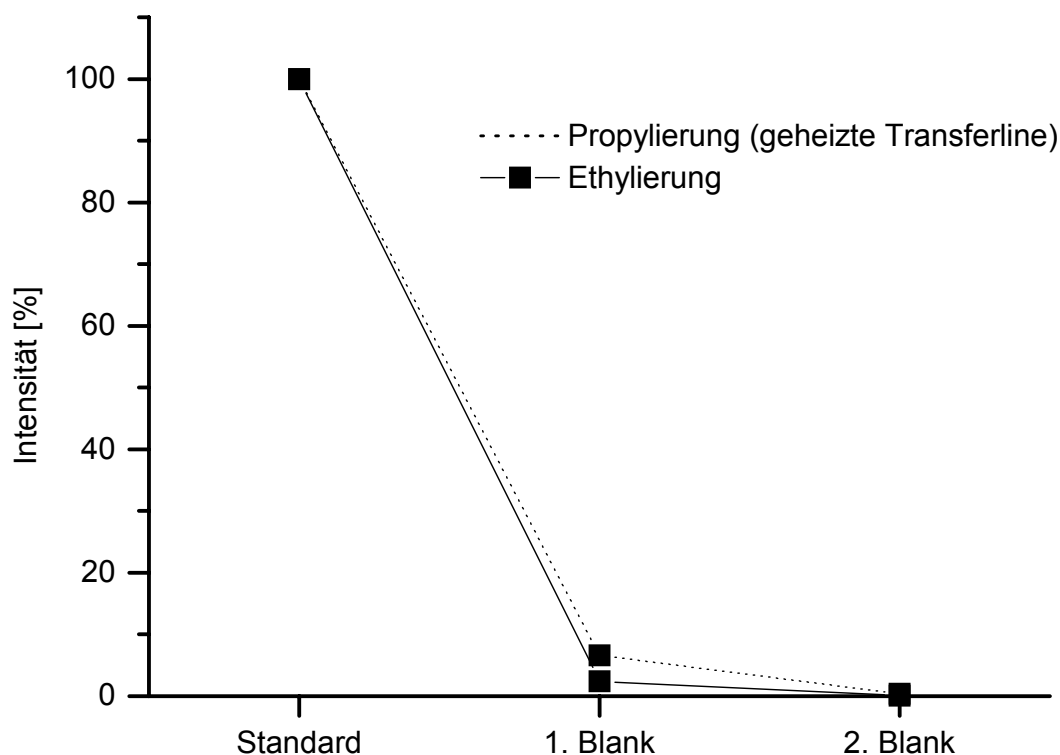


Abbildung 36: Ausspülverhalten von EtMeHg und PrMeHg bei dem Purge&Trap-CGC/CVAFS-System mit geheizter Transferline

Es sollte daher bei Einsatz von Natriumtetrapropylborat statt Natriumtetraethylborat als Derivatisierungsmittel für Methylquecksilber auf die Vermeidung bzw. Minimierung von langen Transferlines verstärkt geachtet werden. Weiterhin muss bei der Propylierung das Temperaturprogramm an die erhöhten Siedepunkte der propylierten Verbindungen angepasst werden (siehe Abbildung 8, Kapitel 3.2). In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, dass bei der Propylierung die für die Ethylierung optimierten Einstellungen bezüglich Derivatisierungszeit, Gasfluss und pH-Wert beibehalten werden können.

4.1.3 Qualitätssichernde Untersuchungen für die Derivatisierung mit NaBPr₄

Die Propylierung als Derivatisierungsverfahren für MeHg⁺ in Verbindung mit dem Purge&Trap-CGC/CVAFS-System wird an verschiedenen Proben getestet und ihre Anwendbarkeit, Präzision und Richtigkeit überprüft. Der eigentliche Grund der Einführung dieser neue Derivatisierungsmethode liegt in der Problematik der Bestimmung des Monomethylquecksilbers in wässrigen Proben mit hohem Chloridgehalt (siehe Kapitel 4.1.1). Daher wird ein synthetisches Meerwasser mit einem dotierten MeHg⁺-Gehalt von ca. 4 pg Hg/mL angesetzt und der Methylquecksilbergehalt sowohl mit der Propylierung als auch mit der Ethylierung bestimmt. Die mit der Ethylierung, der Propylierung ohne und der Propylierung mit geheizter Transferline erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 37 graphisch aufgetragen.

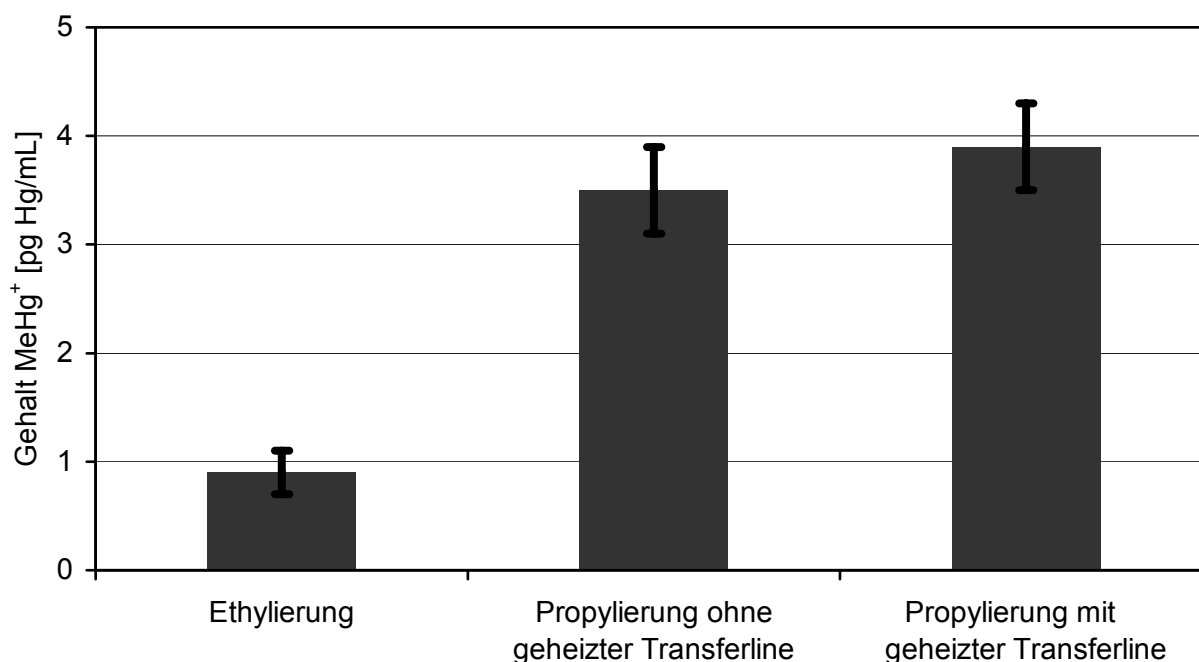


Abbildung 37: Vergleich von Propylierung und Ethylierung zur Bestimmung von MeHg⁺ (ca. 4 pg Hg/mL) in synthetischem Meerwasser.

Vergleicht man Ethylierung und Propylierung, erkennt man deutlich die Minderbefunde bei der Ethylierung. Es werden nur ca. 25 % des im Meerwasser befindlichen Monomethylquecksilbers erfasst. Hier findet die schon in Abbildung 31 dargestellte Transformation des MeHg⁺ zu Hg⁰ statt. Bei einer nicht isotopenselektiven Detektion des Quecksilbers (z.B. durch AFS) kann dieser Minderbefund nicht auf diese Transformation

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

zurückgeführt werden. Deshalb wurden auch in früheren Arbeiten diese Ergebnisse auf eine Schwächung des Derivatisierungsmittels durch das Chlorid zurückgeführt [70, 125]. Erst durch den Einsatz eines isopenangereicherten Monomethylquecksilbers konnte die Umwandlung in elementares Quecksilber gezeigt werden [24]. Die Propylierung zeigt diese Minderbefunde nicht und das Ergebnis entspricht im Rahmen der Standardabweichung dem dotierten Monomethylquecksilbergehalt des Meerwassers. Hier fallen die Unterschiede mit und ohne geheizte Transferline auf. Ohne geheizte Transferline führen Adsorptionseffekte innerhalb des Verbindungsstückes zwischen Purge&Trap-Einheit und Gaschromatograph zu Minderbefunden, die nach der beschriebenen Systemmodifikation allerdings nicht mehr auftreten.

Die Zersetzung des Monomethylquecksilbers zu elementarem Quecksilber bei der Ethylierung in Gegenwart von Chlorid kann bei der Propylierung nicht beobachtet werden. Daher kann vermutet werden, dass es sich bei der möglichen Transformation um einen sterischen Effekt handelt, da lediglich die Länge der C-Ketten des Derivatisierungsreagenzes erhöht wird. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Umwandlung nur in Gegenwart aller drei Komponenten MeHg^+ , NaBEt_4 und Cl^- stattfindet. Es ist daher wahrscheinlich, dass bei der Ethylierung ein Übergangszustand gebildet wird, der dann unter anderem in elementares Quecksilber zerfällt. Im Falle der Propylierung kann dieser Übergangszustand aus sterischen Gründen nicht ausgebildet werden. Ein genauer Reaktionsmechanismus ist jedoch nicht bekannt. Ein weiterer wichtiger Hinweis auf den Reaktionsmechanismus wurde bei Experimenten mit den anderen Halogenidionen gefunden. Bei Anwesenheit von Iodid in der Derivatisierungslösung, konnte bei der MSIVA neben dem angereicherten elementaren Quecksilber auch eine Anreicherung bei Hg^{2+} festgestellt werden. Hg^{2+} bildet mit Iodid stabile Komplexe [126], so dass unter Umständen eine weitere Reduktion zu Hg^0 erschwert wird. Daher ist davon auszugehen, dass MeHg^+ zunächst demethyliert wird und erst in einem zweiten Schritt eine Reduktion zu Hg^0 erfolgt.

Die oben angeführten Vorteile der Propylierung gegenüber der Ethylierung bei chloridhaltigen Proben legen einen generellen Einsatz von NaBPr_4 gegenüber NaBEt_4 nahe. Daher muss auch gezeigt werden, dass durch den Einsatz des neuen Derivatisierungsmittels bezüglich der Präzision und Richtigkeit der Methode keine Nachteile gegenüber dem herkömmlichen Verfahren entstehen. Daher wurden die in Tabelle 11 (siehe Kapitel 3.2) aufgeführten Experimente zum Vergleich der Präzision (relative Standardabweichung (RSD)) der beiden Derivatisierungsmethoden durchgeführt und die Ergebnisse für MeHg^+ sind in den Abbildungen 38 und 39 dargestellt.

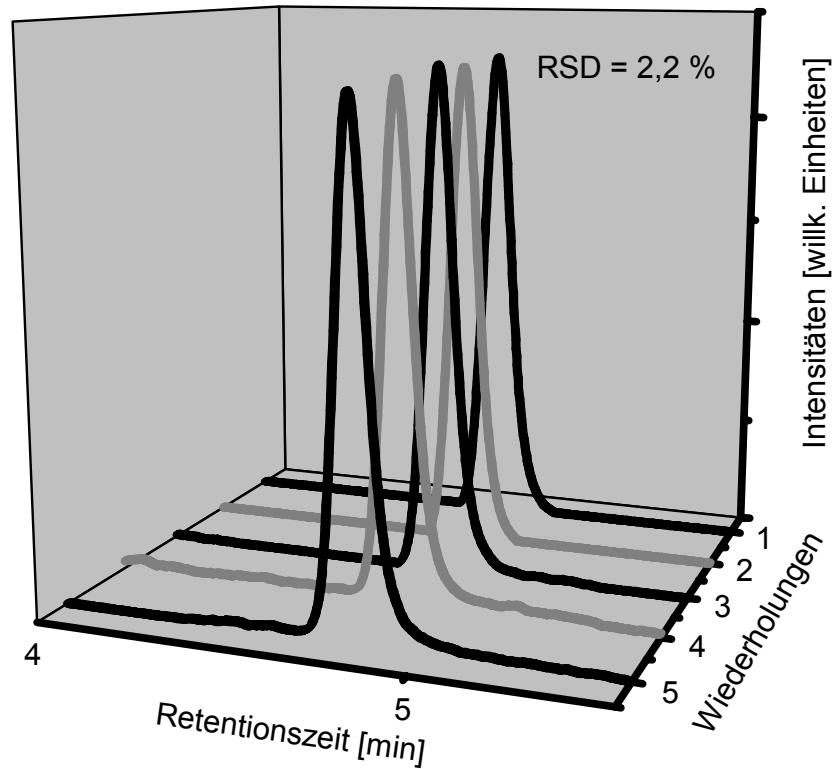


Abbildung 38: Präzisionsuntersuchungen bei der MeHg⁺-Bestimmung mittels Purge&Trap-CGC/CVAFS und Ethylierung (n=5)

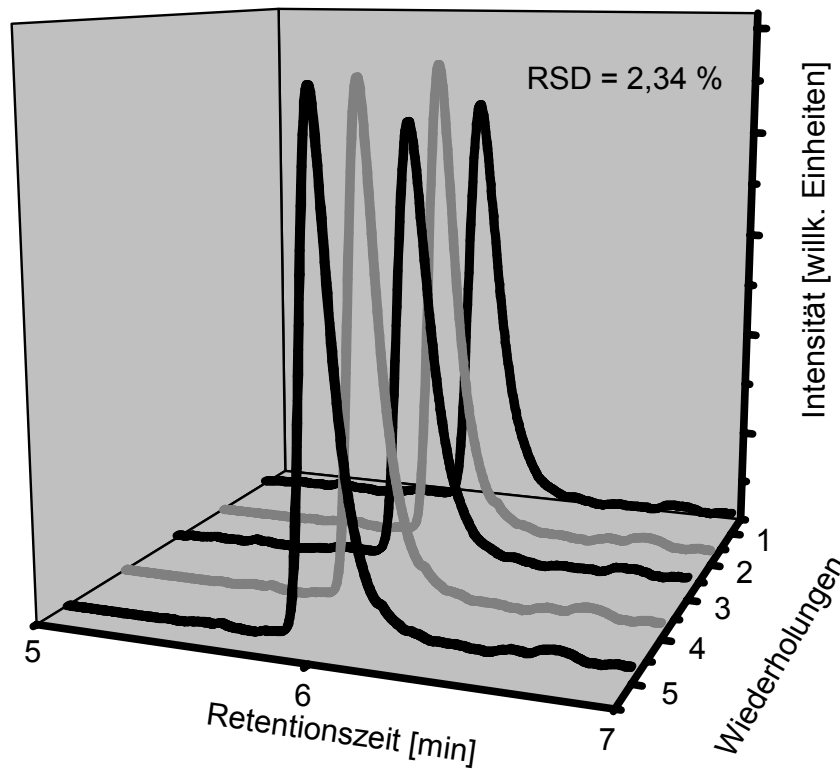


Abbildung 39: Präzisionsuntersuchungen bei der MeHg⁺-Bestimmung mittels Purge&Trap-CGC/CVAFS und Propylierung (n=5)

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, dass mit der Propylierung (2,3 % bei n=5) eine praktisch gleich gute Präzision bei der Monomethylquecksilberbestimmung wie bei der etablierten Ethylierung (2,2 % bei n=5) erreicht werden kann. Für den relativ geringen Gehalt der für die Messung der Reproduzierbarkeit beider Verfahren verwendeten MeHg^+ -Standardlösung von 0,2 $\mu\text{g Hg/mL}$ sind die erhaltenen relativen Standardabweichungen von etwas über 2% als vergleichsweise sehr gute Präzisionen einzuordnen. Ein Vergleich der Richtigkeit der beiden Verfahren in Abbildung 40 zeigt, dass sowohl mit der Propylierung als auch mit der Ethylierung Ergebnisse hoher Richtigkeit erhalten werden können.

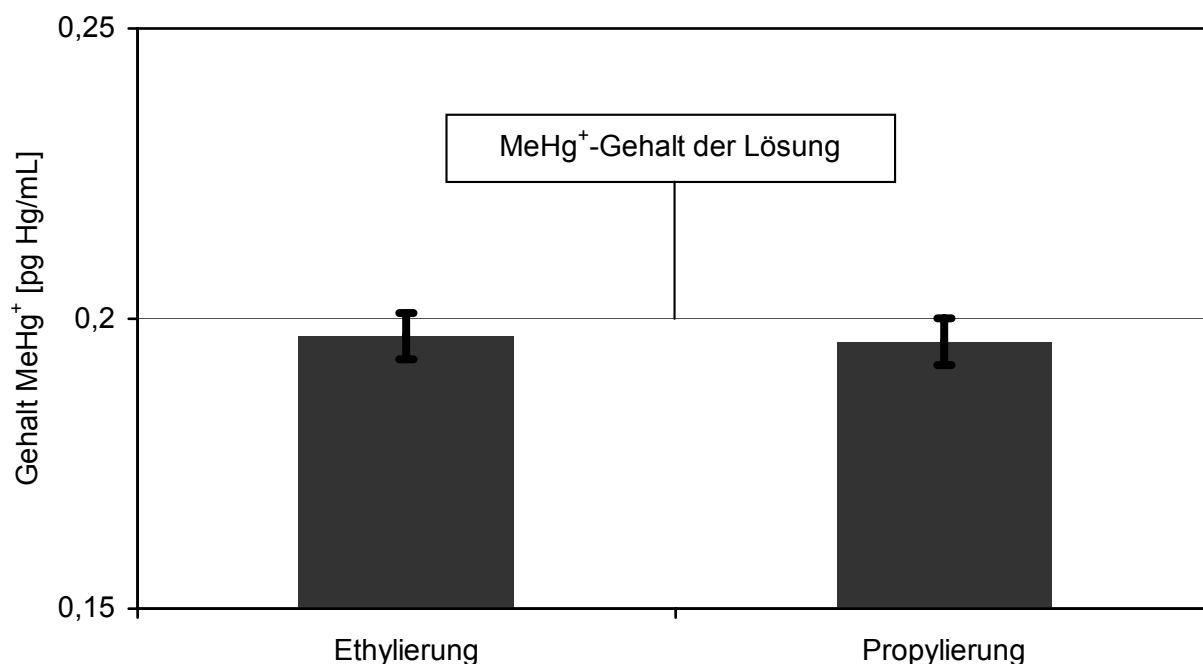


Abbildung 40: Vergleich der Richtigkeit bei der Bestimmung des MeHg^+ in einer 0,2 $\mu\text{g Hg/mL}$ Standardlösung zwischen Ethylierung und Propylierung

Neben der Bestimmung des Monomethylquecksilbers in Anwesenheit von Chlorid ist auch die quantitative bzw. reproduzierbare Erfassung des anorganischen Quecksilbers (Hg^{2+}) mit der Purge&Trap-CGC/CVAFS-Methode problematisch [49, 99]. Die Ethylierung von Hg^{2+} verläuft unter den Bedingungen dieses Verfahrens nur unvollständig ab. Die bei der Analyse einer Hg^{2+} -Standardlösung (1 $\mu\text{g Hg/mL}$) mit der Ethylierung erhaltenen Daten sind in Abbildung 41 dargestellt.

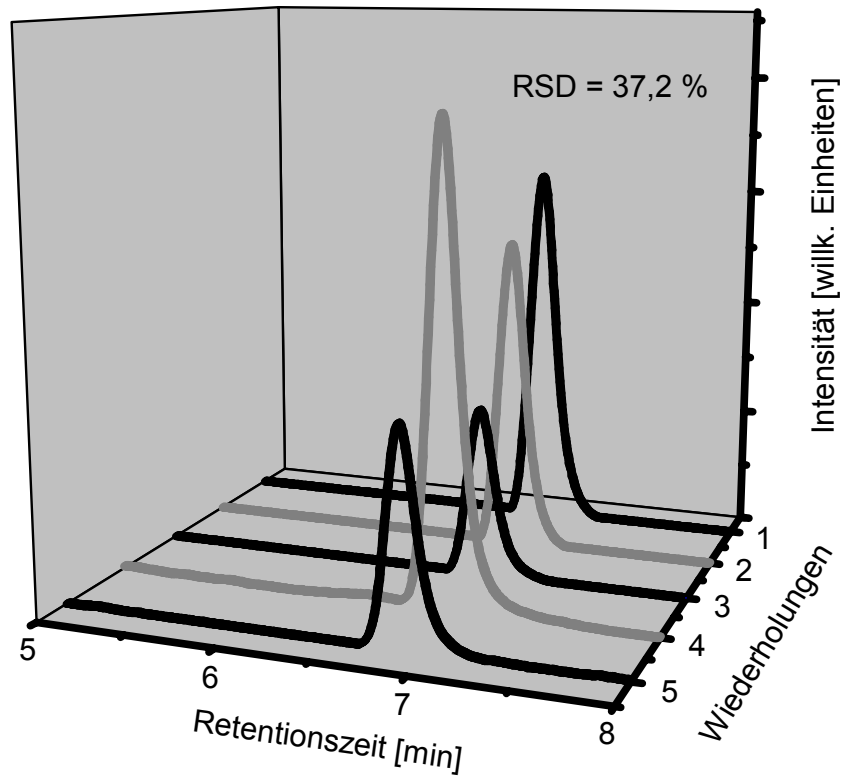


Abbildung 41: Präzisionsuntersuchungen bei der Hg^{2+} -Bestimmung mittels Purge&Trap-CGC/CVAFS und Ethylierung (n=5)

Man erkennt die starken Schwankungen, die bei der Ethylierung von Hg^{2+} zu einer relativen Standardabweichung von 37,2 % führen. Bezieht man die erhaltenen Peakflächen auf eine Kalibration mit Monomethylquecksilber, so erhält man einen Gehalt von $(0,52 \pm 0,19)$ $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{mL}$. Die Ausbeute beträgt bei den unterschiedlichen Messungen zwischen 20-85 %, was eine korrekte Bestimmung des Gehaltes an anorganischem Quecksilber unmöglich macht. Wenn man dasselbe Experiment mit Hilfe von NaBPr_4 als Derivatisierungsmittel für anorganisches Quecksilber durchführt, kommt man zu den in Abbildung 42 dargestellten Chromatogrammen.

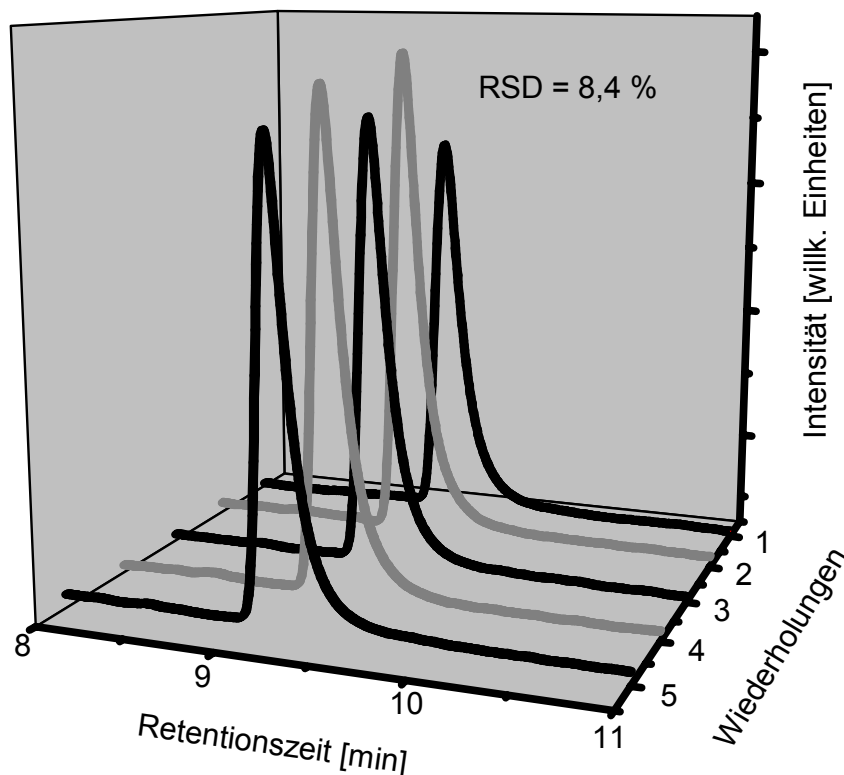


Abbildung 42: Präzisionsuntersuchungen bei der Hg^{2+} -Bestimmung mittels Purge&Trap-CGC/CVAFS und Propylierung ($n=5$)

Abbildung 42 zeigt deutlich die stark verbesserte Reproduzierbarkeit bei der Propylierung gegenüber derjenigen der Ethylierung. Bezieht man die erhaltenen Peakflächen auf eine Kalibration mit Monomethylquecksilber, so erhält man einen Gehalt von $(0,80 \pm 0,08)$ μg Hg^{2+}/mL . Es ist daher möglich, mit einem Korrekturfaktor den tatsächlichen Hg^{2+} -Gehalt zu berechnen, da im Falle der Propylierung für diesen Konzentrationsbereich eine ausreichend präzise, aber nicht quantitative Erfassung des anorganischen Quecksilbers erfolgt. Besser ist es aber, eine eigene Kalibration für Hg^{2+} zu erstellen. Diese Möglichkeit bringt keinen größeren Zeitaufwand mit sich, da MeHg^+ und Hg^{2+} in einer Standardlösung angesetzt werden können.

Die Einführung der Propylierung als Derivatisierungsmittel für die Purge&Trap-CGC/CVAFS-Methode bringt daher nicht nur den Vorteil, dass auch in Proben (z.B.: Meerwasser), die mehr als $100 \mu\text{g}/\text{mL}$ Chlorid enthalten, MeHg^+ quantifiziert werden kann, sondern es ist im Gegensatz zur Ethylierung auch möglich, anorganisches Quecksilber (Hg^{2+}) richtig zu bestimmen. Abgesehen von der Möglichkeit, auch Ethylquecksilberverbindungen erfassen zu können, sind dies zwei weitere Gründe, die für den Einsatz von Natriumtetrapropylborat sprechen.

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Die beiden Derivatisierungsmethoden für die Methylquecksilberanalytik wurden auch anhand von zwei Standardreferenzmaterialien auf ihre Richtigkeit hin überprüft. Da die Purge&Trap-CGC/CVAFS-Methode auf der Analyse wässriger Proben basiert, müssen die beiden ausgewählten Standardreferenzmaterialien mit einem geeigneten Verfahren zunächst aufgeschlossen bzw. extrahiert werden. In der Methylquecksilberanalytik und in jeder anderen Speziesanalytik ist es von besonderer Wichtigkeit, dass es während des Aufschlusses zu keinen Speziestransformationen oder Artefaktbildungen kommt [127].

Im Falle der Thunfischprobe (CRM 463) wird ein basischer Aufschluss mit Tetramethylammoniumhydroxid durchgeführt. Anschließend wird die wässrige Probe sowohl mit Propylierung als auch mit Ethylierung derivatisiert und mit der Purge&Trap-CGC/CVAFS-Methode der Monomethylquecksilbergehalt bestimmt. Dabei werden die in Abbildung 43 graphisch dargestellten Ergebnisse erhalten.

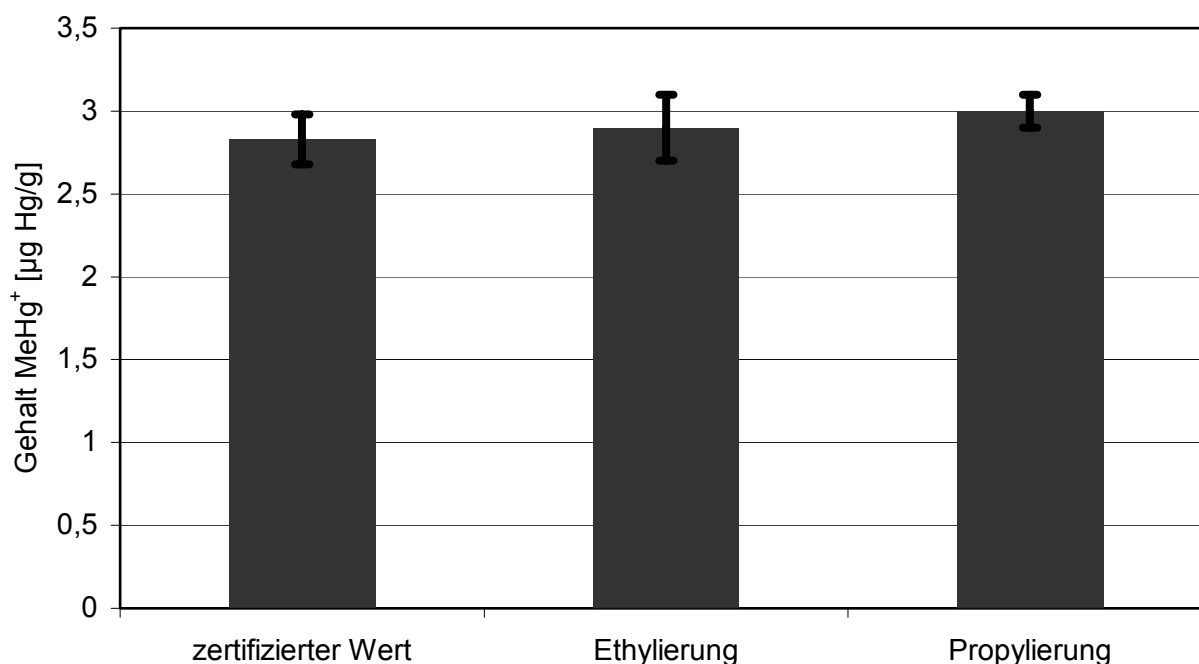


Abbildung 43: Bestimmung des MeHg⁺-Gehaltes in CRM 463 (Thunfisch) bei Einsatz von Ethylierung und Propylierung

Der zertifizierte Wert für MeHg⁺ ($2,83 \pm 0,15 \mu\text{g Hg/g}$ als MeHg⁺) wird mit beiden Derivatisierungsmethoden im Rahmen der Standardabweichung richtig bestimmt. Der TMAH-Aufschluss hat sich für die Thunfischprobe als geeignet erwiesen, um das Methylquecksilber quantitativ und ohne Artefaktbildung oder Zersetzung in eine gelöste Form zu überführen. Vergleicht man Ethylierung und Propylierung, gibt es keine signifikanten

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Unterschiede bei beiden Verfahren, was die Richtigkeit betrifft. Betrachtet man die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Daten, so fällt auf, dass die Standardabweichung bei der Propylierung deutlich kleiner ist ($RSD_{Et} = 6,9 \%$, $RSD_{Pr} = 3,3 \%$).

Bei der Derivatisierung von festen Proben, die durch Aufschluss oder Extraktion in eine wässrige Lösung gebracht werden, muss man immer die Abhängigkeit des Alkylierungsmittels von der Matrix berücksichtigen. Im Rahmen der Analyse des CRM 463 konnten dabei die in Abbildung 13 (Kapitel 3.2) dargestellten Abhängigkeiten festgestellt werden. Man kann erkennen, dass im Vergleich zu $NaBEt_4$ deutlich mehr $NaBPr_4$ für die maximale Derivatisierungsausbeute benötigt wird. Man muss etwa die fünffache Menge Natriumtetrapropyloborat einsetzen, um eine vergleichbare Peakintensität zu erreichen. Natriumtetrapropyloborat scheint eine wesentlich höhere Affinität gegenüber der auch in Lösung gegangenen biologischen Matrix zu besitzen als das Ethylierungsmittel. Bei einer Umstellung auf das neue Derivatisierungsmittel muss daher bei allen Analysen mit hoher Matrixbelastung immer berücksichtigt werden, dass deutlich mehr $NaBPr_4$ verwendet werden muss als das bei Verwendung von $NaBEt_4$ notwendig ist.

Im Falle der Sedimentprobe (CRM 580) wird eine saure Extraktion mit 10%iger HNO_3 durchgeführt. Anschließend wird der wässrige Extrakt sowohl mit Propylierungsreagenz als auch mit Ethylierungsreagenz derivatisiert und mit der Purge&Trap-CGC/CVAFS-Methode der Monomethylquecksilbergehalt bestimmt. Dabei werden die in Abbildung 44 graphisch dargestellten Ergebnisse erhalten.

Der zertifizierte Wert für $MeHg^+$ ($0,0702 \pm 0,0034 \mu g Hg/g$ als $MeHg^+$) wird mit beiden Derivatisierungsmethoden im Rahmen der Standardabweichung richtig bestimmt. Die saure Extraktion mit 10%iger HNO_3 hat sich für die Sedimentprobe als geeignet erwiesen, um das Methylquecksilber quantitativ und ohne Artefaktbildung oder Zersetzung in die gelöste Form zu bringen. Vergleicht man Ethylierung und Propylierung, gibt es keine signifikanten Unterschiede bei beiden Verfahren, was die Richtigkeit betrifft. Betrachtet man die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Daten, so fällt, wie schon bei der Thunfischprobe, auf, dass die Standardabweichung bei der Propylierung geringer ausfällt ($RSD_{Et} = 4,2 \%$, $RSD_{Pr} = 2,8 \%$).

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

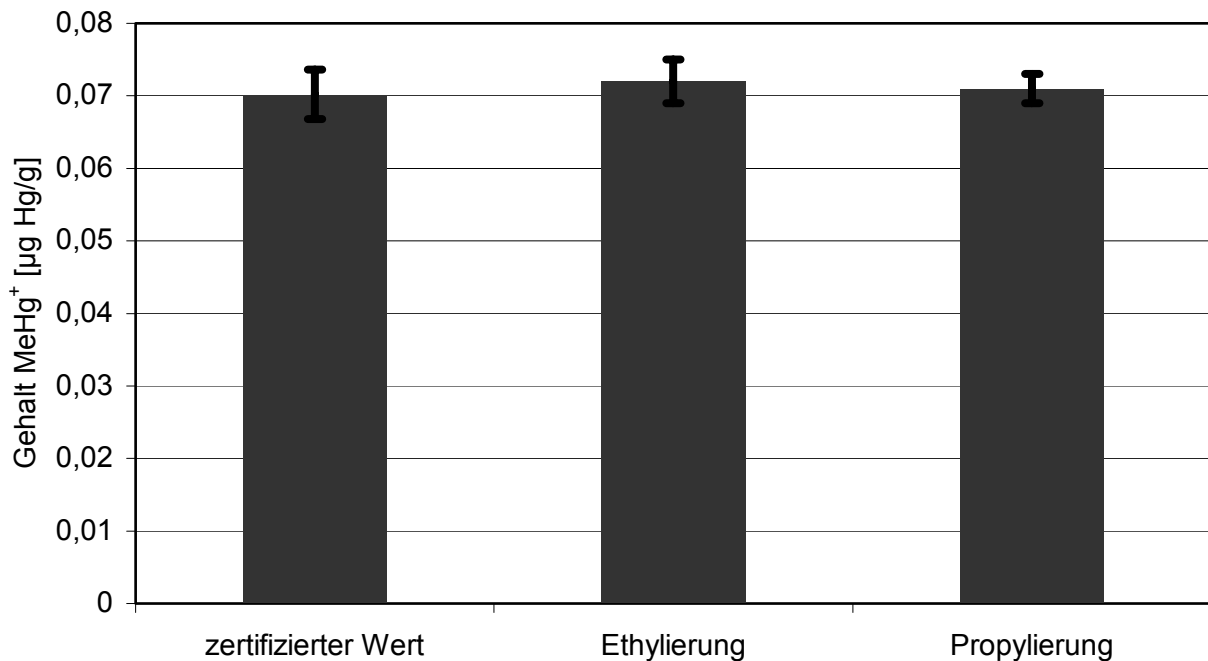


Abbildung 44: Bestimmung des MeHg⁺-Gehaltes in CRM 580 (Sediment) bei Einsatz von Ethylierung und Propylierung

Abschließend kann festgestellt werden, dass die Einführung der Propylierung eine hervorragende Verbesserung bei Anwendung der Purge&Trap-CGC/CVAFS-Methode zur Bestimmung von Methylquecksilber in Umweltproben darstellt. Trotz des geringfügig höheren apparativen Aufwandes (geheizte Transferline) überwiegen die Vorteile, welche die neue Alkylierungsmethode mit sich bringt, deutlich. Bei der Propylierung wird eine Zersetzung des Methylquecksilbers während der Derivatisierung von Meerwasserproben vermieden. Bei der festgestellten 75%igen Transformation von MeHg⁺ in Meerwasser während der Ethylierung führte dies in der Vergangenheit zu Minderbefunden, die mit Sicherheit nicht immer korrigiert wurden. Einen weiteren Vorteil bringt die Propylierung durch die Möglichkeit der Quantifizierung von anorganischem Quecksilber, was zuvor mit der Ethylierung im Zusammenhang mit der Purge&Trap-CGC/CVAFS-Methode nicht möglich gewesen ist. Neben diesen entscheidenden Vorteilen hat sich die Propylierung bei der Analyse von Standardreferenzmaterialien als ebenso richtig wie die Ethylierung erwiesen, wobei zusätzlich noch präzisere Ergebnisse erhalten wurden.

4.2 Bestimmung von methylierten Quecksilberverbindungen in Umweltproben

4.2.1 Methylquecksilberspezies in der kontinentalen Atmosphäre sowie deren Emission und Deposition

Im Rahmen dieser Arbeit war es beabsichtigt, Boden/Luft-Austauschprozesse von Methylquecksilberverbindungen mit den in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Flusskammerexperimenten in einer Rheinaue bei Wiesbaden zu untersuchen. Ziel dieser Experimente war es, das Depositions- und Emissionsverhalten der methylierten Quecksilberverbindungen in Abhängigkeit verschiedener Umweltparameter zu klären. Trotz der in der Wiesbadener Rheinaue gefundenen relativ hohen TGM-Werte (2 - 8 ng Hg/ m³) und TGM-Flüsse (0,1 ng Hg/m²h in der Nacht und 4,3 ng Hg/m²h am Tag), war es nicht möglich, methylierte Quecksilberspezies in der Atmosphäre zu detektieren bzw. erstmals entsprechende Flüsse dieser Spezies zu bestimmen.

Daraus ergab sich die Frage, ob es überhaupt möglich ist, atmosphärische methylierte Quecksilberverbindungen auf dem Kontinent mit dem hier verwendeten Verfahren nachzuweisen. Deshalb wurde mit der Stadt Idrija eine Region mit sehr hoher Quecksilberbelastung zur weiteren Untersuchung ausgewählt, um zu klären, ob in einer solch anthropogen stark mit Hg belasteten Umgebung ein Nachweis von Me₂Hg oder MeHg⁺ in der Atmosphäre möglich ist.

Es wurden Luftproben aus der Region um die slowenische Stadt Idrija auf ihre Methylquecksilbergehalte hin untersucht. Dabei konnten in dieser quecksilberbelasteten Region in 5 von 8 Luftproben methylierte Quecksilberverbindungen bestimmt werden. Me₂Hg und MeHg⁺ wurden in diesen Proben in einem Konzentrationsbereich von 0 - 0,173 ng Hg/m³ in der Stadt und 28 ng Hg/m³ in der Quecksilbermine nachgewiesen. Berücksichtigt man den Gesamtquecksilbergehalt in der Luft (30 - 70 ng Hg/m³ in der Stadt und 30000 ng Hg/m³ in der Mine) beträgt der maximale Anteil des methylierten Quecksilbers 0,6 %. Dagegen betrug in den Abgasen einer Mülldeponie der Anteil des methylierten Quecksilbers ca. 10 %. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass in der kontinentalen Atmosphäre die Methylquecksilberverbindungen einem schnellen Abbau unterliegen oder in nur sehr geringem Maße produziert werden.

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Nachdem mit den Flusskammerexperimenten in der Wiesbadener Rheinaue nicht geklärt werden konnte, ob Methylquecksilber von Böden emittiert bzw. deponiert werden kann und welche Umwandlungsprozesse mit den Methylquecksilberspezies in einem Boden/Luft-System ablaufen, sollten diese Prozesse anhand von Modellversuchen geklärt werden. Hierzu wurde eine Reihe von Flusskammerexperimenten am Küstenforschungszentrum in Geesthacht durchgeführt (siehe Kapitel 3.3.3). Als Bodenprobe wurde ein Elbauenboden verwendet, der aufgrund seiner hohen Quecksilbergehalte (0,94 mg Hg/kg) ausgewählt wurde. Die über diesem Boden detektierten TGM-Werte beliefen sich ohne zusätzliche Lichtquelle in einem Labor ohne Tageslicht auf etwa 100 ng Hg/m³ und mit dem Licht der Xenon-Lampe (320 W/m², 300-900 nm) auf etwa 300 ng Hg/m³. Dieser Anstieg ist sprunghaft bei Einschalten der Lichtquelle zu verzeichnen und auf eine photoinduzierte Reduktion des im Boden deponierten Hg²⁺ zu Hg⁰ zurückzuführen.

Eine natürliche Emission des Dimethylquecksilbers aus dem Elbauenboden konnte während der Messungen in Geesthacht nicht festgestellt werden. Aus diesem Grund wurden dem System über die Eingangsluft unterschiedliche Mengen an Me₂Hg zugeführt und anhand einer Quecksilberspeziesanalyse der Ausgangsluft überprüft, welcher Anteil des Dimethylquecksilbers die Kammer passiert oder deponiert und welcher umgewandelt wird. Zusätzlich wurde der Einfluss des Lichtes untersucht. Aus dem Anstieg der TGM-Konzentration in der Ausgangsluft lässt sich der Anteil des Dimethylquecksilbers berechnen, der in elementares Quecksilber umgewandelt wurde. In Abbildung 45 ist die Bilanzierung des injizierten Dimethylquecksilbers graphisch aufgetragen.

Abbildung 45 zeigt deutlich die Labilität des Dimethylquecksilbers, wenn es in ein „natürliches“ System eingebracht wird. Es werden nur äußerst geringe Anteile (1,4 - 5,1 %) des Dimethylquecksilbers ohne Speziestransformation in der Ausgangsluft der Flusskammer wiedergefunden. Die TGM-Daten zeigen, dass ein großer Teil des Me₂Hg (39,8 - 82,6 %) in elementares Quecksilber umgesetzt wird. Aus der Summe beider Spezies lässt sich ein großer Depositionsanteil (16,0 - 57,0 %) berechnen. Ein analoges Experiment wurde bei eingeschalteter Xenon-Lampe durchgeführt. Die dabei erhaltenen Daten sind in Abbildung 46 dargestellt.

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

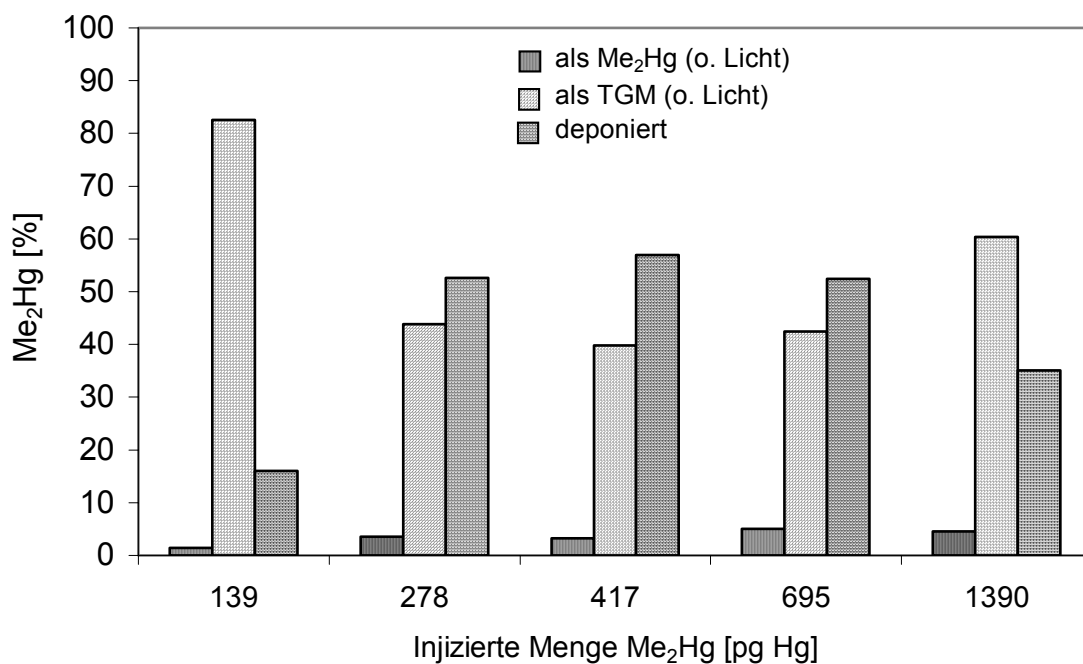


Abbildung 45: Bilanzierung des injizierten Dimethylquecksilbers in der Ausgangsluft der Flusskammer

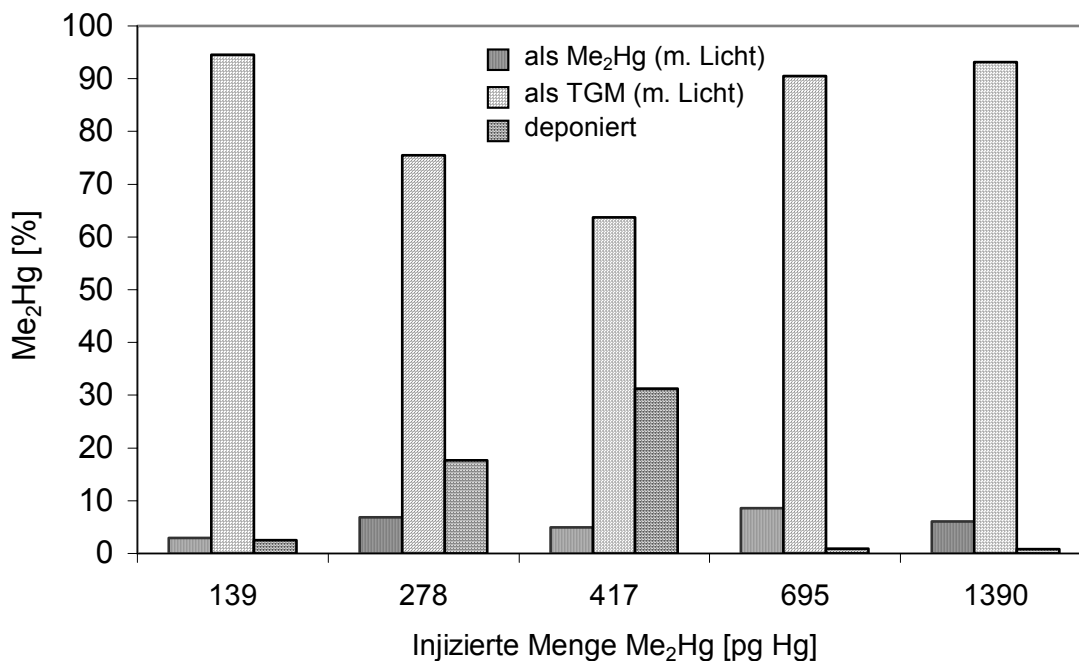


Abbildung 46: Bilanzierung des injizierten Dimethylquecksilbers in der Flusskammer bei eingeschalteter Xenon-Lampe

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Im Vergleich zu Abbildung 45 fällt in Abbildung 46 auf, dass der Depositionsanteil des injizierten Me_2Hg wesentlich geringer bei eingeschaltetem Licht ist. Dagegen steigt der TGM- und Dimethylquecksilber-Anteil im gleichen Maße an.

Mit diesen Ergebnissen kann erklärt werden, dass bei den Proben in der Wiesbadener Rheinaue kein Nachweis der Methylquecksilberverbindungen in der Atmosphäre mit der Purge&Trap-CGC/CVAFS-Methode gelungen ist. Die äußerst geringen Konzentrationen des Dimethylquecksilbers in der Atmosphäre sind auf einen schnellen Abbau dieser Verbindung zurückzuführen. Dies gestaltet einen Nachweis dieser Verbindung in der Umwelt äußerst schwierig.

Der Einfluss des Lichtes wirkt sich in erster Linie nur auf die Gesamtwiederfindung aus und nicht auf das Verhältnis Me_2Hg /TGM. Die Wiederfindung beider Spezies erhöht sich bei eingeschalteter Xenon-Lampe. Es muss davon ausgegangen werden, dass ohne Lichteinstrahlung eine verstärkte Deposition des Dimethylquecksilbers in dem Rheinauenboden stattfindet. Dieser Vorgang läuft reversibel ab, da bei eingeschaltetem Licht die Werte steigen. Der größte Teil des Dimethylquecksilbers wird in elementares Quecksilber umgesetzt bzw. ohne Licht deponiert. Daraus kann gefolgert werden, dass Me_2Hg zunächst demethyliert und anschließend als Hg^{2+} oder MeHg^+ deponiert wird. Unter Lichteinfluss wird der größte Teil des deponierten Hg^{2+} und MeHg^+ im Boden reduziert bzw. demethyliert und als elementares Quecksilber emittiert. Diese Reduktion findet ohne den Einfluss der Xenon-Lampe (siehe Abbildung 32) nur in verringertem Maße statt, so dass ein größerer Depositionsanteil in der Flusskammer verbleibt. Der relativ hohe pH-Wert des Bodens (7,24) begünstigt die Deposition des Quecksilbers als $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Quecksilber(II)hydroxid wird (siehe Gleichung 19) in wässrigen Lösungen durch UV-Strahlung reduziert. Dieses Ergebnis wird durch die Experimente, die in den Abbildungen 23-26 (Kapitel 3.3.3) dargestellt sind, untermauert. Der hier in wässriger Form in das System eingebrachte isopenangereicherte Hg^{2+} -Indikator findet sich als elementares Quecksilber in der Ausgangsluft wieder. Bei diesen Experimenten konnte auch gezeigt werden, dass innerhalb des feuchten Lehmbodens (TOC 2,45 %, Wassergehalt 25,6 %) keine Methylierung des Hg^{2+} stattfindet und die Emission vollständig über Hg^0 abläuft bzw. kein Me_2Hg gebildet wird. In einem weiteren Experiment sollte geklärt werden, ob deponiertes MeHg^+ von dem Elbauenboden emittiert oder nach einer Methylierung als Me_2Hg emittiert wird. Deshalb wurde MeHg^+ in einer wässrigen Lösung dem System zugeführt. Der weitaus größte Teil des Monomethylquecksilbers zersetzt sich dabei ähnlich dem Me_2Hg und wird schließlich als Hg^0 wieder emittiert. Eine Emission des MeHg^+ konnte nur zu einem äußerst geringen Anteil (0,0004 %) festgestellt werden.

Zusammenfassend zeigen die unterschiedlichen Experimente zu Boden/Luft-Austausch-Prozessen der Quecksilberspezies, dass das Quecksilber während der Deposition- und Emission einer Vielzahl von Umwandlungsprozessen unterliegt. In der Atmosphäre besitzen die Methylquecksilberverbindungen nur eine Lebensdauer von einigen Stunden. Mit diesen Ergebnissen können auch die geringen Anteile der methylierten Quecksilberverbindungen am Gesamtquecksilber in der Atmosphäre erklärt werden. Geht man von den Ozeanen als wichtigste Quelle des Dimethylquecksilbers aus, ist es nicht verwunderlich, dass sie auf dem Kontinent und weit entfernt ihrer Quelle in der Atmosphäre nicht detektiert werden können. Dimethylquecksilber hat sich in den Modellexperimenten als äußerst labil erwiesen, wenn es in ein natürliches System eingebracht wird. Dabei wird es in kurzer Zeit fast vollständig demethyliert und deponiert.

4.2.2 Bedeutung des Methylquecksilbers im Südatlantik im Vergleich zu einem anthropogen beeinflussten Gewässer

Im antarktischen Wasserfrontensystem (siehe Abbildung 47) treffen verschiedene Wassermassen aufeinander, die sich u.a. in ihrer Temperatur und ihrem Salzgehalt stark unterscheiden. Die dabei entstehenden Turbulenzen fördern Tiefenwasser mit hoher biologischer Aktivität an die Oberfläche. Diese biologische Aktivität ist im antarktischen Sommer an der subarktischen Front und an der Polarfront am höchsten. Dazwischen befindet sich der sogenannte Zirkumpolarstrom, der die Antarktis umkreist. Der Zirkumpolarstrom grenzt die Region gegenüber nördlicheren Gebieten ab und verhindert auf diese Weise weitgehend eine anthropogene Beeinflussung. Deshalb kann die Antarktis als eines der letzten „Reinraumgebiete“ der Erde betrachtet werden.

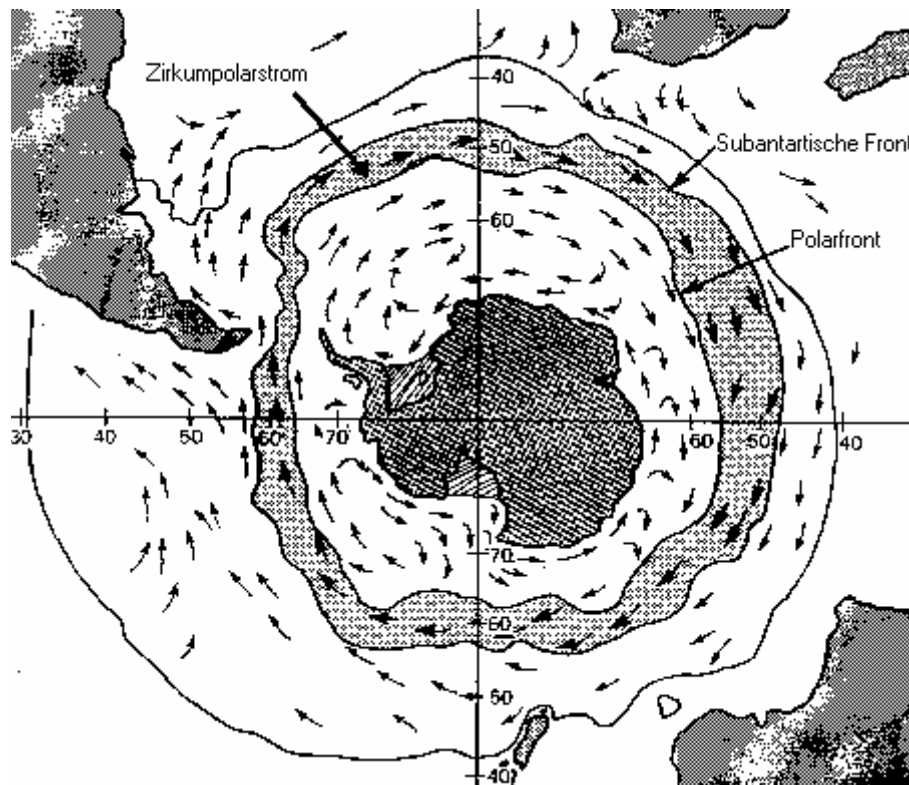


Abbildung 47: Antarktis mit Zirkumpolarstrom (aus der Bibliothek der „Polarstern“)

In dieser Region muss das nährstoffreiche Polarmeer als einzige in Frage kommende Quelle für biogen gebildete methylierte Schwermetallverbindungen angesehen werden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass in dieser Region nachgewiesenes Methylquecksilber auf dem Weg der Biomethylierung entstanden ist. In früheren Arbeiten konnte das Potential verschiedener Polaralgen und Bakterien, Quecksilber zu methylieren, anhand von Modellversuchen bewiesen werden [50, 128]. Weiterhin ist bekannt, dass sich verschiedene Schwermetalle auf der Eiskappe der Antarktis anreichern [129] und es ist zu untersuchen, auf welche Weise diese Anreicherung abläuft und welche Rolle die Methylquecksilberverbindungen bei diesem Vorgang spielen.

Die Beurteilung der Rolle der methylierten Quecksilberverbindungen für den Transport des Quecksilbers aus dem Meerwasser über die Atmosphäre auf die Eiskappe der Antarktis erfordert eine Bestimmung dieser Verbindungen in den jeweiligen Kompartimenten Meerwasser, Schnee und Atmosphäre. Hierzu wurde an der Expedition ANT XVII/2 von Januar 2000 bis März 2000 mit dem Polarforschungsschiff „Polarstern“ unter Leitung des Alfred-Wegener-Instituts (Bremerhaven) teilgenommen. Da eine Lagerung von Proben zur Methylquecksilberbestimmung zu Zersetzungen oder Artefaktbildungen führen kann, war es von besonderem Vorteil, dass das Purge&Trap-CGC/CVAFS-System mitgenommen und

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

damit die Proben direkt auf dem Schiff bzw. auf der Neumayer-Station analysiert werden konnten. Analysen von Proben, die nach Lagerung bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ drei Monate später im Heimatlabor untersucht wurden, ergaben keine vergleichbaren Ergebnisse mit den vor Ort erhaltenen Daten. Daher ist ein mobiles System für die Quecksilberspeziesanalytik auf solchen Expeditionen unerlässlich.

Auf der Hinfahrt bzw. Rückfahrt von Kapstadt zur Neumayer-Station zwischen dem 08.01.00 und dem 19.01.00 bzw. 28.02.00 und 13.03.00 wurden in der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Weise Meerwasserproben genommen und ihre MeHg^+ -, Me_2Hg - und Gesamtquecksilbergehalte bestimmt. Die dabei erhaltenen Daten sind in Abbildung 48 graphisch gegen die Position aufgetragen. Auf der Hinfahrt wurden keine Daten für Dimethylquecksilber erhalten, da bei diesem Abschnitt in keiner Meerwasserprobe die permethylierte Quecksilberspezies nachgewiesen werden konnte.

Die Konzentrationsprofile zeigen ein verstärktes Vorkommen von MeHg^+ zwischen dem 50. und 57. Breitengrad bei Hin- und Rückfahrt, sowie von Me_2Hg zwischen dem 60. und 65. Breitengrad bei der Rückfahrt. Die Nachweise zwischen dem 50. und 57. Breitengrad sind auf die Lage des Zirkumpolarstroms mit seinen nährstoffreichen Wasserfronten (siehe Abbildung 47) zurückzuführen. Die Nachweise zwischen dem 60. und 65. Breitengrad treten nur auf der Rückreise auf und erstmals auf dieser Fahrt wird Dimethylquecksilber im Meerwasser nachgewiesen. Dieses Ereignis ist wahrscheinlich auf eine Algenblüte zurückzuführen. Ein Ereignis, das schon in einer früheren Arbeit [99] zu einem vermehrten Auftreten von methylierten Schwermetallspezies in dieser Region geführt hat. Leider wurden während der Expedition im Frühjahr 2000 keine parallelen Messungen von Chlorophyll-a als Bioindikator durchgeführt, so dass eine direkte Korrelation zwischen der Bioaktivität des Meerwassers zum Methylquecksilbergehalt nicht hergestellt werden kann. Allerdings erlaubt die Messung von Chlorophyll-a nicht allein eine Beurteilung der Bioaktivität, da Bakterien und Mikroorganismen, die vom Primärproduzenten leben, nicht erfasst werden. Pongratz und Heumann konnten aber zeigen, dass gerade einige Bakterienarten in der Lage sind, Quecksilber zu Me_2Hg und MeHg^+ zu methylieren [50].

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

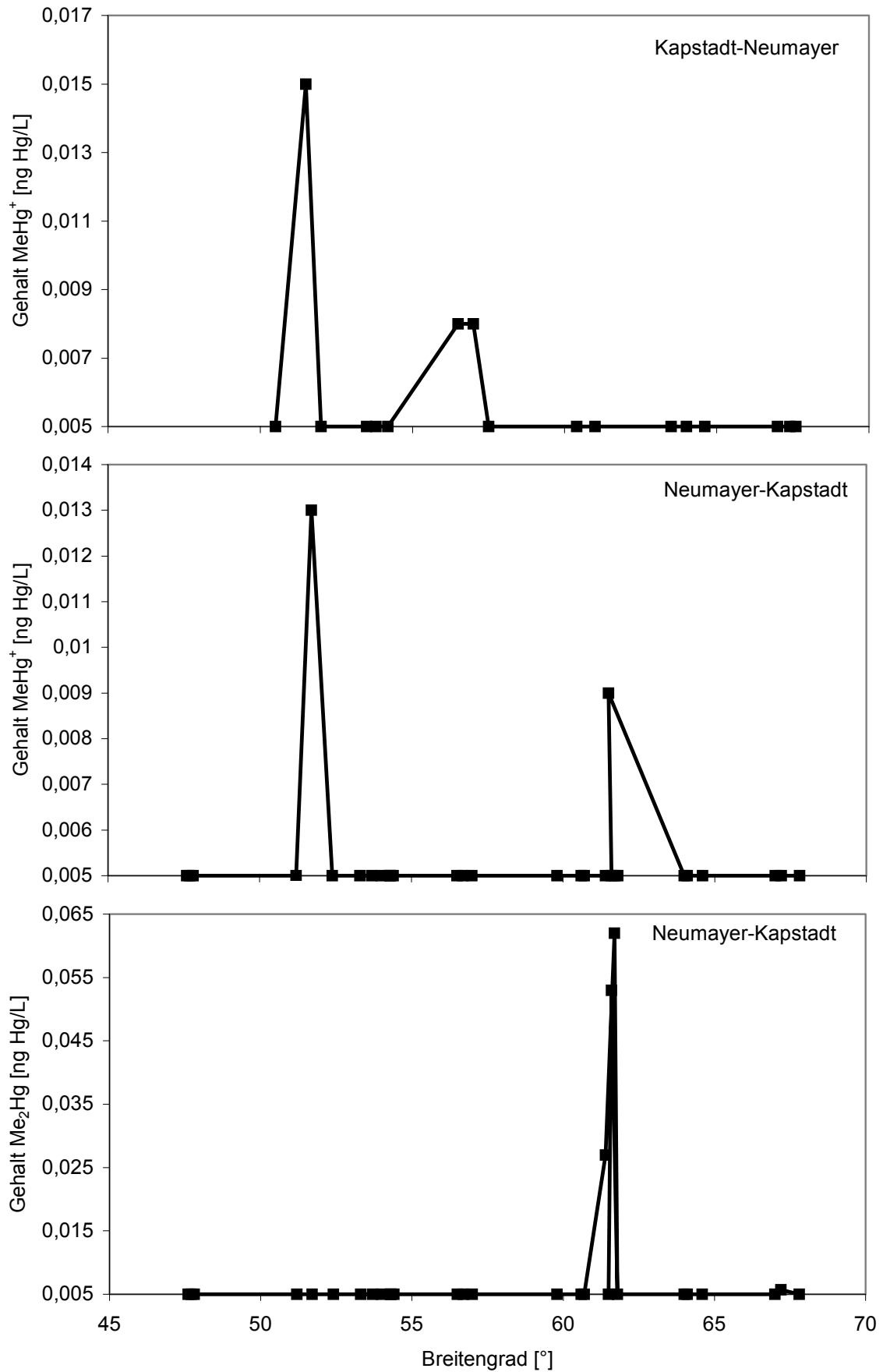


Abbildung 48: Konzentrationsprofile von MeHg⁺ und Me₂Hg im Oberflächenwasser des Südatlantiks auf der Route zwischen Kapstadt und der Neumayer-Station

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Die quantitative Aussage der Ergebnisse ist nur eingeschränkt gültig, da diese Daten zu Beginn dieser Arbeit mit NaBEt₄ als Derivatisierungsmittel gewonnen wurden. Die richtigere Methode mit NaBPr₄ zur Derivatisierung des Monomethylquecksilbers (siehe Kapitel 4.1) wurde erst im Anschluss an diese Expedition entwickelt. Verwendet man die in Tabelle 10 (Kapitel 3.2.1) erhaltenen Ergebnisse für das dotierte Meerwasser, kann man einen Korrekturfaktor (4,4) bestimmen, der es erlaubt, die in Meerwasser erhaltenen Ergebnisse nach Gleichung (23) zu korrigieren.

$$M \cdot 4,4 = T \tag{23}$$

M = Messwert mit der Ethylierung, T = Tatsächlicher MeHg⁺-Meerwassergehalt

Der oben bestimmte Korrekturfaktor ist nicht sehr präzise (siehe Kapitel 3.2.1) und nur eine Näherung, die aber bei dieser und früheren Arbeiten [49, 99] durchgeführt werden muss, um die erhaltenen Ergebnisse nicht nur, qualitativ sondern auch quantitativ beurteilen zu können. Allerdings ist keine Korrektur bei solchen Analysen mehr möglich, wo die Nachweisgrenze unterschritten wurde. Da die MeHg⁺-Gehalte häufig in der Nähe der Nachweisgrenze des Verfahrens (0,005 ng Hg/L) liegen, ist die Anzahl dieser Proben mit nicht korrigierbarem Wert relativ hoch. Die große Auswirkung der Korrektur auf die während dieser Expedition bestimmten Methylquecksilbergehalte im Meerwasser ist in Tabelle 31 aufgeführt. Anhand der Daten aus Tabelle 31 ist ersichtlich, dass die Bedeutung der methylierten Quecksilberverbindungen im Meerwasser in den früheren Arbeiten [48, 99] unterschätzt worden ist.

Tabelle 31: Anteil des Monomethylquecksilbers am Gesamtquecksilber im Südatlantik (während ANTXVII/2) mit und ohne Korrekturfaktor berechnet

Berechnung	MeHg ⁺ [ng Hg/L]	Gesamtquecksilber [ng Hg/L]	max. Anteil MeHg ⁺ [%]
o. Faktor	0,005 - 0,015	0,20 - 0,94	2,2
m. Faktor	0,005 – 0,066	0,20 - 0,94	9,6

Für einen Vergleich der während dieser Expedition bestimmten Meerwasserdaten mit den in der Atmosphäre bestimmten Methylquecksilbergehalten werden die Daten für Hin- und Rückfahrt korrigiert (siehe Tabelle 32).

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 32: Anteil der Methylquecksilberverbindungen am Gesamtquecksilber im Südatlantik

Fahrtabschnitt	MeHg ⁺ und Me ₂ Hg [ng Hg/L]	Gesamtquecksilber [ng Hg/L]	max. Anteil MeHg ⁺ und Me ₂ Hg [%]
Hinfahrt	0 - 0,066	0,20 – 0,72	9,6
Rückfahrt	0 - 0,062	0,26 – 0,94	7,7

Auf alle weiteren Messungen in der Antarktis bezüglich der Luft- und Schneeproben sind diese Korrekturen nicht anzuwenden, da die hier analysierten antarktische Schneeproben maximal 5 µg/mL Chlorid enthalten, was anhand der in Abbildung 36 dargestellten Ergebnissen nicht zu einer Zersetzung von MeHg⁺ führt. Die analysierten Luftproben wurden für die Derivatisierung des Monomethylquecksilbers, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, in MQ-Wasser absorbiert. Daher muss auch bei diesen Analysen mit keiner Transformation des MeHg⁺ zu Hg⁰ gerechnet werden.

Der Fluss Idrijca in einem quecksilberbelasteten Gebiet Sloweniens (siehe Kapitel 3.4.2 und 4.2.1) ist ein Beispiel für ein stark anthropogen beeinflusstes Gewässer, wohingegen der Südatlantik aufgrund des Zirkumpolarstroms als weitgehend unbeeinflusst angesehen werden kann. Tabelle 29 (Kapitel 3.4.2) enthält die Daten, die bei der Untersuchung der Gewässerproben in der Stadt Idrija erhalten worden sind. Es konnte in jeder Wasserprobe MeHg⁺ bestimmt werden. Die Konzentration des methylierten Quecksilbers beträgt zwischen 0,303 und 0,666 ng Hg/L in der Idrijca. Damit liegen die Gehalte einen Faktor 5 - 10 höher als im Südatlantik. (< 0,005 - 0,066 ng Hg/L). Der Gesamtquecksilbergehalt liegt bei 104 - 686 ng Hg/L. Daraus errechnet sich ein max. Anteil der methylierten Quecksilberverbindungen von 0,4 %. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit Daten, die man in der Literatur findet [130]. Trotz der deutlich niedrigeren Gesamtquecksilbergehalte im Südatlantik liegt der Anteil der Methylquecksilberverbindungen ca. eine Größenordnung über demjenigen Prozentsatz im anthropogen beeinflussten Gewässer der Idrijca. Die Erklärung hierfür muss in der überdurchschnittlichen Bioaktivität des Südatlantiks und einer erhöhten Methylierungseffizienz der dortigen Biospezies gesucht werden [131, 132].

4.2.3 Bedeutung des Methylquecksilbers in der Atmosphäre des Südatlantiks

Auf der Hinfahrt und Rückfahrt von Kapstadt zur Neumayer-Station wurden in der in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Weise auch Atmosphärenproben genommen und ihre MeHg^+ - und Me_2Hg - Gehalte bestimmt. Die dabei erhaltenen Daten für die Hin- und Rückfahrt sind in den Abbildungen 49 und 50 dargestellt. Da die Atmosphärenproben über einen mehrstündigen Zeitraum genommen wurden, handelt es sich jeweils um Durchschnittswerte für die Region, die das Schiff während der Probenahme passiert hat. Eine Zuordnung der verschiedenen Nachweise von Methylquecksilberverbindungen in den atmosphärischen Proben zu bestimmten Breitengraden kann analog zu den Meerwasserproben erfolgen, da in fast allen Proben methyliertes Quecksilber nachgewiesen werden konnte. Bei der Hinfahrt treten erneut größere Vorkommen methylierter Quecksilberverbindungen nahe dem 50. Breitengrad auf, die wiederum auf die Wasserfronten in dieser Region zurückzuführen sind. Auf der Rückfahrt wurden die höchsten Werte zwischen dem 60. und 65 Breitengrad analysiert, was ähnlich wie die Meerwasserdaten auf eine erhöhte Bioaktivität in dieser Region schließen lässt.

Dieser Zusammenhang zwischen Atmosphären- und Meerwasserdaten deutet auf einen Austausch an methylierten Quecksilberverbindungen zwischen beiden Kompartimenten hin. Hierbei ist zum einen eine Emission aus dem Südatlantik möglich und zum anderen eine Deposition dieser Verbindungen aus der Atmosphäre. Auf Grund ihrer geringen atmosphärischen Lebensdauer treten Methylquecksilberverbindungen in der Atmosphäre nur in der Nähe ihrer Quelle auf und im Falle der Proben aus dem Südatlantik kommt nur der Ozean als Quelle in Frage. Eine Möglichkeit des Methylquecksilber-Abbaus ist die chemische Reaktion zwischen MeHg^+ bzw. Me_2Hg und OH-Radikalen, die eine atmosphärische Lebensdauer dieser Verbindung zwischen Stunden und einigen Tagen bedingt [133]. Im Falle einer Deposition ist eine Möglichkeit die Bildung der Methylquecksilberspezies in der Atmosphäre. Ein Beispiel für eine solche Reaktion ist die in Gleichung (6) (siehe Kapitel 2.1.3) beschriebene Bildung des MeHg^+ aus elementarem Quecksilber und Methyljodid. Allerdings sind schon in früheren Arbeiten [49, 99], wie auch in dieser Arbeit, direkte Zusammenhänge zwischen dem Auftreten von methylierten Schwermetallverbindungen und biologischen Wasserparametern hergestellt worden. Diese Zusammenhänge beweisen, dass die Methylquecksilberspezies im Ozean durch Biomethylierung gebildet werden. Daher ist eine Emission von Me_2Hg aus dem Ozean wahrscheinlich, wo dieses demethyliert und als MeHg^+ erneut deponiert werden kann. Man

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

kann daher davon ausgehen, dass der Ozean die Hauptquelle für die Methylquecksilberverbindungen in der Atmosphäre über dem Südatlantik ist.

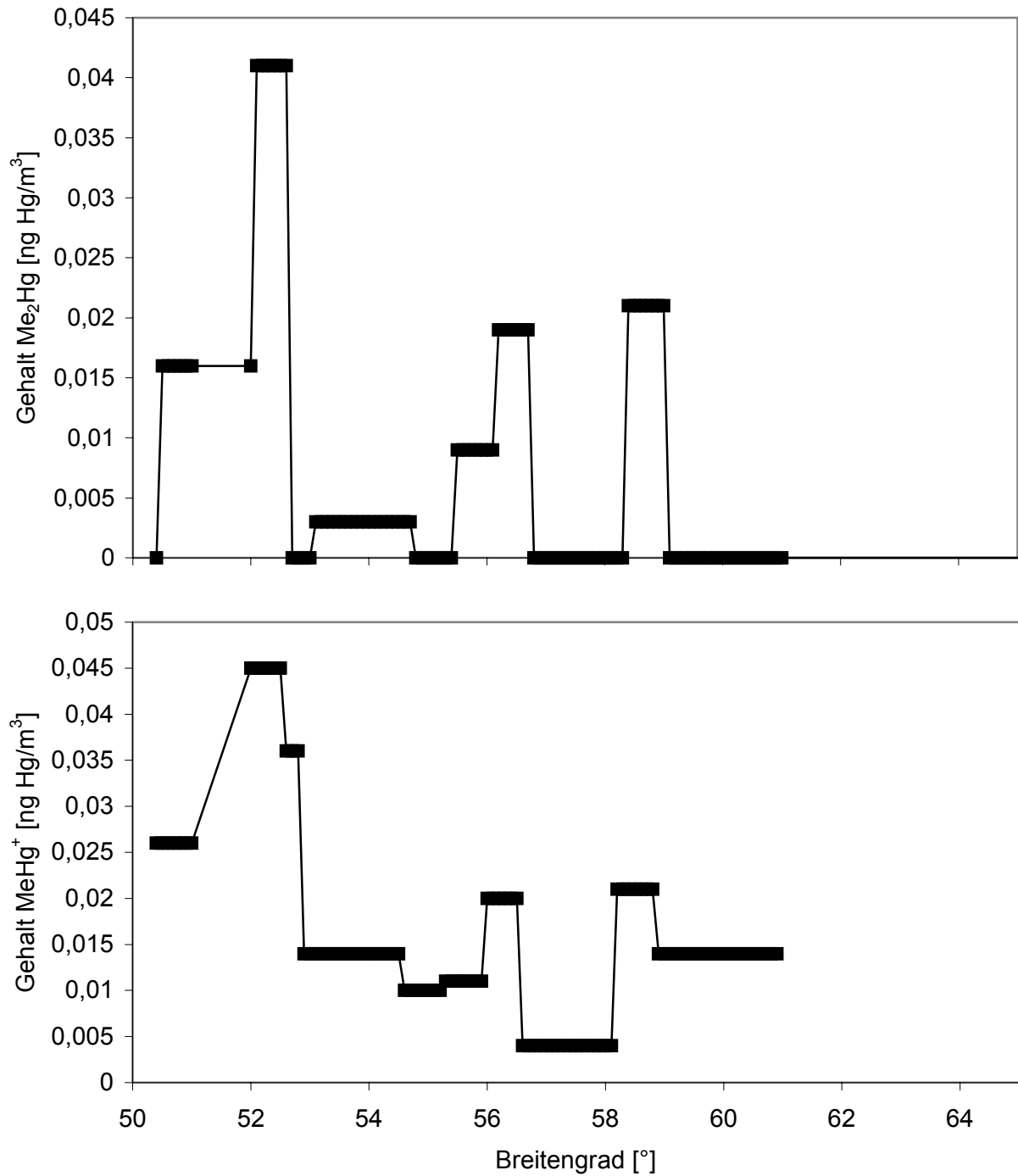


Abbildung 49: Konzentrationsprofile von MeHg⁺ und Me₂Hg in der Atmosphäre des Südatlantiks auf der Route von Kapstadt zur Neumayer-Station

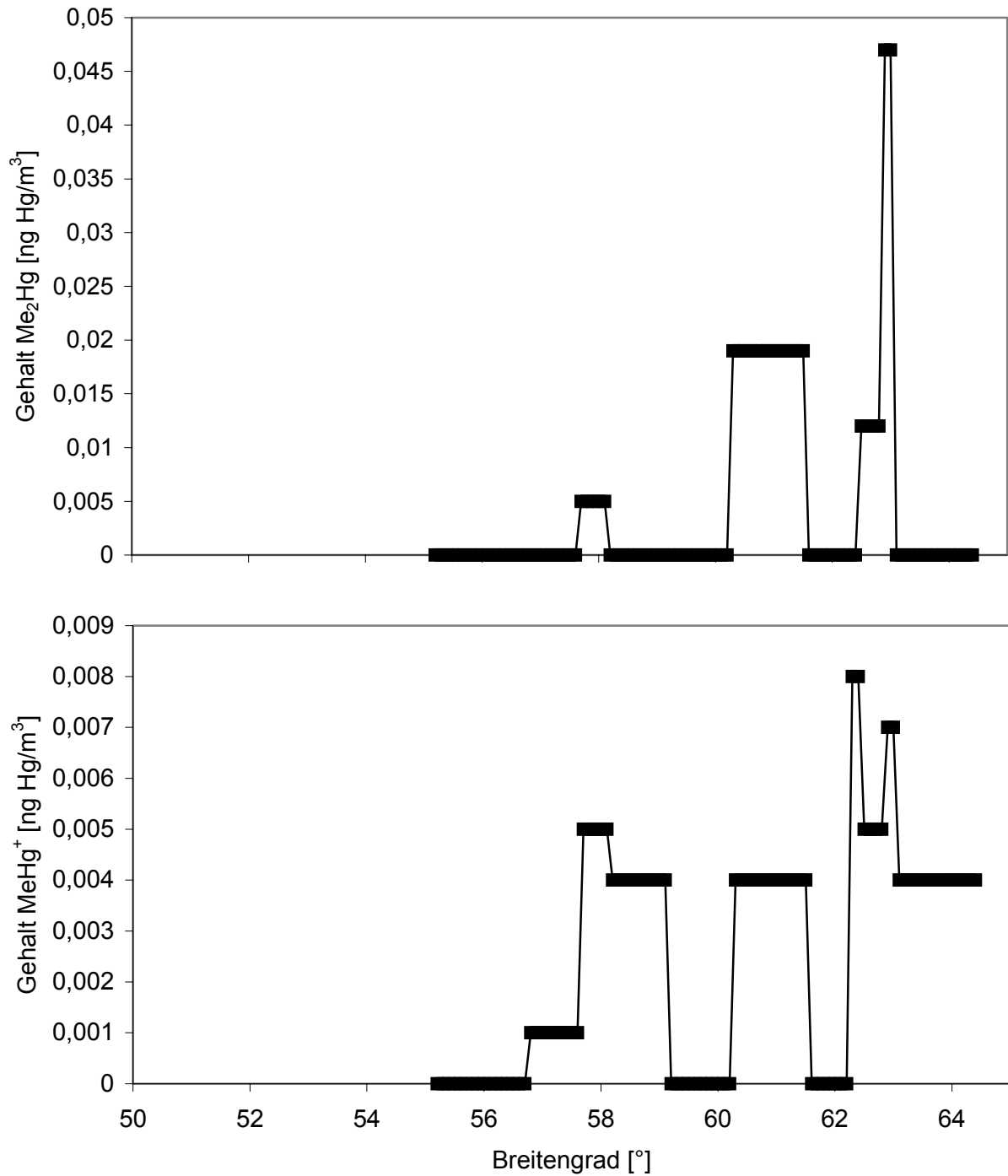


Abbildung 50: Konzentrationsprofile von MeHg⁺ und Me₂Hg in der Atmosphäre des Südatlantiks auf der Route von der Neumayer-Station nach Kapstadt

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Parallel zu den atmosphärischen Methylquecksilberbestimmungen wurden auf der Expedition von Ebinghaus et al. TGM-Daten mit einem automatisierten Goldfallen-System gesammelt. Die dabei erhaltenen Daten sind für die Hin- und Rückfahrt in Abbildung 51 dargestellt. Diese Daten ermöglichen die Berechnung des Anteils der Methylquecksilberverbindungen am Gesamtquecksilber in der Atmosphäre. Die dabei erhaltenen Daten sind in Tabelle 33 aufgeführt.

Tabelle 33: Anteil der Methylquecksilberverbindungen am TGM über dem Südatlantik

Fahrtabschnitt	MeHg ⁺ und Me ₂ Hg [ng Hg/m ³]	TGM [ng Hg/m ³]	max. Anteil MeHg ⁺ und Me ₂ Hg [%]
Hinfahrt	0 - 0,087	1,2 - 1,3	6,9
Rückfahrt	0 - 0,058	0,7 - 1,2	5,1

Der Anteil der methylierten Quecksilberverbindungen in der Atmosphäre des Südatlantiks kann bis zu 7 % betragen. Zusammen mit den korrigierten MeHg⁺-Daten, die für die Meerwasseranalysen erhalten werden, ergibt sich daraus eine gegenüber bisherigen Annahmen deutlich größere Rolle, die Methylquecksilberverbindungen am Gesamtquecksilberkreislauf im Südatlantik und wahrscheinlich auch global für den marinen Bereich haben.

Bei einem Vergleich der hier erhaltenen Daten mit den atmosphärischen Methylquecksilbergehalten in Idrija (siehe Kapitel 4.2.1) fällt auf, dass der Anteil des methylierten Quecksilbers am Gesamtquecksilber in der marinen Atmosphäre um etwa eine Größenordnung höher liegt als in der kontinentalen Atmosphäre. Daher kann man einerseits von einem wesentlich schnelleren Abbau dieser Verbindungen in der kontinentalen Atmosphäre, als auch von einer höheren Produktionsrate des Ozeans gegenüber dem Kontinent ausgegangen werden. Eine wesentliche Abbaureaktion für die Methylquecksilberverbindungen in der Atmosphäre findet zwischen MeHg⁺, Me₂Hg und OH-Radikalen statt [93]. OH-Radikale kommen in unseren Breiten in wesentlich höheren Konzentrationen als in der Antarktis vor, was eine Erklärung für einen schnelleren Abbau und damit für geringere Anteile der Methylquecksilberverbindungen am TGM ist.

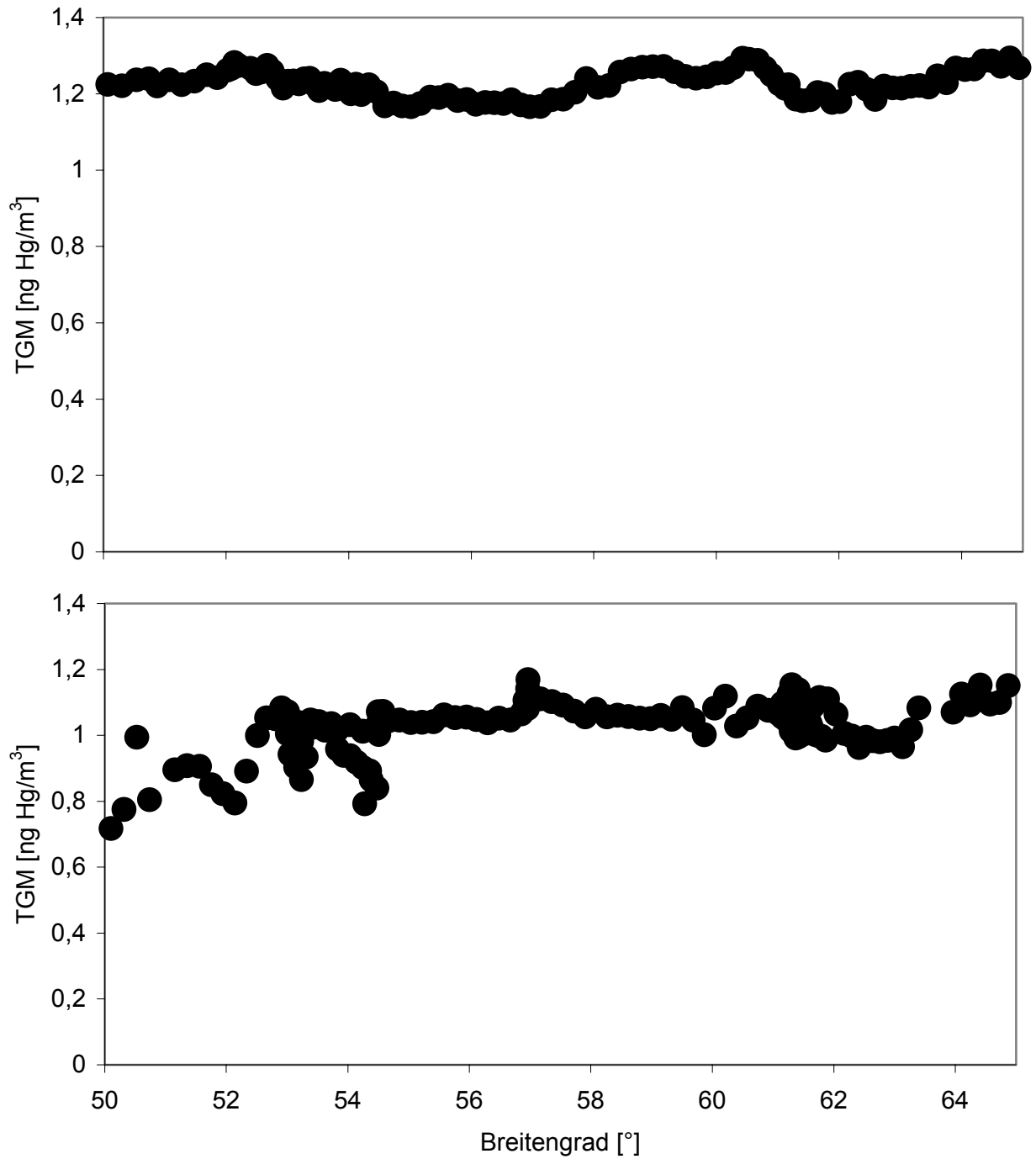


Abbildung 51: Konzentrationsprofile von TGM in der Atmosphäre des Südatlantiks auf der Route von Kapstadt zur Neumayer-Station und der Neumayer-Station nach Kapstadt (1 h Durchschnittswerte) [134]

4.2.4 Bedeutung der Methylquecksilberverbindungen für den Quecksilberkreislauf im System Ozean / Atmosphäre / Eiskappe der Antarktis

Eine der wichtigsten zu klärenden Fragen im Zusammenhang mit dem globalen biogeochemischen Stoffkreislauf des Quecksilbers dürfte die Klärung des Depositions- und Emissionsverhalten verschiedener Quecksilberspezies an der Grenzfläche Boden/Luft sein. Über das Verhalten der Methylquecksilberverbindungen bei diesen Prozessen und ihre Bedeutung am Gesamtprozess ist bisher wenig bekannt. Untersuchungen in der Antarktis ermöglichen es, unbeeinflusst von anthropogenen Einflüssen den natürlichen Kreislauf des Quecksilbers zu erforschen.

Die Untersuchung des antarktischen Schnees soll klären, inwieweit die methylierten Quecksilberverbindungen an der Deposition des Quecksilbers auf der Eiskappe der Antarktis beteiligt sind. Dazu ist der Nachweis zu führen, ob diese Verbindungen überhaupt im Schnee der Antarktis vorhanden sind und - wenn ja - wie groß ihr Anteil am Gesamtquecksilbergehalt des Schnees ist. Die während der Messkampagne analysierten Tiefenprofile der Quecksilberspezies sollen außerdem eine eventuelle jahreszeitliche Abhängigkeit der Gehalte aufzeigen. Es wurden drei 2 m tiefe Schneeschächte gegraben, die dabei erhaltenen Daten werden in Abbildung 52 miteinander verglichen. Auffällig ist, dass sich bei allen drei Schneeschächten Methylquecksilberverbindungen zwischen 0,6 und 1 m Tiefe und auch in ca. 2 m Tiefe nachweisen lassen. Die jeweilige Datierung dieser Proben kann anhand der durchschnittlichen jährlichen Schneezuträge (ca. 1 m im Jahr im Bereich der Beprobung) nicht exakt durchgeführt werden. Es kann aber angenommen werden, dass es sich bei den Schichten, in denen Methylquecksilber nachgewiesen werden konnte, um Schnee handelt, der aus dem jeweiligen antarktischen Sommer bzw. Frühling der Jahre 1999 und 1998 stammt.

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

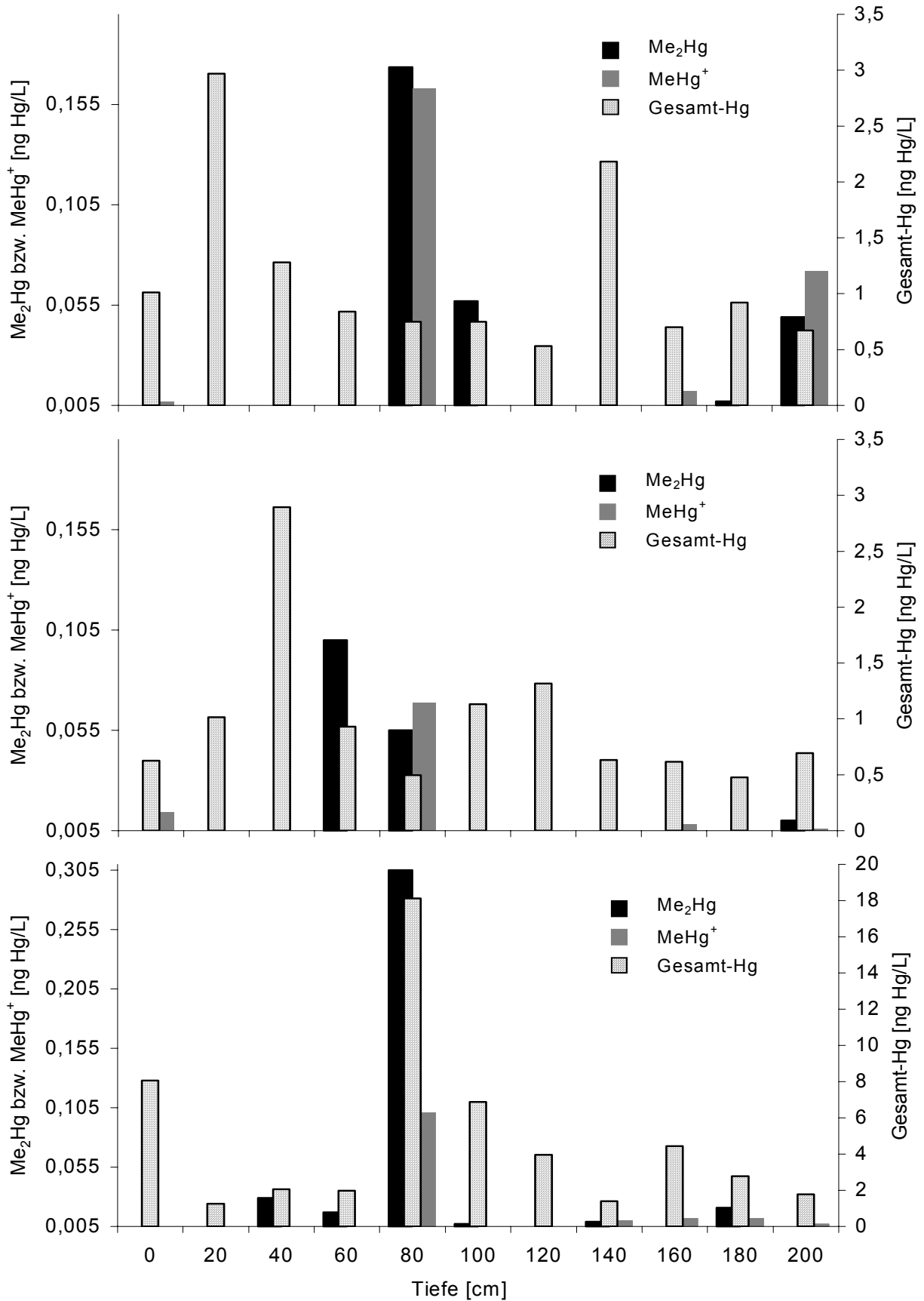


Abbildung 52: Vergleich dreier Tiefenprofile im antarktischen Schnee bezüglich ihrer Gehalte an Me₂Hg, MeHg⁺ und Gesamt-Hg

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Eine genauere Möglichkeit zur Datierung von Schneeproben ist die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Methode, die eine Zuordnung nach der Temperatur und somit zur Jahreszeit erlaubt [135]. Bei niedrigeren Temperaturen im Winter reichert sich H_2^{18}O im antarktischen Schnee an, da es schwerer als H_2^{16}O ist und somit einen niedrigeren Dampfdruck besitzt. Die Emission des ^{18}O aus dem Meer nimmt ab und der daraus gebildete Schnee fällt auf die Eiskappe. Bei höheren Temperaturen im Sommer steigt der Anteil an ^{18}O wieder und man kann anhand des $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses eine Zuordnung zur jeweiligen Jahreszeit vornehmen. Bei der Probennahme von Schneeschicht 3 wurden auch parallel Proben zur Bestimmung des $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses genommen [136]. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse werden in der Regel als $\delta(^{18}\text{O})$ -Wert angegeben, der nach Gleichung (24) berechnet wird.

$$\delta(^{18}\text{O})(\text{‰}) = \frac{\frac{(^{18}\text{O}_{\text{Probe}})}{(^{16}\text{O}_{\text{Probe}})} - \frac{(^{18}\text{O}_{\text{Standard}})}{(^{16}\text{O}_{\text{Standard}})}}{\frac{(^{18}\text{O}_{\text{Standard}})}{(^{16}\text{O}_{\text{Standard}})}}} \times 1000 \quad (24)$$

Der Vergleich der Daten ist in Abbildung 53 zu sehen. $\delta(^{18}\text{O})$ zeigt einen sehr charakteristischen periodischen Verlauf, der eine eindeutige Zuordnung der antarktischen Sommerzeiten zu den einzelnen Schneeschichten ermöglicht. Man kann das deutlichste Auftreten der Methylquecksilberverbindungen für den Sommer 1999 erkennen, was sehr gut erklärbar ist, da die biologische Aktivität im Sommer sehr hoch ist. Zu den anderen Schneeschichten liegen keine $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse vor.

Aus der in Abbildung 53 auch gezeigten Leitfähigkeit ergibt sich eine weitere Möglichkeit der Datierung der verschiedenen Schneeschichten. Dabei findet man in der Regel in den Sommermonaten eine höhere Leitfähigkeit der geschmolzenen Schneeproben, was auf einen hohen Eintrag von Seesalzpartikeln zurückzuführen ist. Besonders deutlich ist eine Leitfähigkeitserhöhung für den Sommer 98 zu erkennen. Die bei Tiefenprofil 4 erhaltenen Quecksilberdaten werden deshalb in Abbildung 54 mit Leitfähigkeitsmessungen verglichen.

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

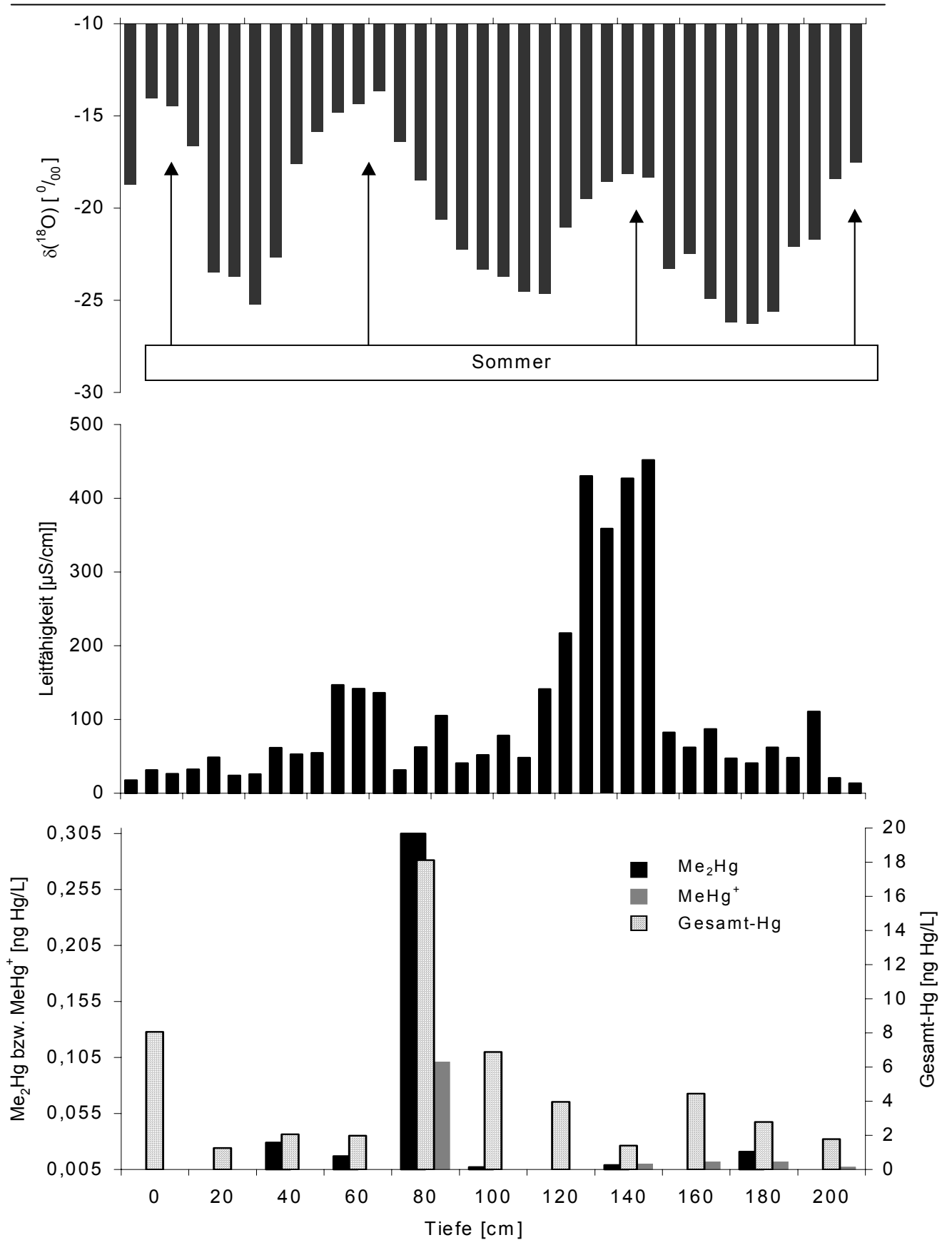


Abbildung 53: Zuordnung der Jahreszeiten für das Tiefenprofil 3 mit Hilfe von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnismessungen und Vergleich mit den Gehalten der Hg-Spezies sowie der Leitfähigkeit [136]

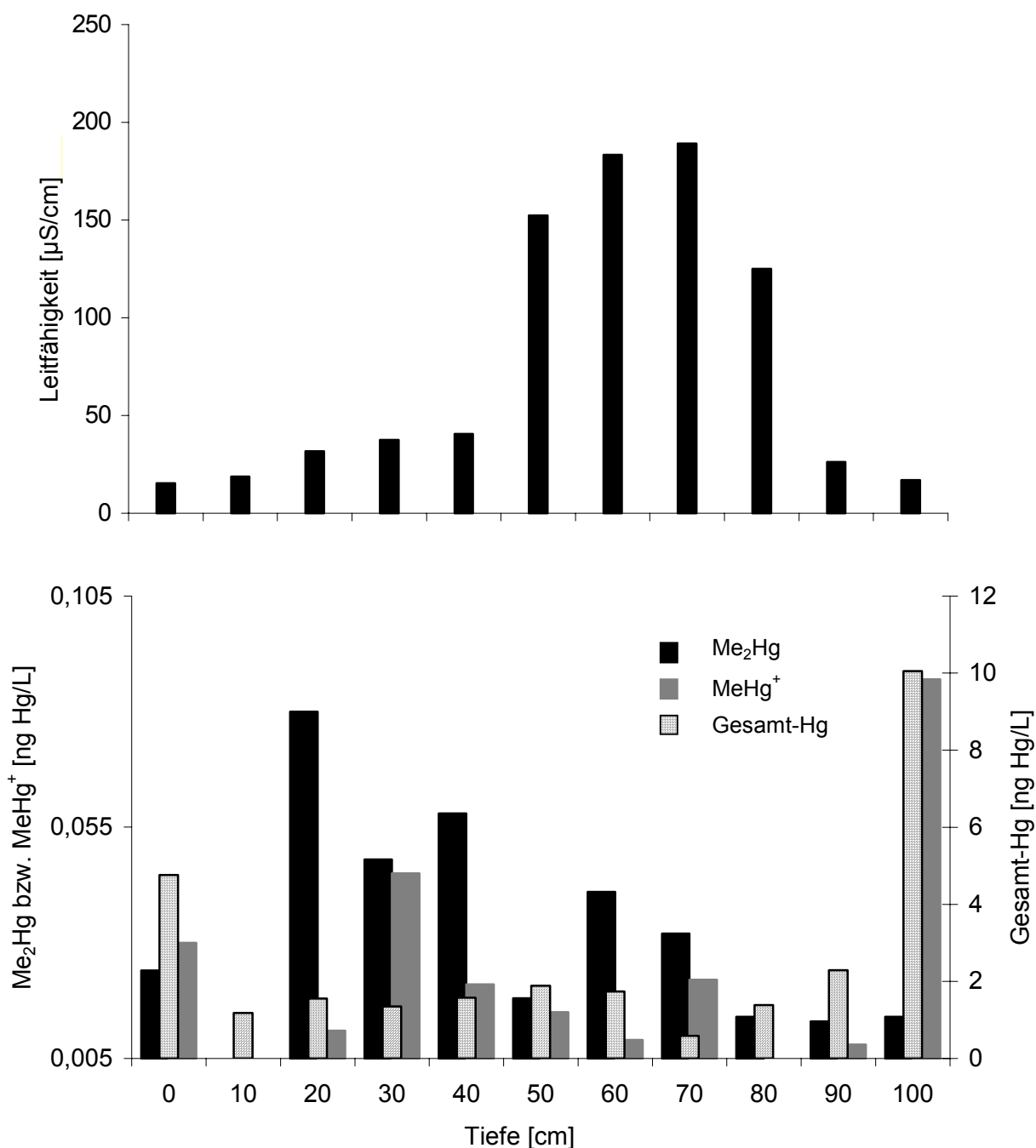


Abbildung 54: Korrelation der Leitfähigkeitsmessung mit den Quecksilbergehalten bei Tiefenprofil 4

In Abbildung 54 ist ein ausgeprägtes Maximum der Leitfähigkeit zu erkennen. In den Schneesichten vor und während des Maximums der Leitfähigkeit werden die höchsten Gehalte von Methylquecksilberverbindungen bestimmt. Daher kann hier gefolgert werden, dass es sich um Schnee aus den Frühlings- und Sommermonaten handelt, ein Schluss der anhand des mittleren Schneezutrags allein nicht gemacht werden kann.

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Wie die vorangegangenen Analysen zeigen, war es möglich, Methylquecksilberverbindungen in den meisten Schneeproben der Antarktis nachzuweisen. Die Daten aus den Tiefenprofilen geben Hinweise darauf, dass diese Verbindungen hauptsächlich während der biologisch aktiven Zeit des antarktischen Frühlings und Sommers auftreten. In einer Arbeit, die kürzlich auf der „Mercury as a Global Pollutant“ - Konferenz in Minamata 2001 vorgestellt wurde, wurde erstmals Monomethylquecksilber im arktischen Schnee nachgewiesen [137]. Die dabei gefundenen Ergebnisse zeigten einen deutlichen Anstieg der MeHg^+ -Konzentrationen im arktischen Schnee während des arktischen Frühlings und Sommers. Die Monomethylquecksilbergehalte im arktischen Oberflächenschnee sind mit den in dieser Arbeit gewonnenen Daten in der Antarktis vergleichbar.

Die wahrscheinlichste Quelle für Methylquecksilber ist demnach das Polarmeer, dessen MeHg^+ - und Me_2Hg -Gehalte in dieser und in vorangegangenen Arbeiten [49,99] nachgewiesen werden konnten. Das im Polarmeer entstandene Me_2Hg wird vom Ozean emittiert und kann dann über die Atmosphäre auf die Eiskappe der Antarktis transportiert werden. In der Atmosphäre kann entweder eine Demethylierung des Me_2Hg zu MeHg^+ mit anschließender Deposition oder eine direkte Deposition des Me_2Hg erfolgen. Beide Prozesse müssen eine Rolle spielen, da sowohl Me_2Hg als auch MeHg^+ im antarktischen Schnee nachgewiesen werden konnten. In verschiedenen Modellexperimenten konnte zudem gezeigt werden, dass marine Bakterien aus dem Polarmeer in der Lage sind, anorganisches Quecksilber zu MeHg^+ und Me_2Hg zu methylieren [50]. Es konnte aber auch schon nachgewiesen werden, dass eine Methylierung des elementaren Quecksilbers in der Atmosphäre zu MeHg^+ mit Methyljodid möglich ist [56]. In früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass Methyljodid im Frühjahr der Antarktis im Südpolarmeer in großen Mengen entsteht und in dieser Zeit auch in der antarktischen Atmosphäre in relativ hohen Konzentrationen nachgewiesen werden kann [138, 17].

Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Methylquecksilberverbindungen im Schnee aus Hg^{2+} gebildet werden. Zu diesem Zweck wurde nach einem Neuschneeereignis die Alterung des Neuschnees bzgl. der Quecksilberspeziesgehalte über einen Zeitraum von fünf Tagen verfolgt, indem an den verschiedenen Tagen nebeneinander liegende Stellen beprobt wurden. Dadurch waren die Gehalte der Hg-Spezies zwar anfangs nicht identisch, aber mindestens vergleichbar. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 55 dargestellt.

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Die Daten in Abbildung 55 zeigen keinen eindeutigen Verlauf bzgl. des Alters der Proben. Es wird zwar in fast allen Proben Methylquecksilber detektiert, die Gehalte steigen aber nicht kontinuierlich an, wie bei einer Bildung von methyliertem Hg im Schnee erwartet werden müsste. Wenn man von annähernd gleichen Anfangskonzentrationen der einzelnen Proben ausgeht, lassen die stark schwankenden Ergebnisse bei den verschiedenen Proben auf Austauschprozesse zwischen Atmosphäre und Schneeoberfläche schließen. Es muss auch ohne Schneefallereignisse immer wieder zu Depositionen, Zersetzungen und Emissionen der verschiedenen Quecksilberspezies kommen. Außerdem wird schon in der frischen Neuschneeprobe Methylquecksilber nachgewiesen, was voraussetzt, dass die Methylquecksilberverbindungen bereits in der Atmosphäre vorliegen und mit dem Neuschneeereignis deponiert werden. Die Ergebnisse in Abbildung 55 geben deshalb keinen Hinweis darauf, dass Methylquecksilber erst im Schnee entsteht.

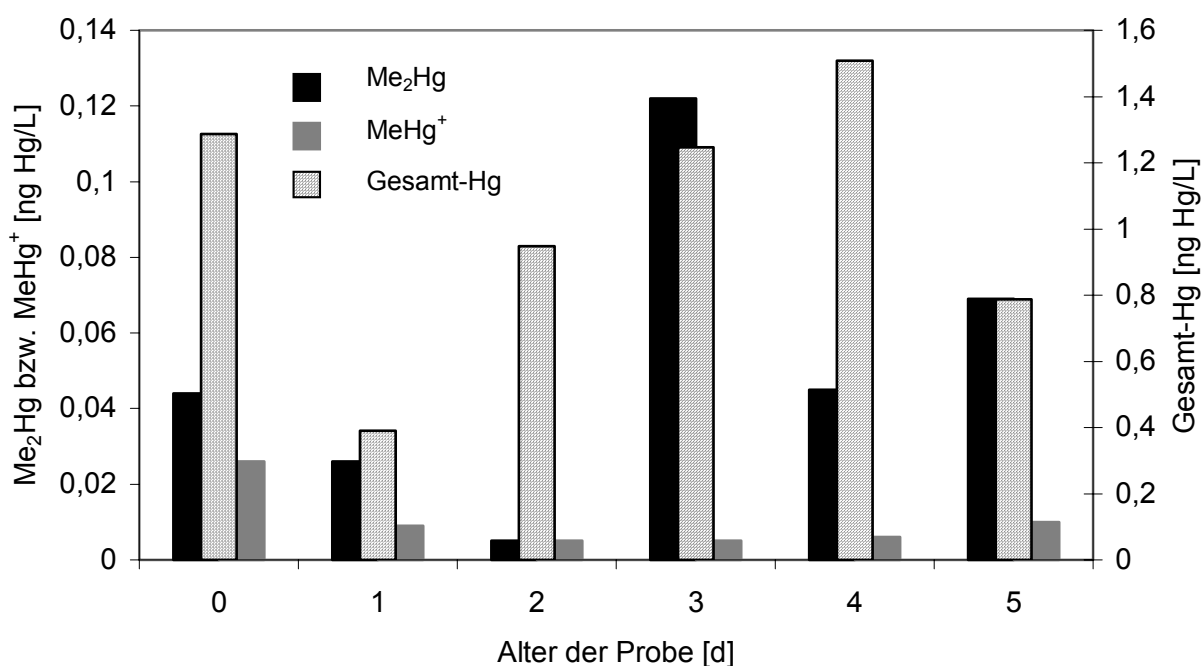


Abbildung 55: Speziation von Hg in Oberflächenschneeprobe zur Bestimmung der Quecksilberspeziesgehalte in Abhängigkeit von der Alterung des Schnees

Um zu klären, inwieweit der am Ende des antarktischen Sommers einsetzende Tag/Nacht-Zyklus einen Einfluss auf die Depositionen und Emissionen des Quecksilbers hat, wurde ein Tagesprofil der Quecksilberspezies im Oberflächenschnee aufgenommen. Die dabei

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

erhaltenen Daten sind zusammen mit den TGM-Werten [134] und UV-Daten [139] in Abbildung 56 dargestellt.

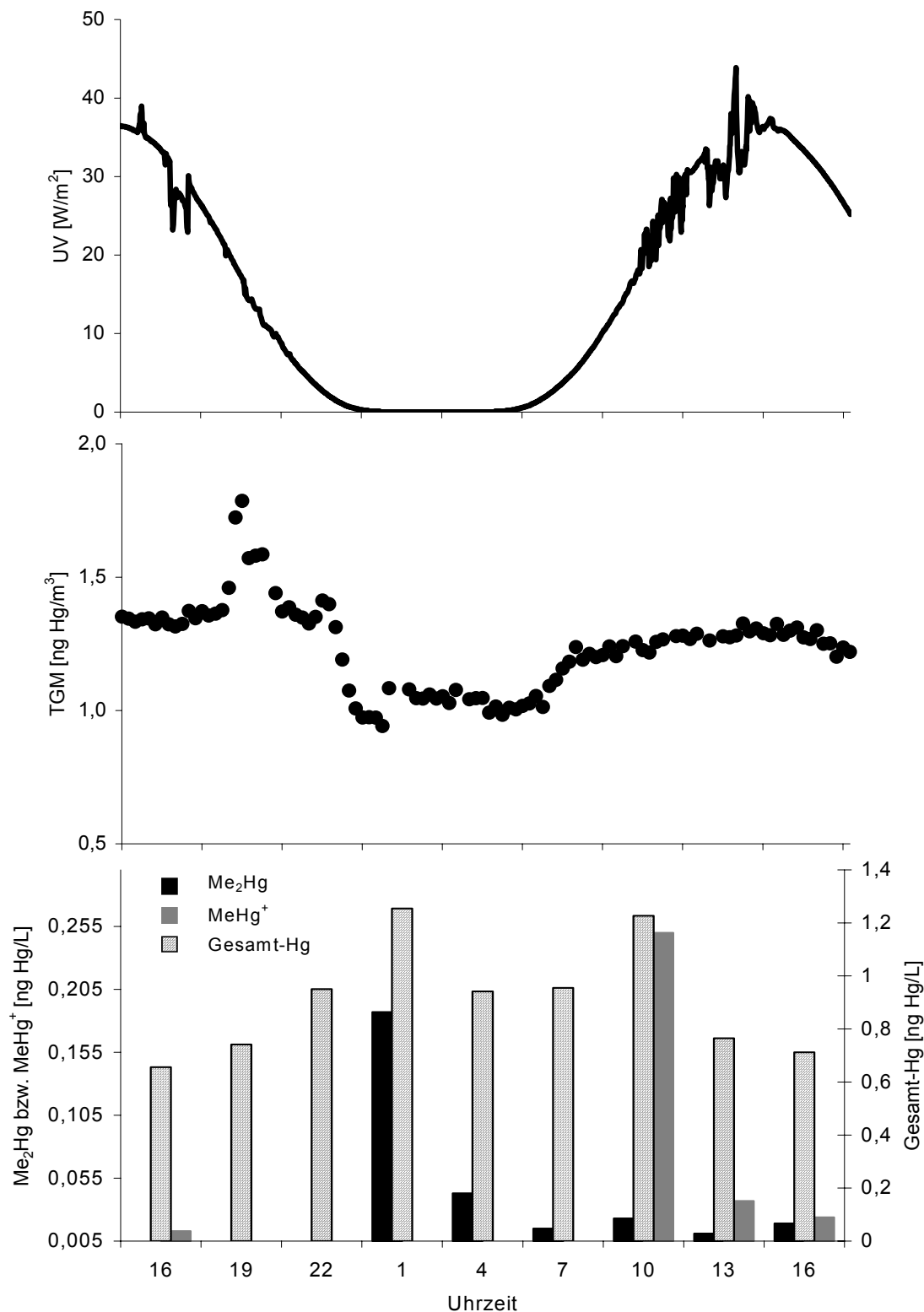


Abbildung 56: Speziation von Hg in Oberflächenschneeprobe während eines Tag/Nacht-Zyklus zur Überprüfung der Abhängigkeit von der UV-Strahlung und der TGM-Konzentration

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Die in Abbildung 56 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen eine starke Abhängigkeit des Gehaltes aller Quecksilberspezies im Oberflächenschnee von der UV-Strahlung. Dabei stellt man sowohl für Gesamtquecksilber als auch für Methylquecksilber höhere Gehalte bei niedrigeren UV-Werten fest. Interessant ist, dass Monomethylquecksilber nicht in derselben Probe seine höchsten Konzentrationen aufweist wie Dimethylquecksilber. Dies deutet auf eine Bildung des Monomethylquecksilbers im Schnee oder der Atmosphäre hin. Während der Nachtzeit muss es in der Atmosphäre eine relativ hohe Konzentration an Me_2Hg geben, da andernfalls nicht so große Mengen um 1 h deponiert werden könnten. Mit dem Anstieg der UV-Strahlung am Morgen wird nicht während der Nacht deponierte Me_2Hg in der Atmosphäre zu MeHg^+ zersetzt und auf dem Oberflächenschnee deponiert (ca. 10 h). Geht man von einem Abbau des Dimethylquecksilbers im Schnee oder der Atmosphäre als Quelle für das nachgewiesene Monomethylquecksilber aus, kann die UV-Strahlung nicht allein für diese Demethylierung verantwortlich gemacht werden. Gasförmiges Me_2Hg photodissoziiert bei einer Absorption von 250 nm [140]. Eine Strahlung dieser Wellenlänge ist aber in der Atmosphäre der Antarktis ohne Bedeutung. Denkbar wäre eine katalytische Wirkung von Partikeln an denen Me_2Hg adsorbiert vorliegt, die es der UV-Strahlung ermöglicht die Bindung zu spalten. In einer früheren Arbeit wurden relativ hohe Gehalte an partikulärem Dimethylquecksilber über dem Südatlantik detektiert [99]. Die Ergebnisse zeigen aber deutlich, dass Dimethylquecksilber aus der Atmosphäre deponiert und bei erneutem Ansteigen der UV-Strahlung wieder verschwindet. Das Maximum des Dimethylquecksilber ist nur durch eine Deposition aus der Atmosphäre zu erklären, da eine Methylierung des anorganischen Quecksilbers im Schnee, die nur in der Nacht auftritt, nicht wahrscheinlich ist. Die anschließende Abnahme des Me_2Hg im Oberflächenschnee bei erneutem Anstieg der UV-Strahlung beruht entweder auf einer Reemission des Dimethylquecksilbers oder einer Zersetzung des Dimethylquecksilbers zu Monomethylquecksilber. Gesamtquecksilber reichert sich in der Nacht ebenfalls im Schnee an, um dann bei Tag wieder zu reemittieren.

Vergleicht man die erhaltenen Quecksilbergehalte im Oberflächenschnee mit den TGM-Werten, kann man erkennen, dass sich die Quecksilbergehalte in der Luft genau entgegengesetzt zu denjenigen im Oberflächenschnee verhalten. In der Nacht kommt es zu einer Abnahme des TGM. Zusammen mit den Quecksilberdaten des Schnees kann gefolgert werden, dass das Quecksilber aus der Atmosphäre deponiert wird. Tagsüber steigt der TGM-Wert wieder an, so dass von einer Emission des Quecksilbers aus dem Schnee ausgegangen werden kann. Fraglich bleibt, in welcher chemischen Form anorganisches Quecksilber deponiert wird. Findet eine atmosphärische Oxidation des elementaren Quecksilbers während der Nacht statt, so dass aerosolgebundenes Hg^{2+} trocken deponiert

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

werden kann, oder reichert sich elementares Quecksilber durch die Temperaturniedrigung in der Nacht bedingt im Schnee an und wird bei ansteigender Temperatur erneut emittiert?

Es konnte in keiner der Oberflächenschneeproben des Tagesprofils ein signifikanter Menge Hg^0 nachgewiesen werden, wodurch die relativ starke Tag/Nacht-Abhängigkeit der Gesamt-Hg-Gehalte durch Deposition des elementaren Quecksilbers erklärt werden könnte. Es ist daher davon auszugehen, dass eine Oxidation in der Atmosphäre stattfindet. Als mögliche Oxidationsmittel kommen O_3 , $\text{NO}_3\bullet$ oder H_2O_2 in Frage [141]. Die dazugehörigen Reaktionsgleichungen für die Gasphase sind in den Gleichungen (25)-(27) aufgeführt.



Der Verlauf des Gesamt-Hg in Abbildung 56 erfordert aber auch eine Emission des Quecksilbers bei erhöhter UV-Strahlung. Hierzu ist eine Reduktion des Hg^{2+} zu Hg^0 notwendig. In der Literatur [142] gibt es Untersuchungen zur Photoreduktion des Hg^{2+} durch UV-Strahlung ($> 290 \text{ nm}$) in wässrigen Lösungen (siehe Gleichung (28)) [143]. Eine solche Reaktion kann in angeschmolzenem Oberflächenschnee nicht ausgeschlossen werden.



Vergleicht man die Tiefenprofile (siehe Abbildung 52) der Methylquecksilberverbindungen mit denen des Gesamtquecksilbers, so lässt sich für Gesamtquecksilber kein ähnlich eindeutiges Muster erkennen. Daher lässt sich für Gesamtquecksilber keine jahreszeitliche Abhängigkeit aus den in Abbildung 52 dargestellten Ergebnissen ableiten. Gesamtquecksilber wird im Schnee der Antarktis zum größten Teil als Hg^{2+} deponiert, wie das Chromatogramm einer repräsentativen Probe aus einem Schneeschart der Antarktis zeigt (siehe Abbildung 57). In dieser Probe entfallen ca. 7 % des Gesamtquecksilbers im Oberflächenschnee auf die Methylquecksilberspezies und ca. 93 % auf Hg^{2+} . In wenigen Proben tritt auch Hg^0 in geringen Mengen auf, die aber wegen des relativ hohen Untergrundes und der reduktiven Nachbildung aus Hg^{2+} nicht quantifizierbar sind. Bei dem Hg^0 -Peak in Abbildung 57 handelt es sich um ein Untergrundsignal.

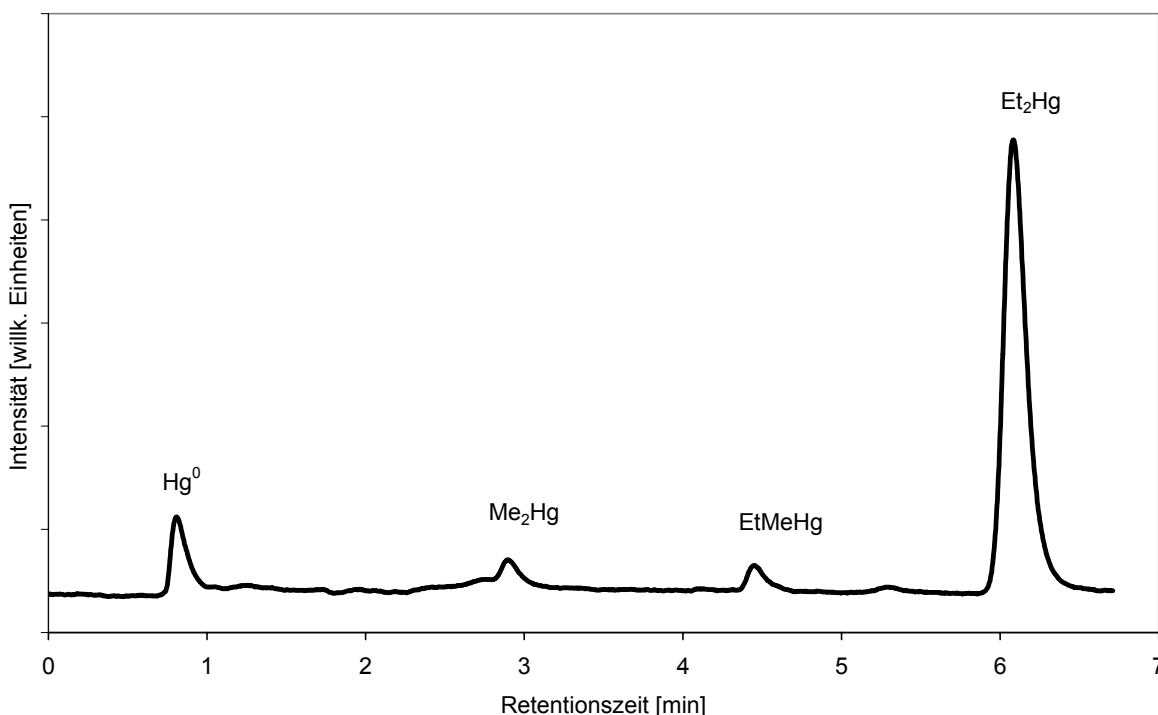


Abbildung 57: Repräsentatives Chromatogramm einer Schneeprobe aus der Antarktis

Für die Deposition des anorganischen Quecksilbers auf der Eiskappe der Antarktis kommen mehrere Mechanismen in Frage. Zum einen kann das Quecksilber in seiner ionischen Form mit Seaspray-Partikeln transportiert werden. Zur Überprüfung inwieweit ein Partikeltransport aus dem Meer für die Anreicherung der Quecksilberspezies auf der Eiskappe der Antarktis verantwortlich ist, wurde während der Expedition ein Profil aufgenommen, bei dem mehrere Oberflächenschneeprouben in verschiedenen Abständen von der Meereiskante analysiert wurden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 58 graphisch dargestellt. Wenn ein Transport mit Seaspray-Partikeln für die Anreicherung der Quecksilberspezies verantwortlich ist, würde sich die im Schnee deponierte Menge des Quecksilbers proportional der Leitfähigkeiten verhalten. Da dies weder bei Tiefenprofil 3 (siehe Abbildung 53) noch bei Tiefenprofil 4 (siehe Abbildung 54) der Fall ist, müssen noch andere Transportmechanismen, wie die weiter oben angesprochene Oxidation des elementaren Quecksilbers der Atmosphäre eine Rolle spielen.

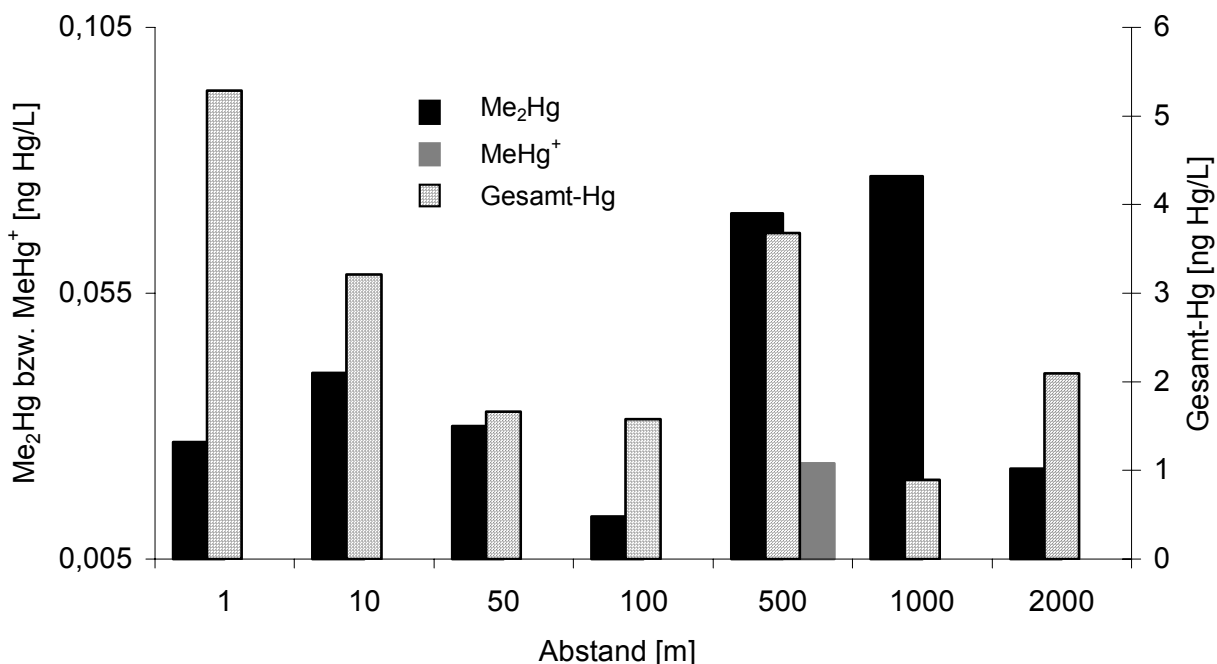


Abbildung 58: Speziation von Hg in Oberflächenschneeproben, die in unterschiedlichem Abstand zur Meereiskante genommen wurden

In Abbildung 58 lässt sich weder für die methylierten Quecksilberspezies noch für die Gesamt-Hg-Gehalte eine Korrelation mit dem Abstand zur Meereiskante feststellen. Die Deposition von Partikeln aus dem Meer kann daher nicht wesentlich für die Anreicherung von Quecksilber im antarktischen Schnee verantwortlich sein, da bekannt ist, dass eine starke Abnahme der Partikeldeposition mit der Entfernung zur Eiskante stattfindet. Deshalb ist es wahrscheinlicher, dass es sich um einen atmosphärischen Eintrag, wie er auch schon in einer früheren Arbeit für Blei angenommen wurde [129], handelt. Diese Annahme wird auch durch eine Oberflächenschneeprobe gestützt, die auf einer Expedition in Innere der Antarktis in etwa 50 km Abstand von der Meereiskante genommen wurde. Diese Probe enthielt zu den Oberflächenschneeproben, die in der Nähe der Meereiskante genommen wurden, vergleichbare Quecksilberspezieskonzentrationen.

Sowohl in der Arktis als auch in der Antarktis sind während des jeweiligen polaren Frühlings in den letzten Jahren kontinuierliche TGM-Messungen durchgeführt worden. Dabei konnte festgestellt werden, dass während dieser Periode häufig sprunghafte Abnahmen der atmosphärischen Gesamtquecksilberkonzentration auftreten [65, 144]. In der Arktis konnte gezeigt werden, dass während dieser Zeit der Quecksilbergehalt des Schnees stark ansteigt. Man geht davon aus, dass Hg^0 durch $\text{BrO}\bullet$ zu Hg^{2+} oxidiert, anschließend an Partikeln

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

adsorbiert und deponiert wird. BrO-Radikale entsteht bei autokatalytischen Prozessen auf angesäuerten Seesalzpartikeln oder durch photolytische Spaltung von flüchtigen, bromierten Kohlenwasserstoffen. Es konnte eine starke und plötzliche Zunahme dieser Radikale in der Troposphäre während des antarktischen Frühlings mit Hilfe von Fernerkundungsmessungen bestimmt werden. BrO-Radikale sind eine bedeutende Senke für atmosphärisches Quecksilber und stellen eine weitere Variable für die jahreszeitliche Verteilung von Gesamtquecksilber im Oberflächenschnee dar.

Die Bestimmung verschiedener Quecksilberspezies im antarktischen Schnee zeigen, dass die Methylquecksilberverbindungen bei diesen Proben einen großen Anteil an den Gesamtquecksilbergehalten ausmachen. Der maximale Anteil des MeHg^+ und Me_2Hg (0,005 - 0,406 ng Hg/ L) am Gesamt-Hg (0,39 - 18,13 ng Hg/L) beträgt 44,8 %. Dieser hohe Anteil ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf einen konservierenden Effekt des Schnees für die Methylquecksilberverbindungen unter antarktischen Bedingungen zurückzuführen.

Im Falle der Tiefenprofile zeigen die Ergebnisse, dass als Quelle für Methylquecksilberverbindungen das Polarmeer oder die Atmosphäre in den biologisch aktiven Sommermonaten in Frage kommt. Ist dies der Fall, muss es möglich sein, auch in der Atmosphäre der Antarktis die methylierten Quecksilberverbindungen nachzuweisen. Aus diesem Grund wurden während des Aufenthaltes an der Neumayer-Station Luftproben gesammelt und ihre Methylquecksilbergehalte untersucht. Die dabei gesammelten Ergebnisse sind in Abbildung 59 zusammen mit den in diesem Zeitraum gemessenen TGM-Daten graphisch dargestellt.

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

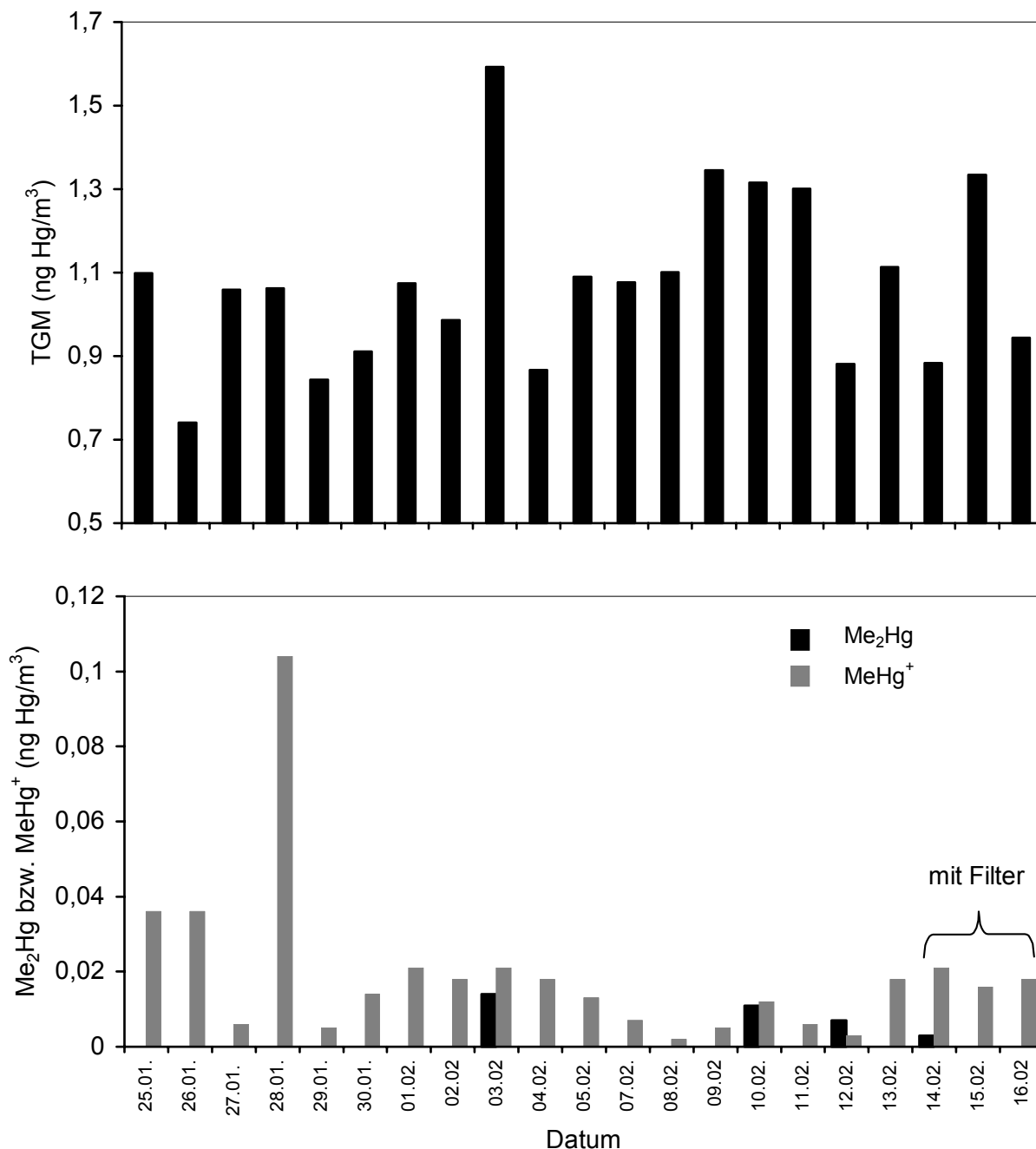


Abbildung 59: Speziation der methylierten Hg-Verbindungen in atmosphärischen Luftproben der Antarktis im Vergleich zu parallel gemessenen TGM-Werten

Abbildung 59 zeigt, dass in allen an der Neumayer-Station genommenen Luftproben Methylquecksilberverbindungen bestimmt werden konnten. Damit ist es gelungen, die Beteiligung der methylierten Quecksilberverbindungen am Transport des Quecksilbers aus dem Polarmeer, über die Atmosphäre auf die Eiskappe der Antarktis in allen Kompartimenten zu beweisen. Auffällig bei diesen Ergebnissen ist, dass in nahezu allen Proben Monomethylquecksilber nachgewiesen wurde, während der Nachweis des

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Dimethylquecksilbers nur in einigen Proben gelang. Da trotz seiner wesentlich geringeren Flüchtigkeit Monomethylquecksilber gegenüber Dimethylquecksilber häufiger detektiert wird, ist auf einen verstärkten Transport dieser Spezies in der beprobten Höhe von ca. 3 m über der Oberfläche oder auf eine Demethylierung des aus dem Meer primär emittierten Me_2Hg zu schließen. MeHg^+ bzw. MeHgX (X=Halogen, Schwefel etc.) sollte aufgrund seines ionischen Charakters in der Atmosphäre nicht gasförmig sondern an Partikeln gebunden auftreten. Daher wurde bei den letzten drei Probenahmen ein Filter (0,45 μm Porengröße) vor das Besaugungsröhrchen geschaltet. So können zumindest Seesalzpartikel aus der angesaugten Luft gefiltert werden. Die Ergebnisse dieser drei Besaugungen ergaben für Monomethylquecksilber im Mittel keine deutlich niedrigeren Werte als diejenigen, die ohne Filter vorgenommen wurden. MeHg^+ muss deshalb an kleineren Aerosolpartikeln gebunden sein, die nicht vom Filter ausgesondert wurden.

Die seltenen Nachweise des flüchtigeren Me_2Hg deuten auf einen schnellen Abbau dieser Verbindung in der Atmosphäre hin. Die Kinetik und Mechanismen der infrage kommenden Oxidationsreaktionen des Dimethylquecksilbers mit $\bullet\text{OH}$, O_3 und $\text{NO}_3\bullet$ ist in verschiedenen Arbeiten untersucht worden [145-147]. Berücksichtigt man die dabei erhaltenen kinetischen Daten zusammen mit typischen Konzentrationen dieser Verbindungen in der Atmosphäre ergibt sich daraus eine atmosphärische Lebensdauer des Dimethylquecksilbers von nur wenigen Stunden. Diese Aussage wird durch den Vergleich der über dem Südatlantik und über der Antarktis gefundenen methylierten Quecksilberspezies gestützt. Über dem Ozean ist es in weitaus mehr Proben gelungen, Me_2Hg zu bestimmen, da hier die Proben direkt über der Primärquelle des Ozeans gesammelt wurden.

Vergleicht man die Daten der methylierten Verbindungen mit TGM, so fällt auf, dass Monomethylquecksilber und TGM nicht miteinander korrelieren. Für eine Korrelationsaussage mit Dimethylquecksilber stehen keine ausreichenden Datenmengen zur Verfügung. Der maximale Anteil der atmosphärischen methylierten Quecksilberverbindungen (0,003 - 0,104 pg Hg/m^3) am TGM (0,741 - 1,593 ng Hg/m^3) beträgt 9,8 %. Bei einem Vergleich der hier erhaltenen Daten mit den atmosphärischen Methylquecksilbergehalten in Idrija (siehe Kapitel 4.2.1) fällt auf, dass der Anteil des methylierten Quecksilbers am Gesamtquecksilber in der Atmosphäre der Antarktis um etwa eine Größenordnung höher liegt als in der Atmosphäre in Idrija. Daher kann man - wie schon in Kapitel 4.2.3 - einerseits von einem wesentlich schnelleren Abbau dieser Verbindungen in der kontinentalen Atmosphäre in unseren Breiten als auch von einer höheren Produktionsrate des Ozeans gegenüber dem Kontinent ausgegangen werden. Eine wesentliche Abbaureaktion für die

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Methylquecksilberverbindungen in der Atmosphäre findet zwischen MeHg^+ , Me_2Hg und OH-Radikalen statt [93]. OH-Radikale kommen in unseren Breiten in wesentlich höheren Konzentrationen als in der Antarktis vor, was eine Erklärung für einen schnelleren Abbau und damit für geringere Anteile der Methylquecksilberverbindungen am TGM ist.

5 **Ausblick**

Da es im Rahmen dieser Arbeit erstmals gelungen ist, methyliertes Quecksilber auf der Antarktis nachzuweisen, müssten auf der Basis dieser Kenntnis, weitere Untersuchungen bezüglich der Quecksilberspeziation in dieser Region durchgeführt werden. In der Antarktis bietet sich eine hervorragende Gelegenheit, den natürlichen Kreislauf dieses Schwermetalls ohne den Einfluss lokaler anthropogener Quellen zu klären. Hierzu wären weitere Expeditionen notwendig, um das bereits gesammelte Datenmaterial zu ergänzen.

Die in der Antarktis gewonnenen Erkenntnisse über die Depositions- und Emissionsabläufe im System Schnee/Atmosphäre könnten mit Hilfe einer Übertragung der in der Wiesbadener Rheinaue entwickelten Flusskammerexperimente auf die Antarktis entscheidend erweitert werden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass es dann erstmals möglich sein wird, Flüsse von Methylquecksilberverbindungen in einem solchen System zu bestimmen.

Das für frühere Expeditionen verwendete Verfahren zur Bestimmung von Methylquecksilberverbindungen in Umweltproben konnte in dieser Arbeit besonders bezüglich der Analyse von Meerwasserproben weiterentwickelt werden, so dass es jetzt möglich ist, richtige Monomethylquecksilbergehalte zu bestimmen. Deshalb wäre eine weitere Schiffsexpedition sinnvoll, bei der Monomethylquecksilbergehalte im Meerwasser mit dem optimierten Verfahren bestimmt werden. Die dabei erhaltenen Daten könnten dann mit den bei früheren Expeditionen gesammelten Meerwasserdaten verglichen und anschließend korrigiert werden.

6 Literaturverzeichnis

- [1] S.A. Kratz, H. Salem, *The biological and environmental chemistry of chromium*, VCH, New York (1994)
- [2] M. Bernhard, F.E. Brinckman, P.J. Sadler, *The importance of chemical speciation in environmental processes*, Springer Verlag, Berlin (1986)
- [3] R.D. Wilken, *Mercury analysis: a special example of species analysis*, Fresenius Z. Anal. Chem. 342 (1992) 795-801
- [4] M.R. Greenwood, *Quecksilber*, in: E. Merian (Hrsg.), *Metalle in der Umwelt*, VCH, Weinheim (1984) 511-539
- [5] E.A. Pearson, *Advances in water pollution research*, Pergamon Press, New York (1964)
- [6] F. Bakir, S.F. Damluji, L. Amin-Zaki, M. Murtadha, A. Khalidi, N.Y. Al-Rawi, S. Tikriti, H.I. Dhahir, T. Clarkson, J.C. Smith, R.A. Doherty, *Methylmercury poisoning in Iraq*, Science 181 (1973) 230-241
- [7] J.B. Robinson, O.H. Tuovinen, *Mechanisms of microbial resistance and detoxification of mercury and organomercury compounds: physiological, biochemical and genetic Analyses*, Microbiol. Rev. 48 (1984) 95-124
- [8] K.L. Jewett, F.E. Brinckman, J.M. Bellama, *Chemical factors influencing metal alkylation in water*, in: T.M. Church (Hrsg.), *Marine Chemistry in the coastal environment*, American Chemical Society, Washington (1975) 304-318
- [9] K. Cammann, M. Robecke, *Den Schwermetallen auf der Spur*, Chem. Ind. 113 (1990) 32-34
- [10] P. Quevauviller, M. Horvat, *Letter to the editor*, Anal. Chem. 71 (1999) 155-156 A
- [11] N.S. Bloom, D. Evans, H. Hintelmann, R-D. Wilken, *Letter to the editor*, Anal. Chem. 71 (1999) 575 A

Literaturverzeichnis

- [12] P. Quevauviller, F. Adams, J. Caruso, M. Coquery, R. Cornelius, O.F.X. Donard, L. Ebdon, M. Horvat, R. Lobinzki, R. Morabito, H. Muntau, M. Valcárel, *Letter to the editor*, Anal. Chem. 71 (1999)
- [13] F. Slemr, W. Seiler, G. Schuster, *Latitudinal distribution of mercury over the Atlantic ocean*, J. Geophys. Res. 86 (1981) 1159-1166
- [14] R. Puk, J.H. Weber, *Critical review of analytical methods for determination of inorganic mercury and methylmercury compounds*, Appl. Organomet. Chem. 8 (1994) 293-302
- [15] K.G. Heumann, *Spurenanalytik im Reinraumarchiv der Antarktis*, Nachr. Chem. Tech. Lab. 38 (1990) 1049-1069
- [16] K.G. Heumann, *Kleinste Substanzmengen im letzten Reinraumgebiet der Erde - Spurenanalytik in der Antarktis*, Blick in die Wissenschaft 4 (1994) 12-21
- [17] C. Schall, K.G. Heumann, *Alkyljodide - Bedeutung, Quellen, Analytik und Ergebnisse*, GIT Fachz. Lab. 38 (1994) 179-182
- [18] C. Schall, F. Latus, K.G. Heumann, *Biogenic volatile organoiodine and organobromine compounds released from polar macroalgae*, Chemosphere 28 (1994) 1315-1324
- [19] C. Schall, K.G. Heumann, S. de Mora, P.A. Lee, *Biogenic brominated and iodinated organic compounds in ponds on the McMurdo ice shelf, Antarctica*, Antarctic Sci. 8 (1996) 45-48
- [20] J. Neubauer, K.G. Heumann, *Nitrate trace determinations in snow and firn core samples of ice shelves at the Weddell sea, Antarctica*, Atmos. Environ. 22 (1988) 537-545
- [21] F. Zabel, *Das antarktische Ozonloch – anthropogene Ursachen?*, Chemie in unserer Zeit 5 (1987) 141-150
- [22] J. Gribbin, *The ozone layer*, New Scientist 5 (1988) 1-4

Literaturverzeichnis

- [23] T. Barkay, B.H. Olson, R.R. Coldwell, Heavy metal transformation mediated by estuarine bacteria, *Int. Conf. Heavy Met. Environ.* (1979) 363-365
- [24] N. Demuth, K.G. Heumann, *Validation of methylmercury determinations in aquatic systems by alkylderivatization methods for GC analysis using ICP-IDMS*, *Anal. Chem.* 73 (2001) 4020-4027
- [25] R.C. Weast, *Handbook of chemistry and physics*, 63. Auflage, CRC Press, Boca Raton (1982) 703-705
- [26] G. Yarwood, H. Niki, *A critical review of available information on transformation pathways for mercury species in the atmospheric environment*, York University, North York, Ontario, Canada (1990) 1-91
- [27] M. Spiro, J.M.G. Meza, *Gravimetric determination of mercury (I) in aqueous reaction mixtures*, *Anal. Chim. Acta* 242 (1991) 279-281
- [28] O. Lindqvist, K. Johansson, M. Aastrup, A. Andersson, L. Bringmark, G. Hovsenius, L. Hakanson, A. Iverfeldt, M. Meili, B. Timm, *Mercury in the Swedish environment – recent research on causes, consequences and corrective methods*, *Water Air Soil Pollut.* 55 (1991), 1-261
- [29] T. Endo, S. Nakaya, R. Kimura, *Factors involved in absorption of organic mercury compounds from rat small intestine: comparative study with mercuric chloride in situ*, *Pharmacol. Toxicol.* 65 (1989) 128-135
- [30] D. Wallschläger, *Speziesanalytische Untersuchungen zur Abschätzung des Remobilisierungspotentials von Quecksilber aus kontaminierten Elbauen*, Dissertation, Universität Bremen (1996)
- [31] F. Umland, G. Wünsch, *Charakteristische Reaktionen Anorganischer Stoffe*, 2. Auflage, AULA, Wiesbaden (1991) 97-100
- [32] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1990) 662-672

- [33] R. Puk, J.H. Weber, *Determination of mercury(II), monomethylmercury cation, dimethylmercury and diethylmercury by hydride generation, cryogenic trapping and atomic absorption spectrometric detection*, Anal. Chim. Acta 292 (1994) 175-183
- [34] V. Minganti, R. Capelli, R. De Peelegri, *Evaluation of different derivatization methods for the multi-element detection of Hg, Pb and Sn compounds by gas chromatography microwave induced plasma-atomic emission spectrometry in environmental samples*, Fresenius Z. Anal. Chem. 351 (1995) 471-477
- [35] H. Hintelmann, R.D. Wilken, *The analysis of organic mercury compounds using liquid chromatography with on-line atomic fluorescence spectrometric detection*, Appl. Organomet. Chem. 7 (1993) 1-8
- [36] G. Schwarzenbach, M. Schellenberg, *Die Komplexchemie des Methylquecksilberkations*, Helv. Chim. Acta 48 (1965) 28-46
- [37] D.J. Perkins, *A study of the effect of amino acid structure on the stabilities of the complexes formed with metals of group II of the periodic classification*, Biochem. J. 55 (1953) 649-652
- [38] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart (1988), 67-73
- [39] P.J. Craig, P.A. Moreton, *The role of sulphide in the formation of dimethylmercury in river and estuary sediments*, Mar. Pollut. Bull. 15 (1984) 406-408
- [40] T. Hamasaki, H. Nagase, Y. Yoshioka, T. Sato, *Formation, distribution and ecotoxicity of methylmetals of tin, mercury and arsenic in the environment*, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 25 (1995) 45-91
- [41] W.F. Fitzgerald, *Is mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmospheric mercury network (AMNET)*, Water Air Soil Pollut. 80 (1995) 325-335
- [42] K.R. Rolfhus, W.F. Fitzgerald, *Linkages between the atmospheric mercury deposition and the methylmercury content of marine fish*, Water Air Soil Pollut. 80 (1995) 291-297

- [43] E.M. Prestbo, N. Bloom, B. Kuhn, J. Tokos, R. Pongratz, K.G. Heumann, *A global view of the sources and sinks for atmospheric organic mercury*, Vortrag auf der 4th International Hg Conference, Hamburg (1996)
- [44] B. Hall, N.S. Bloom, J. Munthe, *An experimental study of two potential methylation agents of mercury in the atmosphere: CH₃I and DMS*, *Water Air Soil Pollut.* 80 (1995) 337-341
- [45] P. Sellers, C.A. Kelly, J.W.M. Rudd, A.R. MacHutchon, *Photodegradation of methylmercury in lakes*, *Nature* 380 (1996) 694-697
- [46] J. Munthe, H. Hultberg, A. Iverfeldt, *Mechanisms of deposition of methylmercury and mercury to coniferous forests*, *Water Air Soil Pollut.* 80 (1995) 363-371
- [47] A. Carpi, S.E. Lindberg, E.M. Prestbo, N.S. Bloom, *Methyl mercury contamination and emission to the atmosphere from soil amended with municipal sewage sludge*, *J. Environ. Qual.* 26 (1997) 1650-1655
- [48] R. Pongratz, *Biogene Produktion von neutralen und ionischen Methylschwermetallverbindungen in polaren Gewässern*, Dissertation, Universität Regensburg (1996)
- [49] K.G. Heumann, *Biomethylation in the Southern Ocean and its contribution to the geochemical cycle of trace elements in Antarctica*, in: S. Caroli, P. Cescon, D.W.H. Walton (Hrsg.), *Environmental contamination in Antarctica*, Elsevier (2001)
- [50] R. Pongratz, K.G. Heumann, *Production of methylated mercury, lead, and cadmium by marine bacteria as a significant natural source for atmospheric heavy metals in polar regions*, *Chemosphere* 39 (1999) 89-102
- [51] P.J. Craig, *Organometallic compounds in the environment – principles and reactions*, Longman, London (1986)
- [52] F. Challenger, *Biological methylation*, *Chem. Rev.* 36 (1945) 315-361
- [53] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner, Stuttgart (1995)

Literaturverzeichnis

- [54] R. Pongratz, K.G. Heumann, *Determination of concentration profiles of methyl mercury compounds in surface waters of polar and other remote oceans by GC-AFD*, J. Environ. Anal. Chem. 71 (1998) 41-56
- [55] G.M. Gadd, *Microbial formation and transformation of organometallic and organometalloid compounds*, FEMS Microbiol. Rev. 11 (1993) 297-316
- [56] B. Hall, N.S. Bloom, J. Munthe, *An experimental study of two potential methylation agents of mercury in the atmosphere: CH₃I and DMS*, Water Air Soil Pollut. 80 (1995) 337-341
- [57] H. Nagase, Y. Ose, T. Sato, T. Ishikawa, *Methylation of mercury by humic substances in an aquatic environment*, Sci. Total Environ. 24 (1982) 133-142
- [58] Kommission "Human-Biomonitoring" des Umweltbundesamtes, *Stoffmonographie Quecksilber – Referenz- und Human-Biomonitoring-Werte (HBM)*, Bundesgesundheitsbl. Gesundheitsforsch. Gesundheitsschutz 42 (1999) 522-532
- [59] Minamata Disease Municipal Museum, *Minamata Disease*, Minamata (2000)
- [60] H. Strasdeit, *Methylquecksilber – eine Warnung*, Nachr. Chem. Tech. Lab. 46 (1998) 846
- [61] J.B. Robinson, O.H. Tuovinen, *Mechanisms of microbial resistance and detoxification of mercury and organomercury compounds: physiological, biochemical, and genetic analyses*, Microbiol. Rev. 48 (1984) 95-124
- [62] K. Johansson, M. Aastrup, A. Andersson, L. Bringmark, A. Iverfeldt, *Mercury in Swedish forest soils and waters – assessment of critical load*, Water Air Soil Pollut. 56 (1991) 267-281
- [63] M. Meili, *The coupling of mercury and organic matter in the biogeochemical cycle – towards a mechanistic model for the boreal forest zone*, Water Air Soil Pollut. 56 (1991) 333-347

- [64] J. Gottofrey, H. Tjalve, *Effect of lipophilic complex formation on the uptake and distribution of Hg^{2+} and CH_3Hg^+ in brown trouts (*Salmo trutta*): studies with some compounds containing sulphur ligands*, Water Air Soil Pollut. 56 (1991) 521-532
- [65] R. Ebinghaus, H. Kock, C. Temme, J.W. Einax, A.G. Löwe, A. Richter, J.P. Burrows, W.H. Schroeder, *Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury*, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 1238-1244
- [66] J. Munthe, I. Wängberg, N. Pirrone, A. Iverfeldt, R. Ferrara, R. Ebinghaus, X. Feng, K. Gardfeldt, G. Keeler, E. Lanzillotta, S.E. Lindberg, J. Lu, Y. Mamane, E. Prestbo, S. Schmolke, W.H. Schroeder, J. Sommar, F. Sprovieri, R.K. Stevens, W. Stratton, G. Tuncel, A. Urba, *Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species*, Atmos. Environ. 35 (2001) 3007-3017
- [67] Y. Takizawa, K. Minagawa und M. Fujii, *A practical and simple method in fractional determination of ambient forms of mercury in air*, Chemosphere 10 (1981) 801-809
- [68] F. Slemr, G. Schuster, W. Seiler, *Distribution, speciation, and budget of atmospheric mercury*, J. Atmos. Chem. 3 (1985) 407-434
- [69] W.H. Schroeder, R.A. Jackson, *An instrumental analytical technique for speciation of atmospheric mercury*, Intern. J. Environ. Anal. Chem. 22 (1985) 1-18
- [70] N.S. Bloom, *Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with cold vapor atomic fluorescence detection*, Can. J. Fish. Aquat. Sci 46 (1989), 1131-1140
- [71] 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 2: water*, Anal. Chim. Acta 281 (1993) 153-168
- [72] N.S. Bloom, E.A. Crecelius, *Determination of mercury in seawater at subnanogram per liter levels*, Mar. Chem. 14 (1983) 49-59
- [73] G.A. Gill und W.F. Fitzgerald, *Picomolar mercury measurements in seawater and other materials using stannous chloride reduction and two-stage gold amalgamation with gas phase detection*, Mar. Chem. 20 (1987) 227-243

- [74] B. Aizpun, M.L. Fernandez, E. Blanco, A. Sanz-Medel, *Speciation of inorganic mercury(II) and methylmercury by vesicle-mediated high-performance liquid chromatography coupled to cold vapour atomic absorption spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. 9 (1994) 1279-1284
- [75] O. Wurl, O. Elsholz, R. Ebinghaus, *On-line determination of total mercury in the Baltic Sea*, Anal. Chim. Acta 438 (2001) 245-249
- [76] S. Tutschku, M. Schantz, M. Horvat, M. Logar, H. Akagi, H. Emons, M. Levenson, S.A. Wise, *Certification of the methylmercury content in SRM 2977 mussel tissue (organic contaminants and trace elements) and SRM 1566b oyster tissue*, Fresenius J. Anal. Chem. 369 (2001) 364-369
- [77] A. Alli, R. Jaffe, R. Jones, *Analysis of organomercury compounds in sediments by capillary GC with atomic fluorescence detection*, J. High Resolut. Chromatogr. 17 (1994) 745-748
- [78] H. Hintelmann, R.D. Wilken, *Levels of total mercury and methylmercury compounds in sediments of the polluted Elbe river: influence of seasonally and spatially varying environmental factors*, Sci. Total Environ. 166 (1995) 1-10
- [79] H. Hintelmann, R. Evans, J.Y. Villeneuve, *Measurement of mercury methylation in sediments by using enriched stable mercury isotopes combined with methylmercury determination by gas chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. Atom. Spectrosc. 10 (1995) 619-624
- [80] G. Westöö, *Determination of methylmercury salts in various kinds of biological material*, Acta Chem. Scand. 22 (1968) 2277-2280
- [81] 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) 1051-1073
- [82] F.A. Dreisch, T.O. Munson, *Purge-and-trap analysis using fused silica capillary column GC/MS*, J. Chromatogr. Sci. 21(1983) 111-118

Literaturverzeichnis

- [83] H. Morita, H. Tanaka, S. Shimomura, *Atomic fluorescence spectrometry of mercury : Principles and developments*, Spectrochim. Acta 50B (1995) 69-84
- [84] A. Hagman, S. Jacobsson, *Trapping efficiency of capillary cold traps*, J. Chromatogr. 448 (1988) 117-126
- [85] S.M. Abeel, A.K. Vickers, D. Decker, *Trends in purge and trap*, J. Chromatogr. Sci. 32 (1994) 328-338
- [86] E. Weber, R. Weber, *Buch der Umweltanalytik, Band 4 : Methodik und Applikationen in der Kapillargaschromatographie*, GIT, Darmstadt 1992
- [87] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, VCH, Weinheim (1992)
- [88] P. Quevauviller, *Accuracy and traceability in environmental monitoring – pitfalls in methylmercury determinations as a case study*, J. Environ. Monit. 2 (2000) 292-299
- [89] L. Mart, *Prevention of contamination and other accuracy risks in voltammetric trace metal analysis of natural waters, Part I: Preparatory steps, filtration and storage of water samples*, Fresenius Z. Anal. Chem. 306 (1979) 350-357
- [90] P. Tschöpel, G. Tölg, *Comments on the accuracy on analytical results in ng- and pg-trace analysis of the elements*, J. Trace Microprobe Tech. 1 (1982) 1-77
- [91] P.J. Craig, *Organometallic in the environment – principles and reactions*, Longman, London (1986)
- [92] R. Pongratz, K.G. Heumann, *Determination of concentration profiles of methylmercury compounds in surface waters of polar and other remote oceans by GC-AFD*, Intern. J. Environ. Anal. Chem. 71 (1998) 41-56
- [93] K.G. Heumann, *Determination of inorganic and organic traces in the clean room compartment of Antarctica*, Anal. Chim. Acta 283 (1993) 230-245

- [94] E.C. Kuehner, R. Alvarez, P.J. Paulsen, T.J. Murphy, *Production and analysis of special high-purity acids purified by sub-boiling distillation*, Anal. Chem. 44 (1972) 2050-2056
- [95] G. Schwedt, *Analytische Chemie*, Thieme, Stuttgart (1995)
- [96] P. Quevauviller, E.A. Maier, B. Griepink, *Quality control of results of speciation analysis*, in: S. Caroli (Ed.), *Elemental speciation in bioinorganic chemistry*, S. 195-222, Wiley, New York
- [97] M. Stoepler (Ed.), *Sampling and sample preparation*, Springer Verlag, Berlin (1997)
- [98] H. Scheuermann, H. Hartkamp, *Stabilisierung von Wasserproben für die Bestimmung von Schwermetallspuren*, Fresenius Z. Anal. Chem. 315 (1983) 430-433
- [99] O. Schedlbauer, *Methylierte Schwermetallverbindungen im Atlantischen Ozean und der marinen Atmosphäre – Untersuchungen zum globalen biogeochemischen Schwermetallkreislauf*, Dissertation, Universität Mainz (1998)
- [100] S. Rapsomanikis, P.J. Craig, *Speciation of mercury and methylmercury compounds in aqueous samples by chromatography – atomic absorption spectrometry after ethylation with sodium tetraethylborate*, Anal. Chim. Acta 248 (1991) 563-567
- [101] J. Bettmer, *Entwicklung atomspektrometrischer Analysenmethoden zur Speziation von Blei und Quecksilber*, Dissertation, Universität Münster (1996)
- [102] H. Hintelmann, R.D. Evans, 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*, J. Anal. Atom. Spectrom. 10 (1995) 619-624
- [103] M.S. Jiminez, 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 J. Anal. Chem. 12 (1997), 597-601

- [104] J. Holz, J. Kreuzmann, R.D. Wilken, R. Falter, *Methylmercury monitoring in rainwater samples using in situ ethylation in combination with GC-AFS and GC-ICP-MS techniques*, Appl. Organomet. Chem. 13 (1999), 789-794
- [105] H.M. Ortner, H.H. Xu, J. Dahmen, K. Englert, H. Opfermann, W. Görtz, *Surface characterization of fluorinated polymers (PTFE, PVDF, PFA) for use in ultratrace analysis*, Fresenius J. Anal. Chem. 355 (1996) 657-664
- [106] S.E. Lindberg, W.J. Stratton, *Atmospheric mercury speciation: concentrations and behaviour of reactive gaseous mercury in ambient air*, Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 49-57
- [107] O. Lindqvist, H. Rohde, *Atmospheric mercury – a review*, Tellus 37B (1985) 136-159
- [108] M. Logar, M. Horvat, I. Falnoga, V. Stibilj, *A methodological study of mercury speciation using dogfish liver CRM (DOLT-2)*, Fresenius J. Anal. Chem. 366 (2000) 453-460
- [109] S. Niessen, N. Mikac, J.C. Fischer, *Microwave-assisted determination of total and methylmercury in sediment and porewater*, Analusis 27 (1999) 871-875
- [110] F.R. Nitschke, *Konzeptionelle Entwicklung von Mikrokosmos-Experimenten zur Untersuchung der speziesspezifischen Transformationsprozesse des Quecksilbers mittels Isotopenverhältnisbestimmungen*, Dissertation, Universität Mainz (2001)
- [111] F. Kohlrausch, *Praktische Physik 3*, Teubner, Stuttgart (1986)
- [112] M. Sexauer, P. Gustin, P. Rasmussen, G. Edwards, W. Schroeder, J. Kemp, *Application of a laboratory gas exchange chamber for assessment of in situ mercury emissions*, J. Geophys. Res. 104 (1999) 873-878
- [113] Z.F. Xiao, J. Munthe, W.H. Schroeder, O. Lindqvist, *Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden*, Tellus 43B (1991) 267-279
- [114] A. Carpi, S. Lindberg, *Sunlight-mediated emission of elemental mercury from soil amended with municipal sewage sludge*, Environ. Sci. Tech. 31 (1997) 2085-2091

- [115] T. Dizdarevic, *The influence of mercury production in Idrija region and over a broad area*, RMZ 48 (2001) 56-64
- [116] W. Weisweiler, C. Frenck, M. Heiss, *Entwicklung eines quasikontinuierlichen Messverfahrens zur Bestimmung von Quecksilber in der Luft*, Chem. -Ing. -Tech. 67 (1995) 106-109
- [117] *Lumex RA-915⁺ Zeeman Mercury Analyser - Manual*, Spectronic Analytical Instruments, Leeds (2002)
- [118] V. Jereb, *persönliche Mitteilung*, Josef-Stefan-Institut Ljubljana (2002)
- [119] J. Snell, *Mercury species determination in organic solution by plasma spectrometry*, Dissertation, Umea University (2001)
- [120] W. Graf, H. Oerter, O. Reinwarth, W. Stichler, *Accumulation and ice-core studies on Filchner-Ronne iceshelf, Antarctica*, Ann. Glac. 11 (1988) 23-31
- [121] A. Wille, A. Löwe, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, *persönliche Mitteilung* (2000)
- [122] R. Ebinghaus, H.H. Kock, C. Temme, J.W. Einax, A.G. Löwe, A. Richter, J.P. Burrows, W.H. Schroeder, *Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury*, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 1238-1244
- [123] P. de Bievre, *Isotope dilution mass spectrometry : what can it contribute to accuracy in trace analysis ?*, Fresenius J. Anal. Chem. 357 (1997) 74-79
- [124] K.G. Heumann, *Elementspurenbestimmung mit der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse*, in: H. Günzler, R. Borsdorf, W. Fresenius, W. Huber, H. Kelker, I. Lüderwald, G. Tölg und H. Wissner (Hrsg.), *Analytiker Taschenbuch*, Bd. 9, Springer, Heidelberg (1990) 192-193
- [125] A. de Diego, C.M. Tseng, T. Stoichev, D. Amouroux, O. Donard, *Interferences during mercury speciation determination by volatilization, cryofocusing, gas chromatography and atomic absorption spectroscopy: comparative study between hydride generation and ethylation techniques*, J. Anal. At. Spectrom. 13 (1998) 623-629

Literaturverzeichnis

- [126] A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin (1985)
- [127] H. Hintelmann, *Comparison of different extraction techniques used for methylmercury analysis with respect to accidental formation of methylmercury during sample preparation*, *Chemosphere* 39 (1999) 1093-1105
- [128] R. Pongratz, K.G. Heumann, *Production of methylated mercury and lead by polar macroalgae – a significant natural source for atmospheric heavy metals in clean room compartments*, *Chemosphere* 36 (1998) 1935-1946
- [129] J. Völkening, K.G. Heumann, *Determination of heavy metals at the pg/g level in Antarctic snow with DPASV and IDMS*, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 331 (1988) 174-181
- [130] M. Horvat, V. Jereb, V. Fajon, M. Logar, J.C. Bonzongo, J. Faganeli, M.E. Hines, *Mercury distribution in water, sediment and soil in the Idrijca and Socà river systems*, *Materials Geoenviron.* 48 (2001) 65-78
- [131] E. Helmke, H. Weyland, *Bacteria in sea ice and underlying water of the Eastern Weddell Sea in midwinter*, *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 117 (1995) 269-287
- [132] S. Grossmann, G.S. Dieckmann, *Bacteria standing stock, activity and carbon production during formation and growth of sea ice in the Weddell Sea, Antarctica*, *Appl. Environ. Microbiol.* 60 (1994) 2746-2753
- [133] F. Slemr, G. Schuster, W. Seiler, *Atmosphärisches Quecksilber: Verteilung, Zusammensetzung und Kreislauf*, in: R. Jaenicke, *Atmosphärische Spurenstoffe*, VCH, Weinheim (1987) 197-218
- [134] R. Ebinghaus, GKSS, Geesthacht, *persönliche Mitteilung* (2000)
- [135] J.R. Lawrence, M. Kastner, *$^{18}O/^{16}O$ of feldspars in carbonate rocks*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 29 (1975) 97-102.
- [136] H. Oerter, *persönliche Mitteilung*, Alfred-Wegener-Institut, Bremerhaven (2000)

- [137] K.J. Scott, J.M.W. Rudd, S.E. Lindberg, S. Brooks, R. Flett, C.A. Kelly, *Methylmercury and bioavailable Hg(II) in Arctic snow during polar sunrise*, Poster, Mercury as a Global Pollutant - Konferenz, Minamata, Japan (2001)
- [138] W. Reifenhäuser, K.G. Heumann, *Determinations of methyl iodide in the Antarctic atmosphere and the south polar sea*, *Atm. Environ.* 26A (1992) 2905-2912
- [139] G. König-Langlo, *persönliche Mitteilung*, Alfred-Wegener-Institut, Bremerhaven (2000)
- [140] C.J. Chen, R.M. Osgood, *Spectroscopic study of the excited states of dimethylzinc, dimethylcadmium, and dimethylmercury*, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 327-334
- [141] C. Lin, S.O. Pehkonen, *The chemistry of atmospheric mercury: a review*, *Atm. Environ.* 33 (1999) 2067-2079
- [142] Z.F. Xiao, J. Munthe, D. Stromberg, O. Lindqvist, *Photochemical behaviour of inorganic Hg compounds in aqueous solution*, in: C.J. Watras, J.W. Huckabee, (Hrsg.), *Mercury as a global pollutant – integration and synthesis*, Lewis, (1990) 581-592
- [143] Z.F. Xiao, J. Munthe, D. Stromberg, O. Lindqvist, *Photochemical behaviour of inorganic Hg compounds in aqueous solution*, in: C.J. Watras, J.W. Huckabee, (Hrsg.), *Mercury as a global pollutant – integration and synthesis*, Lewis, (1990) 581-592
- [144] S.E. Lindberg, S. Brooks, C.J. Lin, K.J. Scott, T. Meyers, L. Chambers, M.S. Landis, R.K. Stevens, *Formation of reactive gaseous mercury in the arctic: evidence of oxidation of Hg⁰ to gas-phase Hg²⁺ compounds after arctic sunrise*, *Water, Air, Soil Pollut.* (in press)
- [145] W.M. Meylan, P.H. Howard, *Computer estimation of the atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with OH radicals and ozone*, *Chemosphere* 26 (1993) 2293-2299

Literaturverzeichnis

- [146] H. Niki, P.S. Maker, C.M. Savage, L.P. Breitenbach, *An FTIR study of the kinetics and mechanism for the reaction $Cl + CH_3HgCH_3$* , J. Phys. Chem. 87 (1983) 3722-3724
- [147] J. Sommar, M. Hallquist, E. Ljungström, O. Lindqvist, *On the gaseous reaction between volatile mercury species and the nitrate radical*, J. Atmos. Chem. 27 (1997) 233-247