

# DIE ÄNDERUNG DES GESAMTQUECKSILBERGHALTS DER DONAU AUF DER UNGARISCHEN FLUBSTRECKE UND DIE VERUNREINIGUNGSQUELLEN (1972 – 74)

Von

L. BÁRTFAI—SZABÓ, L. G. KISS, G. PÁLMAI, P. PÁSZTÓ und I. SZEBÉNYI

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

Eingegangen am 12. September 1974

Für die direkte Wassernutzung an dem ungarischen Donauabschnitt sind die Trinkwasserentnahme und die Entnahme für Bewässerungszwecke bezeichnend. Bis zu 20% der Wasserentnahme sind schon heute für Trinkwasser bestimmt. Diese Tatsache erfordert, daß von den Mikroverunreinigungen den toxischen Metallspuren — insbesondere dem äußerst giftigen Quecksilber — zunehmende Aufmerksamkeit gewidmet wird.

## 1. Quecksilberverunreinigung der Oberflächenwässer

Bei der Bestimmung der metallischen Mikroverunreinigungen in Verbindung mit dem Wasserqualitätsschutz müssen die Erscheinungsformen der einzelnen Metalle in Betracht genommen werden, d. h. ob das betreffende Metall in löslicher Form (freie Ionen, organische oder anorganische Komplexe) oder in unlöslicher Form (kolloidale hydratierte Metalloxide, suspendierte Metallteilchen) anwesend ist. Die Erscheinungsformen im Wasser sind unter anderem von der Temperatur, dem pH, der Ionenstärke usw. abhängig. Die Übergänge zwischen den Formen, z. B. die Anreicherungen im Sediment oder die Rücklösung in die Wasserphase, werden durch chemische und biochemische Vorgänge geregelt.

Ein typisches Beispiel für die biochemische Umwandlung der Schwermetalle ist die Methylierung des Quecksilbers in wässrigem Medium. Das mit dem Abwasser austretende Quecksilber fällt als anorganischer Komplex aus und reichert sich im Schlamm an. Gewisse anaerobe Mikroorganismen wandeln das Quecksilber in Methyl- und Dimethyl-Quecksilber um und in dieser Form löst es sich in der wässrigen Phase wieder auf. Für den Mechanismus dieser Reaktivierung wurden mehrere Hypothesen aufgestellt [1].

Die hohe Toxizität der Quecksilberverbindungen ist seit langem bekannt und die Methylierung bildet den gefährlichsten Weg, auf dem das Quecksilber zur Gefährdung der Umwelt beiträgt, denn das in der wässrigen Phase nur in unbedeutenden Konzentrationen vorhandene Methylquecksilber reichert sich

in den aquatischen Organismen allmählich an. Die Gefahr der Quecksilberverunreinigung der Gewässer ist erst seit den Todesfällen 1955–60 in der Minamata-Bucht bekannt geworden [2].

Das Grundprinzip für die Festlegung des noch zulässigen Quecksilbergehalts im Trinkwasser ist, daß ein Zehntel der niedrigsten Quecksilberkonzentration die in Japan schon Vergiftungssymptome ausgelöst hat, als Grundwert genommen und vorausgesetzt wird, daß bei einer Wasseraufnahme von zwei Liter pro Tag die in den menschlichen Organismus gelangende Menge den obigen Wert unterschreitet. Die neueste Empfehlung der WHO läßt im Trinkwasser eine Quecksilberkonzentration von 0,001 mg/l zu und dieser Wert stimmt mit der Norm 1971 überein, die bei der obigen Wasseraufnahme die Aufnahme von zwei Mikrogramm Quecksilber pro Tag zuläßt; bei dieser Konzentration wird auf die Bestimmung der für die einzelnen Quecksilberverbindungen gültigen Grenzwerte verzichtet.

Es ist bekannt, daß die Quecksilberverbindungen durch die Industrieabwässer in die Oberflächenwässer gelangen.

Zu den wichtigsten Quellen der Quecksilberverunreinigung zählen

- Chloralkalielektrolyse,
- Papier- und Zelluloseherstellung,
- organisch-chemische Industrie,
- pharmazeutische Industrie.

Tabelle I

Quecksilbergehalt einiger Oberflächenwässer in  $\mu\text{g/l}$

| Entnahmestellen                         | Quecksilbergehalt, $\mu\text{g/l}$ |         |
|---|------------------------------------|---------|
|   | Mittelwert                         | Maximum |
| <i>Rhein</i>                            |                                    |         |
| Flußkm 420                              |                                    |         |
| 1930 (5)                                | 0,1                                | —       |
| 1970 (4)                                | 1,0                                | 2,0     |
| <i>Main</i>                             |                                    |         |
| Flußkm 333                              |                                    |         |
| 1970 (4)                                | 2,3                                | 7,3     |
| <i>Bodensee</i>                         |                                    |         |
| bei Sipplingen (4)                      | 0,5                                | 1,5     |
| <i>Schweden (5)</i>                     |                                    |         |
| nicht verunreinigte Seen<br>und Quellen |                                    |         |
| 1930                                    | 0,01                               | 0,05    |
| 1970                                    | 0,02                               | 0,05    |

Quecksilberhaltige Chemikalien werden

- in Pflanzenschutzmitteln,
- bei der Saatgutbeize,
- als Holzkonservierungsmittel angewandt.

Auch durch die elektrochemische Industrie, Textilfärberei, Erzverarbeitung, sanitäre Anstalten und chemische Laboratorien werden Quecksilber oder Quecksilberverbindungen abgegeben.

Zu der Verunreinigung trägt auch das durch Kohlen- und Ölfeuerungen in die Atmosphäre und von dort mit dem Regenwasser in die Gewässer gelangende Quecksilber bei.

In Tabelle I werden Daten über den Quecksilbergehalt einiger Oberflächenwässer angegeben.

## 2. Anwendung der Neutronenaktivierungsanalyse zur Bestimmung des Quecksilbergehalts

Wie aus den Angaben in Tabelle I ersichtlich ist, sind Quecksilberverunreinigungen in den Oberflächenwässern in natürlichem Zustand nur in Spuren vorhanden und zu der Bestimmung kommt in erster Reihe wegen ihrer hohen Empfindlichkeit die Aktivierungsanalyse in Frage.

Zur Bestimmung des Quecksilbergehalts der Donau wurde eine am Lehrstuhl für Chemische Technologie der TU Budapest erarbeitete aktivierungsanalytische Methode angewendet.

Da die Bestrahlung von Wasserproben von größerem Volumen teils schwierig ist, teils eine sehr große Matrixaktivität verursacht, wurde durch Eisenhydroxid-Mitfällung eine vorangehende Anreicherung angewandt. Die von den Verfassern erarbeitete Eisenhydroxid-Mitfällungsmethode hat den anderen Anreicherungsverfahren (Eindampfung, Ionenaustausch usw.) gegenüber mehrere Vorteile: die durch die Flüchtigkeit des Quecksilbers verursachten Verluste werden auf ein Minimum herabgesetzt, dabei ist das Gewicht der bestrahlten Matrix unter Anwendung einer geeigneten Auffangtechnik des Fällungsprodukts und bei strenger Konstanthaltung der Bedingungen der Voranreicherung von der Größenordnung von 10 mg, und es besteht im wesentlichen aus Eisenhydroxid. Infolge der günstigen nuklearen Eigenschaften des Eisens ist die Matrixaktivität vernachlässigbar gering.

Die Empfindlichkeit der erwähnten Quecksilberbestimmung durch Neutronenaktivierung liegt unter den gegebenen Versuchsbedingungen bei ungefähr fünf Nanogramm; so wird die noch erfaßbare kleinste Quecksilbermenge vor allem durch die Bedingungen der Probenahme und durch die mit den Reagenzien eingeführten Quecksilbermengen bestimmt.

Es mußte ferner weitgehend in Betracht genommen werden, daß Quecksilber und seine Verbindungen schon bei Raumtemperatur flüchtig sind und

daher, um Verluste zu vermeiden und aus dem Laboratorium stammende Quecksilberverunreinigung auszuschließen, eine äußerst sorgfältige Arbeit erforderlich ist.

Der Quecksilbergehalt der bestrahlten Proben kann entweder zerstörungsfrei oder nach einer radiochemischen Trennung bestimmt werden. Zur Erhöhung der Grenzempfindlichkeit müssen alle verwendeten Reagenzien einer »Entquecksilberungs«-Behandlung unterzogen werden, damit kann die Menge des eingeführten Quecksilbers auf einige 10 Nanogramm beschränkt und daher vernachlässigt werden.

### 3. Gesamtquecksilbergehalt des Donauwassers und einiger bedeutenderer Verunreinigungsquellen

a) Die Untersuchungen zur Bestimmung der Quecksilberverunreinigung der Donau wurden in den Jahren 1972, 1973 und teils 1974 durchgeführt.

Bei den Untersuchungen längs des Laufes der Donau wurden an zehn Stellen zwischen den Stromkilometern 1848 und 1433 punktförmig Proben im Stromstrich und in der Nähe beider Ufer, aus 30 cm Tiefe unter dem Wasserspiegel entnommen.

In den angegebenen Zeitpunkten war die Flußdarbietung der Donau durch mittleren Niedrigwasser- ( $\sim 1500 \text{ m}^3/\text{s}$ ) und Niedrigwasserstand ( $\sim 1000 \text{ m}^3/\text{s}$ ) gekennzeichnet.

Nach den Untersuchungsergebnissen schwankte der Quecksilbergehalt der Donau im Zeitraum der Probenentnahme zwischen 0,3 und 2,3  $\mu\text{g/l}$ . Die zeitliche Veränderung der Werte ist in Tabelle II angegeben.

Neben dem unveränderten Minimalwert (0,3  $\mu\text{g/l}$ ) sind Spitzenwerte (1,6 bis 2,3  $\mu\text{g/l}$ ) immer häufiger vorgekommen, beim Eintritt in das Gebiet des Landes wurde sogar ein Maximum von 5,6  $\mu\text{g/l}$  gefunden.

Diese Erscheinung ist im Einklang mit den Tatsachen, daß erstens, auch die Konzentration der traditionellen Verunreinigungen des Donauwassers eine monotone Erhöhung mit der Zeit aufweist und, zweitens, daß auch bei den traditionellen Verunreinigungen zeitweise Spitzenwerte vorkommen, die auf

Tabelle II  
Quecksilbergehalte des Donauwassers in  $\mu\text{g/l}$

|            | 1972 | 1973 | 1974<br>(I. Vierteljahr) |
|------------|------|------|--------------------------|
| Mittelwert | 0,5  | 0,9  | 0,9                      |
| Minimum    | 0,3  | 0,3  | 0,3                      |
| Maximum    | 0,8  | 1,6  | 2,3                      |

ausländischen Ursprung der Verunreinigungen der oberen Flußstrecke hinweisen.

Für die Konzentrationsverhältnisse der Quecksilberverunreinigung des ungarischen Donauabschnitts wird ein Beispiel in Tabelle III gezeigt.

Tabelle III

Konzentrationsverhältnisse auf dem ungarischen Donauabschnitt  
Zeit der Probenentnahme: 10. bis 14. 7. 1972.

| Entnahmestelle                       | Rechtes Ufer | Stromstrich | Linkes Ufer |
|--------------------------------------|--------------|-------------|-------------|
| Rajka, Stromkm 1848                  | 0,4          | 0,4         | 0,4         |
| Komárom, Stromkm 1766                | —            | 0,6         | —           |
| Esztergom, Stromkm 1717              | —            | 0,6         | —           |
| Nagyvaros, Stromkm 1694              | 0,4          | 0,5         | 0,5         |
| Oberhalb von Budapest, Stromkm 1659  | 0,5          | 0,6         | 0,6         |
| Unterhalb von Budapest, Stromkm 1633 | 0,6          | 0,8         | 0,5         |
| Százhalombatta, Stromkm 1622         | —            | 0,7         | —           |
| Dunaföldvár, Stromkm 1560            | 0,5          | 0,6         | 0,5         |
| Baja, Stromkm 1480                   | 0,4          | 0,5         | 0,4         |
| Hercegszántó, Stromkm 1433           | —            | 0,5         | —           |

Zur Zeit der Probenentnahme veränderte sich die Flußdarbietung zwischen 1521 und 1700 m<sup>3</sup>/s.

Die beim Eintreten in das Gebiet des Landes gemessenen niedrigen Konzentrationswerte (0,3 bis 0,4 µg/l) steigen zuerst im Industrieraum Komárom—Esztergom und bei der Einmündung des Flusses Vág (0,4 bis 0,6 µg/l) an, dann folgen abnehmende Werte, unveränderliche Konzentrationsverhältnisse bis Budapest. Das Maximum wird unterhalb der Hauptstadt, bei Szigetszentmiklós mit Werten von 0,6—0,8 µg/l erreicht und obwohl eine allmähliche Konzentrationsabnahme eindeutig begründet wäre, wurden an der südlichen Landesgrenze Werte gemessen, die diejenigen bei Rajka erreichen oder annähern. Die Erwähnung einer begründeten Konzentrationsabnahme halten wir in dem Sinne für gerechtfertigt, daß der Einbau des Quecksilbers in das anorganische und organische Geschiebe und in Mikroorganismen (z. B. auf dem in ersten Artikel erwähnten biochemischen Weg) auf Grund der Analyse der in der Nähe der Oberfläche entnommenen Proben verfolgt werden kann.

Dieselbe Erscheinung wird durch die Verteilung des Quecksilbergehalts der Proben auf Sediment und Schwebstoff widerspiegelt. Auf der oberen Stromstrecke (Rajka, Győr) sind 57% auf der mittleren (unterhalb von Budapest) 54% und auf der unteren (Baja, Hercegszántó) 62% des Gesamtquecksilbergehalts im Schweb zu finden.

Es kann also angenommen werden, daß der in der Donau im Gebiet des Landes gemessene Gesamtquecksilbergehalt in Richtung der Tiefe in einer allmählich wachsenden Konzentration anwesend ist, u. zw. gebunden an das organische und anorganische Geschiebe. Daraus folgt, daß ein bedeutender Anteil des Quecksilbers das Land mit den tieferen angereicherten Wasserschichten verläßt. Diese Erscheinung könnte durch eine Vielzahl der aus dem Stromquerschnitt entnommenen Proben nachgewiesen werden.

#### b) Messungen zur Untersuchung der Quecksilberverunreinigungsquellen der Donau

Aufgrund der Ergebnisse der beschriebenen Untersuchungen der Donau wurde auch der Quecksilbergehalt einiger, vermutlich bedeutender Verunreinigungsquellen untersucht.

Die Untersuchung von Abwasserproben aus größeren Kanaleinmündungen (Abwasserpumpwerken) im Gebiet von Budapest zeigte, daß höhere Quecksilberverunreinigungen in den Hauptsammelkanälen von Ujpest-Angyalföld und Ferencváros vorkommen (0,4 bis 0,7  $\mu\text{g/l}$ ).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich der Quecksilbergehalt des Donauwassers in den Jahren 1972, 1973 und Anfang 1974 in einem oberflächennahen Profil zwischen 0,3 und 2,3  $\mu\text{g/l}$  veränderte.

Aufgrund der Untersuchungen darf bestätigt werden, daß der Quecksilbergehalt des ungarischen Donauabschnitts eindeutig durch von jenseits der Grenze kommende und anwachsende Verunreinigungen, ferner durch einige einheimische Industriebetriebe beeinflusst wird. Weitere Verunreinigungsquellen sind die Einmündungen der Hauptsammelkanäle für die Industrieabwässer der Hauptstadt.

Unter diesen scheinen jene Hauptkanäle die bedeutendsten Quecksilberverunreinigung zu verursachen, die die Abwässer der Industriegebiete Ujpest-Angyalföld und des südlichen Teils der Hauptstadt sammeln.

### Zusammenfassung

Verfasser beschäftigten sich mit der Bestimmung der äußerst giftigen Quecksilberspuren auf der ungarischen Flußstrecke der Donau.

Für diese Bestimmung wurde am Lehrstuhl für Chemische Technologie der TU Budapest schon 1971 eine rasche und relativ einfache aktivierungsanalytische Methode entwickelt, deren Grenzpfindlichkeit bei  $0,01 \pm 0,002$  ppb liegt.

Aufgrund der etwa 80 Untersuchungen, die in den Jahren 1972–74 längs des Stroms durchgeführt wurden, ergaben sich Gesamtquecksilbergehalte des Donauwassers von 0,3 bis 2,3  $\mu\text{g/l}$ ; 54 bis 62% dieser Menge wurden im Schweb gefunden.

### Literatur

1. KURLAND, L. T. et al.: Minamata Disease. World Neurol. 1. 379 1960
2. IRIKAYAMA, K.: The Pollution of Minamata Bay and Minamata Disease. Proc. 3rd Int. Conf. Water Poll. Res.

3. HERNBERG, S.: Health Hazards of Persistent Substances in Water. 192 27 1973
4. BORNEFF, J. et al.: Kanzerogene Substanzen in Wasser und Boden. Mitteilungen I—XXVII. Arch. Hyg. 143—155
5. LJUNGGREN, K. et al.: Activation Analysis of Mercury and other Environmental Pollutants in Water and Aquatic Ecosystems. IAEA (SM-142) 22 1970
6. Bestimmung von Spuren Mengen von Quecksilber in Wasserproben. Lehrstuhl für Chemische Technologie der Technischen Universität Budapest, Forschungsbericht Budapest, 1971.

|                      |   |                 |
|----------------------|---|-----------------|
| László BÁRTFAI—SZABÓ | } | H-1521 Budapest |
| Dr. László G. KISS   |   |                 |
| Dr. György PÁLMAI    |   |                 |
| Péter PÁSZTÓ         |   |                 |
| Dr. Imre SZEBÉNYI    |   |                 |