



universität
wien

DIPLOMARBEIT / DIPLOMA THESIS

Titel der Diplomarbeit / Title of the Diploma Thesis

„Schwermetalle im Flussbarsch *Perca fluviatilis* aus dem
Müggelsee bei Berlin“

verfasst von / submitted by

Oskar Herbert Palle

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of
Magister der Naturwissenschaften (Mag. rer. nat.)

Wien, 2018 / Vienna, 2018

Studienkennzahl lt. Studienblatt /
degree programme code as it appears on
the student record sheet:

A 190 423 412

Studienrichtung lt. Studienblatt /
degree programme as it appears on
the student record sheet:

Lehramtsstudium UF Chemie / UF Physik

Betreut von / Supervisor:

Mag. Dr. Franz Jirsa, Privatdoz.

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen, die mich im Laufe meines Studiums und beim Verfassen dieser Arbeit unterstützt haben, bedanken.

Insbesondere gilt mein Dank meinen Eltern Monika und Kurt, stellvertretend für die ganze Familie, die anscheinend nie am erfolgreichen Studiumabschluss gezweifelt haben.

Ein besonderes Dankeschön geht an meinen Betreuer Hr. Mag. Dr. Franz Jirsa für die Zeit, die er so ohne weiteres geopfert hat. Ohne ihn wäre diese Arbeit gar nicht möglich gewesen.

Danke auch an Christof Plessl und Philip Pirkwieser für die Beantwortung aller Fragen, die sich im Labor aufgetan haben und die selbstlose Unterstützung bei allen Tätigkeiten.

Meine Freunde möchte ich an dieser Stelle ebenso erwähnen, da ohne sie die Studienzeit nicht vorstellbar gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	3
1.1 Schwermetalle	5
1.1.1 Chrom (Cr).....	5
1.1.2 Eisen (Fe).....	6
1.1.3 Nickel (Ni).....	7
1.1.4 Kupfer (Cu)	8
1.1.5 Zink (Zn)	9
1.1.6 Rubidium (Rb)	10
1.1.7 Silber (Ag).....	11
1.1.8 Cadmium (Cd)	12
1.1.9 Quecksilber (Hg).....	13
1.1.10 Blei (Pb)	14
1.2 Bioakkumulation von Schwermetallen in Fischparasiten.....	16
1.3 Zielsetzung der Arbeit.....	18
 2. Proben und Methodik	19
2.1 Müggelsee	19
2.2 Proben	21
2.2.1 Fischart.....	23
2.2.2 Parasitenart.....	24
2.3 Analytische Methoden	25
2.3.1 Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS).....	25
2.3.1.1 Graphitrohr-AAS (GF-AAS)	27
2.3.1.2 Kaltdampf-AAS (CV-AAS)	28
2.3.2 Totalreflexions-Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (TXRF).....	29
2.4 Probenvorbereitung	31
2.5 Probenanalysen	33
2.5.1 CV-AAS	33
2.5.2 GF-AAS	35

2.5.3 TXRF	37
2.6 Statistik	39
3. Ergebnisse.....	40
3.1 Chrom (Cr)	40
3.2 Eisen (Fe).....	41
3.3 Nickel (Ni)	42
3.4 Kupfer (Cu).....	43
3.5 Zink (Zn)	44
3.6 Rubidium (Rb)	45
3.7 Silber (Ag).....	46
3.8 Cadmium (Cd)	47
3.9 Quecksilber (Hg)	48
3.10 Blei (Pb).....	49
3.11 Trockenmasse	51
4. Diskussion.....	52
4.1 Einschätzung der Schwermetallbelastung.....	52
4.2 Konzentrationsunterschied Muskel - Leber	53
4.3 Schwermetallakkumulation vom Plerozerkoid <i>T. nodulosus</i> im Wirt <i>P. fluviatilis</i>	54
4.4 Vergleich mit anderen Studien	56
5. Literaturverzeichnis	58
6. Abbildungsverzeichnis.....	63
7. Tabellenverzeichnis	64
8. Anhang.....	65
8.1 Zusammenfassung	65
8.2 Abstract.....	67
8.3 Einzelergebnisse	68

1. Einleitung

Der Begriff SCHWERMETALLE wird in Publikationen im Bereich der Umwelt- und Ökotoxikologie allgemein als Gruppe von Metallen bzw. Halbmetallen verwendet, die in Zusammenhang mit Verunreinigung und potentieller Toxizität stehen, wobei Toxizität bei essentiellen Metallen durchaus eine Mangelercheinung miteinschließt (Nordberg et al. 2015, p. 3). Es muss auch unterschieden werden in welcher Form/Verbindung sich die jeweiligen Metalle befinden. So kann ein Metall oder Halbmetall toxisch in metallorganischen, anorganischen Verbindungen, als auch im gediegenen Zustand auftreten. Es ist eine wichtige Aufgabe, Informationen über Toxizität und Akkumulation zu sammeln, um präventiv handeln zu können. Ein aktuelles Beispiel hierfür ist die Erforschung der Toxizität von metallischen Nanopartikeln (Nordberg et al. 2015, p. 9).

Eine Definition für Schwermetalle wird in der Literatur über die Dichte (ρ) gegeben. Dort beschreiben Quellen sie als Metalle oder Halbmetalle mit $\rho > 5 \text{ g/cm}^3$. Die Problematik für diese sehr simple und allgemeine Beschreibung ist mittlerweile aber bekannt (Holleman et al. 2007, p. 1141; Alloway 2013, p. 4). Auch die IUPAC gibt keine Begriffsdefinition vor, weswegen Möglichkeiten für eine einheitliche und klare Beschreibung von metallischen Elementen auf Basis deren Toxizität beispielsweise von Duffus (2002) vorgeschlagen wurden:

- Eine Klassifizierung über das Periodensystem in vier breite Kategorien: s-, p-, d-, f-Block
- Eine Beschreibung über deren Verhalten als Lewis-Säure (weiche oder harte Säure)

Als Definition für die untersuchten Metalle in dieser Arbeit, mit Ausnahme von Rubidium, genügt allerdings die $\rho > 5 \text{ g/cm}^3$.

Die Umwelt, in der Metalle sowohl anthropogen eingeführt wurden als auch natürlich vorkommen, kann in Ökosysteme unterteilt werden, in denen eine dynamische Interaktion zwischen Organismen stattfindet. Die Gesamtheit dieser Ökosysteme nennt man dann die Biosphäre, analog zur Lithosphäre, Hydrosphäre und Atmosphäre (Hanrahan 2012, p. 5). Metallionen (in dieser Form werden sie meist aufgenommen) haben durchaus auch eine lebensnotwendige Funktion. Man unterscheidet deswegen zwischen essentiellen und nicht-essentiellen Metallen (Markert et al. 2015, p. 105). Es könnten ohne Metalle keine Lebewesen existieren. Für jede Form von Leben sind zumindest ein paar Metalle notwendig (meist Mg, K,

Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo). Ca^{2+} wird in die Knochen als unterstützende Verbindung eingebaut und dient bei Enzymen unter anderem zur Deaktivierung derselben. Mg^{2+} kommt in über 300 enzymatischen Reaktionen als Co-Faktor vor. Bei Pflanzen findet man Mg^{2+} als Zentral-Ion im Chlorophyll (Ternes 2013, pp. 40ff).

Essentielle Metalle müssen demzufolge vom Organismus aufgenommen werden, da ein Mangel an diesen gesundheitliche Folgen nach sich ziehen kann. Nicht-essentielle Metalle haben ab bestimmten Konzentrationen toxische Wirkungen und werden unterhalb dieser Schwelle vom Organismus bestenfalls toleriert (Martin 2006, p. 2607).

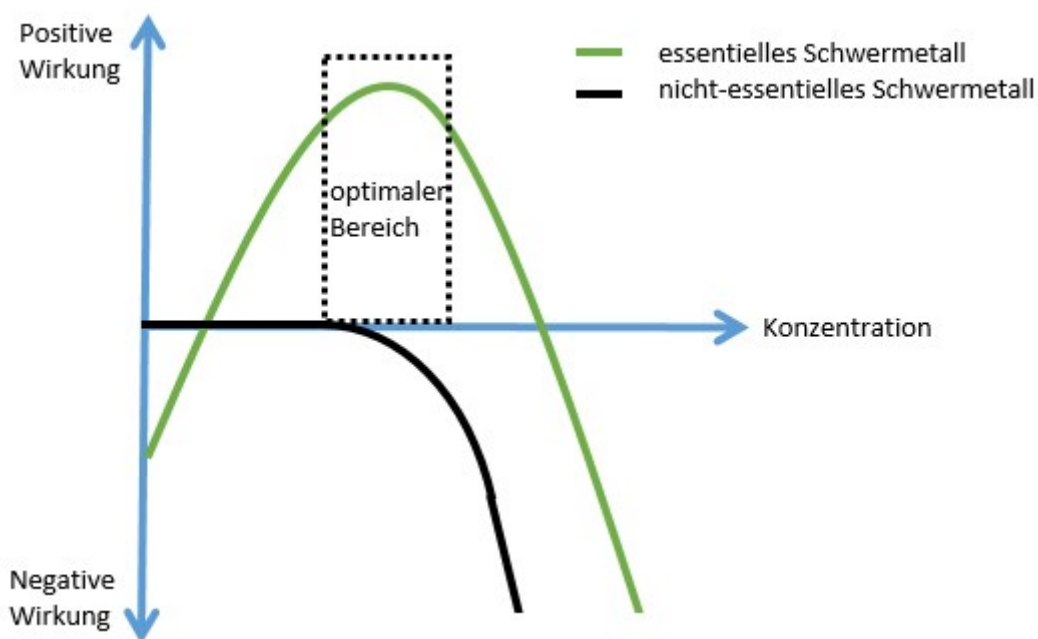


Abb.1: Konzentration-Wirkung für essentielle und nicht-essentielle Metalle (vgl. Heintz 1990, p. 230, Abb. 10-1)

Der optimale Konzentrationsbereich variiert bei den jeweiligen essentiellen Metallen sehr stark und wird über verschiedenste Mechanismen in Organismen bestmöglich konstant gehalten. Die optimale Kupferkonzentration liegt im Blut beim Menschen beispielsweise bei ca. 10^{-10} mol/L (Martin 2006, p. 2608). Eine Anreicherung in der Leber und Niere wird oft beobachtet, da sowohl die Stoffwechselaktivität als auch Bindungsmechanismen ausgeprägter sind. Die Ausscheidung erfolgt schließlich über Stuhl und Harn, aber auch Schweiß (Heintz et al. 1990, p. 229). Wichtig sind auch gegenseitige Abhängigkeiten von Metallen, so kann ein Überschuss an Zink zu einer reduzierten Absorption von Kupfer führen,

ein Mangel an Zink wiederum zu erhöhter Toxizität von Cadmium. Diese Abhängigkeiten und weitere Faktoren (Alter, Krankheit etc.) führen dazu, dass Konzentrationswerte für Menschen schwierig zu ermitteln sind, ab wann ein Schwermetall essentiell optimal wirkt (Martin 2006, p. 2608).

Nicht-essentielle Metalle können wiederum schon bei sehr geringen Konzentrationen erhebliche Schäden anrichten, da sie entweder wie Arsen eine starke Affinität zu Protein-Thiol-Gruppen aufweisen oder wie Cadmium bestimmte Stoffwechsel (Calciumphosphat und Vitamin D3) stören können (Gross et al. 2003, p. 1068). Darüber hinaus ist eine Akkumulierung über einen großen Zeitraum möglich, wenn diese Metalle nicht abgebaut werden. Blei besitzt in der Leber und Niere eine Halbwertszeit von 2 Jahren und kann als organische Bleiverbindung (Triethylblei-Kation) die Blut-Hirn-Schranke überwinden und erhebliche Schäden anrichten (Ternes 2013, pp. 191, 267).

Besteht die Tatsache, dass sich Schwermetalle nicht vom Organismus in weniger toxische Verbindungen metabolisieren lassen, gibt es weitere Möglichkeiten, wie sich der Körper schützen kann. Dies involviert die Bindung an spezifische Proteine (Metallothioneine), um die Toxizität zu senken, oder eine Umwandlung in unlösliche Formen mit langfristiger Lagerung. Bioakkumulation und -magnifikation kann hier leicht über die Nahrungskette erfolgen (Gross et al. 2003, p. 1067).

1.1 Schwermetalle

Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schwermetalle im Detail bezüglich Vorkommen, biologischer und toxikologischer Aspekte sowie Umwelteintrag behandelt.

1.1.1 Chrom (Cr)

Chrom kommt als α -Chrom in kubischer und als β -Chrom in hcp-Gitterstruktur vor (Ternes 2013, p. 81). Der durchschnittliche Gehalt in der Lithosphäre beträgt 102 mg/kg. Die Dichte beträgt 7,19 g/cm³ und es ist ein silberglänzendes, schmiedbares Metall (Enghag 2004, p. 571). Es wird industriell in der Metallurgie, Pigment- und Farbherstellung, Papierproduktion, Gerberei als auch zur Herstellung von rostfreiem Stahl verwendet (Bailey et al. 2002, pp. 388f). Chrom ist beständig gegen Luft und H₂O. Starke Oxidationsmittel führen zu einer

Passivierungsschicht in Form von CrO_3 (Enghag 2004, p. 584). Legierungen von Chrom führen zu Spezialstählen, u.a. Ferrochrom (60% Cr), Vanadium-Stahl (1% Cr) und 18/8 Stahl (18% Cr und 8 % Ni) (Ternes 2013, pp. 81f). Biologisch kann es eine zentrale Rolle als Cr^{3+} im Kohlenhydrat- und Fettstoffwechsel spielen, seine essentielle Bedeutung als Spurenelement ist dennoch umstritten (Gonnelli et al. 2013, p. 315; Ternes 2013, p. 86).

Verbindungen von Cr^{6+} als Chromat- und Dichromat-Ionen wirken stark toxisch und werden deswegen bei technischen Prozessen bei Abgabe in die Umwelt stark reguliert. Primär kommt Cr^{6+} in der Umwelt nur durch menschliche Aktivität vor. Chromat kann aufgrund der Ähnlichkeit zum Sulfat-Anion sehr gut die Zellmembran passieren und kann dort die Aminosäure Cystein und das Tripeptid Glutathion oxidieren. Chromhaltige Substanzen können über Feinstaub (u.a. Chromhaltige Farben), Trinkwasser, Nahrungsmitteln und Hautkontakt aufgenommen werden. Bei Überdosierung und bei Mangelerscheinung vom essentiellen Spurenelement Cr^{3+} können gesundheitliche Probleme auftreten (Gonnelli et al. 2013, p.315; Ternes 2013, p.87; Enghag 2004, pp. 587f). Chrommangel ist allerdings schwierig auszubilden, weswegen die empfohlene Tagesdosis sukzessive reduziert wurde. Auch wird ein Mechanismus im Menschen vermutet, der die Aufnahme von Chrom reguliert, aufgrund inverser Proportionalität von Absorption und Einnahme (Vincent 2006, p. 1).

1.1.2 Eisen (Fe)

Eisen ist das prädominante Element im Erdkern und zählt zum zweithäufigsten Metall der Erde überhaupt. In der Lithosphäre tritt es als Verbindung in Form von Oxiden, Sulfiden und Carbonaten auf (Ternes 2013, p. 107), mit einem durchschnittlichen Gehalt von 56,3 g/kg und einer Dichte von 7,87 g/cm³ (Enghag 2004, p. 167). Die wichtigsten Verbindungen sind Magnetit (Fe_3O_4), welcher mit den besten ferromagnetischen Eigenschaften Rückschlüsse auf die Umkehr des Erdmagnetfelds schließen ließ, Roteisenstein (Fe_2O_3), Spateisenstein (FeCO_3), Eisenkies (FeS_2) und Magnetkies (Fe_{1-x}S). Die Darstellung folgt dem Hochofenprozess mit der Reduktion von oxydischen Eisenerzen durch Koks (Holleman et al. 2007, pp. 1636f). Das dadurch erhaltene Roheisen kann durch Verringerung des Kohlenstoffanteils zu Stahl weiterverarbeitet werden (Enghag 2004, pp. 171f). Verschiedene Stähle haben unterschiedliche Legierungen, von denen bereits ein paar im Zusammenhang mit Chrom

erwähnt wurden. Im Jahr 2000 war die Europäische Union führend in der Weltproduktion von Stahl vor China, Japan und den USA (Enghag 2004, p. 211).

Eisen nimmt in allen Formen des Lebens eine entscheidende Rolle ein, selbst in den primitivsten Organismen. Allein wegen dieser Tatsache kann man festhalten, dass Eisen ein essentielles Schwermetall ist. Es kann mehrere Oxidationsstufen einnehmen, von denen Fe^{2+} und Fe^{3+} in der Natur relevant sind (Bailey et al. 2002, p. 383). Pflanzen binden Eisen an Phytoferritine, die für die Chlorophyllsynthese unbedingt notwendig sind. Eisenmangel führt bei Pflanzen zu Chlorose (Erbbleichen und Gelbwerden der Blätter). Die Chelatverbindung Porphin bildet mit Eisen eine Komplexverbindung und ist das aktive Zentrum der Häm-Gruppe. Vertreter mit Häm-Gruppen sind unter anderem Chlorophyll (Mg statt Fe) und Myoglobin, welches Sauerstoff in Muskelzellen bindet und abhängig vom Tier in verschiedenen Konzentrationen vorliegt. Hämoglobin ist vermutlich der bekannteste Vertreter, welches dem Blut die rote Farbe gibt und für den Sauerstoff- und Kohlendioxidaustausch verantwortlich ist. Hämoglobin wird nach ca. 100 Tagen abgebaut und neu synthetisiert, was zu einem täglichen Eisenbedarf von 10-15 mg führt, wobei bereits ein Großteil des Eisens, vom abgebauten Hämoglobin kommend, wiederverwertet wird. Cytochrom ist ein Enzymkomplex, der ebenso eine Häm-Gruppe enthält, aber dessen Porphyrin-Ringsystem anders aufgebaut ist und deshalb keinen Sauerstoff transportieren kann. Es ist allerdings sehr wichtig im Dünndarm und in der Leber, wo es eine entgiftende Rolle spielt (Enghag 2004, p. 212f; Ternes 2013, pp. 115-121).

Es gibt Krankheiten, bei denen die Eisenregulation gestört ist (z.B. Hämochromatose). Dies führt zu einer Akkumulation in Leber und weiteren Organen und kann letal wirken. Eine Überversorgung beeinflusst ein erhöhtes Risiko an Infektionskrankheiten. Eisenvergiftungen sind aber sehr unüblich (Ternes 2013, pp. 126f). Daher wirkt es in Wasser nicht toxisch, kann aber unangenehme, wenn auch harmlose Folgen haben, wie z.B. veränderten Geschmack und „Rostflecken“ auf der Kleidung. Für Eisenkonzentrationen gibt es im Trinkwasser laut USPH (U.S. Public Health) Grenzwerte von 0,3 mg/L. (Bailey et al. 2002, p. 388).

1.1.3 Nickel (Ni)

Nickel zählt zu den Spurenelementen, die auch in relativ hohen Konzentrationen natürlich auftreten können. Wichtigste Erze sind hierbei die Sulfid-Verbindungen Pentlandit (NiS) und Nickelmagnetkies (Gemisch aus CuFeS_2 und NiS) sowie die Arsenid-Verbindung Rotnickelkies (NiAs) (Ternes 2013, p. 137). Für die Nickelgewinnung werden Nickelsulfid- und Nickeloxiderze abgebaut. Das durchschnittliche Vorkommen in der Lithosphäre beträgt 84 mg/kg, mit einer Dichte von 8,9 g/cm³ (Enghag 2004, p. 685). Eine industrielle Verwendung von Nickel findet sich in der Stahlindustrie, der Herstellung von NiCd-Batterien und vielen weiterer Legierungen. Die nichtindustrielle Nutzung ist in der Medizin- (Zahnarztutensilien, orthopädische Implantate etc.) sowie Modebranche (Uhren, Schmuck, Brillenfassungen, Gürtelschnallen etc.) festzustellen. Verbrennungsprozesse, vor allem in Kohlekraftwerken, und die Stahlproduktion sind die hauptsächlichen Gründe für Nickelumweltbelastungen (Reichl 2002, p. 168; Klein et al. 2015, pp. 1092f).

Es wird viel debattiert, ob Nickel ein essentielles Metall für Säugetiere darstellt. Es ist nämlich als Cofaktor in nur wenigen Enzymen, unter anderem der Urease, welches Harnstoff spaltet, vorhanden. Es wird auch vermutet, dass es eine Rolle im Kohlenhydratstoffwechsel spielt (Ternes 2013, p. 138). Umgekehrt ist es für anaerobe Bakterien lebensnotwendig, da diese als Energieproduktion H_2 metabolisieren und dabei Methan freisetzen - eine Reaktion, in der Nickel als Katalysator fungiert. Auch für manche Pflanzen stellt es ein essentielles Schwermetall dar. Toxizität tritt bei chronischer Exposition von Nickelaerosolen in Form von kanzerogener Wirkung auf (z.B. Stahlindustrie). Die flüchtige Verbindung Nickeltetracarbonyl (Ni(CO)_4) ist stark toxisch, da es rasch im Körper zu Nickel und Kohlenmonoxid zerfällt, welches sofort an Hämoglobin gebunden wird und die Blut-Hirn-Schranke gut durchdringen kann. Bei geringen Kontaktmengen von Nickel treten vereinzelt auch Fälle von allergischen Reaktionen auf (Ternes 2013, p. 143; Enghag 2004, pp. 704f; Reichl 2002, p. 168; Klein et al. 2015, pp. 1096, 1099f).

1.1.4 Kupfer (Cu)

Kupfer kommt in der Natur gediegen und gebunden in Form von Oxiden, Sulfiden und Carbonaten vor. Der durchschnittliche Gehalt in der Lithosphäre beträgt 60 mg/kg mit der Dichte von 8,96 g/cm³ (Enghag 2004, p. 139). Die Darstellung erfolgt über Kupfersulfide und -oxide mit schmelzmetallurgischen Verfahren. Es weist die beste thermische und elektrische Leitfähigkeit nach Silber auf und wird heute in großem Maßstab als elektrischer Leiter und zur Prägung von Münzen verwendet (Enghag 2004, p. 151; Holleman et al. 2007, pp. 1433-1435, 1437). Anwendung findet Kupfer bei Legierungen wie Messing (CuZn), Bronze (CuSn) und „Neusilber“ (CuNiZn) (Ternes 2013, p. 148). Agrarnutzflächen zeigen häufig eine erhöhte Konzentration von Kupfer, was vermutlich auf Düngemittel, Pestizide und Abwässer zurückzuführen ist. Atmosphärische Deposition kann sowohl bei natürlichen als auch anthropogenen Prozessen auftreten. Beispiele sind Vulkaneruptionen, Wald- und Buschbrände und Metallproduktionen. Für die meisten Erdböden entspricht die Kupferkonzentration dem natürlichen Background (Oorts 2013, pp. 370-372).

Kupfer besitzt einen antibakteriellen Effekt, ähnlich wie Silber, und ist damit toxisch für Mikroorganismen. Darüber hinaus ist es ein Bestandteil von vielen Metallenzymen, mit Elektronen-Transfer- und Sauerstoffträgerfunktion (Enghag 2004, p. 165). In Pflanzen werden Kupferionen zum Aufbau von Plastocyanin benötigt, welches die Bildung von Chlorophyll fördert (Ternes 2013, pp. 153f). Es zählt daher zu den essentiellen Metallen für viele Organismen und kann wie jedes Metall bei zu hohen Konzentrationen toxisch wirken (Oorts 2013, pp. 368f). Erhöhte Kupferzufuhr führt letztendlich zur Leberzirrhose und manche Tiere zeigen schon bei niedrigen Konzentrationen Intoxikationserscheinungen (Schafe ab 20 mg/kg im Futter). Fische zeigen Vergiftungserscheinungen ab einer Konzentration von 0,5 mg/L im Wasser (Ternes 2013, p. 165). Bei Menschen sind vor allem Säuglinge gefährdet, da die Kupferausscheidung über die Leber erst nach einem Jahr ausgebildet wird. Eine erhöhte Resorption ist die Folge. Die Kupfer-Selbstregulierung von Organismen ist umso höher ausgeprägt, desto weiter oben sie in der Nahrungskette stehen. Hier reagieren wie bei Cadmium, Blei und Quecksilber Metallothioneine mit den jeweiligen Metallen um den Körper vor Metall-Sulfid-Verbindungen zu schützen (Bailey et al. 2002, pp. 389f).

1.1.5 Zink (Zn)

Zink kommt wie Cadmium in der Natur nur gebunden in Form von Sulfiden und Oxosalzen vor, mit dem wichtigsten Vertreter Zinksulfid (Zinkblende und Wurtzit) (Holleman et al. 2007, p. 1483). Die durchschnittliche Konzentration in der Lithosphäre liegt bei 70 mg/kg und die Dichte beträgt 7,135 g/cm³ (Enghag 2004, p. 759). Industriellen Nutzen findet es bei Legierungen, Schutzbeschichtungen, in Farben, als Zinkoxid in der Gummiproduktion und als Werkteile in Kraftfahrzeugen. Als Aerosol kommt Zink in der Atmosphäre, als hydratisiertes Metallion in Wasser und aufgrund von Gesteinswitterungen als wasserlösliche Verbindungen in Erdböden vor. Es ist ein essentielles Schwermetall und wirkt bei Überschuss toxisch (Sandstead 2015, pp. 1369f; Holleman et al. 2007, p. 1488; Ternes 2013, p. 176).

In Organismen kommt es als Zn²⁺-Ion vor und ist ein Bestandteil vieler Enzyme. Es geht eine Verbindung mit Metallothionein ein und wird in dieser Komplexverbindung gespeichert (Ternes 2013, p. 178). Die empfohlene Tagesdosis liegt für Männer bei 15 mg. Zinkmangel äußert sich durch verlangsamte Wundheilung und Haarausfall (Ternes 2013, p. 186). Es wird vermutet, dass ein Drittel des weltweiten Ackerlandes zu geringe Konzentrationen an Zink aufweist, womit Mangelercheinungen in Menschen auftreten können. Zufuhr von Zink mittels anorganischen Düngemitteln wird aus diesem Grund im Agrarbau stark betrieben. Eine Vergiftung äußert sich in Form von Erbrechen, Schwindel und Koliken. Aufgrund der Affinität zu Metallothionein kann eine Zinkvergiftung in Kupfermangel resultieren, vor allem wenn die Aufnahme der beiden essentiellen Schwermetalle nicht proportional ist (Sandstead 2015, pp. 1371, 1379; Enghag 2004, p. 775; Smolders et al. 2013, p. 469).

1.1.6 Rubidium (Rb)

Im Vergleich zu den anderen Alkaliverbindungen kommen Rubidium-Verbindungen sehr selten vor. Lepidolith ist das Erz mit der höchsten Konzentration (bis 1 %) (Holleman et al. 2007, p. 1271). Der durchschnittliche Gehalt in der Erdkruste beträgt 90 mg/kg, mit einer Dichte von 1,53 g/cm³ (Enghag 2004, pp. 301). Rubidium gehört der Definition wegen nicht zu den Schwermetallen. Es ist kein äußerst seltenes Metall, schließlich ist es häufiger vorhanden als Blei. Der Ionenradius ist dem von Kalium ziemlich ähnlich und es lassen sich die zwei Elemente nur im Beisein finden. Der weltweite Bedarf an Rubidium ist mit 2 Tonnen pro Jahr sehr gering und es wird deshalb kaum gefördert. Natrium hat nämlich meistens dieselben

Funktionen, bei viel geringeren Produktionskosten. Nutzen findet das Metall hauptsächlich bei Forschungszwecken, als Bose-Einstein-Kondensat beispielsweise (Ternes 2013, pp. 27f; Enghag 2004, pp. 310f).

Rubidium wird hauptsächlich in Gemüse gefunden und wurde deswegen als essentielles Spurenelement für Pflanzen vorgeschlagen. Die Aufnahme beim Menschen beträgt 1,5 mg/Tag und es befinden sich ca. 350 mg Rb im menschlichen Körper. 90 % wird im Darm absorbiert und im gesamten Organismus verteilt ohne spezifischer Affinität zu irgendeinem Organ. Rubidium zählt als nicht toxisch, es wurden aber Versuchsreihen mit Mäusen und den verschiedensten ionischen Verbindungen von Rubidium durchgeführt, wo unter anderem Rubidiumcarbonat (Rb_2CO_3) Probleme in der Leber induzierte. Vergleichsstudien mit dem häufig genutzten Natriumcarbonat (Na_2CO_3) ergaben keinerlei Toxizität. Die Ergebnisse dieser Studie zeigten, dass die Rubidium-Verbindungen komplett unterschiedliche biologische Auswirkungen haben können (Usuda et al. 2014, pp. 263, 266f). Eine andere Studie konnte nachweisen, dass bereits kleine Konzentrationen von Rb in Kombination mit anderen Metallen sich negativ auf die Spermatogenese der Fische auswirkten (Yamaguchi et al. 2007, pp. 49f).

1.1.7 Silber (Ag)

Silber kommt in der Natur gediegen als auch in Erzen vor (meistens in Sulfid-Verbindungen). In der Lithosphäre beträgt der mittlere Gehalt 78 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Eine wichtige Eigenschaft ist die elektrische und thermische Leitfähigkeit, die bei Silber am höchsten aller Metalle ist (Holleman et al. 2007, pp. 1452f; Clemente 2013, p. 535). Die Dichte beträgt 10,49 g/cm^3 (Enghag 2004, p. 125). Aufgrund der geringen Härte wird es nicht in reinem Zustand verarbeitet, sondern als Legierung (Silber-Kupfer-Legierungen). Ausgangsmaterialien zur Gewinnung stellen sowohl reines Silber, als auch silberhaltige Blei- und Kupfererze dar. Die weltweit größte Förderstätte befindet sich in Mexiko, gefolgt von Peru. Die Weltproduktion steigt signifikant seitdem China und Chile 2008 ebenso mit der Förderung begonnen haben (Enghag 2004, pp. 134-137; Clemente 2013, p. 536). Interessant ist die toxische Wirkung auf Mikroorganismen, weswegen Silber als Bakterizid eingesetzt wird und auch Silberbesteck noch immer eine Berechtigung hat, was Hygiene und Geschmacksneutralität betrifft (Ternes 2013, p. 166; Enghag 2004, p. 204; Clemente 2013, p. 539).

Silber wird bei analogen Kamerafilmen als lichtempfindliche Schicht in Form von Silbernitrat eingesetzt, was als anthropogener Umwelteintrag dank der digitalen Fotografie irrelevant geworden ist. Modernere (Knopf-) Batterien benutzen Silberoxid als Kathode mit Zink als Anode, Zahnfüllungen in Form von Amalgam bestehen zu ca. 40 % aus Silber und „Versilbern“ von Glas wurde lange zur Spiegelherstellung genutzt (Clemente 2013, p. 539). Der häufigste Einsatz von Silber dient heute der Herstellung von Silbernanopartikeln, vorhanden in den verschiedensten Kosmetik- und Hygieneprodukten (Ternes 2013, p. 169). Die erwähnte toxische Wirkung bei Mikroorganismen ist problematisch bei Einfuhr dieser nanokristallinen Strukturen, welche potenter reagieren als deren ionische Form - in Böden und Gewässer durch die resultierende Störung des Ökosystems. Auch wenn die Wirkung von Silber-Ionen und nanokristallines Silber für Menschen noch nicht vollends erforscht ist, stellen sie eine hohe toxische Wirkung bei Fischen dar. So wurde in *Danio rerio* (Zebrafisch) eine Toxizität gegenüber Silbernanopartikeln festgestellt. Die Größe der Nanopartikel ist dabei nicht allein ausschlaggebend für deren Toxizität, wie Studien zeigen konnten. *D. rerio* wird mittlerweile als Modell zur Forschung im Bereich Nanotoxikologie herangezogen. Gründe dafür sind unter anderem die hohe Homologie zum menschlichen Genom und die Vergleichbarkeit der Gewebearten. (Visai et al. 2013, pp. 384f).

1.1.8 Cadmium (Cd)

Cadmium kommt in der Natur kationisch in Form von Sulfiden und Oxosalzen vor. Die Dichte beträgt 8,642 g/cm³. Der durchschnittliche Gehalt in der Lithosphäre beträgt 150 µg/kg und ist in allen Erdböden natürlich vorhanden (Enghag 2004, p. 777, Holleman et al. 2007, pp. 1483f). Cadmium kommt fast immer als Begleiter von Zink-Verbindungen (ZnS, ZnCO₃) vor. Aus diesem Grund wird Cadmium meistens als Nebenprodukt der Zinkgewinnung gewonnen (Ternes 2013, pp. 187f). Cadmium ist ein nicht-essentielles Metall und wurde durch atmosphärische Ablagerung und Einsatz von phosphathaltigen Düngemitteln vermehrt in die Umwelt abgegeben, weswegen der Cd-Gehalt von Erdböden den natürlichen Hintergrund immer überschreitet (Smolders et al. 2013, pp. 283f). Cadmium wirkt stark toxisch und kann auf verschiedenste Arten in die Nahrungskette eingeführt werden. So absorbieren Pflanzen Cadmiumionen über das Grundwasser, welche wiederum von Menschen und Tieren verzehrt werden. Umgekehrt ist der Gehalt von Cadmium in den Tiefen der Weltmeere um ein Vielfaches höher als an Küsten- und Oberflächennähe, was einen Vorteil für die

Fischpopulation darstellt (Enghag 2004, p. 787; Holleman et al. 2007, p. 1486; Bailey et al. 2002, pp. 391f).

Durch umweltregulatorische Maßnahmen nahm der industrielle Nutzen von Cadmium in PVC-Stabilisatoren, Pigmenten und Beschichtungen rapide ab. Heute wird ca. 80 % für die Herstellung von wieder aufladbaren Batterien (NiCd) genutzt, wobei auch hier vermehrt Alternativen in Einsatz kommen und der Cadmium-Anteil recycelt wird (Enghag 2004, pp. 785f; Bailey et al. 2002, pp. 391f).

Die hohe Toxizität von Cadmium ist darauf begründet, dass es als Substitut für Zink in wichtigen Enzymen eingebaut werden kann und diese darauf deaktiviert. Cd^{2+} hat nämlich einen Ionenradius von 95 pm, sehr ähnlich zu Zn^{2+} (74 pm) und Ca^{2+} (100 pm). Bei Säugetieren und Fischen wird das Metall vorwiegend in Leber und Niere akkumuliert, wo es an Metallothioneine (Transportproteine) gebunden wird (Ternes 2013, pp. 189f). Die Toxizität der gebundenen Cd-Verbindungen bleibt unverändert und die biologische Halbwertszeit liegt bei 10-30 Jahren. Die sogenannte „Itai-Itai-Krankheit“ war in den 1960ern der erste Nachweis der Toxizität von Cadmium. Der chronischen Cadmium-Aussetzung folgen eine Fehlfunktion der Nierentubuli und eine damit einhergehende erhöhte Ausscheidung von Calcium, was wiederum eine Osteomalazie induziert (Smolders et al. 2003, pp. 284f; Ternes 2013, p. 191; Bailey et al. 2002, pp. 391f).

In marinen Enzymen der Kieselalge *Thalassiosira weissflogii* kann Cadmium als essentielles Metall beobachtet werden. Wie schon erwähnt nimmt die Cd-Konzentration mit der Tiefe der Meere zu, wodurch Zink in der Umgebung verdrängt wird und das Enzym Carboanhydrase Cadmium als aktives Zentrum anstelle von Zink verwendet (Ternes 2013, pp. 189f; Bailey et al. 2002, pp. 391f; Strasdeit 2001, p. 731).

1.1.9 Quecksilber (Hg)

Quecksilber kommt in der Natur hauptsächlich in Form von Sulfiden (Zinnober HgS) und selten gediegen, eingeschlossen in Steinen, vor (Holleman et al. 2007, pp. 1497f). Die durchschnittliche Konzentration in der Lithosphäre ist 85 $\mu\text{g/kg}$ und seine Dichte beträgt 13,55 g/cm^3 (Enghag 2004, p. 791). Es ist das einzige Metall, das bei Normalbedingungen flüssig ist (Ternes 2013, pp. 192f). Der hohe Dampfdruck von 0,163 Pa ist eine wichtige physikalische Eigenschaft für Messmethoden mittels Kaltdampf-AAS und ist der Grund für die hohe

Flüchtigkeit. Lange Zeit wurde Quecksilber in Arzneien, Agrarchemikalien, Farben, Batterien und zur Chloralkali-Elektrolyse eingesetzt. Diese Anwendungsgebiete für Quecksilber sind seit 2000 größtenteils verschwunden oder zumindest merkbar reduziert worden. Übrig geblieben sind Amalgame in der Zahntechnik, Hochvakuumumpfen, Verbrennungsprozesse, Gasentladungslampen und der Goldabbau. Energiesparlampen gehören ebenso zur Kategorie der Gasentladungslampen und weisen einen beachtlichen Anteil an Quecksilber auf (Steinnes 2013, pp. 412f). Diese werden aber seit der Erfindung der blauen LED-Lampe fast nicht mehr verwendet. Letztendlich entspricht die Hälfte des Quecksilbergehalts in der Umwelt anthropogenen Ursprungs. Der Rest wird Vulkanismus und Gesteinsverwitterung zugeschrieben (Ternes 2013, p. 197).

Quecksilber zählt als nicht-essentielles Schwermetall. Beeindruckend an Hg ist, dass alle Verbindungen in sämtlichen Aggregatzuständen toxisch sind (Steinnes 2013, p. 414). Differenzieren muss man trotzdem zwischen flüssigem und gasförmigem bzw. anorganischem und organischem Quecksilber (Ternes 2013, p. 200). Flüssiges metallisches Quecksilber ist relativ harmlos, da die Absorption im Körper (Darm) sehr gering ist (<2%). Durch den erwähnten hohen Dampfdruck kann flüssiges Quecksilber verdampfen. Dieser Quecksilberdampf wird rasch von den Alveolen absorbiert und lagert sich letztendlich im Gehirn ab, mit Erythrozyten oder Hämoglobin als Transporter (Berlin et al. 2015, pp. 1023f). Biologische Halbwertszeiten variieren je nach Organ zwischen Tagen und Monaten. Anorganische Quecksilber-Verbindungen haben eine hohe Toxizität und richten Organschäden an, können aber schwer ins Gehirn befördert werden (Berlin et al. 2015, pp. 1034f). Am giftigsten sind die organischen Quecksilber-Verbindungen, vor allem Alkyl-Verbindungen. Methyl-Hg hat einen signifikanten Einfluss auf das ökologische System, da es von Mikroorganismen produziert wird und in Gewässer leicht aufgenommen werden kann. Methyl-Hg ist in Fischen hauptsächlich im Muskelgewebe zu finden. Beim Menschen erfolgt daher die Hauptaufnahme von Hg über Fisch und über mit Fischmehl gefütterte Tiere. Bei einer Intoxikation wird das Zentralnervensystem angegriffen und führt zu Atem-Kreislauf-Problemen. Biomagnifikation tritt vor allem bei den langlebigen Meeresraubfischen auf. Eine Anreicherung in der Leber ist nur bei anorganischem Quecksilber zu beobachten. Methylquecksilber bildet einen Komplex mit L-Cystein, welches den gleichen Transportweg wie L-Methionin nutzt. Aus diesem Grund verteilt sich organisches Quecksilber gleichermaßen

im gesamten Gewebe und wird zu 90 % vom Blut akkumuliert (Ternes 2013, pp. 200-202; Berlin et al. 2015, pp. 1045f; Choi et al. 2012, pp. 545-547).

1.1.10 Blei (Pb)

Blei kommt fast ausnahmslos als Bleiglanz (PbS), welches auch für die technische Herstellung als Ausgangsmaterial dient, in der Natur vor. Der durchschnittliche Gehalt in der Lithosphäre beträgt 14 mg/kg, mit einer Dichte von 11,35 g/cm³ (Holleman et al. 2007, p. 1003). Früher wurde Blei in großen Mengen für den Bau von Rohrleitungen, welche auch heute noch in Altbauwohnungen gefunden werden können, und als Antiklopfmittel (Tetraethylblei) in Benzin eingesetzt, was enorme Blei-Emissionen in den 1960ern bis 1980ern zur Folge hatte (Steinnes 2013, pp. 396f). Heute wird Blei zu 80 % in Batterien und Akkus, Pigmenten, Munition, Ballastgewichten sowie als Stabilisator in PVC verwendet (Reichl 2002, p. 158). Die meisten Bleiverbindungen sind leicht flüchtig, was zu einer weltweiten Verschmutzung geführt hat. So haben Analysen von Schnee und Eis in Grönland und der Antarktis signifikant höhere Blei-Konzentrationen im Vergleich mit dem natürlichen Background aufgezeigt (Skerfving et al. 2015, p. 914; Bailey et al. 2002, p. 401). Blei wird in Wasser mittels Sauerstoff zu Bleihydroxid (Pb(OH)₂) überführt. Diese Reaktion kann bei hartem Wasser vermieden werden, da sich eine schwer lösliche Schicht von Bleicarbonat (PbCO₃) und Bleisulfat (PbSO₄) bildet (Ternes 2013, p. 262).

Anorganisches Blei ist das am besten untersuchte toxische Metall. Aufgenommen von Organismen geht es wie Cadmium schnell eine Bindung mit den Thiol-Gruppen von Enzymen ein, was eine Deaktivierung derselben bewirkt. Dies führt z.B. zu Schäden bei der Biosynthese von Chlorophyll und Hämoglobin. Blei kann sehr gut akkumulieren (Halbwertszeit von 30 Jahren in Knochen und Zähnen) und konkurriert um Bindungsplätze von essentiellen Spurenelementen wie Calcium, Zink und Kupfer. Bei Intoxikation sind viele Organe betroffen und es wirkt kanzerogen. Industrielle Einsatzgebiete von Blei werden deswegen stark überwacht und Ersatzstoffe laufend gesucht (Reichl 2002, p. 158; Ternes 2013, pp. 266-269; Enghag 2004, p. 968).

1.2 Bioakkumulation von Schwermetallen in Fischparasiten

Die Erforschung der ökologischen Wechselwirkungen zwischen Parasiten, ihren Wirten und der Umwelt erlangten in den letzten zwei Jahrzehnten immer mehr Popularität. Dass dabei Interaktionen existieren, geht aus Abb.2 hervor (Sures 2003, pp. 53f).

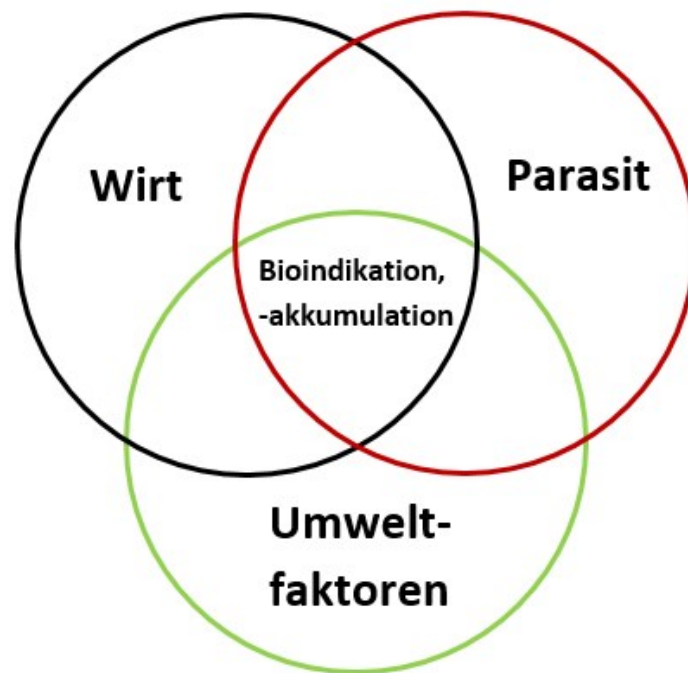


Abb.2: Interaktionen von Wirt, Parasit und Umweltfaktoren (vgl. Sures 2003, p. 54, Fig. 1.)

Zu den Umweltfaktoren gehört unter anderem die Schwermetallbelastung. Helminthen zeigen hierbei große Akkumulationsfähigkeiten, die teilweise die Konzentration der Wirtsgewebe weit übersteigt. Darmparasiten der Klasse Acanthocephala sind dabei am besten erforscht, unter anderem auch wegen ihrer herausragenden Metallakkumulationsfähigkeit (Sures 2003, p. 54). Die auch als Kratzwürmer bezeichneten Parasiten gehören dem Stamm der Nematelminthen (Fadenwürmer) an und lassen sich in adulter Form ausnahmslos intestinal finden. Die Eier der adulten Würmer werden ins Umgebungsgewässer abgegeben und von Zwischenwirten (z.B. Kleinkrebse) aufgenommen, in denen sie sich zu Infektionslarven umbilden. Die Aufnahme des Zwischenwirts durch geeignete Endwirte lässt die Larven schließlich in deren Darm zu adulten Würmern heranwachsen (Hiepe 1985, pp. 204, 391f).

Schwermetallkonzentrationen in *Acanthocephalus lucii* ergaben, dass nur die adulten Würmer Akkumulationsfähigkeiten zeigen (Sures 2003, p. 54). Es wurde für Blei nachgewiesen, dass die

Durchschnittskonzentration in den Kratzwürmern mehr als 200-mal höher als in den jeweiligen Wirten sein konnte (Galli et al. 1998, p. 2986). Wenige Schwermetalle, vor allem Eisen und Kobalt, zeigen geringere oder keine Unterschiede bezüglich Parasit-Wirt-Konzentration, was wahrscheinlich auf physiologische Eigenschaften der Schwermetallbindungen im Organismus zurückzuführen ist (Sures et al. 1999, pp. 2577f). Es konnte nachgewiesen werden, dass Wirt und Parasit, aber auch die Würmer untereinander um manche essentielle Schwermetalle konkurrieren. Da diese Elemente von physiologischer Bedeutung sind, wird davon ausgegangen, dass mit einer erhöhten Aufnahme von essentiellen Metallen die Aufnahme von nicht-essentiellen Metallen ebenso gesteigert wird. Im Fall von Blei konnten signifikante Unterschiede in parasitierten und nicht-parasitierten Barschen *Perca laevis* festgestellt werden, wobei die nicht-parasitierten Fische höhere Konzentrationen des nicht-essentiellen Schwermetalls zeigten (Sures 2003, pp. 54f). Mittlerweile wurden viele mit *Acanthocephala* befallene Wirte (z.B.: *Gadus morrhua*, *Notothenia coriiceps*, *Leuciscus cephalus*, *Anguilla anguilla*) als auch andere Parasitspezies untersucht (*Ligula intestinalis* und *Bathybothrium rectangulum*). Es wurden zwar unterschiedliche Bioakkumulationsfaktoren gefunden, die erhöhte Konzentration in den Parasiten konnte jedoch immer nachgewiesen werden (Barus et al. 2012; Sures et al. 1999).

Da *Acanthocephala* keine Fettsäuren und eigenes Cholesterin herstellen können, sind sie abhängig, diese aus dem intestinalen Trakt des Wirts aufzunehmen. Gallensäuren, ein wichtiges Endprodukt des Cholesterinstoffwechsels, beheimaten die aufgenommenen Schwermetalle als metallorganische Komplexverbindungen, welche bioverfügbar sind. Die Produktion der Galle des Wirts ist demzufolge essentiell für das Überleben der Parasiten. Galle-gebundene Metalle können demzufolge sehr effektiv als Gallensalze von den *Acanthocephala* aufgenommen werden, was wiederum zu einer geringeren Resorption über die Darmwand und damit zu einem Konzentrationsabbau der jeweiligen Schwermetalle im Wirtsgewebe führt (Sures & Siddall 1999, p. 69; Sures 2003, p. 56).

Bioindikatoren haben einen großen Nutzen, um sowohl ökotoxikologische Effekte zu bestimmen als auch diese vorhersagen zu können. Sie sind in erster Linie Auswirkungen in lebenden Organismen, die im einfachsten Fall nur eine Aussetzung von Kontaminanten bestätigt. Ökologische Bioindikatoren sind unter anderem „sentinel species“ wie die Wandermuschel (*Dreissena polymorpha*) (Melancon 2003, p. 258). Vergleiche von

Schwermetallkonzentrationen in der Wandermuschel und einem mit *A. lucii* befallenen Flussbarsch (*Perca fluviatilis*) von der gleichen Probenstelle ergaben, dass erstere als bewährter Bioindikator besser geeignet ist, um lokale Kontaminationsunterschiede festzustellen. Nichtsdestotrotz sind sowohl Fische als auch deren Parasiten als Bioindikator einsetzbar, um aufgrund ihrer höheren Mobilität Kontaminationsdifferenzen in einem größeren Bereich abzudecken, die mit *D. polymorpha* erst mit mehreren Probenahmestellen festgestellt werden hätte können (Sures 2003, p. 56).

1.3 Zielsetzung der Arbeit

Jeweils 103 tiefgefrorene Proben von Muskulatur und Leber von Flussbarschen *P. fluviatilis* aus dem Müggelsee bei Berlin sind von Klaus Knopf - Leibnitz-Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei (IGB) - zur Verfügung gestellt worden. Die Proben sollen nach einem Säureaufschluss mithilfe von Kaltdampf-AAS, Graphitrohr-AAS und TXRF auf ihren jeweiligen Gehalt an Metallen (Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Ag, Cd, Hg, Pb) untersucht werden. Einerseits ist die Schwermetallbelastung vom Flussbarsch aus europäischen Gewässern zwar schon gut beforscht, andererseits sind Daten aus dem Norden Deutschlands bis dato jedoch noch nicht publiziert. Darüber hinaus stehen parasitologische Informationen der beprobten Fische zur Verfügung, insbesondere wurde der Befall mit dem Fischbandwurm *Triaenophorus nodulosus* dokumentiert. Ein Vergleich der Metallbelastung zwischen befallenen und nicht befallenen Fischen könnte über die Fähigkeit der in der Leber des Fisches ezystierten Larvenstadien, die s.g. „Plerozerkoide“, Metalle zu akkumulieren und den Fisch damit zu entlasten, Aufschluss geben. Zwar ist von verschiedenen Fischparasiten diese Fähigkeit beschrieben worden (Sures et al. 1999; Baros et al. 2014), über *T. nodulosus* in Barschen fehlen aber Daten zu diesem Thema.

2. Proben und Methodik

2.1 Müggelsee

Der Müggelsee ist ein Binnengewässer am südöstlichen Rand des Bundeslandes Berlin (Deutschland). Er ist mit einer Fläche von 7,4 km² der größte See Berlins. Er wird von der Müggelspreewälder Mühlenfließ gespeist und hat mit der Müggelspreewälder Mühlenfließ einen Abfluss. Die drei Ortsteile Köpenick, Friedrichshagen und Rahnsdorf (alle im Bezirk Treptow-Köpenick) teilen sich die Seefläche. Die maximale Länge und Breite betragen respektive 4,3 km und 2,6 km. Die Tiefe variiert bis zu 8 Meter. Der See wird sowohl als Badesee als auch als bedeutende Trinkwasserquelle für die Stadt Berlin (Uferfiltration) verwendet. Das „Leibniz-Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei“ (IGB) hat 2015 eine Sulfat-Konzentration festgestellt, welche mit >250 mg/L dauerhaft über dem Trinkwassergrenzwert liegt. Langzeitdaten des IGBs ergeben, dass der Grenzwert erstmals 2013 überstiegen wurde (IGB 2015, p. 7). Am 21. Juli 2017 wurde eine „Verordnung zum Schutz der Landschaft des Müggelsees“ verabschiedet (Gesetz- und Verordnungsblatt für Berlin 2017, p. 368). In einem Punkt wird hier die Erhaltung der Regenerationsfähigkeit und bleibende Nutzungsfähigkeit von Gewässern als Schutzzweck angegeben (Gesetz- und Verordnungsblatt für Berlin 2017, pp. 368f).

Die Probenstelle ist in Abb.4 ersichtlich, wo man den Bereich vor dem Bootshaus des IGBs erkennen kann, von wo aus die Fische 2016 gefangen wurden. Sie verbrachten anschließend einige Wochen in den institutseigenen Teichen, welche mit Müggelseewasser gespeist wurden. In dieser Zeit wurden die Fische nur mit Naturnahrung gefüttert. (persönliche Mitteilung von Klaus Knopf)

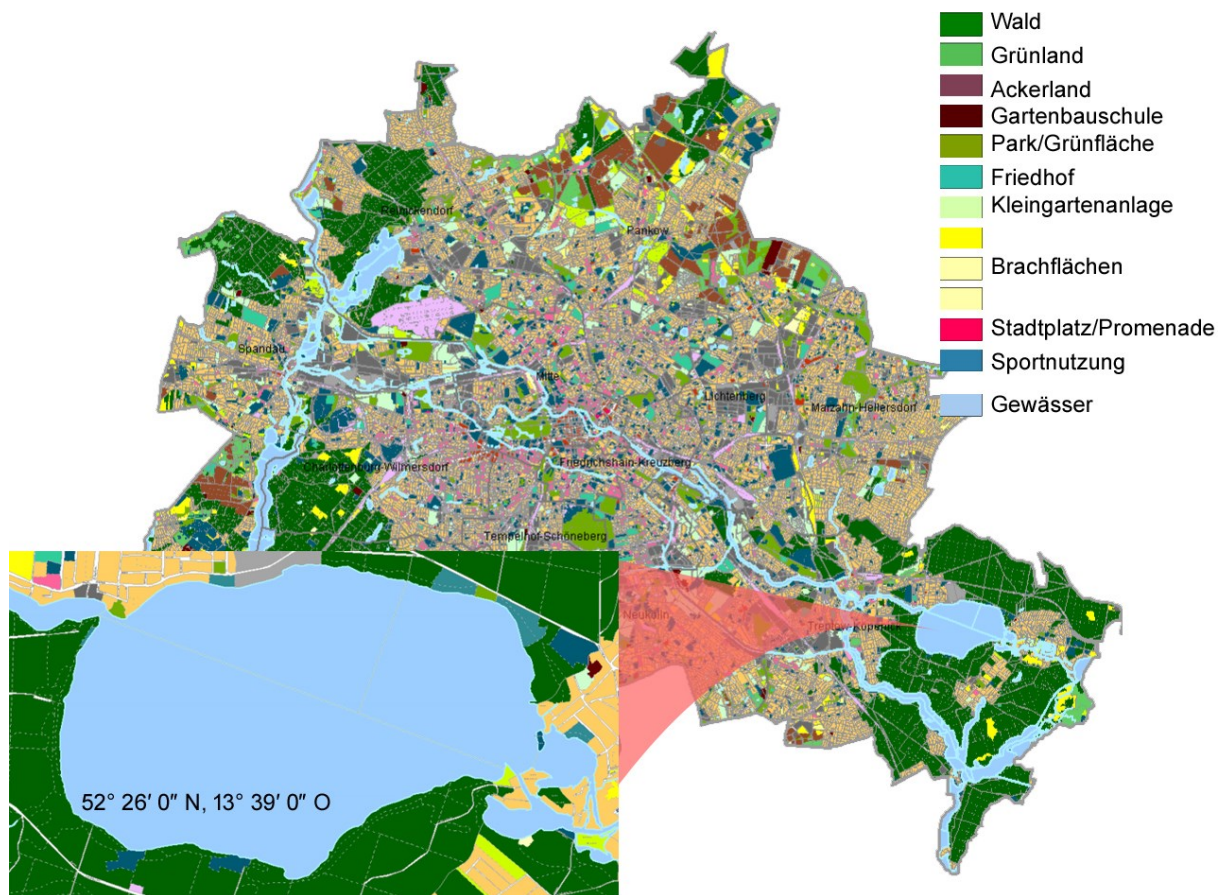


Abb.3: Lage Müggelsee in Berlin (Map data: Umweltatlas Berlin/reale Nutzung 2015)



Abb.4: Blick auf die Probenstelle (Photo: IGB/Cyrus)

2.2 Proben

Die Proben wurden für die Arbeit eingefroren und getrennt in Muskel- bzw. Lebergewebe der Universität Wien zur Verfügung gestellt (*T. nodulosus* wurde bereits entfernt). Mitgelieferte Daten umfassen die Totallänge (TL) der Fische, ob eine Parasitierung mit *T. nodulosus* vorliegt, die Masse der gesamten Leber ($m_{\text{ges}}(\text{Le})$) und die Masse der Leber ohne Plerozerkoiden ($m_{\text{red}}(\text{Le})$). In Tabelle 1 sind die Daten zu den einzelnen Fischen vermerkt.

Man beachte, dass die Muskel- (MUPF) und Lebernummerierung (LEPF) nicht deckungsgleich ist. Insgesamt waren 19 der Fische nicht parasitiert.

Tab.1: Gewebeprobe, $m_{\text{ges}}(\text{Le})$, $m_{\text{red}}(\text{Le})$, TL, N=nicht-parasitiert, k.A.=keine Angabe

MUPF	LEPF	$m_{\text{ges}}(\text{Le})$ [g]	$m_{\text{red}}(\text{Le})$ [g]	TL [mm]	MUPF	LEPF	$m_{\text{ges}}(\text{Le})$ [g]	$m_{\text{red}}(\text{Le})$ [g]	TL [mm]
1	19	0,30529	0,23833	164	53	99	0,30792	0,23849	169
2	43	0,35749	0,31808	157	54	67	0,57341	0,51582	152
3	53	0,40389	0,37355	156	55	65	0,59448	N	133
4	20	0,28519	0,20502	156	56	87	0,26401	N	168
5	28	0,34912	0,20276	151	57	10	0,42984	0,30544	147
6	27	0,30240	0,27423	148	58	62	0,36837	N	165
7	63	0,57707	0,41992	153	59	42	0,30274	N	161
8	85	0,34594	0,24302	158	60	84	0,20160	0,15916	170
9	71	0,27003	N	144	61	38	0,38973	N	150
10	97	0,34199	N	146	62	55	0,38240	0,17280	155
11	86	0,24332	N	150	63	14	0,35803	0,28937	148
12	33	0,20114	0,11391	144	64	69	0,46217	0,39331	143
13	15	0,33292	0,27800	139	65	35	0,34565	0,20538	150
14	48	0,37814	0,34751	175	66	44	0,36885	0,23674	160
15	92	0,30555	0,22369	151	67	64	0,48508	N	157
16	88	0,26017	0,18380	150	68	36	0,34639	0,21727	172
17	50	0,24470	0,18827	169	69	37	0,58917	0,28465	155
18	56	0,43316	0,31400	162	70	8	0,39914	N	145
19	91	0,29545	0,19661	144	71	18	0,37657	0,27293	160
20	70	0,41519	0,33553	160	72	90	0,31240	N	138
21	89	0,41048	0,29728	170	73	96	0,23275	N	144
22	81	0,48009	0,29417	150	74	54	0,37441	0,32698	137
23	83	0,28495	0,24903	160	75	58	0,30225	0,23866	151
24	66	0,55309	0,50895	169	76	73	0,28008	0,21358	170
25	82	0,35634	0,28332	156	77	47	0,24792	N	144
26	79	0,23790	0,20533	146	78	52	0,48513	0,36449	132
27	100	0,23900	N	143	79	25	0,26925	0,21606	145
28	2	0,52293	0,26173	k.A.	80	74	0,37644	0,32431	158

MUPF	LEPF	m _{ges} (Le) [g]	m _{red} (Le) [g]	TL [mm]	MUPF	LEPF	m _{ges} (Le) [g]	m _{red} (Le) [g]	TL [mm]
29	1	0,40961	0,27911	k.A.	81	21	0,32908	0,26109	179
30	45	0,29825	0,22997	160	82	29	0,29600	0,24918	143
31	3	0,56445	0,26173	k.A.	83	16	0,39022	0,30881	170
32	5	0,26751	0,18523	k.A.	84	34	0,23838	N	135
33	26	0,30812	0,21500	159	85	95	0,25629	N	135
34	98	0,28988	0,21267	153	86	30	0,30815	0,18823	154
35	75	0,41959	0,35836	k.A.	87	17	0,38645	0,20981	149
36	22	0,17660	N	156	88	78	0,26805	N	147
37	13	0,30639	0,20821	165	89	101	0,27535	0,12428	157
38	6	0,46101	0,23157	148	90	32	0,38835	0,33720	150
39	24	0,31701	0,26072	147	91	93	0,35653	0,31208	151
40	41	0,41985	0,25891	k.A.	92	80	0,32271	0,18670	145
41	39	0,55362	0,21864	142	93	46	0,36545	0,31213	167
42	31	0,37982	N	155	94	57	0,38471	0,29463	172
43	61	0,55657	0,46605	148	95	94	0,62485	0,23759	140
44	12	0,42436	0,27779	151	96	60	0,25720	0,21799	165
45	23	0,33149	0,27844	163	97	58	0,30816	0,22965	160
46	7	0,23419	0,17536	148	98	40	k.A.	k.A.	136
47	68	0,50052	0,38440	140	99	51	0,26665	0,23892	160
48	9	0,64633	0,29817	135	100	102	0,30718	0,20804	135
49	4	0,32404	0,28324	148	101	72	0,29094	0,23660	155
50	11	0,40056	0,20778	155	102	103	0,15696	0,12444	164
51	77	0,37470	0,31967	k.A.	103	76	0,42719	0,36485	165
52	49	0,32076	0,29205	153					

Durchschnittliche Totallänge der Fische ergibt 153 ± 11 mm, mit einer Maximallänge von 179 mm und einer Minimallänge von 132 mm.

2.2.1 Fischart

Die in dieser Arbeit untersuchte Fischart ist *Perca fluviatilis* Linnaeus, 1758, der auch mit dem Alltagsnamen „Flussbarsch“ bezeichnet wird. Er ist ein Süßwasserfisch und gehört den Barschähnlichen an (Perciformes, Familie Percidae). Sein Vorkommen beschränkt sich auf den europäischen und Teile des asiatischen Raums (u.a. Aralsee, sibirische Flüsse) und er ist wenig anspruchsvoll bezüglich der Umweltbedingungen in seinem Lebensraum. Er stellt aus diesem Grund meistens die dominierende Fischart in vielen Gewässern (Lagunen, Seen, mittelgroße Ströme) dar und zählt laut der IUCN Red List als nicht gefährdet („least concern“). Er wird stark befischt, sowohl als Sport- als auch als Nahrungsmittel (Kottelat et al. 2007; Eckmann et al. 2013, p. 7).



Abb.5: *Perca fluviatilis* Linnaeus, 1758 (Photo: Franz Jirsa)

Wie in Abb.5 ersichtlich ist der Rücken der Fische grünlich gefärbt und geht Richtung Bauch zu Grau oder Weiß über. Er besitzt fünf oder mehr schwarze Querstreifen und an der ersten Rückenflosse ist ein charakteristischer schwarzer Fleck zu finden. Die Bauchflossen haben wiederum meist eine rötliche Färbung. Die Rückenflossen sind geteilt, wobei die erste aus 12 oder mehr spitzen Stachelstrahlen besteht und aus diesem Grund als „potential pest“ (Kottelat et al. 2007) gegenüber Menschen eingestuft wird. Geschlechtsbestimmungen sind nur kurz vor der Laichzeit an äußeren Merkmalen möglich. Außerhalb dieses Zeitraums muss eine genaue Untersuchung der Analregion zur Bestimmung erfolgen. (Eckmann et al. 2013, pp. 16f, 19, 50)

Flussbarsche ernähren sich räuberisch von Zooplankton, -benthos und Fischen mit einer Standardlänge bis zu 12 cm, wobei sie einen ontogenetischen Nahrungswechsel (ontogenetic diet shift) in ihrer Entwicklung vollziehen. Umgebungsabhängig leben sie meist in Ufernähe in einer üblichen Tiefe von 3-4 m (Eckmann et al. 2013, pp. 72, 75). Die biologische Reife wird ab einer Totallänge zwischen 11 und 23,4 cm erreicht (Kottelat et al. 2007), wobei Prädationsrisiko und Populationsgröße den größten Einfluss spielen (Heibo et al. 2005, p. 349).

2.2.2 Parasitenart

Der Fischbandwurm *Triaenophorus nodulosus* Pallas, 1781, gehört der Familie der Triaenophoridae an und wird zu Deutsch als Hecht-Bandwurm bezeichnet. Die *Triaenophorus*-Eier werden von Copepodenarten (vorwiegend Cyclopiden) als erste Zwischenwirte aufgenommen, in denen sich das Prozerkoid entwickeln kann. Als zweite Zwischenwirte dienen über 60 Fischarten (vorwiegend Barsche), in denen das sich entwickelte Plerozerkoid in der Leber die s.g. Larventriaenophorose verursacht. Der adulte Wurm wächst schließlich im Darm der Endwirte (Hecht und andere Raubfische) heran und verursacht die Darmtriaenophorose. Der Zwischenwirt versucht, durch Bildung fester Bindegewebskapseln die in der Leber befindlichen Plerozerkoiden vom Stoffwechsel fernzuhalten (Hiepe 1985, pp. 43-45). Lebergewebe wird dennoch stark geschädigt, in dessen Folge Funktionsstörungen auftreten. Durchschnittlicher Befall in biologisch unreifen *P. fluviatilis* beträgt ca. 80 % in Seen. HSI (hepatosomatic index) zeigte signifikante Unterschiede von befallenen und nicht-befallenen Flussbarschen. Hingegen wiesen CI (condition index) und GSI (gonadosomatic index) keine Differenzen auf. Die Ergebnisse können so erklärt werden, dass der Lebenszyklus des *T. nodulosus* selbst von der Gesundheit der Wirte abhängig ist (Masson et al. 2014, pp. 752, 754).

2.3 Analytische Methoden

Physikalische Grundlagen basierten auf den sehr genauen Forschungen von Emissionsspektren von Gasen zu Beginn des 20. Jahrhunderts. Dabei emittieren die Atome Strahlung, wenn sie durch elektrische Entladung angeregt werden. Man erhält dabei diskrete Linien unterschiedlicher Wellenlängen, die spezifisch für das jeweilige Element sind. Gründe sind, dass Zustandsänderungen in Atomen mit Energieumsätzen definierter Größe verbunden sind. Erkenntnisse von Planck, Einstein und Rutherford wurden schließlich in das Bohr'sche Modell des Wasserstoffatoms inkludiert, in dem als erstes von diskreten Energiezuständen und einem quantisierten Drehimpuls, wenn auch ohne Begründung, gesprochen wurde und als Vorreiter der Quantenmechanik gilt (Tipler et al. 2009, pp. 1378-1380).

2.3.1 Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS)

Im Gegensatz zur Emission muss bei der Absorption Energie in Form von Strahlung aufgenommen werden. Analog zu den Emissionslinien sind auch Absorptionswellenlängen spezifisch für das jeweilige Element. Hier werden Elektronen in höhere energetische Zustände versetzt, wenn Strahlung geeigneter Wellenlänge als Anregung verwendet wird. Die gemessenen Halbwertsbreiten der Spektrallinien sind etwa von der Größenordnung 0,0005 bis 0,005 nm, beeinflusst durch unterschiedliche Faktoren (Doppler-Effekt, Stoßverbreiterung, Lorentz-Verbreiterung). Da in den meisten AAS-Fällen Atomisierung durch Temperatur erfolgt, muss man grundsätzlich die thermische Anregung der Atome in Betracht ziehen. Die Boltzmann-Verteilung gibt hierbei das Verhältnis von Atomen in (verschiedenen) Anregungs- und Grundzuständen wieder. Bei Temperaturen von 3000 °C ist die Zahl der Atome in angeregten Zuständen in erster Näherung allerdings zu vernachlässigen. Ionisationsinterferenzen können bei leicht anregbaren Elementen dennoch beobachtet werden (Welz et al. 1997, pp. 68f, 77-82).

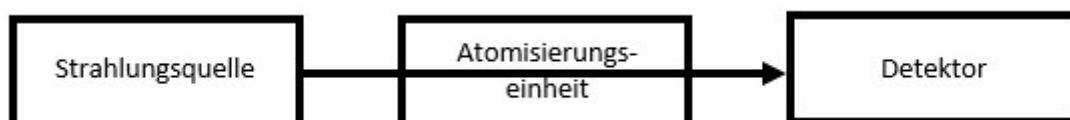


Abb.6: Aufbau AAS

Der grundsätzliche Aufbau eines Atom-Absorptions-Spektrometers ist in Abb.6 ersichtlich. Dabei kommt immer eine Strahlungsquelle zur Erzeugung von elektromagnetischer Strahlung zum Einsatz. Bevorzugt werden Linienstrahler, die Spektrallinien eines Elementes emittieren. Verwendet werden hauptsächlich Hohlkathodenlampen (HKL) und elektrodenlose Endladungslampen (EDL). (Welz et al (1997), S. 109)

Die HKL ist eine Lampe mit Kathode, die das interessierende Element enthält, und einer Anode aus Wolfram oder Nickel. Der Glaszylinder ist mit einem Edelgas unter Druck von ca. 1 kPa gefüllt. Bei angelegter Spannung werden die Analytatomen in der Kathode zur Strahlung angeregt, welche die HKL verlassen kann (Welz et al 1997, pp. 111f).

Die EDL sind Spektrallampen mit höchster Strahldichte bei geringer Linienbreite. Hier erzeugt ein in der Spule angelegter Hochfrequenzstrom ein magnetisches Wechselfeld, welches wiederum ein elektrisches Azimutalfeld induziert, was die Kraft der Strahlungsentladung darstellt. EDLs erreichen im Gegensatz zu HKLs um den Faktor 2-3 niedrigere Nachweisgrenzen bei gleichzeitig besserer Stabilität der Strahlungsemission (Welz et al. 1997, S. 114ff).

Die Atomisierungseinheit ist zwar meistens thermischer (Flamme, Graphitrohr, Plasma), aber auch manchmal chemischer Natur, z.B. unter Ausnutzung des hohen Dampfdrucks von Quecksilber. Die elementspezifische Wechselwirkung der Anregungsstrahlung mit dem zu bestimmenden atomisierten Element äußert sich in der konzentrationsabhängigen Schwächung der Analyselinien. Eine quantitative Messung wird durch Kalibration von vorgegebenen Konzentrationen erreicht. Das Lambert-Beer'sche Gesetz beschreibt hierbei einen linearen Zusammenhang, in dem die analytische Bestimmung erfolgen soll (Welz et al. 1997, pp. 95f).

$$A = c * k$$

A...Absorbance

c...Konzentration

k...Kalibrierfaktor

Lambert-Beer'sche Gesetz in verkürzter Form

2.3.1.1 Graphitrohr-AAS (GF-AAS)

Die Atomisierungseinheit besteht in diesem Atomabsorptionsspektrometer aus einem Graphitofen, der durch Anlegen einer Spannung Temperaturen bis zu 3000 °C erreichen kann. Es wird eine Argon-Schutzatmosphäre genutzt, um einerseits Oxidation vom Graphit zu verhindern und andererseits die abgetrennten Stoffe zu spülen. Hier wird ein Temperaturgradient wie in Abb.7 gefahren, welcher sich von Element zu Element unterscheidet, um bestmögliche Analysenbedingungen zu erzielen (Harris 2014, p. 546).

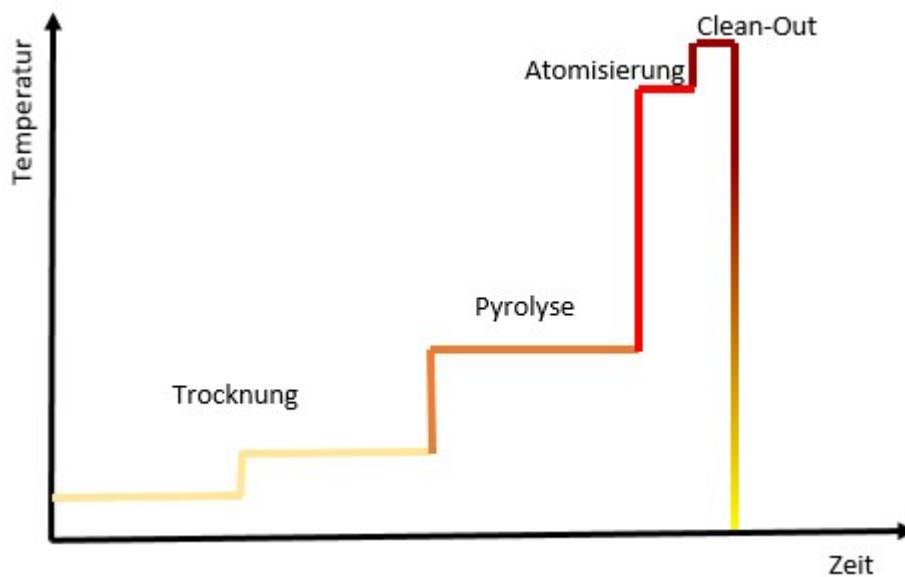


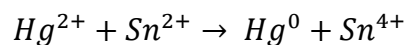
Abb.7: Temperaturgradient GF-AAS

Der Trocknungsschritt dient zum Abtrennen des Lösungsmittels, die Pyrolyse erfolgt mit höherer Temperatur und trennt organische Substanzen ab. Die anschließende Atomisierung wird bei hohen analytabhängigen Temperaturen von bis zu 2400 °C durchgeführt. Eine kurze Erhitzung im Anschluss bei hohen Temperaturen dient zum Entfernen noch zurückgebliebener Probe aus dem Graphitrohr. Matrixmodifizier werden oft der Probe zugefügt, um höhere Temperaturen bei der Pyrolyse erreichen zu können, ohne dass der Analyt abgetrennt wird. Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) dient u.a. dazu, die Flüchtigkeit der NaCl-Matrix im Meerwasser zu erhöhen, wohingegen $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ als Modifizier die Flüchtigkeit des Analyten Antimon verringert (Harris 2014, pp. 546, 548).

Unterschieden wird auch zwischen längs- und querbeheizten Graphitöfen. Querbeheizte Graphitöfen haben den Vorteil einer möglichst guten isothermen Umgebung für den Analyten und erreichen damit bessere Ergebnisse (Harris 2014, p. 547).

2.3.1.2 Kaltdampf-AAS (CV-AAS)

CV-AAS benutzt als Atomisierungseinrichtung eine chemische Reaktion. Sie ist auf Quecksilber beschränkt, da hier aufgrund des hohen Dampfdrucks bei Raumtemperatur gasförmige Hg-Atome vorliegen. Um den Gesamtgehalt bestimmen zu können, müssen die organischen Hg-Verbindungen zu Hg^{2+} oxidiert werden. Bei einem Säureaufschluss mit konz. Salpetersäure ist dies bereits für alle Quecksilber-Verbindungen der Fall. Geeignete Reduktionsmittel (Zinn(II)chlorid, Natriumborhydrid) bei CV-AAS reduzieren die Ionen wieder in atomares Quecksilber, welches gasförmig und atomisiert vorliegt (Welz et al. 1997, pp. 217ff).



Bei Fließinjektions-Systemen (Vorteil: automatisierbar) wird eine Trägerlösung (meist: verdünnte Säurelösung) gemeinsam mit einem kleinen Volumen Probelösung und das Reduktionsmittel in das Reaktionsgefäß eingespeist. Zusätzlich wird eine Membran, die nur für Gase permeabel ist, benötigt, um die gasförmige Spezies im Reaktionsgefäß von der flüssigen Phase abzutrennen. Diese gasförmige Phase wird schließlich mit einem Trägergas in die Absorptionsküvette gespült, um dort mittels einer Hg-Dampflampe ein zeitlich abhängiges Extinktionssignal zu erhalten. Die Länge der Küvette ist dabei direkt proportional zur Empfindlichkeit, überschreitet aber selten 25 cm. Nachweisgrenzen von $<0,1 \text{ ng/L}$ wurden bei optimalen Bedingungen und optimierten Anordnungen erreicht. CV-AAS zählt somit zu den sensitivsten Spurenanalysen (Welz et al. 1997, pp. 222-233).

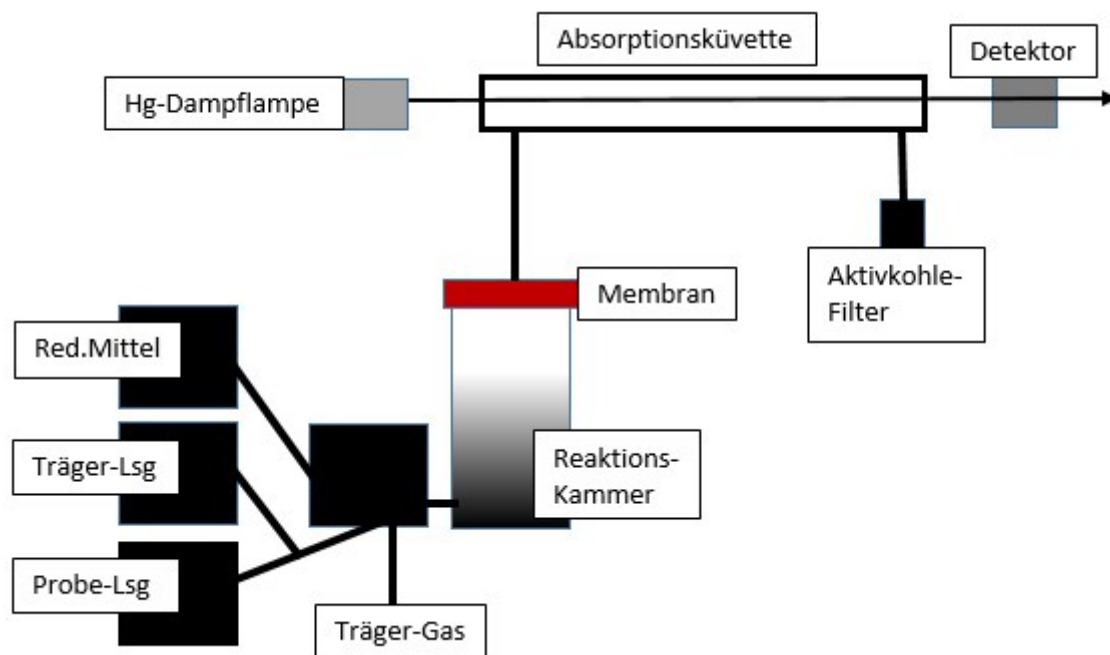


Abb.8: Aufbau CV-AAS (vgl. Welz et al. 1997, p. 223, Abb. 4-39)

2.3.2 Totalreflexions-Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (TXRF)

Mit der technologischen Herausforderung eines Röntgen-Detektors, der sowohl die Anzahl der individuellen Röntgen-Photonen zählen als auch diese energiedispersiv auflösen konnte, wurde die XRF-Technologie erst ab den 1970ern vernünftig als Multielementanalyse weiterentwickelt. Als Anregungsquelle kommen Röntgenröhren zum Einsatz, die aus einer Kathode (meist W) und einer Anode (meist Mo, Rh, Pd, W) bestehen. Beim Anlegen einer Hochspannung (30-150 kV) werden Elektronen zur Anode beschleunigt und in ihr abgebremst. Die anschließende kontinuierliche Röntgenphotonenemission durch ein Beryllium-Fenster wird auch Bremsstrahlung genannt. Der Unterschied zwischen traditionellen energiedispersiven XRF- und TXRF-Anordnungen liegt am Winkel, mit dem der Röntgenstrahl mit der Probe wechselwirkt. TXRF nutzt den extrem flachen Einfallswinkel von 0,1 Grad bei dem Totalreflexion stattfindet (Klockenkämper et al. 2015, pp. 8, 13; Margui et al. 2013, pp. 10f).

Wenn nun ein Röntgenphoton mit einer größeren Energie als der Bindungsenergie eines Elektrons in inneren Orbitalen auf ein Atom trifft, kann ein Teil dieser Energie absorbiert und das Elektron herausgeschlagen werden. Das nun instabile Atom kann in einen stabilen Zustand übergehen, indem ein Elektron von einem äußeren Orbital das entstandene Elektronenloch

nachbesetzt, unter Aussendung der Energiedifferenz als charakteristisches Röntgenphoton (Fluoreszenz), oder unter Abgabe eines sogenannten Auger-Elektrons. Die Wahrscheinlichkeit der Methoden, mit der ein Atom sich stabilisiert, limitiert letztlich auch die Nachweisbarkeit von Elementen mit niedriger Ordnungszahl (Margui et al. 2013, p. 1).

Das Ziel von allen XRF-Detektoren ist das Umwandeln von Röntgenphotonen in elektrische Signale (counts per second), wobei die Energie des Photons erfasst wird. Photonen gleicher Energien werden aufsummiert, was im Spektrum als Peakhöhe erkennbar ist (counts). Aufgrund von Rauschen (thermischer und baulicher elektronischer Art) hat der Peak eine Gauß-ähnliche Form. Insgesamt gibt es im Moment (Stand 2013) drei Haupttypen an Detektoren: Gas-filled-, Szintillations- und Solid-state-Detektoren (Margui et al. 2013, pp. 16ff).

Vorteil der TXRF-Spektroskopie liegt in der Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses, da bei einer Totalreflexion der Röntgenstrahlung der Großteil des Primärstrahls reflektiert wird und das bei einer geringen Probeneindringtiefe, wodurch die Detektorposition sehr nahe an der Probe sein kann. Erst mit diesem Aufbau ist es überhaupt erst möglich getrocknete, flüssige Proben mit sehr geringer Schichtdicke zu messen. Die Empfindlichkeit wird ebenso verbessert, da der Röntgenstrahl in der Probe kaum adsorbiert und gestreut wird. Voraussetzung dafür ist eine optisch flache Oberfläche und Röntgenröhren mit linienfokussierenden Blenden. Anstelle von Monochromatoren (in der AAS) werden sogenannte Low-Pass-Filter eingesetzt, um höherenergetische Photonen zu entfernen, da die Anregung mit niedrigenergetischen Photonen bevorzugt wird. Die Probenposition wird meist vollautomatisch festgelegt, wobei die Neigung so eingestellt wird, dass der Reflexionswinkel den kritischen Winkel unterschreitet ($<0,1^\circ$) (Klockenkämper et al. 2015, pp. 128ff, 150, 160).

Analytische Fähigkeiten umfassen (Margui et al. 2013, pp. 93f, 101f):

- Multielementanalyse, mit Ausnahme der Elemente mit zu geringer Ordnungszahl
- Es ist nur eine geringe Probenmenge (einige μL) erforderlich
- Das Detektionslimit bewegt sich in einem Bereich von pg/ml bis ng/ml
- Die Quantifizierung ist leicht durchführbar, da die Probenschicht sehr dünn ist, daher Matrixeinflüsse kaum eine Rolle spielen und ein interner Standard als Referenz

verwendet wird, der leicht zur Probe hinzugefügt werden kann (meist Ga, Y, Pt oder sonstige seltene Erden)

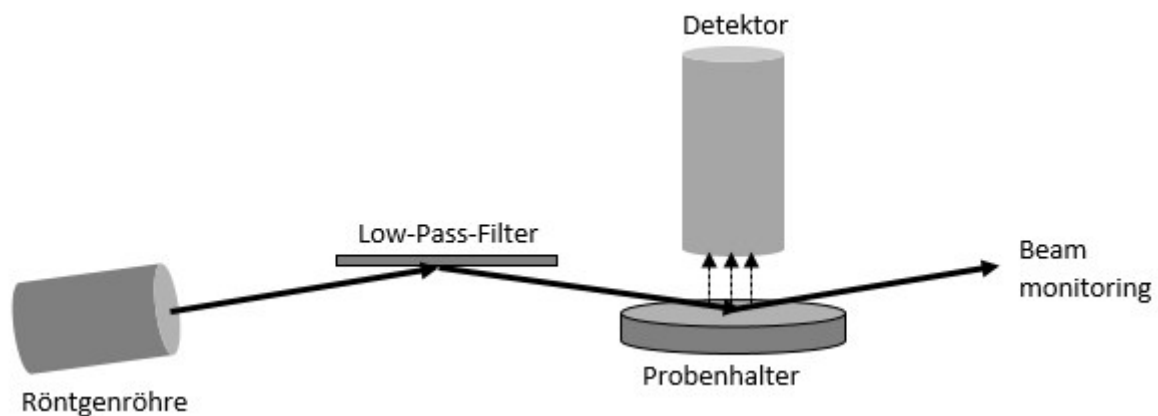


Abb.9: Aufbau TXRF (vgl. Klockenkämper et al. 2015, p. 129, Figure 3.1.)

2.4 Probenvorbereitung

Vor Verwendung wurden alle Behälter und verwendeten Utensilien mit ca. 2% HNO₃ und dest. Wasser (Millipore-Wasser mit spezifischem elektrischem Widerstand: 18 MΩ*cm) gereinigt.

Der Probenaufschluss erfolgte in salpetersaurer Lösung mittels Mikrowellenaufschluss. Hierfür wurden für Muskelgewebe 1g und für Lebergewebe im Durchschnitt 0,2g (vorhandene Probenmenge variierte zwischen 0,0610g und 0,4523g) in die dafür vorgesehenen Teflonröhren eingewogen (auf 0,1 mg genau). Zur Vermeidung von Schwermetallkontamination wurden die Gewebeproben mit einem Keramikmesser zerteilt. Die Aufschlussröhren wurden mit 9 ml 34 % HNO₃ (aus: Fisher Chemicals, >68 %, PrimarPlus) und 1 ml H₂O₂ (Sigma-Aldrich, >30 %), zur Oxidation vorhandener Fettsäuren, versetzt und in ein Mikrowellenaufschlussystem (Mars 5 Xpress der Firma CEM corp.) gegeben. Das verwendete Programm ist in Tabelle 2 ersichtlich.

Tab.2: Heating Program für MarsXpress Mikrowellenaufschluss

Temp (°C)	Ramp (min)	Hold (min)	Pressure (psi)	Power (W) ¹⁾
200	15	15	800	900-1050

¹⁾ Power variierte mit der Anzahl der Aufschlussröhren

Nach Abkühlen der aufgeschlossenen Proben wurden diese in 15 ml Messkolben überführt und mit Millipore-Wasser aufgefüllt. Die Teflonröhren wurden hierbei 2-3-mal mit Millipore-

Wasser nachgespült. Die Messkolben wurden über Nacht im Abzug stehen gelassen, sodass nitrose Gase entweichen konnten. Anschließend wurden die Proben in Polypropylen-Röhrchen überführt und unter Lichtausschluss gelagert.



Abb.10: Mars 5 Xpress

2.5 Probenanalysen

Messungen erfolgten mittels TXRF und CV-AAS bei allen Proben. GF-AAS wurde für die Proben benutzt, welche unter der Nachweisgrenze der TXRF lagen ($<50 \mu\text{g/L}$). Alle Metallkonzentrationen wurden hier bei den 19 nicht-parasitierten und bei mindestens 20 zufällig ausgewählten parasitierten Proben bestimmt.

2.5.1 CV-AAS

Das CV-AAS wurde für die Hg-Bestimmung herangezogen, wobei die Proben aufgrund der hohen Flüchtigkeit von Quecksilber immer am darauffolgenden Tag des Aufschlusses gemessen wurden. Zum Einsatz kam ein Gerät mit Fließinjektionssystem (FIMS 400 Mercury Analysis System, Firma Perkin Elmer) und Autosampler (S10 Autosampler, Firma Perkin Elmer). Die Mess- und Steuerungssoftware wurde ebenso von Perkin Elmer bereitgestellt und verwendet.

Die Kalibration erfolgte im Konzentrationsbereich $1\text{--}10 \mu\text{g/L}$ aus einer Hg-Standardlösung für AAS (Roth Roti®Star, 1000 mg/L), bestehend aus 5 Kalibrationspunkten ($1, 2, 5, 7, 10 \mu\text{g/L}$). KMnO_4 (ca. 1 Kristall in $10 \text{ ml } 2\% \text{ HNO}_3$ (aus: Fisher Chemicals, $>68\%$, PrimarPlus)) wurde, wie in der Fachliteratur beschrieben, als Oxidationsmittel den Kalibrationsproben zugegeben, da das vorhandene Di-*t*-butylmethylphenol, zugesetzt als Antioxidans in Polypropylen, als Reduktionsmittel wirkt und damit die Absorbance verfälscht (Welz et al. 1997, p. 229). So erstellte Kalibrationsgeraden hatten mindestens einen Korrelationskoeffizienten von $R^2=0,9995$.

Tab.3: FIMS 400 verwendete Parameter

Carrier-Lsg	3 % HCl (aus: Fisher Chemical, 37 %)
Red.Mittel	0,2 % NaBH_4 (aus: Fluka, $>99\%$) in 0,05 % NaOH (aus: Sigma-Aldrich, 50 %)
Trärgas	Argon (Messer, 99.999%)
Blank	2 % HNO_3 (aus: Fisher Chemical, $>68\%$, PrimarPlus)
Wellenlänge	253,7 nm
LOD ¹⁾	$0,1 \mu\text{g/L}$

¹⁾ LOD: Limit of Detection

Die Messungen erfolgten immer in dreifacher Ausführung mit anschließender Mittelwertbildung. Mittelwerte mit RSD-Werten (Relative Standard Deviation) größer als 5 % wurden verworfen und die gesamte Probe erneut gemessen.



Abb.11: FIMS 400 Mercury Analysis System

2.5.2 GF-AAS

Als Messgerät wurde das PinAAcle 900Z mit Autosampler AS900 der Firma Perkin Elmer verwendet. Software für Steuerung und Auswertung wurde ebenso von Perkin Elmer bereitgestellt. Als Blank wurde immer eine 2 % HNO₃-Lösung (aus: Fisher Chemical, >68 %, PrimarPlus) verwendet. Kalibrationsgeraden hatten einen Korrelationsfaktor von mindestens 0,9995. Es wurden immer drei Wiederholungsmessungen durchgeführt, wobei Mittelwerte mit RSD-Werten über 5 % verworfen wurden. Die jeweiligen Einstellungen und verwendeten Lösungen sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

Tab.4: PinAAcle 900Z verwendete Parameter

Elem.	λ [nm]	Kalibration [$\mu\text{g/L}$]	Modifizier	LOD [$\mu\text{g/L}$]	Pyrolyse [$^{\circ}\text{C}$]	Atomis. [$^{\circ}\text{C}$]
Ag	328,07	0.5, 1, 5, 10 (aus: AVS Titrimorm, VWR, 1000 mg/L)		0,2	800	1700
Cd	228,8	0.5, 1, 2.5, 5 (aus: TraceCERT®, Fluka, 1000 mg/L)	1 % NH ₄ H ₂ PO ₄ (aus: 10 % NH ₄ H ₂ PO ₄ , Perkin Elmer) + 0,6 % Mg(NO ₃) ₂ (aus: 10 g/L, Perkin Elmer)	0,07	500	1500
Cr	357,87	1, 2, 5, 10 (aus: TraceCERT®, Fluka, 1000 mg/L)		0,1	1000	2300
Cu	324,75	5, 10, 25, 50 (aus: TraceCERT®, Fluka, 1000 mg/L)		0,2	1200	2000
Ni	341,48	5, 10, 25, 50 (aus: TraceCERT®, Fluka, 1000 mg/L)		0,8	1100	2300
Pb	283,31	5, 10, 25, 50 (aus: TraceCERT®, Fluka, 1000 mg/L)	1 % NH ₄ H ₂ PO ₄ (aus: 10 % NH ₄ H ₂ PO ₄ , Perkin Elmer) + 0,6 % Mg(NO ₃) ₂ (aus: 10 g/L, Perkin Elmer)	0,1	850	1600



Abb.12: PinAAcle 900Z

2.5.3 TXRF

Als Messgerät wurde eine S2 Picofox der Firma Bruker verwendet. Als Software zur Auswertung und Steuerung kam Spectra v7.8.2.0 der Firma Bruker zum Einsatz. Die Röntgenröhre wurde mindestens 60 Minuten vor den Messungen in Betrieb genommen. Als Messdauer wurde für jede Probe 400 Sekunden angegeben.



Abb.13: S2 Picofox

Als Probenträger wurden Quarzscheiben verwendet, welche mit verschiedensten Lösungen im Vorhinein gereinigt wurden. Die verschiedenen Reinigungsschritte sind:

- Grobreinigung mit Wattestäbchen und Aceton
- 15 min in 5 % RBS-50 Lösung (Sigma-Aldrich) kochen, sieden vermeiden
- 120 min in 10 % HNO_3 (aus: Fisher Chemical, >68%) kochen, sieden vermeiden
- 15 min in Milliporewasser kochen, sieden vermeiden

Nach dem Trocknen (30 min bei 80 °C) der gereinigten Quarzscheiben wird schließlich eine Hydrophobierung am Quarzglas mit 10 μL Silikonlösung (Silicone solution SERVA for siliconizing glass and metal, Firma SERVA) vorgenommen. Die so gereinigten und mit Silikon präparierten Quarzscheiben wurden ohne Probe, also „blind“ gemessen, um etwaige Depositionen aus der Labor-Atmosphäre nachzuweisen. Solche „verunreinigten“

Probenträger wurden zur Messung nicht herangezogen und erneut den Reinigungsschritten unterzogen.

Als interner Standard zur Quantifizierung wurde Platin mit einer Konzentration von 5 mg/L (aus: AVS Titrimorm, VWR, 1000 mg/L) verwendet. Die TXRF-Probenlösung setzte sich schließlich aus 500 µL Probe, 500 µL interner Standard und 100 µL PVA-Lösung (0,3 g/L) zusammen. PVA führt zu einer besseren Homogenisierung der Probe. 5 µL dieser Probenlösung wurden auf die sauberen Quarzscheiben mithilfe einer Platzierhilfe aufgetragen und gemessen. Zu jeder Messreihe (der Autosampler bietet Platz für 25 Quarzscheiben) kam zusätzlich noch ein Arsen-Standard zur „gain correction“ zum Einsatz. Als LOD wurde hier für alle Elemente ein Wert von 50 µg/L angenommen.

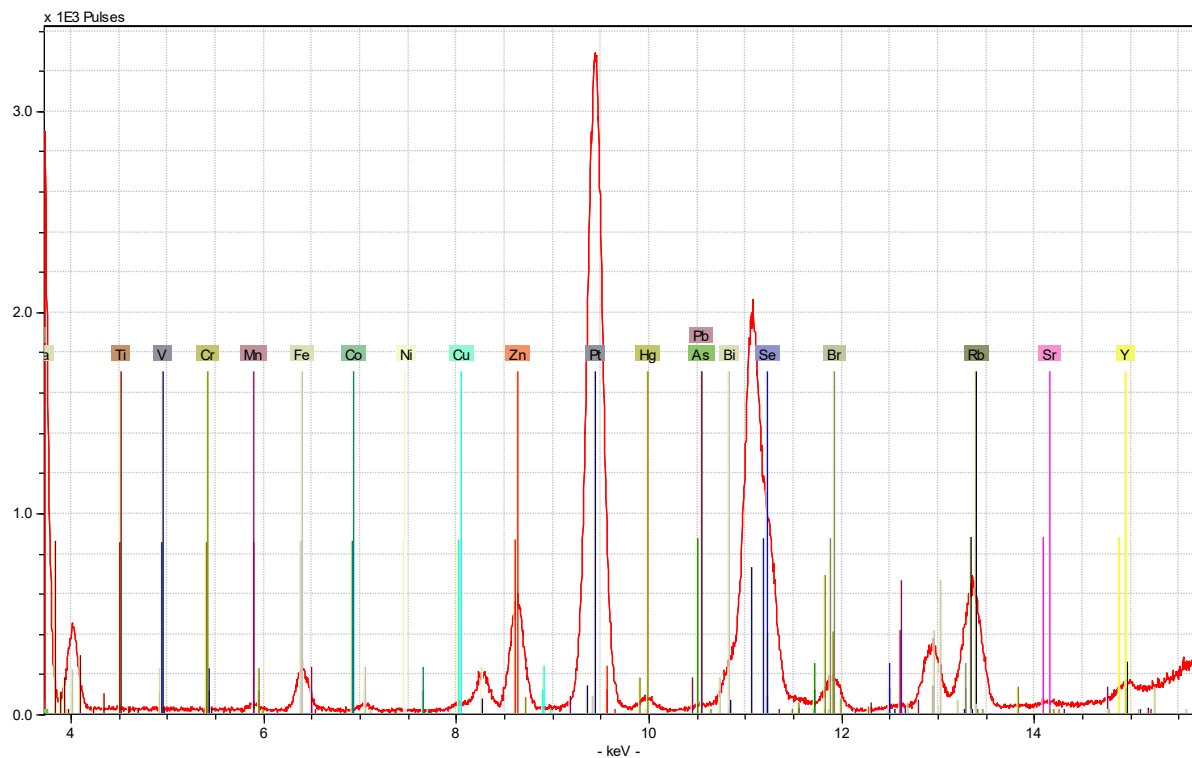


Abb.14: Ausschnitt TXRF-Spektrum der Muskelprobe MUPF1

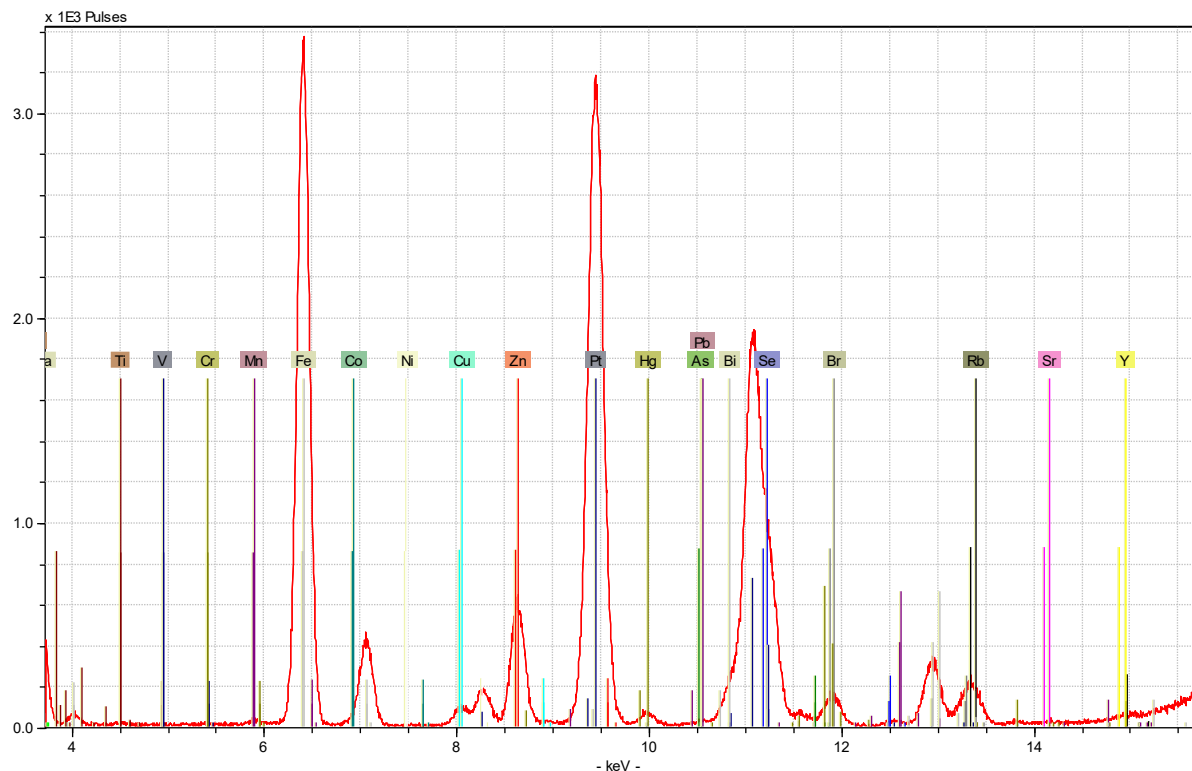


Abb.15: Ausschnitt TXRF-Spektrum der Leberprobe LEPF1

2.6 Statistik

Die Berechnung der Boxplots, der dazugehörigen Whiskers, Mittelwerte und Standardabweichungen erfolgte in Excel 2013. Wenn in einer Messreihe mehr als 50 % der Werte unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze liegen, erfolgte keine Berechnung. Wenn weniger als 50 % der Messwerte unter der Nachweisbarkeitsgrenze liegen, wurden für jede dieser Werte eine Zufallszahl zwischen 0 und dem jeweiligen LOD generiert und die Berechnungen durchgeführt.

Statistikberechnungen erfolgten mit dem Programm SPSS v20 von IBM, wobei jeweils auf Normalverteilung mit dem Kolmogorov-Smirnov-Test geprüft wurde. Alle Verteilungen waren mit $p < 0,05$ nicht normalverteilt, weswegen ein Mann-Whitney-U-Test und Kolmogorov-Smirnov-Z-Test zur Berechnung der zentralen Tendenzen bei den Stichproben herangezogen wurde.

3. Ergebnisse

Alle im Folgenden angegebenen Konzentration beziehen sich auf Frischmasse (ww).

3.1 Chrom (Cr)

Der durchschnittliche Cr-Gehalt von *P. fluviatilis* liegt im Muskelgewebe bei $0,029 \pm 0,014 \mu\text{g/g}$ ww und in einem Bereich von 0,009 bis 0,058 $\mu\text{g/g}$ ww. In der Leber beträgt er durchschnittlich $0,102 \pm 0,102 \mu\text{g/g}$ ww, in einem Bereich von 0,035 bis 0,660 $\mu\text{g/g}$ ww.

Der durchschnittliche Cr-Gehalt im Muskelgewebe vom parasitierten *P. fluviatilis* liegt bei $0,025 \pm 0,013 \mu\text{g/g}$ ww und in einem Bereich von 0,009 bis 0,058 $\mu\text{g/g}$ ww. Muskelgewebe des nicht-parasitierten *P. fluviatilis* weist einen durchschnittlichen Gehalt von $0,034 \pm 0,013 \mu\text{g/g}$ ww auf, in einem Bereich von 0,014 bis 0,058 $\mu\text{g/g}$ ww.

Der durchschnittliche Cr-Gehalt in parasitierter Leber liegt bei $0,114 \pm 0,133 \mu\text{g/g}$ ww und in einem Bereich von 0,035 bis 0,660 $\mu\text{g/g}$ ww. Nicht-parasitierte Leber weist einen durchschnittlichen Gehalt von $0,089 \pm 0,049 \mu\text{g/g}$ auf, in einem Bereich von 0,045 bis 0,213 $\mu\text{g/g}$ ww.

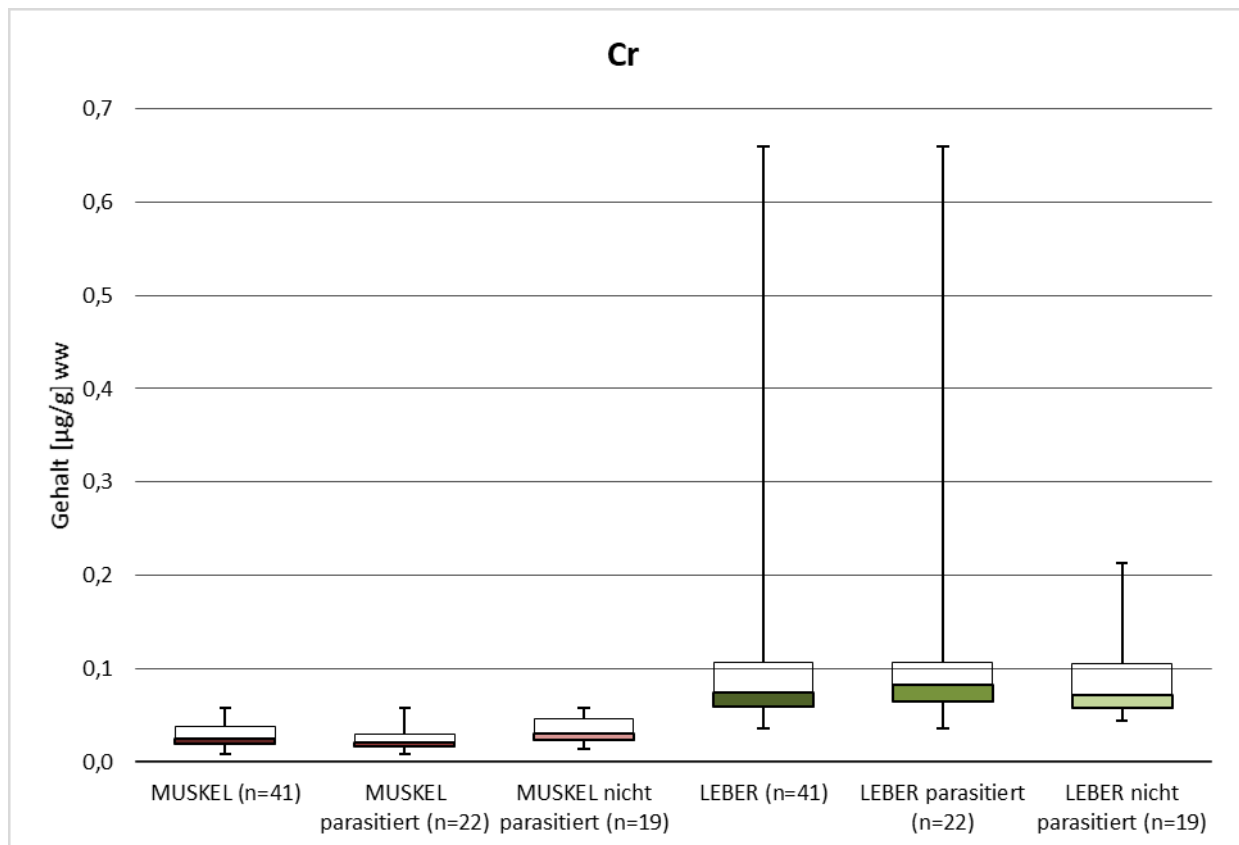


Abb.16: Chrom ($\mu\text{g/g ww}$) in Gewebe von *P. fluviatilis*

3.2 Eisen (Fe)

Der durchschnittliche Fe-Gehalt von *P. fluviatilis* liegt im Muskelgewebe bei $2,78 \pm 3,24 \mu\text{g/g ww}$ und in einem Bereich von $1,36$ bis $27,9 \mu\text{g/g ww}$. In der Leber beträgt er durchschnittlich $200 \pm 93,3 \mu\text{g/g ww}$, in einem Bereich von $39,7$ bis $594 \mu\text{g/g ww}$.

Der durchschnittliche Fe-Gehalt im Muskelgewebe vom parasitierten *P. fluviatilis* liegt bei $2,90 \pm 3,58 \mu\text{g/g ww}$ und in einem Bereich von $1,33$ bis $27,9 \mu\text{g/g ww}$. Muskelgewebe des nicht-parasitierten *P. fluviatilis* weist einen durchschnittlichen Gehalt von $2,21 \pm 0,61 \mu\text{g/g ww}$ auf, in einem Bereich von $1,44$ bis $4,05 \mu\text{g/g ww}$.

Der durchschnittliche Fe-Gehalt in parasitierter Leber liegt bei $200 \pm 89,6 \mu\text{g/g ww}$ und in einem Bereich von $55,6$ bis $594 \mu\text{g/g ww}$. Nicht-parasitierte Leber weist einen durchschnittlichen Gehalt von $191 \pm 104 \mu\text{g/g ww}$ auf, in einem Bereich von $39,7$ bis $476 \mu\text{g/g ww}$.

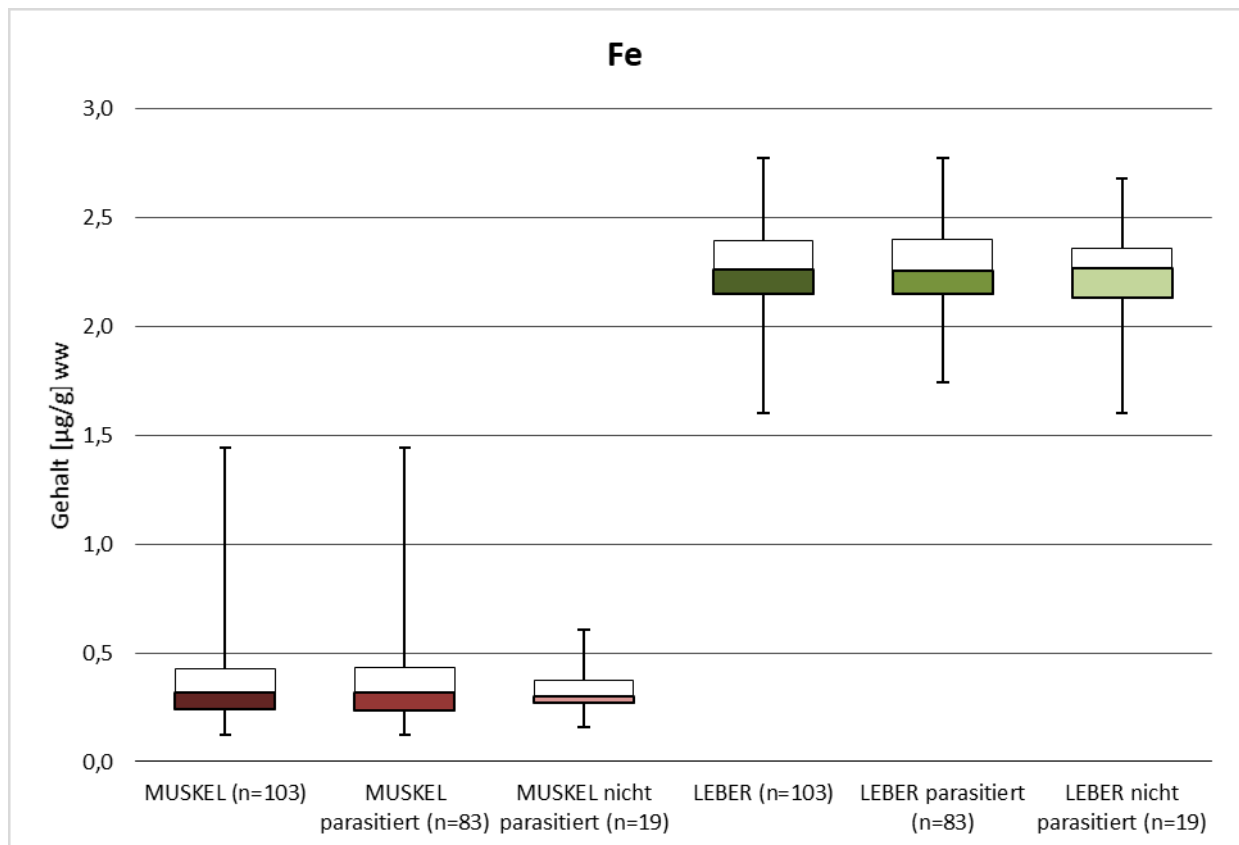


Abb.17: Eisen (µg/g ww) in Gewebe von *P. fluviatilis*

3.3 Nickel (Ni)

Der durchschnittliche Ni-Gehalt von *P. fluviatilis* liegt im Muskelgewebe bei $0,019 \pm 0,008$ µg/g ww und in einem Bereich von $<0,012$ bis $0,042$ µg/g ww. In der Leber beträgt er durchschnittlich $0,094 \pm 0,048$ µg/g ww, in einem Bereich von $<0,060$ bis $0,290$ µg/g ww.

Der durchschnittliche Ni-Gehalt im Muskelgewebe vom parasitierten *P. fluviatilis* liegt bei $0,018 \pm 0,010$ µg/g ww und in einem Bereich von $<0,012$ bis $0,034$ µg/g ww. Muskelgewebe des nicht-parasitierten *P. fluviatilis* weist einen durchschnittlichen Gehalt von $0,018 \pm 0,010$ µg/g ww auf, in einem Bereich von $<0,012$ bis $0,042$ µg/g ww.

Der durchschnittliche Ni-Gehalt in parasitierter Leber liegt bei $0,071 \pm 0,049$ µg/g ww und in einem Bereich von $<0,060$ bis $0,170$ µg/g ww. Nicht-parasitierte Leber weist einen durchschnittlichen Gehalt von $0,084 \pm 0,063$ µg/g auf, in einem Bereich von $<0,060$ bis $0,290$ µg/g ww.

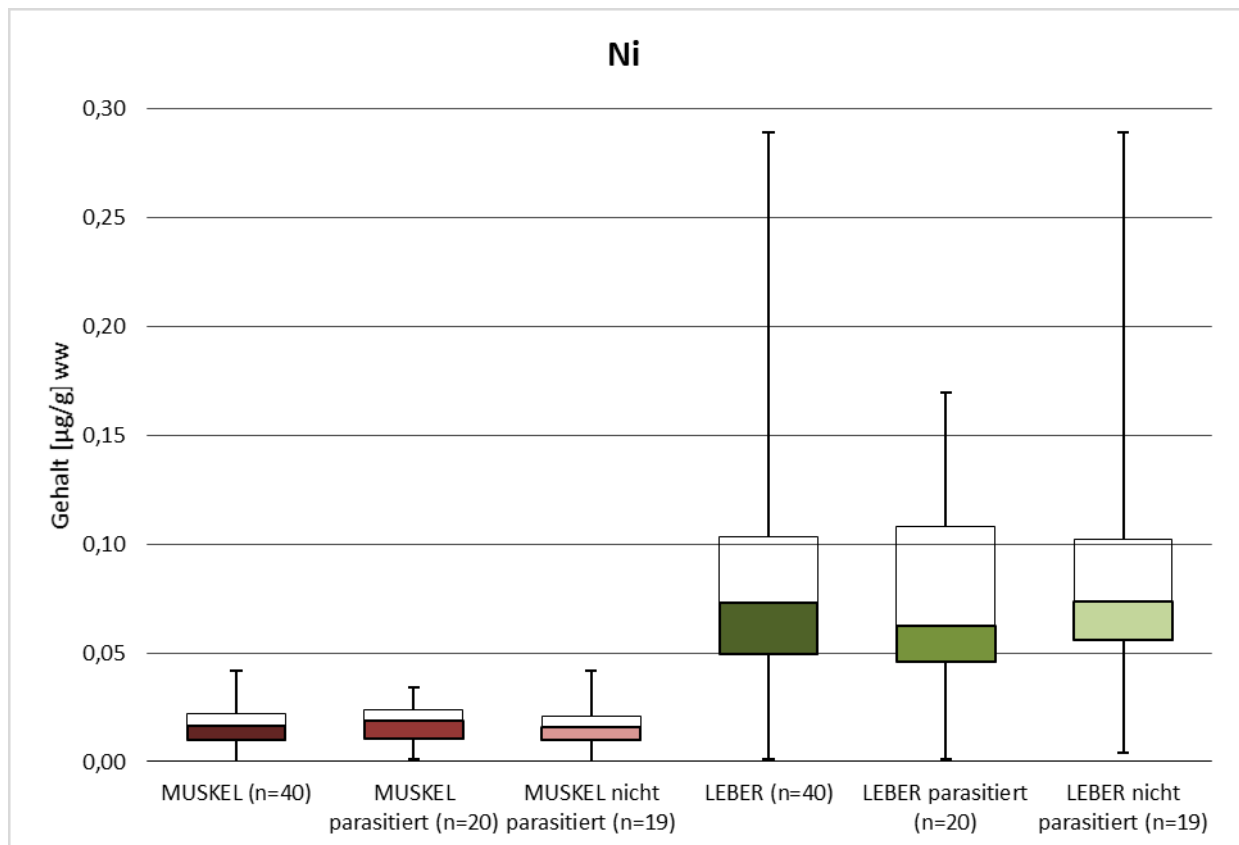


Abb.18: Nickel (µg/g ww) in Gewebe von *P. fluviatilis*

3.4 Kupfer (Cu)

Der durchschnittliche Cu-Gehalt von *P. fluviatilis* liegt im Muskelgewebe bei $0,497 \pm 0,940$ µg/g ww und in einem Bereich von 0,104 bis 6,40 µg/g ww. In der Leber beträgt er durchschnittlich $4,42 \pm 6,07$ µg/g ww, in einem Bereich von 1,69 bis 61,43 µg/g ww.

Der durchschnittliche Cu-Gehalt im Muskelgewebe vom parasitierten *P. fluviatilis* liegt bei $0,536 \pm 1,022$ µg/g ww und in einem Bereich von 0,115 bis 6,40 µg/g ww. Muskelgewebe des nicht-parasitierten *P. fluviatilis* weist einen durchschnittlichen Gehalt von $0,326 \pm 0,409$ µg/g ww auf, in einem Bereich von 0,104 bis 1,89 µg/g ww.

Der durchschnittliche Cu-Gehalt in parasitierter Leber liegt bei $4,67 \pm 6,71$ µg/g ww und in einem Bereich von 1,69 bis 61,4 µg/g ww. Nicht-parasitierte Leber weist einen durchschnittlichen Gehalt von $3,30 \pm 1,47$ µg/g auf, in einem Bereich von 1,74 bis 8,68 µg/g ww.

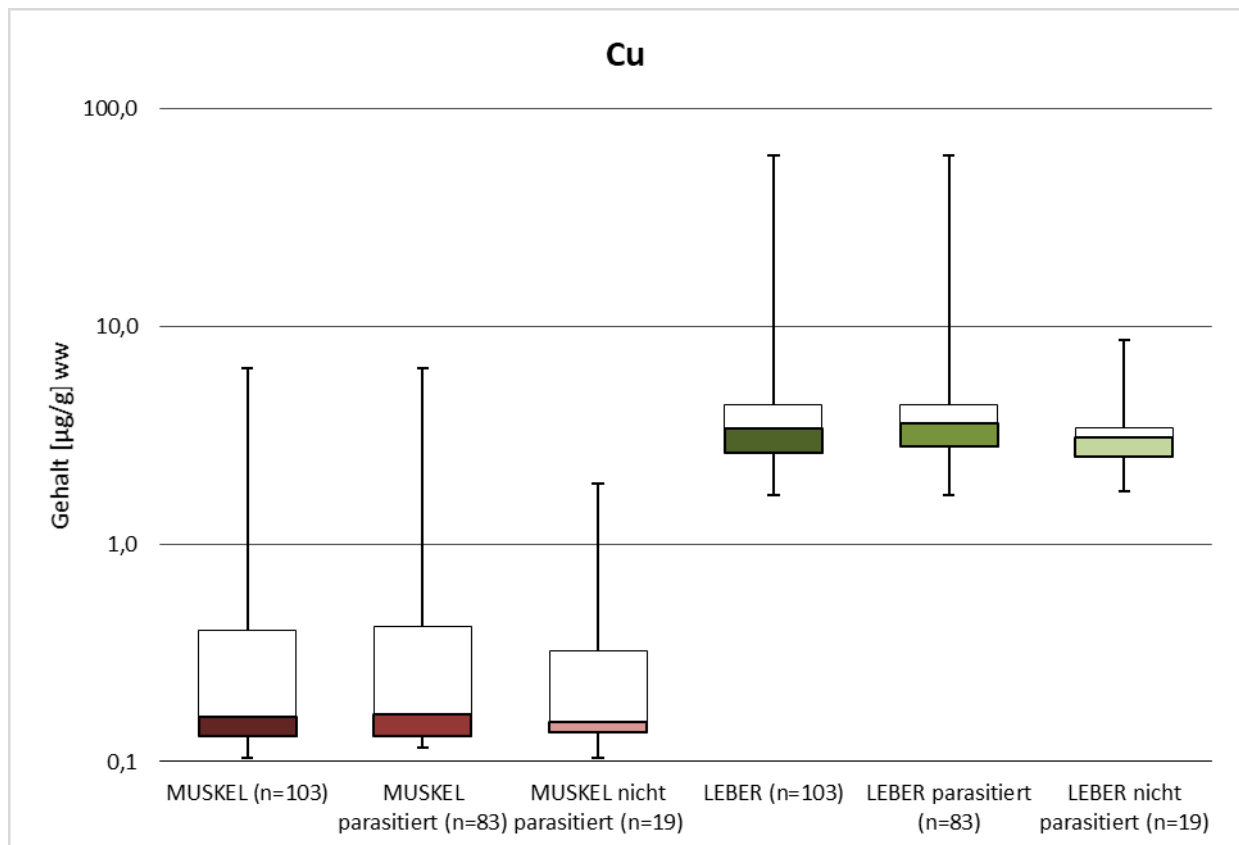


Abb.19: Kupfer (µg/g ww) in Gewebe von *P. fluviatilis*

3.5 Zink (Zn)

Der durchschnittliche Zn-Gehalt von *P. fluviatilis* liegt im Muskelgewebe bei $7,19 \pm 2,90$ µg/g ww und in einem Bereich von 4,19 bis 17,98 µg/g ww. In der Leber beträgt er durchschnittlich $35,12 \pm 8,58$ µg/g ww, in einem Bereich von 17,54 bis 56,96 µg/g ww.

Der durchschnittliche Zn-Gehalt im Muskelgewebe vom parasitierten *P. fluviatilis* liegt bei $7,29 \pm 3,04$ µg/g ww und in einem Bereich von 4,19 bis 17,98 µg/g ww. Muskelgewebe des nicht-parasitierten *P. fluviatilis* weist einen durchschnittlichen Gehalt von $6,73 \pm 2,23$ µg/g ww auf, in einem Bereich von 4,54 bis 13,64 µg/g ww.

Der durchschnittliche Zn-Gehalt in parasitierter Leber liegt bei $35,45 \pm 8,65$ µg/g ww und in einem Bereich von 17,54 bis 56,96 µg/g ww. Nicht-parasitierte Leber weist einen durchschnittlichen Gehalt von $33,60 \pm 8,55$ µg/g auf, in einem Bereich von 17,88 bis 43,68 µg/g ww.

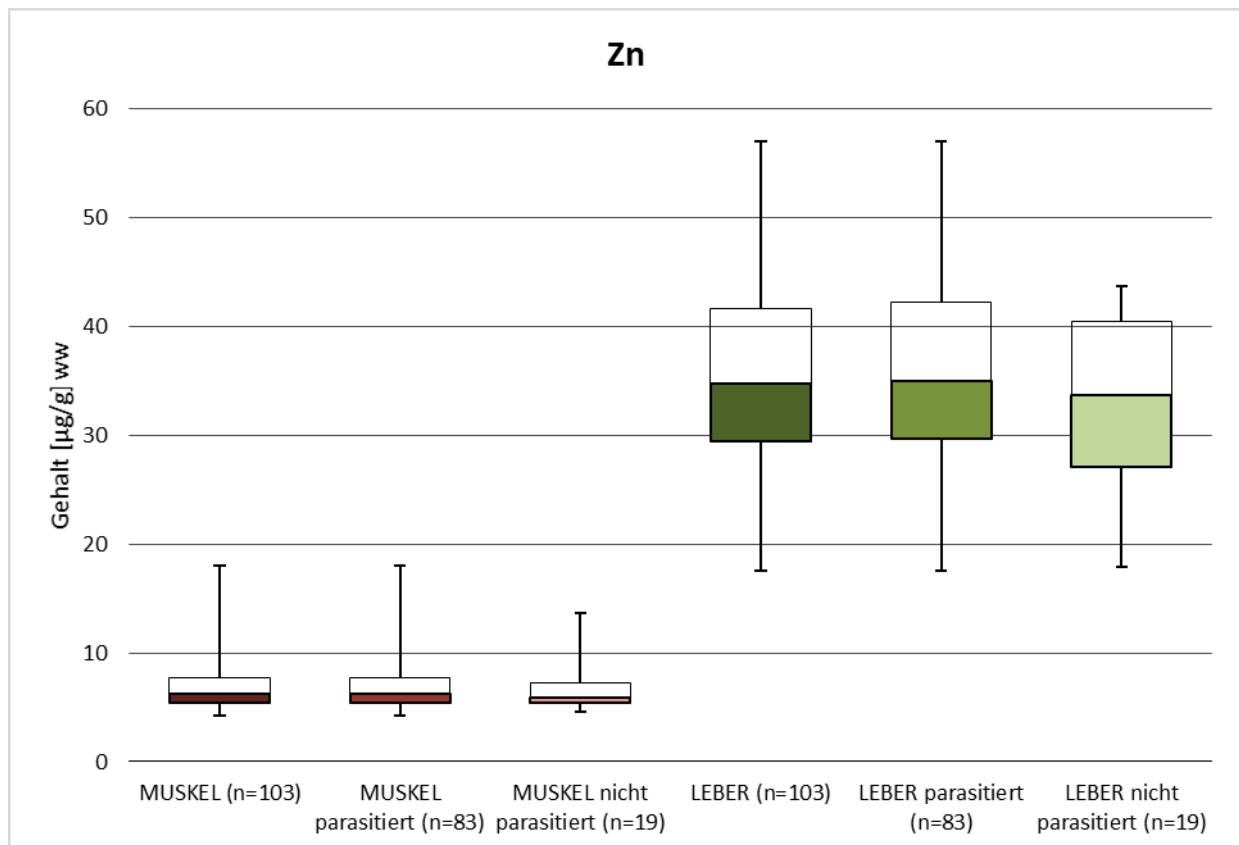


Abb.20: Zink (µg/g ww) in Gewebe von *P. fluviatilis*

3.6 Rubidium (Rb)

Der durchschnittliche Rb-Gehalt von *P. fluviatilis* liegt im Muskelgewebe bei $4,59 \pm 0,75$ µg/g ww und in einem Bereich von 2,12 bis 7,20 µg/g ww. In der Leber (parasitiert und nicht-parasitiert) liegt er unter der Nachweisgrenze bei $<3,77$ µg/g.

Der durchschnittliche Rb-Gehalt im Muskelgewebe vom parasitierten *P. fluviatilis* liegt bei $4,63 \pm 0,79$ µg/g ww und in einem Bereich von 2,12 bis 7,20 µg/g ww. Muskelgewebe des nicht-parasitierten *P. fluviatilis* weist einen durchschnittlichen Gehalt von $4,46 \pm 0,51$ µg/g ww auf, in einem Bereich von 3,67 bis 5,82 µg/g ww.

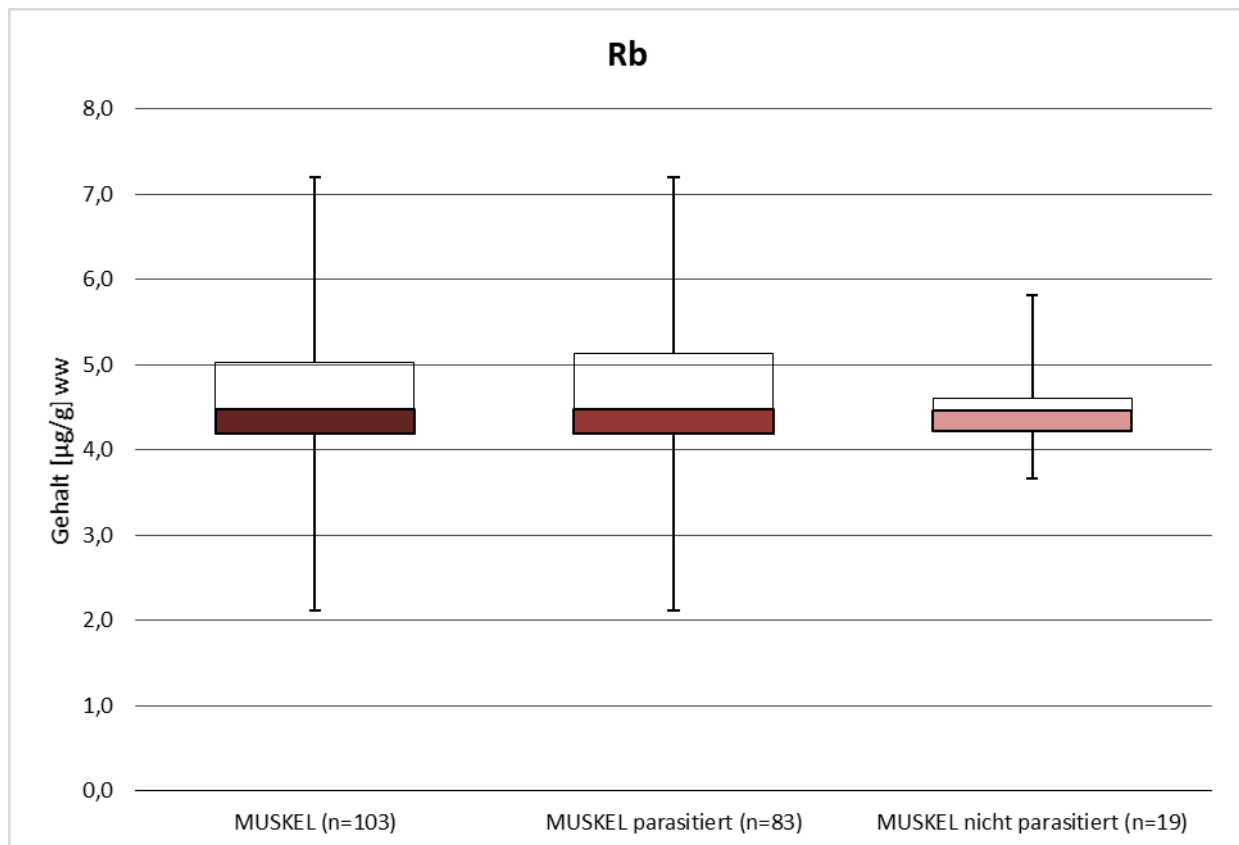


Abb.21: Rubidium ($\mu\text{g/g ww}$) in Gewebe von *P. fluviatilis*

3.7 Silber (Ag)

Die durchschnittliche Konzentration von Ag liegt unter der Nachweisgrenze. Bei Muskel (parasitiert und nicht-parasitiert) beträgt der Gehalt $<0,003 \mu\text{g/g ww}$, bei Leber (parasitiert und nicht-parasitiert) beträgt er $<0,015 \mu\text{g/g ww}$.

Alle 103 Muskelproben liegen unter der Nachweisgrenze von $0,003 \mu\text{g/g ww}$. 7 von 103 Leberproben liegen nicht unter der Nachweisgrenze. Die Konzentration im Lebergewebe liegt zwischen $<0,015$ und $0,215 \mu\text{g/g ww}$.

3.8 Cadmium (Cd)

Der durchschnittliche Cd-Gehalt von *P. fluviatilis* liegt im Muskelgewebe unter der Nachweisgrenze bei $<0,001 \mu\text{g/g ww}$. In der Leber beträgt er durchschnittlich $0,198 \pm 0,129 \mu\text{g/g ww}$, in einem Bereich von $0,048$ bis $0,879 \mu\text{g/g ww}$.

Der durchschnittliche Cd-Gehalt im Muskelgewebe vom parasitierten *P. fluviatilis* liegt unter der Nachweisgrenze bei $<0,001 \mu\text{g/g ww}$. Muskelgewebe des nicht-parasitierten *P. fluviatilis* weist einen durchschnittlichen Gehalt von $0,003 \pm 0,003 \mu\text{g/g ww}$ auf, in einem Bereich von $<0,001$ bis $0,009 \mu\text{g/g ww}$.

Der durchschnittliche Cd-Gehalt in parasitierter Leber liegt bei $0,201 \pm 0,138 \mu\text{g/g ww}$ und in einem Bereich von $0,051$ bis $0,879 \mu\text{g/g ww}$. Nicht-parasitierte Leber weist einen durchschnittlichen Gehalt von $0,179 \pm 0,082 \mu\text{g/g ww}$ auf, in einem Bereich von $0,048$ bis $0,344 \mu\text{g/g ww}$.

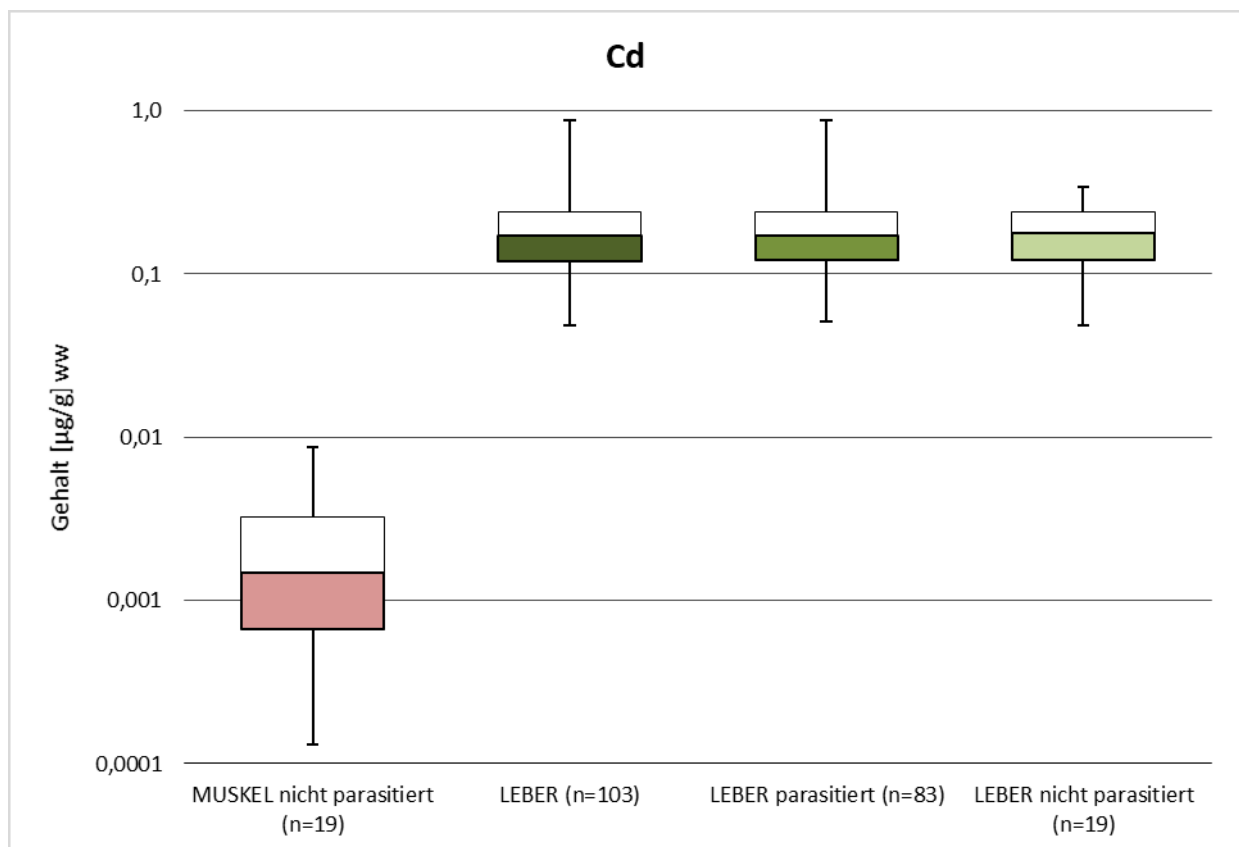


Abb.22: Cadmium ($\mu\text{g/g ww}$) in Gewebe von *P. fluviatilis*

3.9 Quecksilber (Hg)

Der durchschnittliche Hg-Gehalt von *P. fluviatilis* liegt im Muskelgewebe bei $0,098 \pm 0,030$ $\mu\text{g/g ww}$ und in einem Bereich von 0,058 bis 0,291 $\mu\text{g/g ww}$. In der Leber beträgt er durchschnittlich $0,088 \pm 0,031$ $\mu\text{g/g ww}$, in einem Bereich von 0,034 bis 0,169 $\mu\text{g/g ww}$.

Der durchschnittliche Hg-Gehalt im Muskelgewebe vom parasitierten *P. fluviatilis* liegt bei $0,097 \pm 0,031$ $\mu\text{g/g ww}$ und in einem Bereich von 0,058 bis 0,291 $\mu\text{g/g ww}$. Muskelgewebe des nicht-parasitierten *P. fluviatilis* weist einen durchschnittlichen Gehalt von $0,102 \pm 0,027$ $\mu\text{g/g ww}$ auf, in einem Bereich von 0,065 bis 0,142 $\mu\text{g/g ww}$.

Der durchschnittliche Hg-Gehalt in parasitierter Leber liegt bei $0,090 \pm 0,032$ $\mu\text{g/g ww}$ und in einem Bereich von 0,034 bis 0,169 $\mu\text{g/g ww}$. Nicht-parasitierte Leber weist einen durchschnittlichen Gehalt von $0,080 \pm 0,025$ $\mu\text{g/g ww}$ auf, in einem Bereich von 0,036 bis 0,132 $\mu\text{g/g ww}$.

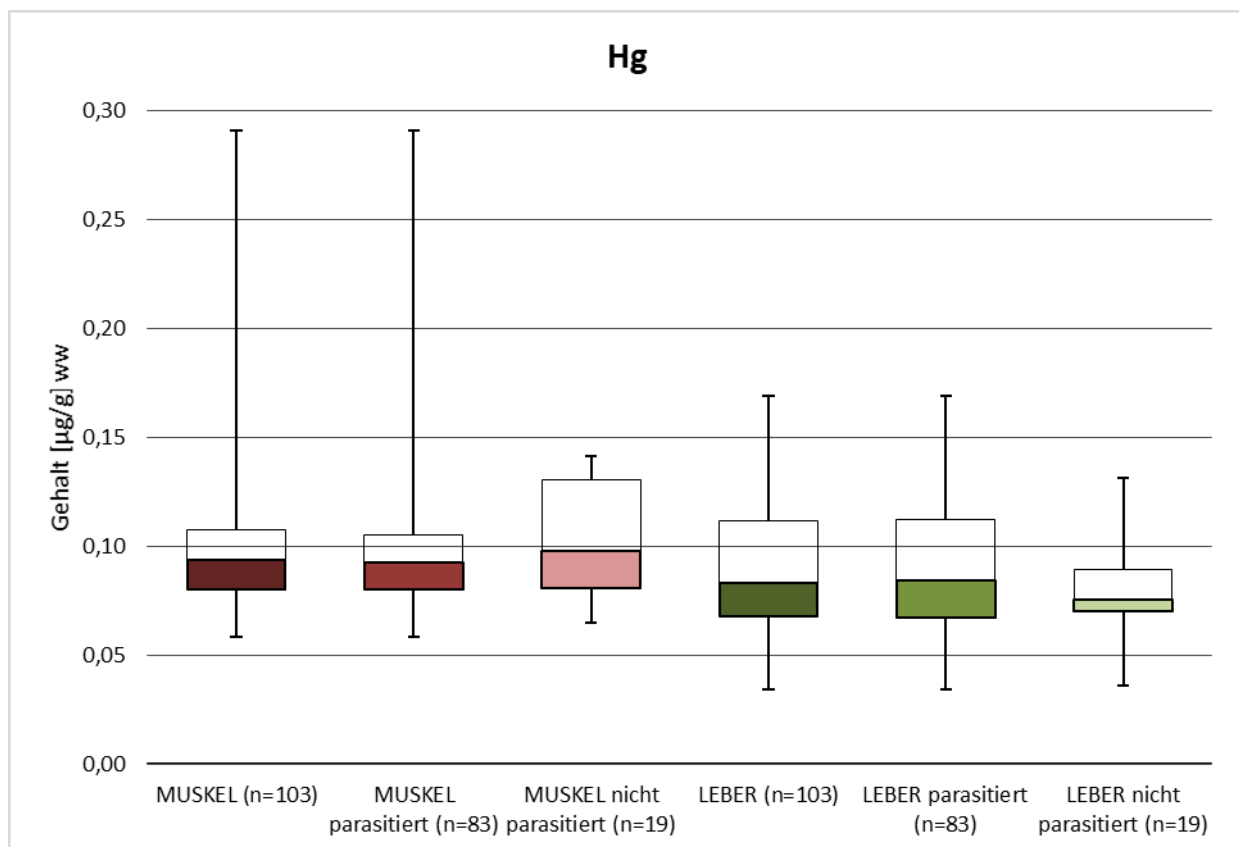


Abb.23: Quecksilber ($\mu\text{g/g ww}$) in Gewebe von *P. fluviatilis*

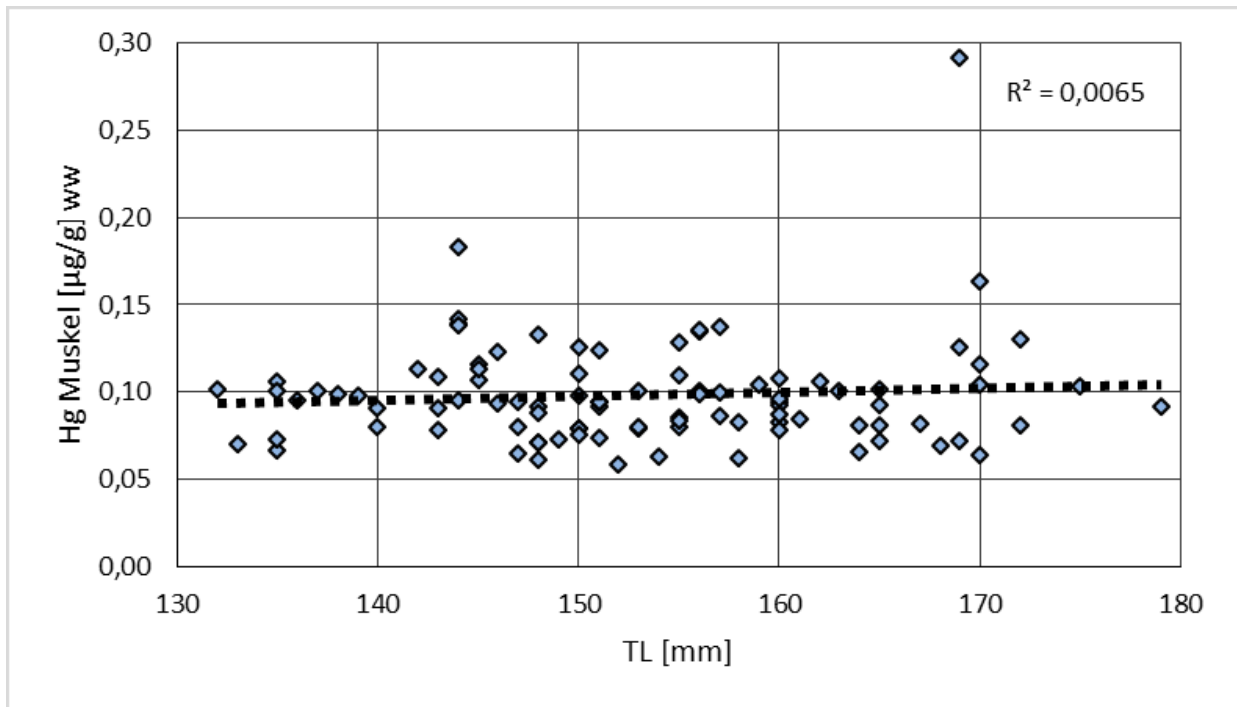


Abb.24: Korrelation Hg-Gehalt in Muskel (µg/g ww) mit Totallänge (mm) in *P. fluviatilis*

3.10 Blei (Pb)

Der durchschnittliche Pb-Gehalt von *P. fluviatilis* liegt im Muskelgewebe bei $0,051 \pm 0,037$ µg/g ww und in einem Bereich von 0,005 bis 0,185 µg/g ww. In der Leber beträgt er durchschnittlich $0,377 \pm 0,305$ µg/g ww, in einem Bereich von 0,106 bis 2,16 µg/g ww.

Der durchschnittliche Pb-Gehalt im Muskelgewebe vom parasitierten *P. fluviatilis* liegt bei $0,048 \pm 0,029$ µg/g ww und in einem Bereich von 0,008 bis 0,127 µg/g ww. Muskelgewebe des nicht-parasitierten *P. fluviatilis* weist einen durchschnittlichen Gehalt von $0,058 \pm 0,050$ µg/g ww auf, in einem Bereich von 0,005 bis 0,185 µg/g ww.

Der durchschnittliche Pb-Gehalt in parasitierter Leber liegt bei $0,348 \pm 0,207$ µg/g ww und in einem Bereich von 0,106 bis 0,815 µg/g ww. Nicht-parasitierte Leber weist einen durchschnittlichen Gehalt von $0,439 \pm 0,444$ µg/g auf, in einem Bereich von 0,107 bis 2,16 µg/g ww.

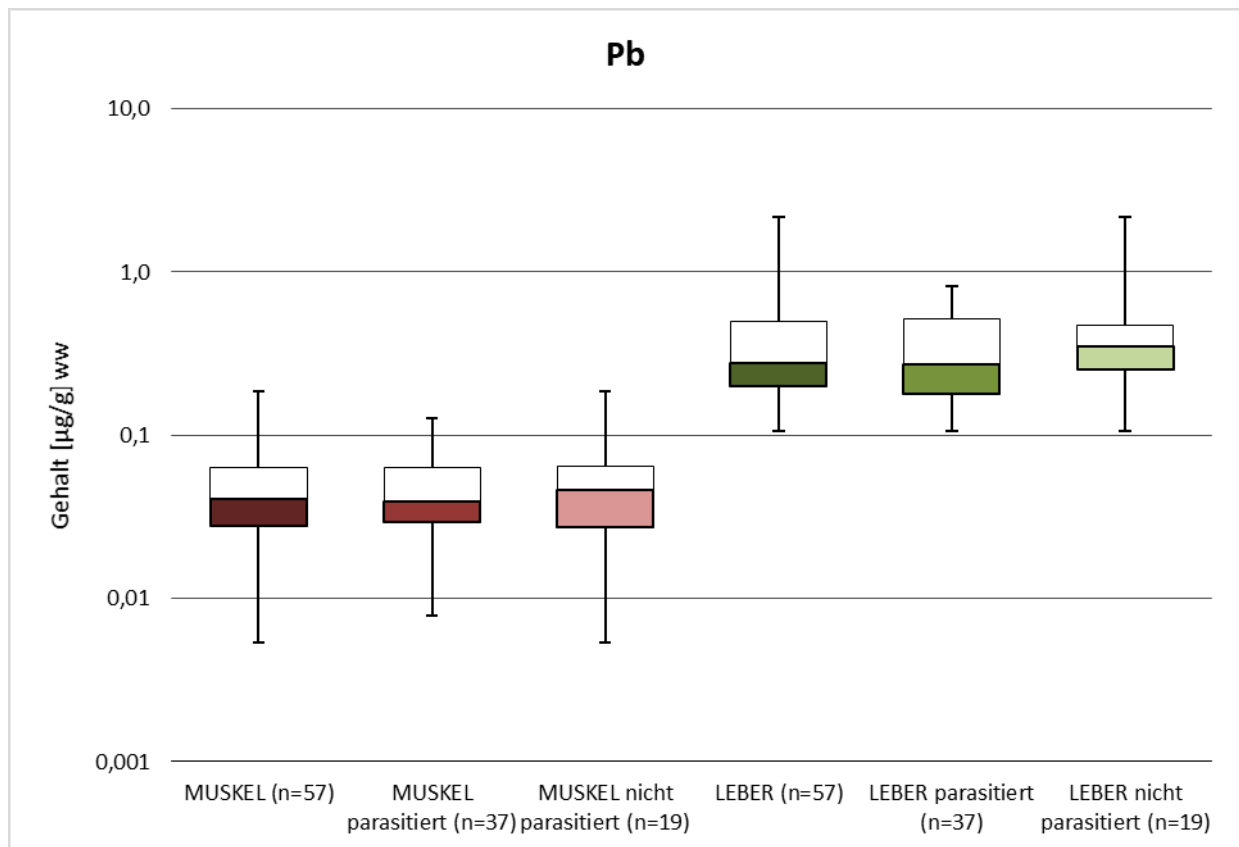


Abb.25: Blei ($\mu\text{g/g}$ ww) in Gewebe von *P. fluviatilis*

3.11 Trockenmasse

Zur Ermittlung der Trockenmasse wurden fünf Muskelproben bei 80 °C im Trockenschrank über eine Woche lang getrocknet. Die ermittelten Werte, sowohl vom Frischgewicht (ww) als auch von der Trockenmasse (dw) sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tab.5: Frischgewicht / Trockenmasse

Probe	Frischmasse [g]	Trockenmasse [g]	dw/ww [%]
MUPF14	0,8358	0,1729	20,7
MUPF31	0,8707	0,1777	20,4
MUPF47	0,9900	0,2033	20,5
MUPF70	0,8214	0,1709	20,8
MUPF96	0,8011	0,1690	21,1

Der Mittelwert der Einwaagen liegt bei $0,864 \pm 0,075$ g, in einem Bereich von 0,8011 bis 0,99 g. Das durchschnittliche Ergebnis der resultierenden Trockenmassen beträgt $0,179 \pm 0,014$ g, in einem Bereich von 0,169 bis 0,2033 g. Der Mittelwert von Trockenmasse durch Frischgewicht ergibt sich schließlich zu $20,7 \pm 0,3$ %, in einem Bereich von 20,4 bis 21,1 %.

4. Diskussion

4.1 Einschätzung der Schwermetallbelastung

Verordnungen der Europäischen Union schreiben Maximalgehalte in der Muskulatur für die Schwermetalle Blei ($<0,3$ mg/kg ww), Cadmium ($<0,05$ mg/kg ww) und Quecksilber ($<0,5$ mg/kg ww) zur Eignung als Speisefisch vor. Die Verordnungen sind 2006, mit einer Erweiterung 2014, in Kraft getreten (EU 2006; EU 2014). Für Quecksilber wurden die Höchstwerte nie überschritten, mit einem maximalen Hg-Gehalt von 58 % (Mittelwert 20 %) des erlaubten Höchstwertes. Für Blei und Cadmium bietet sich ein ähnliches Bild, wo die Höchstwerte ebenso nie überschritten wurden, mit jeweiligen Höchstgehalten von 62 % (Mittelwert 17 %) und 17 % (Mittelwert unter LOD) der erlaubten Werte.

Trinkwasseranalysedaten des Wasserwerks Friedrichshagen, welches aufbereitetes Wasser aus dem Müggelsee verwendet, zeigen für Schwermetalle ebenso niedrige Werte. Jahresmedianwerte von 2016 haben ergeben: Blei $<0,005$ mg/L (Grenzwert 0,01 mg/L), Cadmium $<0,0005$ mg/L (Grenzwert 0,003 mg/L), Chrom $<0,001$ mg/L (Grenzwert 0,05 mg/L), Kupfer $<0,005$ mg/L (Grenzwert 2 mg/L), Nickel $<0,003$ mg/L (Grenzwert 0,02 mg/L) und Quecksilber $<0,0001$ mg/L (Grenzwert 0,001 mg/L) (Berliner Wasserbetriebe 2016).

Die sehr niedrigen, allesamt unter deren LOD liegenden Werte gehen mit der niedrigen Schwermetallbelastung im *P. fluviatilis* aus dem Müggelsee einher, welche damit geringes Risiko für den menschlichen Verzehr darstellt.

Anders sieht es mit den von der Europäischen Union vorgeschlagenen Umweltqualitätsnormen (UQN) aus. Nur die UQN berücksichtigen die Gesundheit des Ökosystems als solches. So sind in erster Linie die Schwermetalle Cd, Pb, Hg, Ni und deren Verbindungen in der „Liste mit den wichtigsten Substanzen im Bereich der Wasserverordnung“ vermerkt, mit einem Zusatzvermerk bei Cd und Hg als gefährdende Substanz. Darüber hinaus schreiben die UQN sowohl Jahresdurchschnittskonzentrationen als auch maximal erlaubte Konzentrationen als ökologisch gesunde Werte in den verschiedensten Gewässern für all diese Substanzen vor. Für Hg in Fischen wird ein Zielwert von 0,02 mg/kg ww angegeben (EU 2013). Keine einzige Probe liegt unter diesem Zielwert, was zwar eine

Gefährdung durch den Verzehr von Menschen ausschließt, für das ökologische System an sich aber alles andere als vernachlässigbar ist.

Tab.6: Vergleich Muskelgehalt mit Trinkwassergehalt und erlaubten EU-Höchstwerten (EU 2006; EU 2013; EU 2014; Berliner Wasserbetriebe 2016)

Schwermetall	<i>P. fluviatilis</i> Mittelwert Muskel [mg/kg ww]	<i>P. fluviatilis</i> Höchstwert Muskel [mg/kg ww]	erlaubter Höchstwert – EU [mg/kg ww]	Trinkwassergehalt Friedrichshagen 2016 [mg/L]
Hg	0,098	0,291	0,5 (UQN 0,02)	<0,0001
Pb	0,051	0,185	0,3	<0,005
Cd	<0,001	0,009	0,05	<0,0005
Cr	0,029	0,058		<0,001
Cu	0,497	6,402		<0,005
Ni	0,019	0,042		<0,003

4.2 Konzentrationsunterschied Muskel - Leber

Alle Metalle mit Ausnahme von Quecksilber und Rubidium weisen signifikant höhere Gehalte in Leber als in Muskulatur auf ($p < 0,05$). Silber kann hierbei nicht diskutiert werden, da es in beiden untersuchten Gewebearten unter der Nachweisgrenze liegt. Besonders große Unterschiede weisen Fe und Cd (Faktor 100), Pb und Cu (Faktor 10), Zn und Ni (Faktor 5) auf. Die teilweise stark unterschiedliche Schwermetallkonzentration spiegelt die Stoffwechselaktivität, Affinität zu Enzymen und den Aufnahmepfad verschiedener Metallverbindungen wieder. Damit ist die Leber ein großes Ziel für aufgenommene Kontaminanten aller Art. Metallothioneine, die sowohl eine entgiftende (u.a. Cd, Hg) als auch regulatorische (u.a. Cu, Zn) Funktion einnehmen, stellen einen weiteren Grund für die hohe Akkumulation der Schwermetalle in der Leber dar.

Quecksilber ist eine Ausnahme. Der Quecksilbergehalt im Muskel ist nicht signifikant höher als in der Leber ($p < 0,05$). Literatur und andere Studien zeigen allerdings signifikante Konzentrationsunterschiede mit höherem Gehalt im Muskel (u.a. Jirsa et al. 2014). Die Korrelation zwischen Hg-Gehalt und Totallänge der Fische als Maß ihres Alters ist ebenso nicht im Einklang mit der Literatur. Diese besagt, dass Quecksilber eine hohe Affinität zu Muskel hat

und lange im Fisch verweilt. Konzentrationen sind demzufolge korrelierend mit dem Alter. Gründe dieser nicht vorhandenen Korrelation können das geringe Alter der Fische (TL=153 ± 11 mm) und eine starke Wachstumsphase, aufgrund der noch nicht eingesetzten biologischen Reife sein. CH₃Hg⁺ wird vom Fischorganismus viel besser resorbiert und verteilt als anorganisches Hg²⁺. Bioakkumulation und Biomagnifikation ist bei Barschen dieser Größe aufgrund ihrer bevorzugten Beute unter Umständen ebenso gering ((Jirsa et al. 2014, p. 1269; Kidd et al. 2012, pp. 456f, 464).

Rubidium ist ebenso mehr im Muskelgewebe anzutreffen als in der Leber (p<0,05), wie es verschiedene Studien bestätigen (u.a. Otachi et al. 2014; 2015). Es gibt allerdings keine Literatur bezüglich Rubidium in Fischlebergewebe, als auch die toxikologische oder essentielle Wirkung bleibt umstritten. Nichtsdestotrotz können kleine Konzentrationen von Rb in Kombination mit anderen Metallen sich negativ auf die Spermatogenese der Fische auswirken (Yamaguchi et al. 2007, pp. 49f).

4.3 Schwermetallakkumulation vom Plerozerkoid *T. nodulosus* im Wirt *P. fluviatilis*

Die Elemente Fe, Cu, Ni, Zn, Pb, Cr, Cd und Hg weisen alle keine signifikanten Unterschiede zwischen parasitierten und nicht-parasitierten Lebergewebe auf (p<0,05). Rb- und Ag-Konzentrationen waren unter der Nachweisgrenze, weswegen eine Aussage nicht getroffen werden kann. Der Grund hierfür ist wenig überraschend, da sich der Wirt, in dem Fall *P. fluviatilis*, vor den Plerozerkoiden schützt, indem er feste Bindegewebskapseln ausbildet, um den Parasiten vom Stoffwechsel fernzuhalten. *T. nodulosus* spielt daher keine Rolle bei der Schwermetallakkumulation in der Leber des Flussbarsches.

Ein ähnliches Bild bietet sich im Muskelgewebe bei den Elementen Fe, Cu, Ni, Zn, Pb, Rb und Hg. Auch hier sind die Konzentrationsunterschiede zwischen parasitierten und nicht-parasitierten Proben nicht signifikant (p<0,05). Über Ag konnte wiederum keine Aussage getroffen werden, da sich die Konzentrationen unter der Nachweisgrenze befinden. Dieses Ergebnis geht mit Studien der Acanthocephala einher (u.a. Sures et al. 1999). Hier zeigten die Larvenstadien von *A. lucii* ebenso gleiche Konzentrationen wie im Gewebe der Wirte.

Anzumerken ist, dass diese im Darm vorkommen, im Gegensatz zu *T. nodulosus*, welcher ausnahmslos in der Leber anzutreffen ist.

Cr wiederum zeigt signifikante Unterschiede zwischen parasitierten und nicht-parasitierten Muskelgewebe ($p < 0,05$). Die Differenz ist allerdings äußerst gering und in keiner Art und Weise ähnlich der bereits durchgeführten Studien bei adulten Fischparasiten (u.a. *A. lucii*: Sures 2002). Dennoch kann von einem Zusammenhang zwischen Cr-Konzentration und Befall mit Plerozerkoiden des *T. nodulosus* ausgegangen werden.

Bei Betrachtung der parasitierten und nicht-parasitierten Cd-Konzentrationen im Muskel ergibt sich zwar ein statistisch signifikanter Unterschied ($p < 0,05$), allerdings sind viele Proben unterhalb der Nachweisgrenze (14 von 20 bei parasitierten und 6 von 19 bei nicht-parasitierten Proben), weshalb eine mögliche Rolle des Plerozerkoids bezüglich Cd-Konzentration im Flussbarsch fraglich bleibt.

Es war leider nicht möglich die Schwermetallkonzentration in den *T. nodulosus* direkt zu bestimmen. Schwermetallakkumulation wurde aber in so gut wie allen Studien im direkten Vergleich von Wirt- und Parasitkonzentration nachgewiesen. Weitere Studien in diese Richtung sind demzufolge anzuraten um eine Aussage über die Fähigkeit der Plerozerkoiden zur Schwermetallakkumulation treffen zu können.

4.4 Vergleich mit anderen Studien

Auch wenn in Norddeutschland kaum Schwermetallwerte in Fischen ermittelt wurden, lohnt sich ein Vergleich mit publizierten Werten von *P. fluviatilis* in Europa. Alle Gewässer gelten als nicht gefährdet und die meisten Studien dienen als Risikobewertung für Flussbarsche als Nahrungsmittel, weswegen teilweise nur Daten von Muskelproben erhoben wurden.

Die Vergleichsstudien aus mehreren Gewässern (Fluss, See) über verschieden große Zeiträume hinweg zeigen bei allen Schwermetallen keine nennenswerten Belastungen und weisen darüber hinaus sehr ähnliche Werte mit denen vom Müggelsee (vgl. Tab.7) auf. Eine Ausnahme bildet Nickel in Proben aus dem Mondsee, Österreich (Sures 2002). Hier ist die Konzentration mit 0,6 mg/kg ww im Muskel und 0,4 mg/kg ww in der Leber im Vergleich zu Werten aus dem Müggelsee ($0,094 \pm 0,048$ mg/kg ww im Muskel und $0,019 \pm 0,008$ mg/kg ww in der Leber) um ca. einen Faktor 10 höher. Nickel kommt allerdings in natürlicher Weise als Spurenelement im Fisch vor.

Es lässt sich daraus schließen, dass der Schwermetalleintrag im Müggelsee äußerst gering und nicht den geografischen Umständen geschuldet ist.

Tab.7: Schwermetalle in *P. fluviatilis* verschiedener Studien, alle Durchschnittsgehalte in mg/kg ww

	Hegi et al. 1978 (Schweiz)				Jirsa (Bericht im Auftrag der VOEST) (Österreich)			Lidwin-Kazmierkiewicz et al. 2009 (Polen)					Sures 2002 (Österreich)		Palle 2018 (Deutschland)	
	Bielersee		Walensee		Donau- Voest Hafen	Donau- Enghagen	Donau- Engelhart szell	Lake Trzebun	Lake Makowary	Lake Grazyna	Lake Miedwie	Lake Plon	Mondsee		Müggelsee	
	Leber	Muskel	Leber	Muskel	Muskel	Muskel	Muskel	Muskel	Muskel	Muskel	Muskel	Muskel	Leber	Muskel	Leber	Muskel
Cd	0,05-0,12	0,001- 0,006	0,10-0,17	0,004- 0,006	<0,001	<0,001	<0,001	0,003 ± 0,003	0,006 ± 0,003	0,004 ± 0,006	0,001 ± 0,001	0,001 ± 0,001	0,27	0,06	0,198 ± 0,129	<0,001
Cr					0,022 ± 0,012	0,040 ± 0,051	0,074 ± 0,052	0,06 ± 0,04	0,03 ± 0,03	0,03 ± 0,03	0,02 ± 0,06	0,15 ± 0,05	0,2	0,2	0,102 ± 0,102	0,029 ± 0,014
Cu	7,9-12,7	0,12- 0,14	1,3-2,4	0,14- 0,24				0,16 ± 0,10	0,20 ± 0,06	0,18 ± 0,05	0,14 ± 0,12	0,13 ± 0,24	4,0	0,4	4,42 ± 6,07	0,497 ± 0,940
Fe								1,7 ± 0,6	1,7 ± 0,6	1,6 ± 0,7	1,2 ± 1,2	2,1 ± 1,7	288	31	200 ± 93,3	2,78 ± 3,24
Ni					<0,013	<0,013	<0,013	0,11 ± 0,08	0,08 ± 0,10	0,08 ± 0,04	0,11 ± 0,04	0,27 ± 0,21	0,6	0,4	0,094 ± 0,048	0,019 ± 0,008
Pb	0,04-0,06	0,02- 0,04	0,03-0,07	0,01- 0,06	<0,002	<0,002	<0,002	0,02 ± 0,03	0,03 ± 0,01	0,01 ± 0,02			0,31		0,377 ± 0,305	0,051 ± 0,037
Zn	23-29	4,9-5,2	19-23	5,1-6,4	4,07 ± 0,74	4,06 ± 1,10	4,61 ± 0,85	7,5 ± 2,3	6,1 ± 2,0	4,8 ± 1,4	4,6 ± 1,2	3,2 ± 4,4	49	19	35,12 ± 8,58	7,19 ± 2,90
Hg					0,190 ± 0,079	0,190 ± 0,196	0,206 ± 0,065	0,02 ± 0,05	0,06 ± 0,04	0,05 ± 0,14	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01			0,088 ± 0,031	0,098 ± 0,030

5. Literaturverzeichnis

Alloway, B. J. (2013): Introduction: Heavy Metals in Soils. In: Alloway, B. J. (Hrsg.) Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability (3rd edition). (S. 3-10). Dordrecht: Springer Science+Business Media.

Bailey, R., Clark, H., Ferris, J., Krause, S., Strong, R. (2002): Chemistry of the Environment (2nd edition). Academic Press, Elsevier B.V..

Barus, V., Simkova, A., Prokes, M., Penaz, M., Vetesnik, L. (2012): Heavy metals in two host-parasite systems: tapeworm vs. fish. In: Acta Veterinaria Brno Vol 81(3) (2012). (S. 313-317).

Berlin, M., Zalups, R. K., Fowler, B. A. (2015): Mercury. In: Nordberg, G. F. et al (Hrsg.) Handbook on the Toxicology of Metals Vol 1 (4th edition) (2015). (S. 1013-1075). Academic Press, Elsevier B.V..

Berlin (2017): Verordnung zum Schutz der Landschaft des Müggelsees und des Fredersdorfer Mühlenfließes und über das Naturschutzgebiet „Müggelsee/Fredersdorfer Mühlenfließ“ im Bezirk Treptow-Köpenick von Berlin sowie zur Änderung der Verordnung zum Schutz der Landschaft der Müggelsprees im Bezirk Köpenick von Berlin und der Verordnung zum Schutz der Landschaft der Neuen Wiesen im Bezirk Köpenick von Berlin, vom 3. Juli 2017. In: Gesetz- und Verordnungsblatt für Berlin, 73. Jahrgang Nr. 19 (2017). (S. 368-373). Online verfügbar: http://www.berlin.de/senuvk/natur_gruen/naturschutz/downloads/rechtsgrundlagen/lande_svo/nsg/nsg44.pdf, am 23.05.2018.

Berliner Wasserbetriebe (2016): Analysedaten der Wasserwerke. Online verfügbar: http://www.bwb.de/content/language1/downloads/WW_Analysedaten_2016.pdf, am 23.05.2018.

Choi, A. L., Grandjean, P. (2012): Human Health Significance of Dietary Exposures to Methylmercury. In: Guangliang, L., Cai, Y., O'Driscoll, N. (Hrsg.). Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury. (S. 545-568). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc..

Clemente, R. (2013): Silver. In: Alloway, B. J. (Hrsg.) Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability (3rd edition). (S. 535-542). Dordrecht: Springer Science+Business Media.

Duffus, J. H. (2002): „Heavy Metals“ – A Meaningless Term? (IUPAC Technical Report). In: Pure and Applied Chemistry Vol 74 (2002). (S. 793-807).

Eckmann, R., Schleuter-Hofmann, D. (2013): Der Flussbarsch – *Perca fluviatilis* (1. Auflage). Hohenwarsleben: Westarp Wissenschaften-Verlagsgesellschaft mbH..

Enghag, P. (2004): Encyclopedia of the Elements. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Europäische Union (2006): Verordnung (EG) Nr. 1831/2003 der Kommission vom 22. September 2003 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln. Online verfügbar: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=celex:32006R1831>, am 17.05.2018.

Europäische Union (2013): Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. Online verfügbar: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex:32013L0039>, am 31.05.2018.

Europäische Union (2014): Verordnung (EG) Nr. 488/2014 der Kommission vom 12. Mai 2014 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 bezüglich der Höchstgehalte für Cadmium in Lebensmitteln. Online verfügbar: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=celex:32014R0488>, am 17.05.2018.

Fishbase: *Perca fluviatilis*. Online verfügbar: <http://fishbase.org/summary/Perca-fluviatilis.html>, am 25.05.2018.

Galli, P., Crosa, G., Occhipinti Ambrogi, A. (1998): Heavy metals concentrations in acanthocephalans parasites compared to their fish host. In: Chemosphere Vol 37(14-15) (1998). (S. 2983-2988).

Gonnelli, C., Renella G. (2013): Chromium and Nickel. In: Alloway, B. J. (Hrsg.) Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability (3rd edition). (S. 313-334). Dordrecht: Springer Science+Business Media.

Gross, T. S., Arnold, B. S., Sepulveda, M. S., McDonald, K. (2003): Endocrine Disrupting Chemicals and Endocrine Active Agents. In: Hoffman, D. J. et al (Hrsg.) Handbook of Ecotoxicology (2nd edition). (S. 1033-1098). Boca Raton: CRC Press LLC.

Hanrahan, G. (2012): Key Concepts in Environmental Chemistry. Academic Press, Elsevier B.V..

Harris, D. C. (2014): Lehrbuch der quantitativen Analyse (8. Auflage). Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag.

Hegi, H.-R., Geiger, W. (1978): Schwermetalle (Hg, Cd, Cu, Pb, Zn) in Lebern und Muskulatur des Flussbarsches (*Perca fluviatilis*) aus Bielersee und Walensee. In: Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie Vol 41(1) (1979). (S. 94-107).

Heibo, E., Magnhagen, C. (2005): Variation in age and size at maturity in perch (*Perca fluviatilis* L.), compared across lakes with different predation risk. In: Ecology of Freshwater Fish Vol 14(4) (2005). (S. 344-351).

Heintz, A., Reinhardt, G. (1990): Chemie und Umwelt. Braunschweig: Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH.

Hiepe, T. (1985): Lehrbuch der Parasitologie Band 3. Stuttgart: Gustav Fischer Verlag.

Holleman, A. F., Wiberg, N., Wiberg, E. (2007): Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin: Walter de Gruyter & Co..

IGB (2015): Sulfatbelastung der Spree: Ursachen, Wirkungen und aktuelle Erkenntnisse. Online verfügbar: http://www.igb-berlin.de/sites/default/files/media-files/download-files/IGB_Dossier_2016_Sulfat_END.pdf, am 23.05.2018.

Jirsa, F., Pirker, D., Krachler, R., Keppler, B. K. (2014): Total Mercury in Sediments, Macrophytes, and Fish from a Shallow Steppe Lake in Eastern Austria. In: Chemistry & Biodiversity Vol 11 (2014). (S. 1263-1275).

- Kidd, K., Clayden, M., Jardine, T.** (2012): Bioaccumulation and Biomagnification of Mercury through Food Webs. In: Liu, G. et al (Hrsg.) Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury (1st Edition) (2012). (S. 455-499). Hoboken: John Wiley & Sons, Inc..
- Klein, C., Costa, M.** (2015): Nickel. In: Nordberg, G. F. et al (Hrsg.) Handbook on the Toxicology of Metals Vol 1 (4th edition) (2015). (S. 1091-1111). Academic Press, Elsevier B.V..
- Klockenkämper, R., von Bohlen, A.** (2015): Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods (2nd edition). Hoboken: John Wiley & Sons, Inc..
- Kottelat, M., Freyhof, J.** (2007): Handbook of European freshwater fishes. In: Froese, R., Pauly, D. (Hrsg.) FishBase (2018). Online verfügbar: <http://fishbase.org/summary/Perca-fluviatilis.html>, am 25.05.2018.
- Lidwin-Kazmierkiewicz, M., Pokorska, K., Protasowicki, M., Rajkowska, M., Wechterowicz, Z.** (2009): Content of Selected Essential and Toxic Metals in Meat of Freshwater Fish from West Pomerania, Poland. In: Polish Journal of Food and Nutrition Sciences Vol 59(3) (2009). (S. 219-224).
- Margui, E., Van Grieken, R.** (2013): X-Ray Fluorescence Spectrometry and Related Techniques: An Introduction. New York: Momentum Press, LLC.
- Markert, B., Fränzle, S., Wünschmann, S.** (2015): Chemical Evolution – The Biological System of the Elements. Springer International Publishing AG Switzerland.
- Martin, R. B.** (2006): Metal Ion Toxicity. In: King, R. B. (Hrsg.) Encyclopedia of Inorganic Chemistry (2006). (S. 2607-2617). Hoboken: John Wiley & Sons, Inc..
- Masson, G., Vanacker, M., Fox, M. G., Beisel, J.-N.** (2014): Impact of the cestode *Triaenophorus nodulosus* on the exotic *Lepomis gibbosus* and the autochthonous *Perca fluviatilis*. In: Parasitology Vol 142(6) (2015). (S. 745-755).
- Melancon, M. J.** (2003): Bioindicators of Contaminant Exposure and Effect in Aquatic and Terrestrial Monitoring. In: Hoffman, D. J. et al (Hrsg.) Handbook of Ecotoxicology (2nd edition). (S. 257-278). Boca Raton: CRC Press LLC.
- Nordberg, G. F., Fowler, B. A., Nordberg, M.** (2015): Toxicology of Metals: Overview, Definitions, Concepts, and Trends. In: Nordberg, G. F. et al (Hrsg.) Handbook on the Toxicology of Metals Vol 1 (4th edition) (2015). (S. 3-14). Academic Press, Elsevier B.V..
- Oorts, K.** (2013): Copper. In: Alloway, B. J. (Hrsg.) Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability (3rd edition). (S. 367-394). Dordrecht: Springer Science+Business Media.
- Otachi, E. O., Körner, W., Avenant-Oldewage, A., Fellner-Frank, C., Jirsa, F.** (2014): Trace elements in sediments, blue spotted tilapia *Oreochromis leucostictus* (Trewavas, 1933) and its parasite *Contracaecum multipapillatum* from Lake Naivasha, Kenya, including a comprehensive health risk analysis. In: Environmental Science and Pollution Research Vol 21(12) (2014). (S. 7339-7349)

- Otachi, E. O., Plessl, C., Körner, W., Avenant-Oldewage, A., Jirsa, F.** (2015): Trace Elements in Water, Sediments and the Elongate Tigerfish *Hydrocynus forskahlii* (Cuvier 1819) from Lake Turkana, Kenya Including a Comprehensive Health Risk Analysis. In: Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology Vol 95(3) (2015). (S. 286-291).
- Reichl, F.-X.** (2002): Taschenatlas der Toxikologie. Stuttgart: Georg Thieme Verlag.
- Sandstead, H. H.** (2015): Zinc. In: Nordberg, G. F. et al (Hrsg.) Handbook on the Toxicology of Metals Vol 1 (4th edition) (2015). (S. 1369-1385). Academic Press, Elsevier B.V..
- Skerfving, S., Bergdahl, I. A.** (2015): Lead. In: Nordberg, G. F. et al (Hrsg.) Handbook on the Toxicology of Metals Vol 1 (4th edition) (2015). (S. 911-967). Academic Press, Elsevier B.V..
- Smolders, E., Mertens, J.** (2013): Cadmium. In: Alloway, B. J. (Hrsg.) Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability (3rd edition). (S. 283-312). Dordrecht: Springer Science+Business Media.
- Smolders, E., Mertens, J.** (2013): Zinc. In: Alloway, B. J. (Hrsg.) Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability (3rd edition). (S. 465-312). Dordrecht: Springer Science+Business Media.
- Steinnes, E.** (2013): Lead. In: Alloway, B. J. (Hrsg.) Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability (3rd edition). (S. 395-410). Dordrecht: Springer Science+Business Media.
- Steinnes, E.** (2013): Mercury. In: Alloway, B. J. (Hrsg.) Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability (3rd edition). (S. 411-428). Dordrecht: Springer Science+Business Media.
- Strasdeit, H.** (2001): Das erste cadmiumspezifische Enzym. In: Angewandte Chemie Vol 113(4) (2001). (S. 730-732).
- Sures, B., Steiner, W., Rydlo, M., Taraschewski, H.** (1999): Concentrations of 17 Elements in the Zebra Mussel (*Dreissena polymorpha*), in Different Tissues of Perch (*Perca fluviatilis*), and in Perch Intestinal Parasites (*Acanthocephalus lucii*) from the Subalpine Lake Mondsee, Austria. In: Environmental Toxicology and Chemistry Vol 18(11) (1999). (S. 2574-2579).
- Sures, B., Siddall, R.** (1999): Pomphorhynchus laevis: The Intestinal Acanthocephalan as a Lead Sink for its Fish Host, Chub (*Leuciscus cephalus*). In: Experimental Parasitology Vol 93(2) (1999). (S. 66-72).
- Sures, B.** (2002): Competition for minerals between Acanthocephalus lucii and its definitive host perch (Perca fluviatilis). In: International Journal for Parasitology Vol 32(9) (2002). (S. 1117-1122)
- Sures, B.** (2003): Accumulation of heavy metals by intestinal helminths in fish: an overview and perspective. In: Parasitology Vol 126(7) (2003). (S. 53-60).
- Ternes, W.** (2013): Biochemie der Elemente. Berlin: Springer Spektrum.
- Tipler, P. A., Mosca, G.** (2009): Physik für Wissenschaftler und Ingenieure (6. Auflage). Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag.

Usuda, K., Kono, R., Ueno, T., Ito, Y., Dote, T., Yokoyama, H., Kono, K., Tamaki, J. (2014): Risk Assessment Visualization of Rubidium Compounds: Comparison of Renal and Hepatic Toxicities, In vivo. In: Biological Trace Element Research Vol 159(1-3) (2014). (S. 263-268).

Vincent, J. B. (2006): Chromium: Biological Relevance. In: King, R. B. (Hrsg.) Encyclopedia of Inorganic Chemistry (2006). Hoboken: John Wiley & Sons, Inc..

Visai, L., Ferrari, D., Minardi, S., Tasciotti, E., Mustarelli, P., Imbriani M. (2013): AgNPs, Silver Nanoparticles and Health Concerns: A Review on in vitro and in vivo Toxicity. In: Armentano, I. et al (Hrsg.) Silver Nanoparticles: Synthesis, Uses and Health Concerns (2013). (S. 369-393). New York: Nova Science Publishers, Inc..

Welz, B., Sperling, M. (1997): Atomabsorptionsspektrometrie (4. Auflage). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.

Yamaguchi, S., Miura, C., Ito, A., Agusa, T., Iwata, H., Tanabe, S., Tuyen, B. C., Miura, T. (2007): Effects of lead, molybdenum, rubidium, arsenic and organochlorines on spermatogenesis in fish: Monitoring at Mekong Delta area and in vitro experiment. In: Aquatic Toxicology Vol 83(1) (2007). (S. 43-51).

6. Abbildungsverzeichnis

Abb.1: Konzentration-Wirkung für essentielle und nicht-essentielle Metalle (vgl. Heintz 1990, p. 230, Abb. 10-1)

Abb.2: Interaktionen von Wirt, Parasit und Umweltfaktoren (vgl. Sures 2003, p. 54, Fig. 1.)

Abb.3: Lage Müggelsee in Berlin (Map data: Umweltatlas Berlin/reale Nutzung 2015)

Abb.4: Blick auf die Probenstelle (Photo: IGB/Cyrus)

Abb.5: *Perca fluviatilis* Linnaeus, 1758 (Photo: Franz Jirsa)

Abb.6: Aufbau AAS

Abb.7: Temperaturgradient GF-AAS

Abb.8: Aufbau CV-AAS (vgl. Welz et al. 1997, p. 223, Abb. 4-39)

Abb.9: Aufbau TXRF (vgl. Klockenkämper et al. 2015, p. 129, Figure 3.1.)

Abb.10: Mars 5 Xpress

Abb.11: FIMS 400 Mercury Analysis System

Abb.12: PinAAcle 900Z

Abb.13: S2 Picofox

Abb.14: Ausschnitt TXRF-Spektrum der Muskelprobe MUPF1

Abb.15: Ausschnitt TXRF-Spektrum der Leberprobe LEPF1

Abb.16: Chrom ($\mu\text{g/g ww}$) in Gewebe von *P. fluviatilis*

Abb.17: Eisen ($\mu\text{g/g ww}$) in Gewebe von *P. fluviatilis*

Abb.18: Nickel ($\mu\text{g/g ww}$) in Gewebe von *P. fluviatilis*

Abb.19: Kupfer ($\mu\text{g/g ww}$) in Gewebe von *P. fluviatilis*

Abb.20: Zink ($\mu\text{g/g ww}$) in Gewebe von *P. fluviatilis*

Abb.21: Rubidium ($\mu\text{g/g ww}$) in Gewebe von *P. fluviatilis*

Abb.22: Cadmium ($\mu\text{g/g ww}$) in Gewebe von *P. fluviatilis*

Abb.23: Quecksilber ($\mu\text{g/g ww}$) in Gewebe von *P. fluviatilis*

Abb.24: Korrelation Hg-Gehalt in Muskel ($\mu\text{g/g ww}$) mit Totallänge (mm) in *P. fluviatilis*

Abb.25: Blei ($\mu\text{g/g ww}$) in Gewebe von *P. fluviatilis*

7. Tabellenverzeichnis

Tab.1: Gewebeproben, $m_{\text{ges}}(\text{Le})$, $m_{\text{red}}(\text{Le})$, TL, N=nicht-parasitiert, k.A.=keine Angabe

Tab.2: Heating Program für MarsXpress Mirkowellenaufschluss

Tab.3: FIMS 400 verwendete Parameter

Tab.4: PinAAcle 900Z verwendete Parameter

Tab.5: Frischgewicht / Trockenmasse

Tab.6: Vergleich Muskelgehalt mit Trinkwassergehalt und erlaubten EU-Höchstwerten (EU 2006; EU 2014; Berliner Wasserbetriebe 2016)

Tab.7: Ergebnisse verschiedener Studien, alle Durchschnittsgehalte in mg/kg ww

8. Anhang

8.1 Zusammenfassung

Durch anthropogenes Wirken kommen Schwermetalle vermehrt in der Natur vor. Diese stellen für Umwelt und Organismen mehr oder weniger schädliche Stoffe dar. Als Spurenelemente werden sie für biochemische Prozesse benötigt. Gesetzliche Höchstwerte liegen vor allem für nicht-essentielle und in geringen Mengen toxische Schwermetalle, bezogen auf den Menschen, vor. Darüber hinaus berücksichtigen Umweltqualitätsnormen (UQN) die Gesundheit des Ökosystems als solches.

Fischparasiten können als Entlastung für deren Wirte akkumulierende Fähigkeiten zeigen. Dies konnte bereits für adulte Fischparasiten nachgewiesen werden. Darüber hinaus liegt die Möglichkeit nahe solche Parasiten auch als Bioindikatoren einzusetzen, um einen Überblick des Zustandes eines ökologischen Systems zu gewinnen.

Für die vorliegende Arbeit standen je 103 Muskel- und Leberproben von Flussbarschen *Perca fluviatilis* zur Verfügung. Je 19 dieser Proben waren nicht mit *Triaenophorus nodulosus* befallen. Analysen der Proben umfassen nach einem Säureaufschluss Graphitrohr- und Kaltdampf- Atomabsorptionsspektroskopie (GF-AAS, CV-AAS) und Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektroskopie (TXRF). Es wurden folgende durchschnittliche Metallkonzentrationen ermittelt (alle Werte in µg/g Frischmasse):

- Muskel: Cr $0,029 \pm 0,014$; Fe $2,78 \pm 3,24$; Ni $0,019 \pm 0,008$; Cu $0,497 \pm 0,940$; Zn $7,19 \pm 2,90$; Rb $4,59 \pm 0,75$; Ag $<0,003$; Cd $<0,001$; Hg $0,098 \pm 0,030$; Pb $0,051 \pm 0,037$
- Leber: Cr $0,102 \pm 0,102$; Fe $200 \pm 93,3$; Ni $0,094 \pm 0,048$; Cu $4,42 \pm 6,07$; Zn $35,12 \pm 8,58$; Rb $<3,77$; Ag $<0,015$; Cd $0,198 \pm 0,129$; Hg $0,088 \pm 0,031$; Pb $0,377 \pm 0,305$

In Hinblick auf den untersuchten Barsch aus dem Müggelsee (Berlin) konnte keine für den Menschen gefährdende Schwermetallkontamination festgestellt werden. Einzelmessungen waren hierbei durchwegs unter den gesetzlich vorgeschriebenen Höchstwerten. Bezogen auf die UQN waren die Messwerte von Hg allerdings weit über den Zielwert von 0,02 mg/kg.

Ein möglicher negativer Einfluss auf die Akkumulation von Metall im Fisch durch *T. nodulosus* konnte nur für Chrom im direkten Vergleich von parasitierten und nicht-parasitierten

Muskelgewebe statistisch nachgewiesen werden. Für Cadmium konnte Ähnliches gezeigt werden. Die meisten Messwerte waren allerdings unter der Nachweisgrenze, weswegen keine eindeutige Aussage getroffen werden kann. Die anderen untersuchten Elemente zeigten sowohl im Leber- als auch Muskelgewebe keinen statistischen Unterschied zwischen parasitierten und nicht-parasitierten Proben.

8.2 Abstract

The distribution of heavy metals in the environment has increased due to anthropogenic reasons over time. These metals are more or less hazardous for the environment and its inhabitants. However, some of them are essential trace elements for many biochemical processes. To ensure that no negative health effects in fish consumers occur, maximum levels are set for some of those elements. Environmental Quality Standards (EQS) ensure the health for an ecosystem and not just for humans.

Fish parasites can accumulate heavy metals to a higher degree than their hosts. This has already been shown in studies for some adult fish parasites. Furthermore, they can serve as bioindicators in order to gain an overview of an ecosystem and its possible contamination.

103 muscle and liver samples of perch *Perca fluviatilis* were provided, respectively. 19 of those perches were not infested with *Triaenophorus nodulosus*. After acid leaching of the samples, metal concentrations were determined using graphite furnace-, as well as cold vapour- atomic absorption spectroscopy (GF-AAS, CV-AAS) and total reflection x-ray fluorescence spectroscopy (TXRF). The following mean values of metal concentrations were determined (all values in µg/g wet weight):

- muscle: Cr $0,029 \pm 0,014$; Fe $2,78 \pm 3,24$; Ni $0,019 \pm 0,008$; Cu $0,497 \pm 0,940$; Zn $7,19 \pm 2,90$; Rb $4,59 \pm 0,75$; Ag $<0,003$; Cd $<0,001$; Hg $0,098 \pm 0,030$; Pb $0,051 \pm 0,037$
- liver: Cr $0,102 \pm 0,102$; Fe $200 \pm 93,3$; Ni $0,094 \pm 0,048$; Cu $4,42 \pm 6,07$; Zn $35,12 \pm 8,58$; Rb $<3,77$; Ag $<0,015$; Cd $0,198 \pm 0,129$; Hg $0,088 \pm 0,031$; Pb $0,377 \pm 0,305$

With regard to perch in Müggelsee (Berlin), mean values showed no risk for human consumption. Furthermore no individual sample showed values above the maximum levels allowed by law. Hg-values set by EQS were exceeded by all samples, though.

Statistical analysis indicated that *T. nodulosus* had a negative effect on chromium concentrations in its second intermediate host *P. fluviatilis* when samples of parasitized and non-parasitized fish were compared. Although cadmium showed significant differences, too, the results need to be treated carefully as most of the measurements were below the limit of detection. All remaining investigated elements revealed no significant differences between parasitized and non-parasitized fish.

8.3 Einzelergebnisse

Proben- bezeichnung	Matrix	Parasitiert (J/N)	Hg (µg/g ww)	Ag (µg/g ww)	Cd (µg/g ww)	Fe (µg/g ww)	Rb (µg/g ww)	Cu (µg/g ww)	Zn (µg/g ww)	Pb (µg/g ww)	Ni (µg/g ww)	Cr (µg/g ww)
MUPF 1	Muskel	J	0,065	<0,003	<0,001	4,31	4,12	0,37	6,89	0,056	n.b.	n.b.
MUPF 2	Muskel	J	0,086	<0,003	0,001	2,11	3,93	0,20	7,67	n.b.	0,021	0,029
MUPF 3	Muskel	J	0,135	<0,003	<0,001	1,80	4,12	0,34	8,42	0,072	n.b.	n.b.
MUPF 4	Muskel	J	0,100	<0,003	<0,001	1,98	5,05	0,32	8,38	n.b.	0,015	0,021
MUPF 5	Muskel	J	0,092	<0,003	<0,001	1,67	4,76	0,34	9,00	n.b.	n.b.	0,032
MUPF 6	Muskel	J	0,092	<0,003	0,001	27,91	4,19	0,41	8,53	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 7	Muskel	J	0,101	<0,003	<0,001	1,73	4,38	0,21	7,56	0,052	n.b.	n.b.
MUPF 8	Muskel	J	0,082	<0,003	0,001	3,01	4,10	0,29	7,28	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 9	Muskel	N	0,139	<0,003	<0,001	2,10	4,55	0,32	8,42	0,057	0,021	0,027
MUPF 10	Muskel	N	0,094	<0,003	<0,001	3,17	4,91	0,25	7,61	0,049	0,042	0,028
MUPF 11	Muskel	N	0,098	<0,003	0,001	1,98	4,22	1,89	13,64	0,185	0,027	0,024
MUPF 12	Muskel	J	0,183	<0,003	<0,001	2,97	2,85	1,79	17,98	0,094	0,026	n.b.
MUPF 13	Muskel	J	0,098	<0,003	<0,001	1,87	5,67	1,14	16,30	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 14	Muskel	J	0,104	<0,003	<0,001	2,48	6,34	1,80	14,63	0,102	0,019	0,021
MUPF 15	Muskel	J	0,124	<0,003	<0,001	2,80	4,26	2,04	14,20	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 16	Muskel	J	0,079	<0,003	<0,001	3,30	5,61	2,58	17,70	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 17	Muskel	J	0,291	<0,003	<0,001	7,10	2,12	1,97	13,66	0,113	0,014	n.b.
MUPF 18	Muskel	J	0,106	<0,003	0,003	2,37	4,99	0,14	6,18	0,067	n.b.	n.b.
MUPF 19	Muskel	J	0,095	<0,003	<0,001	2,14	5,30	1,45	15,22	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 20	Muskel	J	0,094	<0,003	<0,001	2,08	7,20	1,69	13,43	0,127	n.b.	n.b.

Proben- bezeichnung	Matrix	Parasitiert (J/N)	Hg (µg/g ww)	Ag (µg/g ww)	Cd (µg/g ww)	Fe (µg/g ww)	Rb (µg/g ww)	Cu (µg/g ww)	Zn (µg/g ww)	Pb (µg/g ww)	Ni (µg/g ww)	Cr (µg/g ww)
MUPF 21	Muskel	J	0,116	<0,003	<0,001	2,72	5,96	6,40	11,15	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 22	Muskel	J	0,079	<0,003	0,006	1,75	5,59	5,84	10,82	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 23	Muskel	J	0,083	<0,003	0,003	4,16	4,19	0,21	6,89	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 24	Muskel	J	0,126	<0,003	n.b.	2,01	3,23	0,16	4,40	0,043	0,015	n.b.
MUPF 25	Muskel	J	0,099	<0,003	n.b.	3,77	5,22	0,12	6,17	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 26	Muskel	J	0,123	<0,003	n.b.	2,57	4,44	0,19	4,20	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 27	Muskel	N	0,091	<0,003	0,001	2,50	4,75	0,15	6,54	0,018	0,014	0,015
MUPF 28	Muskel	J	0,110	<0,003	n.b.	2,27	4,14	0,14	6,28	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 29	Muskel	J	0,118	<0,003	n.b.	2,79	4,36	0,13	6,18	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 30	Muskel	J	0,078	<0,003	n.b.	2,33	4,45	0,19	5,84	n.b.	0,034	0,021
MUPF 31	Muskel	J	0,090	<0,003	n.b.	2,20	5,15	0,17	6,35	n.b.	n.b.	0,058
MUPF 32	Muskel	J	0,066	<0,003	n.b.	3,00	4,20	0,18	8,75	0,061	0,028	0,025
MUPF 33	Muskel	J	0,104	<0,003	n.b.	2,93	4,50	0,15	5,30	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 34	Muskel	J	0,079	<0,003	n.b.	2,48	4,60	0,15	8,40	0,039	0,033	n.b.
MUPF 35	Muskel	J	0,086	<0,003	n.b.	2,70	5,29	0,16	6,95	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 36	Muskel	N	0,136	<0,003	0,003	2,38	4,53	0,15	4,98	0,038	0,018	0,058
MUPF 37	Muskel	J	0,093	<0,003	n.b.	2,68	4,96	0,16	4,46	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 38	Muskel	J	0,071	<0,003	n.b.	2,52	4,14	0,18	6,96	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 39	Muskel	J	0,095	<0,003	n.b.	2,14	4,24	0,20	5,30	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 40	Muskel	J	0,101	<0,003	n.b.	2,58	4,43	0,92	8,39	n.b.	0,019	0,053
MUPF 41	Muskel	J	0,113	<0,003	n.b.	3,05	4,62	0,76	5,72	n.b.	n.b.	0,037

Proben- bezeichnung	Matrix	Parasitiert (J/N)	Hg (µg/g ww)	Ag (µg/g ww)	Cd (µg/g ww)	Fe (µg/g ww)	Rb (µg/g ww)	Cu (µg/g ww)	Zn (µg/g ww)	Pb (µg/g ww)	Ni (µg/g ww)	Cr (µg/g ww)
MUPF 42	Muskel	N	0,080	<0,003	<0,001	4,05	3,81	0,57	6,19	0,032	0,014	0,023
MUPF 43	Muskel	J	0,088	<0,003	n.b.	2,14	4,84	0,65	6,79	0,029	n.b.	n.b.
MUPF 44	Muskel	J	0,094	<0,003	n.b.	1,79	4,31	0,59	5,70	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 45	Muskel	J	0,100	<0,003	n.b.	1,81	5,15	0,62	5,23	0,042	n.b.	n.b.
MUPF 46	Muskel	J	0,061	<0,003	n.b.	1,46	4,71	0,72	6,32	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 47	Muskel	J	0,080	<0,003	n.b.	2,03	4,40	0,58	7,03	0,023	n.b.	0,038
MUPF 48	Muskel	J	0,066	<0,003	n.b.	4,55	3,87	0,74	5,38	0,034	<0,012	0,030
MUPF 49	Muskel	J	0,071	<0,003	n.b.	3,67	4,31	0,53	5,83	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 50	Muskel	J	0,086	<0,003	n.b.	1,67	4,62	0,57	4,93	n.b.	<0,012	0,017
MUPF 51	Muskel	J	0,080	<0,003	n.b.	1,81	4,44	0,43	6,42	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 52	Muskel	J	0,080	<0,003	n.b.	2,05	4,48	0,31	5,23	0,079	n.b.	0,014
MUPF 53	Muskel	J	0,072	<0,003	n.b.	1,90	5,57	0,36	7,68	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 54	Muskel	J	0,058	<0,003	n.b.	1,66	4,38	0,27	7,80	0,032	n.b.	n.b.
MUPF 55	Muskel	N	0,070	<0,003	<0,001	1,91	3,93	0,51	5,86	0,009	<0,012	0,051
MUPF 56	Muskel	N	0,070	<0,003	0,001	1,80	5,82	0,33	5,94	0,031	<0,012	0,030
MUPF 57	Muskel	J	0,080	<0,003	n.b.	20,26	4,54	0,19	5,50	n.b.	n.b.	0,013
MUPF 58	Muskel	N	0,081	<0,003	<0,001	1,75	5,21	0,30	9,70	0,005	0,020	0,049
MUPF 59	Muskel	N	0,085	<0,003	<0,001	1,92	4,52	0,54	5,70	0,010	0,013	0,048
MUPF 60	Muskel	J	0,163	<0,003	n.b.	2,43	6,38	0,12	6,04	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 61	Muskel	N	0,125	<0,003	0,004	2,16	4,53	0,14	6,87	0,047	<0,012	0,051
MUPF 62	Muskel	J	0,128	<0,003	n.b.	2,98	5,09	0,12	8,69	0,067	n.b.	n.b.

Proben- bezeichnung	Matrix	Parasitiert (J/N)	Hg (µg/g ww)	Ag (µg/g ww)	Cd (µg/g ww)	Fe (µg/g ww)	Rb (µg/g ww)	Cu (µg/g ww)	Zn (µg/g ww)	Pb (µg/g ww)	Ni (µg/g ww)	Cr (µg/g ww)
MUPF 63	Muskel	J	0,133	<0,003	n.b.	1,51	3,93	0,14	5,45	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 64	Muskel	J	0,109	<0,003	n.b.	6,33	4,75	0,13	7,20	0,024	n.b.	n.b.
MUPF 65	Muskel	J	0,110	<0,003	n.b.	1,96	3,96	0,15	6,17	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 66	Muskel	J	0,092	<0,003	n.b.	1,67	4,04	0,14	6,94	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 67	Muskel	N	0,137	<0,003	0,002	2,15	4,44	0,12	5,23	0,024	0,016	0,024
MUPF 68	Muskel	J	0,130	<0,003	n.b.	1,45	4,66	0,14	5,82	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 69	Muskel	J	0,109	<0,003	n.b.	7,21	6,35	0,13	6,23	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 70	Muskel	N	0,116	<0,003	0,001	1,77	4,67	0,12	4,95	0,046	<0,012	0,046
MUPF 71	Muskel	J	0,108	<0,003	n.b.	1,44	5,58	0,12	5,13	n.b.	n.b.	0,021
MUPF 72	Muskel	N	0,099	<0,003	0,003	2,34	4,47	0,14	5,13	0,063	0,037	0,022
MUPF 73	Muskel	N	0,142	<0,003	0,002	1,93	4,23	0,15	4,54	0,032	0,016	0,039
MUPF 74	Muskel	J	0,101	<0,003	n.b.	1,63	5,20	0,12	4,92	0,060	n.b.	n.b.
MUPF 75	Muskel	J	0,094	<0,003	n.b.	1,76	4,72	0,12	4,85	0,033	<0,012	n.b.
MUPF 76	Muskel	J	0,104	<0,003	n.b.	2,32	4,37	0,13	7,81	n.b.	<0,012	n.b.
MUPF 77	Muskel	N	0,138	<0,003	0,003	1,97	3,79	0,12	6,00	0,065	<0,012	0,014
MUPF 78	Muskel	J	0,102	<0,003	n.b.	1,36	4,27	0,12	6,16	0,037	n.b.	0,009
MUPF 79	Muskel	J	0,107	<0,003	n.b.	1,70	4,47	0,12	5,21	0,037	n.b.	n.b.
MUPF 80	Muskel	J	0,062	<0,003	n.b.	1,48	5,12	0,13	6,18	0,063	0,023	0,017
MUPF 81	Muskel	J	0,092	<0,003	n.b.	1,58	5,21	0,12	4,30	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 82	Muskel	J	0,079	<0,003	n.b.	1,50	4,97	0,15	5,19	0,024	n.b.	n.b.
MUPF 83	Muskel	J	0,064	<0,003	n.b.	1,63	5,29	0,12	5,37	0,015	n.b.	n.b.

Proben- bezeichnung	Matrix	Parasitiert (J/N)	Hg (µg/g ww)	Ag (µg/g ww)	Cd (µg/g ww)	Fe (µg/g ww)	Rb (µg/g ww)	Cu (µg/g ww)	Zn (µg/g ww)	Pb (µg/g ww)	Ni (µg/g ww)	Cr (µg/g ww)
MUPF 84	Muskel	N	0,073	<0,003	0,009	1,71	3,67	0,15	9,45	0,143	0,020	0,037
MUPF 85	Muskel	N	0,106	<0,003	0,007	2,93	4,38	0,14	5,54	0,121	0,022	0,024
MUPF 86	Muskel	J	0,063	<0,003	n.b.	1,64	4,48	0,13	6,20	0,013	0,013	n.b.
MUPF 87	Muskel	J	0,073	<0,003	n.b.	1,90	3,27	0,12	5,43	0,056	n.b.	n.b.
MUPF 88	Muskel	N	0,065	<0,003	0,007	1,44	4,26	0,10	5,52	0,122	<0,012	0,030
MUPF 89	Muskel	J	0,100	<0,003	n.b.	1,88	3,76	0,13	5,44	0,008	n.b.	n.b.
MUPF 90	Muskel	J	0,075	<0,003	n.b.	1,55	4,73	0,13	5,01	n.b.	n.b.	0,012
MUPF 91	Muskel	J	0,073	<0,003	n.b.	1,78	3,59	0,12	5,76	0,054	0,022	n.b.
MUPF 92	Muskel	J	0,113	<0,003	n.b.	2,09	4,33	0,13	6,56	0,066	n.b.	n.b.
MUPF 93	Muskel	J	0,082	<0,003	n.b.	2,44	3,56	0,12	4,19	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 94	Muskel	J	0,081	<0,003	n.b.	1,81	5,57	0,13	5,44	0,008	n.b.	n.b.
MUPF 95	Muskel	J	0,091	<0,003	n.b.	1,99	4,65	0,13	6,31	0,039	n.b.	n.b.
MUPF 96	Muskel	J	0,072	<0,003	n.b.	1,62	4,32	0,12	5,75	0,038	<0,012	0,010
MUPF 97	Muskel	J	0,096	<0,003	n.b.	2,01	4,01	0,14	5,72	0,038	n.b.	n.b.
MUPF 98	Muskel		0,095	<0,003	n.b.	1,90	5,38	0,14	7,40	0,005	0,014	n.b.
MUPF 99	Muskel	J	0,088	<0,003	n.b.	2,19	5,17	0,14	9,11	0,023	0,034	0,019
MUPF 100	Muskel	J	0,101	<0,003	n.b.	1,44	3,86	0,13	4,74	n.b.	0,019	n.b.
MUPF 101	Muskel	J	0,084	<0,003	n.b.	1,51	3,95	0,13	7,04	0,010	n.b.	0,025
MUPF 102	Muskel	J	0,081	<0,003	n.b.	2,83	4,45	0,18	6,31	n.b.	n.b.	n.b.
MUPF 103	Muskel	J	0,102	<0,003	n.b.	1,33	5,60	0,13	6,67	n.b.	n.b.	0,017
LEPF 1	Leber	J	0,104	<0,015	0,226	340,97	<3,77	4,80	35,54	n.b.	n.b.	n.b.

Proben- bezeichnung	Matrix	Parasitiert (J/N)	Hg (µg/g ww)	Ag (µg/g ww)	Cd (µg/g ww)	Fe (µg/g ww)	Rb (µg/g ww)	Cu (µg/g ww)	Zn (µg/g ww)	Pb (µg/g ww)	Ni (µg/g ww)	Cr (µg/g ww)
LEPF 2	Leber	J	0,117	<0,015	0,174	174,83	<3,77	4,38	37,25	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 3	Leber	J	0,096	<0,015	0,102	113,59	<3,77	3,86	35,01	n.b.	n.b.	0,115
LEPF 4	Leber	J	0,119	<0,015	0,378	144,67	<3,77	6,05	43,95	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 5	Leber	J	0,102	<0,015	0,197	209,91	<3,77	5,10	48,25	0,277	0,156	0,246
LEPF 6	Leber	J	0,163	<0,015	0,136	200,89	<3,77	4,34	38,15	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 7	Leber	J	0,119	<0,015	0,308	594,07	<3,77	6,03	42,62	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 8	Leber	N	0,129	<0,015	0,239	219,70	<3,77	4,21	40,18	0,263	0,047	0,072
LEPF 9	Leber	J	0,091	<0,015	0,175	142,63	<3,77	6,69	45,02	0,573	0,062	0,095
LEPF 10	Leber	J	0,084	<0,015	0,134	215,18	<3,77	4,19	38,97	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 11	Leber	J	0,131	<0,015	0,267	113,59	<3,77	6,41	42,72	n.b.	0,114	0,133
LEPF 12	Leber	J	0,097	<0,015	0,181	269,86	<3,77	3,88	33,02	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 13	Leber	J	0,121	0,045	0,163	139,11	<3,77	17,73	53,09	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 14	Leber	J	0,121	<0,015	0,306	304,56	<3,77	4,94	40,13	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 15	Leber	J	0,128	<0,015	0,102	108,83	<3,77	5,54	49,21	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 16	Leber	J	0,165	0,215	0,169	250,30	<3,77	61,43	56,96	0,518	n.b.	n.b.
LEPF 17	Leber	J	0,169	<0,015	0,206	126,12	<3,77	6,22	52,68	0,488	n.b.	n.b.
LEPF 18	Leber	J	0,135	<0,015	0,275	225,43	<3,77	4,19	33,95	n.b.	n.b.	0,097
LEPF 19	Leber	J	0,116	<0,015	0,244	196,82	<3,77	4,33	36,36	0,525	n.b.	n.b.
LEPF 20	Leber	J	0,149	<0,015	0,173	306,50	<3,77	3,81	51,90	n.b.	0,170	0,124
LEPF 21	Leber	J	0,105	<0,015	0,266	262,65	<3,77	4,49	30,98	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 22	Leber	N	0,132	<0,015	0,344	476,18	<3,77	8,68	43,25	0,486	<0,060	0,208

Proben- bezeichnung	Matrix	Parasitiert (J/N)	Hg (µg/g ww)	Ag (µg/g ww)	Cd (µg/g ww)	Fe (µg/g ww)	Rb (µg/g ww)	Cu (µg/g ww)	Zn (µg/g ww)	Pb (µg/g ww)	Ni (µg/g ww)	Cr (µg/g ww)
LEPF 23	Leber	J	0,075	<0,015	0,280	166,29	<3,77	4,16	44,75	0,164	n.b.	n.b.
LEPF 24	Leber	J	0,083	<0,015	0,879	170,15	<3,77	4,23	36,20	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 25	Leber	J	0,105	<0,015	0,293	377,00	<3,77	4,84	38,64	0,144	n.b.	n.b.
LEPF 26	Leber	J	0,113	0,050	0,237	142,77	<3,77	12,59	49,71	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 27	Leber	J	0,125	<0,015	0,187	166,92	<3,77	4,11	39,86	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 28	Leber	J	0,113	<0,015	0,205	184,13	<3,77	4,82	43,24	n.b.	n.b.	0,660
LEPF 29	Leber	J	0,102	<0,015	0,244	179,27	<3,77	4,59	39,05	0,717	n.b.	n.b.
LEPF 30	Leber	J	0,075	<0,015	0,134	155,13	<3,77	3,01	34,97	0,210	<0,060	n.b.
LEPF 31	Leber	N	0,051	<0,015	0,092	114,71	<3,77	2,46	24,78	0,277	<0,060	0,045
LEPF 32	Leber	J	0,053	<0,015	0,104	313,85	<3,77	2,97	34,09	n.b.	n.b.	0,067
LEPF 33	Leber	J	0,112	<0,015	0,307	420,25	<3,77	1,94	28,03	0,272	<0,060	n.b.
LEPF 34	Leber	N	0,074	<0,015	0,153	184,93	<3,77	3,10	43,40	0,281	0,112	0,058
LEPF 35	Leber	J	0,111	<0,015	0,295	207,44	<3,77	3,61	39,39	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 36	Leber	J	0,112	<0,015	0,823	137,03	<3,77	10,90	50,20	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 37	Leber	J	0,071	<0,015	0,094	149,04	<3,77	2,85	36,63	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 38	Leber	N	0,089	<0,015	0,259	240,12	<3,77	3,38	28,02	0,248	0,073	0,126
LEPF 39	Leber	J	0,069	<0,015	0,242	212,36	<3,77	3,81	30,35	n.b.	n.b.	0,085
LEPF 40	Leber		0,084	<0,015	0,325	375,32	<3,77	4,79	37,07	0,267	<0,060	n.b.
LEPF 41	Leber	J	0,080	<0,015	0,180	311,37	<3,77	3,44	32,99	n.b.	0,062	0,106
LEPF 42	Leber	N	0,090	<0,015	0,104	179,17	<3,77	4,44	40,78	0,463	0,097	0,057
LEPF 43	Leber	J	0,112	<0,015	0,150	83,87	<3,77	5,73	43,77	n.b.	0,107	0,068

Proben- bezeichnung	Matrix	Parasitiert (J/N)	Hg (µg/g ww)	Ag (µg/g ww)	Cd (µg/g ww)	Fe (µg/g ww)	Rb (µg/g ww)	Cu (µg/g ww)	Zn (µg/g ww)	Pb (µg/g ww)	Ni (µg/g ww)	Cr (µg/g ww)
LEPF 44	Leber	J	0,118	<0,015	0,144	328,33	<3,77	3,82	35,85	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 45	Leber	J	0,093	<0,015	0,279	292,72	<3,77	4,37	43,78	n.b.	0,136	0,082
LEPF 46	Leber	J	0,060	<0,015	0,060	107,12	<3,77	2,99	32,59	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 47	Leber	N	0,111	<0,015	0,164	340,96	<3,77	3,30	43,68	0,615	0,068	0,115
LEPF 48	Leber	J	0,103	<0,015	0,218	257,50	<3,77	4,38	45,77	0,120	0,055	0,064
LEPF 49	Leber	J	0,069	<0,015	0,119	192,50	<3,77	3,43	31,09	0,163	n.b.	0,066
LEPF 50	Leber	J	0,154	<0,015	0,643	390,68	<3,77	5,25	29,13	0,336	<0,060	n.b.
LEPF 51	Leber	J	0,088	<0,015	0,163	179,54	<3,77	3,72	45,82	0,273	<0,060	0,069
LEPF 52	Leber	J	0,075	<0,015	0,160	244,99	<3,77	2,38	28,43	0,141	n.b.	0,035
LEPF 53	Leber	J	0,104	<0,015	0,238	196,84	<3,77	2,56	29,70	0,348	n.b.	n.b.
LEPF 54	Leber	J	0,067	<0,015	0,154	171,14	<3,77	2,40	29,50	0,368	n.b.	n.b.
LEPF 55	Leber	J	0,139	<0,015	0,212	269,92	<3,77	2,98	36,29	0,814	n.b.	n.b.
LEPF 56	Leber	J	0,086	<0,015	0,264	274,08	<3,77	3,30	31,16	0,213	n.b.	n.b.
LEPF 57	Leber	J	0,073	<0,015	0,148	251,24	<3,77	3,16	29,06	0,675	n.b.	n.b.
LEPF 58	Leber	J	0,055	<0,015	0,238	165,47	<3,77	3,63	30,32	0,181	0,075	n.b.
LEPF 59	Leber	J	0,089	<0,015	0,125	140,58	<3,77	2,53	26,71	0,602	n.b.	n.b.
LEPF 60	Leber	J	0,084	<0,015	0,170	279,45	<3,77	2,89	28,03	0,556	<0,060	0,058
LEPF 61	Leber	J	0,053	<0,015	0,061	88,62	<3,77	2,15	22,03	0,116	n.b.	n.b.
LEPF 62	Leber	N	0,057	<0,015	0,048	39,75	<3,77	2,53	40,17	0,438	0,289	0,213
LEPF 63	Leber	J	0,036	<0,015	0,051	89,39	<3,77	1,81	21,36	0,120	n.b.	n.b.
LEPF 64	Leber	N	0,046	<0,015	0,066	61,37	<3,77	2,54	19,96	0,197	0,049	0,087

Proben- bezeichnung	Matrix	Parasitiert (J/N)	Hg (µg/g ww)	Ag (µg/g ww)	Cd (µg/g ww)	Fe (µg/g ww)	Rb (µg/g ww)	Cu (µg/g ww)	Zn (µg/g ww)	Pb (µg/g ww)	Ni (µg/g ww)	Cr (µg/g ww)
LEPF 65	Leber	N	0,036	<0,015	0,063	44,96	<3,77	2,07	17,88	0,109	<0,060	0,054
LEPF 66	Leber	J	0,045	<0,015	0,245	148,97	<3,77	3,38	19,57	0,228	0,033	n.b.
LEPF 67	Leber	J	0,034	<0,015	0,057	113,23	<3,77	1,69	19,30	0,106	n.b.	n.b.
LEPF 68	Leber	J	0,037	<0,015	0,082	55,59	<3,77	2,03	21,55	0,112	n.b.	0,061
LEPF 69	Leber	J	0,054	<0,015	0,135	216,98	<3,77	2,15	24,08	0,215	n.b.	n.b.
LEPF 70	Leber	J	0,083	<0,015	0,115	180,99	<3,77	2,20	20,34	0,438	n.b.	n.b.
LEPF 71	Leber	N	0,072	<0,015	0,239	98,86	<3,77	1,74	24,02	0,255	<0,060	0,066
LEPF 72	Leber	J	0,060	0,023	0,130	135,01	<3,77	4,78	32,14	0,513	n.b.	0,036
LEPF 73	Leber	J	0,063	<0,015	0,110	206,93	<3,77	2,18	24,17	n.b.	<0,060	n.b.
LEPF 74	Leber	J	0,044	<0,015	0,073	94,47	<3,77	1,94	17,54	0,200	0,083	0,085
LEPF 75	Leber	J	0,061	<0,015	0,111	230,88	<3,77	2,61	41,85	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 76	Leber	J	0,054	<0,015	0,080	89,52	<3,77	2,78	29,56	n.b.	n.b.	0,040
LEPF 77	Leber	J	0,105	0,017	0,452	326,78	<3,77	3,60	31,78	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 78	Leber	N	0,071	<0,015	0,188	192,07	<3,77	3,58	29,46	0,433	<0,060	0,077
LEPF 79	Leber	J	0,071	<0,015	0,181	216,63	<3,77	3,93	27,70	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 80	Leber	J	0,086	<0,015	0,111	160,84	<3,77	3,23	31,11	0,799	n.b.	n.b.
LEPF 81	Leber	J	0,070	<0,015	0,229	152,67	<3,77	3,16	25,50	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 82	Leber	J	0,074	<0,015	0,104	188,58	<3,77	3,12	30,95	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 83	Leber	J	0,083	<0,015	0,101	158,37	<3,77	3,57	31,00	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 84	Leber	J	0,071	<0,015	0,173	117,71	<3,77	2,61	32,87	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 85	Leber	J	0,049	<0,015	0,285	187,02	<3,77	2,24	30,18	n.b.	n.b.	n.b.

Proben- bezeichnung	Matrix	Parasitiert (J/N)	Hg (µg/g ww)	Ag (µg/g ww)	Cd (µg/g ww)	Fe (µg/g ww)	Rb (µg/g ww)	Cu (µg/g ww)	Zn (µg/g ww)	Pb (µg/g ww)	Ni (µg/g ww)	Cr (µg/g ww)
LEPF 86	Leber	N	0,085	<0,015	0,257	283,11	<3,77	3,46	39,23	0,525	0,102	0,102
LEPF 87	Leber	N	0,076	<0,015	0,205	175,80	<3,77	2,99	33,29	2,165	0,166	0,085
LEPF 88	Leber	J	0,072	<0,015	0,087	94,41	<3,77	3,41	45,00	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 89	Leber	J	0,129	<0,015	0,147	323,55	<3,77	2,92	42,63	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 90	Leber	N	0,071	<0,015	0,140	203,74	<3,77	3,28	43,15	0,107	0,074	0,054
LEPF 91	Leber	J	0,077	<0,015	0,165	177,84	<3,77	3,91	37,57	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 92	Leber	J	0,083	<0,015	0,172	198,71	<3,77	2,49	27,99	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 93	Leber	J	0,053	<0,015	0,101	93,92	<3,77	2,13	29,55	0,498	0,078	n.b.
LEPF 94	Leber	J	0,055	<0,015	0,172	113,92	<3,77	3,11	34,51	0,210	n.b.	n.b.
LEPF 95	Leber	N	0,075	<0,015	0,158	157,00	<3,77	2,23	26,90	0,562	0,102	0,107
LEPF 96	Leber	N	0,096	<0,015	0,217	256,26	<3,77	2,91	27,40	0,377	0,086	0,049
LEPF 97	Leber	N	0,070	<0,015	0,179	194,74	<3,77	2,57	33,74	0,350	0,079	0,059
LEPF 98	Leber	J	0,058	<0,015	0,174	200,56	<3,77	2,68	35,45	0,271	0,111	n.b.
LEPF 99	Leber	J	0,061	<0,015	0,160	158,40	<3,77	2,51	31,94	n.b.	n.b.	n.b.
LEPF 100	Leber	N	0,086	<0,015	0,287	171,73	<3,77	3,29	39,06	0,183	0,105	0,059
LEPF 101	Leber	J	0,127	<0,015	0,147	268,13	<3,77	3,68	40,42	0,374	n.b.	n.b.
LEPF 102	Leber	J	0,067	<0,015	0,186	150,00	<3,77	3,04	36,42	n.b.	<0,060	n.b.
LEPF 103	Leber	J	0,066	<0,015	0,100	121,92	<3,77	3,05	45,46	n.b.	n.b.	n.b.