



Barrow (Alaska)



Alert (Kanada)



Spitzbergen (Europa)

# Verschmutzung der Pole mit Quecksilber

Die globale Erwärmung lässt nicht nur das Eis an den Polen schmelzen. Sie scheint indirekt auch dafür zu sorgen, dass sich ausgerechnet in diesen abgelegenen, ökologisch sensiblen Regionen neuerdings giftiges Quecksilber aus der Luft im Schnee ansammelt.

Von Ralf Ebinghaus, Christian Temme und Jürgen W. Einax

Die polaren Ökosysteme sind die letzten weithin unberührten Gebiete der Erde. Auch die Luft ist hier noch kaum mit vom Menschen verursachten (anthropogenen) Schadstoffen belastet. Das verwundert nicht – schließlich liegen die hoch industrialisierten Regionen Eurasiens und Amerikas in weiter Ferne. Zudem unterbinden großräumige meteorologische Prozesse in der Regel den Austausch von Luftmassen zwischen gemäßigten Breiten und Polargebieten.

Dennoch lassen sich auch in diesen abgelegenen Regionen mit der modernen chemischen Analytik Luftschadstoffe nachweisen. Dabei findet man die so genannte Hintergrundkonzentration dieser Substanzen: eine Art weltweite Grundbelastung, die kurzfristig kaum schwankt. Deshalb war das Erstaunen groß, als Forscher 1998 in der Zeitschrift »Nature« von einem Phänomen in der kanadischen Arktis berichteten, das später auch in der Antarktis nachgewiesen wurde: den »atmosphärischen Quecksil-

berrückgängen«. Dabei fällt der Gehalt der Polarluft an dem giftigen Schwermetall plötzlich weit unter das Hintergrundniveau, sodass selbst die empfindlichsten Messgeräte oft fast nichts mehr davon entdecken können. Was das Phänomen noch rätselhafter erscheinen ließ: Es tritt nur in der relativ kurzen Zeit nach dem Wiederauftauchen der Sonne am Ende der monatelangen winterlichen Polarnacht auf, das heißt zu Beginn des arktischen oder antarktischen Frühlings.

## Ein globaler Umweltschadstoff

Damit standen plötzlich beunruhigende Fragen im Raum: Was geschieht mit dem Quecksilber, das aus der Atmosphäre verschwindet? Landet es im polaren Ökosystem – und zwar just zu der ökologisch so sensiblen Zeit, wenn das Leben aus seiner monatelangen Winterstarre erwacht? Und sind die Polregionen trotz – oder wegen – ihrer Abgeschlossenheit eine Art Deponie, auf der sich die weltweiten Quecksilber-Emissionen letztendlich ansammeln? Intensive Untersuchungen in den letzten fünf Jahren haben Antworten auf diese Fragen geliefert, über die wir hier berichten wollen.

Quecksilber gilt heute als globaler Umweltschadstoff. In elementarer Form ist es relativ flüchtig und kann so als Dampf auch in die Atmosphäre gelangen, wo es sich erstaunlich lange hält: ein bis zwei Jahre. Damit hat es genug Zeit, sich zumindest über eine komplette Erdhalbkugel zu verteilen. Dass es so lange in der Luft bleibt, liegt an der schlechten Wasserlöslichkeit und geringen chemischen Reaktivität von elementarem Quecksilber. Weltweit untersuchen derzeit viele Wissenschaftler den Ferntransport des Metalls in der Atmosphäre und gehen der Frage nach, wie es sich in giftige, wasser- und fettlösliche organische Verbindungen umwandelt und innerhalb von Gewässern in der Nahrungskette anreichert. Dabei verfeinern sie die Methoden zur Analyse von Quecksilber in den verschiedensten Umweltbereichen, ergründen, wie es mit welchen anderen Stoffen reagiert, und stellen Modelle zu seiner globalen Verteilung auf.

Ihre Ergebnisse bilden die Grundlage für internationale Konventionen sowie Gesetze und Kontrollbestimmungen einzelner Länder. Seit 1990 findet in regelmäßigen Abständen eine internationale

An mehreren Stellen der Polarregionen haben Umweltforscher in den letzten Jahren unter teils extremen Bedingungen den jahreszeitlichen Verlauf der Quecksilbergehalte in der Luft und am Boden ermittelt: an der Station Barrow in Nordalaska, bei Alert in der kanadischen Arktis und auf Spitzbergen (links). Auf der anderen Seite des Globus führten deutsche Wissenschaftler – darunter die Autoren – Untersuchungen an der Station Neumayer durch (rechts). Sie befindet sich zehn Meter unter der Schneedecke, aus der nur die Außenaufbauten wie Lüftungsschächte und Satellitenkuppeln herausragen.

ALFRED WEGENER-INSTITUT, BREMENHAVEN



Station Neumayer (Antarktis)

Konferenz zum Thema »Quecksilber als weltweiter Umweltschadstoff« statt, mit steigender Teilnehmerzahl. Jüngsten Daten des Umweltprogramms der Vereinten Nationen (Unep) zufolge wurden die Gesundheitsgefahren durch das Schwermetall bislang deutlich unterschätzt. So scheint die Konzentration dieses Elements im Blut jeder zwölften US-Amerikanerin über den Grenzwerten zu liegen, was Schädigungen insbesondere bei der Hirnfunktion von Neugeborenen befürchten lässt.

Die Toxizität des Quecksilbers ist schon lange bekannt. Trotzdem führte erst eine große Vergiftungskatastrophe dazu, dass in großem Maßstab umwelt- und gesundheitspolitische Konsequenzen gezogen wurden. Im Jahre 1956 trat bei den Bewohnern der südjapanischen Insel Kiuschu an der Minamatabucht eine bis dahin unbekannte Erkrankung des Nervensystems auf. Fast fünfzig Personen starben, erheblich mehr erlitten dauerhafte Schäden; bis heute gibt es als Spätfolge weitere Todesfälle und Erkrankungen.

Als Ursache stellte sich eine Quecksilbervergiftung heraus. Eine chemische

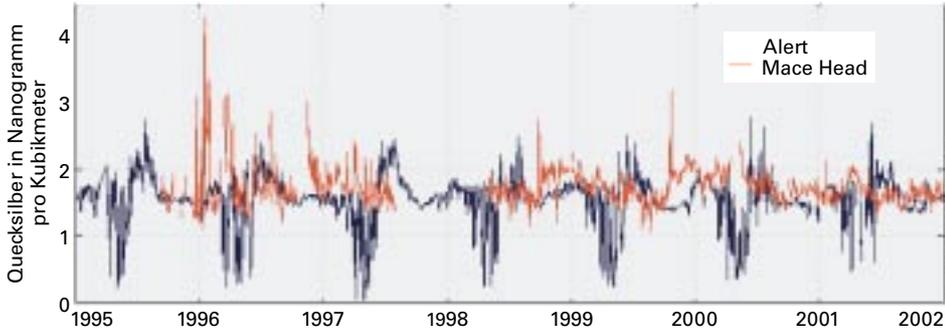
Fabrik hatte von 1932 bis 1986 mehr als 80 Tonnen des Elements in Form seines Sulfats, das als Katalysator bei der Herstellung von Acetaldehyd diente, mit ihren Abwässern ins Meer geleitet. Mikroorganismen wandelten die Verbindung in Methylquecksilberchlorid um, das sich in den Fischen, einem Hauptnahrungsmittel der dortigen Bevölkerung, anreicherte. Bei einem weiteren schweren Unglück verzehrten 1971/72 Menschen im Irak mit Quecksilber gebeiztes

Saatgut. Über 6500 erkrankten und fast 500 starben.

In den 1960er und 1970er Jahren fanden sich dann auch stark erhöhte Quecksilbergehalte im Fisch aus Seen in Skandinavien und Nordamerika. Ursache war hier nicht mehr eine lokale, akute Verschmutzung, sondern der Ferntransport des Schwermetalls über die Atmosphäre. Daraufhin verschärften viele Länder ihre Grenzwerte für die Emission von Quecksilber und die maximal zuläs- ▶

## IN KÜRZE

- ▶ Messungen seit 1995 ergaben, dass in den Polarregionen jeweils im Frühjahr der **Quecksilbergehalt der Luft** vorübergehend weit unter den normalen Hintergrundpegel sinkt.
- ▶ Das Schwermetall verschwindet aber nicht einfach, sondern lagert sich auf Eis und Schnee ab. Dort wird ein großer Teil in **quecksilberorganische Verbindungen** umgewandelt, die Eingang in die Nahrungskette finden können.
- ▶ Als unmittelbare Ursache des fatalen Effekts erwies sich der **Abbau von Ozon** durch Brom, das die wiederkehrende Sonne nach der langen Polarnacht aus angesammelten **Meersalz-Aerosolen** freisetzt. Bei diesem Abbau entsteht Bromoxid und reagiert mit Quecksilberdampf zu schwerflüchtigen Verbindungen, die sich leicht ablagern.
- ▶ Eigentliche Ursache des Phänomens ist vermutlich die **globale Erwärmung**, die das Wachstum von Brom freisetzenden Algen im Eismeer fördert.



▷ sige Menge in Nahrungsmitteln. Außerdem ging man in Teilen Europas sowie Süd- und Nordamerikas – hauptsächlich in den gemäßigten Breiten – dazu über, die Quecksilbergehalte der Atmosphäre zu überwachen. In den Polarregionen ließen die extremen Bedingungen, logistische Schwierigkeiten und hohe geräte-technische Anforderungen analoge Messungen allerdings lange nicht zu.

**Plötzlicher Rückgang im Frühling**

So wurde erst 1995 bei der Siedlung Alert in der kanadischen Arktis damit begonnen, die Konzentration von elementarem Quecksilber in der Luft kontinuierlich aufzuzeichnen. Nur wenig später nahm die westirische Forschungsstelle Mace Head Dauermessungen auf. Auf Grund neuer geräte-technischer Entwicklungen wurde erstmals eine zeitliche Auflösung von fünf Minuten erreicht. Obwohl dreißig Breitengrade zwischen den beiden Stationen liegen, waren die Jahresmittelwerte der gemessenen Konzentrationen fast identisch. Sie zeigten, dass die Hintergrundbelastung auf der Nordhalbkugel bei etwa 1,7 Nanogramm pro Kubikmeter liegt, und stimmten mit älteren Datensätzen von anderen entlegenen Messstellen in der nördlichen Hemisphäre überein.

Doch ein eklatanter Unterschied zwischen den beiden Messreihen tauchte jeweils zu Beginn des arktischen Frühlings auf. Dann gingen die Quecksilbergehalte in der polaren Atmosphäre wie-

derholt plötzlich für kurze Zeit zurück und sanken deutlich unter die Hintergrundkonzentration. Nichts dergleichen war in den Daten von Mace Head zu erkennen. Ihr zeitlicher Verlauf zeigte nur sehr geringe Schwankungen – im Einklang mit den Erwartungen für eine Messstelle fernab von anthropogenen Einflüssen.

Was war die Ursache der unerwarteten arktischen Quecksilberrückgänge? Einen ersten Fingerzeig lieferte die auffällige Parallelität zu einem anderen, schon länger bekannten Phänomen: Auch die Konzentration des bodennahen Ozons sinkt im polaren Frühling vorübergehend stark ab. Der Vergleich der Kurven für die beiden Substanzen ergab eine geradezu frappierende Übereinstimmung: Innerhalb kurzer Zeiträume fielen die Quecksilber- und Ozonkonzentrationen fast simultan bis nahe an die Nachweisgrenze ab und stiegen nach einigen Stunden ebenso gleichmäßig wieder auf das Ausgangsniveau an (Kasten).

Beim bodennahen Ozon ließen sich die Schwankungen mit photochemischen Abbaureaktionen erklären. Quecksilber ist jedoch ein chemisches Element, das nicht zerstört werden kann, sondern sich auf andere Weise der Messung entziehen muss. Die Vermutung lag daher nahe, dass es aus der Atmosphäre entfernt und auf den Meer-, Eis- oder Landoberflächen deponiert wird.

Doch zunächst galt es zu klären, ob das Phänomen auch am Südpol auftritt.

◀ Langjährige Messungen des Quecksilbergehalts der Luft im kanadischen Alert und in der westirischen Forschungsstation Mace Head ergaben einen überraschenden Unterschied: In der Arktis sanken die Werte im Frühjahr jeweils kurzzeitig bis fast an die Nachweisgrenze ab.

Dazu starteten Forscher des GKSS Forschungszentrums Geesthacht, des Alfred-Wegener-Instituts für Polar- und Meeresforschung (AWI) in Bremerhaven und der Universität Jena Anfang 2000 ein 15-monatiges Projekt in der deutschen Antarktis-Station Neumayer. Sie liegt im nordöstlichen Bereich des Weddellmeeres auf dem Ekström-Schelfeis und wird ganzjährig vom AWI betrieben.

Die Messungen fanden im 1,6 Kilometer von der Station entfernten Spurenstoff-Observatorium statt und überdeckten den Zeitraum von Januar 2000 bis Februar 2001, also mehr als einen Jahresgang. In der betreffenden Überwinterungsperiode legte die Luftchemikerin Astrid Löwe täglich bei Wind und Wetter den Weg von der Station zum Observatorium zurück, um neben ihrer Routinearbeit die GKSS-Messgeräte zu betreiben.

Zwischen März und Juli 2000 zeigten die Quecksilberwerte kaum Schwankungen und lagen mit durchschnittlich 1,15 Nanogramm pro Kubikmeter im Bereich der Hintergrundkonzentration auf der Südhalbkugel. Im gleichen Zeitraum stiegen die Ozongehalte dagegen kontinuierlich an, da zum antarktischen Winter hin immer weniger ultraviolette Sonnenstrahlung einfiel, die das Gas normalerweise zersetzt.

Nach dem polaren Sonnenaufgang im antarktischen Frühling brach die Quecksilberkonzentration dann mehrfach bis an die Nachweisgrenze von etwa 0,1 Nanogramm pro Kubikmeter ein. Parallel dazu gingen jeweils auch die Ozonwerte drastisch zurück. In den Sommermonaten von Januar bis Februar 2000 und von Dezember 2000 bis Februar 2001 gab es gleichfalls starke Schwankungen der Quecksilberkonzentrationen. Nun aber erfolgten sie gegenläufig zu den Änderungen des Ozongehalts.

Damit bestätigte sich, dass auch am Rande der Antarktis im Frühling die

Quecksilberkonzentration in der Atmosphäre plötzlich absackt. Außerdem besteht dort offenbar derselbe mysteriöse Zusammenhang mit Schwankungen im Ozongehalt. Eine direkte Verbindung zwischen dem Gas und dem Schwermetall war schwer vorstellbar. Demnach musste es eine indirekte Kopplung geben, wobei die Schwankungen in der Konzentration beider Stoffe von einer unbekanntem dritten Substanz verursacht werden.

### Die Brom-Connection

Schon in den späten 1980er Jahren hatten Forscher um Leonard A. Barrie vom Meteorologischen Dienst Kanadas, der heute bei der World Meteorological Organization in Genf arbeitet, erhöhte Bromkonzentrationen auf Filtermaterial während einzelner troposphärischer Ozonrückgänge entdeckt. Nachfolgende genauere Untersuchungen klärten den Zusammenhang. Danach vermag Brom in einer katalytischen Reaktion mit Hilfe von Sonnenlicht Ozon zu zersetzen (Spektrum der Wissenschaft 1/2001, S.

12). Als Zwischenprodukt entsteht dabei das Bromoxid-Radikal (BrO).

Im Frühjahr kommt es in der arktischen Atmosphäre zu regelrechten Bromexplosionen. Als Grund vermuten Umweltforscher, dass sich in der langen Polarnacht feine Schwebeteilchen (Aerosole), die Meersalz enthalten und von der offenen See herangeweht werden, am Rand der Packeiszone ablagern und ansammeln. Sobald die Sonne im Frühling wieder über den Horizont steigt, setzt sie aus diesen Partikeln einzelne Brom- sowie – in deutlich geringerem Maße – Chlor-Atome frei, die dann das Ozon zerstören und dabei Bromoxid bilden.

Den Beleg dafür lieferten sowohl Messungen am Boden als auch Daten des Spektrometers Gome (*Global Ozone Monitoring Experiment*) an Bord des europäischen Radarsatelliten ERS-2. Sie zeigten, dass im Frühling an den Polen oft plötzlich hohe Konzentration an Bromoxid auftreten. Im September 2000 lagen die höchsten Werte über dem südlichen Atlantik sowie rund um den antarktischen Kontinent – mit dem Maxi-

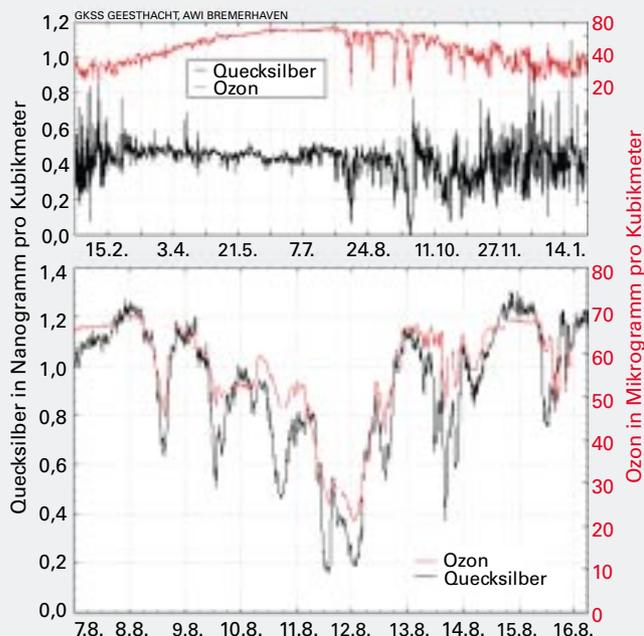
mum nördlich der Neumayer-Station bis etwa zum 55. Breitengrad.

Bromoxid ist aber seinerseits ein hochreaktives Molekül und kann als solches auch elementares Quecksilber angreifen. Dabei überführt es das Metall in zweiwertige Verbindungen wie das Oxid, die weniger flüchtig und daher besser deponierbar sind. Auf diese Weise könnte es, wie Hacene Boudries vom kanadischen Meteorologischen Dienst in Downsview (Ontario) und Kollegen vor zwei Jahren als Erste vermuteten, die plötzlichen atmosphärischen Quecksilberrückgänge verursachen.

### Einjährige Drift mit dem Packeis

Zur Überprüfung der Theorie lag es nahe, am Boden nachzuschauen. Wenn es stimmt, dass der Schadstoff aus der Luft verschwindet, weil er sich im Oberflächenschnee ablagert, müsste seine Konzentration dort zunehmen. Dies nachzuweisen ist jedoch selbst mit den leistungsfähigsten Methoden der Ultrasprenanalytik auch heute noch eine große Herausforderung. Nur sehr weni- ▷

## Spurenstoffe im Gleichtakt



Von Januar 2000 bis Februar 2001 verfolgten Forscher aus Bremerhaven, Geesthacht und Jena bei der deutschen Antarktis-Station Neumayer den Verlauf der Quecksilber- und der Ozonkonzentration in der bodennahen Luft (links oben). Dabei registrierten sie im antarktischen Frühling mehrfach fast zeitgleiche Einbrüche in den zwei Kurven, die jeweils die Einstundenmittelwerte zeigen (links unten). Offenbar besteht zu dieser Jahreszeit eine enge

Beziehung zwischen dem Quecksilber- und dem Ozongehalt der tiefen Luftschichten. Die Messungen fanden im Spurenstoff-Observatorium statt, das 1,6 Kilometer von der Station entfernt ist und auf Stelzen steht, um nicht vom Schnee zugeweht zu werden (rechts). Im Südsommer waren die Messgeräte in dem eigens aufgestellten roten Container untergebracht, der den Witterungsbedingungen im Winter aber nicht widerstanden hätte.

▷ ge Laboratorien sind in der Lage, diese Art von Untersuchungen durchzuführen. Die Quecksilberkonzentration in unbelastetem Schnee liegt im Bereich von wenigen milliardstel Gramm (Pico-gramm) pro Gramm Schnee. Derart niedrige Mengen korrekt zu bestimmen, stellt nicht nur höchste Ansprüche an Empfindlichkeit und Genauigkeit der Analyseverfahren, sondern erfordert auch aufwändige Qualitätssicherungsmaßnahmen, um mögliche Verunreinigungen während der Probenahme und späteren Untersuchung im Labor auszuschließen.

Deshalb gelang es erst 2001 der Gruppe um William H. Schroeder vom kanadischen Meteorologischen Dienst, saisonale Unterschiede der Quecksilberkonzentrationen im Oberflächenschnee aufzuspüren. Von Bord eines kanadischen Eisbrechers, der für ein Jahr im Packeis festlag und mit diesem etwa 500 Kilometer weit südwestwärts driftete, nahmen die Forscher tagtäglich Proben von frisch gefallenem Schnee. Während die Quecksilberkonzentrationen in den dunklen Wintermonaten bei weniger als acht Nanogramm pro Liter lagen, klet-

terten sie im Frühjahr auf Werte um 35 Nanogramm pro Liter.

Auch in Grönland, der östlichen kanadischen Arktis und der Hudson-Bay-Region sammelten Schroeder und seine Mitarbeiter in zwei Jahren an mehr als dreißig Stellen Schneeproben. Wie sich zeigte, war das Verteilungsmuster der gefundenen Werte über das gesamte Frühjahr hinweg sowohl regional als auch zeitlich eng mit den per Satellit gemessenen Konzentrationen an Bromoxid-Radikalen in der Luft korreliert. Daraus geht klar hervor, dass zwischen den atmosphärischen Quecksilberrückgängen und den erhöhten Bromoxid-Konzentrationen ein Zusammenhang besteht. Außerdem schürt es den Verdacht, dass das giftige Schwermetall in Küstennähe vermehrt in das Ökosystem gelangt.

Steven E. Lindberg und seine Gruppe am Nationallaboratorium Oak Ridge (Tennessee) führten vor zwei Jahren weitergehende Untersuchungen an der Station Barrow durch, die im Norden Alaskas direkt an der Eismeerküste liegt. Mit einem neuartigen Messsystem erfassten sie außer dem gasförmigen elementaren Metall auch Quecksilberverbindungen, die als Schwebstoffe oder Dampf in der Atmosphäre vorlagen. Deren Konzentrationen erwiesen sich bei ersten Messungen als verblüffend hoch: Mit bis zu einem Nanogramm pro Kubikmeter übertrafen sie die anderswo in Nordamerika und Europa gemessenen Werte um den Faktor hundert.

Bis dahin galt als ausgemacht, dass Quecksilberverbindungen nur in unmittelbarer Nähe von anthropogenen Emissionsquellen wie Müllverbrennungsanlagen und Kohlekraftwerken in erhöhten Konzentrationen auftreten können, da

◀ Als Bindeglied zwischen den rapiden Konzentrationsschwankungen von Quecksilber und Ozon in der polaren Frühlingsluft erwies sich Bromoxid. Den Beleg dafür erbrachten Daten des Spektrometers Gome an Bord des Radarsatelliten ERS-2. Die Aufnahme vom September 2000 zeigt hohe Konzentrationen von Bromoxid (in Molekülen pro Quadratmeter Luftsäule) genau dort, wo auch die Rückgänge im Gehalt der Luft an Quecksilber und Ozon auftreten. Im März dagegen ist fast nichts von dem hochreaktiven Gas zu entdecken.

sie ja nicht weit transportiert werden, sondern sich schnell ablagern. Fernab jeglicher Zivilisation derart große Mengen in Luftproben anzutreffen, war schlichtweg eine Sensation.

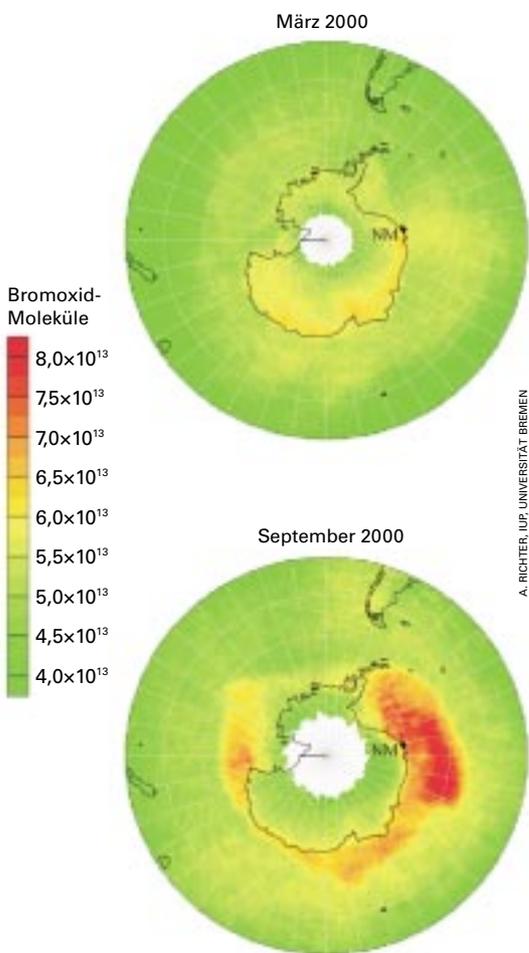
Die genauere Analyse der Daten zeigte, dass die Konzentration an Quecksilberverbindungen in der Atmosphäre erst am Beginn des polaren Frühlings emporschnellte, wenn die Intensität des Sonnenlichts zunahm. Und wie der Vergleich mit Neuschneeeproben ergab, stieg parallel dazu auch die Deposition des Schwermetalls an. Damit war der Beweis erbracht, dass das Quecksilber, das aus der Atmosphäre verschwindet, geradezu in das polare Ökosystem wandert. Nach Abschätzungen von Schroeder sind das über das gesamte Frühjahr hinweg etwa fünfzig bis hundert Tonnen. Für die Antarktis kommen wir auf eine ähnliche Zahl, wenn wir die erhöhten Bromoxid-Konzentrationen auf Satellitenbildern nutzen, um die Quecksilberdeposition zu ermitteln.

### Hoher Anteil des Schwermetalls ist »bioverfügbar«

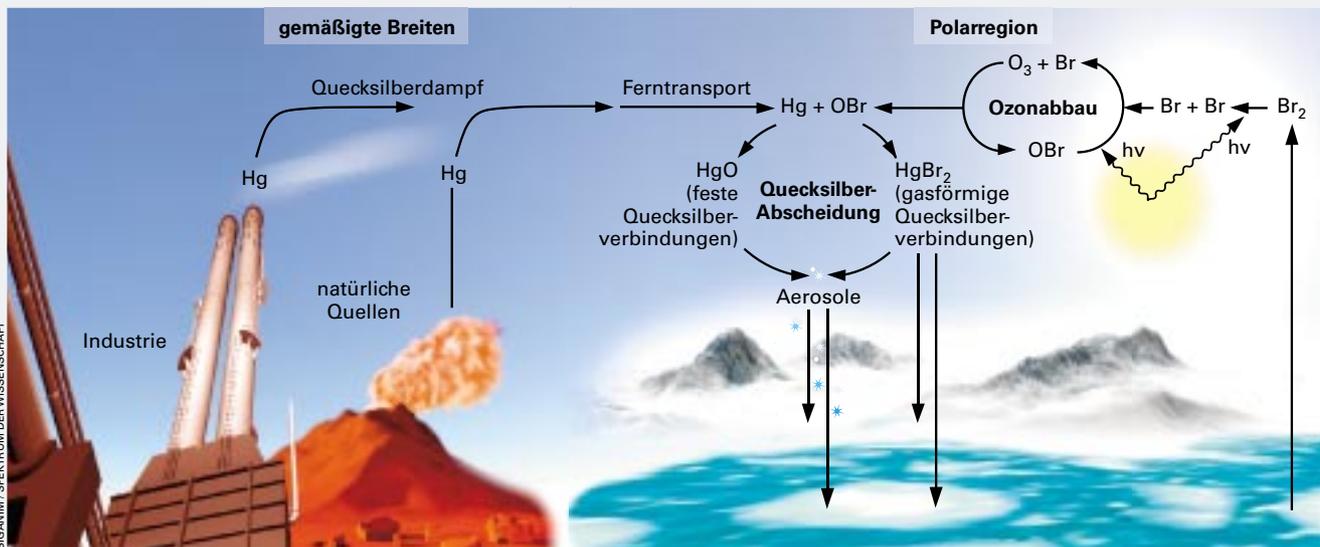
Die entscheidende Frage lautet nun: Führen diese Einträge zu einer Belastung des Ökosystems? Ist das Quecksilber also »bioverfügbar« und gelangt in die Nahrungskette oder findet es keinen Eingang in den biologischen Stoffkreislauf, weil es relativ stabil im Schnee gebunden bleibt?

Ein erster Schritt der Bioakkumulation ist in der Regel die Aufnahme eines Schadstoffes durch Mikroorganismen. Wie leicht das geschieht, hängt beim Quecksilber in hohem Maße von seiner Bindungsform ab: Während schwer lösliche Sulfide oder Selenide nicht resorbierbar sind, gelangen besser wasserlösliche Formen sehr leicht in die Nahrungskette. Dort können sie sich anreichern und unter Umständen in hochgiftige organische Quecksilberverbindungen wie Monomethylquecksilberchlorid umgewandelt werden. Solche Substanzen wurden bislang allerdings nicht im polaren Schnee gefunden.

Karen Scott von der Universität von Manitoba in Winnipeg hat ein Testverfahren entwickelt, mit dem sich der bioverfügbare Anteil von Quecksilber in flüssigen Proben beurteilen lässt. Es arbeitet mit gentechnisch veränderten Bakterien, in denen die Regulatorregion (der Promotor) eines Gens für Quecksil-



# Der Weg des Quecksilbers ins ewige Eis



**Gasförmiges elementares Quecksilber** aus Industrie und natürlichen Quellen wie Vulkanen hat eine sehr lange Verweildauer in der Luft. Dadurch kann es sich über die Erdatmosphäre verteilen und auch in die Polarregionen gelangen. Dort wird es jedes Frühjahr über einen komplizierten Reaktionszyklus »ausgefällt«. In der langen winterlichen Polarnacht sammeln sich nämlich am Rand des Packeises Meersalz-Aerosole an. Sobald die Sonne wieder-

kehrt, setzt sie daraus Brom-Atome frei, die in einem Kreislauf Ozon zerstören und dabei intermediär Bromoxid bilden. Dieses Gas wandelt das elementare Quecksilber in der Luft in Verbindungen wie das Oxid und das Bromid um, die wasserlöslich oder schwerflüchtig sind. In dieser Form kann das Schwermetall entweder direkt aus der Luft ausgewaschen werden oder sich an Aerosolteilchen binden und mit diesen zusammen ablagern.

berresistenz mit dem Gen für das Enzym Luciferase gekoppelt wurde. Nur der tatsächlich bioverfügbare Anteil unter der Gesamtheit aller Quecksilberverbindungen sollte fähig sein, die Zellwand zu durchdringen und ins Innere des Bakteriums zu gelangen. Wenn sich das Schwermetall dort an den Promotor anlagert, aktiviert es die Produktion von Luciferase, die das Bakterium bei Zugabe von Luciferin aufleuchten lässt. Die Intensität dieser Biolumineszenz zeigt die Menge an bioverfügbarem Quecksilber an.

Bei Untersuchungen in Barrow in Alaska ergab diese Analyse nach dem polaren Sonnenaufgang und vor Beginn der Schneeschmelze erstaunlich hohe Werte bis zu 25 Nanogramm pro Liter Oberflächenschnee. Die höchsten Gehalte wurden in der Regel einige Wochen nach dem Maximum der Gesamtkonzentration gemessen, die bis zu dreißig Nanogramm pro Liter erreichte. Schneeproben aus einem Seensystem in Kanada, die als Referenz dienen, enthielten dagegen das gesamte Jahr hindurch gleichmäßig nur etwa ein Nanogramm bioverfügbares Quecksilber pro Liter, was rund der Hälfte des Gesamt-

gehaltes entsprach. Ähnlich niedrige Werte fanden sich im Winter und nach der Schneeschmelze auch in Barrow.

Demnach kann ein bedeutender Teil des Quecksilbers, das sich im Frühjahr in der Polarregion ablagert, Eingang in die Nahrungskette finden. Dieser Teil scheint sich außerdem länger an der Schneeoberfläche zu halten als der nicht bioverfügbare Rest, was möglicherweise auf eine höhere Stabilität gegenüber photochemischen Reaktionen hinweist.

## Vom Schnee zurück in die Atmosphäre

Allerdings kann das Quecksilber anscheinend auch wieder aus dem Schnee entweichen. Auf welche Weise dieser Ausstrag geschieht, lässt sich derzeit noch nicht mit Sicherheit sagen. Am wahrscheinlichsten scheint jedoch zu sein, dass die Quecksilberverbindungen wieder zum Metall reduziert werden, welches dann verdampft. Den Umfang dieser Reemission zu kennen, wäre wichtig, da davon die Nettobilanz des Quecksilbereintrags in das polare Ökosystem im Frühjahr abhängt.

Aus Gewässeruntersuchungen weiß man schon länger, dass Sonnenlicht die

Reduktion von organischen Quecksilberverbindungen zum Metall auslösen kann. Dabei entsteht zugleich gelöster organischer Kohlenstoff, zum Beispiel in Form von Huminsäuren.

Erste Hinweise auf die Ausgasung von elementarem Quecksilber aus dem Schnee fanden Schroeder und Mitarbeiter, indem sie den Konzentrationsverlauf des Elements in der Luft über der Schneeoberfläche maßen: Die Konzentration nahm mit der Höhe ab. Außerdem war sie in den Zwischenräumen der Schneekristalle höher als in der Luftschicht direkt über dem Boden. Schroeder schließt daraus, dass sich in den obersten Zentimetern der Schneeschicht unter dem Einfluss von Sonnenlicht gasförmiges elementares Quecksilber bildet, das bei steigenden Temperaturen im Laufe des Tages in die Atmosphäre entweicht.

Eine Bestätigung dafür lieferten Christophe Ferrari und Mitarbeiter vom Laboratorium für Glaziologie und Geophysik der Umwelt in Grenoble bei Untersuchungen in Grönland und an der Hudson Bay im Frühjahr 2002. Dabei entdeckten sie unter anderem ausgeprägte Tagesgänge der Quecksilberkonzentra-

tionen in den winzigen luftgefüllten Hohlräumen in den oberen Zentimetern der Schneeschicht. Die höchsten Werte traten jeweils in den frühen Nachmittagsstunden auf. Ferrari und seine Mitarbeiter führen dies auf photochemische Reaktionen zurück, die innerhalb weniger Stunden ablaufen können.

Ganz genau wollten es Lindberg und Mitarbeiter wissen: Sie bestimmten unmittelbar an der Eisoberfläche, wie viel Quecksilber der Schnee ausgast. Dazu deckten sie die zu untersuchende Fläche mit einer so genannten Flusskammer aus hochgereinigtem Glas ab und zogen mit genau festgelegter Geschwindigkeit Außenluft hindurch. Indem sie simultan die Quecksilberkonzentration in der Außen- und der Kammerluft maßen, konnten sie aus der Differenz den Emissionsfluss aus dem Untergrund berechnen. Bei unbelasteten Böden liegt er in der Größenordnung von eins bis fünf Nanogramm pro Quadratmeter und Stunde.

Lindbergs Messungen ergaben teils das Hundertfache. Wie sich zeigte, war die Ausgasung bei intensiver Sonneneinstrahlung am stärksten, was die Untersuchungsergebnisse und Schlussfolgerungen von Ferrari und Schroeder bestätigt. Zusammenfassend kommt Lindberg zu dem vorläufigen Schluss, dass bis zu 25 Prozent des im Frühjahr deponierten

Quecksilbers wieder aus dem Schnee emittiert werden können.

Einerseits werfen die atmosphärischen Quecksilberrückgänge im polaren Frühjahr also immer noch viele Fragen auf. Andererseits aber bieten sie vielleicht auch den Schlüssel zur Lösung eines verwirrenden Rätsels. Übereinstimmenden Berichten zufolge hat in jüngster Zeit die Belastung höherer Organismen in der Arktis mit Quecksilber zugenommen, obwohl die Emission des Metalls in den vergangenen zwei Jahrzehnten weltweit um etwa dreißig Prozent gesunken ist. Dass in der Arktis entgegen dem globalen Trend mehr von dem Element freigesetzt wird als früher, lässt sich ausschließen. Wie aber kommt es dann, dass sich seine Konzentration in Seevögeln ungefähr verdoppelt hat und auch in Belugawalen und Seehunden deutlich, wenngleich nicht ganz so stark gestiegen ist?

**Nebeneffekt der Erderwärmung**

Der Widerspruch ließe sich erklären, wenn die atmosphärischen Quecksilberrückgänge ein relativ neues Phänomen wären. Es ist bekannt, dass in der Arktis während der vergangenen dreißig bis vierzig Jahre ein Klimawandel stattgefunden hat (Spektrum der Wissenschaft 3/2004, S. 26). So zeigen Beobachtungen, dass die das ganze Jahr über von Eis

**Nicht alles abgelagerte Quecksilber bleibt im polaren Ökosystem. Teils wird es über mehrere Zwischenschritte unter Mitwirkung von Sonnenlicht in das flüssige Metall (Schmelzpunkt: -38,9 Grad Celsius) zurückverwandelt. Dieses ist sehr flüchtig und kann wieder verdampfen. Mit einer dynamischen Flusskammer misst Steven E. Lindberg vom Nationallaboratorium Oak Ridge hier die Ausgasungsrate von Quecksilber während der Schneeschmelze in Nordalaska.**

bedeckte Fläche geschrumpft ist. Ein immer größerer Teil des Meereises bildet sich nur im Winter und schmilzt im Sommer wieder. Außerdem setzt der Schneefall später ein, die Schneeschmelze hingegen früher. Ein wärmerer arktischer Ozean sorgt zugleich für eine stärkere atmosphärische Zirkulation und eine höhere Temperatur der bodennahen Luftschichten.

Den Gome-Satellitendaten lässt sich entnehmen, dass erhöhte Konzentrationen an Bromoxid in der Regel nicht über den mehrjährigen Meereisflächen auftreten. Diese sind zu dick und zu wenig lichtdurchlässig, als dass darunter größere Mengen an Algen wachsen könnten, die eine wesentliche Quelle für

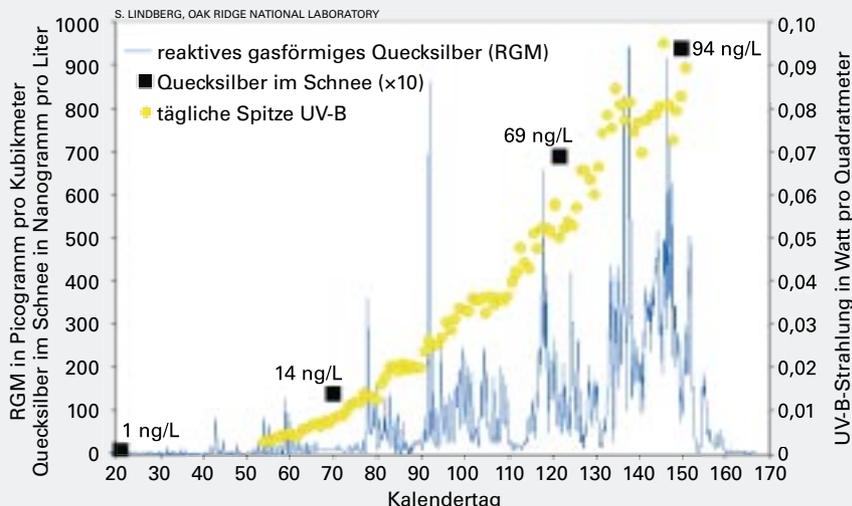
**Beweis für die Rolle der Sonne**

Mit einem so genannten Denuder (links) ermittelten die Autoren an der Neumayer-Station die Konzentration gasförmiger Quecksilberverbindungen, die aus dem Metalldampf bei der Reaktion mit Bromoxid entstehen. Diese und andere Messungen bestätigten, dass in den Polarregionen mit zunehmender Intensität des Sonnenlichts – speziell des energiereichen UV-B-Anteils –

Quecksilber aus der Luft im Boden abgelagert wird. Den Zusammenhang hat Lindberg in Nordalaska eindrucksvoll demonstriert (rechts): Parallel zur steigenden UV-B-Einstrahlung nehmen die Episoden, in denen sich gasförmige Quecksilberverbindungen bilden, an Häufigkeit und Intensität zu, während sich die Konzentration an dem Schwermetall im Oberflächenschnee erhöht.



CH. TEMME, GKSS GEESTHACHT





Brom in der unteren polaren Troposphäre bilden. Das weniger mächtige einjährige Eis lässt dagegen mehr Sonnenlicht zu den im Wasser lebenden Organismen vordringen, weshalb die biologische Produktivität hier wesentlich höher ist.

Folglich können sich Bromverbindungen als Abfallprodukt des Algenstoffwechsels unter dem Eis ansammeln und, sobald dieses im Frühjahr aufbricht oder Löcher bekommt, in die Atmosphäre entweichen. Dort reichern sie sich wegen der geringen vertikalen Durchmischung in tiefen Luftschichten an und starten schließlich die Reaktionsketten mit Ozon und gasförmigem elementarem Quecksilber.

Auch andere Beobachtungen deuten darauf hin, dass die atmosphärischen Quecksilberrückgänge erst in neuerer Zeit stattfinden. Seit Beginn der 1970er Jahre nimmt die UV-B-Einstrahlung in der Arktis zu – wahrscheinlich als Folge des Abbaus der stratosphärischen Ozonschicht, die wie ein Schirm kurzweilige Sonnenstrahlung zurückhält. Insgesamt dürfte sich der Ozonverlust in der Arktis seit 1970 auf etwa zwanzig Prozent belaufen. Lindberg und Mitarbeiter konnten nun einen direkten Zusammenhang zwischen UV-B und der Bildung gasförmiger Quecksilberverbindungen nachweisen. Außerdem sollten bei erhöhter UV-Einstrahlung mehr Hydroxylradikale entstehen, die auch die Erzeugung von reaktiven Halogenverbindungen fördern.

All dies zusammen legt nahe, dass die atmosphärischen Quecksilberrückgänge tatsächlich erst vor wenigen Jahrzehnten in größerem Umfang auftraten und sich seither intensiviert und räumlich ausgedehnt haben. Damit könnten

sie die Lösung des Rätsels sein, warum bei fallenden globalen Quecksilber-Emissionen die Konzentration des Metalls in der arktischen Tierwelt steigt.

Das beantwortet freilich noch nicht die Frage, ob die Polregionen der Erde eine finale Senke im weltweiten Kreislauf des schädlichen Schwermetalls sind. Atmosphärische Quecksilberrückgänge wurden bislang an fünf Stationen (vier in der Arktis, eine in der Antarktis) beobachtet, die alle in Küstennähe liegen.

### Polarregion zu dreißig Prozent verschmutzt?

Für ein umfassendes Bild reichen diese Stichproben nicht aus. Lindberg schlägt daher vor, aus den Bromoxid-Konzentrationsfeldern, die das Gome-Spektrometer liefert, auf die räumliche Ausdehnung der atmosphärischen Quecksilber-einträge rückzuschließen. Dann wären nach einer groben Abschätzung etwa dreißig Prozent der Fläche von Arktis und Antarktis betroffen. Da sich die Bromoxid-Wolken auf die Küstenzonen beschränken, sollten Gebiete in Zentralgrönland oder im Hochplateau der Antarktis nicht verschmutzt sein.

Diese Abschätzung ist aber noch mit vielen Unsicherheiten behaftet. Dazu zählt etwa die Frage, wie viel von dem deponierten Quecksilber nach Reduktion zur elementaren Form wieder in die Atmosphäre entweicht. Die von Lindberg ermittelten 25 Prozent erscheinen noch keineswegs gesichert. Auch nicht eindeutig zu beantworten ist derzeit die Frage, wie viel Quecksilber mit dem Schmelzwasser in das Ökosystem gelangt. Zwar lieferten die bisherigen Messungen hohe Konzentrationen bis zu

achtzig Nanogramm pro Liter; für weit reichende Schlüsse sind die Daten aber noch zu spärlich.

Die Datenbasis zu verbreitern, war denn auch das Ziel einer groß angelegten internationalen Feldstudie, die im Mai letzten Jahres begonnen hatte. Gleich an mehreren Messstationen auf Spitzbergen arbeiteten bis in dieses Frühjahr hinein Forschergruppen aus Deutschland, Frankreich, Italien, Norwegen, Kanada und den USA, um Reaktionsmechanismen, Ein- und Austragsraten sowie die Konsequenzen der atmosphärischen Quecksilberrückgänge für die polaren Ökosysteme genauer zu ergründen. Die Ergebnisse werden mit Spannung erwartet und sollen auf der nächsten Konferenz zum Thema »Quecksilber als weltweiter Umweltschadstoff« präsentiert werden, die Ende Juni bis Anfang Juli in Ljubljana (Slowenien) stattfindet. ◁



**Ralf Ebinghaus** hat 1992 an der Universität Hamburg in Chemie promoviert und sich 2003 an der Universität Lüneburg habilitiert. Derzeit leitet er die Abteilung Umweltchemie im Institut für Küstenforschung des GKSS-Forschungszentrums in Geesthacht. **Christian Temme** hat 2003 an der Universität Jena im Bereich Umweltanalytik promoviert. Seither arbeitet er im Institut für Küstenforschung über die Analytik von persistenten organischen Schadstoffen und Quecksilber in der Atmosphäre. **Jürgen W. Einax** ist Professor am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Jena, wo er den Lehrbereich Umweltanalytik leitet. Er hat 1980 an der Universität Halle-Wittenberg in Chemie promoviert.

Measurements of atmospheric mercury species at a coastal site in the antarctic and over the south atlantic ocean during polar summer. Von Ch. Temme et al. in: Environmental Science and Technology, Bd. 37, S. 22 (2003)

Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury. Von R. Ebinghaus et al. in: Environmental Science and Technology, Bd. 36, S. 1238 (2002)

Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise. Von S. E. Lindberg et al. in: Environmental Science & Technology, Bd. 36, S. 1245 (2002)

Magnification of atmospheric mercury deposition to polar regions in springtime: the link to tropospheric ozone depletion chemistry. Von J. Y. Lu et al. in: Geophysical Research Letters, Bd. 28, S. 3219 (2001)

Weblinks zu diesem Thema finden Sie bei [www.spektrum.de](http://www.spektrum.de) unter »Inhaltsverzeichnis«.