

Reagenzienfreie Bestimmung von Quecksilberspuren in Wasserproben

A. Zierhut · K. Leopold · L. Harwardt · M. Schuster

Eingegangen: 22. Dezember 2009 / Akzeptiert: 29. Dezember 2009 / Online veröffentlicht: 28. Januar 2010
© Springer-Verlag 2010

Zusammenfassung Routinefähige, kostengünstige analytische Messverfahren sind die Grundlage für ein flächendeckendes Umweltmonitoring von Schadstoffen und somit für die Sicherung unserer Gesundheit und natürlichen Lebensgrundlagen. Hierbei kann die Analytik zur nachhaltigen Nutzung und zur Schonung unserer Umweltressourcen beitragen, indem auf den Einsatz umweltgefährdender Reagenzien verzichtet wird.

In dieser Arbeit wird ein reagenzienfreies Verfahren zur Quecksilberbestimmung in Wasserproben im Ultraspurenbereich (pg bis ng pro Liter) vorgestellt. Kernstück der neu entwickelten Methode ist ein in ein Fließinjektionssystem integrierter, aktiver Goldkollektor. Auf der nanostrukturierter Goldoberfläche des Kollektors werden alle Quecksilberspezies der Wasserprobe direkt und ohne Chemikalienzusatz angereichert. Danach wird der Kollektor gespült, im Argonstrom getrocknet und nach thermischer Desorption wird das freigesetzte Quecksilber mittels Atomfluoreszenzspektrometrie gemessen.

Die Methode wurde für die Untersuchung verschiedener, realer Wasserproben optimiert und Matrixeinflüsse wurden untersucht. Lediglich Proben mit einem hohen Gehalt an gelösten Huminstoffen (natürliche Komplexbildner) erfordern

eine Aufbereitung der Probe. Ein ebenfalls reagenzienfreier Aufschluss in Form einer UV-Bestrahlung ist in diesen Fällen für die korrekte Bestimmung des Quecksilbergehalts geeignet. Mehrere Fluss- und Meerwasserproben sowie der Ablauf einer Kläranlage wurden auf Quecksilber analysiert. Die Richtigkeit und Präzision der sehr sensitiven Methode (Nachweisgrenze: 80 pg l^{-1}) wurden durch Wiederfindungsexperimente in realen Proben (Wiederfindungen 96–102 %) und durch die Untersuchung des zertifizierten Referenzmaterials BCR-579 (Mercury in Coastal Seawater, Wiederfindung $101 \pm 1 \%$) belegt.

Die reagenzienfreie Arbeitsweise vermeidet potenzielle Kontaminationen der Probe, was die Nachweisstärke des Messverfahrens deutlich erhöht und die Methode besonders umweltschonend macht. Dadurch leistet das entwickelte Verfahren einen wichtigen Beitrag zu mehr Nachhaltigkeit in der Umweltanalytik und bietet gleichzeitig eine verbesserte, routinefähige Quecksilberanalytik.

Schlüsselwörter Aktiver Goldkollektor · direkte Anreicherung · Quecksilber · reagenzienfreie Bestimmung · Wasserproben

Abstract A comprehensive ecological monitoring of hazardous substances is indispensable to preserve our health and environment. Therefore, fast and inexpensive techniques for routine analysis of pollutants are essential. However, in the measuring procedure itself often toxic reagents are used producing hazardous waste. Omitting environmentally hazardous substances in the analysis procedure is an important contribution to a more sustainable and green analytical chemistry.

A reagent-free method for ultra-trace (pg to ng L^{-1}) mercury determination in water samples was developed and validated. An active nanogold collector integrated in a ful-

Diese Arbeit fasst die Ergebnisse des prämierten Posterbeitrags der Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie 2009 in Trier zusammen.

Verantwortlicher Herausgeber: Klaus Fischer

A. Zierhut (✉) · K. Leopold · L. Harwardt · M. Schuster
Technische Universität München,
Lichtenbergstrasse 4, 85747 Garching, Deutschland
E-Mail: anja.zierhut@ch.tum.de

K. Leopold
E-Mail: kerstin.leopold@ch.tum.de

ly automated flow injection system is the core of this new method. All mercury species dissolved in the water sample are adsorbed and preconcentrated on the nano-structured gold surface of the collector. After rinsing and drying of the collector, the enriched mercury is thermally desorbed and finally measured by atomic fluorescence spectrometry.

This method was optimized and validated for the determination of mercury in natural waters. The influence of various water constituents was investigated and only high contents of dissolved organic carbon (DOC) showed interferences of mercury preconcentration due to the strong complexation of mercury by DOC. This restriction can be solved by UV-irradiation, i. e. reagent-free digestion of DOC rich samples prior to the preconcentration procedure. Mercury concentration of several natural river and sea waters and water from the discharge of a waste water treatment plant were determined with this new analytical method. Accuracy and precision of the method were demonstrated by several recovery experiments in natural water samples (recoveries: 96–102 %) and by analysis of the certified reference material BCR-579 (Mercury in Coastal Sea Water; recovery: 101 ± 1 %). With a detection limit of only 80 pg Hg L^{-1} the proposed method is highly sensitive. Furthermore the method avoids potential contamination of the sample by reagent addition and is due to the reagent-free procedure environment-friendly.

Hence this work is an important contribution to sustainable environmental analysis and at the same time improves accurate routine mercury trace analysis.

Keywords Active gold collector · Direct preconcentration · Mercury · Reagent-free determination · Water samples

1 Einleitung

Die Quecksilberkonzentration unbelasteter Gewässer beträgt oft nur wenige pg bis ng Hg l^{-1} . Durch Bioakkumulation von hauptsächlich Methylquecksilber in der aquatischen Nahrungskette werden in Speisefischen jedoch oft bis zu 10^6 -mal höhere Quecksilberkonzentrationen gefunden als im umgebenden Gewässer. Eine Überschreitung des für Nahrungsmittel festgelegten Grenzwerts von 1 mg Hg kg^{-1} kommt daher insbesondere bei Raubfischen durchaus vor. Diese potenzielle Gefahr für den Menschen macht eine Überwachung des Quecksilbergehalts in der Hydrosphäre erforderlich (Mason et al. 1995; Spry und Wiener 1991; Kidd et al. 1995). In der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) sind Quecksilber und seine Verbindungen als prioritär gefährliche Stoffe aufgeführt und deren Monitoring in der Hydrosphäre ist vorgeschrieben.

Die Quecksilberanalytik in Wasserproben erfolgt meist mittels Kaltdampftechnik in Kombination mit Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS). Hierbei werden zunächst durch Zugabe eines starken Oxidationsmittels, wie z. B. Brom-

chlorid (BrCl), alle vorhandenen Quecksilberspezies in „reduzierbares“ Hg überführt. Nach Reduktion zu elementarem Quecksilber (Hg^0) wird dieses aus der Probelösung ausgetrieben. Der entstehende Hg^0 -Dampf („Kaltdampf“) wird zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit meist an einem Edelmetallkollektor angereichert, bevor er nach Thermodesorption mittels Atomfluoreszenzspektrometrie quantifiziert wird. Dieses Verfahren bildet die Grundlage sowohl der Europäischen Norm (ISO 17852:2006), als auch der Vorgabe der US Environment Protection Agency (US EPA method 1631) für die Bestimmung von Gesamtquecksilber in natürlichen Gewässern. Je nach Labor können Nachweisgrenzen im Bereich von ng bis pg l^{-1} erreicht werden. Limitierend für das Nachweisvermögen dieser Methode sind vor allem Kontaminationen in den verwendeten Reagenzien. In sehr arbeits- und zeitaufwändigen Reinigungsprozeduren müssen daher auch käuflich erhältliche hochreine Chemikalien noch in ihren Blindwerten minimiert werden. Außerdem ist die Toxizität mancher Reagenzien (z. B. BrCl) oft ein Hinderungsgrund für den Einsatz dieser Methode in mobilen Laboren, wie beispielsweise auf Schiffen. Des Weiteren ist die Verwendung von (toxischen) Reagenzien ökologisch relevant und sollte im Sinne einer nachhaltigen Methode möglichst vermieden werden (Rocha et al. 2001). Verschiedene Ansätze werden verfolgt, um diesen Forderungen nachzukommen; so wird z. B. in geschlossenen Fließinjektionssystemen gearbeitet (Wurl et al. 2000; Fernandez et al. 2006; Bloxham et al. 1996; Elsholz et al. 2000). Oft werden jedoch nur geringe Effekte erzielt, da das ursprüngliche Messprinzip beibehalten wird. In der hier beschriebenen, neu entwickelten Fließinjektionsmethode wird die katalytische Aktivität von Nanogold genutzt und somit der Reagenzienbedarf auf ein Minimum reduziert. Ausschließlich verdünnte Salzsäure zur Stabilisierung und zum Transport der Probe wird im Fließsystem verwendet. Somit wird ein bedeutender Beitrag zur Entwicklung grüner analytischer Messmethoden geleistet und gleichzeitig ein vereinfachtes und verbessertes Quecksilbermonitoring in der Hydrosphäre ermöglicht.

2 Methode

Das Fließinjektionssystem zur direkten, reagenzienfreien Quecksilberanreicherung ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Es besteht aus zwei Peristaltikpumpen zum Transport der Proben- und Trägerlösung, einem heizbaren Goldkollektor für die Quecksilberanreicherung, Magnetventilen zur automatischen Steuerung der Volumenströme, einem Gas-Flüssig-Separator, sowie einer 2,5-ml-Probenschleife. Als Kollektor dient ein aufgerolltes, sehr feines Goldnetz, das in einem Quarzglasröhrchen fixiert ist und durch ein spezielles Verfahren aktiviert wird (Abschn. 3.1). Der Kollektor ist mit einem Heizdraht umwickelt, der durch Anlegen einer Span-

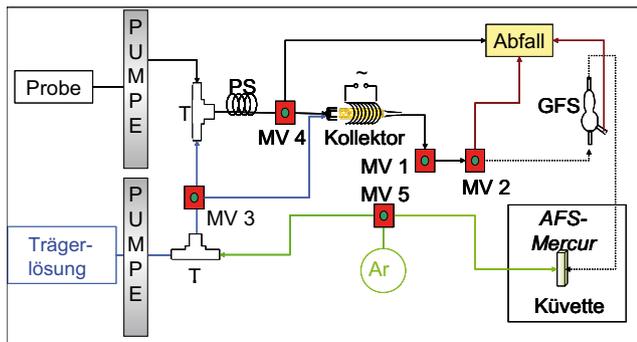


Abb. 1 Fließinjektionssystem zur direkten Anreicherung von gelösten Quecksilberspezies aus einer Wasserprobe (Abk.: PS: Proben-schleife; MV: Magnetventil; T: T-Verbindung; GFS: Gas-Flüssig-Separator; Ar: Argon; AFS: Atomfluoreszenzspektrometer)

nung eine Temperatur von ca. 700 °C zur Thermodesorption des Quecksilbers erzeugt.

Der Messablauf für die Quecksilberbestimmung besteht aus folgenden Teilschritten:

- Quecksilberanreicherung auf dem Kollektor,
- Spülen des Kollektors mit verdünnter Salzsäure und Trocknen im Argonstrom,
- Thermodesorption des Quecksilbers bei 700 °C,
- Kühlen des Kollektors und
- Quecksilbermessung mittels Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS, *mercur*, Analytik Jena AG, Jena).

Der vollautomatische Messablauf wird über einen PC gesteuert. Die Detektion des Quecksilbers erfolgt bei einer Resonanzfluoreszenzwellenlänge von 253,7 nm. Die Kalibrierung des Systems wird durch Messung von Hg^{2+} -Standardlösungen im Bereich von üblicherweise 0,1–10 ng l⁻¹ durchgeführt.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die hier beschriebene Messmethode beruht auf der direkten Anreicherung aller gelösten Quecksilberspezies auf katalytisch aktiven Goldkollektoren aus einer wässrigen Probe. Eine chemische Umsetzung der in natürlichen Gewässern vorkommenden Hg-Spezies zu reduzierbarem Hg ist also überflüssig.

Im Folgenden werden grundlegende Untersuchungen zum Anreicherungsverhalten von verschiedenen Quecksilberspezies auf Goldkollektoren dargestellt und es wird gezeigt, wie sich Wasserinhaltsstoffe, wie z. B. gelöste organische Kohlenstoffverbindungen (engl. dissolved organic carbon, DOC) oder eine erhöhte Salinität der Proben auf die Quecksilberanreicherung auswirken. Außerdem wird die Methodvalidierung beschrieben, die wichtigsten analytischen Daten zusammengefasst und die Ergebnisse der

Untersuchung von elf Realproben aus Oberflächengewässern in Bayern und Meerwasserproben aus der Nordsee vorgestellt.

3.1 Aktivierte Goldoberflächen zur Quecksilberanreicherung

Entscheidend für den erfolgreichen Einsatz der Methode ist die reproduzierbare Adsorption aller gelösten Quecksilberspezies auf der Goldoberfläche des Kollektors. In natürlichen Gewässern kommen hauptsächlich gelöstes elementares Quecksilber (Hg^0 ; 10–50 %), anorganisches Quecksilber (Hg^{II} ; 10–90 %) und Methylquecksilber (MeHg^+ und Me_2Hg ; <0,1–40 %) vor, wobei deren Anteile am Gesamtquecksilbergehalt je nach Wasserart, Jahreszeit, Tiefe der Probenahme usw. stark variieren. Deswegen wurde zunächst die Abscheidung von Hg^0 , Hg^{2+} , MeHg^+ und Me_2Hg aus wässrigen Modelllösungen auf unterschiedlichen Goldkollektoren untersucht. An nicht aktivierten Goldkollektoren werden $92,7 \pm 1,5$ % des elementaren Quecksilbers adsorbiert, wohingegen Hg^{2+} , MeHg^+ und Me_2Hg nicht auf der Kollektoroberfläche abgeschieden werden (Abb. 2a). Diese selektiven Goldkollektoren zeigen eine glatte Goldoberfläche und die Adsorption des Hg^0 kann als Amalgamierungsprozess beschrieben werden. Aktiviert man jedoch die Goldoberfläche, indem der Kollektor vor Gebrauch 1–3 Anreicherungs- und Thermodesorptionszyklen mit elementarem Quecksilber durchläuft, so scheiden sich anschließend alle Quecksilberspezies in gleichem Maße (83 ± 4 %) auf dem Kollektor ab. Diese Aktivierung beruht auf der Ausbildung von Nanostrukturen auf der Goldoberfläche des Kollektors (Abb. 2b). Die Entstehung der „inselartigen“ Strukturen, die auch bei der Amalgambildung in der Gasphase auftritt (Levlin et al. 1999), ist in Abb. 2c schematisch dargestellt. Das an der Oberfläche entstandene „Nanogold“ ist in der Lage, Hg-Spezies katalytisch zu zersetzen und so eine Anreicherung des Gesamtquecksilbers aus der Wasserprobe zu ermöglichen (Zierhut et al. 2009).

3.2 Einfluss von Matrixbestandteilen

Die aktivierten Goldkollektoren können in ein Fließsystem integriert und dort zur Anreicherung gelöster Quecksilberspezies aus einer Wasserprobe eingesetzt werden. Natürliche Wasserbestandteile, welche gelöste Hg-Spezies komplexieren und/oder sich auf der Kollektoroberfläche abscheiden, können potenzielle Störstoffe sein. Matrixeinflüsse wurden daher untersucht und die Messmethode so optimiert, dass diese ausgeschlossen werden können.

Ionische Quecksilberspezies (Hg^{2+} und MeHg^+) besitzen eine hohe Affinität gegenüber gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC). In Süßwasser liegen 94–99 % des anorganischen Quecksilbers und 72–97 % des Methylquecksilbers als DOC-Komplex vor (Hudson et al. 1994). In Meerwasser

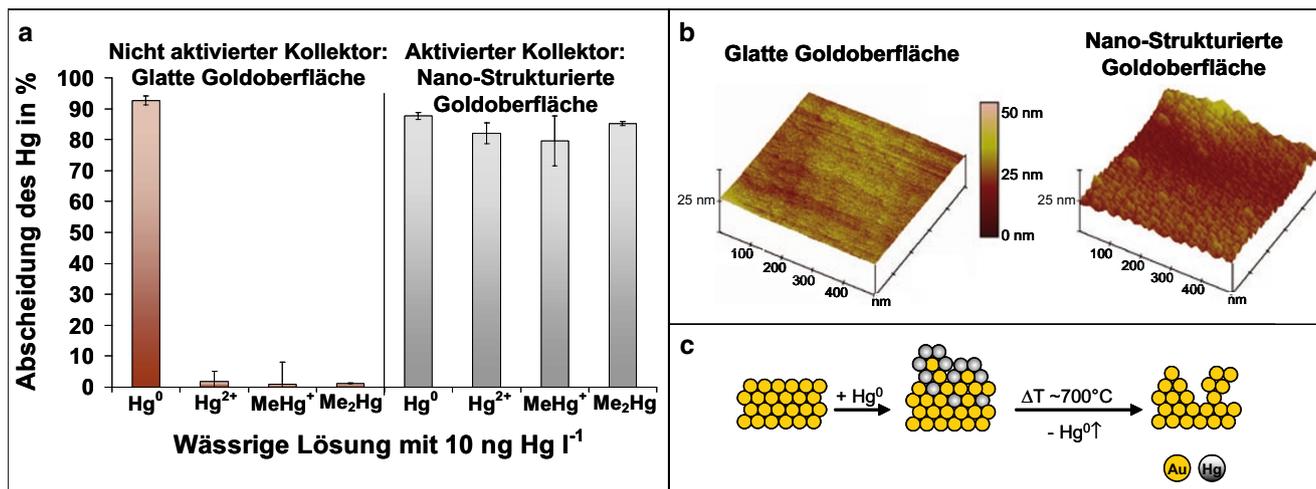


Abb. 2 **a** Abscheideverhalten von Hg⁰, Hg²⁺, MeHg⁺ und Me₂Hg auf einer nicht aktivierten und einer aktivierten Goldoberfläche; **b** AFM-Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit eines nicht aktivierten und eines aktivierten Goldkollektors; **c** Schema zur Entstehung der Gold-Nanostrukturen durch Amalgamierung und Thermodesorption von Hg⁰ auf der Kollektoroberfläche; angepasst aus Zierhut et al. (2009)

hingegen ist aufgrund der hohen Chloridkonzentration der Anteil des an DOC gebundenen Quecksilbers deutlich geringer und Chlorokomplexe (HgCl₂²⁻, HgCl₃⁻ und CH₃HgCl) herrschen vor (Mason und Gill 2005; Leermakers et al. 1995; Lu und Jaffe 2001). Daher wurde der Einfluss des DOC-Gehalts und der Salinität auf die Quecksilberwiederfindung mit der hier beschriebenen Anreicherungsmethode untersucht. Selbst bei niedrigen DOC-Konzentrationen treten starke Minderbefunde auf, wie aus Abb. 3a hervorgeht. Eine DOC-Konzentration von 4 mg l⁻¹, welche für Flüsse und Seen typisch ist, führt zu einer Hg-Wiederfindung von nur 70 %. Die starke Bindung der Hg-DOC Komplexe verhindert offensichtlich die quantitative Anreicherung. Deswegen wurden DOC-haltige Proben in den Folgeversuchen zunächst einem siebenstündigen Aufschluss mittels UV-Bestrahlung unterzogen. DOC wird durch die energiereiche UV-Strahlung gespalten und das Quecksilber aus den Komplexen freigesetzt. Mit diesem reagenzienfreien Probenaufschluss wird eine

quantitative Anreicherung bis zu einer DOC-Konzentration von 5 mg l⁻¹ erreicht. Durch längere Aufschlusszeiten können auch Proben mit höheren DOC-Konzentrationen analysiert werden (vgl. Tabelle 1; Deininger Moor).

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss der Salinität einer DOC-haltigen Probe auf die Quecksilberwiederfindung untersucht. Ab einer Salinität von 20 psu (practical salinity units, entspricht etwa 20 g Salz l⁻¹) wurde auch ohne UV-Aufschluss eine vollständige Wiederfindung erreicht (Abb. 3b). Dies kann auf die oben beschriebene Verdrängung von DOC aus den Hg-DOC-Komplexen zugunsten von Halogenokomplexen zurückgeführt werden. Die hier beschriebene Methode lässt somit eine Analyse von salinen Proben, wie z. B. Meerwasserproben (durchschnittlich 35 psu) ohne vorherigen UV-Aufschluss zu.

Eine irreversible Abscheidung von Metallkationen oder anderen Wasserinhaltsstoffen auf dem Kollektor wurde nicht beobachtet.

Abb. 3a,b Quecksilberwiederfindung in % in Abhängigkeit von (a) der DOC-Konzentration einer Modelllösung mit 5 ng Hg l⁻¹ als Mischung Hg²⁺: MeHg⁺ = 1:1 (●) ohne UV-Aufschluss (■) nach 7 h UV-Aufschluss, (b) der Salinität einer Modelllösung mit 5 ng Hg l⁻¹ als Mischung Hg²⁺: MeHg⁺ = 1:1 und [DOC] = (■) 0,5 mg l⁻¹ bzw. (●) 5 mg l⁻¹

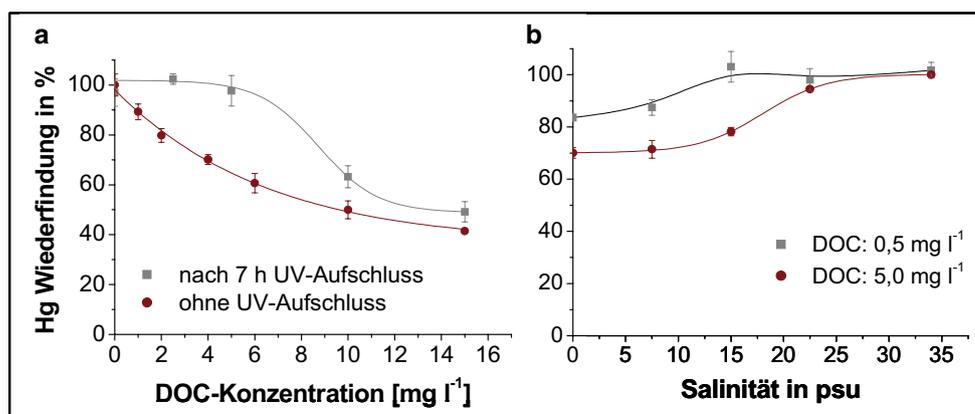


Tabelle 1 Wiederfindungsexperimente in verschiedenen Probenmatrizes

Matrix	Hg [ng l ⁻¹] ^a	Wiederfindung [%]
Künstliches Meerwasser (DIN EN ISO 10253)	0,5–3,0	102 ± 6 %
Meerwasser (Nordsee)	0,5–3,0	97 ± 7 %
Flusswasser (Isar) ^b	0,5–2,0	96 ± 8 %
Moorwasser (Deiningener Moor) ^c	5	98 ± 3 %
Zertifizierte Referenzprobe (BCR-579)	1,91 ± 0,17 (Zertifikat: 1,9 ± 0,5)	101 ± 1 %

^a Als Mischung aus Hg²⁺:MeHg⁺ = 1:1

^b Mit 7 h UV-Aufschluss

^c Mit 14 h UV-Aufschluss

3.3 Validierung und Untersuchung realer Wasserproben

Die Methode wurde durch Wiederfindungsexperimente in künstlichen und realen Wasserproben wie Meer-, Fluss- und Moorwasser validiert. Die Wiederfindungen liegen im Bereich von 96–102 % und bestätigen somit die Richtigkeit der Methode. Auch die Untersuchung des zertifizierten Referenzmaterials BCR 579 (Mercury in Coastal Sea Water), einer Meerwasserprobe aus der Nordsee mit einer zertifizierten Hg-Konzentration von 1,9 ± 0,5 ng l⁻¹, ergab eine Wiederfindung von 101 ± 1 % (Tabelle 1). Die Methode erreicht eine Nachweisgrenze von nur 80 pg Hg l⁻¹ (berechnet aus der Kalibrierfunktion; Hubaux und Vos 1970) entsprechend einer absoluten Nachweisgrenze von 0,2 pg. Neben dieser hervorragenden Sensitivität wird auch eine hohe Präzision mit einer relativen Standardabweichung von nur 1,1 % ($n = 10$, $c(\text{Hg}) = 5 \text{ ng l}^{-1}$) erreicht. Für eine Dreifachbestimmung werden 20 min Messzeit und ein Probenvolumen von 25 ml benötigt.

Der Quecksilbergehalt von elf Realproben aus Oberflächengewässern in Bayern und Meerwasser aus der Nordsee wurde mit der beschriebenen Analysenmethode untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Das Wasser aus dem Ablauf der Kläranlage „Gut Großblappen“ in München zeigte mit 1,70 ng Hg l⁻¹ die höchste gemessene Konzentration. Im Vergleich zu Quecksilberwerten, die in anderen Kläranlagenausläufen gefunden wurden (3,52–4,6 ng Hg l⁻¹; Leopold et al. 2009; Balogh und Nollet 2008), ist diese Konzentration jedoch gering. Die Flusswasserproben aus der Isar, die 100 bzw. 5000 m hinter dem Auslauf der Kläranlage genommen wurden, zeigen deutlich niedrigere Konzentrationen (~0,7 ng Hg l⁻¹). Die Quecksilberkonzentration der Leuschnitz (bei Wallenfels) nimmt im Verlauf von der Quelle bis zur Mündung zu. Grund hierfür könnte das Auswaschen von Quecksilber aus dem erzielten Sediment in diesem ehemaligen Bergbauggebiet sein. Die Untersuchung der Meerwasserproben ergab wie zu er-

Tabelle 2 Quecksilberkonzentrationen verschiedener Wasserproben

	Proben	Hg [ng l ⁻¹]	DOC [mg l ⁻¹] ^c
K ^a	Gut Großblappen ^b	1,70 ± 0,14	2,7
	Isar 100 m ^b	0,72 ± 0,08	3,1
Flusswasser	Isar 5000 m ^b	0,68 ± 0,08	2,8
	Leuschnitz Quelle ^b	1,18 ± 0,12	1,6
	Leuschnitz ~2000 m ^b	1,34 ± 0,12	1,4
	Leuschnitz ~4000 m ^b	1,48 ± 0,12	1,7
	Leuschnitz ~6000 m ^b	1,51 ± 0,12	1,9
Meerwasser	Nordsee NGW8 ^d	0,36 ± 0,10	N. b.
	Nordsee AMRU1 ^e	1,14 ± 0,10	N. b.
	Nordsee Grodendamm ^e	0,78 ± 0,32	2,3
	Schwarzes Meer Varna ^e	0,58 ± 0,08	3,1

^a Ablauf der Kläranlage

^b Nach 7 h UV-Aufschluss

^c Gemessen nach EN 1484 DEV H3

^d Küstenfern

^e Küstennah

warten für die küstennahen Probennahmestationen deutlich höhere Quecksilberkonzentrationen als für die küstenferne Station.

4 Fazit

Die neu entwickelte Methode zur Quecksilberbestimmung in Wasserproben ist schnell, robust, kostengünstig, und sehr nachweisstark. Die eingesetzten, aktivierten Goldkollektoren ermöglichen eine direkte Anreicherung aller gelösten Quecksilberspezies einer Wasserprobe und eine anschließende Thermodesorption des Quecksilbers ohne die Verwendung von Chemikalien. Daher besteht ein deutlich vermindertes Kontaminationsrisiko und es fallen keinerlei (toxische) Abfälle an. Gleichzeitig zeigen die Goldkollektoren eine hohe Lebensdauer (>5000 Messzyklen) und Robustheit.

Saline Proben können ohne vorherige Probenvorbereitung direkt analysiert werden, was die Methode besonders interessant für die Vorortanalytik von Meerwasser macht. Bei Süßwasserproben mit hohen DOC-Gehalten ist zwar ein Aufschluss notwendig, der jedoch ebenfalls reagenzienfrei mittels UV-Bestrahlung durchgeführt werden kann.

Durch den Verzicht auf Oxidations- und Reduktionsreagenzien ist die Methode ein wichtiger Schritt in Richtung nachhaltiger und umweltschonender, also „grüner“ analytischer Chemie.

Danksagung Unser Dank geht an die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) und die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung und an die Analytik Jena AG für die technische Unterstützung. Dr. Thomas Michel (Lehrstuhl Technische Chemie I, TU München) möchten wir für das Durchführen der AFM-Messungen und

Frau Stephanie West (Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft der TU München) für die DOC-Messungen danken. Unser Dank geht außerdem an das Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH, Hamburg) und an das Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM-Terramare, Wilhelmshaven) für die Probennahme der Meerwasserproben.

Literatur

- Balogh SJ, Nollet YH (2008) Mercury mass balance at a wastewater treatment plant employing sludge incineration with offgas mercury control. *Sci Total Environ* 389:125–131
- Bloxham MJ, Hill SJ, Worsfold PJ (1996) Determination of mercury in filtered sea-water by flow injection with on-line oxidation and atomic fluorescence spectrometric detection. *J Anal At Spectrom* 11:511–514
- Elsholz O, Frank C, Matyschok B, Steiner F, Wurl O, Stachel B, Reincke H, Schulze M, Ebinghaus R, Hempel M (2000) On-line determination of mercury in river water at the German monitoring station Schnackenburg/Elbe. *Fresenius J Anal Chem* 366:196–199
- Fernandez C, Conceição ACL, Rial-Otero R, Vaz C, Capelo JL (2006) Sequential flow injection analysis system on-line coupled to high intensity focused ultrasound: green methodology for trace analysis applications as demonstrated for the determination of inorganic and total mercury in waters and urine by cold vapor atomic absorption spectrometry. *Anal Chem* 78:2494–2499
- Hubaux A, Vos G (1970) Decision and detection limits for calibration curves. *Anal Chem* 42:849–855
- Hudson RJM, Gherini SA, Watras CJ, Porcella DB (1994) Modeling the biogeochemical cycle of mercury in lakes: The mercury cycling model (MCM) and its application to the MTL study lakes. In: Watras CJ, Huckabee JW (eds) *Mercury Pollution-Integration and Synthesis*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, pp 473–523
- Leermakers M, Meuleman C, Baeyens W (1995) Mercury speciation in the Scheldt Estuary. *Water Air Soil Pollut* 80:641–652
- Leopold K, Foulkes M, Worsfold PJ (2009) Gold-coated silica as a preconcentration phase for the determination of total dissolved mercury in natural waters using atomic fluorescence spectrometry. *Anal Chem* 81:3421–3428
- Lu X, Jaffe R (2001) Interaction between Hg(II) and natural dissolved organic matter: a fluorescence spectroscopy based study. *Water Res* 35:1793–1803
- Levlin M, Ikävalko E, Laitinen T (1999) Adsorption of mercury on gold and silver surfaces. *Fresenius J Anal Chem* 365:577–586
- Mason RP, Gill GA (2005) Mercury in the marine environment. In: Parsons MB, Percival JB (eds) *Mercury Sources, Measurements, Cycles, and Effects*, Short Course Series Vol. 34. Mineralogical Association of Canada, Halifax, Nova Scotia, pp 179–216
- Mason RP, Reinfelder JR, Morel FMM (1995) Bioaccumulation of mercury and methylmercury. *Water Air Soil Pollut* 80:915–921
- Kidd KA, Hesslein RH, Fudge RJP, Hallard KA (1995) The influence of trophic level as measured by $\delta^{15}\text{N}$ on mercury concentrations in freshwater organisms. *Water Air Soil Pollut* 80:1011–1015
- Rocha FRP, Nóbrega JA, Fatibello-Filho O (2001) Flow analysis strategies to greener analytical chemistry: an overview. *Green Chem* 3:216–220
- Spry DJ, Wiener JG (1991) Metal bioavailability and toxicity to fish in low-alkalinity lakes: a critical review. *Environ Pollut* 71:243–304
- Wurl O, Elsholz O, Ebinghaus R (2000) Flow system device for the on-line determination of total mercury in seawater. *Talanta* 52:51–57
- Zierhut A, Leopold K, Harwardt L, Worsfold PJ, Schuster M (2009) Activated gold surfaces for the direct preconcentration of mercury species from natural waters. *J Anal Atom Spectrom* 24:767–774