

Methylquecksilber in Fischen – sichere Analytik für hohe Qualitätsansprüche

Ausgangssituation

Dank strikter Gesetzgebung wurde der industrielle Gebrauch von Quecksilber (Hg) und dessen Verbindungen in vielen Ländern in den letzten Jahrzehnten stark reduziert. Dennoch stellen Altlasten in Sedimenten auch aktuell eine Gefährdung dar. Ein wichtiger Grund hierfür ist die Mobilisierung des anorganischen Quecksilbers durch Biomethylierung in Folge mikrobieller Aktivität. Aufgrund der lipophilen Eigenschaften des dabei entstehenden Methylquecksilbers (MeHg) ist eine Bioakkumulation in den Organismen möglich. So kann es zu einer Biomagnifikation dieser neurotoxischen Verbindung in der Nahrungskette kommen. Im Hinblick auf zukünftige Monitoringprogramme zur Überwachung der im Rahmen der europäischen Wasser-Rahmenrichtlinie (WRRL) geplanten Umweltqualitätsnormen (UQN) ist daher eine zuverlässige Analytik unerlässlich.

Aufgabe

Das derzeit im Programm der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) eingesetzte Verfahren zur Bestimmung von MeHg (Quantifizierung als Hg mittels ICP-MS) ist im Routinebetrieb sehr aufwendig und zudem störanfällig.

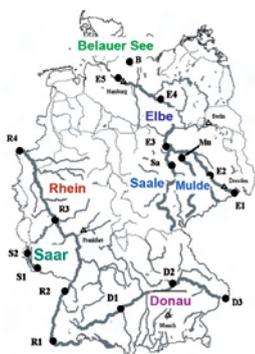


Figure 1: German Rivers and sample locations for bream in the ESB program

Es sollte daher geprüft werden, ob sich durch die Einführung einer neuen Methode (SID-GC/ICP-MS) die Erfassung dieser Quecksilberverbindung (= Spezies) zeitsparender und robuster gestalten lässt. Gleichzeitig war aber die notwendige Empfindlichkeit sicherzustellen, um die teilweise sehr geringen Gehalte (wenige $\mu\text{g}/\text{kg}$) nachweisen zu können.

Projektbeschreibung

Zur speziesspezifischen Analytik von MeHg wurde die Gaschromatographie (GC) als etablierte Methode zur schnellen und automatisierten Trennung von flüchtigen Substanzen in Kopplung mit einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) zur Detektion eingesetzt. Diese Technik ermöglicht eine zeitaufgelöste (chromatographische) Untersuchung der einzelnen Elementmassen des Quecksilbers (Hg-Isotope) mit sehr hoher Empfindlichkeit. So kann durch den Einsatz der speziesspezifischen Isotopen-Verdünnungs-Analyse zur Quantifizierung ein hohes Maß an analytischer Sicherheit auch bei sehr geringen Gehalten gewährleistet werden. Als Indikator für die vorliegende Wasserqualität wurde Muskel- und Lebergewebe von Brassen (*Abramis brama*) untersucht, die innerhalb des UPB-Programms in verschiedenen deutschen Flüssen gefangen wurden (Fig. 1).

Ergebnisse

Die anhand von Referenzmaterialien erhobenen Validierungsdaten belegten eine gute Reproduzierbarkeit der SID-GC/ICP-MS bei hoher Empfindlichkeit (ca. $1 \mu\text{g}/\text{kg}$). Durch Messung der Proben im Vergleich zur bisherigen Methode konnten daraufhin die Vorteile der

Methode hinsichtlich Robustheit und Zeitersparnis gezeigt werden.

Für die Brassenmuskulatur wurden auf Trockengewicht (TG) bezogene MeHg-Konzentrationen zwischen $443 \mu\text{g}/\text{kg}$ und $1862 \mu\text{g}/\text{kg}$ (Frischgewicht, FG: $93 - 354 \mu\text{g}/\text{kg}$) gefunden. Bei der Brassenleber lagen die MeHg-Gehalte bei $188 \mu\text{g}/\text{kg}$ bis $764 \mu\text{g}/\text{kg}$ TG (FG: $58 - 184 \mu\text{g}/\text{kg}$). Alle Gehalte liegen damit deutlich oberhalb der vorgeschlagenen optionalen UQN für MeHg in Biota (Schutz vor Sekundärvergiftung von Rauborganismen) von $20 \mu\text{g}/\text{kg}$ (FG). Der Vergleich mit den Quecksilber-Gesamtgehalten (Fig. 2) zeigt, dass Muskulatur und Leber unterschiedliche Anteile von MeHg aufweisen. Während in den Leberproben die Anteile je nach Standort stark variierten ($30 - 90 \%$), waren die Schwankungen im Muskelgewebe deutlich geringer und lagen im Mittel bei 95% MeHg-Anteil am Quecksilber-Gesamtgehalt.

Fazit

Die Ergebnisse belegen, dass weitere Anstrengungen unternommen werden müssen, um dem Ziel der WRRL, bis zum Jahr 2015 einen guten chemischen und ökologischen Zustands für Oberflächengewässer zu erreichen, näher zu kommen. Die eingesetzte Methode erweist sich in diesem Zusammenhang als zuverlässiges und effizientes Instrument zur Überwachung der angestrebten Qualitätsstandards sowie für Untersuchungen zum Verbleib von MeHg innerhalb der Nahrungskette.

Die Umweltprobenbank des Bundes wird vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit finanziert und vom Umweltbundesamt koordiniert. Weitere Informationen unter: www.umweltprobenbank.de

Methyl Mercury in Fish – Assured Analysis for High Quality Demands

Background

Although the industrial use of mercury has been reduced significantly over the last decade, residual levels of inorganic mercury in sediments still present a substantial hazard because they can be mobilized through a microbial process called biomethylation. This produces methyl mercury (MeHg), a lipophilic and neurotoxic compound that can accumulate in the food chain. Reliable analytical techniques are therefore essential for future monitoring programs that will control environmental quality standards (EQS) derived in the context of the European Water Framework Directive (WFD).

Aims

The current method for MeHg analysis in the German Environmental Specimen Bank (ESB) program (measurement of Hg by ICP-MS) is elaborate and error-prone. We aim to develop a new method, SID-GC/ICP-MS, which is robust, rapid and sensitive, allowing the analysis of mercury compounds (mercury species) in the low ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$) range.

Approach

Gas chromatography (GC) is an established method for the rapid, automated separation of volatile compounds. Combined with an inductively coupled plasma mass spectrometer for detection (ICP-MS) this technique is highly suitable for the analysis of mercury species in organic samples. It allows time-resolved (chromatographic) investigation of the particular element mass fractions of mercury (Hg isotopes) with high sensitivity. Furthermore, analytical reliability is ensured even at very low concentrations by

applying species-specific isotope dilution (SID) analysis for quantification. Muscle and liver tissue from bream (*Abramis brama*) sampled in different German rivers for the ESB program (Fig. 1) were investigated as an indicator for water quality.

Results

Validation data generated by investigation of reference materials showed an excellent reproducibility and high sensitivity (approx. $1 \mu\text{g}/\text{kg}$). Advantages of the new method in robustness and time economy were demonstrated by measuring samples in comparison with the method currently used.

In bream muscle MeHg concentrations between $443 \mu\text{g}/\text{kg}$ and $1862 \mu\text{g}/\text{kg}$ related to dry weight were found (wet weight: $93 - 354 \mu\text{g}/\text{kg}$). In bream liver dry weight contents reached from $188 \mu\text{g}/\text{kg}$ to $764 \mu\text{g}/\text{kg}$ (wet weight: $58 - 184 \mu\text{g}/\text{kg}$). These values exceed significantly the proposed optional EQS of $20 \mu\text{g}/\text{kg}$ MeHg in biota (protection goal: prevention of secondary poisoning of predators). The comparison with total mercury content (Fig. 2) revealed a variation of percentage of MeHg in muscle and liver tissue. Liver samples

showed high variations (30 - 90 %) while the data for muscle tissue deviated less with an average 95 % fraction of MeHg in relation to the total mercury content.

Conclusions

Our data show that further effort is needed to achieve the aims of the WFD, which demands that surface water reaches a high-quality chemical and ecological status by 2015. In this context, the new method is a reliable and efficient tool for monitoring the target quality standards and for investigating the fate of MeHg in the food chain.

Contact / Ansprechpartner

Dr. Jan Kösters
jan.koesters@ime.fraunhofer.de
Tel. +49 2972 302 208

Dr. Heinz Rüdel
heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de
Tel: +49 2972 302-301

Dr. Christa Schröter-Kermani
Umweltbundesamt
christa.schroeter-kermani@uba.de
Tel: +49 30 8903-1501

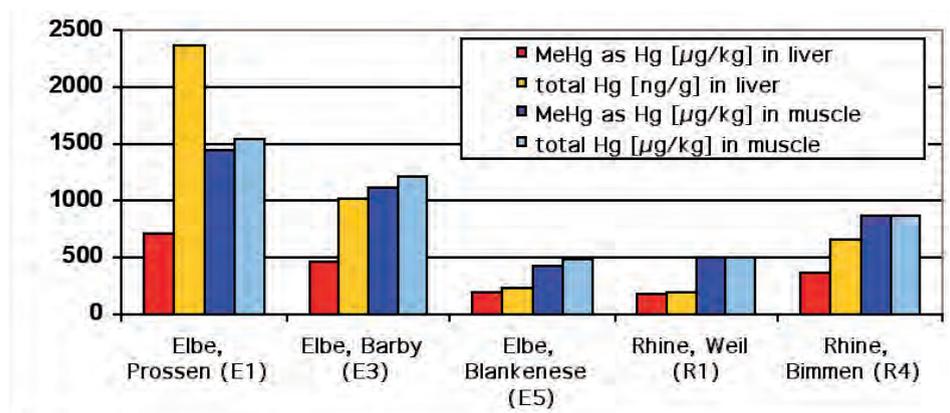


Figure 2: Comparison of MeHg levels as a percentage of total mercury content in selected liver and muscle samples.