

Facharbeit aus dem Fach Chemie

Thema:

Vergleichende Untersuchungen des Quecksilber- gehalts in Speisefisch und im menschlichen Haar (mit Hilfe der Atomabsorption)



Verfasser: Silva Neiens

Kursleiterin: Frau Schweitzer

Erzielte Note:

In Worten:

Erzielte Punkte:

In Worten:

abgegeben bei der Kollegstufenbetreuung am

.....
Unterschrift der Kursleiterin

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	- 3 -
2	Das Element Quecksilber	- 5 -
2.1	Verwendung und gesundheitliche Risiken von Quecksilber.....	- 5 -
2.2	Quecksilber in Fisch	- 7 -
3	Auswahl und Sammlung der Proben	- 9 -
3.1	Auswahl der Fischproben.....	- 9 -
3.2	Sammlung der Haarproben	- 10 -
4	Proben-Aufbereitung	- 12 -
4.1	Aufbereitung der Fischproben.....	- 12 -
4.2	Aufbereitung der Haarproben.....	- 18 -
5	Messmethode Atomabsorption	- 20 -
5.1	Atomabsorption – Element Quecksilber.....	- 20 -
5.2	Aufbau des Messgeräts	- 21 -
5.3	Messprinzip Kaltdampftechnik.....	- 22 -
6	Messen des Quecksilbergehalts	- 23 -
6.1	Vorbereitung der Messung.....	- 23 -
6.2	Messung der Proben.....	- 25 -
7	Auswertung der Ergebnisse	- 29 -
7.1	Auswertung der Fischproben.....	- 29 -
7.2	Auswertung der Haarproben.....	- 31 -
8	Schlussfolgerung.....	- 33 -
9	Literaturverzeichnis	- 35 -
9.1	Bücher	- 35 -
9.2	Internet	- 35 -
9.3	Persönliches Gespräch.....	- 35 -
9.4	Sonstige.....	- 35 -
10	Bilderverzeichnis	- 36 -
11	Anhang.....	- 37 -

1 Einleitung

Minamata - Krankheit: Quecksilbervergiftung in Japan

Mitte der 50er Jahre trat an der japanischen Küste in der Umgebung der Stadt Minamata erstmalig eine chronische Vergiftung durch Quecksilber auf.

Ein Großteil der Einwohner waren Fischer, die sich von ihren gefangenen Fischen ernährten und diese auch als einzige finanzielle Einnahmequelle verkauften. Viele der Bewohner litten unter Symptomen wie zunächst nur Müdigkeit, Kopf- und Glieder-Schmerzen, später Ataxie (Störungen der Bewegungskoordination), Lähmungen, Psychosen, in schweren Fällen an Koma und in nicht seltenen Fällen führte die Krankheit sogar bis zum Tod ⁽²⁾. Deshalb suchte man nach Ursachen für diese Erkrankungen.

Auch viele Fische und andere Tiere litten unter Schädigungen des zentralen Nervensystems.

Bald wurden diese Symptome auf eine Quecksilbervergiftung durch Lebensmittel und Trinkwasser zurückgeführt. Das durch Quecksilber verunreinigte Wasser stammte aus den in das Gewässer geleiteten Abfällen der Chemiefirma Chisso. Dort wurden Quecksilberverbindungen als Katalysator zur Acetaldehyd-Herstellung verwendet.

Erst nach einer Untersuchung des japanischen Staates gab der Chemiekonzern zu, dass die Einleitung von Methylquecksilber ins Wasser zu einer dramatischen Anreicherung von Quecksilberverbindungen in den Meeresalgen und somit auch in den Fischen geführt hatte.

Die nach der Stadt benannte 'Minamata-Krankheit' ist bislang nicht heilbar und die Behandlung der Patienten konzentriert sich daher auf Versuche, die Symptome erträglicher zu machen, sowie auf physische Rehabilitationstherapien.

Des Weiteren gibt es Patienten, die mit der Minamata-Krankheit geboren wurden und mit Behinderungen auf die Welt kamen. Diese wurden durch Methylquecksilber hervorgerufen, welches von der Mutter, die belasteten Fisch gegessen hat, direkt auf den Fötus übergegangen ist.

Die verantwortliche Chemiefirma wurde 1973 aufgrund eines Gerichtsurteils zu Zahlungen an die Opfer verurteilt. Von 12.929 Anträgen wurden bis 1990 allerdings nur 2.330 anerkannt ⁽³⁾. Die Gesamtzahl der Betroffenen wird heute auf bis zu 30.000 geschätzt.

Durch ein weiteres Urteil des Tokioter Gerichtshofes im Jahre 1992 wurde die Chemiefirma aus der Verantwortung entlassen, da man davon ausging, dass das toxikologische Potential von Methylquecksilber zur damaligen Zeit noch nicht entsprechend erforscht gewesen sei ⁽³⁾.

Bis heute weiß niemand, welche Gefahren auf dem Meeresboden von Minamata lauern. 1997 wurde das betroffene Gebiet nach Reinigungsmaßnahmen wieder von der Regierung für die Fischerei freigegeben. Auch heute noch werden in einigen Fischen zu hohe Quecksilberkonzentrationen festgestellt, wenn diese auch nach Angaben der japanischen Regierung unter den Grenzwerten liegen ⁽⁶⁾.

Mit Hilfe moderner Methoden wie der Atomabsorptionsspektroskopie kann man heutzutage auch schon sehr geringe Mengen an Quecksilber quantitativ nachweisen. Somit ist es möglich, kostengünstig und in kurzer Zeit viele verschiedene Proben auf ihren Quecksilbergehalt zu untersuchen, um die Einhaltung von Grenzwerten zu garantieren oder eine hohe Quecksilberbelastung nachzuweisen. Anreicherungen von Quecksilberverbindungen im menschlichen Körper können anhand von Haaranalysen und anschließender Atomabsorption untersucht werden.

In dieser Facharbeit überprüfe ich für verschiedene Fischproben den Gehalt an Quecksilber. Im Anschluss untersuche ich unter zu Hilfe nahme der Haaranalyse, wie sich bestimmte Essensgewohnheiten auf die Anreicherung von Quecksilber im Körper auswirken.

Um dies durchführen zu können, durfte ich dankenswerterweise das anorganische Labor der Firma 'Salus Haus Naturarzneimittel' benutzen. Hierfür stand mir die Leiterin des Labors, Frau Petra Brückner, zur Seite, die mich in die Grundlagen der Methode einwies und bei der praktischen Durchführung anleitete.

2 Das Element Quecksilber

Quecksilber (offizieller Name nach IUPAC: Mercury ⁽⁹⁾) ist ein chemisches Element mit dem Symbol Hg. Es hat die Ordnungszahl 80 und steht in der zweiten Nebengruppe des Periodensystems. Das 5d-Orbital ist vollständig besetzt und nur die 2s-Elektronen stehen als Valenzelektronen zur Verfügung. Daher kann Quecksilber in Verbindungen maximal die Oxidationsstufe +2 annehmen ⁽⁵⁾.

Es ist ein flüssiges, silbrig-glänzendes Schwermetall und ist neben Brom das einzige Element, das bei Zimmertemperatur flüssig ist ⁽⁸⁾. Bei Wärme dehnt es sich stark aus. Durch seinen hohen Dampfdruck verdampft es bereits bei Zimmertemperatur ⁽⁴⁾. Es erstarrt bei -38°C und siedet bei 365°C unter Bildung eines einatomigen Dampfes ⁽¹⁾. Die elektrische Leitfähigkeit ist im Gegensatz zu anderen Metallen eher gering. An der Erdhülle hat Quecksilber einen Massenanteil von $4 \cdot 10^{-5} \%$ ⁽⁸⁾. Bei Zimmertemperatur (20,0°C) beträgt die Dichte 13,546 g/cm³ ⁽⁸⁾.

Quecksilber ist wie alle anderen Schwermetalle giftig und umweltgefährdend.

2.1 Verwendung und gesundheitliche Risiken von Quecksilber

Quecksilber findet in Thermometern sowie in Barometern und Manometern häufige Verwendung, da die thermische Ausdehnung von Quecksilber sehr hoch und zwischen 0°C und 100°C direkt proportional zur Temperatur ist. Quecksilber benetzt das Glas nicht und ist daher für das genaue Ablesen in Flüssigkeitsthermometern gut geeignet ⁽⁸⁾.

Heutzutage ist Quecksilber durch seine stark giftige Wirkung nur noch in wissenschaftlichen Bereichen einsetzbar und wird durch gefärbten Alkohol oder elektrische Thermometer ersetzt. Doch auch für Quecksilberdampflampen ist die Verwendung von Quecksilber unumgänglich ⁽⁸⁾, diese Anwendung findet sich in den modernen Energiesparlampen. Auf die Entsorgung ist daher bei diesem

Lampentyp dringend zu achten, zumal diese Lampen ab 2012 die Glühbirnen vollständig ersetzen sollen.

Eine andere Anwendung findet Quecksilber in Amalgam. Dies bildet sich spontan zwischen Quecksilber und anderen Metallen. Amalgam wird vor allem in der Zahnmedizin häufig verwendet ⁽⁸⁾ und daher können Amalgamträger aus dieser Quelle etwa 2,5 bis 17,5 µg Quecksilber pro Tag aufnehmen ⁽⁴⁾.

Quecksilber ist ein giftiges Schwermetall, das bereits bei Zimmertemperatur verdampft.

Ungefährlich ist es bei der Aufnahme über den Verdauungstrakt, doch eingeatmete Dämpfe wirken stark toxisch. Anorganische und organische Quecksilberverbindungen können vom Menschen mit der Nahrung aufgenommen werden und sich im Körper in den Nieren und der Leber anreichern. Vergiftungen äußern sich in Nerven- und Nierenschäden ⁽⁴⁾.

Die maximal zulässige Höchstmenge an Methyl-Quecksilber beträgt 0,1mg ⁽⁴⁾. Das giftige Methylquecksilber kann aus anorganischen Quecksilberverbindungen in verunreinigten Gewässern durch Mikroorganismen gebildet werden. Durch die Anreicherung in Wasserorganismen (z.B. Fischen) können die anorganischen Quecksilberverbindungen in den menschlichen Körper gelangen.

In Deutschland nimmt der Mensch im Durchschnitt 8 bis 27 µg Quecksilber pro Tag auf, mehr als die Hälfte davon stammt aus dem Verzehr aus Fisch- und Fleischprodukten ⁽⁴⁾.

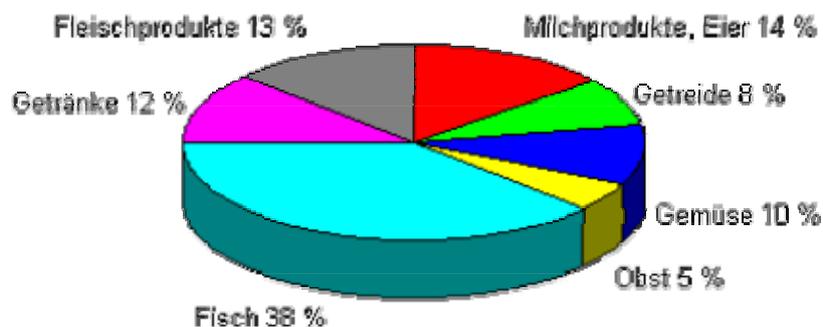


Abbildung 1: Quecksilberaufnahme aus verschied. Lebensmitteln (100 % = 14µg/d) ⁽³⁾

Vergiftungen durch Quecksilber können durch die folgenden drei verschiedenen Formen auftreten:

- metallisches Quecksilber
- Quecksilbersalze mit dem Ion Hg^{2+}
- organische Quecksilberverbindungen, vor allem Methylquecksilber, CH_3HgX ⁽⁷⁾.

Die Proteindenaturierung spielt bei Quecksilber eine große Rolle. Quecksilber geht - wie auch andere Schwermetalle - Verbindungen mit hydrophilen Resten von Aminosäuren ein. Der dadurch gebildete Schwermetall-Enzym-Komplex verändert die Tertiärstruktur des Enzyms. Dies bewirkt, dass das Substrat von dem strukturveränderten Protein nicht mehr nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip gebunden werden kann. Da das Enzym nun unwirksam ist, können wichtige biochemische Stoffwechselfvorgänge allosterisch gehemmt oder sogar unterbrochen werden.

Auch bei der Quecksilberentgiftung wird die komplexbildende Eigenschaft der Schwermetalle genutzt. Hierbei wird ein starker Komplexbildner, im Falle von Quecksilber DMPS (Dimercaptopropansulfonat), als Antidot verabreicht.

Das Quecksilber geht eine stabile Komplexverbindung mit dem DMPS ein, wodurch es unschädlich gemacht wird ⁽¹⁰⁾.

2.2 Quecksilber in Fisch

Fisch wird aufgrund des Gehaltes an Omega-3-Fettsäuren als Bestandteil einer gesunden Ernährung empfohlen.

Laut Grenzwerten der Weltgesundheitsorganisation (WHO) liegt die zulässige Höchstmenge an Quecksilber für Lebensmittel bei 0,05 mg/kg. Jedoch wurde die Grenzkonzentration für Fisch auf einen Wert von 0,5 mg/kg festgelegt. Dies ist das 10-fache wie für den Rest der Lebensmittel ⁽⁴⁾. Daher ist zu erwarten, dass bei der Untersuchung des Quecksilbergehalts in Fisch eine höhere Belastung deutlich wird.

Fische werden immer häufiger in so genannten Aufzuchtbecken gehalten und mit Fischmehl oder Soja gefüttert. Das Fischmehl wird aus Wildfischen gewonnen und hat daher auch einen großen Queck-

silbergehalt. Somit können auch Fische aus Aufzuchtbecken Quecksilber enthalten.

Quecksilber wird durch Abfälle von Chemikalien in Flüsse und somit auch ins Meer geleitet. Diese Abfälle verunreinigen das Meerwasser und den Meeresboden und werden von Phytoplankton und Bodentieren aufgenommen. Dadurch gelangt das Quecksilber auch in Meeresfische. Über diese Kette gelangt schließlich der mit Quecksilber belastete Fisch zu den Verbrauchern, die diesen mit der Nahrung aufnehmen (Abbildung 2).

Nun steht die Frage im Raum, wie hoch der Gehalt an Quecksilber im Fisch ist, wie die Menschen dieses Quecksilber aufnehmen und wo es sich anreichert.

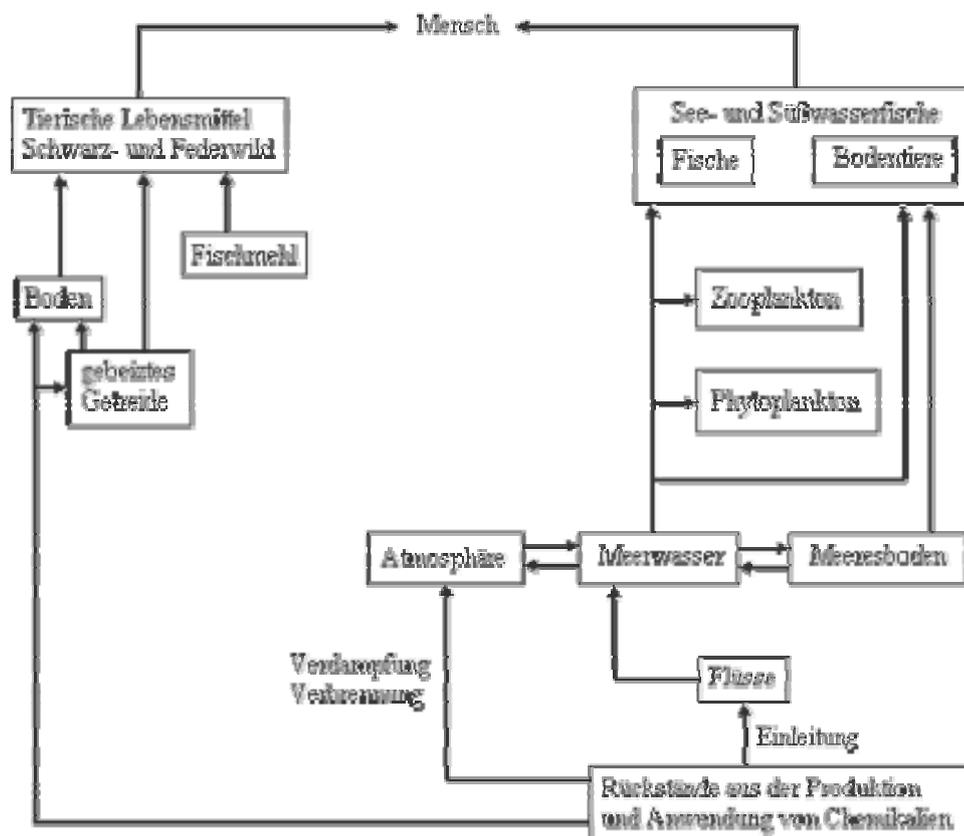


Abbildung 2: Quecksilberkontamination in der terrestr. und aquatischen Nahrungskette ⁽³⁾

3 Auswahl und Sammlung der Proben

Bevor man mit dem eigentlichen Versuch beginnen kann, müssen die Fische sorgfältig ausgewählt werden.

Die Probanden für die Haaranalyse werden anhand eines Fragebogens ausgewählt. Aufgrund der Angaben in den Fragebögen und der erhaltenen Messwerte kann man den Gehalt des Quecksilbers in den Haaren mit der Häufigkeit, mit der die Probanden Fisch essen, vergleichen.

3.1 Auswahl der Fischproben

Für die Untersuchung des Quecksilbergehalts in Fisch werden unterschiedliche Fischarten ausgewählt. Spezialisiert habe ich mich bei der Auswahl auf Fischarten aus dem Nordost-Atlantik. Mehrere Fische aus dem gleichen Gewässer zeigen später eine größere Vergleichbarkeit auf. Zudem sind dies Fische, die bei uns in den Geschäften verkauft werden und somit auch konsumiert werden.

Auch ein Süßwasserfisch wird zur Analyse herangezogen, um zu sehen, ob auch darin Spuren von Quecksilber nachzuweisen sind.

Als weiteres Auswahlkriterium wurde gefroren oder frisch festgelegt. Hierfür wird die gleiche Fischart einmal im gefrorenen Zustand und einmal als Frischware gekauft.

Man kann davon ausgehen, dass bei dem Kauf des Fisches in einem größeren zeitlichen Abstand (ca. 2 Wochen) die Proben nicht vom gleichen Fangtag stammen. Dies wird mit (a) bzw. (b) in der nachfolgenden Tabelle gekennzeichnet.

Unter diesen Kriterien wurden die aufgelisteten 12 Fische ausgewählt.

Nummer	Art	Herkunft	frisch (f) / gefroren (g)
1	Lachs	Norwegen	frisch
2	Viktoria-Barsch	Afrika (See)	frisch
3	Steinbeißer	Nordost-Atlantik	frisch
4	Rotbarsch-Filet	Nordost-Atlantik	gefroren
5	Rotbarsch-Filet (a)	Nordost-Atlantik	frisch
6	Rotbarsch-Filet (b)	Nordost-Atlantik	frisch
7	Seelachs	Pazifischer Ozean	gefroren
8	Seelachs (a)	Nordost-Atlantik	frisch

9	Seelachs (b)	Nordost-Atlantik	frisch
10	Saibling	See	frisch
11	Kabeljau	Nordost-Atlantik	frisch
12	Maischolle	Nicht bekannt	frisch

Abbildung 3: Auflistung der Fischproben

Alle Fischproben wurden bis zur Aufarbeitung gefroren gelagert.

3.2 Sammlung der Haarproben

Für die Analyse des Quecksilbergehalts in den Haaren werden Testpersonen unterschiedlichen Alters und Geschlechts ausgewählt. Dabei ist zu beachten, dass sowohl 'Vielfischesser' als auch Personen berücksichtigt werden, die keinen Fisch essen.

Auch eventuell vorhandene Amalgamfüllungen in den Zähnen können das Messergebnis beeinflussen.

Von jeder Testperson werden Haare benötigt. Dafür können aber nur die ersten ein bis zwei cm vom Haaransatz genommen werden, da hierdurch sichergestellt wird, dass nur Haar, das nicht älter als ein bis zwei Monate ist, untersucht wird.

Bei älteren Haarproben könnte es aufgrund häufiger Haarwäschen zu Verlusten des eingelagerten Quecksilbers kommen. Von jeder Testperson werden ca. 300 mg Haare benötigt.

Der Fragebogen gibt Aufschluss über die Essgewohnheiten der Probanden. Hierfür ist es wichtig zu wissen, ob die Testperson Vegetarier ist und auch, ob dieser Fisch isst.

Als nächster Punkt ist es für die spätere Auswertung sehr wichtig, wie oft die jeweilige Person Fisch isst. Dies wird in zwei Gruppen eingeteilt: regelmäßig, das heißt zwischen einmal bis mehr als dreimal pro Woche Fisch und selten, also weniger als einmal pro Woche.

Zuletzt muss auch bekannt sein, ob die Testperson Amalgamfüllungen oder Goldfüllungen in den Zähnen hat. Dies könnte sich später auf die Ergebnisse auswirken.

Nach diesen Kriterien wurde der Fragebogen erstellt und an alle Probanden ausgeteilt.

Fragebogen

Facharbeit: Quecksilberanalyse in Fisch und Haaren

Geschlecht männlich weiblich

Alter ___ Jahre

Vegetarier **Ja** **Nein**

Wenn Ja

 Esse Fisch Esse keinen Fisch

Wenn Nein

 Esse Fisch Esse keinen Fisch

Für Fischesser

 Esse

 Regelmäßig Fisch

 1mal pro Woche 2-3mal pro Woche mehr als 3mal pro Woche

 selten Fisch

 weniger als 1mal pro Woche

Amalganfüllung in Zähnen **Ja** **Nein**

Goldfüllung in den Zähnen **Ja** **Nein**

Abbildung 4: Fragebogen

4 Proben-Aufbereitung

4.1 *Aufbereitung der Fischproben*

Für die Messungen des Quecksilbergehalts in den Fischproben müssen alle darin enthaltenen Stoffe in Lösung gebracht werden.

Anfangs werden die 12 gefrorenen Fischstücke in den Verpackungen aufgetaut. Dann wird jedes der Fischstücke mit einem Keramikmesser zerkleinert und zu einem gleichmäßigen und einheitlichen Brei verarbeitet. Nach der Bearbeitung eines Fisches werden das Messer und das Schneidebrett gründlich gereinigt, um Fischreste zu entfernen. Das Keramikmesser wird verwendet, um eine Kontamination des Fisches mit Metallen zu vermeiden.



Abbildung 5: Fisch auf Schneidebrett mit Keramikmesser ⁽¹⁾

Jede Fischprobe wird in einem eigenen Röhrchen aufbewahrt und mit einem Etikett nummeriert. Auf diesem steht eine vorher notierte Nummer, die auf einem separaten Blatt je einem bestimmten Fisch zugeordnet wird.

Als nächstes muss der zerkleinerte Fisch eingewogen werden. Für diese Einwaage verwendet man eine Analysenwaage, die eine Genauigkeit von bis zu 1/10.000 Gramm aufweist. Eine genaue Einwaage ist für die Berechnung des Quecksilbergehalts sehr wichtig,

da der erhaltene Quecksilbermesswert auf die Einwaage bezogen wird. Nachdem die Quecksilbermesswerte sich in der Größenordnung von wenigen Mikrogramm und auch unter einem Mikrogramm bewegen werden, muss die Einwaage sehr genau vorgenommen werden, um den erhaltenen Fehler so gering wie möglich zu halten.

Anfangs wird das Aufschlussgefäß aus Teflon entionisiert. Dies dient dazu, dass Probenpartikel nicht am Rand des Gefäßes hängen bleiben.



Abbildung 6: Teflon-Gefäße für den Aufschluss ⁽¹⁾

Für die Einwaage wird das Teflon-Gefäß auf die Waage gestellt und diese auf Null tariert. Mit einem sauberen Plastiklöffel werden nun zwischen 450 mg und 600 mg des Fisches eingewogen. Für die Doppelbestimmung von jedem Fisch werden zwei Teflon-Aufschluss-Gefäße mit dem gleichen Fisch befüllt. Durch eine Doppelbestimmung kann man Fehler bei den späteren Messungen eher ausschließen. Zur Vermeidung von Verwechslungen, wird jedes Gefäß wiederum mit einem Etikett gekennzeichnet.

Um den Fisch in Lösung zu bringen, werden in das Gefäß zu jedem Fisch zwei ml Wasserstoffperoxyd (H_2O_2) und drei ml Salpetersäure (HNO_3) gegeben. Damit die bei der Reaktion mit Salpetersäure entstehenden nitrosen Gase abgesaugt werden können, wird unter einem Dunstabzug gearbeitet.



Abbildung 7: Wasserstoffperoxyd und Salpetersäure für den Aufschluss⁽¹⁾

Die weißen Teflon-Gefäße bekommen einen Stützmantel und je einen Deckel. Um auch hier Verwechslungen zu umgehen, werden die Etiketten außen an die Stützmäntel angebracht. Jedes dieser nun verschlossenen Gefäße wird mit einer PEEK-Scheibe versehen und damit in eine dafür vorgesehene Halterung mit einer Druckschraube fest eingespannt (Drehmomentschlüssel, sechs Nm).

12 dieser verschlossenen Aufschlussgefäße werden nun in einen Rotor gestellt. PEEK steht für Polyetheretherketon und ist ein Stoff, der in der Mikrowelle nicht reagiert. In einem der 12 Gefäße werden Temperatur und Druck mit Hilfe von Fühlern gemessen und es dient somit als Referenzgefäß. Der Druck- und Temperaturfühler wird mit den dazu im Innenraum der Mikrowelle vorgesehenen Anschlüsse verbunden.

Für den Aufschluss wird das System MARS 5 verwendet. Dieses arbeitet mit Mikrowellen und erzeugt in den Proben hohe Temperaturen und hohen Druck.

Bei der Mikrowelle handelt es sich um ein Laborsystem mit einer Leistung von 1200 Watt und einem Sicherheitssystem. Diese Mikrowelle kann programmiert werden. Bei der Programmierung wird ein Temperatur-Zeit-Programm erstellt, das sicherstellt, dass die Proben in der Anfangsphase des Aufschlusses nicht zu schnell erhitzt werden. Dies ist erforderlich, um Spontanreaktionen (Explosion) zu vermeiden. Der Aufschluss erfolgt in zwei Stufen („Drogen 1“ und „Drogen 2“), da bei der Zersetzung der Fischproben, die auch einen hohen Fettanteil enthalten, sehr viel Kohlendioxid freigesetzt wird, das zu einem sehr starken Druckanstieg führt. Durch die Entlüftung zwischen den beiden Aufschlussphasen wird Druck abgelassen und verhindert, dass durch einen hohen Druck die Aufschlussgefäße zwangsentlüftet werden. Durch die Zwangsentlüftung würde Quecksilber verloren gehen. Im ersten Aufschlussschritt werden die Gefäße durch Mikrowellenstrahlen auf 170°C erhitzt. Dabei wird ein Druck von circa 11,5 bar erreicht.



Abbildung 8: Labormikrowelle MARS 5 ⁽¹⁾

Nach Ablauf des ersten Programms müssen die Gefäße abkühlen, bevor die einzelnen Gefäße über die Ventile am Deckel entlüftet werden können. Das Abkühlen der Gefäße ist erforderlich, da die Möglichkeit besteht, dass sich noch Quecksilberdämpfe in der Gasphase befinden und diese durch das Entlüften verloren gehen können. Diese Arbeiten müssen ebenfalls im Abzug erfolgen, um nicht den gesundheitsschädlichen nitrosen Gasen ausgesetzt zu sein.

Anschließend folgt ein zweites Programm. Dieses Mal wird die Methode „Drogen 2“ eingestellt, bei der die Aufschlussgefäße auf eine Temperatur von über 200 °C erwärmt werden und einen Druck von 14,22 bar erreichen.

Wie auch nach dem Programm „Drogen 1“ müssen die Aufschlussgefäße vor dem Entlüften im Abzug abkühlen. Um den Druck in den Gefäßen zu minimieren, wird der Dampf abgelassen.

Damit ist das Probenmaterial vollständig aufgeschlossen und alle Stoffe sind vollständig in der Salpetersäure gelöst. Jedes Gefäß wird nun geöffnet und in 25 ml Messkolben quantitativ überführt. Die Teflon-Gefäße werden dreimal mit fünf ml DI-Wasser (entionisiertes Wasser) ausgespült und zu dem Aufschluss in den Messkolben gegeben. Nun kann der Messkolben mit DI-Wasser bis zum Eichstrich aufgefüllt werden. Mit einem Stopfen werden alle Proben nacheinander gut verschlossen, geschüttelt und in je ein schon etikettiertes Röhrchen umgefüllt.



Abbildung 9: Probe nach Aufschluss ⁽¹⁾

Um die Proben für die Messung des Quecksilbergehalts mit der Atomabsorption aufzubereiten, werden fünf ml der Probe in einem Polyethylenröhrchen mit fünf ml DI-Wasser verdünnt. Dazu werden 150 µl 30% Salzsäure (HCl) und 250 µl Kaliumpermanganat (KMnO₄) gegeben. Dies ergibt eine Verdünnung von 1:2,08. Diese

Lösung sollte ihre violette Färbung behalten und wird über Nacht stehen gelassen.

Da sich drei der Proben über Nacht entfärbt hatten, wurden sie noch einmal mit 50 µl Kaliumpermanganat versetzt. Dadurch verändert sich auch der Verdünnungsfaktor für diese Proben. Dies muss bei der anschließenden Messung berücksichtigt werden. Das Kaliumpermanganat dient dazu das Quecksilber in der Oxidationsstufe +2 zu halten.



Abbildung 10: Fertige Proben zur Messung der Quecksilbergehalts ⁽¹⁾

Nun sind die Proben bereit, um mit der Atomabsorption ihren Quecksilbergehalt zu messen.

4.2 *Aufbereitung der Haarproben*

Die Haarproben werden wie die der Fischproben aufgeschlossen. Gemäß der Anzahl der Proben wird je ein großer Plastikkolben mit einem Papierfilter bedeckt.



Abbildung 11: Plastikkolben mit Filter (1)

Nun werden die Haare mit einer Keramikscheren in circa ein cm lange Stücke geschnitten und in den jeweiligen Filter gelegt. Anschließend werden alle Proben dreimal mit Titriplex III / Triton X-100 (dies ist eine Art Waschmittel) durchgespült, um Schmutz oder auch Tönungen zu entfernen. Nachdem die Waschlösung in den Plastikkolben getropft ist, werden die Proben erneut dreimal mit DI-Wasser gespült, um den letzten Rest an Waschmittel auszuspülen. Die Filter werden nach dem Abtropfen auf einem saugfähigen Papier ausgedrückt und in den Trockenschrank gelegt, in dem sie völlig durchtrocknen müssen.

Wenn die Haare trocken sind, können zwischen 200 mg und 260 mg mit Hilfe einer Analysenwaage in je einem Aufschlussgefäß eingewogen werden und jedes bekommt, wie auch bei den Fischen, ein Etikett zur späteren Zuordnung. Die Haarproben werden nun mit je zwei ml Wasserstoffperoxyd und drei ml Salpetersäure versetzt, in den Rotor gestellt und in die Labormikrowelle eingesetzt.

Für den Aufschluss der Proben wird die Methode „Haare“ verwendet. Bei dieser Methode werden die Proben stufenweise auf eine Endtemperatur von 195°C gebracht. Anschließend werden die Gefäße abgekühlt, entlüftet und jede Probe in ein graduiertes 10-ml-Röhrchen quantitativ überführt. Das Gefäß wird dreimal mit je 1,5 ml DI-Wasser nachgespült und das Spülwasser ebenso in das Röhrchen gegeben und mit DI-Wasser bis auf 10 ml aufgefüllt.

Die Probenröhrchen werden nun für einige Zeit stehen gelassen, um noch gelöste nitrose Gase abzugeben. Dies ist erforderlich, da gelöstes NO_x mit dem Kaliumpermanganat reagieren kann und dieses nicht mehr für die Oxidation des Quecksilbers zur Verfügung steht. Anschließend werden in graduierte Polyethylenröhrchen ein ml der Probe, neun ml DI-Wasser, 50 μl Salzsäure und 100 μl Kaliumpermanganat gegeben. Dies ergibt eine Verdünnung der Probe zur Messung von 1:10,15. Durch das Kaliumpermanganat ergibt sich eine violette Färbung, welche wie bereits bei den Fischproben beschrieben, erhalten bleiben muss.

Nun sind die Proben aufbereitet, um mit Hilfe der Atomabsorption den Quecksilbergehalt zu messen.

5 Messmethode Atomabsorption

5.1 Atomabsorption – Element Quecksilber

Licht mit einer Wellenlänge von 253,7 nm (UV-Licht) strahlt durch eine Küvette. Das Licht der speziellen Wellenlänge wird erzeugt, indem das Spektrum einer Quecksilberdampfampe durch einen bestimmten Filter gestrahlt wird. Durch die Küvette wird das Edelgas Argon geleitet. Dies bezweckt, dass die Luft aus der Küvette gedrängt wird, damit eine erhöhte UV-Absorption durch die Luft vermieden wird. Eine UV-Absorption würde niedrigere Intensitäten bewirken.

Die Küvette besitzt zwei Quarzfenster. Normales Glas würde UV-Licht absorbieren und dadurch ebenfalls zu erniedrigten Intensitäten führen. Niedrigere Intensitäten bedeuten einen Empfindlichkeitsverlust und dadurch bedingt eine schlechtere Bestimmungsgrenze. Nach dem Durchgang der Küvette trifft das Licht auf einen Detektor. Bei diesem Detektor handelt es sich um eine Art „Video-Chip“. Dieser ist hochempfindlich.

Sind in der Küvette keine Quecksilber-Atome vorhanden, passiert das Licht die Küvette zu 100 Prozent und es wird eine so genannte Basislinie aufgezeichnet. Wenn Quecksilber-Atome im Grundzustand (Hg^0) vorhanden sind, absorbieren sie Licht und nehmen dessen Energie auf, um in ein höheres Energieniveau zu gelangen, wodurch der Detektor mit weniger Licht bestrahlt wird und man erhält ein Negativ-Signal. Dem Signal entsprechend kann man nach vorangegangener Kalibration mit Quecksilberlösungen von bekanntem Gehalt den Gehalt an Quecksilber in der Probe berechnen. Mit steigender Konzentration des Analyten in der Probe steigt die Schwächung des eingestrahlteten Lichtes (Extinktion) proportional.

Die Konzentration an Quecksilber kann mit einem Steigungsdreieck ermittelt werden. Dazu zeichnet man in einem passenden Koordinatensystem eine Gerade durch den Nullpunkt und die erhaltenen Absorptionswerte der vermessenen Kalibrationslösungen. Über das Steigungsdreieck wird die Steigung der Kalibrationsgeraden ermittelt und anhand der Steigung und der erhaltenen Extinktionen (Messwerte) die Konzentration in der Probe berechnet.

5.2 Aufbau des Messgeräts

Das Messgerät ist ein FIMS 400 (Flow Injection Mercury System) von Perkin Elmer.

Das FIMS 400 ist wie nachstehend beschrieben aufgebaut:

- FIAS Ventil mit fünf Anschlüssen und einer Probenschleife
- zwei Schlauchpumpen mit je sechs Walzen zur Beförderung der Lösungen
- beheizte Küvette mit Quarzfenstern
- Quecksilber-Niederdampfampe als Strahlenquelle
- Misch- und Reaktionsbaustein, sowie Gas-Flüssig-Separator (in diesem Teil des Atomabsorptionsspektrometers findet die eigentliche Reaktion statt)



Abbildung 12: Messgerät FIMS (1)

Die Lösungen werden in Schläuchen transportiert, die unterschiedliche Innendurchmesser aufweisen. Der Schlauch für die Salzsäure transportiert bei 120 U/min zwei ml/min, der Schlauch für die Zinn-II-Chlorid-Lösung transportiert bei 120 U/min einen ml/min.

Ergänzt wird das FIMS 400 durch einen automatischen Probengeber AS-90 von Perkin Elmer und einen PC zur Steuerung des Messgeräts.

5.3 Messprinzip Kaltdampftechnik

Bei Quecksilber spricht man von Kaltdampftechnik, da die Quarzzelle (Küvette) nicht beheizt sein muss und keine Aktivierungsenergie für die Bildung des atomaren Quecksilbers benötigt wird. Trotzdem ist ein leichtes Erwärmen auf 50 bis 100 °C vorteilhaft, damit sich kein Wasserdampf in der Küvette absetzt, was die Empfindlichkeit stören kann und unspezifische Signale erzeugt. Dies bedeutet, dass die Absorption ohne weitere temperaturgesteuerte Reduktionsschritte erfolgt und die Probe bereits bei normaler Raumtemperatur als Dampf vorliegt (atomares Quecksilber).

6 Messen des Quecksilbergehalts

Nach dem Aufschluss der Proben befindet sich das Quecksilber in den Fisch-, wie auch in den Haarproben in der gleichen Oxidationsstufe. Beide Probenarten können mit dem gleichen Programm bearbeitet und ausgewertet werden.

Dies erfolgt mit dem Programm der Haaranalyse.

6.1 Vorbereitung der Messung

Zuerst muss eine 1,2%-ige HCl-Spüllösung angesetzt werden. Dazu nimmt man einen 1-l-Messkolben und füllt 40 ml 30%-ige Salzsäure hinein. Der Kolben wird nun mit DI-Wasser bis zum Eichstrich aufgefüllt, mit einem Stopfen gut verschlossen und geschüttelt, so dass es sich gleichmäßig vermischt.

Des Weiteren wird eine 1,1%-ige Zinn-II-Chlorid-Lösung benötigt. Zur Herstellung dieser Lösung werden 11 g Zinn-II-Chlorid (SnCl_2) in einem kleinen Becherglas genau abgewogen, 40 ml Salzsäure dazugegeben und das Zinn-II-Chlorid durch Rühren mit einem Glasstab gelöst.

Nun kommt das in Salzsäure gelöste Zinn-II-Chlorid in einen 1 l Messkolben und dieser wird ebenfalls bis zum Eichstrich mit DI-Wasser aufgefüllt.

Eine Hydrolyse des Zinn-II-Chlorids tritt bei weiterer Verdünnung dann nicht auf, wenn das Zinn-II-Chlorid zuerst in 30%-iger Salzsäure gelöst wird. Diese beiden hergestellten Lösungen werden in je einen 1 l Plastikbehälter gefüllt und für die Messung bereitgestellt.

Für die Kalibration werden Lösungen mit Quecksilberkonzentrationen von zwei und sechs $\mu\text{g/l}$ hergestellt, als Qualitätskontrollstandard wird eine Lösung mit drei $\mu\text{g/l}$ eingesetzt. Diese wird aus einer Ausgangslösung hergestellt, welche von einem anderen Hersteller stammt als die Kalibrationslösungen.

Eine Quecksilberstammlösung mit einem Gehalt von 1000 mg/l wird erst um den Faktor 100 verdünnt. Diese Lösung (sie enthält nun 10 mg/l Hg) wird nochmals um den Faktor 100 verdünnt. Die erhaltene Lösung weist eine Quecksilberkonzentration von 100 $\mu\text{g/l}$ auf.

Alle Verdünnungen wurden in geeichten Messkolben vorgenommen. Aus dieser Lösung werden nun die Kalibrationslösungen hergestellt. Hierzu werden in einem 50-ml-Messkolben ca. 30 ml DI-Wasser vorgelegt, ein ml Salzsäure und 250 μ l Kaliumpermanganat zugegeben und umgeschwenkt, dann werden genau ein bzw. drei ml der 100- μ g/l-Lösung dazu pipettiert, auf 20°C temperiert und zur Marke aufgefüllt.

Die vorbereiteten Proben werden der Reihe nach in die dafür vorgesehenen Halterungen auf dem Probengebertablett gestellt und die Abarbeitungstabelle des Messprogramms wird mit allen wichtigen Daten der einzelnen Proben versehen.

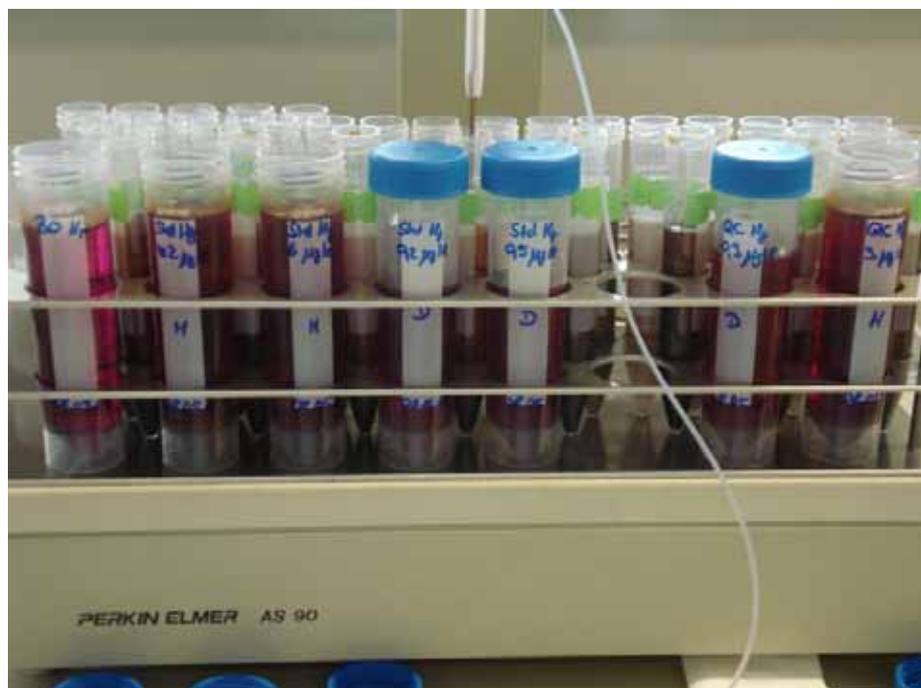


Abbildung 13: Probengebertablett ⁽¹⁾

Hierzu gehören die Nummern, welche bei der Aufbereitung der Proben mit einem Etikett auf die Probenröhrchen geklebt wurden, um die Ergebnisse später auch der entsprechenden Probe zuzuordnen, der Name, die Einwaage und der Verdünnungsgrad der Probe sowie das Gesamtvolumen nach dem Aufschluss. Der Verdünnungsgrad ist bei Fisch- und Haarproben unterschiedlich.

Im Messprogramm ist eine Methode (siehe Anhang) hinterlegt, über welche die Abläufe (Pumpengeschwindigkeit, Pumpdauer, Zeitpunkt der Ventilschaltung, Start der Messungsaufzeichnung) des

Fließinjektionssystem gesteuert werden. Auch die Konzentrationen für die Kalibration sind in dieser Methode festgelegt.

6.2 Messung der Proben

Bevor die Messung gestartet wird, müssen die Probenschleifen und alle Schläuche mit dem jeweiligen zu transportierenden Lösungen gespült werden. Hierzu können die Pumpen und das Ventil einzeln über das Messprogramm bedient werden.

Bei Start des Messprogramms wird über die „Schlauchpumpe 1“ die Probenschleife nochmals gespült und befüllt. Das FIAS-Ventil steht in der Position „Fill“.

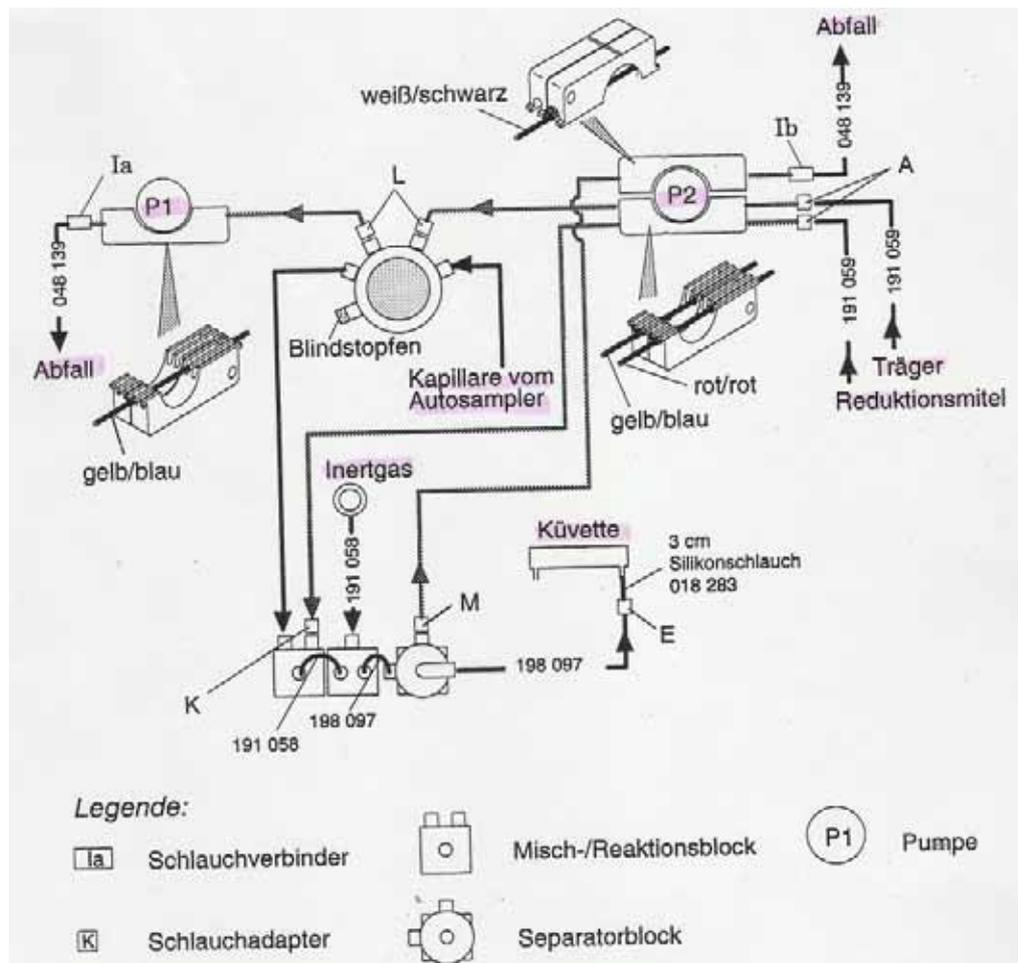


Abbildung 14: Schlauchplan FIMS-400 Messplatz ⁽²⁾

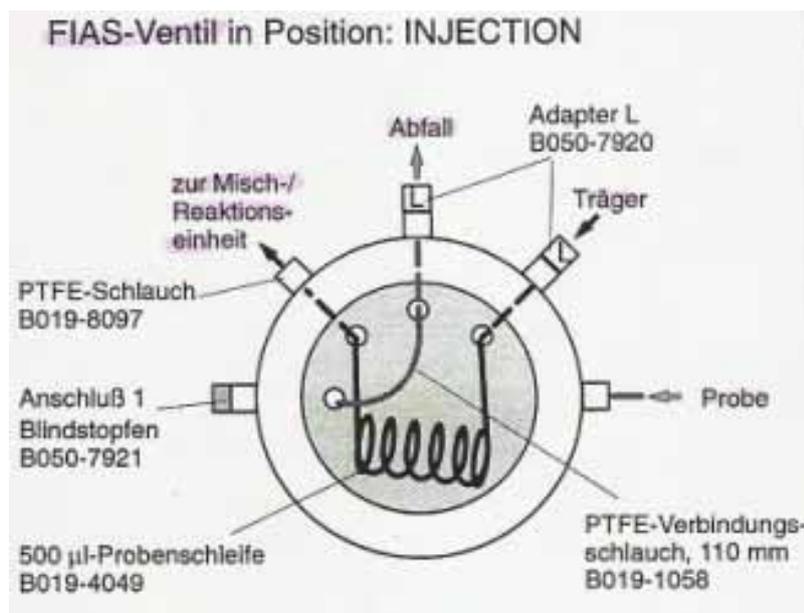


Abbildung 15: Schlauchverbindungen am FIAS-Ventil (2)

Nun schaltet das Ventil, gesteuert über die Gerätesoftware, auf die Position „Inject“ und der Inhalt der Probenschleife wird mittels der Trägerlösung (Salzsäure, 1,2%), welche über die „Schlauchpumpe 2“ gefördert wird, in den Mischbaustein entleert.

Das Reduktionsmittel (SnCl_2) wird ebenfalls über die „Schlauchpumpe 2“ in den Mischbaustein gepumpt. Dort findet nun die Mischung von Probe und Reagenz statt. Über das ständige Zupumpen von Trägerlösung und Reagenz wird die Mischung in den Reaktionsbaustein weiter befördert. Hier wird das in der zu untersuchenden Lösung vorliegende Quecksilber im sauren Milieu mit dem Reduktionsmittel Zinn-II-Chlorid zur elementaren Form reduziert.

Die Reduktion erfolgt gemäß nachstehender Reaktionsgleichung:



Im Gas-Flüssig-Separator wird die überschüssige Flüssigkeit von der Gasphase getrennt. Die Schläuche für den Abfall fördern vier ml/min, und transportieren sämtliche Flüssigkeit ab, die im Gas-Flüssig-Separator anfällt.

Das nun elementar in der Gasphase vorliegende Quecksilber wird mit Hilfe eines Inertgasstromes (Argon) ausgetrieben, als atomares Quecksilbergas in eine beheizte Küvette transportiert und bei einer

Wellenlänge von 253,7 nm im Strahlengang eines Atomabsorptionsspektrometers bestimmt.

Die nächste Abbildung zeigt ein bei der Messung erhaltenes Signal.

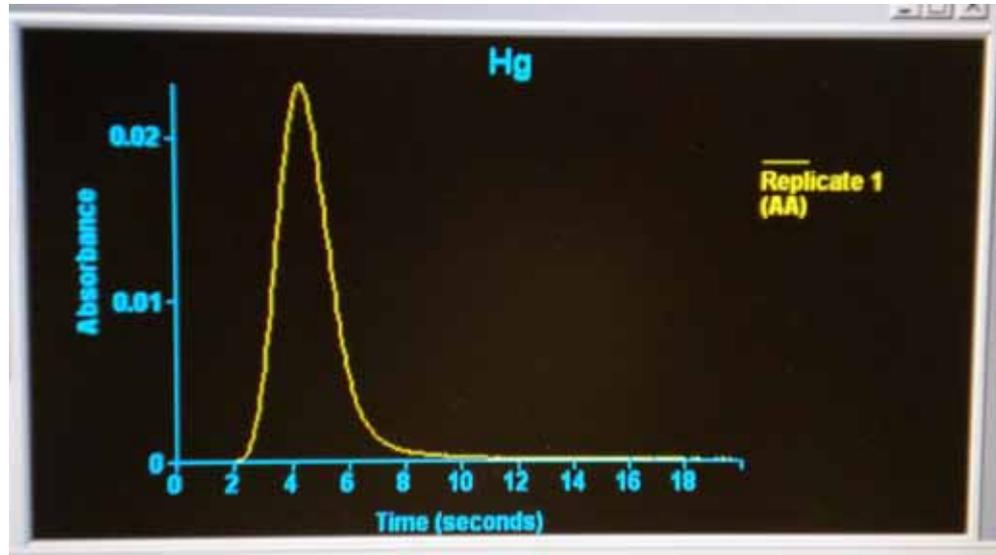


Abbildung 16: Messsignal ⁽¹⁾

Mit Hilfe einer durch Kalibration gewonnenen Bezugskurve werden die Konzentrationen ermittelt.

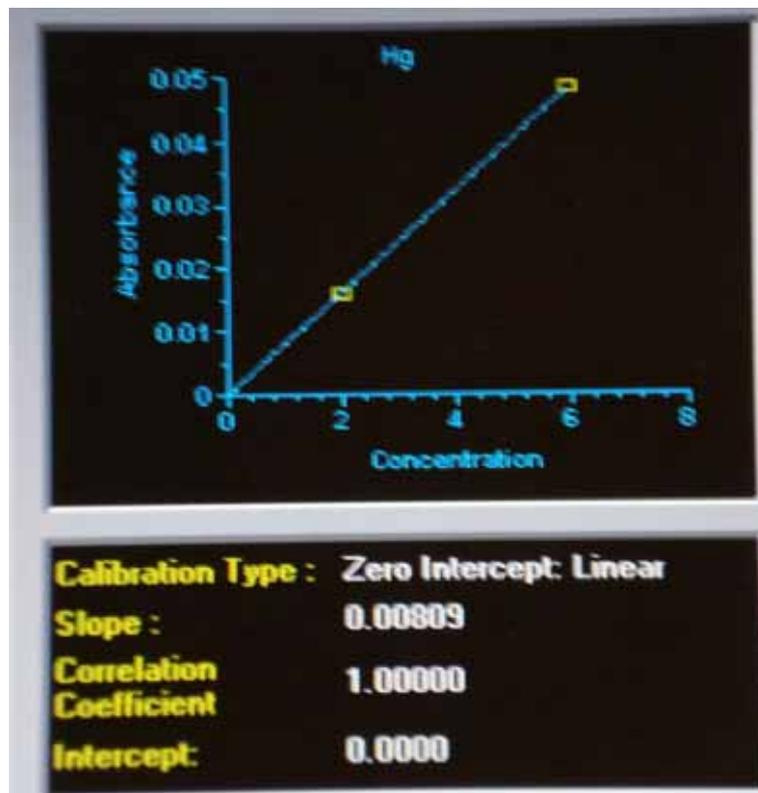
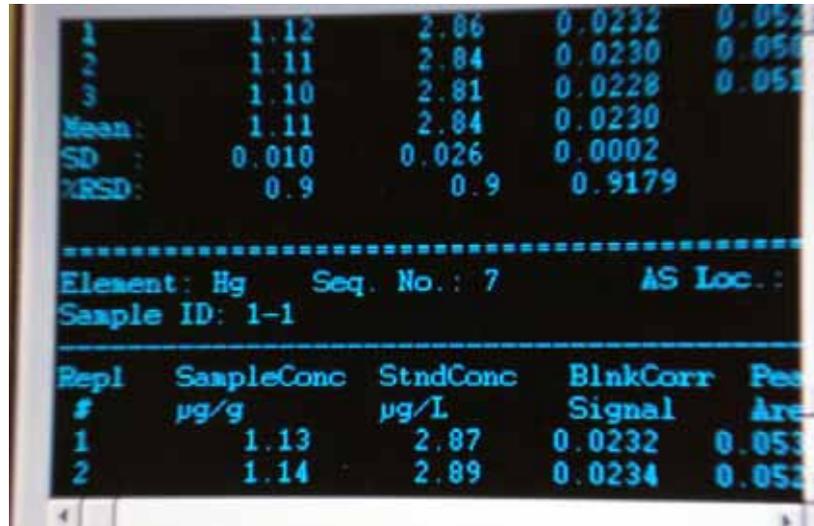


Abbildung 17: Bezugskurve ⁽¹⁾

Zur Messung werden immer drei Injektionen aus einer Probe vorgenommen. Somit ergibt sich bei der Auswertung ein Mittelwert der drei Einzelergebnisse. Diese Einzelergebnisse sollten bei richtiger Messung sehr dicht zusammen liegen.



The image shows a computer screen displaying analytical data for mercury (Hg) determination. The data is presented in a table format with columns for replicate number, sample concentration, standard concentration, blank correction, and peak area. Summary statistics (Mean, SD, RSD) are also provided for each parameter. The sample ID is 1-1 and the sequence number is 7.

Rep#	SampleConc µg/g	StdConc µg/L	BlnkCorr Signal	Peak Area
1	1.12	2.86	0.0232	0.053
2	1.11	2.84	0.0230	0.053
3	1.10	2.81	0.0228	0.053
Mean:	1.11	2.84	0.0230	
SD:	0.010	0.026	0.0002	
RSD:	0.9	0.9	0.9179	

Element: Hg Seq. No.: 7 AS Loc.:
Sample ID: 1-1

Abbildung 18: Einzelmessungen der Quecksilberbestimmung ⁽¹⁾

7 Auswertung der Ergebnisse

Für die Auswertung der Messergebnisse sind tabellarische Darstellungen behilflich.

7.1 Auswertung der Fischproben

In der folgenden Tabelle sind bei frischem Rotbarsch-Filet und Seelachs die unterschiedlichen Fangtage mit (a) und (b) gekennzeichnet.

Proben-Nr.	Name	f/g	Einwaage in g	Ergebnis in µg/g	Grenzwerte in µg/g
1-1	Lachs	f	0,4957	0,023	0,5
1-2	Lachs	f	0,4895	0,021	0,5
2-1	Viktoria-Barsch	f	0,4578	0,091	0,5
2-2	Viktoria-Barsch	f	0,4736	0,097	0,5
3-1	Steinbeißer	f	0,4582	0,061	1,0
3-2	Steinbeißer	f	0,4834	0,068	1,0
4-1	Rotbarsch-Filet	g	0,5826	0,060	1,0
4-2	Rotbarsch-Filet	g	0,5465	0,070	1,0
5-1	Rotbarsch-Filet (a)	f	0,5685	0,038	1,0
5-2	Rotbarsch-Filet (a)	f	0,5263	0,035	1,0
6-1	Rotbarsch-Filet (b)	f	0,5804	0,193	1,0
6-2	Rotbarsch-Filet (b)	f	0,5711	0,187	1,0
7-1	Seelachs	g	0,5287	0,015	0,5
7-2	Seelachs	g	0,5499	0,018	0,5
8-1	Seelachs (a)	f	0,5749	0,101	0,5
8-2	Seelachs (a)	f	0,5795	0,096	0,5
9-1	Seelachs (b)	f	0,5839	0,070	0,5
9-2	Seelachs (b)	f	0,5780	0,071	0,5
10-1	Saibling	f	0,5772	0,024	0,5
10-2	Saibling	f	0,5801	0,025	0,5
11-1	Kabeljau	f	0,5498	0,052	0,5
11-2	Kabeljau	f	0,5539	0,056	0,5
12-1	Maischolle	f	0,5896	0,047	0,5
12-2	Maischolle	f	0,5591	0,041	0,5

Abbildung 19: Tabelle der Fischergebnisse
Grenzwerte: EG-Richtlinie 2001/22/EG

In allen Fischproben konnte Quecksilber in unterschiedlichen Mengen nachgewiesen werden. Alle Ergebnisse liegen jedoch unter dem Grenzwert, der nach der EG-Richtlinie festgelegt ist.

Bei den Seelachsproben (Proben 7-9) kann man einen deutlichen Unterschied am Quecksilbergehalt zwischen gefrorenem und frischem

Seelachs sehen. Der als gefroren gekaufte Fisch (Probe 7) hat einen niedrigeren Gehalt an Quecksilber als die Proben 8 und 9. Beide Proben wurden in verschiedenen Geschäften und zu unterschiedlichen Fangtagen als Frischware gekauft.

Der höhere Gehalt dieser Proben lässt sich meiner Meinung nach damit erklären, dass der frische Fisch in küstennahem Gewässer gefangen wird (kürzerer Weg zum Hafen, schneller beim Verbraucher) und in diesem Gewässer eine höhere Belastung mit Quecksilber anzunehmen ist.

Bei der Analyse des Quecksilbergehalts des Rotbarsch-Filets tritt bei Probe 4 und 6 der gleiche Effekt auf wie beim Seelachs. Probe 5 zeigt allerdings einen deutlich niedrigeren Quecksilbergehalt. Diese Probe muss daher aus einem sehr sauberen Küstenabschnitt stammen.

Generell kann man nicht sagen, dass frischer Fisch höher mit Quecksilber belastet ist als gefrorener Fisch. Um einen Einfluss des küstennahen bzw. küstenfernen Fanges nachzuweisen, müsste eine deutlich höhere Stichprobenzahl untersucht werden. Die Belastung hängt hauptsächlich vom Fanggebiet und den darin eingeleiteten Abwässern ab.

Tendenziell zeigen fast alle gefrorenen Fische niedrigere Quecksilbergehalte. Gefrorener Fisch wird auf hoher See gefangen und sofort auf dem Fischkutter eingefroren. In diesen Fanggebieten ist die Durchmischung des Wassers so groß, dass auch in der Meerestiefe die Quecksilberbelastung als gering angenommen werden kann. Aufschluss hierüber würde eine Untersuchung von Meerwasserproben geben.

Die Viktoria-Barsch-Proben haben für einen Süßwasserfisch einen deutlich zu hohen Gehalt an Quecksilber. Viktoria-Barsche sind Zuchtfische aus dem Viktoriasee in Afrika. Man kann nicht eindeutig sagen, ob hier eine Belastung des Gewässers vorliegt, oder die Fische durch die Fütterung mit Fischmehl Quecksilber aufnehmen.

7.2 Auswertung der Haarproben

Zur Beurteilung der Haarproben werden die Ernährungsgewohnheiten der Probanden herangezogen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle dargestellt.

Proben-Nr.	Ergebnis in µg/g	Bemerkung
1a	1,113	Regelmäßig Fisch
1b	1,141	Regelmäßig Fisch
2	0,118	Selten Fisch
3	0,862	Regelmäßig Fisch
4	0,160	Selten Fisch
5	0,409	Selten Fisch
6	0,274	Selten Fisch
7	0,047	Kein Fisch
8	0,060	Vegetarier, kein Fisch
9	0,515	Amalgamfüllung
10	3,132	Viel Fisch
11	0,060	Vegetarier, kein Fisch
12	0,664	Vegetarier, isst Fisch
13-1	5,151	Viel Fisch
13-2	1,915	Weniger Fisch
14-1	2,873	Viel Fisch
14-2	1,115	Weniger Fisch

Abbildung 20: Tabelle der Haarergebnisse
(Ergebnisse der Proben 8-14 aus der Datenbank der Firma Salus Arzneimittel)

Bei Proband Nummer 1 sieht man eine hohe Quecksilberbelastung in den Haaren. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Testperson regelmäßig Fisch zu sich nimmt. Da ausreichend Haare vorhanden waren, konnte eine Doppelbestimmung durchgeführt werden.

Person 3 stammt aus der gleichen Familie wie Person 1 und nahm über den gleichen Zeitraum die gleiche Menge Fisch zu sich. Der Gehalt an Quecksilber ist nach dem Ergebnis auch als eher hoch einzustufen. Jedoch ist die Quecksilberbelastung etwas geringer als die des Probanden Nummer 1. Da Proband 3 ein größeres Körpergewicht aufweist als Proband 1 ist davon auszugehen, dass aufgrund der größeren Masse und einer angenommenen gleichmäßigen Verteilung des Quecksilbers im Organismus eine niedrigere Konzentration im Haar resultiert.

Die Probanden 2 und 4 weisen eine geringe Menge an Quecksilber in den Haaren auf. Beide essen wenig Fisch. Person 4 isst zwei bis drei Mal monatlich Schalentiere, daher kann die geringfügig höhere Belastung erklärt werden.

Die Probanden 5, 6, 9 und 12 essen selten Fisch und weisen niedrige Quecksilbergehalte auf. Diese Messwerte in Verbindung mit dem seltenen Genuss von Fisch entsprechen der Annahme, dass der Genuss von Fisch zu erhöhten Quecksilbergehalten führt.

Keinen Fisch nehmen die Testpersonen 7, 8 und 11 zu sich. Bei diesen drei Personen liegt nur ein sehr geringer Gehalt an Quecksilber vor. Auch diese Ergebnisse bestätigen die getroffene Annahme. Der auch bei diesen Testpersonen festgestellte Quecksilbergehalt im Haar wurde vermutlich aus anderen Lebensmitteln (siehe Abbildung 1) aufgenommen.

Die Testpersonen 13 und 14 aßen regelmäßig (mindestens dreimal pro Woche) Fisch. Die Ergebnisse 13-1 und 14-1 geben die Quecksilbergehalte aus dieser Ernährungsphase wieder.

Beide Probanden weisen hier eine sehr hohe Belastung an Quecksilber auf. Nach der ersten Analyse des Quecksilbergehalts schränkten sie ihren Fischkonsum auf circa einmal pro Woche ein. Nach sechs Monaten wurde bei beiden Probanden eine zweite Untersuchung des Gehalts an Quecksilber vorgenommen und eine weitaus geringere Menge an Quecksilber nachgewiesen, wie die Ergebnisse 13-2 und 14-2 zeigen.

8 Schlussfolgerung

In jedem Fisch, der analysiert wurde, konnte man Quecksilber nachweisen. Jedoch liegen alle Ergebnisse unter dem EG-Grenzwert.

Die Messungen der Quecksilberkonzentrationen in den verschiedenen Fischen zeigen, dass die Anreicherung meist stark von den Fanggebieten abhängt, wenngleich für eine statistische Bewertung eine höhere Stichprobenzahl erforderlich gewesen wäre.

Auch in allen Haaranalysen wurden verschiedene Gehalte an Quecksilber festgestellt. Der Gehalt an Quecksilber ist abhängig von der Menge an Fisch, die die Testperson zu sich nimmt. Bei regelmäßigem Fischkonsum reichert sich das Quecksilber aus dem Fisch im Organismus an.

Es konnte auch gezeigt werden, dass der Quecksilbergehalt im Haar wieder zurück geht, sobald der Fischkonsum eingeschränkt wird. Hierbei spielen auch Entgiftungsfunktionen des Organismus eine Rolle.

Ob der Fisch viel oder wenig Quecksilber enthält, kann man als Konsument nicht wissen und auch nicht beeinflussen. Nur den Fisch aus Zuchtgebieten zu essen, ändert nichts am Gehalt des Quecksilbers. Zuchtfische werden mit Fischmehl gefüttert, welches aus Resten von Wildfischen hergestellt wird. Über diesen Umweg können Schwermetalle wie Quecksilber auch in den Zuchtfisch gelangen.

Als Konsument ist man auf Kontrollen angewiesen, die den Gehalt an Quecksilber im Fisch ständig überprüfen. Nur dadurch kann man sicher sein, dass der Fisch zumindest den gesetzlichen Vorgaben entspricht.

Neben den gesetzlichen Grenzwerten für die einzelnen Nahrungsmittel gibt es einen WHO-Grenzwert zur Quecksilberaufnahme. Dieser Wert liegt bei fünf μg pro Kilogramm Körpergewicht und Woche. Unter der Annahme eines Körpergewichtes von 60 kg und einem Quecksilbergehalt im Fisch von 0,19 $\mu\text{g/g}$ (Fisch 6-1 und 6-2), sowie eines dreimaligen Verzehrs von je 200 g Fisch pro Woche ergibt sich eine Belastung von 114 μg . Der Grenzwert für diese Person läge bei 300 μg pro Woche, d.h. der Grenzwert ist nur durch

den Fischverzehr bereits zu einem guten Drittel ausgeschöpft. Und dies obwohl der Fisch den gesetzlichen Anforderungen entspricht.

Die Grenzwerte sind so festgelegt, dass bei normalem Verzehr keine gesundheitlichen Risiken bestehen. Allerdings sollten insbesondere Kinder, stillende Mütter und schwangere Frauen auf einen ausgiebigen Fischkonsum verzichten.

Fisch gilt aufgrund seines hohen Gehalts an Omega-3-Fettsäuren als Bestandteil einer gesunden und ausgewogenen Ernährung. Solange man diesen in normalen Maßen (nicht mehr als ein bis zwei Mal pro Woche) zu sich nimmt, besteht sicherlich kein gesundheitliches Risiko, bei häufigerem Verzehr kann es jedoch zu einer deutlichen Belastung mit Quecksilber kommen.

9 Literaturverzeichnis

9.1 Bücher

- (1) Hrsg.: Walter de Gruyter / A. F. Holleman / Egon Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie.
Berlin / New York

9.2 Internet

- (2) <http://quecksilber.wordpress.com/2007/10/18/50-jahre-minamata-krankheit/>
- (3) <http://www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBgesundheitsarbeitsplatz/MinamataKrankheit.php>
- (4) <http://www.biomes.de/quecksilber.html>
- (5) http://de.encyarta.msn.com/encyclopedia_761556180/Quecksilber.html
- (6) http://www.welt.de/wissenschaft/article1273071/Die_verheimlichte_Giftkatastrophe.html
- (7) http://www.chemievorlesung.uni-kiel.de/1992_umweltbelastung/metal2.htm
- (8) <http://de.wikipedia.org/wiki/Quecksilber>
- (9) <http://www.periodensystem.info/elemente/quecksilber/>

9.3 Persönliches Gespräch

Brückner, Petra; Leiterin des analytischen Labors der Firma Salus Arzneimittel

9.4 Sonstige

- (10) Vorlesungsunterlagen Toxikologie, Prof. Dr. Krauss

10 Bilderverzeichnis

Abbildung 1: Quecksilberaufnahme aus verschied. Lebensmitteln (100 % = 14µg/d) ⁽³⁾	- 6 -
Abbildung 2: Quecksilberkontamination in der terrestr. und aquatischen Nahrungskette ⁽³⁾	- 8 -
Abbildung 3: Auflistung der Fischproben.....	- 10 -
Abbildung 4: Fragebogen.....	- 11 -
Abbildung 5: Fisch auf Schneidebrett mit Keramikmesser ⁽¹⁾	- 12 -
Abbildung 6: Teflon-Gefäße für den Aufschluss ⁽¹⁾	- 13 -
Abbildung 7: Wasserstoffperoxyd und Salpetersäure für den Aufschluss ⁽¹⁾	- 14 -
Abbildung 8: Labormikrowelle MARS 5 ⁽¹⁾	- 15 -
Abbildung 9: Probe nach Aufschluss ⁽¹⁾	- 16 -
Abbildung 10: Fertige Proben zur Messung der Quecksilbergehalts ⁽¹⁾	- 17 -
Abbildung 11: Plastikkolben mit Filter ⁽¹⁾	- 18 -
Abbildung 12: Messgerät FIMS ⁽¹⁾	- 21 -
Abbildung 13: Probengebertablett ⁽¹⁾	- 24 -
Abbildung 14: Schlauchplan FIMS-400 Messplatz ⁽²⁾	- 25 -
Abbildung 15: Schlauchverbindungen am FIAS-Ventil ⁽²⁾	- 26 -
Abbildung 16: Messsignal ⁽¹⁾	- 27 -
Abbildung 17: Bezugskurve ⁽¹⁾	- 27 -
Abbildung 18: Einzelmessungen der Quecksilberbestimmung ⁽¹⁾	- 28 -
Abbildung 19: Tabelle der Fischergebnisse	- 29 -
Abbildung 20: Tabelle der Haarergebnisse	- 31 -

(1) Ersteller: Silva Neiens

(2) Perkin Elmer; FIMS-Installation Wartung Systembeschreibung

(3) http://www.chemievorlesung.unikiel.de/1992_umweltbelastung/metal2.htm

11 Anhang

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Facharbeit ohne fremde Hilfe angefertigt habe und nur die im Literaturverzeichnis angeführten Quellen und Hilfsmittel benützt habe.

....., den

Ort

Datum

.....
(Unterschrift der Schülerin)