

FISCH UND UMWELT

Speziierungsanalyse des Quecksilbers – ein möglicher Beitrag zur Erforschung der Auswirkungen klimatischer Veränderungen auf die belebte Meeresumwelt

Uwe Harms, Institut für Fischereiökologie

Die globale Verteilung von Quecksilber ist das Ergebnis weiträumiger Transportvorgänge und komplexer Austauschprozesse zwischen der Erdatmosphäre und den Ozeanen. An den Austauschprozessen sind verschiedene chemische Formen (Spezies) des Quecksilbers beteiligt. Durch Kopplung verschiedener instrumenteller Techniken („Hyphenated instrumental techniques“) wird z. Zt. im Institut für Fischereiökologie ein Analysensystem entwickelt und validiert, um anorganische und organische Quecksilberspezies simultan in Meerestieren (Fischen und Zooplankton) bestimmen zu können. In einem hypothetischen Ansatz wird dargelegt, dass die Speziierungsanalyse des Quecksilbers ein Werkzeug darstellen kann, um mögliche Auswirkungen von Klimaveränderungen auf die Bio-Transformationsaktivität bestimmter mariner Mikroorganismen zu studieren

Globaler Quecksilberkreislauf

Quecksilber gelangt aus natürlichen und aus anthropogenen Quellen in die Umwelt und wird aufgrund seiner Flüchtigkeit weiträumig und weltweit über die Erdatmosphäre transportiert („Long-range atmospheric transport of mercury“). Nach einer von der OSPAR(Oslo und Paris)-Kommission veranlassten Studie werden jährlich etwa 2500 t Quecksilber aus natürlichen Quellen und etwa 3600 t aus anthropogenen Quellen in die Erdatmosphäre emittiert (OSPAR/SIME 2000). Daraus resultiert ein Quecksilbergehalt der Erdatmosphäre – global betrachtet – von etwa $1,9 \times 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, was gut übereinstimmt mit Messwerten von $1 \times 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ bis $2 \times 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, die von Slemr und Langer (1992), Mason et al. (1994a, 1994b) und Pierrone et al. (1996) im letzten Jahrzehnt des 20. Jahrhunderts in verschiedenen Regionen ermittelt wurden. Zwischen dem unteren Bereich der Erdatmosphäre, der sog. Troposphäre, und den Ozeanen wird Quecksilber ständig ausgetauscht; man spricht auch vom Kreislauf des Quecksilbers zwischen Ozeanen und Atmosphäre. Mason et al. (1994a) schätzten, dass sich infolge dieses Austausches der Quecksilbergehalt der Meere in den zurückliegenden 150 Jahren von 3611 t entspr. $0,1 \times 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ auf etwa 10 832 t entspr. $0,3 \times 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ erhöhte. In Übereinstimmung damit lagen im Wasser der Ozeane von ver-

schiedenen Gruppen gemessene Quecksilbergehalte zwischen $0,1 \times 10^{-9}$ und $1 \times 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Mason und Fitzgerald 1993, 1996; Mason et al. 1995b, 1998; Baeyens und Leermakers 1998).

Bio-Transformation des Quecksilbers

An den Austauschprozessen zwischen Erdatmosphäre und Ozeanen sind verschiedene chemische Formen (Spezies) des Quecksilbers beteiligt, namentlich elemen-

Analyses of mercury species – a possible contribution to study the effects of climatic changes on living marine resources

The predominantly occurring chemical forms (species) of mercury (Hg) that occur in the environment are elemental mercury (Hg^0), divalent inorganic mercury (Hg^{2+}) and dimethylmercury (CH_3HgCH_3) and monomethylmercury (CH_3Hg^+), the latter of which is strongly accumulated by marine organisms. Conversions between the different mercury species provide the basis of the complex distribution pattern of mercury on local, regional, and global scales. An analytical system using hyphenated instrumental techniques has been developed and validated in order to determine inorganic and organic mercury species in marine biota (fish and plankton). It is suggested that mercury species analysis can provide a useful tool to investigate the effects of climate changes on the bio-transformation activity of certain marine microorganisms.

tares Quecksilber (Hg^0), anorganisches Quecksilber (Hg^{2+} -Salze) und die ausgesprochen toxischen Verbindungen Monomethylquecksilber (CH_3Hg^+) und Dimethylquecksilber (CH_3HgCH_3).

Ergebnisse von Untersuchungen zur Aufklärung von Mechanismen, nach denen Quecksilber in einem natürlichen Prozess in seine verschiedenen Spezies umgewandelt (bio-transformiert) wird, sind mehrfach in der Fachliteratur mitgeteilt worden (Wood et al. 1968, 1975; Jensen and Jernelöv 1969a, 1969 b; Mason and Fitzgerald 1990, 1993, 1996; Mason et al. 1994a, 1994 b, 1995a, 1995c, 1998; Cossa et al. 1994; Mason and Sullivan 1999). Es sind im wesentlichen zwei, von Mikroorganismen gesteuerte Mechanismen, die bei der Bio-Transformation im Wasser bzw. in Sedimenten wirksam werden:

- Beim ersten wird Hg^{2+} aus HgS durch Oxidation des Sulfids über Sulfit zum Sulfat löslich gemacht. Anschließend wird Hg^{2+} durch Nicotinamid-adenin-dinukleotid (NADH) zu Hg^0 reduziert, dessen Dampfdruck so hoch ist, dass es in die Gasphase, d. h. in die Atmosphäre, übergehen kann.
- Beim zweiten Mechanismus wird Hg^{2+} zu Monomethyl- und Dimethylquecksilber methyliert. Dabei wirken Methylcorrinnoide (Methyl-Vitamin- B_{12}) als Überträger der CH_3 -Gruppe auf Hg^{2+} . Dimethylquecksilber ist flüchtig, gelangt in die Atmosphäre und wird dort durch die UV-Strahlung zu Hg^0 , Methan und Äthan photolytisch. Monomethylquecksilber hingegen verbleibt zumindest zum großen Teil in der Wasserphase bzw. im Sediment und wird von den im Wasser lebenden Tieren und Pflanzen in unterschiedlichem Maße akkumuliert.

Bio-Akkumulation des Quecksilbers

Im Meerwasser liegt der Gehalt an Alkylquecksilberspezies (Mono- und Dimethylquecksilber) im extremen Spurenbereich mit Werten um $1 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, das sind etwa 0,1 % des Gesamtquecksilbergehaltes. Mason et al. (1995a, 1995c, 1996) zeigten, dass auf der unteren Ebene des marinen Nahrungsnetzes, dem Phytoplankton, anorganisches Quecksilber und Monomethylquecksilber gleichermaßen aufgenommen und etwa um den Faktor 10^5 bis 10^6 gegenüber dem Wasser angereichert (bio-akkumuliert) werden. Dimethylquecksilber wird nach bisherigem Kenntnisstand nicht bio-akkumuliert, da es, wie oben ausgeführt, relativ schnell aus dem Wasserkörper in die Atmosphäre entweicht.

Innerhalb des marinen Nahrungsnetzes wird Quecksilber schrittweise weiter angereichert, wobei sich der

Anteil des Monomethylquecksilbers am bio-akkumulierten Gesamtquecksilber von weniger als 1 % bis zu etwa 10 % auf der Ebene des Phytoplanktons auf annähernd 100 % auf der höchsten Ebene, repräsentiert durch Fische und marine Säugetiere, erhöht (von Burg und Greenwood 1991; Bloom 1992; Suedel et al. 1994; Hill et al. 1996). Überzeugende Erklärungen für die selektive Bio-Akkumulation des Monomethylquecksilbers fehlen bisher noch.

Speziierungsanalyse des Quecksilbers

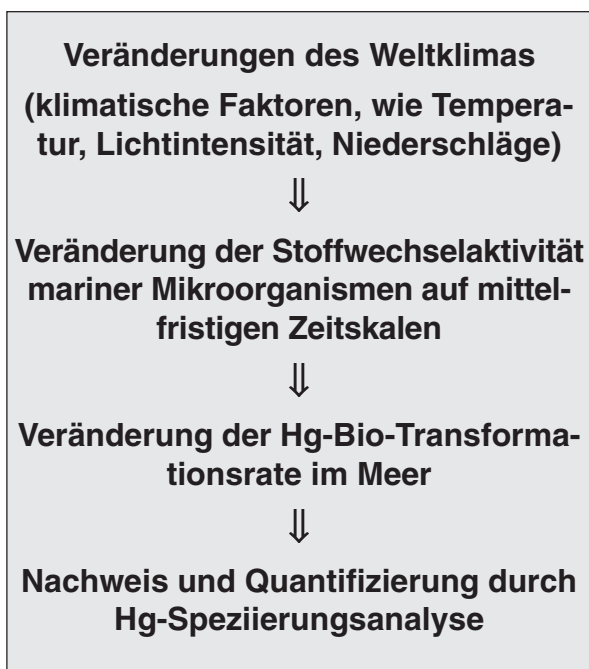
Die im Institut für Fischereiökologie durchgeführten spurenanalytischen Untersuchungen beschränkten sich bisher u. a. auf die Bestimmung der jeweiligen Gesamtquecksilbergehalte von Meerestieren ohne Berücksichtigung des Anteils einzelner Quecksilberspezies. Die so gewonnenen Messergebnisse sind nach wie vor ein wichtiger Beitrag zu internationalen Überwachungsprogrammen wie z. B. der Übereinkommen von Helsinki oder Oslo und Paris. Weitergehende Erkenntnisse über die Mechanismen, welche die Bio-Transformation des Quecksilbers im Meer und den Kreislauf des Quecksilbers zwischen Meer und Atmosphäre steuern, lassen sich nur gewinnen, wenn die dazu notwendige Speziierungsanalyse des Quecksilbers zuverlässig beherrscht wird. Hier soll im Rahmen eigener Aufgabenstellung ein Beitrag geleistet werden.

Speziierungsanalyse ist gemäss einer kürzlich vom IUPAC-Ausschuss erarbeiteten Definition „die analytische Aktivität zur Identifizierung und Bestimmung der Mengen einer oder mehrerer individueller chemischer Spezies“, wobei letztere eine spezifische Form eines Elementes mit definierter molekularer, komplexer oder nuklearer Struktur oder einer Wertigkeitsstufe darstellen (Templeton et al. 2000).

Ein gekoppeltes Analysensystem („Hyphenated analytical system“) zur Speziierungsanalyse des Quecksilbers in Fischen und Zooplankton wird z. Zt. im Rahmen eines vom Umweltbundesamt geförderten Forschungsvorhabens (UFOPLAN 2000, FKZ 200 22 230) im Institut für Fischereiökologie ausgearbeitet und validiert. Hierbei werden nach alkalischem Probenaufschluss die interessierenden Quecksilberspezies in stabile und flüchtige Alkylderivate überführt, diese mit einem Inertgasstrom aus der Probenlösung ausgetrieben, anschließend durch Gaschromatographie (GC) getrennt und mit einem „online“ angekoppelten Atomfluoreszenzspektrometer (AFS) detektiert. Die bisher erreichten Nachweisgrenzen liegen bei $1,5 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ bis $1,8 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ Monomethylquecksilber bzw. anorganisches Quecksilber bezogen auf das Nassgewicht biologischen Untersuchungsmaterials (M. Bunke, pers. Mitt.).

Wechselwirkungen zwischen Klima- veränderungen und der Quecksilber-Bio- Transformationsrate – eine Hypothese.

Da die Quecksilber-Bio-Transformation durch marine Mikroorganismen bewirkt wird, ist die Quecksilber-Bio-Transformationsrate, d. h. die pro Volumen- und Zeiteinheit gebildete Menge an Quecksilberspezies, abhängig von der Stoffwechselaktivität der für diesen Vorgang verantwortlichen Mikroorganismen. Wirken sich klimatische Veränderungen in einem Meeresgebiet mittelfristig auf die mikrobielle Stoffwechselaktivität und damit auf die Quecksilber-Bio-Transformationsraten aus, so lassen sich diese messtechnisch durch Speziierungsanalyse verfolgen und u. U. quantifizieren:



Es ist durchaus denkbar, dass klimaabhängige Veränderungen mikrobieller Quecksilber-Bio-Transformationsraten im Meer auch Folgen haben für Organismen höherer trophischer Niveaus bis hin zu den Fischen. Hier eröffnet sich also ein völlig neues Forschungsfeld. Es versteht sich von selbst, dass dieses nicht vom Institut für Fischereiökologie allein, sondern nur gemeinsam mit anderen Disziplinen der Meeresforschung (wie z. B. der marinen Mikrobiologie) wahrgenommen werden kann.

Um die Voraussetzungen für eine zukünftige Mitwirkung an der Erforschung der Auswirkungen globaler Klimaveränderungen auf die belebte Meeresumwelt zu schaffen, wird zunächst an der Optimierung der Empfindlichkeit des oben skizzierten gekoppelten Analysensystems und der Überprüfung seiner Robustheit bezüglich zukünftiger Einsätze auf See weiter gearbeitet werden.

Zitierte Literatur

Baeyens, W.; Leermakers, M., 1998: Elemental mercury concentrations and formation rates in the Scheldt estuary and the North Sea. *Marine Chemistry* 60, 257–266.

Bloom, N. S., 1992: On the Chemical Form of Mercury in Edible Fish and Marine Invertebrate Tissue. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 49, 1010–1017.

Cossa, D.; Martin, J.-M.; Sanjuan, J., 1994: Dimethylmercury formation in the Alboran Sea. *Mar. Poll. Bull.* 28, 381–384.

Hill, W. R.; Stewart, A. J.; Napolitano, G. E., 1996: Mercury speciation and bioaccumulation in lotic primary producers and primary consumers. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 53, 812–819.

Jensen, S.; Jernelöv, A., 1969a: Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature* 223, 753–754.

Jensen, S.; Jernelöv, A., 1969b: Biosynthesis of mono- and dimethylmercury. *Nature* 223, 1453–1454.

Mason, R. P.; Fitzgerald, W. F., 1990: Alkylmercury species in the equatorial Pacific. *Nature* 347, 457–459.

Mason R. P.; Fitzgerald, W. F., 1993: The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean. *Deep-Sea Res.* 40, 1897–1924.

Mason, R. P.; Fitzgerald, W. F.; Morel, F. M. M., 1994a: The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 58, 3191–3198.

Mason, R. P.; O'Donnell, J.; Fitzgerald, W. F., 1994b: Elemental mercury cycling within the mixed layer of the Equatorial Pacific Ocean. In: Watras, C., Huckabee, J. (eds.), *Mercury Pollution, Integration and Synthesis.* Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 83–99.

Mason, R. P.; Rofhus, K. R.; Fitzgerald, W. F., 1995a: Methylated and elemental mercury in the surface and deep ocean waters of the North Atlantic. *Water Air Soil Pollut.* 80, 665–677.

Mason, R. P.; Reinfelder, J. R.; Morel, F. M. M., 1995b: Bioaccumulation of mercury and methylmercury. *Water, Air and Soil Pollution* 80, 915–921.

Mason, R. P.; Morel, F. M. M.; Hemond, H. F., 1995c: The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters. *Water, Air, and Soil Pollution* 80, 775–787.

Mason, M.; Fitzgerald, W. F., 1996: Sources, sinks and biogeochemical cycling of mercury in the ocean. Part 2.3. In: Bayens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O., (Eds.), *Global and Regional Mercury Cycle: Sources, Fluxes and Mass Balance.* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht pp. 249–272.

Mason, R. P.; Reinfelder, J. R.; Morel, F. M. M., 1996: Uptake, Toxicity, and Trophic Transfer of Mercury in a Coastal Diatom. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1835–1845.

Mason, R. P.; Rofhus, K. R.; Fitzgerald, W. F., 1998: Mercury in the North Atlantik. *Marine Chemistry* 61, 37–53.

Mason, R. P.; Sullivan, K. A., 1999: The distribution and speciation of mercury in the South and equatorial Atlantic. *Deep-Sea research Part II* 46, 937–956.

- OSPAR/SIME, 2000: Draft OSPAR Background Document on Mercury and Organic Mercury Compounds presented by the UK, SIME 00/5/7-E (L) at the Meeting of the Working Group on Concentrations, Trends and Effects of Substances in the Marine Environment (SIME); Stockholm 21–25 Febr. 2000.
- Pierrone, N.; Keller G. J.; Nriagu, J. O., 1996: Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere. *Atmospheric Environment* 30, 2981–2987.
- Slemr, F.; Langer, E., 1992: Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean. *Nature* 355, 434–437.
- Suedel, B. C.; Boraczek, J. A.; Peddicord, R. K.; Clifford, P. A.; Dillon, T. M., 1994: Trophic Transfer and Biomagnification Potential of Contaminants in Aquatic Ecosystems. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 136, 21–89.
- Templeton, D. M.; Ariese, F.; Cornelis, R.; Danielsson, L.-G.; Muntau, H.; van Leeuwen, H. P.; Lobinski, R., 2000: Guidelines for Terms Related to Chemical Speciation and Fractionation of Elements. Definitions, Structural Aspects, and Methodological Approaches. *Pure Appl. Chem.* 72, 1453–1470.
- Von Burg, R.; Greenwood, M. R., 1991: Mercury. in : *Metals and their Compounds in the Environment*. Ernest Merian (Ed.), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, pp 1045–1088.
- Wood, J. M.; Kennedy, F. S.; Rosen, C. G., 1968: Synthesis of methylmercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium. *Nature* 220, 173–175,
- Wood, J. M.; Segall, H. J.; Ridley, W. P.; Cheh, A.; Chudyk, W.; Thayer, J. S., 1975: Metabolic Cycles for Toxic Elements in the Environment. *International Conference on Heavy Metals in the Environment. Symposium Proceedings*, Volume 1, 49–68.
-