

Quecksilber in Fichtennadeln als Immissionsmarker

Alfred FÜRST

Abstract

Mercury in Spruce Foliage as a Marker of Air Pollution Stress

Sulphur as a marker of air pollution stress in foliage and for zoning of air quality is increasingly losing its importance. On the one hand, more and more fuels with low sulphur contents are used; on the other hand, technical tools such as filters are used to eliminate SO₂. A convenient marker shall hardly be retained by such filters. It shall escape in case of many different pollutants. It must accumulate in the foliage. It shall not or only to a very minor extent be absorbed by the roots. It shall be identifiable with simple analytical methods. The suitability of mercury as a marker of air pollution stress has been assessed by means of the Austrian Bio-Indicator Grid using sample data of autumn 2006.

Keywords: Mercury in foliage, air pollution, Austrian Bio-Indicator Grid

Kurzfassung

Schwefel in Blättern oder Nadeln als primärer Marker für den Immissionseinfluss und zur Zonierung von Immissionsgebieten verliert zunehmend an Bedeutung: Einerseits werden verstärkt schwefelarme Brennstoffe verwendet, andererseits kommen Filter zur Entfernung von SO₂ zum Einsatz.

Ein möglicher neuer Marker darf nur schwer von solchen Filter zurückgehalten werden, soll bei einer Vielzahl verschiedener Emittenten entweichen, muss sich im Blatt-/Nadelmaterial akkumulieren, soll nicht oder nur im geringen Maß über den Boden aufgenommen werden und durch eine einfache Analytik erfassbar sein. Ob sich Quecksilber als Marker zur Feststellung des Immissionseinflusses eignet, wurde mit den Proben des *Österreichischen Bioindikatornetzes* aus dem Herbst 2006 untersucht.

Schlüsselworte: Quecksilber in Fichtennadeln, Luftverunreinigungen, Bioindikatornetz

Eigenschaften, Vorkommen und Verbreitung in der Umwelt

Quecksilber ist bei Raumtemperatur ein flüssiges Schwermetall. Durch den hohen Dampfdruck kann eine gesättigte Atmosphäre bis zu 18g Hg/m³ enthalten. Die Gehalte in der Erdkruste liegen bei rund 0,02 mg/kg. In Österreich findet man Quecksilber sulfidisch (Schwazit, Donharrisit, Cinnabarit, Balkanit) oder als Coloradonit an Tellur gebunden. Weiters kommt Quecksilber auch

elementar als Silberamalgam (Moschellansbergit) und Goldamalgam und gediegen als Quecksilbermetall vor (Weber et al 1997).

Durch seine geringe Wasserlöslichkeit findet man Quecksilber auch im Süß- (0,1 µg/l) und Meerwasser (0,03 µg/l). Neben diesen natürlichen Quellen spielt allerdings der Einfluss des Menschen eine wesentliche Rolle beim Eintrag von Quecksilber in Ökosysteme. So kann elementares Quecksilber bei einer Reihe von industriellen Prozessen (Erzaufarbeitung, Metallgewinnung, Chlor/Alkali-Elektrolyse, Zementerzeugung, Müll- und Kohleverbrennung) entstehen. Es ist aus der Abluft nur schwer mit Filtern zu entfernen, weil es gasförmig vorliegt.

Neben elementarem Quecksilber stellen organische Quecksilberverbindungen in der Umwelt ein Problem dar. Sie wurden als Fungizide eingesetzt. Organische Quecksilberverbindungen (zumeist als Methylquecksilber) werden aus elementarem Quecksilber oder anorganischen Quecksilberverbindungen durch Bakterien gebildet und werden so in der Umwelt verbreitet. Durch ihre gute Fettlöslichkeit durchdringen sie Membranen und reichern sich im Fettgewebe an. Besonders bedenklich ist die Anreicherung von Quecksilber in der Nahrungskette.

Quecksilber wird von der Pflanze nicht benötigt, reichert sich aber in den Blättern und Nadeln durch Aufnahme aus der Luft (als elementares Quecksilber oder als Methylquecksilber) - analog zu Schwefel, Fluor und Chlor - an (Erickson et al. 2003, Fleck et al. 1999, Rea et al. 2002, Grigal 2003). Die Quecksilbergehalte wirken in den vorkommenden Konzentrationen zwar nicht toxisch auf die Pflanze, belasten aber das Ökosystem Wald.

Quecksilber wird nicht von den Wurzeln aufgenommen, daher haben hohe Bodenquecksilbergehalte keinen direkten Einfluss auf den Quecksilbergehalt in den Blättern und Nadeln (Erickson et al. 2003, Fleck et al. 1999). Es besteht allerdings die Möglichkeit, dass flüchtige Quecksilberverbindungen aus dem Boden entweichen, in den Blättern und Nadeln eingelagert und so auch teilweise historische Immissionsmuster abgebildet werden.

Analytik

Die Probenahme erfolgt wie bei anderen Untersuchungen im Herbst, allerdings sollte sie im Untersuchungsgebiet innerhalb weniger Tage abgeschlossen werden, um die Ergebnisse besser vergleichen zu können (Rasmussen 1995). Ein so kurzer Zeitraum ist beim

Österreichischen Bioindikatornetz nicht möglich, hier werden die Proben österreichweit innerhalb von fünf Wochen geworben.

Die Proben sollten bei niedriger Temperatur (40-50 °C) luftgetrocknet werden, um Verluste zu vermeiden. Probenzerkleinerung und -lagerung haben keinen Einfluss auf die Quecksilbergehalte der Probe (Rasmussen und Mierle 1991).

Im Gegensatz zum klassischen Verfahren, das aus Säureaufschluss der Probe im geschlossenen System und anschließender Quecksilberbestimmung mittels Kaltdampftechnik auf Atomabsorption besteht, vereinfacht der Quecksilberanalysator (LECO Instrumente GmbH - AMA 258) die Analytik wesentlich (Rea und Keeler 1998). Die gemahlene Pflanzenprobe wird direkt in ein Verbrennungsschiffchen eingewogen und mit Sauerstoff verbrannt. Quecksilber wird elementar auf einem Goldkatalysator als Amalgam abgeschieden und aufkonzentriert. Dieser wird elektrisch aufgeheizt und der Quecksilberdampf in eine Messzelle geleitet. Der Quecksilbergehalt wird anschließend mit einem Atomabsorption-Spektrometer bestimmt.

Durch den direkten Einsatz der festen Probe werden Verunreinigungen und Verluste bei der Probenvorbereitung vermieden. Im Durchschnitt benötigt man für eine Analyse nur fünf Minuten. Mit dieser einfachen Analysenmethode sind auch geringe (natürliche) Quecksilbergehalte mit ausreichender Präzision nachweisbar. Zur Qualitätskontrolle wurde das Standardreferenzmaterial BCR62 *Olive Leaves* und BCR 679 *Cabbage Powder* verwendet.

Ergebnisse

Die Gehalte im Pflanzenmaterial liegen zwischen 0,005 bis 0,066 mg/kg (Tabelle 1). In der Tabelle 2 ist die Häufigkeit der Quecksilbergehalte je Bundesland dargestellt.

Gehalte über 0,025 mg Hg/kg konnten in Kärnten, Oberösterreich, Tirol und Wien nachgewiesen werden. In Abbildung 1 ist die räumliche Verteilung der Quecksilbergehalte in den Proben des Bioindikatornetzes für das Jahr 2006 dargestellt.

Besonders auffallend sind die Gebiete mit Eisen- und Stahlerzeugung im Linzer Raum und in Leoben/Donaupitz. Überraschend ist hier, dass sich der Einfluss von Linz bis Passau donauaufwärts und bis Amstetten donauabwärts nachweisen lässt. Die Sinterung von österreichischem Eisenerz aus dem Erzberg ist derzeit

Tabelle 1:
Minima, Maxima und Mittelwerte der Quecksilbergehalte (mg Hg/kg) beim Bioindikatornetz im Nadeljahrgang 1 je Bundesland

Table 1:
Minima, maxima and mean values of mercury concentrations (mg Hg/kg) in needle year 1, according to federal province, as shown in the Bioindicator Grid 2006

Bundesland	Anzahl	Minimum	Maximum	Mittel
Burgenland	57	0,005	0,012	0,008
Kärnten	94	0,007	0,051	0,012
Niederösterreich	163	0,005	0,018	0,010
Oberösterreich	103	0,008	0,038	0,014
Salzburg	50	0,008	0,017	0,011
Steiermark	157	0,007	0,024	0,011
Tirol	112	0,007	0,066	0,012
Vorarlberg	24	0,008	0,015	0,011
Wien	9	0,008	0,034	0,016

Tabelle 2:
Häufigkeit der Quecksilbergehalte (mg Hg/kg) beim Bioindikatornetz 2006 im Nadeljahrgang 1 je Bundesland

Table 2:
Frequency of mercury concentrations (mg Hg/kg) in needle year 1, according to federal province, as shown in the Bioindicator Grid 2006

Bundesland	unter 0,009	0,009 bis 0,012	0,012 bis 0,015	0,015 bis 0,018	0,018 bis 0,025	über 0,025
Burgenland	44	13	-	-	-	-
Kärnten	14	56	16	5	2	1
Niederösterreich	63	81	17	2	-	-
Oberösterreich	5	38	32	14	9	5
Salzburg	9	33	5	3	-	-
Steiermark	22	90	29	9	7	-
Tirol	36	43	19	9	3	2
Vorarlberg	3	14	6	1	-	-
Wien	2	2	1	2	-	2
Österreich	198	370	125	45	21	10
%	25,75	48,11	16,25	5,85	2,73	1,30

eine der wichtigsten Quecksilberquellen in Österreich (Umweltbundesamt 2004).

Aber auch im Großraum von Graz und Wien sind höhere Quecksilbergehalte feststellbar. Für eine Zuordnung zu einzelnen Emittenten ist aber das Bioindikatornetz nicht dicht genug; hierfür wären weitere Verdichtungen notwendig. Im Inntal wurden erhöhte Gehalte im Bereich von Schwaz und Brixlegg festgestellt. Hier wurden auch die höchsten Gehalte mit 0,066 mg Hg/kg nachgewiesen.

Historisch interessant ist auch die Ursache der höheren Quecksilbergehalte in Brückl/Kärnten und in Hallein/Salzburg: Hier wurde bis Ende der neunziger Jahre die Chlor/Alkali-Elektrolyse nach dem Quecksilberamalgam-Verfahren durchgeführt. Durch eine

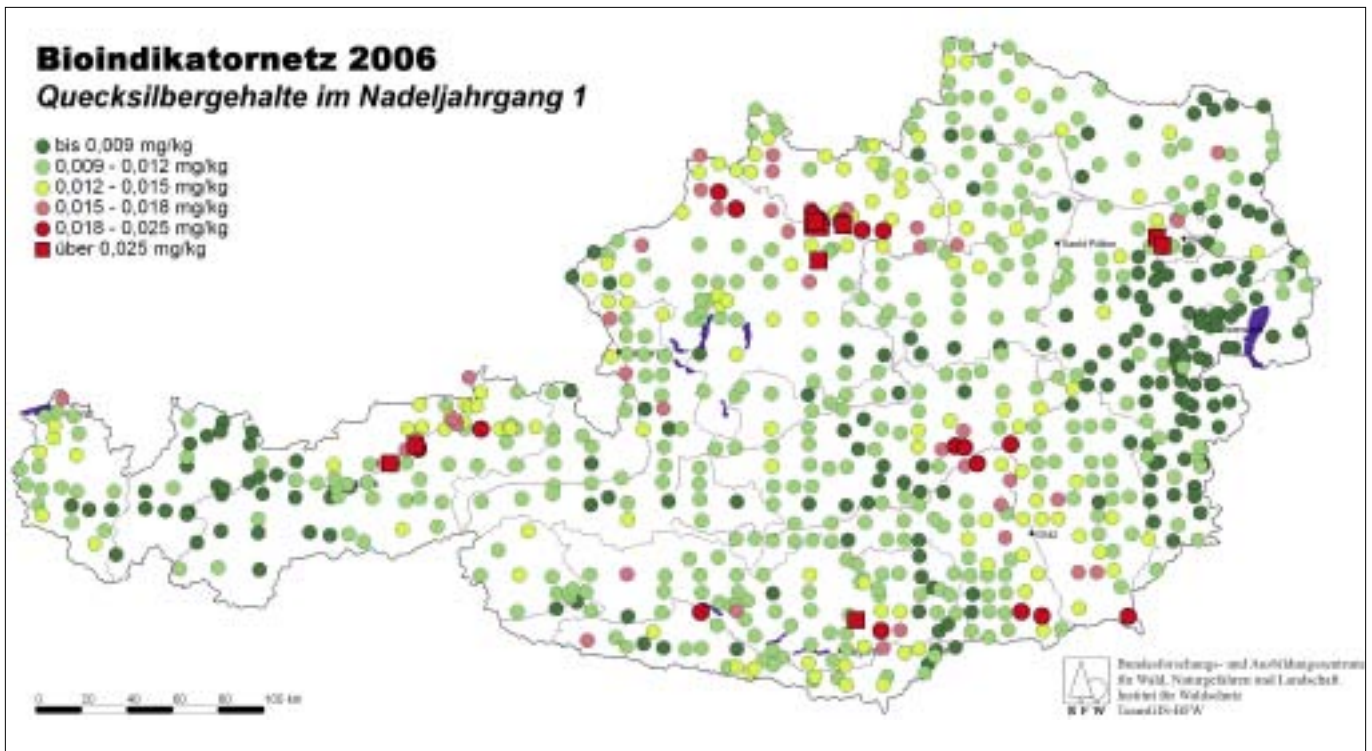


Abbildung 1:
Räumliche Verteilung der Quecksilbergehalte der Proben des Bioindikatornetzes 2006

Figure 1:
Distribution of mercury concentrations within the Bio-Indicator Grid 2006

Technologie-Umstellung der Anlage in Brückl und die Werkschließung in Hallein wurden diese beiden Emissionsquellen beseitigt.

Die Methode ist auch empfindlich genug, um Spuren aus natürlichen Quecksilbervorkommen festzustellen, so etwa in Stockenboi/Kärnten in der Nähe von Spittal an der Drau.

Die Quecksilbergehalte in den Nadeln des Bioindikatornetzes 2006 sind zumeist gering, allerdings wurde - wie obige Beispiele zeigen - die Eignung von Quecksilber als Immissionsmarker sehr deutlich unter Beweis gestellt. Im nächsten Schritt soll die zeitliche Entwicklung der Quecksilbergehalte geprüft werden. Dazu sollen historische Proben vom Herbst 1996 aus der Probenbank des Österreichischen Bioindikatornetzes verwendet werden.

Literatur

- Erickson, J. A., Gustin, M. S., Schorran, D. E., Johnson, D. W., Lindberg, S. E., Coleman, J. S. 2003: Accumulation of atmospheric mercury in forest foliar. *Atmospheric Environment* 37: 1613-1622.
- Fleck, J. A., Grigal, D. F., Nater, E. A. 1999: Mercury uptake by trees: An observational experiment. *Water, Air, and Soil Pollution* 115: 513-523.

- Grigal, D. F. 2003: Mercury sequestration in forests and peat lands: A review. *J. Environ. Qual.* 32: 393-405.
- Rasmussen, P. E. 1995: Temporal variation of mercury in vegetation. *Water, Air, and Soil Pollution* 80: 1039-1042.
- Rasmussen, P. E., Mierle, G. 1991: The analysis of vegetation for total mercury. *Water, Air, and Soil Pollution* 56: 379-390.
- Rea, A. W., Keeler, G. J. 1998: Microwave digestion and analysis of foliage for total mercury by cold vapour atomic fluorescence spectroscopy. *Biogeochemistry* 40: 115-123.
- Rea, A. W., Lindberg, S. E., Scherbatskoy, T., Keeler, G. J. 2002: Mercury accumulation in foliage over time in two northern mixed-hardwood forests. *Water, Air, and Soil Pollution* 133: 49-67.
- Weber, L., Cerney, I., Ebner, F., Fritz, I., Göd, R., Göttinger, M. A., Gräf, W., Paar, W. H., Prohaska, W., Sachsenhofer, R. F., Schroll, E., Schultz, O., Sterk, G., Vavtar, F. 1997: Metallogenetische Karte von Österreich 1:500.000. *Archiv für Lagerstättenforschung* Nr. 19, Geologische Bundesanstalt Wien.
- Umweltbundesamt 2004: Medienübergreifende Umweltkontrolle in ausgewählten Gebieten. Monographien M-168, Umweltbundesamt GmbH Wien.

Alfred Fürst, Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft, Institut für Waldschutz, Seckendorff-Gudent-Weg 8, A-1131 Wien, Tel.: +43-1-87838 1114, E-Mail: alfred.fuerst@bfw.gv.at

Web-Tipp
www.bioindikatornetz.at