

# RETROSPEKTIVES MONITORING VON QUECKSILBER IN FISCHEN EUROPÄISCHER GEWÄSSER

## RETROSPECTIVE MONITORING OF MERCURY IN EUROPEAN FRESHWATER FISH

### Hintergrund und Ziele

Für die Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) wurde europaweit eine Umweltqualitätsnorm (UQN) von 20 µg/kg Quecksilber (Hg) im Frischgewebe von Fischen festgelegt (EU-Richtlinien 2008/105/EG und 2013/39/EU). Obwohl anorganisches Hg und organisches Hg (hauptsächlich Methylquecksilber, MeHg<sup>+</sup>) vom Verhalten und der Ökotoxizität unterschiedlich zu bewerten sind – MeHg<sup>+</sup> ist besonders relevant hinsichtlich einer Sekundärvergiftung von Räuberorganismen –, wird nur die Bestimmung des Gesamt-Hg-Gehalts gefordert. Die Ergebnisse der im Rahmen der Masterarbeit von Regine Nguetseng Nguemim erstellten Studie sollen Antworten auf folgende Fragen geben:

- 1) Wird in den Fischen der untersuchten europäischen Gewässer ebenfalls – wie in Deutschland beispielsweise die Ergebnisse der Umweltprobenbank des Bundes belegen – die UQN für Hg deutlich überschritten?
- 2) Wie hoch sind die Hg-Konzentrationen der Fische aus den Flüssen im Vergleich zu denen der Brassen eines Referenzstandortes der Umweltprobenbank?
- 3) Gibt es Trends für die Belastung mit Hg und MeHg<sup>+</sup>?
- 4) Ist der Anteil von MeHg<sup>+</sup> am Gesamt-Hg-Gehalt an den verschiedenen Probenahmeorten und im zeitlichen Verlauf konstant?

### Projektbeschreibung

Im Rahmen eines Monitoring-Programms zur Untersuchung der Veränderungen der Umweltkonzentrationen von HBCD (Hexabromcyclododecan) werden seit 2007 an verschiedenen Standorten in Europa Brassen (*Abramis brama*) beprobt. Filets von etwa 15 Fischen pro Standort werden vereinigt und homogenisiert. Ausgewählt wurden Probenahmeflächen an den Flüssen Tees/UK, Mersey/UK, West-Schelde/NL, Götaälv/SE, Rhône/FR und der Belauer See/DE. Der Belauer See (Referenzstandort der Umweltprobenbank) wird beprobt, da dort nur geringe anthropogene Einflüsse erwartet werden. Zur Untersuchung auf Gesamt-Hg und MeHg<sup>+</sup> wurden Jahresmischproben aus dem Zeitraum 2007 - 2012 aus dem HBCD-Monitoring zur Verfügung gestellt (für Mersey und Götaälv keine Probenahmen im

Zeitraum 2009 - 2011). Gesamt-Hg wurde mittels Kaltdampf-AAS und MeHg<sup>+</sup> mittels GC/ICP-MS bestimmt.

### Ergebnisse

In allen gemessenen Fischproben lag über 80 % der Gesamt-Hg-Konzentration als MeHg<sup>+</sup> vor. Die höchsten Konzentrationen an Gesamt-Hg und MeHg<sup>+</sup> konnten in den Proben aus der Rhône nachgewiesen werden (Fig. 1). Die niedrigsten Hg-Konzentrationen wurden in den Proben aus dem Belauer See gefunden. Das Verhältnis von MeHg<sup>+</sup> zu Gesamt-Hg war in den Proben aller Probenahmeflächen vergleichbar. Bei zwei der kontinuierlich beprobten Probenahmeflächen, Rhône und Tees, konnten signifikante zeitliche Trends der Gesamt-Hg- sowie der MeHg<sup>+</sup>-Konzentrationen im Fisch festgestellt werden. Abnahmen der Gesamt-Hg- und somit auch der MeHg<sup>+</sup>-Konzentration, jedoch nicht des Verhältnisses der beiden Parameter, konnten in den Proben aus dem Belauer See (nicht signifikant) und der Rhône (signifikant) beobachtet werden.

### Fazit

In dieser Studie wurde gezeigt, dass die Gesamt-Hg-Konzentration in Muskulaturproben von Fischen verschiedener europäischer Gewässer in fast allen Fällen oberhalb der UQN liegt. Einzige Ausnahme ist die Jahresprobe 2012 des Belauer Sees, in der die UQN von 20 µg/kg unterschritten wird.

### Danksagung / Acknowledgement

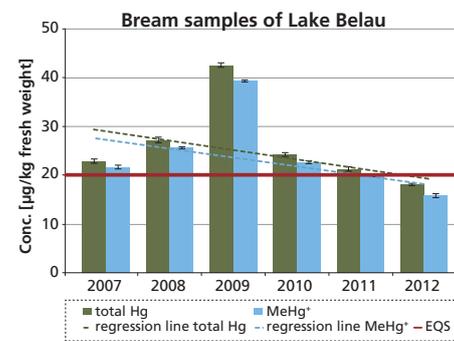
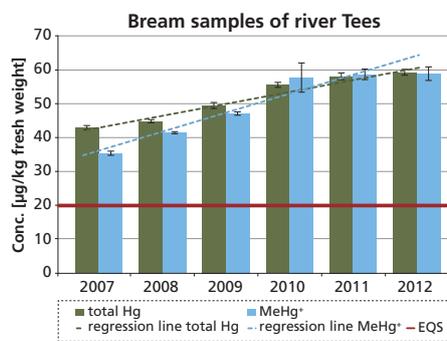
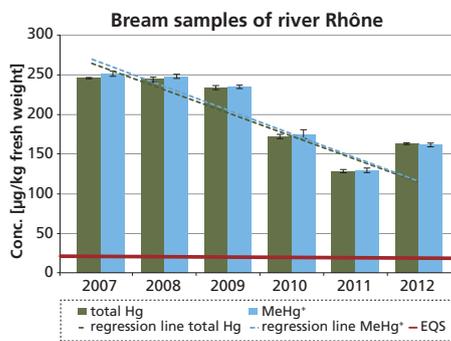
Wir danken der European Flame Retardant Association, der Plastics Europe Association und der European Extruded Polystyrene Insulation Boards Association für die Bereitstellung der Fischproben.

### Auftraggeber / Sponsor

Finanzierung durch Mittel der Fraunhofer-Gesellschaft

### Kooperationspartner / Cooperation partner

Biogeographie, Universität Trier



F1

## Background and aims

For the implementation of the European Water Framework Directive (2000/60/EG) an environmental quality standard (EQS) of 20 µg/kg mercury (Hg) in fish tissue was set (EU-Directives 2008/105/EG and 2013/39/EU). Inorganic Hg and organic Hg, the latter mainly in the form of monomethylmercury (MeHg<sup>+</sup>) must be assessed separately because of their distinct chemical behaviors and ecotoxicity profiles. For example, MeHg<sup>+</sup> is particularly relevant for the secondary poisoning of predator organisms. However, only the total Hg concentration must currently be determined.

This study was carried out in the context of a Masters thesis by Regine Nguetseng Nguedigum, aiming to provide answers to the following questions:

- 1) Is the EQS for Hg in European freshwater fish - as data from the German Environmental Specimen Bank have shown for bream (*Abramis brama*) samples in Germany - clearly exceeded?
- 2) What is the concentration of Hg in European freshwater fish compared to bream from a reference site of the German Environmental Specimen Bank?
- 3) Are there any temporal trends in the concentrations of total Hg and MeHg<sup>+</sup> in fish?
- 4) Is the proportion of total Hg represented by MeHg<sup>+</sup> constant at the different sampling sites over time?

## Approach

A monitoring program designed to assess the temporal and spatial trends of hexabromocyclododecane (HBCD) at different sites across Europe has sampled bream from different European locations since 2007, preparing pooled and homogenized filets from ~15 fish per site each year. The selected sampling sites are located on the rivers Tees/UK, Mersey/UK, Western-Scheldt/NL, Götaälv/SE, Rhône/FR and Lake Belau/DE. The last of these is a reference site for the German Environmental Specimen Bank and few anthropogenic influences are expected. For the analysis of total Hg and MeHg<sup>+</sup>, pooled annual bream muscle samples representing the period 2007-2012 were provided

from the HBCD monitoring program, although no samples were available from the Mersey and Götaälv sites between 2009 and 2011. Total Hg levels were determined by cold vapor AAS, and MeHg<sup>+</sup> levels were determined by GC/ICP-MS.

## Results

In all the fish samples more than 80 % of the total Hg was represented by MeHg<sup>+</sup>. The highest concentration of total Hg and MeHg<sup>+</sup> was found in samples from the river Rhône. The lowest concentration of total Hg was found in samples from the reference site Lake Belau. The MeHg<sup>+</sup> fraction of the total Hg was comparable for fish from all sampling sites. At two of the continuously sampled sites, Rhône and Tees, significant temporal trends in total Hg and MeHg<sup>+</sup> concentrations were detected. Decreasing total Hg concentrations and therefore also a decline of the MeHg<sup>+</sup> levels were detected in fish from the reference site Lake Belau (not significant) and the river Rhône (significant). There was no variation of the ratio of these parameters over time.

## Conclusion

The total Hg levels in fish muscles from all sites were found to be above the EQS, with the exception of the 2012 sample from the reference site Lake Belau. Here, the total Hg concentration was below the EQS of 20 µg/kg.

## Contact / Ansprechpartner

Dr. Burkhard Knopf  
Tel: +49 2972 302-208  
burkhard.knopf@ime.fraunhofer.de

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

*Figure 1: Comparison of monitoring data for total Hg and MeHg<sup>+</sup> in pooled bream muscle samples from three sites (fresh weight data). Standard deviations are based on replicate analysis (n = 2-4).*