

UMWELTFORSCHUNGSPLAN
DES BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungskennzahl 705 61 416

Exposition mit Methylquecksilber durch Fischverzehr

und

Forschungskennzahl UM 07 61 641

**Etablierung analytischer Methoden zur Bestimmung von Methylquecksilber in
Fischereierzeugnissen**

Gemeinsamer Endbericht

von

Dr. Reinhard Kruse

und

Dr. Edda Bartelt

Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz
und Lebensmittelsicherheit (Laves)
Institut für Fische und Fischereierzeugnisse Cuxhaven

Im Auftrag des Bundesinstitutes für Risikobewertung (BfR)
Cuxhaven, Februar 2008

Die Forschungsvorhaben „Exposition mit Methylquecksilber durch Fischverzehr“ (Forschungskennzahl 705 61 416) mit einer Laufzeit vom 1.8.2005 bis 30.6.2007 und „Etablierung analytischer Methoden zur Bestimmung von Methylquecksilber in Fischereierzeugnissen“ (Forschungskennzahl UM 07 61 641) mit einer Laufzeit vom 1.7.2007 bis 31.12.2007 wurden aus dem Umweltforschungsplan des Bundesumweltministeriums (BMU) gefördert. Beide Vorhaben wurden vom Institut für Fischkunde in Cuxhaven des Niedersächsischen Landesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit durchgeführt und fachlich vom Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Berlin, betreut.

Inhaltsübersicht

Nr.	<u>Inhalt</u>	Seite
1	Einleitung	4
1.1	Das Problem „Fisch und Quecksilber“	4
1.2	Die Spurenanalyse von Quecksilber in Fischen	6
2	Hauptteil	7
2.1.1	Die Besonderheiten der Speziesanalytik	7
2.1.2	Die eigene Methode	7
2.1.3	Beleganalysen	13
2.1.4	Bewertung unserer Methode im Vergleich mit anderen Verfahren	14
2.2	Ergebnisse	16
2.2.1	Die Gehalte der Hg-Spezies in Abhängigkeit von makroskopischen Parametern	16
2.2.2	Die internen Speziesrelationen	19
2.3	Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse	23
2.3.1	Bewertung der Ergebnisse nach lebensmittelrechtliche Vorgaben	25
2.3.2	Bewertung der Ergebnisse nach toxikologischen Maßstäben	26
2.4	Fazit	27
3	Zusammenfassung und Ausblick	28
4	Danksagungen	30
5	Zitierte Literatur	31
6	Eigene Vorabveröffentlichungen	32
7	Kontakte / Korrespondenzanschrift	32

1. Einleitung

1.1 Das Problem „Fisch und Quecksilber“

Der Lebensraum der Fische ist das Wasser. Unter natürlichen (von menschlichem Handeln unbeeinflussten) Bedingungen handelt es sich bei Wasser um ein Milieu, in dem Stoffe, die der lebende Organismus benötigt, in z.T. extrem niedrigen Konzentrationen vorkommen. Im Laufe der Evolution hatten daher nur solche Bewohner der aquatischen Räume eine Chance zur Weiterentwicklung, die den Nachteil des Mangels an essentiellen Stoffen durch eine hochentwickelte Fähigkeit zu deren Anreicherung ausgleichen konnten. Dieses Akkumulationsvermögen bedingt aber nachteiligerweise auch die Mitaufnahme von Stoffen, die – zumindest ab einer bestimmten Konzentration – für den aufnehmenden Organismus toxikologisch problematisch werden. Somit konnten in der Evolution nur Arten bestehen, die neben der Fähigkeit zur Anreicherung notwendiger Stoffe auch gleichzeitig über Mechanismen zur Elimination oder Metabolisierung von schädlichen Begleitstoffen verfügten. Diese Problematik kommt in ganz ausgeprägter Weise beim Zusammenspiel von Quecksilber und Fisch zum Ausdruck.

Eine ausführliche Monografie über die Verbreitung von Quecksilber und seinen Verbindungen in der Umwelt findet sich bei KAISER und TÖLG [1].

Hiernach ist Quecksilber – auch ohne menschliches Zutun – in allen Bereichen der Biosphäre enthalten. Als natürliche Hintergrundkonzentration von Meerwasser werden Gehalte ab 0,0001 µg/Liter aufwärts angegeben. Hochgerechnet auf den Wasserkörper der Weltmeere von 1,35 Mrd. km³ ergibt sich daraus ein natürlicher Stock von mindestens 130 Mio. Tonnen. Der hinzukommende globale geogene Eintrag wird auf 100.000 Jahrestonnen geschätzt, der damit deutlich höher ausfällt, als der auf 20.000 – 40.000 Tonnen geschätzte anthropogene Anteil. Rein rechnerisch würde somit der Hg-Gehalt der Weltmeere jährlich um etwa 0,1 % ansteigen (den Anteil der natürlichen Deposition bzw. Elimination aus dem globalen Zyklus heraus nicht mit eingerechnet).

Diese wenigen Basiszahlen machen deutlich, dass das globale Quecksilbergeschehen (noch) von natürlichen Gegebenheiten dominiert wird.

Dasjenige Quecksilber, welches die in die aquatische Nahrungskette eingebundenen Organismen bei der Deckung ihres Bedarfes an essentiellen Spurenstoffen mit aufnehmen, wird bereits auf niedrigen trophischen Stufen durch Biomethylierung „entschärft“. Die so verminderte Toxizität verkehrt sich allerdings in den höheren trophischen Stufen in ihr Gegenteil. In den meisten Konsumenten von Fischen (der Mensch eingeschlossen) entwickelt methyliertes Quecksilber eine weitaus höhere Toxizität als das rein anorganische (zweiwertig ionogene).

Glücklicherweise sind aber diese (wohlgemerkt überwiegend natürlich zustande gekommenen) Gehalte in Fischen, die der menschlichen Ernährung dienen, von wenigen Ausnahmen abgesehen so niedrig, dass von ihnen kein Risiko ausgeht. Allerdings bleibt festzustellen, dass besonders exponierte (trophisch hochstehende, langsam abwachsende, ein hohes Lebensalter erreichende) Arten wie bestimmte Haie, Schwertfisch oder weißer Heilbutt auch bereits unter „natürlichen“ Bedingungen relativ hohe Hg-Gehalte anhäufen können.

Völlig andere und verschärfte Zusammenhänge werden bei Betrachtung eingegrenzter bzw. abgeschlossener Biotope sichtbar. Beim Eintrag von Hg-Verbindungen in Binnengewässer oder austauscharme Küstengewässer kann es zu verhängnisvollen Entwicklungen kommen. Die Minamata-Katastrophe ist wohl das herausragendste jener Ereignis, bei denen Mensch und Natur schwerste Schäden in Folge eines verantwortungslosen Umgangs mit Quecksilber zugefügt wurden. Eine ausführliche Abhandlung zu diesem komplexen Thema findet sich bei KUDO und TURNER [2]. Nach Erkennen der Zusammenhänge des Minamata-Syndroms sind in der Folge weltweit zahlreich – wenn auch weniger spektakuläre – Fälle aufgedeckt worden, bei denen Quecksilber oder seine Verbindungen eine unheilvolle Rolle gespielt haben.

1.2 Die Spurenanalyse von Quecksilber in Fischen

Die spezifischen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Quecksilbers haben frühzeitig zu Entwicklungsmöglichkeiten einer empfindlichen und zuverlässigen Analytik im untersten Spurenbereich beigetragen. Seine hohe Flüchtigkeit im elementaren Zustand, der atomare Zustand seines Dampfes bereits bei Raumtemperatur und dessen empfindliche Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung im UV-Bereich bieten zusammen gute Voraussetzungen zu seiner Bestimmung u.a. in aufgeschlossenen organischen Matrices. Bereits 1969 haben HATCH und OTT ihre auf Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrofotometrie beruhende klassische Methode entwickelt, die seitdem in zahllosen Modifikationen ihre Anwendung gefunden hat [3].

Mit vertieftem Einblick in die sehr unterschiedlichen Toxizitäten in Abhängigkeit von der Bindungsart des Quecksilbers wurde der Bedarf nach weiterer Verfeinerung der Analytik in Richtung seiner Spezierung erkennbar. Richtungsweisend waren hier die Arbeiten von WESTÖÖ [4, 5, 6].

Die Entwicklung der Speziesanalytik des Quecksilbers ist – wie generell auch bei organischen Verbindungen anderer Elemente – bis zum heutigen Tag mit Schwierigkeiten verbunden. Von den mannigfaltigen Gründen sind hier insbesondere die von der Probenmatrix ausgehenden Interferenzen sowie die Reaktivitäten der zu bestimmenden Elementspezies wie auch die der u.U. benötigten Derivate zu nennen. Nach wie vor wird in zahlreichen Arbeitsgruppen an der Entwicklung und Verbesserung von speziesanalytischen Methoden gearbeitet. Allein in Deutschland beschäftigt sich mindestens ein Dutzend von Arbeitsgruppen in spezialisierten Laboratorien von Universitäten, Forschungseinrichtungen, Behörden und Industrie mit diesem anspruchsvollen Zweig der chemischen Analytik.

Das IFF Cuxhaven (wie schon seine Vorläufer-Institutionen) hat sich frühzeitig sowohl mit der Analytik und Überwachung von Quecksilber in Fischen beschäftigt als auch an Entwicklungen von speziesanalytischen Methoden beteiligt. Dies war schon deswegen unvermeidlich, weil sich viele Probleme der chemischen Umwelt- und Gewässerbelastung in aquatischen Lebensmitteln intensiver auswirken als in denen aus anderen (terrestrischen) Bereichen. Die Verpflichtung des Cuxhavener Institutes zur umfassenden Überwachung des Lebensmittels „Fisch“ machte eine frühzeitige Beschäftigung insbesondere mit der Quecksilberproblematik unumgänglich [7, 8, 9]. Nachdem innerhalb dieses Themenkomplexes seit Beginn der 70er Jahre des vergangenen Jahrhunderts vornehmlich Gesamtquecksilber die Hauptrolle in wissenschaftlichen Untersuchungen und bei der amtlichen Lebensmittelüberwachung spielte, wird seit den 80er Jahren in nationalen Gremien maßgeblich an der Etablierung von Methoden für die Speziesanalytik von Arsen- und Zinnorganischen Verbindungen mitgearbeitet. Auf den dabei gewonnenen Erfahrungen aufbauend bot es sich an, das Cuxhavener Institut auch mit der Entwicklung einer praxistauglichen Methode für die Bestimmung von Hg-Spezies in Fischen zu beauftragen. Daher wird im vorliegenden Bericht der Beschreibung der Methodenentwicklung ein besonderer Stellenwert eingeräumt.

2. Hauptteil

2.1.1 Die Besonderheiten der Speziesanalytik

Die Spuren- und Ultraspurenanalytik von Elementspezies in biologischen Untersuchungsmaterialien setzt sich in aller Regel aus den 4 Teilschritten:

1. Probenvorbereitung
2. Derivatisierung
3. Abtrennung (i.d.R. durch chromatografische Methoden)
4. Messung (Detektionsverfahren)

zusammen.

In der nachfolgenden Tabelle 1 werden die wichtigsten Teilschrittvarianten zusammengefasst, die grundsätzlich für die im vorliegenden Projekt gestellte Aufgabe geeignet erscheinen.

Tabelle 1:
Prinzipiell zur Hg-Spezies-Analytik
geeignete Basisoperationen

Probenvorbereitung	Derivatisierung	Trennungschromatografie	Detektion
Extraktion mit Säuren	Alkylierung	GC	MS
Digestion mit Alkalien	- NaB(Et) ₄	- gep. Säulen	ICP-MS
- TMAH	- NaB(Prop) ₄	- Kapillarsäulen	ICP-OES
Enzymatisch	Arylierung	HPLC	AAS
- Proteasen	- NaB(Ph) ₄	SFC	AFS
- Lipasen	Reduktion / Hydrierung		
	- NaBH ₄		

2.1.2 Die Eigene Methode

Aus den vorangehend genannten Auswahlmöglichkeiten haben wir jeweils diejenigen bevorzugt auf Eignung geprüft, die schon in anderen Arbeitsgruppen erfolgreich eingesetzt worden waren.

Als besonders zielführend im Hinblick auf die grundlegenden Verfahrensvarianten erwies sich die Methode von HARMS und BUNKE [10].

Verbesserungsmöglichkeiten ergaben sich bei den von den gen. Autoren gewählten Arbeitstechniken bei den Bedingungen zur Derivatisierung, zur Abtrennung der Analyte und zur gaschromatografischen Messtechnik.

Die nunmehr von uns zusammengestellte Methode setzt sich aus den in der folgenden Übersicht schematisch dargestellten Teilschritten zusammen (vergl. auch Abb. 1, 2a u. 2b S. 11 u. 12):

Bestimmung von Hg-Spezies in marinen biota
Schematische Darstellung der Prüfmethode 2007 des IFF Cuxhaven

1. Entfettung der Probe mit Essigsäureethylester (optional, nur bei Proben mit hohem Fettgehalt)
2. Serienmäßiger Aufschluss mit wässriger Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid in silanisierten Reaktionsgefäßen.
3. Neutralisation und Pufferung mit Essigsäure
4. Simultane Ethylierung mit wässriger Lösung von Natriumtetraethylborat und Austreibung (Strippen) der ethylierten Derivate mit Stickstoffstrom unter Ultraschall
5. Kondensierung/Fokussierung der ethylierten Derivate in Decanvorlage
6. Trocknung mit Natriumcarbonat
7. Splitlose Flüssiginjektion in GC (automatischer Probenaufgeber)
8. Gaschromatografische Trennung auf Dickfilm-Kapillare
9. Post-Column Pyrolyse zu elementarem Hg
10. Detektion mittels Kaltdampf-Atomfluoreszenz (CV-AFS)

Die vollständige Arbeitsvorschrift kann unter der Korrespondenzanschrift S. 32 angefordert werden.

Nachfolgend wird auf wesentliche von uns eingeführte Neuerungen und Besonderheiten unserer Methode eingegangen, sofern sie nicht bereits in der spurenanalytischen Praxis Allgemeingut sind:

Entfettung:

Dieser Schritt ist bei Proben mit hohem Fettgehalt (etwa ab 10 %) notwendig. Zu hohe Fettgehalte behindern den Aufschluss, beanspruchen unnötig Derivatisierungskapazität und verlangsamen die Austreibung der ethylierten Derivate.

Serienmäßiger Aufschluss in silanisierten Reaktionsgefäßen:

Der Aufschluss und die (spätere) Etylierung erfolgen in ein und demselben silanisierten 20 ml HS-Gefäß. Die Silanisierung (aus Hexamethyldisilazan aufgetragen) verleiht der Glasoberfläche ein erhöhtes Maß an Inertheit, wodurch Wandreaktionen während der Aufschlussphase und insbesondere während der Freisetzung der ethylierten Derivate zurückgedrängt werden.

Simultane Ethylierung und Austreibung unter Ultraschall

Die Zugabe des Ethylierungsreagenzes erfolgt mittels Multikanal-Peristaltikpumpe. Dies ermöglicht die parallele Bearbeitung einer größeren Anzahl von Proben. Zeitgleich zur Reagenzzugabe werden die Reaktionsgefäße auf 60 °C gehalten und ultrabeschallt. Hierdurch wird eine schnellstmögliche Abtrennung der flüchtigen ethylierten Derivate vom wässrigen Reaktionsansatz erzielt. Auf diese Weise werden Konkurrenzreaktionen wie Reduktion zu elementarem Hg oder Fehlalkylierungen weitestgehend zurückgedrängt.

Kondensierung in Decanvorlage

Anstelle der sonst häufig beschriebenen Fokussierung der ethylierten Derivate auf festen Trägern wie Tenax GC (ggf. auch direkt im Injektor des GC) werden bei uns die ausgetriebenen Analyte in eine Flüssigvorlage kondensiert. Dies ermöglicht im späteren Verlauf die automatische Flüssiginjektion beliebig großer Probenserien bei der gaschromatografischen Messung.

Decan ist an dieser Stelle besonders geeignet, weil bei ihm einerseits bei einem Siedepunkte von 174 °C keine nennenswerten Verflüchtigungen während seiner Rolle als Fokussierungs-Agens durch den Gasstrom eintreten. Andererseits ist seine Flüchtigkeit aber ausreichend hoch, um bei den späteren gaschromatografischen Vorgängen nicht unerwünscht zu rekondensieren.

Gaschromatografie auf Dickfilmkapillare

Nach der Ethylierung sind die nunmehr entstandenen Verbindungen Methylethylquecksilber und Diethylquecksilber gaschromatografisch zu bestimmen. Bei der Auswahl der Trennsäulen sind folgende Gegebenheiten bzw. Anforderungen zu beachten:

- Die genannten Verbindungen zeichnen sich u.a. durch hohe Flüchtigkeit und Reaktivität aus.
- Die Anforderungen an die Trennleistung der GC-Säulen sind leicht zu erfüllen, da nur wenige Analyte zu trennen sind, die sich zudem ausreichend in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden.
- Es wird eine möglichst hohe Empfindlichkeit angestrebt.

Diesen Anforderungen entsprechen nach unseren Erfahrungen am ehesten kurze Widebore-Dickfilmkapillaren (15-30 m / 0,53 mm / 2-5 µm). An den in Abb. 2a S. 11 wiedergegebenen Chromatogrammen wird deren völlig ausreichende Trennleistung erkennbar. Ferner tolerieren sie große splitlose Injektionsvolumina bis 10 µl.

Post-Column Pyrolyse

Nach dem gaschromatografischen Trennprozess verlassen die Analyte, das Lösungsmittel und weitere flüchtige Verbindungen aus dem ursprünglich injizierten Volumen den Ausgang des GC. Vor der Detektion sind die Hg-Verbindungen pyrolytisch in elementares Hg umzuwandeln, da nur dieses der Atomfluoreszenz zugänglich ist.

Die noch bis vor kurzem von den Geräteherstellern angebotenen apparativen Lösungen machen zumeist noch eine Kopplung des Gaschromatografen mit einer gesonderten (zwischen geschalteten) Pyrolyseeinheit und einem externen Detektor vor Ort (beim Anwender) erforderlich. Bei unseren Arbeiten wurde ein kommerziell erhältlicher Mini-Röhrenofen mit eingesetztem Quarzrohr zwischen GC und Detektor von jeweils unterschiedlichen Geräteherstellern installiert (s. Abb. 2b S. 12). Erfreulicherweise haben in jüngster Zeit die Gerätehersteller reagiert und bieten nunmehr komplette Lösungen an, bei welchen GC, Pyrolyseeinheit und Detektor aus einer Hand zusammengefügt angeboten werden. So kann bei Bedarf auf die – oftmals abenteuerlich wirkenden – Eigenlösungen für die Gerätekopplung verzichtet werden.

Wegen der Aktualität der Entwicklung konnte im vorliegenden Projekt von diesen Möglichkeiten (noch) kein Gebrauch gemacht werden. Die kommerziell angebotenen Lösungen dürften sich aber fördernd auf die Akzeptanz der von uns entwickelten Methode auswirken.

In Abbildung 2b (S. 12) wird der Aufbau des gaschromatografischen Messplatzes dargestellt.

Detektion durch Kaltdampf-Atomfluoreszenz

Atomfluoreszenzspektrometer werden von verschiedenen Herstellern in einbaufähiger bzw. an einen GC ankoppelbarer Dimensionierung angeboten. Diese Detektionstechnik ist für die Hg-Analytik aus mehreren Gründen sehr gut geeignet. U.a. bietet sie:

- Sehr hohe Empfindlichkeit und Selektivität
- Geringe Störanfälligkeit der apparativen Ausstattung
- Günstiges Preis/Leistungs-Verhältnis
- Leichte Bedienbarkeit

Der aus unserer Sicht einzige signifikante Nachteil ist darin zu sehen, dass eine Nutzung dieser Technik für andere analytische Anwendungen außerhalb der Hg-Analytik praktisch ausgeschlossen erscheint.

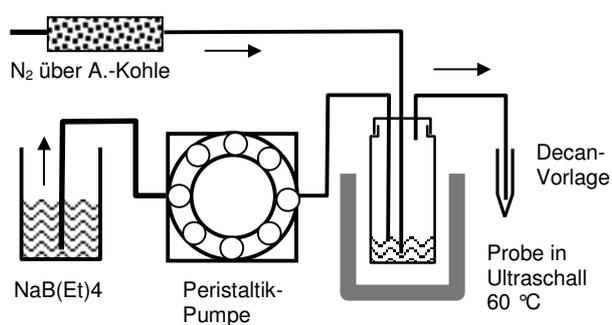
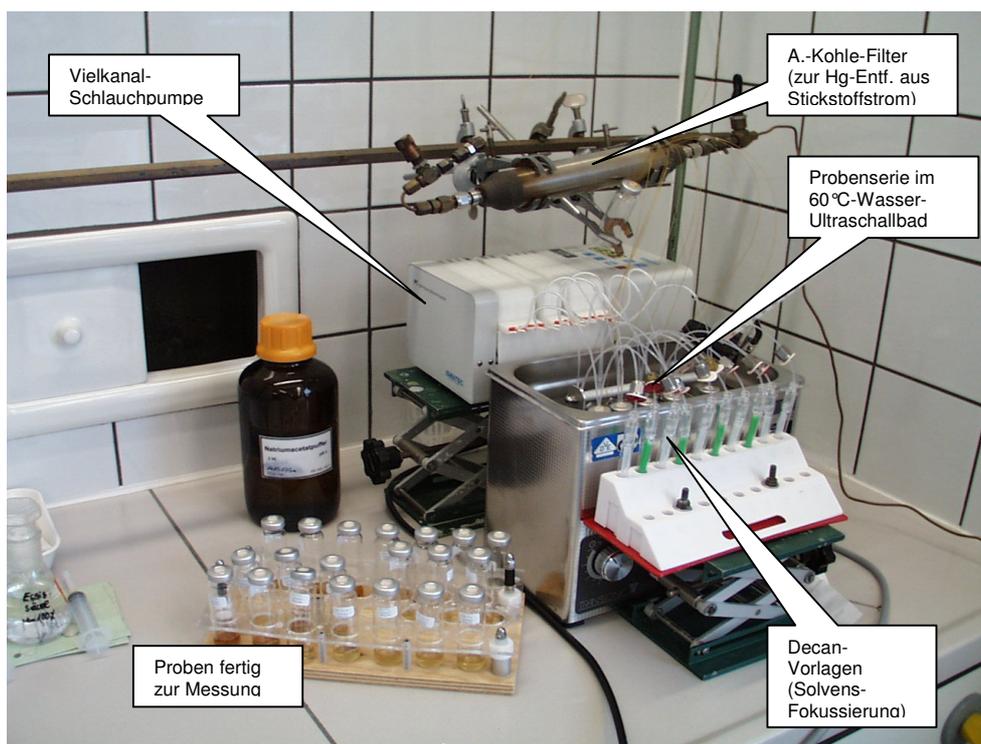


Abbildung 1:
Apparatur zur simultanen
Derivatisierung und Solvens-
Fokussierung
(Foto und schematische
Darstellung als Fließschema)

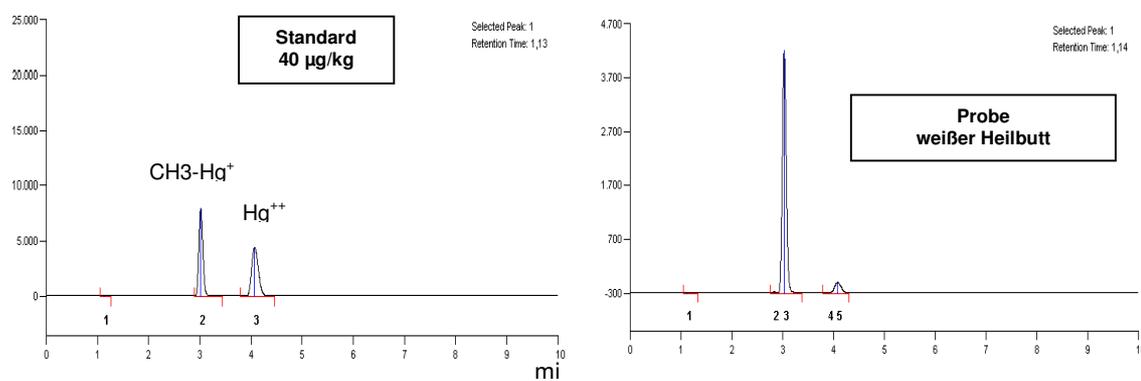


Abbildung 2a: Chromatogramme von Standard und realer Probe

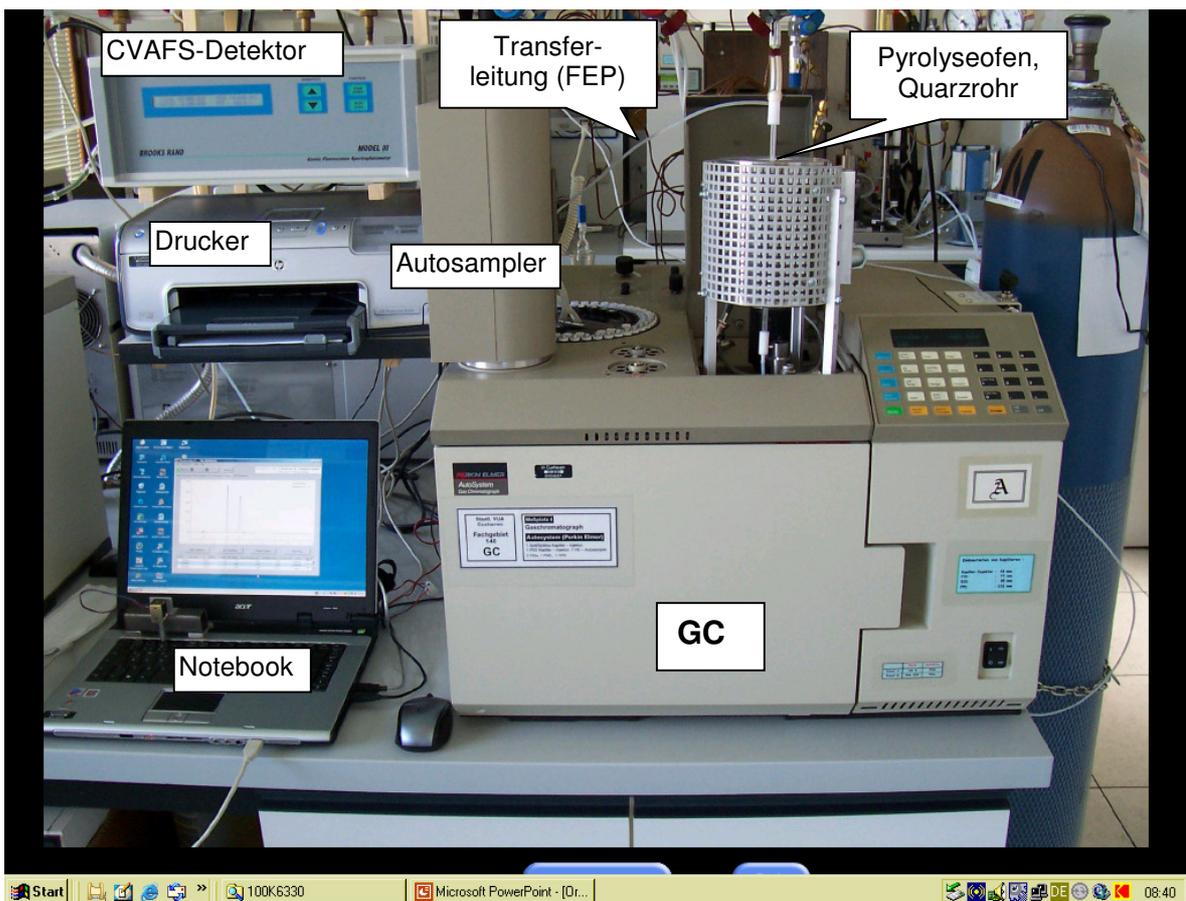
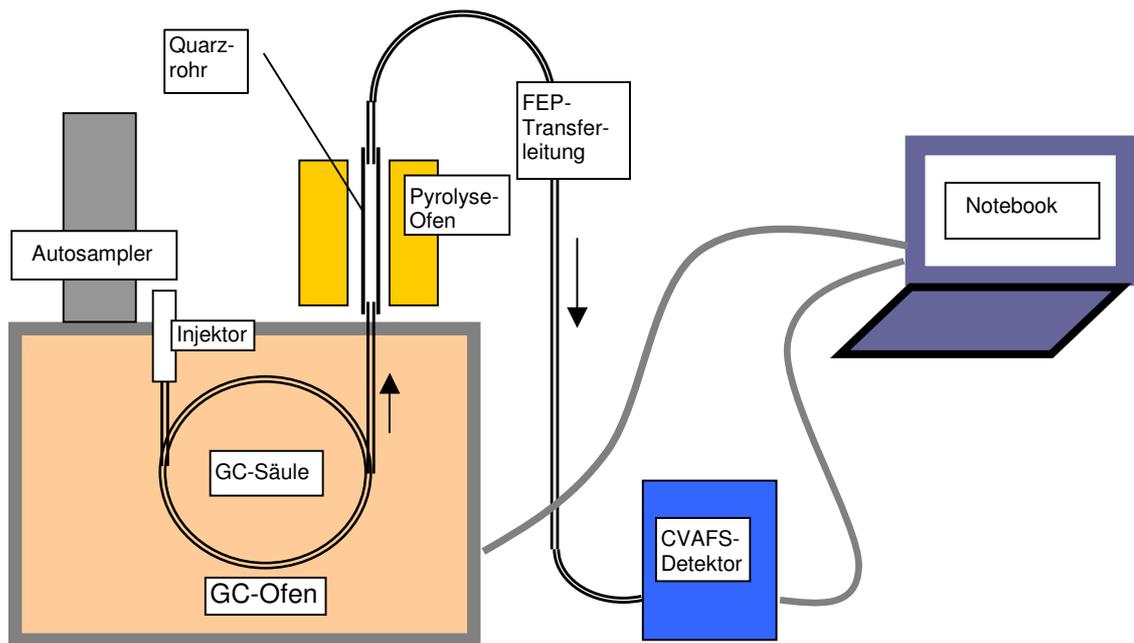


Abbildung 2b:
Gaschromatografischer Messplatz (schematische Darstellung und Abbildung)

2.1.3 Beleganalysen

Die Qualitätskriterien der von uns erstellten Methode lassen sich anhand der nachfolgend vorgestellten Ergebnisse belegen.

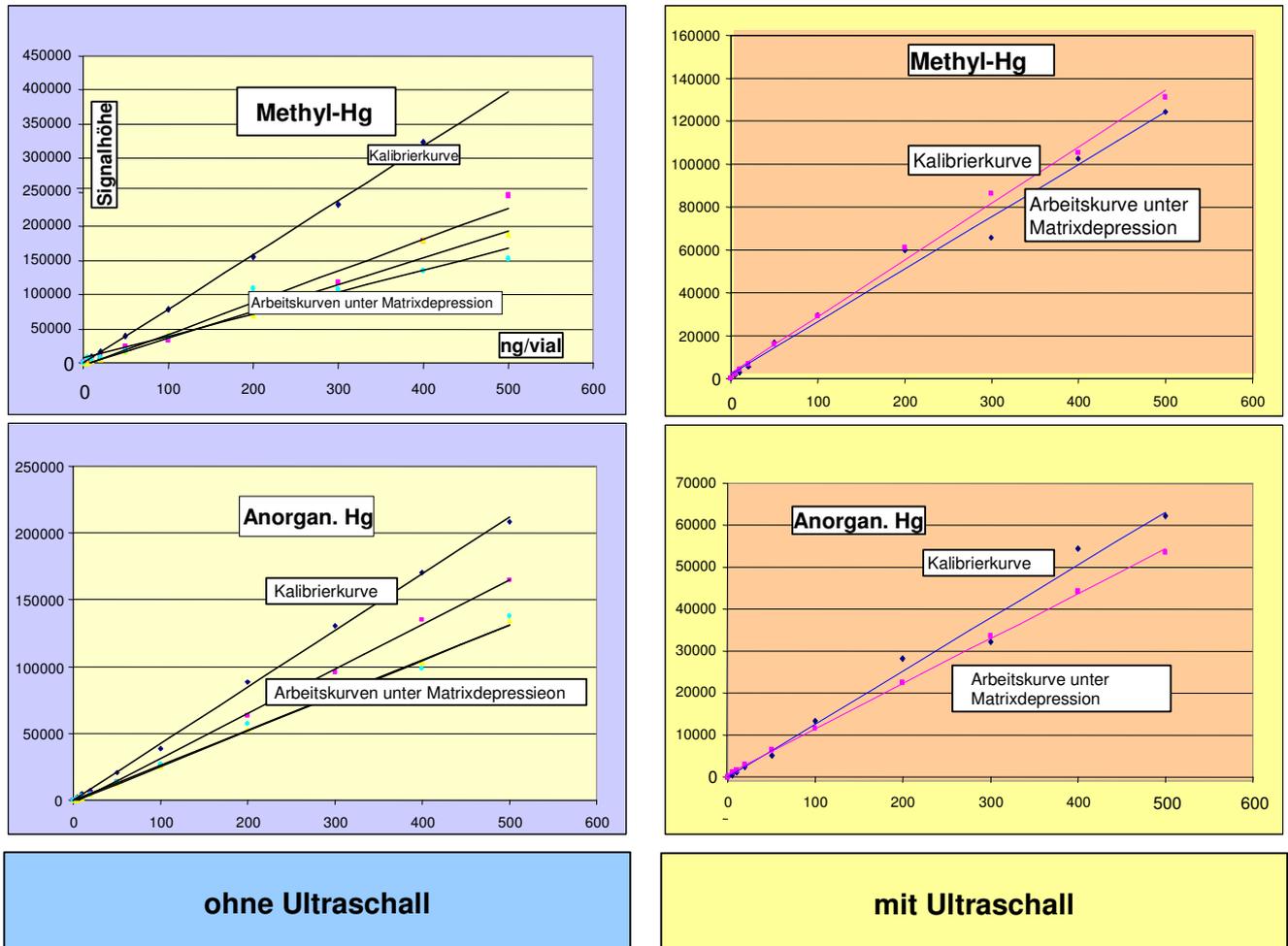


Abbildung 3: Optimierung der analytischen Wiederfindungsraten durch Anwendung von Ultraschall bei der simultanen Ethylierung / Austreibung

In Abb. 3 werden die Ergebnisse von Standardadditionsexperimenten zusammengefasst. In einzelnen wurde hier Fischhomogenat mit den Konzentrationen der externen Kalibriergeraden mit Methylquecksilberchlorid und Quecksilberdichlorid dotiert (Aufstockmethode). Beim Vergleich der Steigungsdifferenzen wird die Bedeutung der Ultraschallung während des Derivatisierungs- und Austreibungsprozesses verdeutlicht. Ohne diese Maßnahme würden sich Minderbefunde ergeben.

In Abb. 4 (S. 14) werden die an zwei kommerziellen Referenzmaterialien erzielten Untersuchungsergebnisse zusammengefasst. Die sehr gute Übereinstimmung mit den zugehörigen Zertifikatsangaben belegt die Zuverlässigkeit unserer Methode.

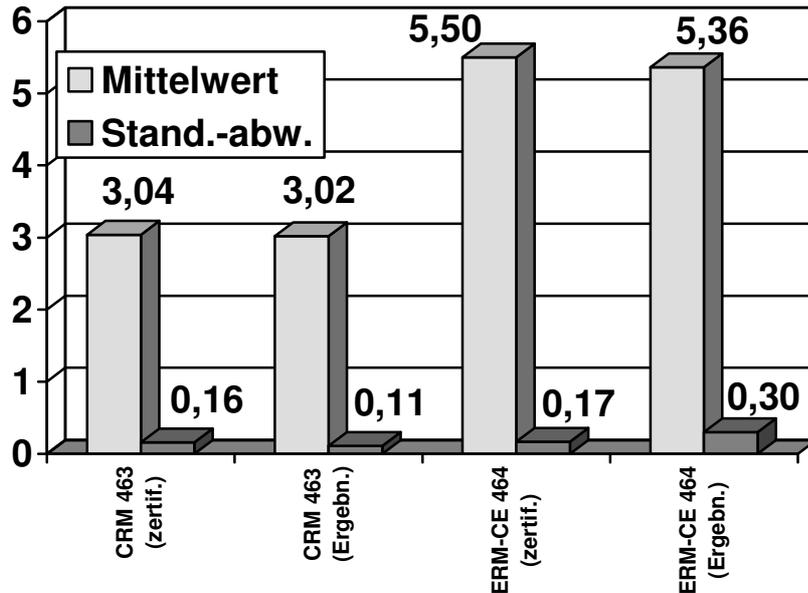


Abbildung 4:

Ergebnisse der Bestimmung von Methylquecksilber in 2 unterschiedlichen Referenzmaterialien (Angaben in mg/kg)

2.1.4 Bewertung unserer Methode im Vergleich mit anderen Verfahren

Den spezifischen Probleme, die sich bei der Hg-Speziesanalytik einstellen, lässt sich auf mehrerlei Weise begegnen. Zurzeit werden die beiden folgenden strategischen Ansätze am intensivsten diskutiert:

Ansatz 1:

Konzept der bewussten Inkaufnahme von (unvermeidlichen) Fehlreaktionen bei der Probenaufarbeitung und deren nachträgliche Kompensation

Nach dem Aufschluss werden vor der weiteren Aufarbeitung interne Isotopenstandards zugesetzt („Isotopenverdünnungsmethode“). Diese verhalten sich identisch zu den nativen Analyten im Aufschluss. Mögliche Fehler lassen sich rechnerisch ausgleichen. Eine Realisierung dieses Ansatzes ist aber an die Verfügbarkeit von unterschiedlich isotopenmarkierten Referenzsubstanzen für jeden Analyten sowie (in technischer und kommerzieller Hinsicht relativ anspruchsvolle) massenselektive Detektionsverfahren gebunden.

Diesen Ansatz haben in jüngster Vergangenheit mehrere Arbeitsgruppen gewählt und als sehr sicheres Verfahren beschrieben. Richtungsweisende Beiträge liefern hierzu u.a. die Arbeiten von HEUMANN [11] und DEMUTH [12].

Ansatz 2:Konzept der bestmögliche Vermeidung von Fehlreaktionen von Beginn an

Bei allen Teilschritten werden Fehlreaktionen konsequent vermieden bzw. minimiert. Nach der Probenvorbereitung lassen sich somit mit allen grundsätzlich geeigneten Messverfahren zuverlässiger Ergebnisse erzielen. Auf diese Weise erschließt sich die vorliegende Methode einem wesentlich größeren Kreis von Anwendern mit unterschiedlichen apparativen Voraussetzungen.

Unserer eigene Methodenentwicklung beruht auf dem Konzept des 2. Ansatzes. Auch bei anderen Autoren wie z.B. KÜLLMER [13] wird nach diesem Konzept vorgegangen.

Beide strategische Ansätze haben ihre spezifischen Vor- und Nachteile. Welcher Methode der einzelne Analytiker den Vorzug einräumt, ist in erster Linie eine Frage der apparativen Gegebenheiten.

Grundsätzlich sehen wir aber in der konsequente Vermeidung bzw. im Zurückdrängen von Fehlerquellen bereits im Vorfeld vor der am Ende stehenden Messungen eine handwerkliche Tugend des analytischen Chemikers.

2.2 Ergebnisse

2.2.1 Die Gehalte der Hg-Spezies in Abhängigkeit von makroskopischen Parametern

Die Aufnahme von Quecksilber mit der Nahrung ist bei Fischen ein Vorgang, der sich über deren gesamtes Leben erstreckt. Während die Hauptbestandteile der als Nahrung aufgenommenen Biomasse nach der Verstoffwechslung größtenteils wieder ausgeschieden, werden zahlreiche Spurenstoffe – darunter auch Quecksilber und weitere Umweltkontaminanten – in Organen und Gewebe der Fische gespeichert. Durch diesen selektiven Anreicherungsprozess kommt es zu einem kontinuierlichen Anstieg während der gesamten Lebensphase (der sog. Altersakkumulation).

Besonders anfällig für die Aufnahme erhöhter Mengen an Hg sind daher solche Arten, die:

- in der Nahrungskette einen exponierten (auf hoher trophischer Stufe stehenden) Platz einnehmen (große Raubfische)
- ein hohes Lebensalter erreichen (z.B. weißer Heilbutt)
- vorbelastete Organismen als Nahrung aufnehmen (Fische aus zivilisatorisch belasteten Gewässern)

In den Abbildungen 5 bis 12 (S. 17 - 18) wird der Zusammenhang zwischen Alter der Individuen (Ersatzparameter Individualgewicht) und den Gehalten der Hg-Spezies wiedergegeben. Für diese Darstellung wurden nur solche Probenkollektive ausgewählt, die ausreichend viele Individuen umfassten von denen zudem noch Länge und Gewicht im unbearbeiteten Zustand ermittelbar waren. Es stellt sich in allen Fällen eine qualitativ ähnliche Dynamik des Aufnahmegeschehens ein. Zwar steigen sowohl die Methylquecksilbergehalte als auch die von anorganischem Hg mit steigendem Gewicht an; die Streubreite der Messwerte überlagert diesen Trend jedoch erheblich. Die hieraus zu ziehende Schlussfolgerung besagt, dass die selektive Aussortierung von extrem alten (großen, bzw. schweren) Individuen nur eine begrenzte Möglichkeit zur Verringerung der fischbedingten Hg-Aufnahme im Hinblick auf die spätere Exposition des Konsumenten darstellt.

Abbildung 5: Die Gehalte von Methylquecksilber in Aalen in Abhängigkeit vom Individualgewicht

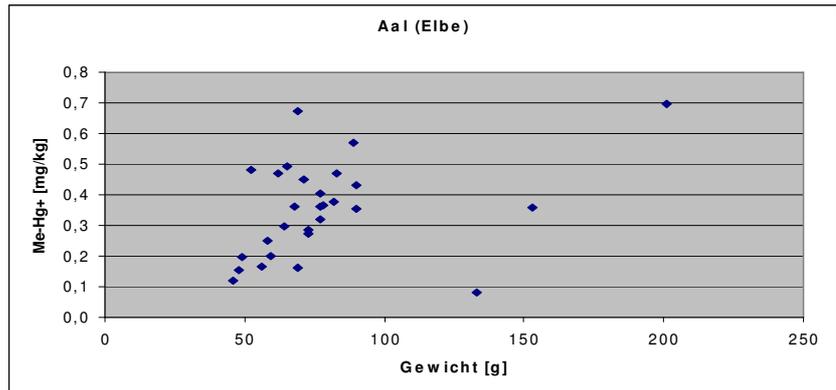


Abbildung 6: Die Gehalte von anorgan. Quecksilber in Aalen in Abhängigkeit vom Individualgewicht

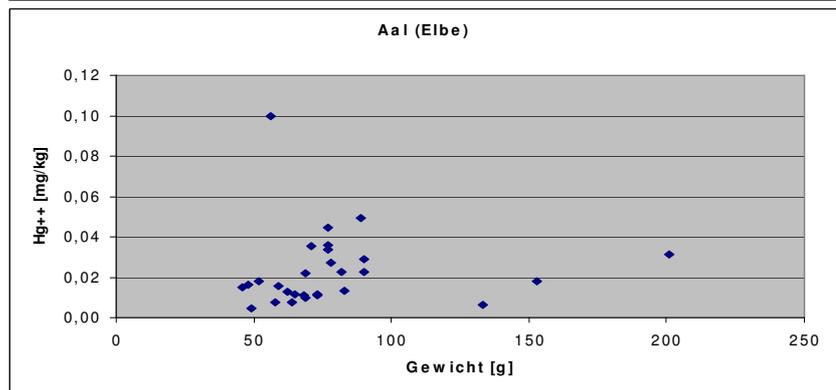


Abbildung 7: Die Gehalte von Methylquecksilber in Brassen in Abhängigkeit vom Individualgewicht

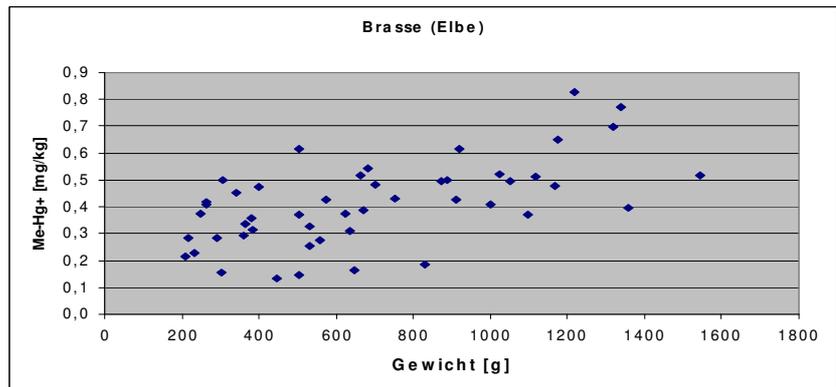


Abbildung 8: Die Gehalte von anorgan. Quecksilber in Brassen in Abhängigkeit vom Individualgewicht

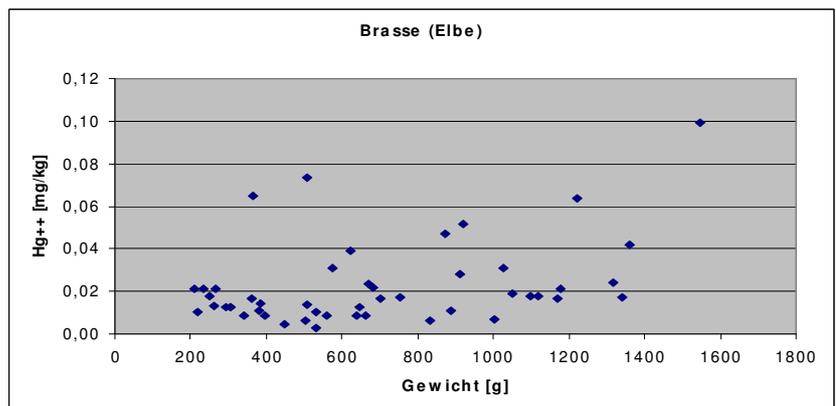


Abbildung 9: Die Gehalte von Methylquecksilber in Dorschen in Abhängigkeit vom Individualgewicht

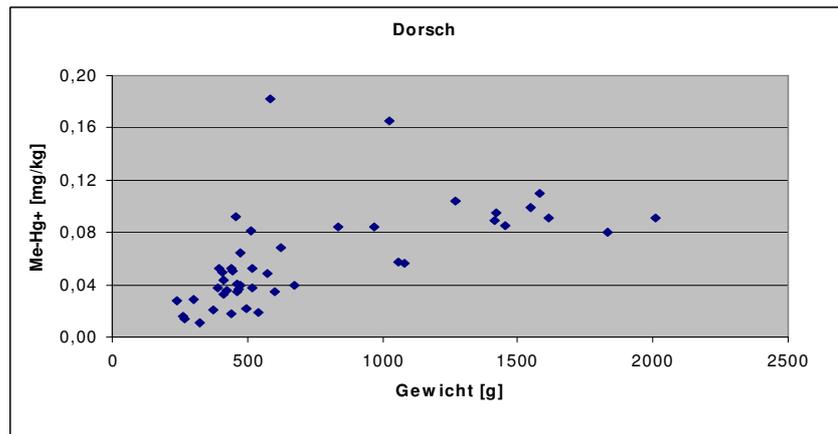


Abbildung 10: Die Gehalte von anorganischem Quecksilber in Dorschen in Abhängigkeit vom Individualgewicht

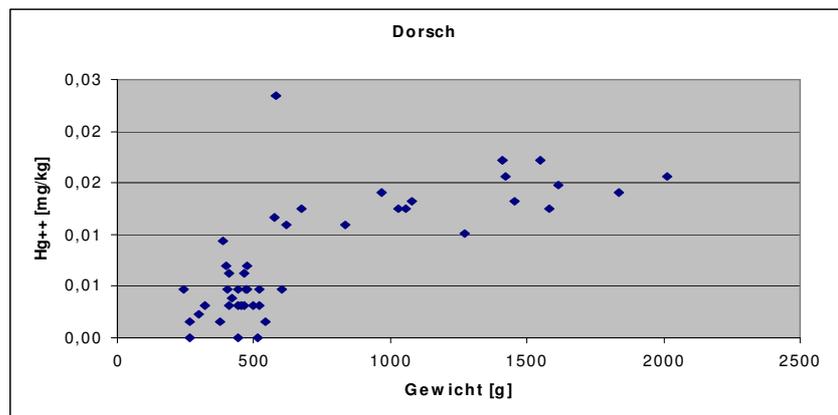


Abbildung 11: Die Gehalte von Methylquecksilber in Makrelen in Abhängigkeit vom Individualgewicht

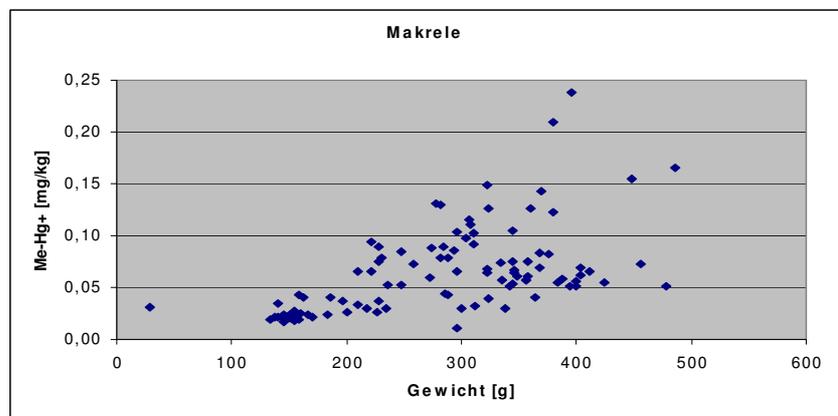
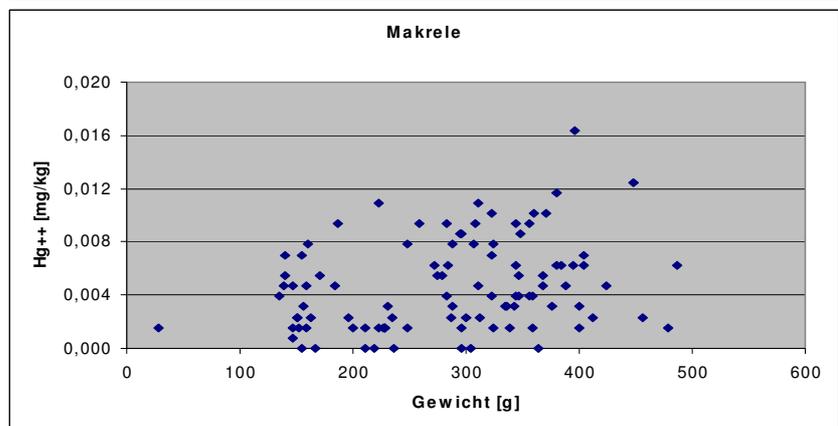


Abbildung 12: Die Gehalte von anorganischem Quecksilber in Makrelen in Abhängigkeit vom Individualgewicht



2.2.2 Die internen Speziesrelationen

Der relative Anteil des Methylquecksilbers am Gesamt-Hg-Gehalt stellt keine konstante Größe dar. Er unterliegt ganz eindeutig mehreren äußeren Einflussgrößen. Deren quantitative Erfassung und Deutung war ein wichtiger Teilaspekt bei unseren Untersuchungen.

In den Abb. 13 bis 25 (S. 20) wird die Dynamik der Speziesverhältnisse in Abhängigkeit von der Belastungshöhe (ausgedrückt als Gesamt-Hg) für ausgewählte Probenkollektive dargestellt. Die Darstellungen werden auf Probenarten beschränkt, die in ausreichender Individuenzahl ($n > 20$) bearbeitet werden konnten.

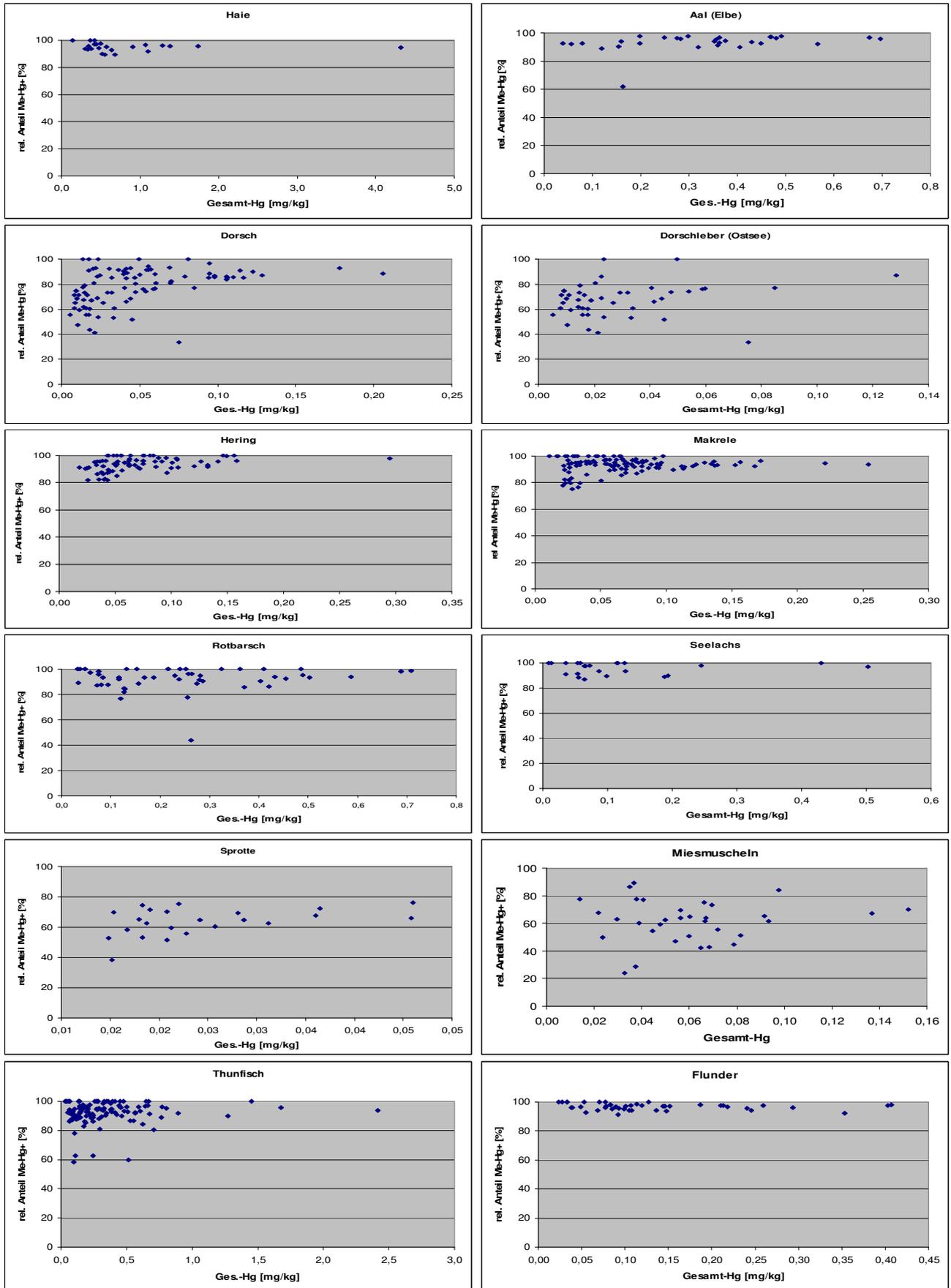
Insgesamt lassen die Abbildungen 13 – 25 (S. 20) erkennen, dass der Me-Hg-Anteil mit steigendem Gesamt-Hg-Gehalt tendenziell zunimmt. Aber auch dieser Effekt wird (wie der der „Altersakkumulation“) von der erheblichen Streubreite der Messwerte überlagert.

In den Abbildungen 26 – 38 (S. 23) wird dargestellt, wie sich die beiden geprüften Hg-Spezies unmittelbar zueinander verhalten. Fischart- bzw. probenspezifische Unterschiede treten klar erkennbar hervor. Mehrheitlich ist zwar auch hier ersichtlich, dass Methyl-Hg die dominierende Spezies darstellt. In einigen Arten (Miesmuscheln, Sprotten, Dorschleber) sinken die Me-Hg-Anteile aber z.T. auf unter 50 % ab. (Bei orientierenden Untersuchungen der Fischart „Blue Marlin“ wurden außergewöhnlich niedrige Me-Hg-Anteile bei gleichzeitig extrem hoher Gesamt-Hg-Belastung angetroffen. Diese Befunde sollen in weiteren Untersuchungen ggf. erhärtet und vertieft werden.)

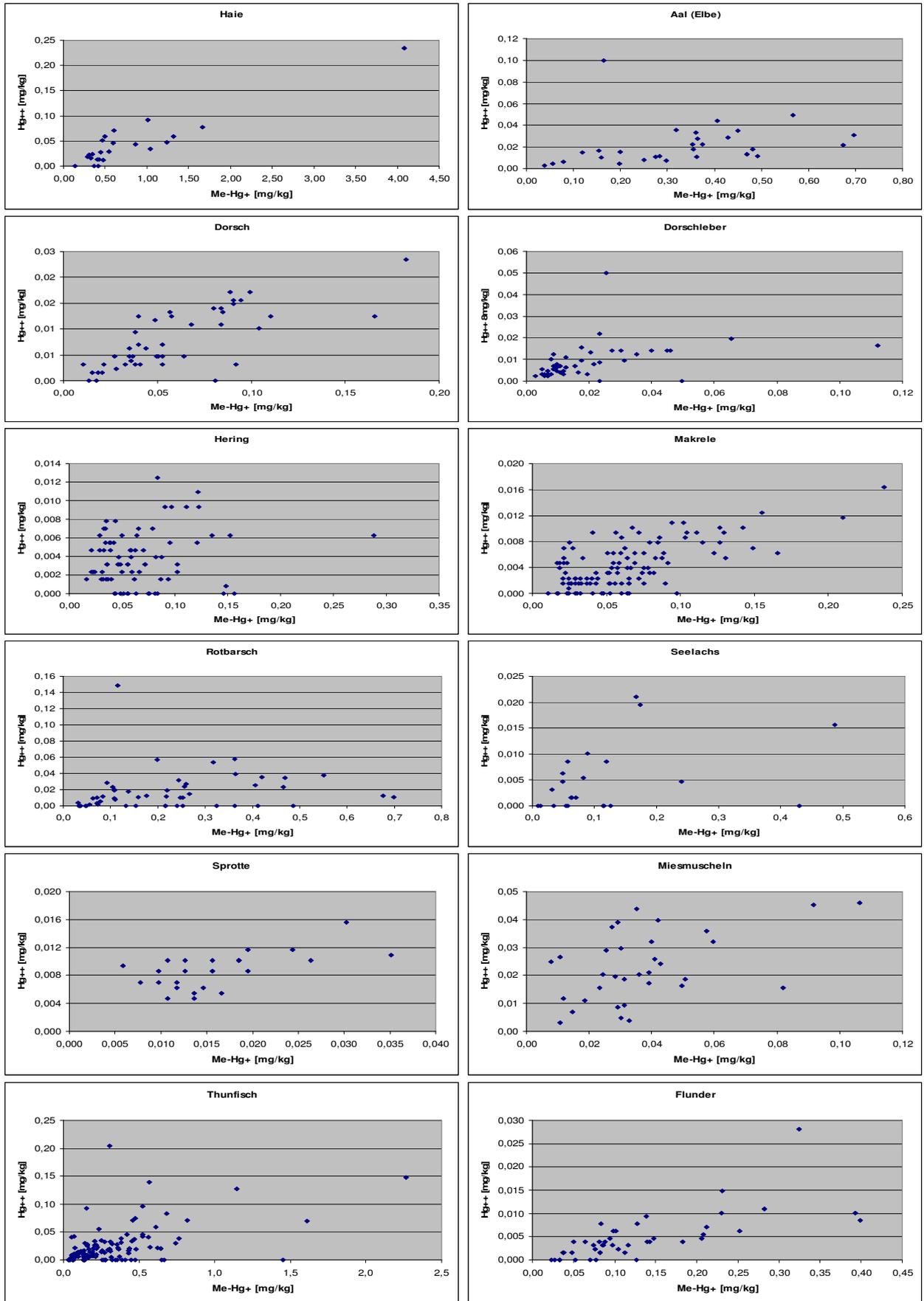
Die Abbildungen 39 und 40 (S. 22) beinhalten die durchschnittlichen Speziesrelationen (wiedergegeben als Mittelwerte) für alle in ausreichender Individuenzahl ($n > 5$) bearbeiteten Probenarten. Entsprechend dem in der VO (EG)1881 / 2006 gewählten Unterscheidungskriterium erfolgt die Zusammenstellung getrennt gemäß Einteilung in Arten mit 1,0 bzw. 0,5 mg Gesamt-Hg/kg als Höchstmenge.

Die wesentlichen Aussagen, die sich aus den jetzt vorliegenden Daten ableiten, besagen Folgendes:

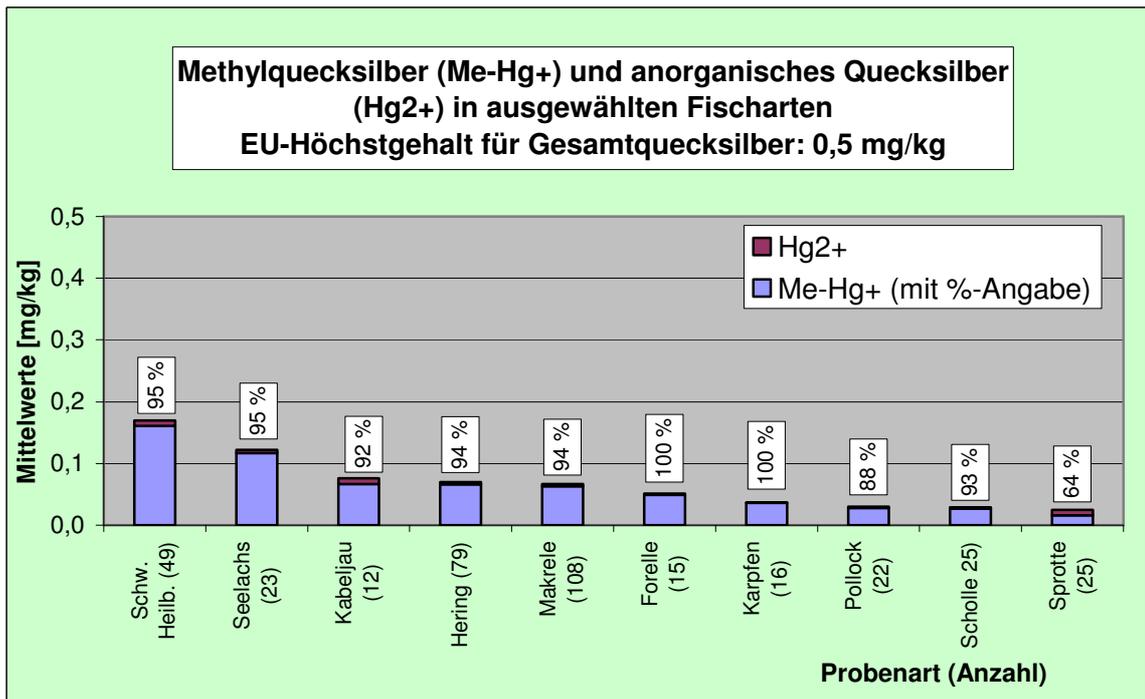
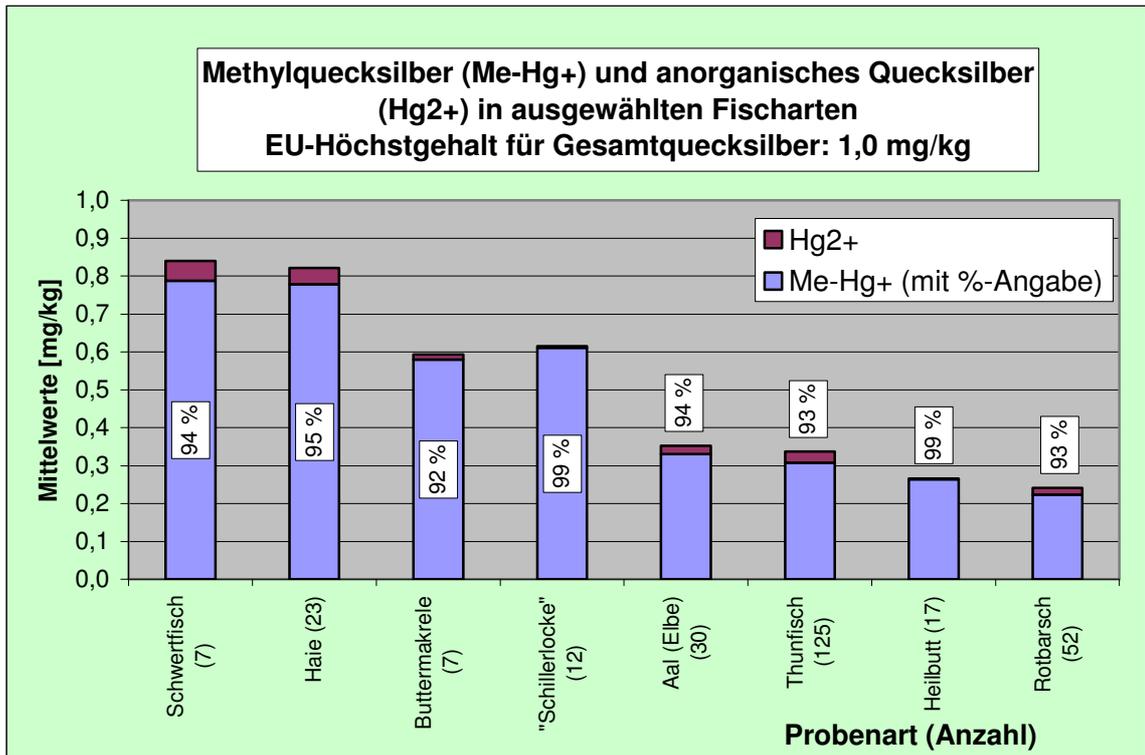
- Die relativen Speziesverhältnisse sind nicht für alle Probenarten gleich.
- Die Tendenz geht dahin, dass innerhalb einzelner Arten mit zunehmender Höhe der Hg-Belastung der relative Anteil an Methyl-Hg zunimmt.
- Es lässt sich u.E. kein brauchbarer Ansatz für eine zahlenmäßige (rechnerische) Beziehung zwischen Total-Hg und den Speziesanteilen ableiten. Anders ausgedrückt: Eine toxikologische Bewertung des Hg-Gehaltes von Fischen allein durch die Bestimmung von Total-Hg kann prinzipiell nicht mit der gleichen Eindeutigkeit erfolgen wie diejenige nach einer Speziesanalyse.
- Bei mehreren potenziell grenzwertig belasteten und dabei z.T. hochpreisigen Arten wie bestimmten Thunenen, Haien, Heilbutt, Schwertfisch, Buttermakrele u.a. ist die Bewertung nach erfolgter Speziesanalytik vorzuziehen, da bei Proben dieser Arten die Hg-Spezies-Anteile erhebliche Streubreiten aufweisen und außerdem Abhängigkeiten von der Gesamt-Belastungshöhe gegeben sind. Das Ziel eines effektiven Verbraucherschutzes einerseits und der Vermeidung ungerechtfertigter Beanstandungen andererseits kann somit nur durch Spezies-Analytik erreicht werden.



Abbildungen 13 – 25: Der relative Anteil von Methyl-Hg an Gesamt-Hg bei 12 ausgewählten Probenarten



Abbildungen 26 – 38: Die Verknüpfung der Hg-Spezies Methylquecksilber und anorganisches Quecksilber bei 12 ausgewählten Probenarten



Abbildungen 39 und 40:
 Die relativen Anteile (Speziesverhältnisse) von Methylquecksilber (Me-Hg⁺) und anorganischem Quecksilber (Hg²⁺) in Probenarten mit zulässiger Höchstmenge von 1,0 mg/kg (oben) und 0,5 mg/kg (unten)

2.3 Zusammenstellung der Ergebnisse

Eine vollständige tabellarische Auflistung aller zur Bewertung heranzuziehenden Untersuchungsergebnisse einschließlich statistischer Basisparameter erfolgt in der nachfolgenden Tabelle 2.

Tabelle 2:

Statistische Basisparameter aller Untersuchungsergebnisse (Gehalte in mg/kg)

Probenart	n	Mittelwert	Median	Min.	Max.	Stabw.	Hg-Spezies	Mittelwert % Methyl-Hg
Schwertfisch	7	0,787	0,649	0,211	2,104	0,689	Methyl-Hg ⁺	94
	7	0,053	0,028	0,000	0,163	0,063	Hg ²⁺	
Haie	23	0,778	0,481	0,143	4,082	0,816	Methyl-Hg ⁺	95
	23	0,043	0,029	0,000	0,235	0,049	Hg ²⁺	
Buttermakrele	7	0,580	0,564	0,403	0,774	0,150	Methyl-Hg ⁺	92
	7	0,015	0,012	0,000	0,028	0,009	Hg ²⁺	
"Schillerlocke"	12	0,611	0,502	0,250	1,359	0,370	Methyl-Hg ⁺	99
	12	0,004	0,000	0,000	0,020	0,007	Hg ²⁺	
Aal (Elbe)	30	0,330	0,354	0,039	0,697	0,170	Methyl-Hg ⁺	94
	30	0,022	0,016	0,003	0,100	0,019	Hg ²⁺	
Thunfisch	125	0,308	0,218	0,031	2,265	0,310	Methyl-Hg ⁺	93
	125	0,023	0,014	0,000	0,204	0,032	Hg ²⁺	
Heilbutt	17	0,264	0,183	0,050	0,837	0,236	Methyl-Hg ⁺	99
	17	0,002	0,000	0,000	0,024	0,006	Hg ²⁺	
Rotbarsch	52	0,224	0,207	0,031	0,698	0,166	Methyl-Hg ⁺	93
	52	0,017	0,011	0,000	0,148	0,024	Hg ²⁺	
Brasse (Elbe)	48	0,411	0,409	0,004	0,825	0,157	Methyl-Hg ⁺	95
	48	0,023	0,017	0,003	0,099	0,020	Hg ²⁺	
Schwarz. Heilb.	49	0,161	0,124	0,023	0,536	0,124	Methyl-Hg ⁺	95
	49	0,009	0,005	0,000	0,067	0,013	Hg ²⁺	
Flunder	45	0,128	0,098	0,023	0,399	0,092	Methyl-Hg ⁺	96
	45	0,005	0,004	0,000	0,028	0,005	Hg ²⁺	

Probenart	n	Mittelwert	Median	Min.	Max.	Stabw.	Hg-Spezies	Mittelwert % Methyl-Hg
Seelachs	23	0,117	0,070	0,010	0,488	0,121	Methyl-Hg ⁺	95
	23	0,005	0,002	0,000	0,021	0,006	Hg ²⁺	
Kabeljau	12	0,067	0,064	0,027	0,130	0,029	Methyl-Hg ⁺	92
	12	0,009	0,004	0,000	0,055	0,015	Hg ²⁺	
Hering	79	0,066	0,056	0,017	0,289	0,042	Methyl-Hg ⁺	94
	79	0,004	0,003	0,000	0,012	0,003	Hg ²⁺	
Makrele	108	0,063	0,057	0,011	0,238	0,041	Methyl-Hg ⁺	94
	108	0,004	0,004	0,000	0,016	0,003	Hg ²⁺	
Dorsch	45	0,059	0,051	0,011	0,182	0,037	Methyl-Hg ⁺	88
	45	0,008	0,006	0,000	0,023	0,006	Hg ²⁺	
Dorschleber	47	0,020	0,013	0,003	0,112	0,019	Methyl-Hg ⁺	69
	47	0,009	0,006	0,000	0,050	0,008	Hg ²⁺	
Forelle	15	0,049	0,048	0,029	0,072	0,011	Methyl-Hg ⁺	100
	15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	Hg ²⁺	
Miesmuscheln	33	0,037	0,031	0,008	0,106	0,022	Methyl-Hg ⁺	62
	33	0,023	0,020	0,003	0,046	0,012	Hg ²⁺	
Karpfen	16	0,036	0,030	0,008	0,106	0,026	Methyl-Hg ⁺	100
	16	0,000	0,000	0,000	0,005	0,001	Hg ²⁺	
Garnelen	12	0,031	0,025	0,007	0,071	0,019	Methyl-Hg ⁺	100
	12	0,000	0,000	0,000	0,002	0,001	Hg ²⁺	
Pollock	22	0,014	0,011	0,000	0,206	0,022	Methyl-Hg ⁺	88
	22	0,002	0,000	0,000	0,012	0,004	Hg ²⁺	
Scholle	25	0,027	0,025	0,016	0,045	0,006	Methyl-Hg ⁺	93
	25	0,002	0,002	0,000	0,004	0,001	Hg ²⁺	
Sprotte	25	0,016	0,015	0,006	0,035	0,007	Methyl-Hg ⁺	64
	25	0,009	0,009	0,005	0,016	0,003	Hg ²⁺	

2.3.1 Bewertung der Ergebnisse nach lebensmittelrechtlichen Vorgaben

Eine rechtlich bindende Regelung für Methyl-Hg in Fischen existiert zurzeit nicht. Daher kann nur hilfsweise auf die VO (EG) 1881/2006, die feste Höchstmengenregelungen für Gesamt-Hg vorgibt, zurückgegriffen werden [14].

Tabelle 3:
Höchstmengenüberschreitungen und Grenzwertausschöpfungen

	Anzahl Proben	zul. HM [mg/kg]	durchschnittliche Gesamt-Hg-Gehalte [mg/kg]	Anzahl über HM [n]	Anteil über HM [%]	durchschnittl. Grenzwertausschöpfung [%]
Schwertfisch	7	1,0	0,895	2	28,6	89,5
Haie	23	1,0	0,821	6	26,1	82,1
Buttermakrele	7	1,0	0,593	0	0,0	59,3
"Schillerlocke"	12	1,0	0,515	2	16,7	51,5
Aal (Elbe)	30	1,0	0,373	0	0,0	37,3
Thunfisch	124	1,0	0,337	4	3,2	33,7
Heilbutt	17	1,0	0,288	0	0,0	28,8
Rotbarsch	52	1,0	0,241	0	0,0	24,1
Brasse (Elbe)	48	0,5	0,434	15	31,3	86,8
Schwarzer Heilbutt	49	0,5	0,223	0	0,0	44,6
Flunder	45	0,5	0,133	0	0,0	26,6
Seelachs	23	0,5	0,122	0	0,0	24,4
Kabeljau (Atltk.)	12	0,5	0,076	0	0,0	15,2
Hering	79	0,5	0,070	0	0,0	14,0
Makrele	108	0,5	0,067	0	0,0	13,4
Dorsch (Ostsee)	45	0,5	0,067	0	0,0	13,4
Dorschleber (Ostsee)	47	0,5	0,028	0	0,0	5,6
Forelle	15	0,5	0,051	0	0,0	10,2
Miesmuscheln	33	0,5	0,058	0	0,0	11,6
Karpfen	16	0,5	0,037	0	0,0	7,4
Prawns	12	0,5	0,036	0	0,0	7,2
Pollock	22	0,5	0,030	0	0,0	6,0
Scholle	25	0,5	0,029	0	0,0	5,8
Sprotte	25	0,5	0,025	0	0,0	5,0

In Tab. 3 werden die sich hiernach ergebenden Überschreitungshäufigkeiten und Grenzwertausschöpfungen zusammengestellt. Hiernach ist festzustellen, dass im statistischen Mittel keine Grenzwertausschöpfung die 100 % - Marke übersteigt. Gleichwohl können jedoch Einzel Exemplare exponierter Arten (Haie, Schwertfisch, „Schillerlocke“, Thunfisch) die Marke von 1 mg/kg überschreiten. Unter den Fischen aus Binnengewässern sind Überschreitungen der 0,5 mg/kg-Marke nur bei Brassen aus der Elbe zu verzeichnen.

Als weitgehend unproblematisch erweist sich die große Masse der übrigen Probenarten. Die marktgängigen Seefischarten wie auch Forellen und Karpfen aus kommerziell genutzten Binnengewässern (Teichwirtschaften) enthalten die geprüften Hg-Spezies nur in niedrigen Konzentrationen weit unterhalb der zulässigen Höchstmengen.

2.3.2 Bewertung der Ergebnisse nach toxikologischen Maßstäben

Eine Bewertung unserer Ergebnisse nach international anerkannten toxikologischen Referenzwerten lässt sich aus den in nachfolgender Tabelle 4 zusammengestellten Daten ableiten.

Tabelle 4: Bewertung der Ergebnisse nach toxikologischen Aspekten

Fischart	Me-Hg-Gehalte [µg/g]	mit 300 g Fisch aufgenommene Menge [mg]	Aufgenommene Menge pro kg KG [µg] (70 kg Person)	Ausschöpfung der JECFA Empfehlung von 1,6 µg/kg KG/Woche [%]	Ausschöpfung der NRC- Empfehlung von 0,7 µg/kg KG/Woche [%]	Marktanteil am Warenkorb [%] (Daten nach FIZ [15])	Rel. Beitrag zur Exposition durch Fisch- verzehr [%]
Schwertfisch	0,787	0,236	3,37	211	482	< 1	k.A.
Haie	0,778	0,233	3,33	208	476	< 1	k.A.
Buttermakrele	0,580	0,174	2,49	155	355	< 1	k.A.
"Schillerlocke"	0,611	0,183	2,62	164	374	< 1	k.A.
Aal (Elbe)	0,330	0,099	1,41	88	202	< 1	k.A.
Thunfisch	0,308	0,092	1,32	83	189	12,6	41
Heilbutt	0,264	0,079	1,13	71	162	< 1	k.A.
Rotbarsch	0,224	0,067	0,96	60	137	5,8	13
Brasse (Elbe)	0,411	0,123	1,76	110	252	< 1	k.A.
Schwarzer Heilbutt	0,161	0,048	0,69	43	99	< 1	k.A.
Flunder	0,128	0,038	0,55	34	78	< 1	k.A.
Seelachs	0,117	0,035	0,50	31	72	3,4	4,2
Kabeljau	0,067	0,020	0,29	18	41	2,5	1,8
Hering	0,066	0,020	0,28	18	40	15,0	10
Makrele	0,063	0,019	0,27	17	39	1,8	1,2
Dorsch	0,059	0,018	0,25	16	36	< 1	k.A.
Dorschleber	0,020	0,006	0,09	5	12	< 1	k.A.
Forelle	0,049	0,015	0,21	13	30	4	2,1
Miesmuscheln	0,037	0,011	0,16	10	23	< 1	k.A.
Karpfen	0,036	0,011	0,15	10	22	1,4	0,5
Garnelen	0,031	0,010	0,13	8	19	< 1	k.A.
Lachs	0,028	0,008	0,12	8	17	10,3	3,0
Pollock	0,028	0,008	0,12	8	17	24,7	7,3
Scholle	0,027	0,008	0,12	7	17	0,8	0,2
Sprotte	0,016	0,005	0,07	4	10	< 1	k.A.
Warenkorbanteil „Fisch“	0,081	0,020	0,035	21	49	82,3	85

Als toxikologisches Beurteilungskriterium kann auf die Empfehlung der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) zurückgegriffen werden, nach welcher entsprechend der Stellungnahme des Bundesinstitutes für Risikobewertung (BfR) vom 29. März 2004 mit 1,6 µg Methylquecksilber pro Kg Körpergewicht (mg/kg KG) als „vorübergehende tolerierbare wöchentliche Aufnahme“ (provisional tolerable weekly intake = PTWI-Wert) empfohlen wurde. Diese Empfehlung basiert auf einer Einschätzung des Joint FAO/WHO Expert Committee on Food (JECFA) aus 2003. Ferner könnte auch auf die Empfehlung des „National Research Council“ (NRC) der USA verwiesen werden, der als „Intake Limit“ 0,7 µg/kg KG festsetzt.

Aus den in Tab. 4 (S. 26) zusammengestellten Daten lässt sich entnehmen, inwieweit beim Verzehr der von uns untersuchten Fischarten dieser Empfehlung Rechnung getragen werden kann. Die im vorliegenden Projekt geprüften Fischarten repräsentieren über 80 % des vom Fisch-Informations-Zentrum (FIZ) für 2004 [15] angegebenen Verkaufsumfangs und kommen somit dem realen Verzehrsdurchschnitt sehr nahe. Die Ergebnisse machen deutlich, dass eine den PTWI-Wert überschreitende Aufnahme bei üblichen Verzehrsgewohnheiten und den im Durchschnitt ermittelten Me-Hg-Gehalten nicht zu erwarten ist. Unter Zugrundelegung der im Warenkorbanteil „Fisch“ erfassbaren Verbrauchsdaten wird die JECFA-Empfehlung zu 21 % ausgeschöpft, die des NRC zu 49 %. Als „Hauptlieferant“ tritt innerhalb der vom Fisch ausgehenden Exposition des Konsumenten Thunfisch hervor. Auf diese Fischart entfallen allein 41 %. Zwar beträgt der durchschnittliche Me-Hg-Gehalt dieser Fischart nur mäßige 0,308 mg/kg; aufgrund des bedeutsamen Anteils von 12,6 % am Warenkorb „Fisch“ ergibt sich daraus aber eine dominierende Rolle innerhalb dieser Bilanzierung. Die in Tabelle 4 (S. 26) zusammengefassten Ergebnisse lassen allerdings auch keinen Zweifel daran aufkommen, dass bei selektiver Bevorzugung insbesondere von Haien, Schwertfisch, und Buttermakrelen eine beträchtliche Überschreitung der genannten Empfehlung in Kauf genommen würde. Da diese Arten aber innerhalb des Warenkorbes mit jeweils unter 1 % marginal bleiben, tragen sie insgesamt betrachtet nur unwesentlich zur Fisch bedingten Me-Hg Exposition bei. Gleichwohl bleibt unstrittig, dass insbesondere Schwangere und Stillende auf den Verzehr solcher exponierter Arten verzichten sollten.

2.4 Fazit

Unter den gegenwärtigen Gegebenheiten der Kontaminationslage von Fischen mit Methyl-Hg, den üblichen Verzehrsgewohnheiten sowie im Hinblick auf lebensmittelrechtliche und toxikologische Beurteilungskriterien lassen unsere Ergebnisse kein generelles Expositionsrisiko beim Fischverzehr erwarten.

Bei einem erheblich über dem Durchschnitt liegenden Fischverzehr unter gleichzeitiger selektiver Beschränkung auf hoch belasteter Individuen innerhalb weniger kontaminationsträchtiger Arten könnte jedoch zurecht eine individuelle kritische Exposition unterstellt werden.

Die EU-weit greifenden Kontroll- und Informationssysteme zur Unterbindung des Konsums Hg-belasteter Fische verfolgen das Ziel eines anspruchsvollen Verbraucherschutzes. Dass dieser durch Einbeziehung der Speziesanalytik mit Augenmaß auf ein noch höheres Niveau gestellt werden kann, liegt nicht zuletzt angesichts der von uns erarbeiteten und hier vorgestellten Ergebnisse auf der Hand.

Der Schutz des Konsumenten vor kritisch belasteten Individuen einerseits und die Vermeidung der ungerechtfertigten Wegnahme eines wertvollen Lebensmittels andererseits lassen sich mittels Speziessanalytik besser ausbalancieren als bei ausschließlicher Beschränkung auf die reine Elementanalytik.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Gemäß § 13 Absatz 5 LFGB ist das Bundesministerium für Umwelt federführend zuständig für die Verhütung von Gefährdungen der Verbraucherinnen und Verbraucher, die von Lebensmitteln ausgehen, welche einer Einwirkung durch Verunreinigungen der Luft, des Wassers oder des Bodens (sog. Umweltkontaminanten) ausgesetzt waren. Im Bereich der Lebensmittel gehören Fische bzw. Fischereierzeugnisse zu denen mit einem erhöhten Kontaminationsrisiko durch Quecksilber (Hg). Seit den unter dem Begriff „Minamata-Katastrophe“ eingetretenen Ereignissen in Japan sind weltweit tausende von Studien und Untersuchungen zu dieser Problematik erarbeitet worden. Bei deren großer Mehrzahl beschränken sich die Ergebnisse auf das unspizierte Gesamt-Hg.

Spezierung von Quecksilber unerlässlich für Expositionsabschätzung

Die genaue Ermittlung der Quecksilbergehalte (Hg) von Fischen ist ein wichtiges Instrument sowohl bei der Überwachung der Umwelt als auch innerhalb der Lebensmittelüberwachung. Zwar setzt das Gemeinschaftsrecht in VO (EG) 1881/2006 Höchstgehalte für potenziell toxisch Schwermetalle einschließlich Quecksilber in Fischereierzeugnissen zurzeit ausschließlich über die Gesamtgehalte der einzelnen Elemente fest. Die Datenlage für das Vorkommen von gesamt-Quecksilber in Fischen ist äußerst umfangreich. Ein gewichtiges Problem besteht allerdings darin, dass die Datenlage an spezierten, den Anteil an Methyl-Hg berücksichtigenden Untersuchungsergebnissen von Fischen deutlich hinter der für Gesamt-Hg zurückfällt. Die genaue Kenntnis der Art ihrer chemischen Bindung (die sog. „Speziation“) im Gesamtmolekül wird jedoch zunehmend als wichtiges Kriterium für eine objektive Bewertung potenziell toxischer Elemente anerkannt. Unter den in Umweltproben vorkommenden Hg-Verbindungen überragt die Spezies „Methylquecksilber“ alle übrigen an Giftigkeit. Im Auftrag der Europäischen Kommission hat die Reuropäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) 2003 den vom Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) abgeleiteten Wert für die „vorübergehend tolerierbare wöchentliche Aufnahme“ (provisional tolerable weekly intake (PTWI)) mit 1,6 Mikrogramm Methyl-Hg pro Kilogramm Körpergewicht festgesetzt. Das National Research Council (NRC) der USA hat 2000 eine entsprechende Aufnahmegrenze (Intake Limit) von 0,7 µg/kg Körpergewicht festgesetzt.)

Um den Forderungen der EU (EFSA, 18.03.2004) nach Einführung der Hg-Speziesanalytik gerecht zu werden, haben das Bundesumweltministerium und das Bundesinstitut für Risikobewertung das Institut für Fischkunde Cuxhaven (IFF Cux) des Niedersächsischen Landesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (LAVES) mit der Entwicklung einer Routine fähigen Methode beauftragt. Das IFF Cuxhaven ist ein Schwerpunktinstitut für Fische und Fischereierzeugnisse innerhalb des LAVES und durch seine Expertise in der anorganischen und organischen Analytik von Fischereierzeugnissen bundesweit anerkannt.

Als am besten geeignetes Untersuchungsverfahren für die Spezies-Analytik von Hg in Fischen und Fischereierzeugnissen hat sich eine Kopplung der Gaschromatographie mit der Kaltdampf-Atomfluoreszenz (GC-CVAFS) herausgestellt. In der jetzt in Cuxhaven entwickelten Version ist diese Methode robust, mengenmäßig leistungsfähig, vergleichsweise kostengünstig und bei entsprechender Ausstattung leicht von anderen Anwendern zu übernehmen.

Nach erfolgreicher Entwicklungsarbeit hat das Cuxhavener Institut mittels dieser Methode in den vergangenen zwei Jahren an die tausend Proben aus der gesamten Palette mariner bzw. aquatischer Organismen, die bei der menschlichen Ernährung eine Rolle spielen, untersucht. Somit stehen nunmehr neben den durch die klassische Methode „Gesamt-Hg“ gewonnenen Daten auch die durch Speziesanalytik ermöglichten zusätzlichen Parameter „Methylquecksilber“ und „Anorganisches Quecksilber“ in großer Zahl zur Verfügung.

Verbesserter Verbraucherschutz

Bei bisherigen Überwachungsmaßnahmen wurde – gestützt durch die derzeit geltenden rechtlichen Bestimmungen der VO (EG) 1881/2006 – Quecksilber in Lebensmitteln ausschließlich über den Parameter Gesamt-Hg bewertet. Diesem Vorgehen lag eine Abschätzung zugrunde, nach welcher ein Anteil von 90 %) als Methyl-Hg vorliegt. Die Erkenntnisse aus der aktuellen Cuxhavener Erhebung haben diese Annahme für eine Vielzahl von Proben bestätigt, aber auch gezeigt, dass manche Arten Hg praktisch zu 100 % als Me-Hg enthalten. Daneben können einzelne Arten oder Individuen aber auch Anteile von < 50 % aufweisen.

Bei mehreren kontaminationsträchtigen und dabei z.T. hochpreisigen Arten wie bestimmten Thunfischarten, Haien, Heilbutt, Schwertfisch, Buttermakrele u.a. ist die Bewertung nach erfolgter Speziesanalytik vorzuziehen, da bei Proben dieser Arten die Hg-Spezies-Anteile erhebliche Streubreiten aufweisen und außerdem Abhängigkeiten von der Gesamt-Belastungshöhe gegeben sind.

Die beiden Ziele „Effektiver Verbraucherschutz“ und „Vermeidung ungerechtfertigter Beanstandungen“ lassen sich u.E. nur durch Einbeziehung der Spezies-Analytik gleichberechtigt und gleichwertig in Einklang bringen.

4. Danksagungen.

Bei folgenden Personen und Institutionen möchten wir an dieser Stelle bedanken:

- Dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) und dem Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) für die Erteilung des vorliegenden Forschungs- und Entwicklungsvorhabens
- Unserer Mitarbeiterin Frau Angela Grabow (Chemielaborantin) für die Mitarbeit bei der Methodenentwicklung und bei der Durchführung der bisherigen Untersuchungen
- Unserem Mitarbeiter Herrn Selver Rudi für die Mitarbeit bei der Probenvorbereitung
- Dem Johann Heinrich von Thünen-Institut, Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei (ehemals Bundesforschungsanstalt für Fischerei), Institut für Fischereiökologie – vertreten durch Herrn Dr. Michael Haarich – für die freundliche Überlassung von zahlreichen für uns sehr wertvollen Fischproben.

5. Zitierte Literatur

- 1: Kaiser, G., Tölg, G.: Mercury, The Handbook of Environmental Chemistry, Vol 3, Part A, 1 – 58 (1980)
- 2: Kudo, A., Turner, R.: Mercuri Contamination in Minamata Bay: Historical Overview and Progress towards Recovery, in: Ebinghaus, R. et al. (Eds.) Springer-Verlag Berlin, New York, 143-158 (1999)
- 3: Hatch, E.R., Ott, W.L.: Determination of Traces of Mercury by Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry, Anal. Chem. 40, 2085-2087 (1969)
- 4: Westöö, G.: Determination of Methylmercury Compounds in Foodstuff. I. Methylmercury Compounds in Fish. Identification and Determination. Acta Chem. Scand. 20, 2131-2138 (1966)
- 5: Westöö, G.: Determination of Methylmercury Compounds in Foodstuff. II. Determination of Methylmercury in Fish, Egg, Meat and Liver. Acta Chem. Scand. 21, 1790-1800 (1967)
- 6: Westöö, G.: Determination of Methylmercury Salts in Various Kinds of Biological Material. Acta Chem. Scand. 22, 2277-2280 (1968)
- 7: Bestimmung des Hg-Gehaltes der Seefische und anderer Meerestiere in Abhängigkeit von physiologischen Determinanten zur Analyse der Fangplätze und zur Durchführung einer lebensmittelrechtlichen Beurteilung der Seefische im Rahmen der Marktkontrolle. Abschlussbericht des Staatlichen Veterinäruntersuchungsamtes für Fische und Fischwaren Cuxhaven zum Forschungsauftrag des Bundesministers für Jugend, Familie und Gesundheit (1977)
- 8: Krüger, K.-E., Nieper, L.: Bestimmung des Hg-Gehaltes der Seefische auf den Fangplätzen der deutschen Hochsee- und Küstenfischerei. Arch. Lebensmittelhyg. 29, 165 – 168 (1978)
- 9: Kruse, R., Krüger, K.-E.: Durchführung einer Dreijahresstudie über die Quecksilberbelastung der für den deutschen Markt wichtigsten Fischarten aus ausgewählten Fangplätzen des Nordatlantiks. Abschlussbericht des Staatlichen Veterinäruntersuchungsamtes für Fische und Fischwaren Cuxhaven zum Forschungsauftrag des Bundesgesundheitsamtes (1988)
- 10: Harms, U., Bunke, M.: Ausarbeitung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von Monomethylquecksilber und anorganischem Quecksilber in Fischgewebe und Zooplankton. Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungsbericht FKZ 200 22 230 – Dezember 2002
- 11: Heumann, K.G. Elemental Species Analysis with Isotope Dilution Mass Spectrometry, in: Broekaert, J.A.C., Gücer, S., Adams, Metall speciation in the Environment. Springer Verlag, Heidelberg, 153-168 (1990)
- 12: Demuth, N. Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (MSIVA) als Validierungsmethode für Bestimmungsmethoden von Methylquecksilber mittels GC/ICP-MS. Dissertation an der Johannes Gutenberg Universität, Mainz (2001)
- 13: Küllmer, K.: Weiterentwicklung einer GC/AFD-Methode zur Bestimmung von Methylquecksilberverbindungen in der Umwelt und deren Anwendung in anthropogen beeinflussten und unbeeinflussten Regionen. Dissertation an der Johannes Gutenberg Universität, Mainz (2002)
- 14: Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 DER KOMMISSION vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln, Amtsblatt der Europäischen Union, L 364/5
- 15: Fischinformationszentrum (FIZ): Daten und Fakten, Ausgabe 2004 (zu beziehen über das Fischinformationszentrum, Große Elbstr. 133, D-22767 Hamburg)

6. Eigene Vorabveröffentlichungen von Teilen des Vorhabens

Kruse, R.: Automated determination of Hg-species in marine biota by means of GC-CVAFS after TMAH-digestion and solvent stripping as serial sample preparation procedure.
Posterpräsentation auf der ICES annual science conference 19.-23.09.2006, Maastricht, the Netherlands

Kruse, R.: Automated multiple determination of Hg-species in marine biota by GC-CVAFS after TMAH digestion and solvent stripping.
Posterpräsentation auf der „Tracespec“, 04.-06.09.2007, Universität Münster

Kruse, R., Bartelt, E., Grabow, A.: Determination of Hg-species in commercial fish by GC-CVAFS after TMAH digestion and solvent stripping.
Vortrag auf der “WEFTA 2007”, 37th WEFTA annual meeting, Lissabon, Portugal, 24.-27.10.2007

7. Kontakte (Korrespondenzanschrift)

Dr. Reinhard Kruse (Diplom-Chemiker)
Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (LAVES)
– Institut für Fische und Fischereierzeugnisse Cuxhaven (IFF Cux)
Schleusenstraße 1
D 27472 Cuxhaven
Tel.: 04721 698925
E-mail: Reinhard.Kruse@Laves.Niedersachsen.de