



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

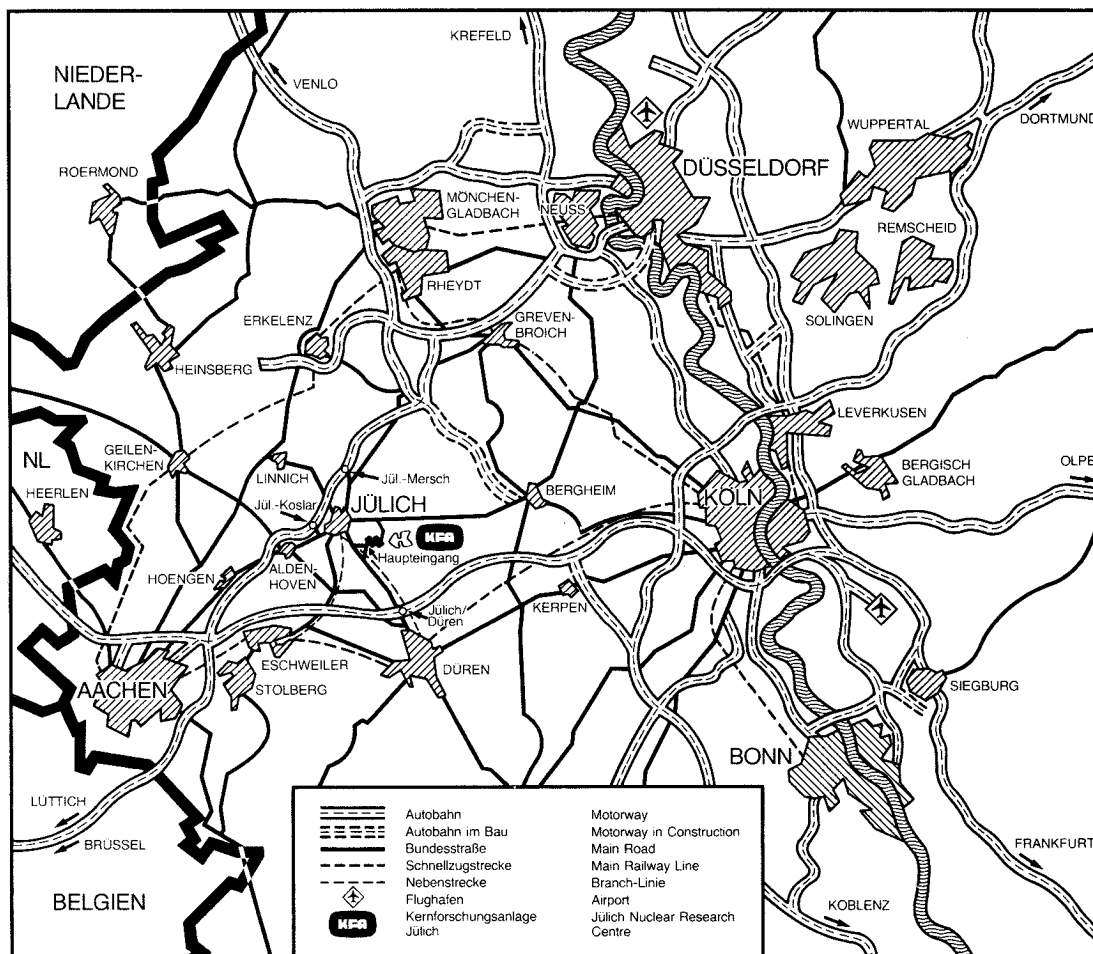
Institut für Chemie 4:
Angewandte physikalische Chemie

**Beitrag zur Bildung und Anreicherung
von Methylquecksilber
in aquatischen Systemen**

von

Benedita Pereira Torres da Silva

Jül – 2265
Februar 1989
ISSN 0366-0885



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2265

Institut für Chemie 4: Angewandte physikalische Chemie Jül – 2265

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Beitrag zur Bildung und Anreicherung von Methylquecksilber in aquatischen Systemen

von

Benedita Pereira Torres da Silva

Diss. Universität Bonn

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	3
2.	Quecksilber, Vorkommen	10
2.1	Physikalisch-Chemische Eigenschaften und Anwendungen des Quecksilbers	10
2.2	Umwandlungen des Quecksilbers in der Umwelt	12
2.3	Quecksilber in Aquatischen Systemen	14
2.4	Quecksilber in Sedimenten	16
2.5	Toxizität von Quecksilber	17
2.5.1	Biologische Effekte des Methylquecksilbers	18
3.	Quecksilberbestimmungen	20
3.1	Gas-chromatographische Bestimmung von Methylquecksilber nach extraktiver Abtrennung der MeHg-Verbindung	20
3.1.1	Extraktionsverfahren	21
3.1.1.1	Probenaufarbeitung	29
3.1.1.2	Versuchsreihe	31
3.1.1.3	Beschreibung der benutzten Gefäße während des Extraktionsprozesses	32
3.1.2	Bestimmungsmethode	35
3.1.2.1	Vorbereitung der Chromatographie-Säule	36
3.1.3	Beurteilung der Methode	39
3.2	Ionenaustausch-Kaltdampf-AAS	41
3.2.1	Beurteilung der Methode	43
4.	Experimente mit aquatischen Modell-Ökosystemen (Aquarien)	44

4.1	Vorversuche mit aquatischen Materialien	44
4.1.1	Vorversuche mit Guppys	44
4.1.2	Vorversuche mit Sediment	45
4.2	Vorbereitung der aquatischen Modell-Ökosysteme (Aquarien)	47
4.3	Benutztes Material bei den Experimenten mit den Aquarien	50
4.3.1	Fische	53
4.3.2	Schnecken	53
4.3.3	Pflanzen	55
4.3.4	Sediment	55
4.3.5	Fischfutter	55
4.3.6	Medikamente	55
5.	Ergebnisse	57
5.1	Quecksilbergehalt in Fischen und Schnecken in Aquarien in die $HgCl_2$ oder $MeHgCl$ zugegeben wurde	57
5.2	Quecksilbergehalt in den Aquarien, die ein natürliches aquatisches Ökosystem simulieren	58
5.2.1	Sediment	58
5.2.2	Pflanze	58
5.2.3	Fische und Schnecken	69
5.3	Halbwertszeit-Experiment	74
5.3.1	Die Aufnahme und Ausscheidung von $MeHg$ bei Fischen	76
5.4	Diskussion	80
5.5	Schlußfolgerungen	84
6.	Literaturverzeichnis	87

1. EINLEITUNG

Das Wasser ist das bedeutendste Bindeglied aller biogeochemischen Kreisläufe. Es ist Lösungsmittel, Transportmittel, Katalysator und Reagenz in einer Vielzahl von ökologisch wichtigen Prozessen. Dementsprechend kommt der Verunreinigung unserer Gewässer eine besondere Bedeutung zu.

Die Ozeane werden als Endlagerstätten (Senken) für die meisten umweltverschmutzenden Stoffe angesehen. Dennoch können toxische Stoffe durch die aquatische Nahrungskette zum Menschen zurückkehren. Ein bemerkenswertes Beispiel für die Verflechtung dieser Prozesse tritt beim Quecksilber auf. Der unkontrollierte Gebrauch von elementarem Quecksilber und seinen Verbindungen in den verschiedensten industriellen Prozessen und in der Landwirtschaft hat zu bisweilen alarmierend hohen Werten dieses Metalls im direkten Lebensraum des Menschen geführt.

Zusätzlich ist die Eigenschaft aquatischer Systeme, das Quecksilber und seine Verbindungen in Methylquecksilber, seine giftigste Verbindung, umzuwandeln ein ernstes Umweltproblem. Solange man die relevanten Wechselwirkungen und die Beziehungen zwischen Ursache und Wirkung innerhalb eines untersuchten Ökosystems nicht besser versteht, ist die Aussagekraft von Laboratoriumstoxizitätstests an Einzelorganismen für die Bewertung von Umweltchemikalien, insbesondere bezüglich ökotoxikologischer Effekte jedoch nur mit Einschränkungen zu verwerten.

Schon 1940 wurde im Zusammenhang mit Vergiftungen durch Quecksilberverbindungen ein neurologisches Syndrom ("Hunter-Russel"-Syndrom) beschrieben als "perioral and peripheral paresthesia, peripheral hypoesthesia, concentric visual field constriction, deafness, dysarthria, and ataxia" (Hunter, 1940). Die Autoren beschreiben einige Vergiftungsfälle in Zusammenhang mit der Herstellung einer Quecksilberverbindung als Fungicid in der Landwirtschaft. Anfangs nahm man an, daß sich nur solche Personen, die mit der Herstellung und dem Gebrauch von Methylquecksilberverbindungen beschäftigen von dieser Krankheit befallen würden.

In der Nähe der Minamata Bucht im Süden Japans traten 1953 Krankheitsfälle des zentralen Nervensystems auf, die bis dahin unbekannt waren. McAlpine and Araki (McAlpine, 1958, 1959) beobachteten 1958 eine gewisse Ähnlichkeit zwischen der Minamata-Krankheit und dem Hunter-Russell-Syndrom. Kitamura (1968) fand hohe Quecksilbergehalte in Urin, Gehirn, Leber, Niere und Haar der an dieser Minamata-Krankheit leidenden Patienten, ebenso wie in Fisch und anderen marinen Organismen und in Sedimenten der Minamata-Bucht. Uchida et al. (1961) identifizierten eine organische Quecksilber-Verbindung von aus dieser Bucht gefangenem Fisch als Methylquecksilbersulfid (methyl thiomethylmercury). Wenig später vermutete Fujiki, daß Quecksilber durch "Plankton und andere marine Organismen" alkyliert würde (Fujiki, 1963). Nach dem Minamata-Zwischenfall folgten andere ähnlichen Ausmaßes, so daß daraufhin eine Intensivierung der Forschungen über organische Quecksilberverbindungen erfolgte.

Westöo (1966) hat festgestellt, daß Quecksilber im Fisch überwiegend als Methylquecksilberverbindung auftritt. Jensen und Jernelöv (1967, 1968, 1969) haben gezeigt, daß Mikroorganismen im Sediment natürlicher Seen anorganisches Quecksilber methylieren können, während Wood et al. (1968) aus dem Extrakt methanogener Bakterien eine Methylierung nachwiesen. Seitdem wurden zahlreiche Arbeiten über die Methylierung des Quecksilbers durch Mikroorganismen publiziert, sowohl unter aeroben als auch anaeroben Bedingungen (Kitamura u.a., 1969; Landner, 1970; Jernelöv, 1972; Parks u.a., 1973; Vonk und Sijpesteijn, 1973).

Die Quecksilbermethylierung erfordert das Vorhandensein eines Methylendonator-Moleküls. In aquatisch-natürlicher Umgebung findet man eine große Anzahl solcher Moleküle, die überwiegend durch biologische Prozesse entstehen. Es existieren zahlreiche Vorschläge zum Mechanismus dieser Quecksilbermethylierung in aquatischen Systemen. Sie schließen nicht nur die biologische, sondern auch die nichtbiologische Methylierung ein.

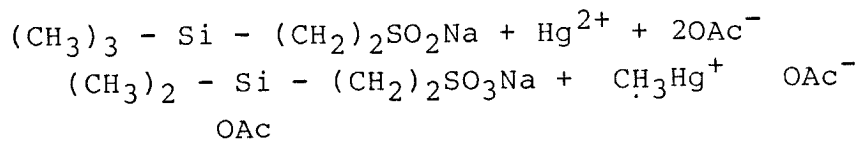
Sowohl im biologischen wie auch im nichtbiologischen Mechanismus scheint Methylcobalamin ($\text{CH}_3\text{CoB}_{12}$) die wichtigste Komponente zu sein. Schon 1968 haben Wood et al. (Wood, 1969) die Meinung vertreten, daß die Methyl-donator-Gruppe für Schwermetalle (z.B. Quecksilber) jene sei, die mit Cobalt verbunden ist. Nach Wood haben auch andere Wissenschaftler die Methylierung des Quecksilbers mittels Methylcobalamin beobachtet (z.B. Bertilsson und Neujahr, 1971; Imura u.a., 1971; McBride und Wolfe, 1971; Valee, 1972; Wood et al., 1972; De Simone, 1973). Die ökologische Bedeutung dieser Beobachtungen insbesondere die der anaeroben Methylierung, ist jedoch nur schwer abzuschätzen. Zum Beispiel weiß man von der Instabilität des Methylcobalamins in natürlicher Umgebung. Bei der Transmethylierungsaktivität des Methylcobalamins "in vitro" hat man dessen Blockierung durch zelluläres Protein und Thio-Gruppen (Bertilsson und Neujahr, 1971) festgestellt. Da Quecksilber unter anaeroben Bedingungen in der Natur selten ohne gleichzeitiges Vorkommen von Schwefelwasserstoff auftritt, entsteht Quecksilber-II-sulfid, wodurch die Methylierung unterbunden wird.

Ein nicht biologischer Mechanismus der von verschiedenen Wissenschaftlern vorgeschlagen wurde, war die sog. Transmethylierung. Wood (1975) nahm an, daß eine Transmethylierung z.B. auch zwischen Quecksilber und Methylverbindungen des Bleis und Zinns erfolgen kann.

Die Transmethylierungsreaktion verschiedener Metalle in wäßriger Lösung wurde durch Jewett und Brinkmann (1974) nachgewiesen.

Nach Huey et al. (1974) könnte Methylquecksilber nicht das Produkt einer direkten Methylierung sein, sondern die Transalkylierung von Verbindungen, die durch biologische Methylierung entstehen.

DeSimone (1972) zeigte, daß wasserlösliche Methyl-Silicon-Verbindungen mit Hg^{2+} reagieren, um Methylquecksilber, wie in der nachfolgend gezeigten Gleichung, zu erhalten



Es ist berichtet worden, daß auch Kreatinine (Tanaka et al., 1978) und aliphatische -Aminosäuren (Hayashi u.a., 1978) als Methylendonatoren für das Methylquecksilber dienen können.

Akagi et al. (1977) benutzten Methanol, Ethanol-, Essig- und Propion-Säure, um eine photochemisch induzierte Alkylierung von Quecksilberchlorid zu demonstrieren.

Allerdings ist die Bedeutung dieser möglichen Methylierungsreaktionen in natürlicher Umgebung noch nicht genügend untersucht. Ein Faktor vor allem ist es, der die Übertragung dieser Ergebnisse auf natürliche Ökosysteme erschwert, es ist die Fähigkeit von Mikroorganismen, das Methylquecksilber zu demethylieren, wovon zahlreiche Wissenschaftler berichteten (z.B. Tomomura et al., 1968; Furukawa et al., 1969; Kitamura et al., 1969; Tonomura und Kanzaki, 1969; Tonomura et al., 1972; Colwell und Nelsson, 1975; Schottel et al., 1974; Brunner und Bott, 1974). Sie haben Stämme von Bakterien und Hefen entdeckt und isoliert, die in folgender Weise wirken:



So hat man auch in mit Methylquecksilber belasteten Fluß- und See-Sedimenten diese biologische Demethylierung beobachtet (Spangler et al., 1973; Billen et al., 1974; Landner, 1971). Gleiche Beobachtungen wurden von Jernelöv (Jernelöv et al., 1975) für die Ostsee publiziert.

Zahlreiche Wissenschaftler untersuchten die Geschwindigkeit der Methylquecksilber-Produktion und -Dekomposition verschiedener aquatischer Systemen.

Olson und Cooper (1976) haben durch Experimente mit marinen Sedimenten die Methylierungsgeschwindigkeit unter aerober und anaeroben Bedingungen untersucht. Sie haben herausgefunden, daß Sedimente mit einem hohen Gehalt an organischer Substanz eine größere Methylierungsrate aufwiesen und das sowohl in aeroben als auch anaeroben Umgebung. Außerdem erzielten die beiden eine Korrelation zwischen dem Anteil an anorganischem Quecksilber und der Methylierungsgeschwindigkeit. Ebenso wurde auch eine größere Methylquecksilber-Nettoproduktion unter anaeroben wie aeroben Bedingungen beobachtet. Bisogni und Lawrence (1973) fanden in Experimenten mit mikrobiologischen Reaktoren eine höhere Methylierungsgeschwindigkeit unter aeroben Bedingungen. Vonk und Sijpesteijn (1973) haben bewiesen, daß "A. aerogenes" und "E. coli" auf anaerobe Weise methylieren, jedoch langsamer als in aeroben Systemen.

Einige Autoren wiesen eine rasche Methylquecksilber-Dekomposition nach, neben der der Einfluß der Methylierung vernachlässigbar klein wird (Spangler u.a., 1973; Billen u.a., 1974).

In der Literatur finden sich sehr widersprüchliche Angaben, was Bildung oder Dekomposition des in natürlicher Umgebung vorherrschenden Methylquecksilbers betrifft.

Lageström und Jernelov (1971) zeigten, daß Quecksilber auch als Sulfid methyliert werden kann. Diese Versuche wurden jedoch unter aeroben Bedingungen durchgeführt.

Bishop und Kirsch (1972) benutzten mit Stämmen von methanogenen Bakterien angereicherte Sedimente und fanden eine wechselseitige Beziehung zwischen der Methylquecksilber-Produktion in anaeroben Umgebung und der Erhöhung des Gehalts an anorganischem Quecksilber, der Temperatur, der Anreicherung methanogener Bakterien und der Zufuhr anorganischer Nährstoffe.

Langley (1973) beobachtete eine Abhängigkeit der Methylierung in Fluß-Sediment von der Totalkonzentration des Quecksilbers, der mikrobiologischen Aktivität, der Konzentration organischer Stoffe und dem pH-Wert.

In der Regel, d.h. mit wenigen Ausnahmen (Freitas, 1974; Barber, 1972) überschreitet der vorhandene Quecksilbergehalt in Fischen in beträchtlichem Maße den Quecksilbergehalt anderer Komponenten des gleichen Systems. Es ist bekannt, daß der weitaus größte Anteil des in Fischen gefundenen Quecksilbers MeHg ist. Die Anreicherungsmechanismen sind jedoch noch nicht völlig geklärt.

Einige Forscher vermuten eine Bildung von MeHg aus anorganischem Quecksilber in Organen und im Gewebe der Fische (Westöö, 1967, 1968; Pan et al. 1973). Andere vertreten die Auffassung, daß MeHg indirekt durch intestinale und Hautbakterien gebildet wird (Jernelöv, 1972b; Rudd et al., 1980). Eine Direktaufnahme aus dem Wasser wurde ebenfalls vermutet (Vostal, 1972; Windon, 1973). In der sog. Nahrungsketten-Theorie ist das durch Bakterien gebildete MeHg die primäre Quelle am Kettenanfang (Saylor et al., 1975).

Weis et al. (1986) haben den Einfluß von Belüftung, Rühren und pH des Sediments auf die Absorption von MeHg durch *Fundulus heteroclitus* (Killifisch) untersucht. Sie fanden eine erhebliche Absorption bei geringen Sauerstoffkonzentrationen. Bothner et al. (1980) und Kudo et al. (1975) assoziieren eine geringe Sauerstoffkonzentration mit einer größeren Quecksilber-Freisetzung in Sedimenten. Es gibt also eine gewisse Übereinstimmung zwischen beiden Untersuchungen. Auf der anderen Seite gibt es keine Übereinstimmung zwischen der Beobachtung von Weis et al., daß Rühren die Hg-Aufnahme durch Fisch nicht begünstigt und den Ergebnissen von Bothner et al. (1980) und Linderberg (1977).

Weis et al. (1986) haben keinen Effekt bei der Variation des pH-Wertes zwischen 6-8 beobachtet. Allgemein gibt es aber eine negative Korrelation zwischen dem pH des Wassers und der Absorption des Quecksilbers durch Fisch (Landner und Larsson, 1972; Jernelöv et al., 1976).

Es sollten in der vorliegenden Arbeit daher vor allem folgende Fragen untersucht werden:

- Nehmen Fische Methylquecksilber direkt aus dem Wasser auf, bzw. können sie aus anorganischem Quecksilber Methylquecksilber bilden?
- Muß man bei Belastung eines aquatischen Ökosystems z.B. durch quecksilberhaltiges Abwasser mit einem entsprechenden Anstieg des Methylquecksilbers rechnen und wie sieht die Verteilung dieser Verbindung in den verschiedenen Spezies des Systems aus?

2. QUECKSILBER, VORKOMMEN

Das Element Quecksilber kommt in der Natur nur in relativ geringen Konzentrationen vor. Seine geochemische Häufigkeit in der Erdkruste liegt im Mittel bei etwa 50 µg/kg (Jonasson, 1971, p.5). Ausgenommen davon sind Quecksilbervorkommen und anthropogen belastete Gebiete.

Im Boden beträgt der mittlere Gehalt etwa 100 µg/kg; er variiert zwischen 30 und 50 µg/kg. In Gesteinen liegen die Gehalte zwischen 10 und 20.000 µg/kg (Wershaw, 1970, p.1).

Das wichtigste Quecksilbermineral ist das Zinnober, ein Sulfid welches 86 % Quecksilber enthält (Wershaw, 1970, p. 29).

Das Wasser enthält im allgemeinen sehr viel weniger als 0.1 µg/L an Gesamtquecksilber, ausgenommen dort, wo besondere geologische Bedingungen vorherrschen und in, durch anthropogene Quellen beeinflussten Gebieten (Wershaw, 1970, p. 29).

2.1 Physikalisch-Chemische Eigenschaften und Anwendungen des Quecksilbers

Die Vereinigung von physikalisch-chemischen Eigenschaften wie Verflüssigung bei Normaltemperaturen, einheitliche Volumenausdehnung über ein breites Temperaturintervall, hohe Oberflächenspannung (480 dyn. cm^{-1} , -20°C) und die nicht vorhandene Benetzbarkeit von Glasoberflächen machen das Quecksilber zu einem extrem nützlichen Metall in Meßgeräten wie Thermometern, Barometern und Manometern.

Der niedrige elektrische Widerstand ($95.8 \times 10^{-6} \text{ ohm cm}^{-1}$, -20°C) und die thermische Leitfähigkeit macht das Quecksilber zu einem hervorragenden elektrischen Leiter und einem guten Wärmeüberträger. Es wird daher in einer Vielzahl von elektrischen Geräten verwendet.

Auf Grund seiner Fähigkeit Neutronen zu absorbieren wird das Quecksilber auch in der Kerntechnik als Abschirmung benutzt.

Die bakteriziden Eigenschaften des Quecksilbers führten zu seiner Verwendung in verschiedenen Medikamenten. Quecksilberverbindungen wurden in der Landwirtschaft als Insektizide und Fungizide angewendet.

Auf Grund ihrer Stereospezifität werden verschiedene Quecksilberverbindungen, insbesondere Oxide, Chloride und Sulfide als Katalysatoren bei der Herstellung von synthetischen Polymeren verwendet.

Die große Wasserstoffüberspannung des Quecksilbers erlaubt seinen Gebrauch als Kathode bei der Elektrolyse von NaCl zur Herstellung von Cl_2 und NaOH. Pro Tonne hergestelltes Chlor und NaOH werden ca. 250 - 500 g Quecksilber verbraucht (Montague und Montague, 1971, p. 125).

In den letzten Jahren wurde Quecksilber überwiegend bei der Chloralkalielektrolyse zur Herstellung von Chlor und Natriumhydroxid, sowie zur Herstellung von elektrischen Geräten verwendet. Diese beiden Anwendungsgebiete sind verantwortlich für 63 % des Quecksilberverbrauchs in den USA im Jahre 1979 (Moore und Ramamoorthy, 1984, p. 128).

Das Quecksilber verbindet sich mit fast allen anderen normalen Metallen zu Amalgamen, ausgenommen die Elemente Eisen und Platin. Die Amalgame haben die verschiedensten Anwendungsmöglichkeiten in der Metallurgie und in der Zahnheilkunde.

Die Eigenschaft Amalgame zu bilden kann zur Reinigung von Metallen genutzt werden. In diesem Falle bilden die Verunreinigungen keine Amalgame und können abgetrennt werden. Das Metall wird dann durch Elektrolyse gereinigt zurückgewonnen. Diese Technik wird zum Beispiel zur Herstellung von hochreinem Zink und Aluminium angewandt (Montague und Montague 1971 p. 129).

2.2 Umwandlung des Quecksilbers in der Umwelt

Quecksilber tritt in organischen und anorganischen Verbindungen auf.

Die anorganischen Verbindungen schließen elementares, metallisches Quecksilber ein, welches auch als Thermometerfüllung eingesetzt wird. Außerdem ist Quecksilber in verschiedenen Salzen ein- und zweiwertig positiv. Als Beispiele sind z.B. Kalomel (Hg_2Cl_2) für ein Quecksilbersalz mit einwertigem Quecksilber, Quecksilberchlorid (HgCl_2) und Quecksilbersulfat (HgSO_4) für Salze mit zweiwertigem Quecksilber zu nennen.

Organische Quecksilberverbindungen können in der Umwelt in zwei Gruppen eingeteilt werden.

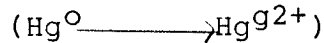
- 1) Jene in denen das Quecksilber "amphophil" ist, d.h. kovalent verbunden mit einem organischen Radikal und einem anorganischen Anion durch eine elektrovalente Bindung (R-Hg-X). Diese Gruppe ist durch ihre Löslichkeit in Wasser und Fetten charakterisiert, sowie durch ihre Persistenz im aquatischen System - Beispiel: das Methylquecksilber ($\text{CH}_3\text{-Hg}^+$).
- 2) Jene in denen das Quecksilber "liphophil" mit zwei kovalent gebundenen organischen Radikalen (R-Hg-R') verbunden ist. Diese Verbindungen sind unpolar, fast unlöslich in Wasser und besitzen niedrige Siedepunkte.

Quecksilber wird vorwiegend als elementares Quecksilber, als zweiwertiges Ion (Hg^{2+}), Phenylquecksilberacetat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})$) oder Alkoxy-Alkylquecksilber ($\text{CH}_3\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Hg}^+$) in die Umwelt freigesetzt.

Die Umwandlungsreaktionen der verschiedenen Quecksilberverbindungen in der Natur sind zum Verständnis der ökologischen Effekte der verschiedenen Species und ihrer Risiken von fundamentaler Bedeutung.

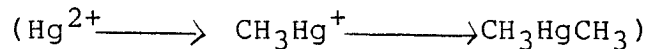
Grundreaktionen der Umwandlung

- 1) Die Umwandlung des metallischen Quecksilbers in zweiwertiges Quecksilber



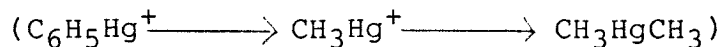
Eine sehr wichtige Eigenschaft des zweiwertigen anorganischen Quecksilbers ist seine große Affinität zu organischem Material z.B. Klärschlamm.

- 2) Die Umwandlung des zweiwertigen anorganischen Quecksilbers in Methylquecksilber



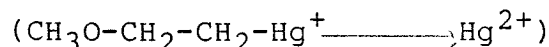
Die Vorstellung, daß Quecksilber biologisch methyliert werden könnte wurde zuerst von japanischen Wissenschaftlern diskutiert um die Katastrophe von Minimata zu erklären. Später gaben Johnels und Westermarck (1965) und Westöö (1966) weitere Hinweise zur biologischen Methylierung des Quecksilbers.

- 3) Die Konversion von Phenylquecksilber in Methylquecksilber



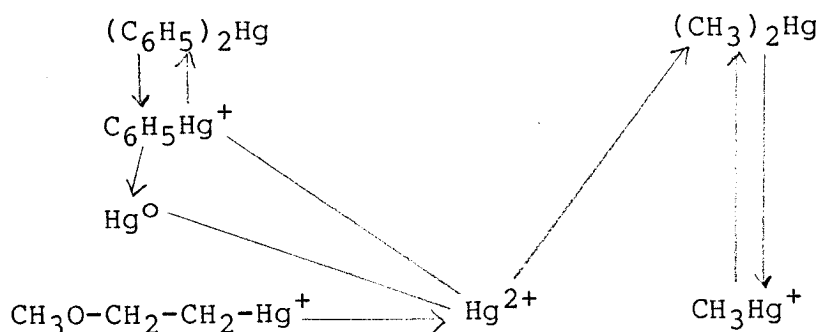
Die Konversion von Phenylquecksilber zum Mono- und Dimethylquecksilber in Sedimenten wurde studiert und man hat festgestellt, daß diese Reaktion wirklich auftritt (Jernelöv, 1969). Es ist jedoch schwierig das Experiment quantitativ zu wiederholen. Alles weist darauf hin, daß die Bildung von Mono- und Dimethylquecksilber auf verschiedenen Wegen geschieht. Eine zusätzliche Schwierigkeit ist, daß die verschiedenen Reaktionen miteinander interferieren (vgl. Kapitel 1).

- 4) Die Umwandlung von Alkoxyalkylquecksilber zum bivalenten anorganischen Quecksilber.



Man weiß, daß diese Reaktion wirklich abläuft (Jernelöv, 1969).

Zusammenfassung der Schritte durch die sich anorganisches Quecksilber und Quecksilberverbindungen in der Natur zu Methylquecksilber umwandeln (Jernelöv, 1969):



2.3 Quecksilber in aquatischen Systemen

Quecksilber kann in natürlichen Gewässern in drei Oxidationsstufen vorkommen: Elementar, einwertig und zweiwertig positiv geladen.

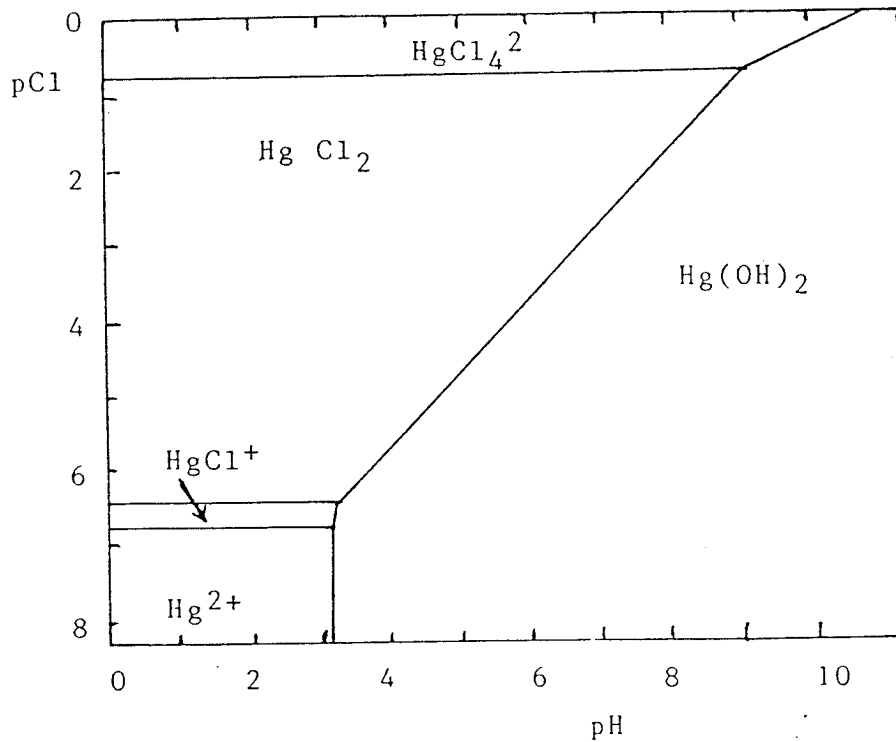
Die Natur der Species und ihrer Verteilung hängt vom pH, Redoxpotential der Umgebung und der Konzentration der Anionen, die stabile Komplexe mit Quecksilber bilden, ab. In gut belüfteten Wässern ($E_h > 0.5$ V) dominieren die zweiwertigen Species. Unter reduzierenden Bedingungen herrscht elementares Quecksilber vor. Die Gegenwart von Sulfidionen stabilisiert das zweiwertige Quecksilber, selbst bei sehr niedrigem Redoxpotential, in Hydrosulfid- oder Sulfid-Komplexen.

- 1) Bindungen mit anorganischen Liganden - Hg^{2+} Anionen bilden die stärksten kovalenten Bindungen mit Chloridionen; die Stabilitätskonstante ist $K = 10^{15}$.

Das Quecksilberion hydrolysiert mit $\text{Hg}(\text{OH})_2$ als vorherrschender Verbindungsform bei $\text{pH} > 4$ in wässrigen Lösungen von Chloridionen mit geringeren Konzentrationen als 10^{-5} .

In Chloridkonzentrationen von 0.01 M, überwiegt $\text{Hg}(\text{OH})_2$ bei pH-Werten > 6 .

Ein Schema des Vorkommens verschiedener Quecksilberverbindungen als Funktion der Chlorid- und der Wasserstoffionenkonzentration ist von Lockwood und Chem (1973) vorgestellt worden (s. unten).



- 2) Verbindungen organischer Liganden - Das Quecksilber bildet stabile Komplexe mit einer Vielzahl von organischen Liganden. Die stärksten kovalenten Komplexe bilden sich mit schwefelhaltigen Liganden, wie Cystein, mit Aminosäuren und Hydroxykarbonsäuren. Gelöstes Quecksilber fraktioniert in Verbindungen mit Molekulargewichten von 500 bis 100.000 (Ramamoorthy und Kushner, 1975). Die Erhöhung der Salinität hat einen negativen Effekt auf den Komplexierungsprozess des organischen Quecksilbers.

- 3) Bindung an Partikel - Quecksilber verbindet sich stark mit suspendierten Feststoffen in natürlichen Wässern. Die Stärke dieser Bindung wird durch Parameter wie pH, Salinität, Redoxpotential (Eh) und Gegenwart von organischen Liganden bestimmt. Der Verteilungskoeffizient des Quecksilbers zwischen suspendierten Feststoffen und Wasser, wurde aufgrund von Laboratoriums- und Feldexperimenten mit $1.34 - 1.88 \times 10^5$ berechnet (Moore und Ramamoorthy, 1984).

Die chemische Form des gelösten Quecksilbers bestimmt die Art der Assoziierung an suspendierten Feststoffen und seine Lebensdauer im Wasser. Der Sorptions-Desorptions-Prozeß über partikuläre Materie ist eine kritische Determinante der Probennahmestelle. Die Absorption (Sorption) an suspendierten Feststoffen und die folgende Sedimentierung spielt eine wichtige Rolle bei der Entfernung des Quecksilbers aus der gelösten Phase.

2.4 Quecksilber in Sedimenten

- 1) Die Absorptionsgeschwindigkeit des Quecksilbers hängt von den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Sedimentes ab (Ramamoorthy und Rust 1976). Kudo und Hard (1974) haben gezeigt, daß die Absorption folgender Ordnung folgt: Organisches Sediment > Lehm > Sand. Sie berichteten, daß die Eindringtiefe des Quecksilbers kleiner als 1 mm in Sand war und beobachteten auch keinerlei signifikanten Unterschied zwischen der Geschwindigkeit unter anaeroben und aeroben Bedingungen. Die Assoziierung von Quecksilber und Schwermetallen an Sedimenten variiert von schwachen van der Waalschen Kräften bis zu starken kovalenten Bindungen, Mitfällungen von Eisen und Manganoxid und seiner Inkorporierung in die Kristallstruktur. Die Freisetzung des absorbierten Quecksilbers aus Sedimenten hängt vom Verteilungskoeffizienten ab, der wiederum von den Eigenschaften der Sedimente und den Umweltparametern wie pH,

Redoxpotential, der Chloridkonzentration sowie natürlichen und synthetischen Komplexbildnern abhängt.

- 2) Desorption - Die Desorption ist ein langsamer Prozeß und ein Problem, selbst wenn die Verunreinigungsquelle bereits eliminiert ist. Es wurde über verschiedene Grade der Desorption von Quecksilber mit der Erhöhung der Salinität in Abhängigkeit von der Verbindungsform und dem Gehalt von Schwefel im Absorbens berichtet (Moore und Ramamoorthy, 1984).

2.5 Toxizität des Quecksilbers

Die Giftigkeit des Quecksilbers hängt von der chemischen Form ab. Einige chemische Formen werden viel effektiver vom Körper absorbiert als andere. Einige Verbindungsformen des Quecksilbers produzieren wahrscheinlicher als andere ernsthafte Gefahren für die inneren Organe.

Wenn anorganisches Quecksilber inkorporiert wird, wird es in 98 % der Fälle sehr rasch mit dem Urin und den Exkrementen ausgeschieden (Grant, 1971, p. 9). Das metallische Quecksilber ist relativ harmlos, nur nicht wenn es wiederholt in großen Mengen inkorporiert wird. In Übereinstimmung mit Goldwater (Goldwater, 1971, p. 15) kann eine Person über ein halbes Kilo metallisches Quecksilber inkorporieren ohne einen signifikanten Effekt zu verspüren.

Die Aufnahme von löslichen Quecksilbersalzen kann ernsthafte Gesundheitsprobleme verursachen. In größeren Mengen aufgenommen ist Quecksilberchlorid im Dickdarm korrosiv. Es kann, wie auch andere Verbindungsformen, Leber- und vor allem Nierenschäden hervorrufen (Goldwater, 1971, p. 18; Hammond 1971, p. 788). Die Leber und die Nieren sind die inneren Organe (Zielorgane), die generell die höchsten Quecksilberkonzentrationen bei Vergiftungsfällen aufweisen (Smith and Smith, 1975, p. 183) Einmal vom Körper absorbiert wird das anorganische Quecksilber mit dem Blut in die Extremitäten transportiert. Glücklicherweise befinden sich

50 % des anorganischen Quecksilbers, welches auf diese Weise transportiert wird, im Blutplasma (Grant, 1971, p. 9), so daß es relativ rasch über die Nieren ausgeschieden wird. Die ernsthaftesten Konsequenzen einer Quecksilbervergiftung sind Gehirnschäden (Grant, 1971, p. 11).

Wenn Quecksilberdämpfe eingeatmet werden, schlagen sie sich zuerst in den Lungen nieder, wo sie in akuten Fällen Reizungen und Zerstörungen des Lungengewebes hervorrufen können (Goldwater, 1971, p. 18). Von den Lungen kann nun das metallische Quecksilber in andere Teile des Körpers auch in das Gehirn transportiert werden. Die geschädigten Zellen des Zentralnervensystems regenerieren sich nicht mehr und die im Gehirn verursachten Effekte sind irreversibel. Im allgemeinen sind durch Einatmen von Quecksilberdämpfen hervorgerufene Vergiftungen chronisch.

Die chronischen Symptome einer Quecksilbervergiftung sind Zahnfleischentzündungen, Durchfall, mentale Instabilität und Zittern (Grant, 1969, p. 19). Mit Ausnahme von ernsthaften Vergiftungen oder wenn das Quecksilber in das Gehirn eindringt, sind Vergiftungen durch anorganisches Quecksilber heilbar. Auf der anderen Seite rufen organische Quecksilberverbindungen häufig irreversible Schäden hervor, da sie im Zentralnervensystem akkumulieren.

2.5.1 Biologische Effekte des Methylquecksilbers

Von allen Formen des Quecksilbers ist das Methylquecksilber aus folgenden Gründen mit Abstand das giftigste.

Methylquecksilber hat die größte Tendenz neurologische und vielleicht sogar genetische nicht regenerierbare Schäden zu verursachen. Die ernsthaftesten Auswirkungen einer Vergiftung durch Methylquecksilber entstehen im Zentralnervensystem. Im Gegensatz zum anorganischen Quecksilber geht das Methylquecksilber direkt aus dem Blutstrom in das Gehirn über, wo es Zellen zerstört. Dies trifft besonders für das Kleinhirn (in dem es zu

Gleichgewichtsstörungen führt) und die frontale Cortex (wo es zu Persönlichkeitsveränderungen führt) zu. Der Mechanismus dieser chemischen Wechselwirkungen zur Zerstörung der Zellen, hervorgerufen durch Quecksilber und besonders durch Methylquecksilber, ist noch weitgehend unbekannt. Man nimmt an, daß die fundamentale Wechselwirkung die Anziehungskraft zwischen dem Quecksilber und der Sulfhydrylgruppe (SH-Gruppe) der Eiweißstoffe (Aminosäuren) ist (Goldwater, 1971, p. 19).

Vergiftungen durch Methylquecksilber können auch zu ernsthaften Schäden bei Neugeborenen führen. Das Methylquecksilber durchdringt anscheinend die Placenta zum Fötus, in dem die Quecksilberkonzentration ein vielfach höheres Niveau erreichen kann als in der Mutter (Aaronson, 1971, 22). Sie erreicht besonders hohe Werte im Schädel des Fötus (Montague und Montague, 1971, p. 58).

Frauen, die keine Vergiftungssymptome zeigten, gebaren Kinder mit angeborenen mentalen und physischen Defekten, die durch irreparable Störungen im zentralen Nervensystem des Fötus durch Methylquecksilber verursacht wurden (Smith and Smith, 1975, p. 189).

In Minamata (Japan) zeigten Mütter von Kinder mit angeborenen Effekten geringere Vergiftungserscheinungen durch Quecksilber als andere Familienmitglieder (Smith and Smith, 1975, p. 188). Diese Resultate führten zum Schluß, daß die Schwangere eine signifikante Menge Methylquecksilber ihres Körpers durch die Placenta an den Fötus abgibt.

Das Methylquecksilber stört auch in der Reproduktion. Es führt zu dem Phänomen, welches man als Nichttrennung kennt, was bedeutet, daß es auch den Prozeß der Zellteilung stört, derart, daß die neu entstandenen Zellen eine ungleiche Menge an Chromosomen erhalten (Grant, 1971, p. 4).

3. QUECKSILBERBESTIMMUNGEN

Früher schenkte man bei der Bestimmung von Quecksilber in biologischem Material der Verbindungsform keine Beachtung. Nach neueren Erkenntnissen (vgl. Kapitel 1) weiß man jedoch, daß die Analyse von Gesamtquecksilber in einer Probe keine zuverlässige Information über den Grad der Toxizität liefert, weil sie zusätzlich zu seiner Konzentration von der chemischen Verbindungsform abhängt.

Es sind daher Bestimmungsmethoden erforderlich, die eine differenzierte Analyse dieser Verbindungsformen ermöglichen.

Zur spezifischen Untersuchung biologischen Materials auf Anteile an anorganischen und organischen Quecksilberverbindungen stehen zwei prinzipiell verschiedene Methoden zur Verfügung: Die erste Methode beruht auf einer selektiven Extraktion quecksilberorganischer Verbindungen und deren Bestimmung mit Hilfe der Gas-Chromatographie. Bei der zweiten Methode werden anorganisch und organisch gebundenes Quecksilber mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie aus einer Probensuspension nacheinander bestimmt (sequentielles Reduktionsverfahren).

3.1 Gas-chromatographische Bestimmung von Methylquecksilber nach extraktiver Abtrennung der MeHg-Verbindung

Die überwiegend eingesetzte Technik für die Bestimmung des Methylquecksilbers in biologischem Material basiert noch auf der zunächst durch Gage (1961) vorgeschlagenen und später von Westöö weiterentwickelten gas-chromatographischen (GC-)Methode (Westöö, 1967, 1968). Ungefähr zur gleichen Zeit wurde in Japan ein ähnliches GC-Verfahren entwickelt (Kitamura et al., 1966). Die Notwendigkeit zur Unterscheidung verschiedener organischer Quecksilberverbindungen sowie von einfacheren und empfindlicheren Methoden führten zur Entwicklung einer Vielfalt verschiedener

Verfahren, sowie der Kombination der Westöö-Methode mit anderen Techniken (Rye und Paus, 1979; Bisogni und Lawrence, 1974). Auch bei der vorliegenden Arbeit wurde die Extraktionstechnik von Westöö und die Gas-Chromatographie mit Elektroneneinfangdetektoren angewandt. Eine Anpassung dieses Extraktionsverfahrens wurde aber nötig, um der Aufgabenstellung besser gerecht werden zu können.

Bei den Experimenten mit Modellökosystemen war die Analyse von kleinen Fischen, Schnecken, aquatischen Pflanzen, Algen und Fischfäkalien notwendig, wobei häufig nur geringe Probeneinwaagen verfügbar waren. Erste Erfahrungen bei der Bestimmung von MeHg in den oben erwähnten Proben, bei denen die Westöö-Extraktions-Technik (Westöö, 1967, 1968) angewandt wurde, zeigten, daß für unterschiedliche Materialien unterschiedliche Manipulationen notwendig waren, ja daß sogar bei gleichen Materialien, z.B. bei Fischen unterschiedlichen Alters oder bei variierendem Fettgehalt unterschiedliche Manipulationen erforderlich sind.. Deswegen wurden die einzelnen Schritte dieser Methode systematisch untersucht und für jede Matrix optimiert.

3.1.1 Extraktions-Verfahren

Diese Methode beruht, wie alle Variationen des Westöö-Verfahrens, auf einer Extraktion von Methylquecksilber als Halogenid mit einem Lösungsmittel. Als nächstes folgt ein Reinigungsschritt um diesen Extrakt für die Gas-Chromatographie aufzubereiten. Schließlich wird eine MeHg-Reextraktion durchgeführt.

Bei der Anpassung der Westöö-Methode wurde kein besonderer Wert auf eine hohe Ausbeute an MeHg gelegt, sondern darauf, bei geringen Probeneinwaagen im letzten Extrakt eine Konzentration an MeHgCl zu erreichen, die zu einem gut meßbaren Signal im Gas-Chromatographen führte.

- I Nach der Aufbereitung und dem Abwiegen der Proben fügt man zur Hydrolyse und zur Freisetzung des CH_3Hg^+ als CH_3HgCl 8 M Salzsäure hinzu. Im nächsten Schritt extrahiert man MeHg mit Toluol aus der wäßrigen Phase. Abb. 3.1 liefert einen Hinweis zur Aufteilung (Partition) von MeHgCl zwischen wäßriger und organischer Phase in Abhängigkeit des jeweiligen pH-Werts. Dieser Abb. kann man die exponentielle Abhängigkeit der Ausbeute vom Verhältnis zwischen organischer und wäßriger Phase entnehmen. Man kann anhand der Kurve auch sehen, wie bei einem Verhältnis zwischen organischer und wäßriger Phase, das nur wenig über eins liegt, die Ausbeute praktisch schon 100 % erreicht. Im ersten Extraktionsschritt ist demgegenüber die Trennung der Phasen oftmals wegen der in den meisten Proben enthaltenen großen Menge Protein und Fett schwierig. Daher muß eine relativ große Menge Toluol benutzt werden (Schema 3.1 und 3.2).
- II Der Reinigungsschritt ist eine Extraktion mit Cystein. Auf die besondere Eignung von Cystein hatte bereits Westöö hingewiesen (Westöö, 1967). Zur Eliminierung der Lipide konnte das MeHg ebenso aus der mit Natriumsulfat gesättigten organischen Lösung mit Ammonium- oder Natriumhydroxid extrahiert werden. Das im Fisch befindliche Methylquecksilber soll jedoch, zumindest teilweise, als Methylthio-Derivat vorkommen. Methylquecksilber in Verbindung mit Schwefel bildet ein Methylquecksilbersalz und dieses Salz ist in Alkali nicht löslich. Die Hg-S-Bindung indessen ist stärker als Hg-NH oder Hg-OH (Schwarzenbach, 1965). Die erstgenannte Verbindung verhindert somit die Bildung von Hg-NH und Hg-OH; sie müßten durch die alkalische Lösung entstehen, doch da Hg-NH bzw. Hg-OH nicht entstehen konnten, wurde die Methylquecksilberabsorption derselben verhindert. Aus diesem Grund wurde bei diesem Reinigungsschritt eine 1 %ige Cystein-Acetat-Lösung benutzt (vgl. 3.1.1.2). Das Cystein stört die Extraktion nicht, weil sein S-Methylquecksilber-Derivat wegen der freien Carboxyl-Gruppe alkali-löslich ist.

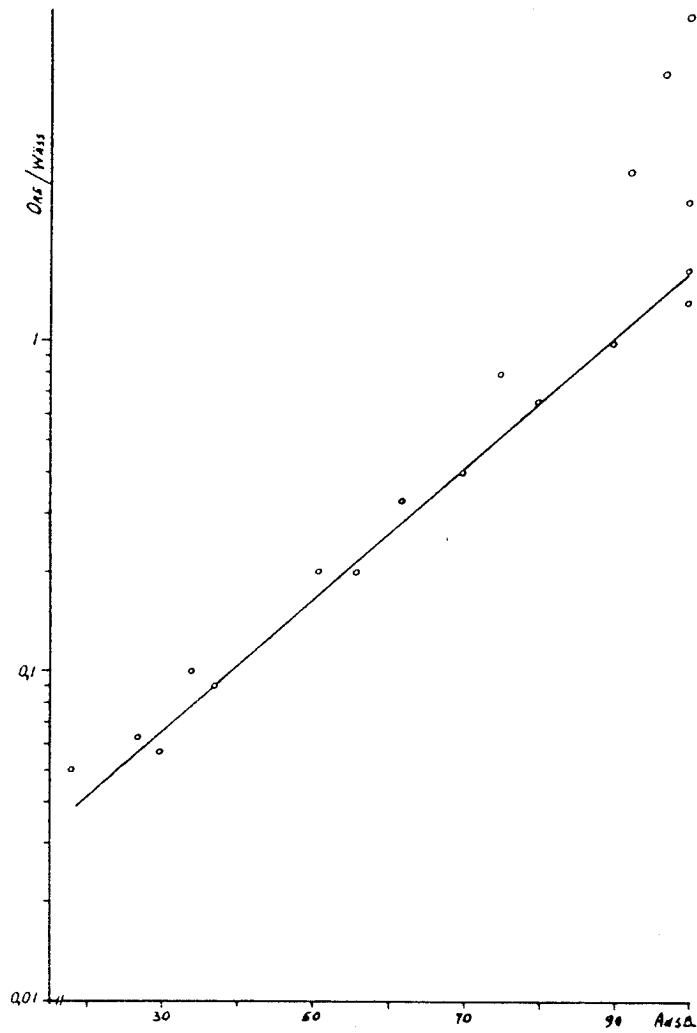


Abb. 3.1: Veränderung der MeHg Extraktionsausbeute mit der relativen Menge organischer und wässriger Phase

Schema 3.1: Relative Menge der verwendeten Chemikalien bei den verschiedenen Extraktionsschritten

PROBE

Hydrolyse der biol.
Materialien mit 8 M HCl
zur Freisetzung des
 CH_3Hg^+ als CH_3HgCl

WÄSSRIGE PHASE + TOLUOL

($\frac{\text{Toluol}}{\text{wässrige Phase}}$ 5)

Schütteln, Zentrifugieren,
Trennen

ORGANISCHE PHASE + CYSTEIN (1 %)

($\frac{\text{Organische Phase}}{\text{Cystein}}$ 20)

Schütteln, Zentrifugieren,
Trennen

WÄSSRIGE PHASE + HCl 10 N ($\frac{\text{HCl}}{\text{Cyst}} = 0.25$) + TOLUOL

($\frac{\text{Organische Phase}}{\text{wässrige Phase}}$ 2)

Dekantieren, Trennen

ORGANISCHE PHASE - GC Messung

Schema 3.2: Extraktionsschema mit Berechnungsspielen

PROBE + 2 ml 8 N HCl + 10 ml Toluol

(10 ng MeHgCl)

$$\frac{\text{org. Phase}}{\text{wäBr. Phase}} = 6.7 \text{ (Abb. 1)} \\ \text{Ausb.} = 100 \%$$

9 ml org. Phase + 0.3 ml Cystein 1 %

(10 $\frac{9}{10}$ ng MeHgCl)

$$\frac{\text{org. Phase}}{\text{Cystein}} = 30 \\ \text{Ausb.} = 94 \%$$

100 µl wäBr. Phase + 30 µl 10 N HCl + 100 µl Toluol

(10 $\frac{9}{10}$ $\frac{0.1}{0.3}$ 0.94 ng MeHgCl)

$$\frac{\text{org. Phase}}{\text{wäBr. Phase}} = 0.8 \text{ (Abb. 1)} \\ \text{Ausb.} = 85 \%$$

ORGANISCHE PHASE

$$(10 \frac{9}{10} \frac{0.1}{0.3} 0.94 \frac{1}{0.1} 0.85) = 24 \text{ ng/ml MeHgCl } 100.30.1$$

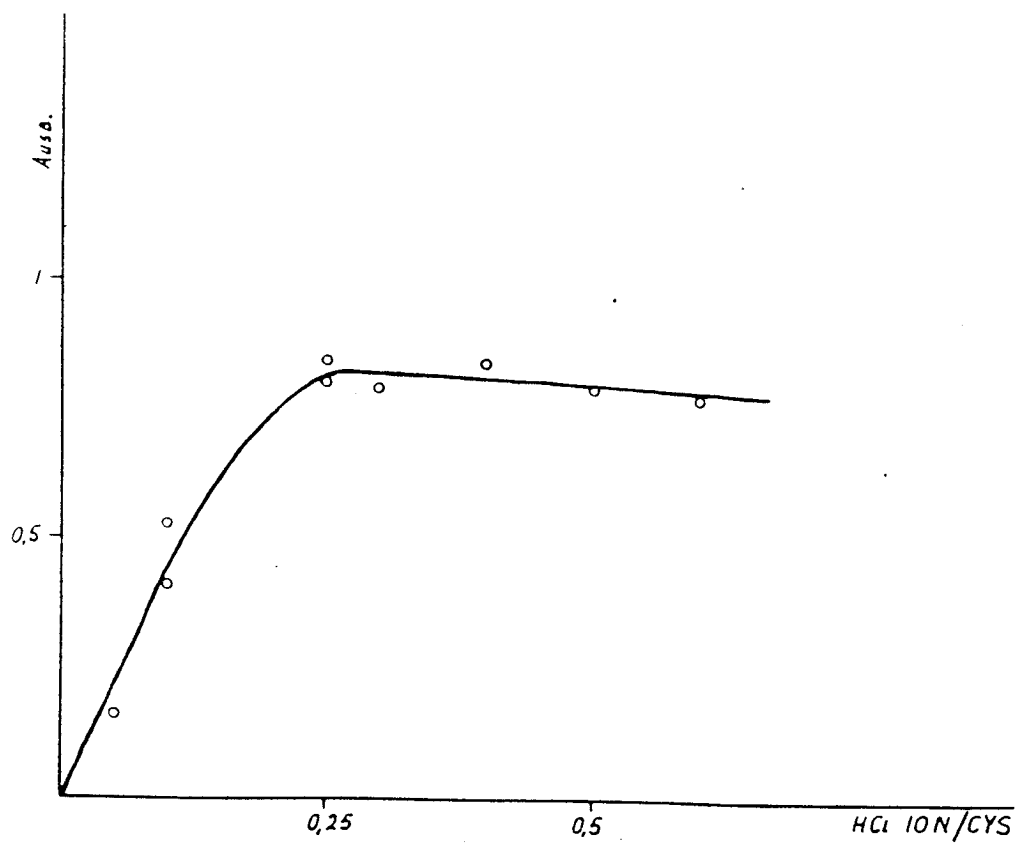


Abb. 3.2: Abhängigkeit der Ausbeute in der dritten Extraktionsstufe von der relativen Menge 10 M HCl und Cystein

Tab. 3.1 Vergleich zwischen Ergebnissen von Analysen durch GC-ECD
(siehe 3.1) und CVAAS (siehe 3.2)

PROBE	GC-Bestimmungen			AAS-Best.		Differenz zwischen GC und AAS Best.
	Gewicht g	Me (ng/g)	Me (Durch.) (ng/g)	Me (ng/g)		
Pflanze (Große Was- linse)	5.61	0.88	0.96+ 0.1	0.71+ 0.02	26 %	
	5.35	1.04				
	3.60	1.1	1.0 + 0.1	1.1 + 0.2	10 %	
	3.80	1.0				
	2.72	27.8	28 + 0.2	24 + 2	14	
	3.45	28.3				
Schnecken	1.00	58.5	52 + 4	54 + 2	4 %	
	1.40	50.2				
	1.20	51.0				
	1.00	59.6				
Fisch (interner Standard)	0.203	270	257 +13	263 + 8	2 %	
	0.202	255				
	0.202	266				
	0.203	236				
Haar (E.G.-Stan- dard)	0.0512	808	816 +46	723 +14	11 %	
	0.0538	902				
	0.0517	800				
	0.1223	761				
	0.0787	809				

Dies ist auch ein Anreicherungs-schritt. Hierbei tritt keine besonders starke Abhängigkeit zwischen Ausbeute an MeHgCl und dem Mengenverhältnis der organischen zur wäßrigen Phase auf. Liegt z.B. der Quotient aus der organischen Phase und der wäßrigen Cystein-Phase zwischen 10 und 40, so erreicht man durchschnittlich eine 94%ige Ausbeute. Infolgedessen wird für diesen Schritt eine minimale Lösungsmenge Cystein-Acetat benötigt, die es ermöglicht, die Abtrennung eines ausreichenden Aliquots im folgenden für die Re-Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel durchzuführen (vgl. 3.1.1.2). Es wurden auch Versuche mit unterschiedlichen Mengen MeHgCl durchgeführt. Dabei ergab die Extraktion mit Mengen zwischen 10 und 100 ng eine konstante Ausbeute.

III Fig. 3.2 zeigt die Abhängigkeit der Ausbeute in der dritten Extraktionsstufe von der zugegebenen 10 M HCl-Menge in der wäßrigen Phase. Am Ende der Extraktion soll das MeHgCl-Konzentrat in einer sehr kleinen Lösungsmittelmeng e vorliegen. Dies erreicht man durch Zugabe einer bestimmten Menge von 10 M HCl vor der Extraktion mit Toluol um die Extraktionsausbeute der organischen Verbindung nicht zu optimieren (siehe Schema 3.1 und Schema 3.2).

Die Extraktionen wurden meist nach Schema 3.2 durchgeführt. Differierende Einwaagen und verschiedenartige Materialien unterscheiden sich nur durch die Menge der verwendeten Reagenzien. Enthält die Probe z.B. 10 ng MeHg, so erhält man am Extraktionsende trotz eines relativ großen MeHg-Verlustes von 20 % im Verlaufe des Verfahrens noch 24 ng/Toluol.

Unter den obenerwähnten Bedingungen und für kleine Probeneinwaagen (unter 3.1.3) ist die Extraktionsausbeute mit der einer Extraktion aus wäßriger Lösung vergleichbar. Für unbekannte Materialien und Proben mit größeren Einwaagen werden gleichzeitig 2 exakt gleiche Extraktionen durchgeführt, nur wird einem der Extraktionsgefäße eine bekannte Menge MeHgCl zugesetzt. Damit kann die Extraktionsausbeute bestimmt werden.

3.1.1.1 Probenaufarbeitung

I - FISCHE - Die Fische wurden stets so rasch wie möglich, nachdem sie getötet worden waren, für die Extraktion vorbereitet. Wenn es jedoch für bestimmte Untersuchungen nötig war, eine relativ große Anzahl an Fischen gleichzeitig aus dem Aquarium zu nehmen, zum Beispiel zur Halbwertszeit-(HWZ)-Bestimmung des MeHg in Fischen, wurden diese nach der Tötung sofort eingefroren und für die Extraktion noch tiefgefroren zur sofortigen Aufarbeitung verwendet. Dadurch war keine Zeit für eine Dehydratation vorhanden.

Zu Beginn der Aufarbeitung wurden zuerst Schuppen, Flossen und Schwanz abgetrennt, um im Anschluß daran den Fisch in drei Teile aufzuteilen: Kopf (inklusive Kiemen), innere Organe (Eierstock ausgenommen aber einschließlich sämtlicher Fischinnereien) und Muskelfleisch. Kopf und Innereien wurden stets vollständig analysiert, da eine perfekte Homogenisation nicht möglich ist. Das Fischmuskelfleisch wurde homogenisiert und in Aliquots aufgeteilt, die im allgemeinen weniger als 500 mg wogen. Die Fische hatten einen hohen MeHg-Gehalt, weshalb es sogar möglich war, Aliquots von weniger als 50 mg mit Erfolg zu analysieren, was die Trennung von organischer und wäßriger Phase erleichterte. Die Proben wurden bereits in Zentrifugenröhrchen abgewogen, die wiederum zu diesem Zweck mit einem Mattglas-Stopfen ausgestattet waren (vgl. 3.1.1.3).

II - SCHNECKEN - wurden kurz vor dem Beginn der Extraktion aus dem Aquarium entnommen. Da es eine Überzahl an Schnecken in diesen Aquarien gab, wurde eine große Menge zur homogenisiert. So kommt man bei einer Bestandsaufnahme, was sich in den Aquarien befindet, zu einem repräsentativen Querschnitt. Trotz der vorhandenen großen Anzahl an Schnecken wurden jedoch nur kleine Aliquots dieser Proben für die Analyse verwendet, da der MeHg-Gehalt selbst in den Kontrollaquarien schon bei >10 ng/g des Frischmaterials lag. Nach dem Homogenisieren wurde dieses

Material gewogen und sofort mit dem Extraktionsprozeß begonnen. Für den ersten Schritt der Analyse von Schnecken war es stets notwendig ein großes Gefäß zur Extraktion zu benutzen, da die Schnecken mit dem Schneckenhaus aufgeschlossen werden mußten. Das Lösen verursacht daher eine heftige Gasbildung, die wiederum das Risiko in sich birgt, Materialverluste hervorzurufen. Daher wurden dafür meistens Scheidetrichter von 250 ml Inhalt benutzt.

III - PFLANZEN - Die Pflanzen wurden ebenfalls kurz vor der Extraktion aus dem Aquarium entnommen, mit einem Taschentuch etwas getrocknet, in einem Mörser homogenisiert, aliquotiert und gewogen.

IV - SEDIMENT - Das Sediment wurde naß in ein Zentrifugenglas gefüllt und zehn Minuten lang bei 6000 Umdrehungen/min zentrifugiert. Nachdem das Wasser abgetrennt worden war, wurde die nasse Restsubstanz eingewogen. Für jede Analyse wurde eine verhältnismäßig große Probenmenge eingesetzt, wofür an den verschiedensten Stellen der Aquarien Teilproben entnommen wurden. Dessenungeachtet war jeweils nur ein kleines Aliquot dieses Materials für die Bestimmung nötig.

V - FISCHFÄKALIEN - Die Fäkalien wurden mindestens 24 Stunden nach der letzten Fischfütterung vom Aquariumboden pipettiert und ebenfalls zehn Minuten lang zentrifugiert. Nach Abzentrifugieren des Wassers erfolgte das Einwiegen der nassen Fäkalien.

3.1.1.2 Versuchsreihe

Das Gewicht der jeweils kleinstmöglichen Probenmenge hängt stets vom zu erwartenden MeHg-Gehalt ab. D.h. je größer der Methylquecksilbergehalt, desto kleiner das Gewicht der Probenmenge. Größe und Art des Gefäßes zum Einwiegen der Proben hängt natürlich auch vom jeweiligen Versuchsmaterial ab.

Beispiel für die einfachste und häufigste Extraktion bei einem zu 100 - 1000 ng/g geschätzten MeHg-Gehalt in Fischmuskelfleisch:

- I 0.1 g der Probenmenge in einem Zentrifugenröhrchen einwiegen, 2 ml 8 M Salzsäure zugeben, ca. 2 Minuten leicht schütteln, Zugabe von 10 ml Toluol, kräftig schütteln und 10 Minuten lang mit 6000 rpm zentrifugieren. Entnahme (Glaspipette) von 9 ml der oberen, organischen Phase. Ist es nicht möglich, die organische Phase sauber abzutrennen, hat das keine Bedeutung. Man pipettiere soviel wie möglich und notiere diesen Wert, um ihn nachher in die Berechnung einzubeziehen (Schema 3.2).
- II Nun gibt man die organische Phase in einen dafür geeigneten Scheidetrichter und schüttelt unter Zugabe von 300 µl 1%igem Cystein-Acetat 5 Minuten. Dann wartet man bis zur Phasentrennung.
- III Man lasse die wäßrige Phase in ein kleines Röhrchen abfließen. Werden die beiden Phasen nicht klar voneinander getrennt und bildet sich eine Emulsion, zentrifugiere man im selben Röhrchen. Anschließend wird die organische Phase mit einer Pipette entfernt. Man träufelt nun unter Hinzugabe von 25 µl 10 M HCl und 100 µl Toluol, mit Hilfe einer Mikropipette von 100 µl den wäßrigen Anteil in ein anderes Röhrchen. Dann schüttelt man 2 Minuten. Nach Phasentrennung wird mit der Mikropipette wiederum soviel wie möglich an organischer Phase entnommen, ohne dabei auch nur mit dem denkbar kleinsten Teil der wäßrigen Phase in Berührung zu kommen. Schließlich wird diese Phase als sehr geringe

Flüssigkeitsmenge in ein Röhrchen mit Mattglas-Stopfen überführt. Die Probe ist damit zur gas-chromatographischen Messung vorbereitet.

Zur Analyse größerer Proben muß im ersten Extraktionsschritt eine entsprechende Menge Salzsäure und Toluol verwendet werden, dies ist aber unbedeutend, sofern im Verlaufe des Extraktionsprozesses die jeweiligen Verhältnisse zwischen wäßriger und organischer Phase im Rahmen des o.a. Schemas bleiben. Die anfänglichen Probenmengen und das organische Lösungsmittel müssen wie die in jedem Extraktionsprozeß verwendeten Aliquots sorgfältig notiert werden, denn sie sind zur Berechnung des MeHg-Gehalts in den Proben notwendig.

Anmerkungen

Die Reinheit der Reagentien wurde häufig durch Blindwertkontrollen überprüft. Der Blindwert wurde dem gleichen Prozeß unterworfen wie die eigentliche Probe und mit dem Gas-Chromatographen analysiert.

Die Lösungen des Cysteinacetats wurden wöchentlich nach Westöö (1967), präpariert. Es wurden 1 g Cysteinhydrochlorid (L-Cystein-HCl, SERVA), 0.775 g Natriumacetat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und 12.5 g Natriumsulfat (Na_2SO_4) in Wasser gelöst und auf 100 ml aufgefüllt.

3.1.1.3 Beschreibung der benutzten Gefäße während des Extraktionsprozesses

Zur Durchführung der Extraktion nach dem oben beschriebenen Schema, muß mit kleinen Probenmengen und Reagenzien hantiert werden. Das wäre ohne die Anwendung geeigneter Reagenzgläser für jeden einzelnen Arbeitsschritt des Extraktionsprozesses nicht möglich. Daher wurden hierfür geeignete Gefäße in der Glasbläserei der Kernforschungsanlage Jülich (KFA) hergestellt.

1. Phase

Zur Analyse von Fisch, Fischfäkalien und kleinen Pflanzenproben wurde zu Beginn der Extraktion ein Glasröhrchen von 102 mm Länge und 33 mm Durchmesser mit einem Mattglas-Stopfen benutzt (Fig. 3.3 a). In diesem Glasrohr konnten die Proben sowohl gewogen als auch extrahiert bzw. zentrifugiert werden um einen Materialverlust beim Umfüllen zu vermeiden.

Bei Extraktion von Schnecken (ebenfalls bei kleinen Schneckenproben) sowie bei einer großen Sediment- und Pflanzenmenge ist ein größeres Extraktionsgefäß erforderlich. Man verwendet hierzu je nach Probenmenge Scheidetrichter von 50, 100 oder 250 ml. In diesen Scheidetrichtern werden die Proben eingewogen, extrahiert, dann in die Zentrifugenröhrchen gegeben und schließlich zentrifugiert.

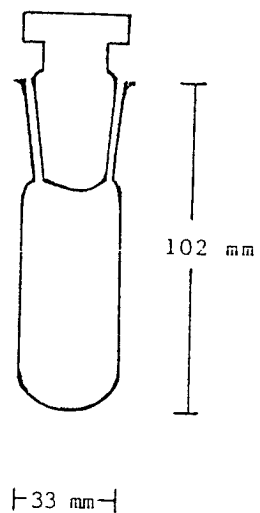
2. Phase

Bei diesem Schritt wird der organische Extrakt in Abhängigkeit vom jeweiligen Volumen in verschieden große Scheidetrichter überführt, deren Volumina zwischen 20 und 50 ml variieren (Fig. 3.3 b). Wenn ein zu großer Scheidetrichter benutzt würde, könnte man bei diesem Schritt des Extraktionsprozesses keine ausreichende Menge wäßriger Phase für eine neue Re-Extraktion mit Toluol erhalten.

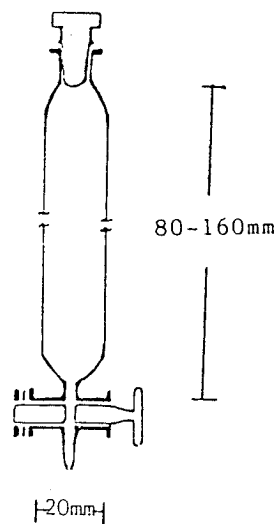
3. Phase

Die im zweiten Extraktionsschritt gewonnene wäßrige Phase läßt man in ein mit Mattglas-Stopfen versehenes Röhrchen von 15 mm äußerem Durchmesser und 80 mm Länge auf den trichterförmigen Gefäßboden abfließen (Fig. 3.3 c).

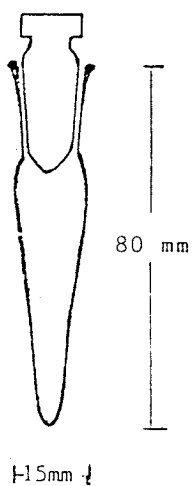
Ein durchsichtiges Aliquot dieser wäßrigen Phase läßt man mit einer Einmal-Mikropipette "BRAND-Blaubrand-Intramark (Richtigkeit ± 0.25 %) in ein anderes identisches Röhrchen abtropfen, in dem der letzte Extraktionsschritt mit Toluol erfolgen soll.



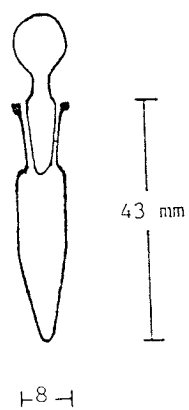
(a)



(b)



(c)



(d)

Abb. 3.3 Während des Extraktionsprozesses benutzte Gefäße

Zur Messung aller im vorangegangenen Extraktionsschritt verwendeten Reagenzien wird mit den obenerwähnten Pipetten von geeigneter Größe hantiert.

Der letzte Extrakt wird in ein kleines, zum Gefäßboden hin trichterförmiges Röhrchen (8 mm äußerer Durchmesser, 43 mm Länge, Fig. 3.3 d), das ebenfalls mit einem Mattglas-Stopfen ausgestattet ist, überführt.

3.1.2 Bestimmungsmethode

Der Gehalt an MeHgCl der MeHgCl-Lösungen in Toluol wurde gas-chromatographisch mit Hilfe eines Elektronen-Einfang-Detektors (^{63}Ni) bestimmt.

Gas-Chromatographische Arbeitsbedingungen

Gas-Chromatograph-Hewlett-Packard (HP-5710 A) mit ECD Detektoren

Säule - Glas

Länge : 130 cm

Innerer Durchmesser: 3 mm

Säulenfüllmaterial - Flüssige Phasen: Carbowax 20 M

Trägermaterial : Gaschrom Q (60/100 mesh)

Temperatur: Säule - 180 °C

Injektor - 200 °C

Detektor - 300 °C

Trärgas - Argon-Methan (90 + 100)-Mischung

Flußrate - 60 ml/min

Die Lösungen wurden mit einer Hamilton-Spritze von 5 µl eingespritzt. Generell genügte ein Volumen von 1 µl. Unter diesen Bedingungen war die Retentionzeit des MeHgCl annähernd 4 min. Die Möglichkeit, daß diese Verbindung mit Äthylquecksilberchlorid und Phenylquecksilberchlorid verwechselt werden konnte bestand nicht, da die Retentionszeiten dieser Verbindungen annähernd 7 min sind (siehe Abb. 3.4).

Abb. 3.5 zeigt den Vergleich zwischen den Chromatogrammen einer Standardlösung von MeHgCl und eines Extraktes von Methylquecksilberchlorid aus einer Fischprobe.

Messungen von Standardlösungen zwischen 50 und 700 ng MeHgCl pro ml Toluol ergaben eine lineare Eichkurve. Die Kurve wurde durch die Messung der Peakhöhen der verschiedenen Standardlösungen erhalten.

3.1.2.1 Vorbereitung der Chromatographie-Säule

Die Chromatographie-Säule wurde mit einigen leichten Veränderungen gegenüber den Angaben von M. Donike (Donike, 1973) hergestellt.

Für die Präparation von je 10 g Gas Chrom Q (80/100 mesh) werden 100 ml Imprägnierlösung vorbereitet, indem 0.5 g Carbowax 20 M (Polyäthylenglykol) in einem 1 l-Rundkolben in Chloroform aufgelöst werden. Diese Mischung läßt man über Nacht stehen und verdampft am nächsten Tag das Chloroform. Der Kolben mit der Mischung wird in einen Rotationsverdampfer eingesetzt und unter langsamem Rotieren bei 20 °C, für kurze Zeit (etwa 2 min) Wasserstrahlvakuum angelegt, bis das Trägermaterial keine Luftblasen mehr entwickelt. Ohne Vakuum wird die Badtemperatur auf 40 °C erhöht. Danach wird der Druck, unter mäßig raschem Rotieren des Kolbens, vorsichtig erniedrigt und das Lösungsmittel abgezogen. Wenn das Material frei fließt, wird das Rotieren des Kolbens eingestellt. Das restliche Lösungsmittel wird bei 60 °C Badtemperatur unter Beibehaltung des Vakuums abgesaugt.

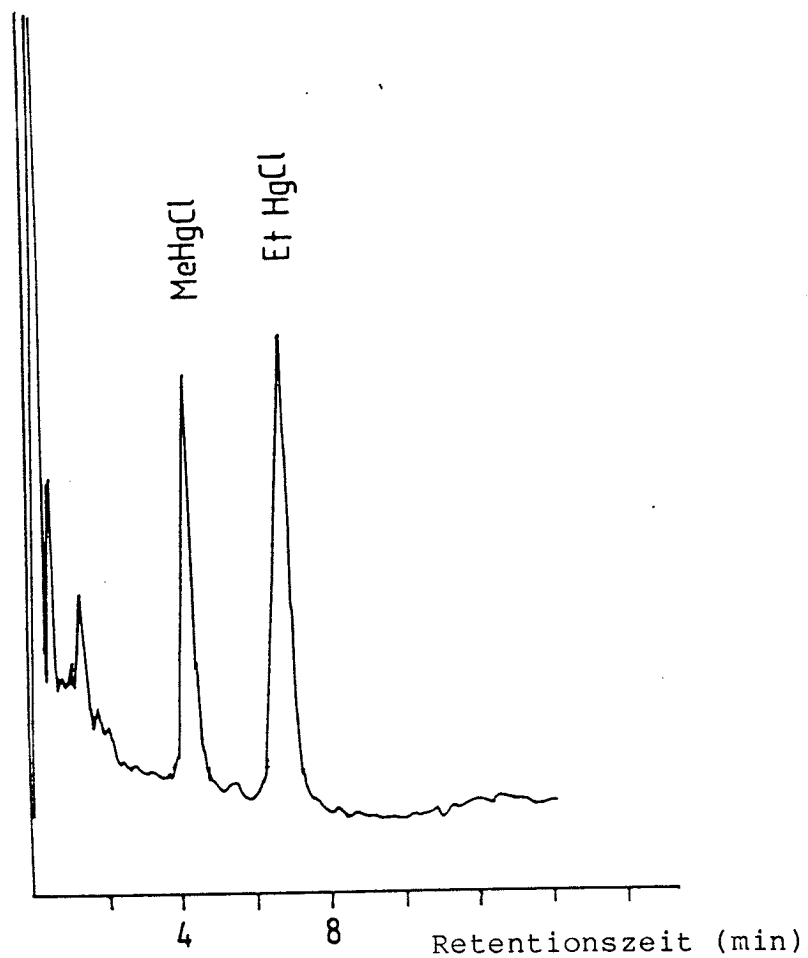


Abb. 3.4: Gas-Chromatogramm eines Gemischs von MeHgCl- und Et-Hg-Cl-Eichlösungen

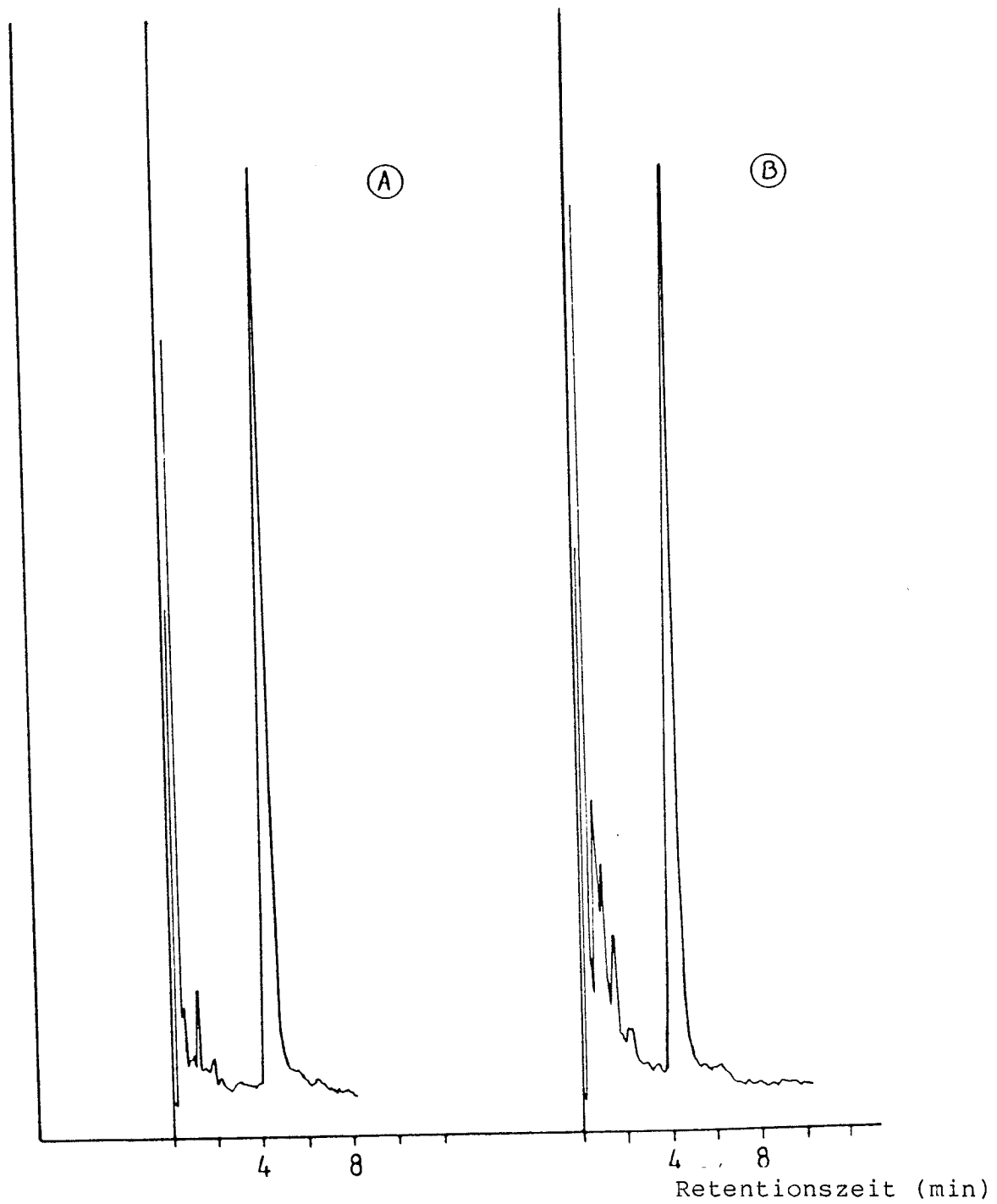


Abb. 3.5: A Gas-Chromatogramm einer MeHgCl-Eichlösung
B Gas-Chromatogramm eines Fisch-Extrakts

Die benutzten Glassäulen waren stets neu. Sie werden nur mit destilliertem Wasser, Methanol und Aceton gewaschen und anfangs im Trockenschrank auf 70 °C und anschließend eine Stunde im Gaschromatographen auf 250 °C erhitzt. Das Einfüllen des Trägermaterials geschieht unter Saugen mit einer Wasserstrahlpumpe und leichtem Klopfen mit einem Holz- oder Plastikstab bis nach etwa 10 min kein Trägermaterial mehr nachrutscht. Ausgeheizt werden die Säulen, indem zunächst bei 120 °C unter Trägergasdurchfluß leichtflüchtige Substanzen und der Luftsauerstoff entfernt werden. Nach dem Abschalten des Trägergases erhöht man die Ofentemperatur bis 210 °C. Nach einer Stunde wird dann der Trägergasstrom wieder eingeschaltet, auf ca. 60 ml/min eingestellt und die Säule über Nacht ausgeheizt.

3.1.3 Beurteilung der Methode

In Übereinstimmung mit Schema 3.1, ergibt eine Probe, die anfänglich 10 ng MeHgCl enthält, am Ende der Extraktion einen Toluol-Extrakt mit einer Konzentration von 24 ng MeHgCl pro ml Toluol.

Konzentrationen zwischen 10 - 50 ng/ml sind unter den angewandten Arbeitsbedingungen meßbar, obgleich sie außerhalb der Linearität der Eichkurve des Gas-Chromatographen liegen, wenn die Peakhöhe und nicht die Peakfläche gemessen wird. In diesen Fällen sollten Standardlösungen mit Konzentrationen, die etwa der Konzentration des letzten Extraktes entsprechen, benutzt werden.

Für Proben mit Konzentrationen 10 ng/g ist es notwendig Aliquots 1 g zu extrahieren. Für einige Substanzen wie Pflanzen und Sedimente bereitet das kein Problem. Die Extraktion von 1 g Fisch, reich an Proteinen und Fett, ist jedoch schon aufwendiger. Es bildet sich eine Emulsion und man muß mit einem Glasstäbchen - ggf. mehrmals - rühren und wieder zentrifugieren um eine Trennung der Phasen in den ersten Arbeitsschritten zu erreichen.

Von Fischen mit einem Gehalt an MeHgCl von 100 ng/g werden im allgemeinen zwischen 100 und 200 mg extrahiert. Es ist möglich in Fischen mit Gehalten 200 ng/g, 50 mg zur Extraktion zu verwenden.

In Tabelle 3.3 wird das Gewicht einiger Proben, die nach der oben erwähnten Methode analysiert wurden, angegeben und ein Vergleich zwischen den erhaltenen Resultaten durch diese Methode und durch die AAS-Methode angestellt.

Ausgehend von Tabelle 3.3 und den bereits gemachten Angaben (s.o.), ist ersichtlich, daß die Bestimmungsgrenze vom zu analysierenden Material abhängt. Im Fall der Großen Wasserlinse wurde bei MeHgCl-Gehalten bis 1 ng/g ein Fehler 30 % erhalten.

Tabelle 5.1 zeigt einen Vergleich zwischen den Analysen von Methylquecksilber in Fisch durch beide Methoden. Hier traten Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Methoden auf, die stets kleiner als 10 % waren, obgleich extrem geringe Probenmengen analysiert wurden. (Die Tabelle zeigt auch das Gewicht des ganzen Fisches).

Für Fischproben zwischen 0.1 und 0.2 g und einem Gehalt 100 ng/g findet man Unterschiede zwischen den Resultaten beider Methoden, die kleiner als 5 % sind. Wenn Schema 3.1 gefolgt wird wird eine Ausbeute von 80 % erreicht.

3.2 Ionenaustausch-Kaltdampf-AAS (Atomabsorptions-Spektrometrie)

Diese Methode wurde nicht nur dazu benutzt, um eine Richtigkeitskontrolle durchzuführen, sondern vor allem um das anorganische Quecksilber in den Proben zu bestimmen, da dieses nicht mit der gas-chromatographischen Methode bestimmt werden kann. Das Verfahren basiert auf der Extraktion des anorganischen und organischen Quecksilbers in stark salzsaurem Milieu mit 6 M HCl (May, 1987). Die Proben wurden, wie in 3.1.1.1 beschrieben vorbereitet, mit dem Unterschied, daß sie in Polyethylenröhrchen eingewogen wurden, worin sie ca. 12 h unter Lichtausschluß standen. Lichtausschluß ist notwendig, um einen Abbau des Methylquecksilbers auszuschließen. Anschließend wurde das organische Quecksilber mit Hilfe eines Anionenaustauschers (Dowex 1 x W 8, Cl-Form 100 - 200 mesh) quantitativ von ionischen Formen des Quecksilbers quantitativ abgetrennt (May et al., 1987). Vor Gebrauch wird die Säule vorsichtig gereinigt und konditioniert. Dazu läßt man Anionenaustauscherharz über Nacht in 20 % HNO₃ stehen. Nach Abdekantieren der Säure wird das Harz mit destilliertem Wasser gewaschen und wieder mit 20 % HNO₃ über Nacht stehen gelassen. Dieses Vorgehen muß wiederholt werden, bis keine Spuren von Hg mehr gefunden werden. Eine Glassäule von 0.6 cm innerem Durchmesser mit Quarzwollestopfen wird mit dem so gereinigten Harz 1.5 cm hoch gefüllt, mit 20-30 ml 8 M HNO₃ und danach mit destilliertem Wasser gewaschen, danach mit 10 ml 6 M HCl in die Cl-Form umgewandelt. Anschließend wird jeder der drei HCl-Extrakte (siehe Schema 3.3 und Westöö, 1967) auf den Anionenaustauscher gegeben.

Das anorganische Quecksilber wird als Chlorokomplex (HgCl_4^{2-}) absorbiert; MeHg kann als MeHgCl eluiert werden. Das auf der Säule absorbierte Quecksilber wird mit 20 ml 8 M HNO₃ eluiert. Der Aufschluß des organischen Quecksilbers, sowie des anorganischen Quecksilbers wird mit Hilfe von Salpetersäure in Quarzröhrchen unter Druck und bei einer Temperatur von ca. 200 °C durchgeführt (May und Stoeppler, 1983). Anschließend wird das Hg mit der AAS-Kaltdampfmethode (Stoeppler, 1983) nach Anreicherung an Goldwolle bestimmt.

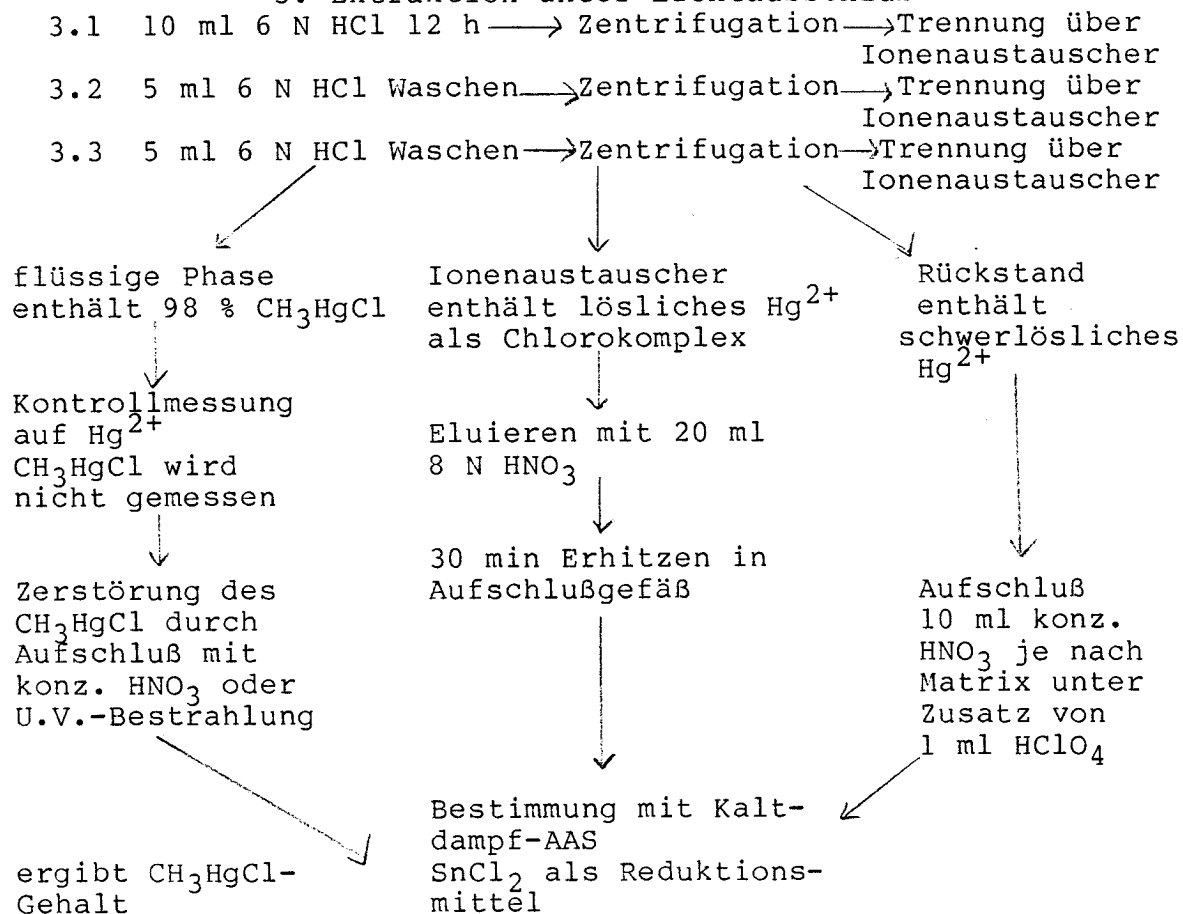
Schema 3.3: Trennung und Bestimmung des Methylquecksilbers nach May et al (1987)

VERHÄLTNIS TOTAL-Hg ZU CH_3HgCl

1. Feste biologische Proben
(je nach Matrix bis zu 4 g)

2. Homogenisation
(nicht notwendig für alle Matrices)

3. Extraktion unter Lichtausschluß



3.2.1 Beurteilung der Methode

Die Methode hat eine deutlich niedrigere Bestimmungsgrenze als die vorher erwähnte Methode (0.2 ng/g der Probe auf Feststoff bezogen) und zeigt einige zusätzliche Vorteile, da sie die simultane Bestimmung des anorganischen Quecksilbers in der Probe ermöglicht, trotzdem weist sie auch Nachteile auf. In Gegenwart von Äthylquecksilber (EtHg) werden 90 % dieser Verbindung von der Säule mit eluiert, was höhere Werte des MeHg vortäuscht.

Phenylquecksilber (PheHg) kann durch diese Methode nicht quantifiziert werden. Diese Verbindung zersetzt sich an der Säule und das freigesetzte Quecksilber wird als Chloro-Komplex absorbiert. auch elementares Quecksilber (Hg^0) wird an der Säule nach Oxidation als Chloro-Komplex absorbiert (May et al., 1987).

Andere Organo-Quecksilberverbindungen sind jedoch für die hier beschriebenen Experimente nicht von Bedeutung, da die Ergebnisse der gas-chromatographischen Analyse zeigten, daß sämtliche untersuchten Proben als einzige organische Quecksilberverbindung nur Methylquecksilber enthielten.

4. EXPERIMENTE MIT AQUATISCHEN MODELL-ÖKOSYSTEMEN

Zur Untersuchung der oben diskutierten Fragen wurden sowohl Methyl- als auch anorganisches Quecksilber in Aquarien (aquatische Modellökosysteme) gegeben und der Anstieg des Methylquecksilbergehaltes sowie des aus anorganischem Quecksilber gebildeten Methylquecksilbers im Vergleich zu unbelasteten Systemen verfolgt.

4.1 Vorversuche mit aquatischen Materialien

Um Informationen über die später durchzuführenden Experimente an Aquarien zu erhalten, wurden Vorversuche mit verschiedenen Komponenten des aquatischen Systems durchgeführt.

4.1.1 Vorversuche mit Guppys

Zunehmende Dosen HgCl_2 sowie MeHgCl wurden in Bechern zu einer kleinen Menge Guppys hinzugegeben. Anfangs wurde in den Bechern eine hohe Fischsterblichkeit beobachtet: die Becher enthielten nur eine relativ geringe MeHgCl -Konzentration (0.1 ng/g). Es wurde daher vermutet, daß die Fische von einer Pilzkrankheit befallen seien und das Methylquecksilberchlorid ihren Tod nur beschleunigt hatte. Tatsächlich aber kann ein gesunder Fisch auch bei einer sehr viel höheren Quecksilberdosis überleben.

Aus diesem Grunde wurden die für die Versuchsreihe mit Quecksilber bestimmten Fische vor jeder Serie mit einem Präventivmittel gegen Fischkrankheiten behandelt. Die Fische blieben für eine Woche mit Desamor (siehe 4.3.6) im Aquarium und danach eine weitere Woche mit reinem Wasser in Quarantäne, ehe die Experimente begonnen wurden. Nach diesen Vorsichtsmaßnahmen trat in den Bechern, zu denen HgCl_2 bzw. MeHgCl zugegeben worden war, keine ungewöhnliche Fischsterblichkeit mehr auf, wie Vergleichsversuche mit den Kontrollgefäßen ergaben.

Der hohe Hg-Gehalt an anorganischem und Met-Hg in den Fischfäkalien sowie der niedrige Gehalt an anorganischem und organische Quecksilber im Wasser zeigten, daß das Quecksilber nur für kurze Zeit zur Aufnahme durch den Fisch zur Verfügung steht.

Durch die Vorversuche hat sich auch die Notwendigkeit einer systematischen Quecksilberzugabe in die Aquarien gezeigt, weil die häufig notwendige Säuberung der Aquarien gleichzeitig auch das Quecksilber fast völlig entfernt.

Mit Nieren, Leber und Magen eines Guppys wurde ein qualitatives Experiment durchgeführt: Sofort nach dem Tod des Fisches wurde eine verhältnismäßig große Menge Quecksilberchlorid zu den inneren Organen zugegeben. Die Analyse der drei Proben (am nächsten Tag) ergab mit der Gas-Chromatographie (vgl. 3.1) eine enorme Menge von MeHg in sämtlichen Proben. Dieser Versuch bestätigt die Ergebnisse von Rudd (Rudd, 1980).

4.1.2 Vorversuche mit Sediment

Zum Zwecke der Auswahl des Sediments, das den Aquarien, die ein natürliches aquatisches System simulieren sollten, zugesetzt werden sollte, wurde anfänglich kein quantitativer Versuch durchgeführt, sondern es wurde eine verhältnismäßig große Menge HgCl_2 zu einer kleinen, aus der Rur gesammelten Portion aus Sediment und Wasser gegeben.

Die Analyse dieses Materials ergab mit der Gas-Chromatographie (vgl. 3.1) einen erheblichen Anstieg des MeHg-Gehalts im Sediment-Wasser-Gemisch. Das positive Ergebnis des ersten Vorversuchs stimulierte die Durchführung eines quantitativen Experiments. Es wurde neues Probenmaterial aus dem bereits erwähnten Flußabschnitt entnommen. Diesmal wurden 300 μg HgCl_2 dem in einem Becher befindlichen Sediment-Wasser-Gemisch von 300 g zugesetzt. Dieses Material wurde dann zusammen mit einem anderen Becher des gleichen Inhalts aber ohne Quecksilberzusatz für eine Woche an ein Fenster bei natürlichem Licht gestellt. Nach einer Woche wurde das Material zentrifugiert, der Niederschlag und

der wäßrige Überstand getrennt untersucht. Die Ergebnisse der Niederschlagsuntersuchungen durch die AAS-Methode (vgl. 3.2) sind in Tabelle 4.1 wiedergegeben. Der wäßrige Überstand enthielt nur geringe Mengen an anorganischem und organischem Hg (0.5 ng/g).

Tabelle 4.1

Analysenergebnisse des aus der Rur entnommenen Sediments eine Woche nach Zugabe von HgCl_2

	org. Hg (ng/g)	anorg. Hg (ng/g)
Sediment ohne Hg-Zugabe	3.1	292.2
Sediment mit HgCl_2 -Zugaabe	20.1	2454.0

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde das oben genannte Sediment für die Langzeit-Experimente verwendet.

Bei Vorversuchen mit Aquarium IV-A, bei denen erst einen Monat nach Entnahme des Sediments aus der Rur mit der Zugabe von Quecksilberchlorid begonnen wurde, zeigte sich zwei Monate später keine signifikante Erhöhung des Methylquecksilbergehalts im Vergleich zu den Kontrollaquarien IV-B und IV-C. Das deutet darauf hin, daß die Methylierung nur mit frischem Sediment erfolgt. Es wurde daher nur Sediment aus der Rur entnommen und die Experimente, wie unter 4.2 beschrieben, nochmals unter frühzeitiger Zugabe von Quecksilberchlorid begonnen.

4.2 Vorbereitung der aquatischen Modell-Ökosysteme

Nach dem Versuch, mit Kaltwasseraquarien zu arbeiten, der zu einer hohen Fischsterblichkeit führte, die nicht behoben werden konnte, wurden Warmwassersysteme gewählt. Insgesamt wurden 15 Aquarien eingerichtet. Sechs Aquarien dienten als Kontrolle und zur Fortpflanzung in einem Raum ohne Kontaminationsgefahr. Der pH-Wert dieser Aquarien blieb bei ca. 7. Sie waren mit einer Heizung ausgestattet, die eine Temperatur von ca. 24 °C aufrechterhielt, sowie mit einem Belüfter, mit einem Filter, das Aktivkohle enthielt, und sie wurden mit Lampen beleuchtet (Overath, 1983). Zu diesen Aquarien wurden außer Schnecken vier Fischarten und verschiedene Warmwasserpflanzen zugegeben (siehe 4.3).

Von den erwähnten 15 Aquarien wurden neun, in denen die eigentlichen Experimente durchgeführt wurden, in einem anderen Raum untergebracht:

I Aquarien, denen Quecksilberchlorid zugegeben wurde; sie enthielten Fische und Schnecken, doch weder Pflanzen noch Sedimente.

Diese Aquarien waren mit einem Belüfter ausgestattet, hatten aber keine künstliche Beleuchtung und keine Filter, daher mußten sie mindestens einmal pro Woche gesäubert werden. Dabei wurde nahezu der gesamte Flüssigkeitsinhalt durch frisches Wasser ersetzt. Der pH-Wert wurde danach mit HCl eingestellt und erneut HgCl_2 zugegeben (Tab. 4.2).

Bis zur Analyse befanden sich die Fische acht Monate in den oben genannten Aquarien.

II Diese Aquarien entsprechen genau den unter I. beschriebenen, nur wurde ihnen statt Quecksilberchlorid einmal pro Woche eine kleine Menge Methylquecksilberchlorid zugesetzt (Tab. 4.2).

III Zur Halbwertszeitbestimmung des Methylquecksilbers in Fischmuskelfleisch waren diese Aquarien dazu bestimmt, mit den Fischen der Aquariengruppe II aufgefüllt zu werden.

IV Hierbei handelt es sich um drei Aquarien, die ein natürliches, aquatisches Ökosystem simulieren sollten. Die Aquarien enthalten Flußsediment - daraus folgend also auch Plankton - verschiedene Pflanzen, Algen, Fische und Schnecken (Tab. 4.2). Wasser und Sediment (vgl. 4.3.4) wurden in ein großes Gefäß gegeben und dann als Gemisch jeweils in gleicher Menge auf die Aquarien A-C verteilt:

- A Hier wurde zweimal pro Woche über zwei Monate lang $50 \mu\text{g}$ HgCl_2 zugesetzt. Dazu sei gesagt, daß in diesem Aquarium ebenso wie in den beiden anderen die Temperatur von 24°C mehr oder weniger konstant geblieben ist, obwohl das Wasser wie das Sediment und die losen Stoffe der Rur bei einer niedrigeren Temperatur entnommen wurden (ca. 10°C). Die Zugabe von HgCl_2 erfolgte praktisch sofort nachdem das Material in der Rur bei Barmen entnommen worden war (vgl. die Anmerkungen auf Seite 60).
- B Dieses Aquarium blieb ohne Quecksilberzugabe. Es stand der Vergleichbarkeit halber direkt neben Aquarium IV-A, um so den ersten Kontaminationstest durchzuführen.
- C Dieses Aquarium war zur Vermeidung jeglicher Kontamination in einem anderen Raum untergebracht.

Tabelle 4.1.2 gibt Auskunft über den Fischtyp, die Größe der Aquarien und die zugesetzte Menge an HgCl_2 und MeHgCl , bzw. über die Konzentrationen dieser Verbindungen.

Tab. 4.2 Übersicht über die Aquarien

Aquarium	Biologisches Material	Volumen (l)	Zugabe	Queck- silber Konz. (ng/ml)
I -1	Schnecken Fische (Fahnenkärpfling, Roter Albino, Goldfische)	200	20 µg-HgCl ₂	0.1
2	Schnecken, Fische (Guppys)	30	10 µg-HgCl ₂	0.3
II -1	Schnecken Fische (Fahnenkärpfling, Roter Albino, Goldfische)	200	20 µg-MeHgCl	0.1
2	Schnecken, Fische (Guppys)	30	3 µg-MeHgCl	0.1
III-1	Fische (Fahnenkärpfling, Roter Albino)	40	keine	-
	Fische (Fahnenkärpfling)	200	keine	-
IV -A	Schnecken, Pflanzen, Sediment Fische (Fahnenkärpfling, Guppys, Roter Albino)	30	50 µg-HgCl ₂	
B	Schnecken, Pflanzen, Sediment Fische (Fahnenkärpfling, Guppys, Roter Albino)	30	keine	
C	Schnecken, Pflanzen, Sediment Fische (Fahnenkärpfling, Roter Albino)	30	keine	

4.3 Benütztes Material bei der Aufstellung und Aufrechterhaltung der Aquarien

4.3.1. Fische

Vier Fischarten wurden in die Aquarien eingesetzt: Guppys (*Pecilia reticulata*), Fahnenkäpflinge (*Poecilia velifera*), Roter Albino (*Xiphophorus helleri*) und Goldfische (*Carassius auratus auratus*). Die drei ersten Fisch-Arten gehören zur Familie der Poeciliidae, den lebendgebärenden Zahnkarpfen. Sie bringen lebende Junge zur Welt, die fertig entwickelt ohne Dottersack aus einer Körperhöhle im Leib des Weibchens entlassen werden und sofort schwimmen können. Bei den männlichen Tieren wird die Afterflosse zu einem Begattungsorgan, dem Gonopodium, umgebildet. Da viele Arten ähnlich gebaute Gonopodien besitzen, kreuzen sie sich untereinander. Bei vielen Arten erkennt man nach der Befruchtung der Weibchen einen dunklen Fleck in ihrer Afterzone, den Trächtigkeitsfleck. Eine Befruchtung kann für mehrere Würfe ausreichen.

Lebendgebärende Zahnkarpfen haben eine Trächtigkeitsdauer zwischen vier und sechs Wochen. Die Dauer der Schwangerschaft ist abhängig von Jahreszeit, Temperatur und Ernährung. Junge Weibchen bringen weniger Nachkommen als ältere Tiere zur Welt. Oft erweisen sich die Elterntiere als Kannibalen, die sofort ihre Jungen fressen. Es ist daher ratsam, ein Lebendgebärenden-Becken reichlich zu bepflanzen um auf diese Weise den Jungfischen den nötigen Schutz zu gewähren.

GUPPYS (Veen, 1981; Mayland, 1983a)

Guppys rechnet man zur Gattung "Poecilia", sie tragen den wissenschaftlichen Namen *Poecilia reticulata*.

Die Weibchen erreichen 6 cm Größe und die Männchen nur die Hälfte davon.

Guppys sind sehr anpassungsfähig. Ihre ursprünglichen Heimatgebiete liegen überwiegend im nördlichen Südamerika und den diesen Landstrichen vorgelagerten Inseln. Sie kommen im Süß- wie im Brack-

wasser vor. Hier bewohnen die Fische vor allem ruhige Gewässertypen wie Bäche, kleine Seitenarme von Flüssen, Tümpel und selbst Abwassergräben. Hierbei zeigten sich die Tiere als Vertilger von Mückenlarven, denen sie stets nachstellen, und von denen sie größere Mengen vertilgen können. Dies hatte zur Folge, daß der Guppy in früheren Jahren in großen Mengen zur Mückenbekämpfung auch in fremden Ländern eingesetzt wurde und daher weit verbreitet war. In der Natur leben die Fische im Schwarm. In den Gebieten, in denen der Guppy lebt, herrschen das ganze Jahr über tropische Temperaturen.

In ihrem natürlichen Lebensraum sind die Wasserverhältnisse ja nicht stets gleichmäßig: Trockenperioden lassen die Wasserzufuhr stagnieren und die Wassermengen schrumpfen. Beginnt die Regenzeit, füllen sich Tümpel und Bäche in zuweilen sehr kurzer Zeit wieder nach, wobei das alte, vielleicht halbwegs verbrauchte Wasser durch Regenwasser aufgefüllt wird. Dieser "Wasserwechsel", wie er in der Natur stattfindet und die Fische meist zur Heranzucht ihrer Nachkommenschaft veranlaßt, sollte im Aquarium in Abständen von etwa zwei Wochen stattfinden. Hierbei wurden etwa 20 - 25 % des Beckenwassers abgesaugt und dabei gleichzeitig Bodenverschmutzungen (Mulm) entfernt.

Guppys gelten allgemein als Allesfresser, weil sie neben den üblicherweise angebotenen Lebendfutterarten auch Trockenfutter, Tiefkühlfutter und gefriergetrocknete Nahrung annehmen. Wie jedoch bereits erwähnt, gilt der Guppy in vielen Gebieten unserer Erde als ausgezeichneter Vertilger von Mückenlarven, d.h.: Die Fische können von dieser Lebendfutterart im Grunde nicht genug bekommen. Andererseits nehmen die Fischchen auch andere Lebewesen, die man gemeinhin zum Tümpelfutter rechnet - soweit es die kleinen Mäulchen nur aufnehmen können. Die Vermehrung der Guppys geht sehr rasch vor sich, da die Fische schon sehr früh geschlechtsreif werden und nach ungefähr 90 Tagen ihre ersten Jungen bekommen. Unter optimalen Verhältnissen wiederholt sich dieser Vorgang alle vier Wochen.

Fahnenkärpflinge (Veen, 1981; Mayland, 1983a)

Die Fahnenkärpflinge gehören ebenfalls der Gattung "Poecilia" an. Sie haben ein eng begrenztes Heimatgebiet nämlich verschiedene Süß- und Brackwasserregionen im Staate Yucatan, im Südosten Mexikos. Das besondere Kennzeichen dieser Art ist die fahnenartig vergrößerte Rückenflosse, die in den meisten Fällen die doppelte Höhe üblicher Rückenflossen erreicht. Die Fische können mit einer Länge von 15 cm (Weibchen) bis 18 cm (Männchen) recht groß werden und gehören damit zu den größten Poecilia-Arten. In der Natur leben die Fische überwiegend von Pflanzen und Algen. Die Heimatgebiete, in denen man Poecilia velifera antrifft, gehören zu den wärmsten Mittelamerikas. Da die Fische hier das ganze Jahr über bei einer fast durchgehend hohen Wassertemperatur von rund 28 °C und ständig hellem Sonnenlicht leben, können sie sich bei entsprechend schwächeren Haltungsbedingungen und beengtem Schwimmraum schnell unwohl zeigen, die Flossen klemmen und beginnen sogar zu "schaukeln".

Roter Albino (Veen, 1981; Mayland, 1983a)

Die Roten Albinos sind eine Zuchtform von Xiphophorus-Helleri (Xiphophorus-Gattung, Helleri-Gruppe)

Die Xiphophorus-Helleri stammen aus Mittelamerika (Mexiko, Guatemala). Die Größe der Weibchen beträgt bis zu 14 cm, die Männchen sind kleiner, ohne Schwert bis 8 cm, sie sind Allesfresser.

Goldfische (Mayland, 1983b)

Die Goldfische sind Karpfenfische (Familie Cyprinidae). Ihre Heimat ist China. Sie erreichen eine Größe von bis zu 16 cm. Als Kaltwasserfische können sie aber auch eine relativ hohe Temperatur ertragen (bis 25 °C). Sie fressen fast alle bekannten Futterarten, natürlich besonders gern Lebendfutter.

4.3.2 Schnecken (Mayland, 1983c)

Schnecken sind unerlässlich für jedes Aquarium. Denn sie können als "Gesundheitspolizei der Aquarien" bezeichnet werden.

Bei der Aufstellung der Aquarien wurden Posthornschnecken (*Helisoma nigripans*) eingesetzt. Sie vermehrten sich so rasch, daß häufig ein großer Anteil aus den Aquarien wieder entfernt werden mußte.

4.3.3 Pflanzen (Jahn, 1982; Schmidt, 1982; Brünner und Beck, 1980)

Die Pflanzen sind eines der bedeutendsten Elemente in einem aquatischen System. In diesem System haben sie wichtige Aufgaben zu erfüllen. Sie reduzieren schädliche Stickstoffverbindungen und wirken somit entgiftend. Wasserpflanzen sind biologisch äußerst wertvoll durch ihre das Milieu stabilisierende Wirkung. Weiter dienen sie als lebensnotwendiger Sauerstofflieferant für Fische und andere Lebewesen (Mikroorganismen). Als Sauerstoffproduzenten kommen nur schnellwachsende echte Wasserpflanzen in Betracht: als Nitratzehrer können auch Überwasserpflanzen dienen. Es ist daher zweckmäßig, beides miteinander zu verbinden.

Außerdem gibt es Pflanzen, die als Laichpflanzen dienen. für diesen Zweck wurde Javamoos (*Vesicularia dubyana*) benutzt. Es hat den Vorteil, daß es sich ganz besonders für geheizte Aquarien eignet. Es ist fein verästelt, seine breiten, schuppigen Blätter sind etwas dunkler, es wächst auf Stein und Holz gut an und breitet sich rasch aus.

Obwohl eine große Vielfalt von Pflanzen benützt wurde, um die angesprochenen biologischen Aufgaben zu erfüllen, wurde in der vorliegenden Arbeit lediglich über folgende vier Pflanzenarten referiert, deren Analyse zur Bestimmung des Hg-Gehalts durchgeführt wurde:

Große Wasserlinse (*Spirodela polychija*)

Ihr Vermehrungstempo ist sehr hoch. Wasserlinsen sehen oft wie ein zusammenhängender Teppich aus, der die Wasseroberfläche vor unseren Augen verbirgt.

Riesen-Wasserfreund (*Nomaphila stricta*)

Diese Pflanze stammt aus Südostasien: Sie trägt ihren deutschen Namen zu Recht, denn an den kräftigen verzweigten Stengeln sitzen außerordentlich große, breite, an beiden Enden zugespitzte Blätter, die sich gern an die Wasseroberfläche anlegen und dadurch allerdings anderen Pflanzen das Licht wegnehmen. Lebt amphibisch und benötigt geräumige Behälter, um sich entsprechend auszubreiten.

Indischer Sumpffreund (*Limnophila indica*)

Gedeiht in Asien, Afrika und Australien, soweit es dort nicht zu kalt ist. Diese Pflanze verändert je nach den Lebensbedingungen manchmal ihre Form. Sie braucht Licht und Wärme, wenn sie ihr erstaunliches Wachstum demonstrieren soll. Der austretende Saft soll für viele Aquarientiere giftig sein.

Kanadische Wasserpest (*Elodea canadensis*)

Verbreitet ist sie in Europa, Nordamerika, Nordafrika, Australien und Asien. 1860 in Deutschland eingeführt, verbreitete sie sich derartig rasch durch ihr unvorstellbares Wachstum, daß sie zu einer Gefahr für die Fischerei und Schifffahrt wurde. Heute kommt sie zwar noch weitverbreitet vor, hat jedoch ihren Schrecken verloren. In ihren dichten Beständen ist das Wasser klar, reich an Kleinstlebewesen und sehr reich an Sauerstoff. Sie erfüllt also alle Bedingungen, die die junge Fischbrut zum raschen und gesunden Heranwachsen benötigt. Man legt die Sprosse einfach in Wasser. Lange Wurzeln suchen von sich aus den Bodengrund auf, um sich dort einzusenken und zu verankern. Auf die Wassertemperatur ist zu achten, sie soll zumindest in der ersten Zeit der Eingewöhnung nicht zu stark von der des Fundortes abweichen, d.h. nicht zu hoch sein.

4.3.4 Sediment

Die im Experiment untersuchten Sedimente wurden in der Rur in Barmen gesammelt. Es muß bemerkt werden, daß das Material nicht nur aus dem Flußbett genommen wurde, sondern hauptsächlich aus den in den schwebenden Stoffen vorhandenen lebenden Organismen, welche sich zwischen den Pflanzen fixierten, bestand. Mittelwerte der Analysenergebnisse des zu vier verschiedenen Zeiten genommenen Sediments waren:

3.7	±	0.6	ng/g	Hg	als	MeHg
215	±	67	ng/g	Hg	total	

4.2.5 Fischfutter

Die Fische wurden täglich mit Tetra-Min (Tetra) gefüttert. Dieses Futter besteht aus einer Mischung aus Grünpflanzen und gefriergetrockneten Mückenlarven, Tubifex, Artemia, Krebs und Leber. Die Bestimmung des Quecksilbergehaltes in zwei verschiedenen Packungen dieses Futters ergab:

30	±	1	ng/g	Hg	als	MeHg
51	±	1	ng/g	Hg	als	Total-Quecksilber

Wöchentlich wurden in das Aquariumwasser einige Tabletten von Tetra Tips FD (Tetra) hinzugegeben. Diese bestehen aus einer Mischung aus vitaminreichen Flocken und gefriergetrockneten Rohstoffen.

4.3.6 Medikamente

Die Fische wurden vor jedem Experiment, als vorbeugende Maßnahme, in Quarantäne gesetzt (Schmidt, 1983). Anfangs wurden sie in desinfektionsmittelhaltiges Wasser und anschließend eine Woche in reines Wasser gesetzt bevor das Quecksilberchlorid und das Methylquecksilberchlorid in das Aquarium gegeben wurden.

Als Desinfektionsmittel wurde ausschließlich DESAMOR (Aquarium Münster) benutzt. Es wirkt fungizid bei Flossenfäule und bakterizid bei Entzündungen der Kiemen und der Schleimhäute. Pro Liter Aquariumwasser wurde ein Tropfen dieses Mittels hinzugefügt. Pro ml Lösung sind enthalten:

- 3.0 mg Methylenblau
- 0.1 mg Hexamethyl-pararosaniliniumchlorid
- 1.0 mg Acriflaviniumchlorid
- 0.1 mg Aethacridinlactat

In Desamor war kein Quecksilber nachweisbar.

5. ERGEBNISSE

5.1 Quecksilbergehalt in Fischen und Schnecken in den Aquarien, in die entweder HgCl_2 oder MeHgCl zugegeben wurde

Aus den Tabellen 5.1, 5.2 und 5.3 sieht man, daß keine wechselseitigen Beziehungen zwischen Gewicht oder Geschlecht und dem Methylquecksilbergehalt der Fische vorliegt. Man kann beobachten, daß der jeweilige Gehalt an MeHg in Roten Albinos und Fahnenkärpflingen unter gleichen Versuchsbedingungen praktisch gleich ist (Tab. 5.2). Zwischen den Guppys und den Roten Albinos desselben Aquariums gibt es einen geringfügigen Unterschied (Tab. 5.1). Der MeHg -Gehalt in den Roten Albinos aus den Kontrollaquarien liegt bei durchschnittlich 52 ± 3 ng/g, die Guppys hingegen wiesen einen mittleren MeHg -Gehalt von 88 ± 5 ng/g auf. Die Tabelle 5.4 faßt die Ergebnisse der AAS-Analyse der Roten Albinos aus den verschiedenen Aquarien zusammen. Aus den Kontrollaquarien waren sechs Fische analysiert worden. Das Fischmuskelfleisch wurde in drei ungefähr gleich große Aliquots geteilt, im Gegensatz hierzu sind der abgetrennte Kopf ebenso wie die herausgenommenen Innereien komplett zur Quecksilberbestimmung verwendet worden. Die anderen Daten der Tabelle sind das Ergebnis von drei Fischanalysen. Das Fischmuskelfleisch ist jeweils wieder in drei Aliquots aufgeteilt. Im Aquarium I mit einer Konzentration von 0.1 ng/ml HgCl_2 kann im Vergleich mit den Kontrollaquarien trotz eines starken Anstiegs des anorganischen (Tab. 5.4). Im Aquarium II und einer MeHgCl -Konzentration 0.1 ng/ml erhielt man nach etwa 3 Monaten im Durchschnitt einen Methylquecksilbergehalt im Roten Albinomuskelfleisch von 1311 ± 105 ng/g, also einen 25 mal höheren Methylquecksilbergehalt als in den Kontrollaquarien (52 ± 3 ng/g). Es wurde auch ein höherer Quecksilbergehalt im Kopf und in den Fischinnereien gefunden. Der Methylquecksilbergehalt im Fischmuskelfleisch ist zweimal höher als in den erwähnten, von MeHg durchsetzten Organen.

Ähnliche Ergebnisse wurden in Schnecken gefunden; in den Aquarien, denen MeHgCl zugegeben wurde, wurde ein Quecksilbergehalt von 325 ± 9 ng/g als MeHg ermittelt, während in den Aquarien, denen

HgCl₂ zugegeben wurde nur 10 ± 1 ng/g organischen Quecksilbers gefunden wurde. Dieser Wert entspricht etwa dem Wert in den Kontrollaquarien (Tab. 5.5).

5.2 Quecksilbergehalt in den Aquarien, die ein natürliches aquatisches Ökosystem simulieren

5.2.1 Sediment

Aus Tabelle 5.6 ist ersichtlich, daß in beiden Kontrollaquarien, also auch in den mit Quecksilber belasteten Kontrollaquarien benachbarten MeHg-Gehalte gefunden werden, die während des gesamten Versuchszeitraums konstant blieben. In dem Aquarium zu dem HgCl₂ gegeben wurde, wurden jedoch außer den erwartet hohen Gehalten an anorganischem Quecksilber auch außergewöhnlich hohe MeHg-Gehalte gefunden (Höchstwert 64 ± 2 ng/g) d.h. 25 mal höher als der Durchschnittswert der Kontrollaquarien. Man kann dieser Tabelle darüberhinaus entnehmen, daß sich dieser Gehalt in einem verhältnismäßig kurzen Zeitraum von drei Monaten deutlich verringert hat (von 64 auf 10 ng/g, was der Übertragung dieser Verbindung auf die anderen Systembestandteile entspricht).

5.2.2 Pflanze

Die Wasserlinse wurde mehr oder weniger als Situationsüberwacher der Aquarien in Bezug auf den Quecksilbergehalt benutzt, da sie sich sehr schnell im Versuchsmedium vermehrt.

Tab. 5.1 Analyse von Fischen verschiedener Aquarien mittels zweier unabhängiger Methoden

Tag	Aquarium	Gewicht (g)	Spezies	GC-Best. Me (ng/g)	AAS-Bestimmungen Me (ng/g)	An (ng/g)	%Me
35	ICH-C	1.90	Rot.Alb.	62 ± 3	51 ± 3	3 ± 1	95
120	(Kontrollmaterial)	1.38	"	61 ± 1	52 ± 5	5 ± 0.4	91
"	"	2.85	"	56 ± 3	56 ± 3	9 ± 7	86
Durchschnitt				60 ± 3	53 ± 3	6 ± 3	91 ± 5
35	IV-B	1.40	Rot.Alb.	54 ± 2	48 ± 5	5 ± 1	91
120	(Kontrollmaterial)	2.05	"	53 ± 1	51 ± 1	3 ± 2	94
"	"	2.10	"	55 ± 1	56 ± 1	2 ± 0.5	96
Durchschnitt				54 ± 1	52 ± 4	3 ± 2	94 ± 3
120	IV-C	Gemisch	Guppys		88 ± 2	4 ± 1	93
120	IV-B		Guppys		88 ± 5	4 ± 1	93
60	IV-A	1.0	Rot.Alb.	492 ± 13	484 ± 8	47 ± 2	91
"	(HgCl ₂ -Zugabe)	1.1	"	399 ± 24	357 ± 2	63 ± 6	85
"	"	0.42	"	542 ± 9	499 ± 4	93 ± 3	84
"	"	1.25	"	526 ± 47	560 ± 24	50 ± 1	92
Durchschnitt				490 ± 64	475 ± 85	63 ± 21	88 ± 4
90	"	1.0	"		499 ± 4	98 ± 3	84
"	"		"		560 ± 24	54 ± 1	91
Durchschnitt					529 ± 43	76 ± 31	88 ± 5
120	"	1.2	"	396 ± 18	437 ± 15	33	93
"	"	2.1	"	553 ± 14	546 ± 15	25	96
"	"	1.7	"	454 ± 2	410 ± 2	46	90
Durchschnitt				468 ± 79	464 ± 72	35 ± 10	93 ± 3

Bemerkungen: Tag: Tage nach dem Versuchsanfang

Me : Quecksilbergehalt als Methylquecksilber
An : Quecksilbergehalt als anorganisches Quecksilber

%Me: Prozentanteil an Quecksilber als MeHg

GC-Best.: Angewandte Hg-Bestimmung gemäß der beschriebenen Methode in Schritt 2.1

AAS-Best.: Angewandte Hg-Bestimmung gemäß der beschriebenen Methode in Schritt 2.2

Gemisch : d.h., das Resultat der Analyse von vier Aliquots, die man dem homogenisierten Muskelfleisch von ca. 20 Guppys entnahm.

Tab. 5.2 Verringerung des MeHg-Gehalts von Fischen aus Aquarium III.1

Tag	Spezies	Geschlecht	Gewicht (g)	Me (ng/g)
0	Fahnenkärpfling		1.6	941 $\pm$ 32
	"		2.0	1250 $\pm$ 40
	Roter Albino	männlich	1.3	1541 $\pm$ 46
	"	weiblich	1.6	1122 $\pm$ 17
Durchschnittswert				1213 $\pm$ 219
70	Roter Albino	männlich	1.2	673 $\pm$ 13
	"	"	1.4	550 $\pm$ 54
	"	"	1.3	600 $\pm$ 40
Durchschnittswert				608 $\pm$ 51
113	Roter Albino	männlich	1.0	770 $\pm$ 43
	"	"	1.8	237 $\pm$ 4
	"	weiblich	1.0	629 $\pm$ 8
	Fahnenkärpfling		1.6	378 $\pm$ 25
	"		3.8	528 $\pm$ 1
	"		5.3	297 $\pm$ 5
Durchschnitt				473 $\pm$ 188
168	Roter Albino	weiblich	3.1	402 $\pm$ 100
	"	"	4.4	289 $\pm$ 8
	Fahnenkärpfling	"	4.4	285 $\pm$ 17
Durchschnittswert				325 $\pm$ 66

Tab. 5.3 Verringerung des MeHg-Gehalts von Fischen aus Aquarium III.2

Tag	Gewicht (g)	Me (ng/g)
0	0.2	1126 $\pm$ 66
	0.4	1526 $\pm$ 19
	1.0	1387 $\pm$ 54
	1.3	1593 $\pm$ 10
	1.6	1383 $\pm$ 19
	2.6	1302 $\pm$ 25
	3.6	1565 $\pm$ 112
Durchschnittswert		1412 $\pm$ 153
51	0.3	1017 $\pm$ 48
	1.7	823 $\pm$ 60
	2.8	890 $\pm$ 20
	4.3	611 $\pm$ 26
Durchschnittswert		835 $\pm$ 147
201	2.3	200 $\pm$ 50
	2.9	420 $\pm$ 93
	5.5	400 $\pm$ 43
	5.5	369 $\pm$ 30
Durchschnittswert		347 $\pm$ 30
Fische, die	0.5	114
im Aq. II-2	0.3	180
geboren sind		

Tab. 5.4 Vergleich zwischen dem Quecksilbergehalt der Kontrollaquarien und den Aquarien mit Quecksilberzugabe

Aquarium	Muskelelfleisch			Kopf			Innere Organe		
	Me (ng/g)	An (ng/g)	%Me (ng/g)	Me (ng/g)	An (ng/g)	%Me (ng/g)	Me (ng/g)	An (ng/g)	%Me (ng/g)
IV-B und IV-C (Kontrollaquarium)	52± 3	4± 3	92± 4	20± 3	3± 2	89± 7	15± 3	25± 7	39± 5
I (HgCl ₂ zugabe)	54± 3	97± 64	39± 19	18± 1	18± 1	50± 1	15± 3	27	37± 1
II (MeHg zugabe)	1311± 105	20± 1	98	732± 13	39± 1	93	741± 44	149± 1	83
IV-A*	475± 85	63± 21	88± 4	203± 40	159± 26	56± 7	264± 60	450± 200	38± 11
(HgCl ₂ zugabe)	530± 43	76± 31	88± 5	229± 24	163± 16	59± 1	271± 24	320	47
	464± 72	35± 10	93± 3	153± 7	99± 18	61± 5	159± 11	103± 27	61± 7

Bemerkungen: Me - Quecksilbergehalt als Methylquecksilber

An - Quecksilbergehalt als Anorganisches Quecksilber

%Me- Prozentanteil von Quecksilber als MeHg

* - Die drei Werte entsprechen den Analysen der den Aquarien entnommenen

Fische 50, 90 und 120 Tage nach Versuchsbeginn. Sechzig Tage nach Versuchsbeginn wurde die Zugabe von HgCl₂ eingestellt.

Tab. 5.5 Quecksilbergehalt der Schnecken in sämtlichen für Versuchszwecke vorhandenen Aquarien

Tag	Aquariumm	Me	Ion	%Me
240	I (Hg-Cl ₂ -Zugabe)	10 $\pm$ 1	147 $\pm$ 9	6
240	II (MeHgCl-Zugabe)	325 $\pm$ 9	58 $\pm$ 1	85
30	IV-C	10		
120	(Kontrollaquarium)	14 $\pm$ 0.5	24 $\pm$ 1	37
30	IV-B	9		
120	(Kontrollaquarium)	8 $\pm$ 1	13 $\pm$ 1	38
30	IV-A	29 $\pm$ 2		
60	(Modellökosystem	Einstellung der HgCl ₂ -Zugabe		
110		87 $\pm$ 5	102 $\pm$ 11	46
130		54 $\pm$ 2	76 $\pm$ 4	42

Bemerkung: In den Proben, die lediglich den MeHg-Gehalt ausweisen, wurde die Analyse mit der GC-Methode durchgeführt. Die anderen Resultate der Tabelle sind das Ergebnis von AAS-Analysen.

Tab. 5.6 Quecksilbergehalt des Sediments der Aquarien, die ein natürliches aquatisches Ökosystem simulieren

Tag	Aquarium	Me (ng/g)	An (ng/g)	%Me
90	IV-C	2.1 $\pm$ 0.1	284 $\pm$ 3	0.9
110	(Kontrollaquarium)	2.1 $\pm$ 0.2	232 $\pm$ 12	0.9
130		2.5 $\pm$ 0.1	202 $\pm$ 7	1.2
140		2.3 $\pm$ 0.2	204 $\pm$ 7	1.1
Durchschnittswert		2.2 $\pm$ 0.2	230 $\pm$ 38	1.0 $\pm$ 0.2
90	IV-B	1.6 $\pm$ 0.1	161 $\pm$ 15	0.6
110	(Kontrollaquarium)	3.9 $\pm$ 0.1	199 $\pm$ 4	1.9
140		2.7 $\pm$ 0.2	208 $\pm$ 10	1.3
150		2.4 $\pm$ 0.2	202 $\pm$ 3	1.2
Durchschnittswert		2.6 $\pm$ 0.9	217 $\pm$ 29	1.2 $\pm$ 0.5
50	IV-A	64 $\pm$ 2	1241 $\pm$ 21	4.9
60	(HgCl ₂ -Zugabe)	Einstellung der HgCl ₂ -Zugabe		
70		52 $\pm$ 2	1042 $\pm$ 22	4.7
90		43 $\pm$ 8	961 $\pm$ 3	4.5
110		37 $\pm$ 1	1171 $\pm$ 39	3.1
140		10 $\pm$ 1	786 $\pm$ 43	1.2

Der Gehalt dieser Pflanze an Methylquecksilber- und anorganischem Quecksilber in den Kontrollaquarien ist während des Versuchszeitraums bei ca. 1 bzw. 3.5 ng/g konstant geblieben (Tab. 5.7).

Aus Tabelle 5.7 läßt sich der Anstieg ebenso wie die Verringerung des MeHg- und des anorganischen Quecksilbergehalts der herangezuchteten Wasserlinsen im Aquarium IV-A erkennen, zu dem HgCl₂ gegeben worden ist. In dieser Tabelle ist der hohe Gehalt von organischem Quecksilber (173 ± 11 ng/g) 5 Tage vor Einstellung der Zugabe von HgCl₂ interessant und zwar verglichen mit dem Gehalt der abgesetzten Pflanze 5 Tage nach dem Ende der HgCl₂-Zugabe (22 ± 1 ng/g).

Tabelle 5.8 zeigt einen Vergleich zwischen dem MeHg- und anorganischem Quecksilbergehalt des herangezuchteten Riesen-Wasserfreunds in den o.a. Aquarien.

In Tabelle 5.9 findet man den Gehalt an Methylquecksilber und anorganischem Quecksilber von vier verschiedenen im Aquarium IV-A herangezuchteten Pflanzenarten. Diese Pflanzen wurden nach dem Ende der Zugabe von HgCl₂ aus diesem Aquarium entnommen. Vergleicht man den Gehalt von MeHg und von anorganischem Quecksilber, so sieht man, daß die Wasserlinse einen höheren MeHg-Gehalt hat als die anderen Spezies obwohl der Gehalt an anorganischem Quecksilber geringer ist. Das könnte darauf hinweisen, daß die Absorption von MeHg über die Wurzel geschieht. Die im Versuch benutzten Wasserlinsen waren von Versuch zu Versuch im Behälter gewachsen, während die anderen Pflanzen nur teilweise im Aquarium herangewachsen waren. Würde die MeHg-Aufnahme über die Blätter erfolgen, dann müßte der Gehalt in den übrigen Pflanzen größer sein als in den Wasserlinsen, da die Kontaktzeit ja der gesamten Versuchszeit entspricht, bei der Wasserlinse dagegen kleiner ist. Beim anorganischem Quecksilber scheinen die Verhältnisse anders zu liegen.

Tab. 5.7 Quecksilbergehalt der Wasserlinsen der Aquarien, die ein natürliches aquatisches Ökosystem simulieren

Tag	Aquarium	Me (ng/g)	An (ng/g)	%Me
30	IV-C	1.4		
65	(Kontrollaquarium)	0.96 ± 0.1	3.2 ± 0.1	23
90		0.97 ± 0.2	3.7 ± 0.3	21
Durchschnittswert		1.1 ± 0.3	3.4 ± 0.4	22 ± 1
30	IV-B	1.6		
65	(Kontrollaquarium)	1.0 ± 0.1	3.9 ± 1.6	20
90		0.5 ± 0.1	3.3 ± 0.2	13
Durchschnittswert		1.0 ± 0.6	3.6 ± 0.4	17 ± 1
10	IV-A	11 ± 0.2		
30	(HgCl ₂ -Zugabe)	16 ± 0.2		
55		22 ± 2	173 ± 11	11
60	Einstellung der HgCl ₂ -Zugabe			
65		24 ± 2	22 ± 1	52
130		9 ± 1	12 ± 2	43

Tab. 5.8 Quecksilbergehalt des Riesen-Wasserfreunds der Aquarien,
die ein natürliches aquatisches Ökosystem simulieren,
140 Tage nach Versuchsbeginn

Aquarium	Me (ng/g)	An (ng/g)	%Me
IV-C	0.8 $\pm$ 0.1	6.1 $\pm$ 0.5	11
IV-B	0.3 $\pm$ 0.1	2.6 $\pm$ 0.1	10
IV-A	11 $\pm$ 2	48 $\pm$ 23	19

Tab. 5.9 Quecksilbergehalte verschiedener Pflanzen von Aquarium IV-A, Tage nach Einstellung der HgCl_2 -Zugabe

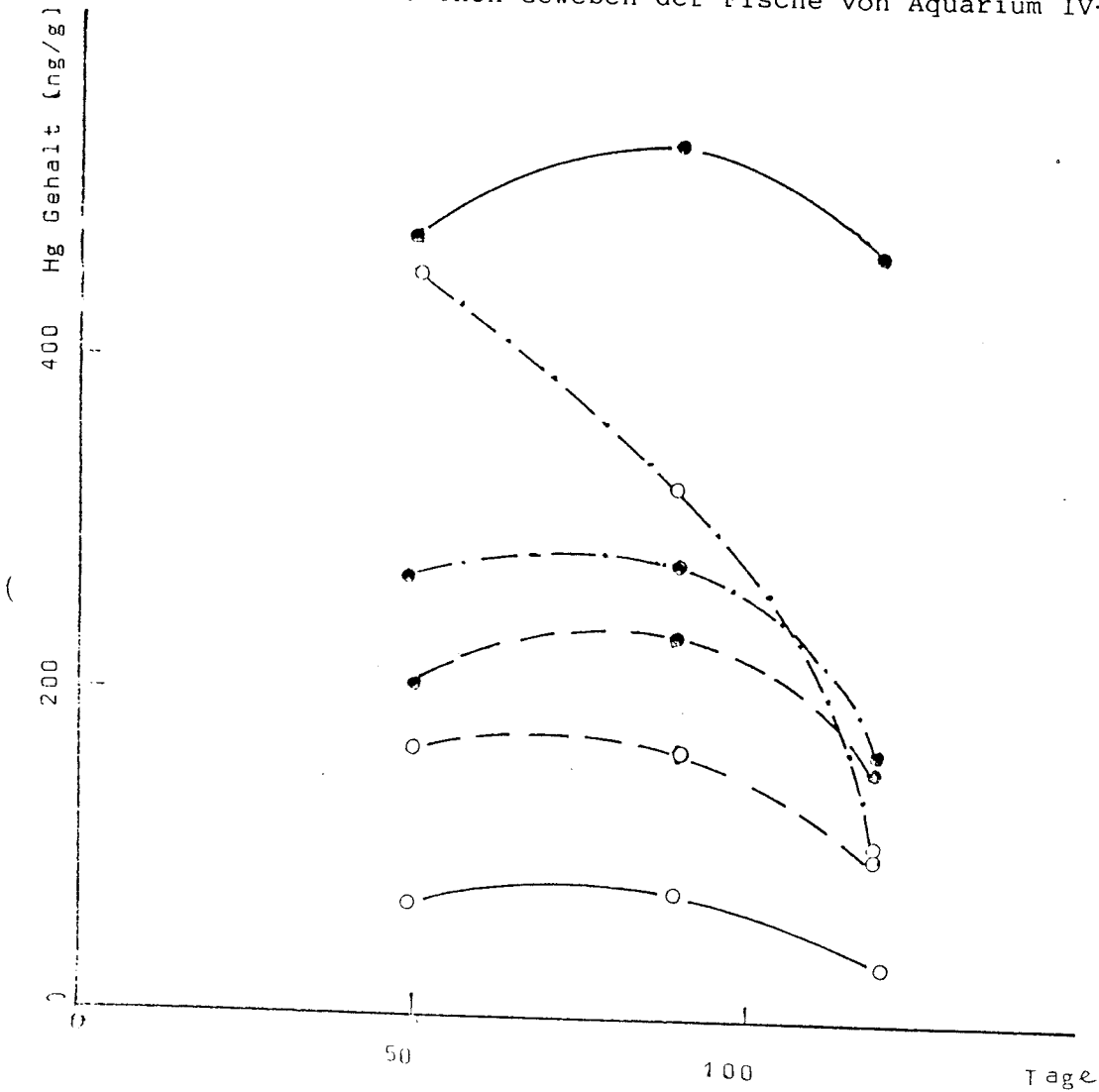
Pflanze	Me (ng/g)	Ion (ng/g)	%Me
Große Wasserlinse	24 $\pm$ 2	22 $\pm$ 1	53
Riesen Wasserfreund	11 $\pm$ 2	48 $\pm$ 23	19
Indischer Sumpfffreund	21 $\pm$ 2	43 $\pm$ 4	33
Kanadische Wasserpest	3.9 $\pm$ 0.4	72 $\pm$ 23	5.1

Anmerkung: Die Wasserlinse wurde 5 Tage nach Einstellung der HgCl_2 -Zugabe aus dem Aquarium entnommen, die anderen Pflanzen nach 80 Tagen.

5.2.3 Fische und Schnecken

In den Aquarien in die HgCl_2 zugegeben wurde kann man nicht nur den Anstieg des anorganischen Quecksilbers, sondern auch einen erheblichen Anstieg des MeHg-Gehalts im Fischmuskelfleisch, Kopf und inneren Organen im Vergleich zum Kontrollaquarium erkennen (Tab. 5.1, Tab. 5.4 und Tab. 5.10). Obwohl der absolute Gehalt von MeHg im Muskelfleisch der Fische aus obengenannten Aquarien sehr viel größer als in anderen Geweben war, war der relative Anstieg (in Bezug auf die Kontrollaquarien) bei den inneren Organen größer. Für den Kopf hingegen wurde ein stärkerer relativer Anstieg des anorganischen Quecksilbers beobachtet (Tab. 5.10). Anhand der Tabelle 5.10 und Abb. 5.1 kann man eine sichtliche Verringerung des MeHg-Gehalts im Kopf und den inneren Organen während zweier Monate feststellen, was allerdings nicht für das Fischmuskelfleisch zutrifft. In Figur 5.2 und Tabelle 5.10 ist auffallend, daß im Muskelfleisch und im Kopf der Fische aus Aquarium IV-A der prozentuale Anteil an MeHg ungefähr zwei Monate nach Ende der HgCl_2 -Zugabe sich dem in den Kontrollaquarien gefundenen Wert näherte. Hinsichtlich der inneren Organe entfernte sich dieser Wert jedoch von den Werten aus den Kontrollaquarien. Die Schnecken des Aquariums IV-A zeigten einen erheblichen Anstieg des MeHg-Gehalts ebenso wie an anorganischem Quecksilber im Vergleich zu den Kontrollaquarien (Tab. 5.5 und Tab. 5.11).

Fig. 5.1 Veränderung des Gehalts an MeHg- und anorganischem Hg in verschiedenen Geweben der Fische von Aquarium IV-A



Bemerkungen:

- O Hg als MeHg
- O Hg als anorganisches Quecksilber
- Muskelfleisch
- - - Kopf
- . - . - Innere Organe
- Tage - Tage nach Versuchsbeginn

Anmerkung: Sechzig Tage nach Versuchsbeginn wurde die Zugabe von HgCl_2 eingestellt

Tab. 5.10 Verhältnis zwischen dem Quecksilbergehalt der Fische aus den verschiedenen Aquarien zu demjenigen aus den Kontrollaquarien

Aquarium	Muskelfleisch			Kopf			Innere Organe		
	V	Me	V An V %Me	V	Me	V An V %Me	V	Me	V An V %Me
I	1.0	24	0.4	0.9	6	0.56	1.0	1.1	1.0
(HgCl ₂ -Zugabe)									
II	25	5	1.1	37	13	1.04	49	6	2.1
(MeHg-Zugabe)									
IV-A *	9	16	0.96	10	53	0.63	18	18	1.0
(HgCl ₂ -Zugabe)	10	19	0.96	11	54	0.66	18	13	1.2
	9	9	1.0	8	33	0.68	11	4	1.6

Bemerkungen: * - Die drei Werte entsprechen den Analysen von den Aquarien entnommenen Fischen, 50, 90 und 120 Tage nach Versuchsbeginn. Sechzig Tage nach Versuchsbeginn wurde die Zugabe von HgCl₂ eingestellt

Tab. 5.11 Methylquecksilbergehalt in ng/g der verschiedenen Komponenten des mit Quecksilber belasteten Aquariums IV-A und der unbelasteten Aquarien IV-C und IV-B

Organismen	Unbelastet	Belastet	Verhältnis
Fisch Rot. Alb.	52 $\pm$ 3	483 $\pm$ 70	9
Guppy	88 $\pm$ 2	378 $\pm$ 16	4
Schnecken	12 $\pm$ 4	87 $\pm$ 5	7
Große Wasserlinse	1.1 $\pm$ 0.4	24 $\pm$ 2	22
Riesen Wasserfreund	0.5 $\pm$ 0.4	11 $\pm$ 2	22
Sediment	2.4 $\pm$ 0.7	52 $\pm$ 2	22

Bemerkung: Die vorliegenden Ergebnisse entsprechen der Analyse der ersten genommenen Probe nach Einstellung der HgCl_2 -Zugabe in das Aquarium IV-A

5.3 Halbwertszeit-Experiment

Zum Zwecke einer experimentellen Abschätzung der biologischen Halbwertszeit (HWZ) von MeHg im Fischmuskel wurden zwei voneinander unabhängige Versuche durchgeführt:

1. Für diesen Versuch wurden sechs Karpflinge und 10 Rote Albinos aus dem Aquarium II.1 entnommen, nachdem sie sich darin zwei Monate befunden hatten. Die Karpflinge hatten unterschiedliches Alter und wogen zwischen 1.6 und 3.6 g. Die roten Albinos hingegen hatten alle das gleiche Alter von sechs Monaten und praktisch auch das gleiche Gewicht, d.h. zwischen 1.3 und 1.7 g. Vier dieser Fische wurden sofort nach der Wägung getötet und analysiert. Die übrigen Fische wurden in ein absolut sauberes Aquarium eines anderen Laboratoriums ohne Kontaminationsgefahr eingesetzt (Aquarium III-1). Die Fäkalien dieser Fische wurden in regelmäßigen Zeitabständen für die Untersuchung von Methylquecksilber verwendet (Tab. 5.12). Später wurde ein Aquarium mit analogen Voraussetzungen neben dem oben erwähnten aufgestellt. Die Abweichung bezieht sich hierbei lediglich auf den unterschiedlichen Quecksilbergehalt der Fische (sie stammen aus den Aquarien, die sowohl der Kontrolle als auch der Fortpflanzung dienten). Der Vergleich der Ergebnisse über die Fäkalienanalysen beider Aquarien wird in Tab. 5.12 gezeigt. Der Wasserinhalt der beiden Aquarien war wöchentlich gewechselt worden.
- Parallel zum oben beschriebenen wurde ein anderes ähnliches Experiment durchgeführt. Diesmal wurden 27 Karpflinge nach Anreicherung mit MeHg während eines Zeitraums von dreieinhalb Monaten in ein Aquarium mit einem Volumen von 200 Litern, Aquarium III-2, umgesetzt. Diese Fische, denen Methylquecksilber zugeführt wurde, bekamen Junge, in denen auch ein relativ hoher Methylquecksilbergehalt nachgewiesen werden konnte (Tab. 5.3).

Tab. 5.12 Hg-Gehalt in Fischfäkalien aus Aquarium III. 1. Vergleich mit dem Hg-Gehalt von Fäkalien der Fische aus dem Kontrollaquarium

Tage	belastete Fische		unbelastete Fische	
	Me (ng/g)	An (ng/g)	Me (ng/g)	An (ng/g)
2	73 $\pm$ 2			
5	29 $\pm$ 2			
8	39 $\pm$ 6			
11	34 $\pm$ 4			
15	31 $\pm$ 1			
19	25 $\pm$ 0			
23	22 $\pm$ 1			
35	27 $\pm$ 1		4.9 $\pm$ 0.5	
44	36 $\pm$ 1	180 $\pm$ 4	2.5 $\pm$ 0.3	33 $\pm$ 1
97	12	38	5.0	34
167	8.5 $\pm$ 0.5		3.7 $\pm$ 0.2	

5.3.1 Aufnahme und Ausscheidung von MeHg bei Fischen

Aus den Tabellen 5.2 und 5.3 ist ersichtlich, daß Fische, die zwei Monate in einem Aquarium mit MeHgCl (Tab. 5.2) verblieben, praktisch die gleiche Konzentration aufwiesen wie Fische, die 3.5 Monate (Tab. 5.3) gleichen Bedingungen ausgesetzt waren.

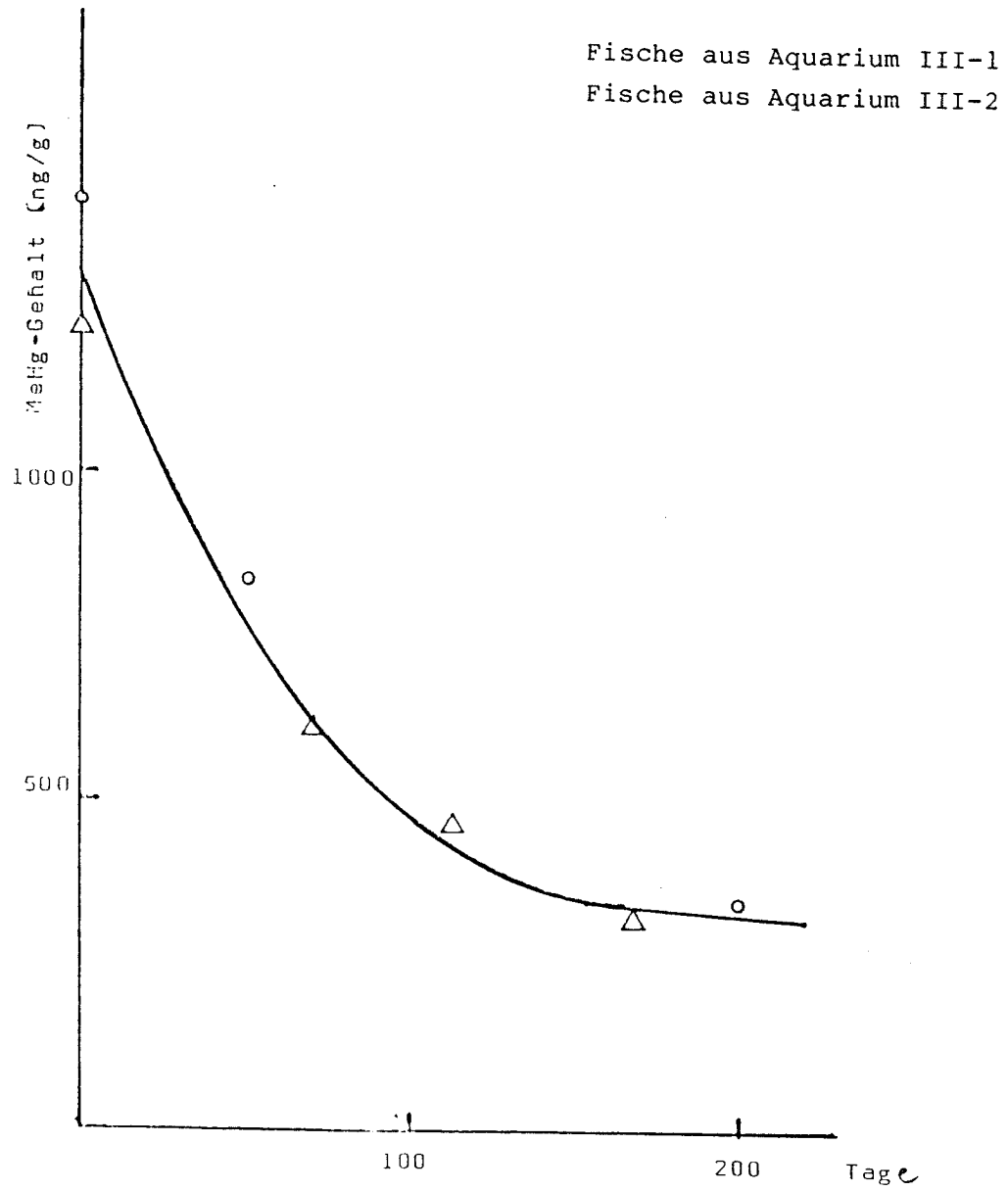
Abb. 5.3 zeigt die Abnahme der Konzentration von MeHg in Abhängigkeit von der Zeit. Nach einer anfänglich raschen Abnahme im Muskelfleisch der Fische sinkt die Konzentration nur noch langsam.

Figur und Tabelle zeigen, daß die Aufnahme ebenso wie die Abnahme von MeHg von der Differenz der Konzentration zwischen Wasser und Fisch abhängt und daß das Me-Hg im Fisch nach einer gewissen Zeit eine Gleichgewichtskonzentration erreicht.

Aus Tabelle 5.13 kann man erkennen, daß das Verhältnis von MeHg in Fleisch und Kopf (F/Ko) und Fleisch und inneren Organen (F/In) bei Fischen aus Aquarium II-1 konstant war ($F/Ko = 1.6 \pm 0.2$ und $F/In = 1.4 \pm 0.2$). Die Werte sind deutlich von denen des Kontrollaquariums verschieden, Tab. 5.14, ($F/Ko = 2.7 \pm 0.4$ und $F/In = 3.6 \pm 0.6$). Dies zeigt, daß die Aufnahme von MeHg nicht durch die Haut erfolgt. Da Fleisch und Haut zusammen analysiert wurden, müßte bei einer Aufnahme durch die Haut die Relation F/Ko in Aquarium II größer sein als im Kontrollaquarium und nicht kleiner wie im Versuch beobachtet.

In den Aquarien I (bei denen keine Zugabe von MeHg erfolgte und auch keine Methylierung stattfand) entsprachen die erwähnten Parameter ($F/Ko = 2.9 \pm 0.2$ und $F/In = 3.6 \pm 0.8$) denen im Kontrollaquarium und bestätigten die Hypothese, daß im Fisch in vivo keine Methylierung von Hg^{2+} stattfindet. In Tabelle 5.14 und Fig. 5.1 beobachtet man die Änderung von F/Ko und F/In im Aquarium IV-A (in dem eine Methylierung von Hg^{2+} stattfand) mit der Zeit. Schon 60 Tage nach der letzten Zugabe von $HgCl_2$ wurde ein F/Ko-Wert gefunden der dem des Kontrollaquariums entsprach (3.0 ± 0.4 und 2.7 ± 0.4 bzw.), während bei Ko/In eine beachtliche Differenz besteht (2.9 ± 0.3 und 3.6 ± 0.6 bzw.). Die Tatsache, daß sich F/Ko rascher als F/In dem Wert des Kontrollaquariums nähert legt nahe, daß MeHg

Abb. 5.3 Methylquecksilberverlust der Fische



Tab. 5.13 Methylquecksilbergehalt (ng/g)* in verschiedenen Fischorganen aus Aquarien, zu denen MeHgCl zugegeben wurde

Fischart	Kopf	Kieme	Organe	Eier- stock	Fleisch***	F/Ko	F/Ki	F/In
VERSUCH - 1 (unter 3.3)								
Fahnenkarpfiling**	494		619		829+23	1.7		1.3
Fahnenkarpfiling	515	477	583		941+ 32	1.8	2	1.6
Fahnenkarpfiling	700	684	830		1250+ 40	1.8	1.8	1.5
Rot.Alb.(Männlich)	938	843	1259		1541+ 46	1.6	1.8	1.2
Rot.Alb.(Weiblich)	824	814	725		1122+ 17	1.4	1.4	1.5
Durchschnitt	744+157	707+144	849+252		1213+219	1.6+0.2	1.7+0.2	1.4+0.2
VERSUCH - 2 (unter 3.3)								
Fahnenkarpfiling	732+ 13		141+ 44		1311+105	1.8		1.8

Bemerkung:

*Sämtliche Analysen wurden mit der GC-Methode, wie unter 3.1 beschrieben durchgeführt

**14 Tage vor Umsetzung der Fische des Aquariums II-I in das Aquarium III-I wurde dieser Fisch des Aquariums II-I analysiert

***Diese Angaben sind das Resultat der Analyse von jeweils vier Aliquots jedes Fisches

Tab. 5.14 Verhältnis zwischen dem MeHg-Gehalt in Muskelfleisch,
Kopf und inneren Organen der Roten Albinos und der Fahnen-
karpfinge aller Versuchsaquarien

Aquarium	Tag	F/Ko	F/Ki	F/In
IV-B und IV-C (Kontrollaquarium)		2.7 ± 0.4		3.6 ± 0.6
I (HgCl ₂ -Zugabe)		2.9 ± 0.2		3.6 ± 0.8
II (MeHgCl-Zugabe)		1.6 ± 0.2	1.7 ± 0.2	1.4 ± 0.2
IV-A	50	2.3 ± 0.3		1.8 ± 0.2
(HgCl ₂ -Zugabe)	90	2.4 ± 0.3		2.1 ± 0.3
	120	3.0 ± 0.4		2.9 ± 0.3

vorwiegend über den Kopf entnommen und durch die inneren Organe ausgeschieden wird.

Aus Tabelle 5.4 und Fig. 5.2 ist zu sehen, Aquarium I der MeHg-Anteil am Gesamtquecksilber Muskelfleisch signifikant vom Kontrollaquarium verschieden war. Bei den inneren Organen war kein Unterschied feststellbar. Bei den ersten Fischen aus Aquarium IV-A entsprach der prozentuale Anteil des MeHg demjenigen im Kontrollaquarium ($V\%Me = 1$) und nahm später Werte an, die sich denen von Aquarium II (Tab. 5.4 und 5.10 und Fig. 5.2) annäherten.

Aus den oben beschriebenen Verhältnissen der Analyse der Fäkalien der Fische aus Aquarium III (in das kein Hg zugesetzt wurde, aus denen aber Fische mit hohem MeHg-Gehalt kamen) Tab. 3.12, und der Tatsache, daß Fische, die in diesem Behälter geboren wurden, einen MeHg-Gehalt aufwiesen, der doppelt so groß wie derjenige im Kontrollaquarium war, kann man schließen, daß MeHg zumindest teilweise ohne chemische Veränderung durch Fische ausgeschieden wird.

5.4 Diskussion

Es gibt keinen Zweifel hinsichtlich der Methylierungsfähigkeit "in vitro" der inneren Organe von Fischen (siehe 4.1.1; Rudd et al., 1980), was nicht bedeutet, daß Organe von lebendigem Fisch dazu fähig sind. Die Ergebnisse unter 5.1 und 5.4 sind mit jenen von Pennacchioni et al. (1976) vereinbar. Er hat die Unfähigkeit der Fische festgestellt, Quecksilberchlorid in vivo zu methylieren.

Eine Untersuchung der Einflüsse von Temperatur, Strömung und Sauerstoffgehalt auf das Akkumulationsverhalten von Quecksilber in Karpfen (*Cyprinus carpio* L) wurde von Hoffmann (1987) durchgeführt. Er stellte fest, daß diese Parameter den Akkumulationsprozeß erheblich beeinflussen; es fällt besonders auf, daß die Hg-Anreicherung in Leber und Niere bei wärmerem Wasser und/oder

Sauerstoffmangel stimuliert wird, außerdem schließt der Autor aus seinen Ergebnissen, daß Quecksilber in den "Entgiftungsorganen" (Leber, Niere) und den Kiemen des Fisches stark angereichert wird. In dem für Nahrungszwecke relevanten Fischfleisch akkumuliert anorganisches Quecksilber vergleichsweise nur geringfügig.

Die letzte Schlußfolgerung ist nicht mit den Ergebnissen dieser Arbeit vereinbar. Die Gründe für eine solche Divergenz sind jedoch leicht zu finden: In Hoffmanns Experiment erfolgte die Hg-Chlorid-Zugabe in der Weise, daß der Quecksilbergehalt im Wasser immer etwa 0.5 ± 0.8 ng/ml betrug. Die Dauer dieser Versuche wurde auf 34 Tage limitiert. Der Autor sagt: "Eigene Untersuchungen haben gezeigt, daß in diesen Zeitraum die Hg-Anreicherung noch nicht das Stättigungsplateau erreicht hat". In Hoffmanns Arbeit finden sich nur analytische Ergebnisse des Gesamtquecksilbers, es werden keine Angaben zum Methylquecksilber gemacht.

Nach den Resultaten unter 5.1 und 5.4 wird das Quecksilber in Fischgewebe akkumuliert, besonders wenn die Methylquecksilber-Verbindung in Wasser oder im Futter zur Absorption zur Verfügung steht. Die Ergebnisse Hoffmanns entsprechen mindestens größenordnungsmäßig dem Gehalt des Fisches an anorganischem Quecksilber (siehe Tab. 5.4).

Auch die Analyse der Fische aus Aquarium IV-A, dem Quecksilberchlorid zugegeben wurde (vgl. 4.2-IV) ergab anfänglich einen höheren Gehalt an anorganischem Quecksilber in inneren Organen und im Kopf, der höher war als der Gehalt im Fischmuskel (Tab. 5.4). Nach Einstellung der Zugabe von Quecksilberchlorid nimmt der Gehalt an anorganischem Quecksilber in inneren Organen und Kopf relativ schnell ab (Tab. 5.10, Tab. 5.14, Fig. 5.1 und Fig. 5.2). Ebenso nimmt MeHg in diesen Geweben ab und auch der Gehalt an anorganischem Quecksilber im Muskelfleisch. Der MeHg-Gehalt des Fischmuskelfleisch bleibt dagegen praktisch zwischen dem 50. und 120. Versuchstag unverändert (Fig. 5.1, Tab. 5.4).

Es gibt auch Unterschiede zwischen den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit und einigen Schlußfolgerungen von Weis et al. (1986).

Diese Forscher haben die Einflüsse verschiedener Umgebungsfaktoren auf die Quecksilberfreisetzung aus Sediment aus Berrys Creek (New Jersey) und die Absorption durch killifish (*Fundulus heteroclitus*) beobachtet. Die Fische dieses Fließchens zeigten keine alarmierend hohen Hg-Gehalte (up to 2.5 µg/g (Ellis et al., 1980) und up to 0.9 µg/g (Sabounjian und Galuzzi, 1980) obwohl Harkov (1981) über einen Quecksilbergehalt in Sediment dieses Flusses von 8.900 µg/g und in Wasser von 10 µg/l berichtet hatte.

In Weis' Experiment waren die in dieser Bucht gefangenen Fische in Aquarien mit Sediment derselben Bucht eingesetzt worden. Der Versuch dauerte wegen der großen Mortalität der Fische nur zwei Wochen. Die Quecksilbergehalte des Sediments dieses Aquariums lagen zwischen 17.2 und 383.3 µg/g (Trockengewicht). Dies war der Hg-Gehalt in den Sedimenten der Bucht. Quecksilber wurde nicht zusätzlich zugegeben.

Nach den Angaben des Autors gab es im Labor keine Methylierung im Sediment. Er machte auch keine Angaben zum MeHg-Gehalt vor dem Versuchsbeginn. Dennoch hat er eine Erhöhung des Quecksilberanteils in Fischen im Aquarium beobachtet im Vergleich zu Fischen aus dem Berry Creek. Die letzten enthielten < 20 ng/g, der Nachweisgrenze der benutzten Methode. Die Autoren nehmen an, daß entweder im Intestinum der Fische oder im Wasser des Aquariums eine Methylierung erfolgte. Nach den Ergebnissen von Weis et al. (1986) ist eine andere Interpretation möglich: Nach diesen Autoren wurden die Fische zweimal pro Woche mit Tetramin gefüttert. In der vorliegenden Arbeit wurde dieses Fischfutter ebenfalls benutzt. Die Bestimmung des Quecksilbergehaltes in zwei verschiedenen Packungen dieses Futters ergab (siehe auch 4.2.5)

30 ± 1 ng/g Hg als MeHg

51 ± 1 ng/g Hg als Totalquecksilber

Die Fische aus dem Kontrollaquarium (ohne absichtliche Quecksilberzugabe) enthielten 52 ± 3 ng/g Hg als MeHg und 4 ± 3 ng/g Hg als anorganisches Quecksilber (Tab. 5.4).

Im Experiment von Weis et al. (1986), wurde also mit großer Wahrscheinlichkeit das MeHg zusammen mit dem Fischfutter (Tetramin) in das Aquarium gegeben.

Die oben genannten Autoren fanden keinen Zusammenhang zwischen dem Hg-Gehalt im Sediment und der Quecksilberaufnahme durch Fische. Sie berichten über ein Verhältnis zwischen Hg-Total-Gehalten aber nicht über den MeHg-Gehalt. Diese Ergebnisse sind also lediglich mit unseren zum anorganischen Quecksilber vergleichbar.

Weis et al. (1986) haben Quecksilberanalysen von Fischen durchgeführt, die im Berry's Creek während eines Zeitraums von 10 Monaten gefangen wurden. Es wurden deutlich höhere Quecksilbergehalte in Fischen gefunden, die im Frühling und Sommer gefangen wurden.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Methylierung im Rur-Sediment beobachtet, wenn das anorganische Quecksilber kurz nach der Entnahme aus der Rur zugegeben wurde (vgl. 4.1.2). Das könnte also, wie in der Arbeit von Weis et al., darauf hindeuten, daß die Methylierung mit einer Veränderung der äußeren Bedingungen (z.B. Temperatur, Sauerstoff- und Sulfatgehalt verknüpft ist. Auch Oehmichen (1984) berichtet über jahreszeitliche Schwankungen der Methylierungsrate in Wasser der Blies und des Ginsheimer Altrheins.

5.5 Schlußfolgerungen

In Tabelle 5.15 ist der Gehalt an MeHg und an ionischem Quecksilber für die verschiedenen Komponenten der aquatischen Systeme vergleichend wiedergegeben. Man sieht, daß in Aquarium IV-A das ein natürliches Ökosystem simulierte, eine Umwandlung von Hg^{2+} in Methylquecksilber stattfand. Hier wurde ein starker Anstieg des Gehaltes an MeHg in Sediment, Pflanzen, Schnecken und vor allem in Fischen beobachtet.

Aus der gleichen Tabelle sieht man, daß keine Methylierung durch Fische und Schnecken erfolgt, denn in Aquarien, in denen diese Tiere isoliert (ohne Pflanzen und Sedimente) gehalten wurden (Aquarium II) blieb trotz eines starken Anstiegs an ionischem Quecksilber, der Methylquecksilbergehalt vergleichbar mit dem dieser Organismen in den Kontrollaquarien (Aquarium IV-B und IV-C).

Auch Fig. 5.4 zeigt, daß die direkte Zugabe von MeHg ins Wasser nicht die einzige Ursache für die Anreicherung dieser Verbindung in Fischen ist. Ebenso wird klar, daß Fische selbst kein MeHg synthetisieren können. Aus den dargestellten Sachverhalten kann man schließen, daß:

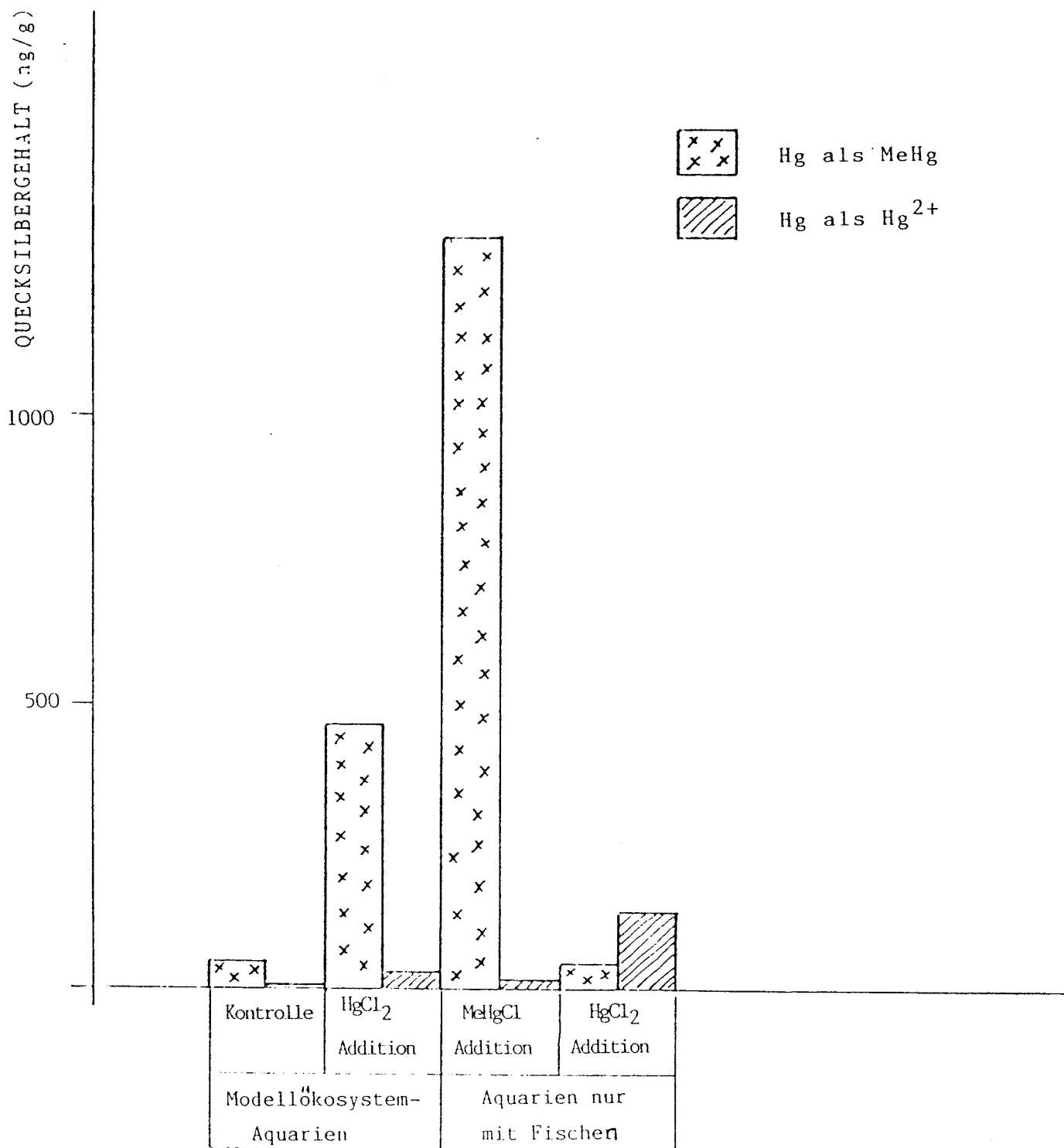
- Methylquecksilber durch Fische sowohl über die Nahrungskette als auch direkt aus dem Wasser aufgenommen wird
- Methylquecksilber in vivo nicht im Körper von Fischen synthetisiert wird und zum großen Teil ohne Umwandlung ausgeschieden wird
- Zufuhr von zusätzlichem anorganischem Quecksilber in ein aquatisches Ökosystem unter bestimmten Bedingungen zu einem erhöhten Gehalt an Methylquecksilber in allen Gliedern der Nahrungskette dieses Systems führen kann.

Tab. 5.15 Vergleich von belasteten mit Kontrollsystemen

Aquatisches Modell-Ökoko-system (Aquarien mit Sediment, Pflanzen usw.)				Aquarien nur mit Fischen und Schnecken				
Species	Kontrollen	Addition von HgCl ₂		Addition von MeHgCl		Addition von HgCl ₂		
	Me (ng/g)	An (ng/g)	Me (ng/g)	An (ng/g)	Me (ng/g)	An (ng/g)		
Fischmuskel- fleisch	52 + 3	4 + 3	464 + 59	35 + 9	1311+105	20 + 1	54 + 3	97 + 64
Schnecken	11 + 3	18 + 5	87 + 5	102 +11	325+ 9	58 + 1	10 + 1	149 + 9
Pflanzen	1.0+ 0.1	3.5+ 0.2	24 + 2	22 + 1				
Sediment	2.4+ 0.6	224 +30	37 + 1	1171 +39				

Bemerkungen: Me - Quecksilber als Methylquecksilber
An - Quecksilber als Anorganisches Quecksilber

Fig. 5.4 Gehalt an anorganischem Quecksilber in Fischmuskelfleisch



6. Literaturverzeichnis

Aaronson, T., 1971

Environment 13 (4), 16-23

Akagi, H., Miller, D.R. und Kudo, A., 1977

In: Distribution and Transport of Pollutants in Flowing
Water Ecosystems. Final Report, Ottawa River Project, Univ. -
Ottawa National Research Council of Canada

Barber, R.T., Vijayakumar, A. und Cross, F.A., 1972

Science 178, 636

Bertilsson, L. und Neujahr, H.Y., 1971

Biochemistry 10, 2805-2808

Billen, G., Joiris, C. und Wollast, R., 1974

Water Res. 8, 219-225

Bishop, P.L. und Kirsch, E.J., 1977

Eng. Bull. Purdue Univ. Ser. 1, 14-1, pt 2, pp. 628-638

Bisogni, J.J. und Lawrence A.W., 1973

Tech. Rep. No. 63, Cornell Univ. Water Resources and Mar. Sci.
Cent. Ithaca, N.Y.

Bisogni, J.J. und Lawrence, A.W., 1974

Env. Sci. Tech. 8, 850

Bothner, M., Jahnke, R.A., Peterson, M. und Carpenter, R., 1980

Geochim. Cosmochim. Acta. 44, 273-285

Brunker, R.L. und Bott, T.L., 1974

Appl. Micro 27, 870

Brünner, G. und Beck, P. 1980

Neue Wasserpflanzen-Praxis

Copyright: Tetra Werke Dr. rer. nat. Ulrich Baensch, Melle

- Bye, R. und Paus, P.E., 1979
Anal. Chim. Acta 107, 169-175
- Colwel, R.R. und Nelson, J.D., 1974
in Proc. International Conf. on Transport of Persistent
Chemicals in Aquatic Ecosystems (Q.N. La Ham, Ed), III,
1-10, Ottawa, Canada, May 1-3
- Donike, M., 1973
Chromatographia, Vol. 6, No. 4
- DeSimone, R.E., 1972
Chem. Commun. 13, 780
- DeSimone, R.E., Penley, M.W., Charbonneau, L., Smith, S.G.,
Wood, J.M., Hill, H.A.O., Pratt, J.M., Ridsdale, S. und
Williams, R.J.P., 1973
Biochim. Biophys. Acta 304, 851-863
- Ellis, R.H., Koepp, S.J., Weiss, J.S., Santoro, E.D. und
Cheng, S.L., 1980
Report to Office of Cancer and Toxic Substances, New Jersey
Department of Environmental Protection, Trenton, New
Jersey
- Fagerstrom, T. und Jernelöv, A., 1971
Water Res. 5, 121-122
- Freitas, A.S.W., Quadri, S.U. und Case, B.E., 1974
in: Proceedings of the International Conference on Trans-
port of Persistent Chemicals in Aquatic Ecosystems (A.S.W.
de Freitas, D.J. Kushner und S.U. Quadri, Eds) Nat. Res.
Council Canada, Ottawa, p. III-31
- Fujiki, M., 1963
J. Kumamoto Med. Soc. 39, 494
- Furukawa, K., Suzuki, T. und Tonomura, K., 1969
Agr. Biol. Chem. 33(1), 128-130

Gage, J.C., 1961

Analyst 86, 457-465

Goldwater, L.J., 1971

Scientific American 224(5), 15-21

Grant, N., 1971

Environment 13(4), 3-15

Grant, N., 1969

Environment 11(4), 18-23, 43-44

Hammond, A.L., 1971

Science 171, 788-789

Harkov, R., 1981

Berry's Creek-mercury contamination. Presented at a symposium on "Water and Biota Research Profiles". Office of Cancer and Toxic Substances, New Jersey Department of Environmental Protection, Trenton, New Jersey

Hayashi, K., Kawai, S., Ohno, T. und Maki, Y., 1979

Yakugaku Zasshi, 99, 1250-1253

Hoffmann, H.J., 1987

in Bioakkumulation in Nahrungsketten, 211-218, ed. K. Lillielund, U. de Haar, H.-J. Elster, L. Karbe, I. Schwoerbel und W. Simonis, DFG-VCH-Weinheim

Huey, C., Brinckmann, F.G., Grim, S. und Iverson, W.P., 1974

in Proceedings of the International Conference on Transport of Persistent Chemicals in Aquatic Ecosystems, Section II-73, Ottawa

Hunter, D., Bomford, R.R. und Russel, D.S., 1940

Quart. J. Med. 9, 1913-213

Imura, N., Sukegawa, E., Pan, S.-K., Nagao, K., Kim, J.-Y.,

Kwan, R. und Ukita, T., 1971

Science 172, 1248-1249

Jahn, J., 1982

Aquarienpflanzen

Albrecht Philler Verlag, Minden

Jensen, S. und Jernelöv, A., 1967

Nordforsk Biocidinformation 10, 4-5

Jensen, S. und Jernelöv, A., 1968

Nordforsk Biocidinformation 14, 3-5

Jensen, S. und Jernelöv, A., 1969

Nature (London) 223, 753-754

Jernelöv, A., 1969

in Chemical Fallout, p. 68-74

Ed. Miller, M.W. und Thomas, C.C., Springfield

Jernelöv, A., 1972

in: Environmental Mercury Contamination, Eds. R. Hartung and
B.D. Dinman, p. 167 (a) und p. 174 (b). Ann. Arbor. Sci.
Publ., Ann Arbor, Mich.

Jernelöv, A., Landner, L. und Larsson, T., 1975

J. Water Pollut. Control Fed. 47, 810-822

Jernelöv, A., Hansson, C. und Linse, L., 1976

Swed. Water Air Pollut. Res. Inst. B 282

Jewett, K.L. und Brinkman, F.E., 1974

Preprints of Papers, Div. Environ. Chem. Am. Chem. Soc.
14, 218-225

Johnels, A. und Westermarck, T., 1965

Koicksilverfrågen i Sverige (Stockholm) 25 (1964 års
naturresursutredning, Jordbruksdepartementet, Kvicksilver-
konferensen 1965)

- Jonasson, I.R. und Boyle, R.W., 1971
In: Symposium on Mercury in Man's Environment, Royal Soc.
of Canada, p. 5-21
- Kitamura, S., Tsukamoto, T., Hayakawa, K., Sumino, K. und
Shibata, T., 1966
Med. Biol. 72 (5), 274-281
- Kitamura, S., 1968
Minamata Disease, p. 257-266, Kumamoto Japan: Study Group
of Minamata Disease, Kumamoto University
- Kitamura, S., 1969
Jpn J. Hyg. 24, 132
- Kudo, A. und Hart, J.S., 1974
Journal of Environmental Quality 3, 273-278
- Kudo, A., Mortimer, D.C. und Hart, J.S., 1975
Can. J. Earth Sci. 12, 1036-1040
- Landner, L., 1971
Nature 230, 452-453
- Landner, L. und Larsson, P.O., 1972
Swed. Water Air Pollut. Res. Inst. B 115
- Langley, D.G., 1973
J. Water Pollut. Control Fed. 45, 44-51
- Lindberg, S.E. und Harriss, R.C., 1977
J. Water Pollut. Control Fed. 49, 2479-2487
- Lockwood, R.A. und Chen, K.Y., 1973
Environmental Science and Technology 7, 1028-1034

- May, K. und Stoeppler, M., 1978
Fresenius Z. Anal. Chem. 293, 127-130
- May, K. und Stoeppler, M., 1984
Fresenius Z. Anal. Chem. 317, 248-251
- May, K., Stoeppler, M. und Reisinger, K., 1987
Toxicological and Environmental Chemistry 13, 153-159
- Mayland, H.J., 1983a
Warmwasser-Fische
Albrecht Philler Verlag, Minden
- Mayland, H.J., 1983b
Kaltwasser-Fische
Albrecht Philler Verlag, Minden
- Mayland, H.J., 1983c
Das Aquarium
Albrecht Philler Verlag, Minden
- McAlpine, D. und Araki, S., 1958
Lancet 11, 629-631
- McAlpine, D. und Araki, S., 1959
AMA Arch Neurol 1, 522-530
- McBride, B.C. und Wolfe, R.S., 1971
in: Anaerobical Treatment Processes. Adv. Chem. Ser. 105,
ACS, Washington, D.C. p. 11-22, Ed. F.G. Pohland
- Montague, K. und Montague, P., 1971
Mercury, Sierra Club, San Francisco
- Moore, J.W. und Ramamoorthy, S., 1984
in: Heavy Metals in Natural Waters
Springer-Verlag

Oehmichen, U., Stober, M., Schweisfurth, R. und Tobschall,
H.J., 1984

Proc. Int. Symp. on Recent Investigations in the Zone of
Aeration, München, Vol. 2, 467-476

Olson, B.H. und Cooper, R.C., 1976

Water Res. 10, 113-116

Overath, H., 1983

Aquariientechnik

Albert Philler Verlag, Minden

Pan, S.K., Imura, N. und Ukita, T., 1973

Chemosphere 2 (6), 247-252

Parks, G.A., Dickson, F.W., Leckie, J.O., McCartry, P.I.,

Berendson, P. und Pering, K.L., 1973

Progr. Rep. Stanford University, Stanford, Calif., March
1972 to Februar 1973, p. 247

Pennacchioni, A., Marchetti, R. und Gaggino, G.F., 1976

J. Environ. Qual. 5, 451-454

Ramamoorthy, S. und Kushner, D.J., 1975

Nature 256, 399-401

Ramamoorthy, S. und Rust, B.R., 1978

Environmental Geology 2, 165-172

Rudd, J.W., Furutani, A. und Turner, M., 1980

Appl. Environ. Microbiol., 40, 777-782

- Sabounjian, E.E. und Galuzzi, P.E., 1980
Mercury concentrations in fish and aquatic invertebrates
from the Hackensack Meadowlands, New Jersey, Presented at
the N.J. Acad. Sci., 29 March
- Saylor, G.S., Nelson, Jr., J.D. und Colwell, R.R., 1975
Appl. Microbiol. 30 (1), 91-96
- Schmidt, G., 1982
Das richtige Aquarienwasser
Albrecht Philler Verlag, Minden
- Schmidt, G., 1983
Der kranke Fisch
Albrecht Philler Verlag, Minden
- Schottel, J., Mandal, A., Clark, D. und Silver, S., 1974
Nature (London) 251, 335-337
- Schwarzenbach, G. und Schellenberg, M., 1965
Helv. Chim. Acta 48, 28
- Smith, W.E. und Smith, A.M., 1975
Minamata
Ed. Holt, Rinehart und Winston, New York
- Spangler, W.J., Spigarelli, J.L., Rose, J.M. und Miller, H.M.,
1973
Science 180, 192-193
- Stoeppler, M., 1983
Spectrochim. Acta 38 B, 1559-1568
- Tanaka, K., Fukaya, K., Wada, Y., Fukui, S. und Kanno, Y.,
1978
Eiseikagaku, 22, 194-195

- Tonomura, K., Nakagami, T., Futai, F., Maeda, K. und Yamada, M., 1968
J. Ferment. Technol. Osaka, 46, 506-512
- Tonomura, K. und Kanzaki, F., 1969
Biochim. Biophys. Acta 184, 227-229
- Tonomura, K., Furukawa, K. und Yamada, M., 1972
in: Environmental Toxicology of Pesticides, (Eds. F. Matsumura, G.B. Boush and T. Masato Academic Press, Inc., New York, N.Y. p. 115-133
- Uchida, M., Hirakawa, K. und Inove, T., 1961
Kumamoto Med. J. 14, 181-187
- Vallee, B.L. und Ulmer, D.D.
in: Annual Reviews of Biochemistry, Vol. 41, p. 91
Annual Reviews, Palo Alto, Ed. E.E. Snell
- Veen, in't Jo, 1981
Guppys, Platys, Helleris
Albrecht Philler Verlag, Minden
- Vonk, J.W. und Sijpesteijn, A.K., 1973
Antonie van Leeuwenhoek 39, 505-513
- Vostal, J., 1972
in: Mercury in the Environment. Chem. Rubber Co., Cleveland, p. 15
Ed. L. Friberg and J. Vostal
- Weis, P., Weis, J.G. und Bogden, J., 1986
Environmental Pollution A40, 303-315
- Wershaw, R.L., 1970
in: Mercury in the Environment, U.S. Geological Survey Professional Paper 713, 129-131, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.

Westöö, G., 1966

Acta Chem. Scand. 20, 2131-2137

Westöö, G., 1967a

Var Föda 19 (1), 1-7

Westöö, G., 1967b

Acta Chem. Scand. 21, 1790-1800

Westöö, G., 1968

Acta Chem. Scand. 22, 2277-2280

Windon, H., Stickney, R., Smith, R., White, D. und Taylor,
F., 1973

J. Fish. Res. Board Canad. 30, 275

Wood, J.M., Kennedy, S. und Rosen, G.G., 1968

Nature (London) 220, 173-174

Wood, J.M., Penley, M.W. und DeSimone R.E., 1972

in: Mercury Contamination in Man and His Environment.

Tech. Rep. No. 137, p. 49-65, International Atomic Energy
Agency, Vienna

Wood, J.M., 1975

in: Heavy Metals in the Aquatic Environment. Ed. P.A.

Krenkel, Pergamon Press Oxford, p. 105-112

Yamada, M. und Tonomura, K., 1972

J. Ferment. Technol. Osaka, 50, 159-166

ZUSAMMENFASSUNG

Dissertationsarbeit Benedita P. Torres

Zur Untersuchung der Methylierung, sowie der Aufnahme und Ausscheidung von Methyl- und ionischem Quecksilber wurde sowohl Methyl- als auch Anorganisches Quecksilber in Aquarien (Aquatische Modellökosysteme) gegeben und der Anstieg des Methyl- und des ionischen Quecksilbergehaltes sowie des aus anorganischem Quecksilber gebildeten Methylquecksilbers im Vergleich zu unbelasteten Systemen verfolgt.

Zur Sicherung der Analysenergebnisse erfolgte die Analyse des Methylquecksilbers mit zwei unabhängigen Methoden: Gas-chromatographische Bestimmung von Methylquecksilber nach extraktiver Abtrennung der MeHg-Verbindungen (3.1) und Ionenaustausch-Kaltdampf-AAS (3.2) wobei gute Übereinstimmung erzielt werden konnte.

Diese Ergebnisse ermöglichten einen Vergleich zwischen dem Gehalt von Methyl- und ionischem Quecksilber, in verschiedenen Komponenten der untersuchten Modellökosysteme.

Es wurde sowohl die Methylierungsgeschwindigkeit wie die Geschwindigkeit der Aufnahme und Ausscheidung von Methyl- und ionischem Quecksilber in verschiedenen Komponenten der aquatischen Systeme und auch in einigen Fischorganen untersucht.

Die Analysenergebnisse erlauben folgende Schlußfolgerungen:

- Methylquecksilber wird in vivo nicht im Körper von Fischen synthetisiert, es wird zum großen Teil ohne Umwandlung wieder ausgeschieden.
- Zufuhr von zusätzlichem anorganischem Quecksilber in ein aquatisches Ökosystem kann unter bestimmten Bedingungen zu einem erhöhten Gehalt an Methylquecksilber in allen Gliedern der Nahrungskette dieses Systems führen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Angewandte Physikalische Chemie (ICH-4) der Kernforschungsanlage in Jülich (Direktor: Prof. Dr. H.W. Nürnberg) in der Abteilung "Chemie der Spurenelemente", Leiter: Dr. M. Stoeppler, angefertigt.

Den Institutionen UFCE (Universidade Federal do Ceará), CNEN (Commission Nacional de Energia Nuclear, CAPES (Comissar de Aperfeicoamento de Pessoal do Ensino Superior) und dem Internationalen Büro der Kernforschungsanlage Jülich danke ich für die Finanzierung meiner Reise und meines Aufenthalts in Deutschland.

Herrn Prof. Dr. H.W. Nürnberg danke ich, daß er es mir ermöglichte diese Arbeit in seinem Institut durchzuführen, sowie für sein stetes Interesse an dieser Arbeit.

Den Herren Prof. Dr. H. Puff und Prof. Dr. W. Baumann danke ich für die Übernahme des Referats bzw. Koreferats nach dem Ableben von Professor Nürnberg.

Insbesondere danke ich den Herren Dr. M. Stoeppler, Dr. K. Reisinger und D.I. K. May, die durch Diskussionsbereitschaft und praktische Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

