

UMWELTFORSCHUNGSPLAN
DES BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

**Klimawandel bedingte Aufnahme von toxischem Methylquecksilber
über den Fischkonsum**

Forschungskennzahl 08 49 745

Endbericht

von

Dr. Reinhard Kruse

Dr. Svenja Behrens

Dipl. math. Christine Sommerfeld, MPH

Dr. Edda Bartelt

Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und
Lebensmittelsicherheit

Institut für Fische und Fischereierzeugnisse, Cuxhaven

Bundesinstitut für Risikobewertung, Berlin

Im Auftrag des Bundesinstituts für Risikobewertung

Dezember 2008

Inhaltsverzeichnis

<u>1 Einleitung</u>	<u>1</u>
<u>2 Problemstellung</u>	<u>3</u>
<u>3 Klimawandel</u>	<u>5</u>
3.1 Anstieg der Wassertemperaturen	6
3.2 Änderung der Meeresströme	7
3.3 Auswirkungen der globalen Erwärmung auf Meeresökosysteme	8
3.4 Klimawandel und Klimafolgen für Deutschland	9
3.4 Auswahl möglicher Wirkungen des Klimawandels	10
3.5 Klimawandel und seine Auswirkungen auf das Lebensmittel Fisch	11
<u>4 Toxikologische Bedeutung des Methylquecksilbers</u>	<u>14</u>
4.1 Akute Toxizität	18
4.2 Chronische Toxizität	18
<u>5 Material und Methoden</u>	<u>21</u>
5.1 Material	21
5.2 Methoden	22
5.2.1 Beleganalysen	26
5.3 Statistische Auswertungen	28
<u>6 Ergebnisse</u>	<u>29</u>
6.1 Alaska-Seelachs	30
6.1.1 Deskriptive Angaben zu Alaska-Seelachs	30
6.1.2 Graphische Darstellung der deskriptiven Angaben	30
6.1.3 Korrelation und Funktionsanpassung	31
6.1.4 Graphische Darstellung der Wertepaare	31
6.2 Dorsch	32
6.2.1 Deskriptive Angaben zu Dorsch	32
6.2.2. Graphische Darstellung der deskriptiven Angaben	33
6.2.3 Korrelation und Funktionsanpassung	35
6.2.4 Graphische Darstellung der Wertepaare für die gesamten Proben	36
6.3 Scholle	37
6.3.1 Deskriptive Angaben zur Scholle	37
6.3.2 Graphische Darstellung der deskriptiven Angaben	39
6.3.3 Korrelation und Funktionsanpassung	41
6.3.4 Graphische Darstellung der Wertepaare für die gesamten Proben	42
6.4 Rotbarsch	43
6.4.1 Deskriptive Daten zum Rotbarsch	43
6.4.2 Graphische Darstellung der deskriptiven Angaben	43
6.4.3 Korrelation und Funktionsanpassung	44
6.4.4 Graphische Darstellung der Wertepaare	44
6.5 Hering	45
6.5.1 Deskriptive Daten zum Hering	45
6.5.2 Graphische Darstellung der deskriptiven Angaben	47
6.5.3 Korrelation und Funktionsanpassung	50
6.5.4 Graphische Darstellung der Wertepaare für die gesamten Proben	52
6.6 Flunder	53

6.6.1 Deskriptive Daten zu Flunder.....	53
6.6.2 Graphische Darstellung der deskriptiven Angaben	53
6.6.3 Korrelation und Funktionsanpassung.....	54
6.6.4 Graphische Darstellung der Wertepaare.....	54
6.7 Makrele.....	55
6.7.1 Deskriptive Daten Makrele.....	55
6.7.2 Graphische Darstellung der deskriptiven Angaben	55
6.7.3 Korrelation und Funktionsanpassung.....	56
6.7.4 Graphische Darstellung der Wertepaare.....	56
6.8 Kabeljau.....	57
6.8.1 Deskriptive Daten zum Kabeljau.....	57
6.8.2 Graphische Darstellung der deskriptiven Angaben	57
6.8.3 Korrelation und Funktionsanpassung.....	58
6.8.4 Graphische Darstellung der Wertepaare.....	58
6.9 Vergleich der einzelnen Fischarten in Abhängigkeit von	59
unterschiedlichen Parametern	59
6.9.1 Länge	59
6.9.2 Gewicht	59
6.9.3 Methylquecksilber.....	60
6.9.4 Anorganisches Quecksilber	60
6.10 Bewertung der Ergebnisse	61
nach lebensmittelrechtlichen Vorgaben.....	61
6.11 Bewertung der Ergebnisse nach toxikologischen Maßstäben.....	62
<u>7. Das Speziesverhältnis Methylquecksilber / Gesamtquecksilber bei</u> <u>Blue Marlin.....</u>	<u>64</u>
<u>8. Zusammenfassung der Ergebnisse.....</u>	<u>66</u>
<u>9. Danksagungen.....</u>	<u>67</u>
<u>10. Literaturverzeichnis (in alphabetischer Reihenfolge)</u>	<u>68</u>

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verlauf der gemittelten Oberflächentemperatur der Meere.....	6
Abbildung 2: System der globalen Meeresströmung.....	7
Abbildung 3: Zunahme der Fischarten in der Nordsee.....	12
Abbildung 4: Relativen Anteile (Speziesverhältnisse) von Methylquecksilber und anorganischem Quecksilber in Probenarten mit zulässiger Höchstmenge von 1,0 mg/kg.....	14
Abbildung 5: Relative Anteile (Speziesverhältnisse) von Methylquecksilber und anorganischem Quecksilber in Probenarten mit zulässiger Höchstmenge von 0,5 mg/kg.....	15
Abbildung 6: Enterohepatischer Kreislauf von Methylquecksilber und seine Interaktion mit mütterliche Gehirn, Nieren, Haar und fetalem Gewebe.....	17
Abbildung 7: Fangplätze in Nord- und Ostsee.....	21
Abbildung 8: Chromatogramme von Standard und realer Probe.....	25
Abbildung 9: Optimierung der analytischen Wiederfindung.....	26
Abbildung 10: Ergebnisse der Bestimmung von Methylquecksilber in zwei unterschiedlichen Referenzmaterialien (Angaben in mg/kg).....	27
Abbildung 11: Die Speziesverhältnisse bei der Fischart Blue Marlin.....	64
Abbildung 12: Der Zusammenhang zwischen dem relativen Anteil an Methylquecksilber und Gesamtquecksilber bei der Fischart Blue Marlin.....	65

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gesamtquecksilbergehalte in der menschlichen Muttermilch.....	19
Tabelle 2: Höchstmengenüberschreitungen und Grenzwertausschöpfungen.....	61
Tabelle 3: Bewertung der Ergebnisse nach toxikologischen Aspekten.....	62

1 Einleitung

Das Vorkommen von Schadstoffen in Lebensmitteln und die damit einhergehenden Gesundheitsrisiken für den Verbraucher stellen ein großes Problem unserer Bevölkerung dar. In Gewässern und Meerestieren ist das Vorkommen von Schadstoffen auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. Neben anthropogenen Ursachen und Umweltverschmutzung wird neuerdings auch der Einfluss des Klimawandels diskutiert.

Für den Menschen zählen Schwermetalle wie Quecksilber, Blei und Cadmium zu den am längsten bekannten toxischen Substanzen. Quecksilber ist - auch ohne menschliches Zutun - in allen Bereichen der Biosphäre enthalten. Als natürliche Hintergrundkonzentration von Meerwasser werden Gehalte zwischen 0,001 und 0,1 µg/Liter angegeben. Hochgerechnet auf den Wasserkörper der Weltmeere von 1,38 Mrd. km³ ergibt sich daraus ein natürlicher Stock zwischen 1,38 und 138 Mio. Tonnen Quecksilber. Der hinzukommende globale geogene Eintrag wird auf 100.000 Jahrestonnen geschätzt, der damit deutlich höher ausfällt, als der auf 20.000 – 40.000 Tonnen geschätzte anthropogen bedingte Anteil. Rein rechnerisch würde somit der Quecksilbergehalt der Weltmeere jährlich um einen Betrag zwischen 0,1 und 10 % ansteigen; der Anteil der natürlichen Deposition bzw. Elimination aus dem globalen Zyklus wurde nicht berücksichtigt.

Der wichtigste Pfad der Belastung des menschlichen Körpers mit Quecksilber ist die Nahrung. Die tägliche Aufnahme über Nahrungsmittel wird mit 3 µg Quecksilber/Tag (vorwiegend als Methylquecksilber) geschätzt. Bei fischreicher Kost kann sie auf 14 µg/Tag ansteigen. Gesamtquecksilber findet sich in Pilzen, Algen und Fischen. Der Verzehr von Fischen ist die Hauptbelastungsquelle für die Bevölkerung durch Methylquecksilber. Trinkwasser und andere Lebensmittel spielen als Methylquecksilberlieferant eine untergeordnete Rolle (The EFSA Journal 2004, 34, 1-4).

Grundsätzlich sind Quecksilbergehalte in anderen Lebensmitteln als Fisch und Meeresfrüchten als weniger besorgniserregend einzuordnen.

Der Quecksilbergehalt in Fischen wird bestimmt durch Fischart, Stand in der Nahrungskette und Fangplatz. Im Gegensatz dazu nimmt der Fettgehalt der Fische keinen Einfluss auf den Quecksilbergehalt. Quecksilber wird in Organen und Geweben der Fische gespeichert, wobei ein kontinuierlicher Anstieg der Methylquecksilberkonzentration während der gesamten Lebensphase zu beobachten ist. Somit kommt es mit steigendem Alter zu einer Erhöhung der Quecksilberakkumulation.

Die Höchstmenge für Gesamtquecksilber in Fischen, Krusten-, Schalen- und Weichtieren wurde durch die Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006 auf 0,5 bzw. 1,0 mg Gesamtquecksilber/kg festgesetzt. Diese Höchstmenge gilt für Gesamtquecksilber, umfasst also die Summe aller organischen und anorganischen Quecksilberverbindungen. Entscheidend ist jedoch, in welcher chemischen Bindungsform das Quecksilber im Fisch vorliegt, da sich die einzelnen Verbindungen stark hinsichtlich ihrer Toxizität unterscheiden. So sind die organischen Quecksilberverbindungen sehr viel toxischer für den Menschen als das anorganisch gebundene Quecksilber.

Nachdem seit Beginn der 70er Jahre des vergangenen Jahrhunderts vornehmlich Gesamtquecksilber die Hauptrolle in wissenschaftlichen Untersuchungen und bei der amtlichen Lebensmittelüberwachung spielte, wird seit einiger Zeit der Fokus auf die Bestimmung von Quecksilber-Spezies gerichtet. Dabei spielt insbesondere der Nachweis des Methylquecksilbers eine wichtige Rolle, da vorrangig diese chemische Verbindung des Quecksilbers zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen bei Menschen führen kann.

Bislang existiert keine rechtlich bindende Regelung für die Beurteilung von Methylquecksilber in Fischen.

2 Problemstellung

Fisch spielt bei einer gesunden und ausgewogenen Ernährung eine wichtige Rolle. Er liefert hochwertiges, leichtverdauliches Eiweiß und sein Fett ist reich an essentiellen mehrfach ungesättigten Fettsäuren. Darüber hinaus enthält Fisch lebenswichtige fettlösliche Vitamine und Mineralstoffe wie Jod und Selen. Als einschränkend ist der Gehalt von Schadstoffen wie des Methylquecksilbers in Fischen anzusehen. Inwieweit diese Gehalte an Methylquecksilber durch den Klimawandel beeinflusst werden, ist Gegenstand aktueller und zukünftiger Forschung.

Die organische Verbindung Methylquecksilber wird in Sediment und Boden durch mikrobielle Methylierung von anorganischem Quecksilber gebildet. Es wird von Meerestieren aus dem Wasser aufgenommen und reichert sich in der marinen Nahrungskette an (CASTOLDI et al., 2008; CHEN et al., 2008). Allerdings sind die Quecksilbergehalte in den zur Ernährung des Menschen bestimmten Fischen, abgesehen von einigen Ausnahmen, so gering, dass von ihnen kein gesundheitliches Risiko ausgeht (KRUSE und BARTELT, 2008). Im Gegensatz dazu weisen besonders exponierte, langsam abwachsende, auf hoher trophischer Stufe stehende Fische, die ein hohes Lebensalter erreichen auch bereits unter „natürlichen“ Bedingungen relativ hohe Quecksilbergehalte auf. Zu dieser Gruppe zählen Fischarten wie Hai, Schwertfisch oder weißer Heilbutt.

Im Fisch liegen in der Regel über 90 % des vorkommenden Quecksilbers als Methylquecksilber vor (KRUSE und BARTELT, 2008). Dabei nimmt der relative Anteil an Methylquecksilber mit steigendem Gesamtquecksilbergehalt tendenziell zu. Der relative Anteil des Methylquecksilbers am Gesamt-Quecksilber-Gehalt wird bestimmt durch äußere Einflussgrößen und stellt keine konstante Größe dar.

Dieser Effekt wird jedoch durch eine erhebliche Streubreite der Messwerte überlagert. Es treten aber auch Einzelproben auf, bei denen die Methylquecksilber-Anteile unter 50 % liegen. Ein Beispiel dafür ist der Blue Marlin. Bei dieser Fischart konnten außergewöhnlich niedrige Methylquecksilber-Anteile bei gleichzeitig extrem hoher Gesamt-Quecksilber-Belastung nachgewiesen werden.

Die aktuelle Quecksilber- und Methylquecksilberbelastung der europäischen Bevölkerung durch Lebensmittel, insbesondere Fisch, und die bestehenden Höchstmengenregelungen wurden von der EFSA (Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit) im Jahr 2004 überprüft. Dabei ergaben sich keine Gründe für einen Verzicht des Fischkonsums. Eine Überschreitung der vorläufig duldbaren wöchentlichen Aufnahmemenge (Provisional Tolerable Weekly Intake = PTWI) von 1,6 µg/ kg Körpergewicht an Methylquecksilber wurde nur bei Verzehr großer Mengen an Raubfischarten festgestellt.

Die möglichen Gesundheitsrisiken durch die Methylquecksilberaufnahme über eine ernährungsbedingte Exposition sind bisher nicht eindeutig geklärt. Jedoch ist bekannt, dass sich das mit der Nahrung aufgenommene Methylquecksilber hochgradig toxisch auf das Nervensystem und das sich entwickelnde Gehirn auswirkt, da es die Blut-Hirn-Schranke passieren kann und plazentagängig ist. Dabei werden neuronale Schäden bei Embryonen und Föten als besonders kritisch angesehen (SCHNEIDER et al., 2002), da die entstandenen Schäden häufig irreversibel sind. Besonders gefährdeten Gruppen wie Schwangeren und stillenden Frauen wird daher eine eingeschränkte Aufnahme von bestimmten Fischarten empfohlen, die für ihre hohe Quecksilberbelastung bekannt sind. Auch Kinder zählen zu dieser Risikogruppe, da sie im Verhältnis zu ihrem Körpergewicht deutlich mehr Methylquecksilber aufnehmen als Erwachsene und empfindlicher reagieren.

Das Forschungsvorhaben „Klimawandel bedingte Aufnahme von toxischem Methylquecksilber über den Fischkonsum“ (Forschungskennzahl UM08 49 745) mit einer Laufzeit vom 01.03.2008 bis 31.12.2008 wurde aus dem Umweltforschungsplan des Bundesumweltministeriums gefördert. Das Vorhaben wurde vom Institut für Fischkunde in Cuxhaven (IFF Cux) des Niedersächsischen Landesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (LAVES) durchgeführt und fachlich vom Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Berlin, betreut.

Ziel dieses Projektes ist die Schaffung einer zahlenmäßig und chemisch-analytisch ausgereiften, soliden Datenlage, anhand derer sich Trendentwicklungen ableiten lassen. Dazu dient eine Erfassung von Methylquecksilberkonzentrationen von verschiedenen Fischarten aus unterschiedlichen Fanggebieten. Des Weiteren soll eine Abhängigkeit des Methylquecksilbergehaltes sowie des Quecksilbergehaltes von der Länge und dem Gewicht der Fische statistisch untersucht werden.

3 Klimawandel

Das Klima der Erde unterliegt natürlichen (nicht anthropogenen) Schwankungen. Durch Verbrennung fossiler Energieträger, Deponierung unbehandelter Abfälle und durch Landnutzung werden seit Beginn der Industrialisierung durch den Menschen erheblich zusätzliche Mengen an Treibhausgasen wie Kohlenstoffdioxid, Methan, Schwefeldioxid und Stickoxide in die Atmosphäre freigesetzt (SCHRANK; 2007). Da die jetzt ablaufenden Prozesse auf menschliche Aktivitäten in den zurückliegenden Jahrzehnten zurückzuführen sind, ist es schon jetzt unstrittig, dass auch bei einer energischen Verringerung der weltweiten Treibhausgasemissionen gewisse Auswirkungen nicht mehr zu vermeiden sind.

Treibhausgase machen in ihrer natürlichen Konzentration nur rund drei Promille der Masse der Atmosphäre aus. Sie verhindern die Wärmerückstrahlung von der Erdoberfläche in das All und wirken sich somit unmittelbar auf die Temperaturen der Erde aus.

Ein Anstieg von Treibhausgasen in der Atmosphäre führt zu einer globalen Erwärmung. Die Temperatur der obersten Schicht der Weltmeere erhöht sich ebenfalls. Dies führt zu einem Anstieg des Meeresspiegels. Parallel dazu kommt es durch die kontinuierliche Zunahme der CO₂-Konzentration in der Luft zu einem CO₂-Eintrag ins Meer. In der Atmosphäre verhält sich CO₂ chemisch neutral. Im Gegensatz dazu ist es im Ozean deutlich aktiver. In Form von gelöstem CO₂ trägt es zu einer Absenkung des pH-Wertes bei, d.h. zu einer Versauerung der Meere. Bereits seit Beginn der Industrialisierung ist der pH-Wert des Oberflächenwassers der Meere im Mittel um etwa 0,11 Einheiten gesunken. In der sich verändernden Meerwasserchemie stellt sich neben einem niedrigeren pH-Wert und einer erhöhten CO₂-Konzentration auch eine Zunahme der Salinität ein.

Eine weitere Folge ist die verringerte Karbonatkonzentration, die sich vor allem auf die kalkbildenden Organismen negativ auswirkt. Dabei ist besonders das Phytoplankton betroffen, welches CO₂ auf natürlichem Wege in die Tiefsee abtransportiert. Bei einer zu geringen Karbonatkonzentration kann es somit bereits an der Basis zu einer Schädigung des marinen Nahrungsnetzes kommen. Grundsätzlich hat eine Versauerung der Meere zahlreiche negative Folgen für die physiologischen Funktionen von Bakterien, Phytoplankton und anderen Organismen, die sich nachteilig auf die gesamten Ökosystemketten auswirken können.

Im Gegensatz zu terrestrischen Ökosystemen reagieren marine Ökosysteme sensibler und schneller auf Klimaänderungen. Neben einer zunehmenden Versauerung der Meere kann die Erhöhung der Wassertemperatur große Auswirkungen auf Nahrungsnetze und Artenzusammensetzung haben.

3.1 Anstieg der Wassertemperaturen

Das Leben im Meer sowie die Löslichkeit des CO₂ im Wasser werden von den Temperaturen im Meer beeinflusst.

Die Beobachtungsdaten der letzten 100 Jahre belegen einen klimawandelbedingten Temperaturanstieg. Die globale bodennahe Mitteltemperatur stieg zwischen 1906 und 2005 um 0,74 Grad Celsius an. Dagegen nahmen Gebirgsgletscher und Schneebedeckung im Mittel auf der Nord- und Südhalbkugel ab. Im 20. Jahrhundert stieg der Meeresspiegel um ca. 17 Zentimeter im globalen Mittel an, was auf thermische Ausdehnung des Meerwassers sowie schmelzenden Gletschern, Eiskappen und Eisschilden zurückgeführt werden könnte.

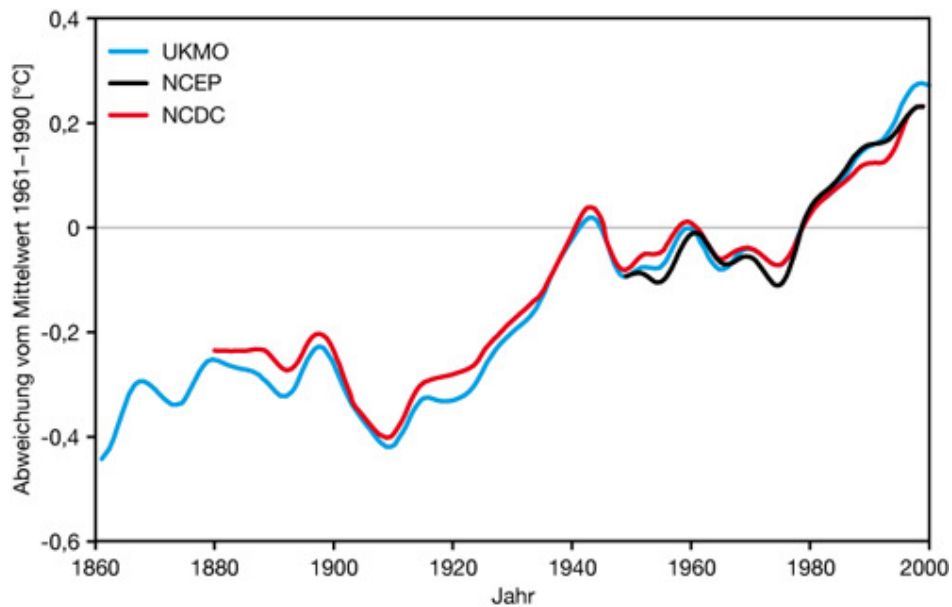


Abbildung 1: Verlauf der gemittelten Oberflächentemperatur der Meere
Quelle: IPCC, 2001a

3.2 Änderung der Meeresströme

Im europäischen Nordmeer und in der Labradorsee sinken unter normalen Umständen riesige Wassermassen in die Tiefe. Dieses Wasser strömt dann in einer Tiefe von 2-3 km Richtung Süden ins Südpolarmeer. Im Gegensatz dazu strömt warmes Wasser an der Oberfläche aus Richtung Süden in die nördlichen Breiten. Es handelt sich hier um eine weltumspannende Meereszirkulation, die als eine Art globales Förderband die Ozeane durchzieht und dabei große Wärmemengen transportiert.

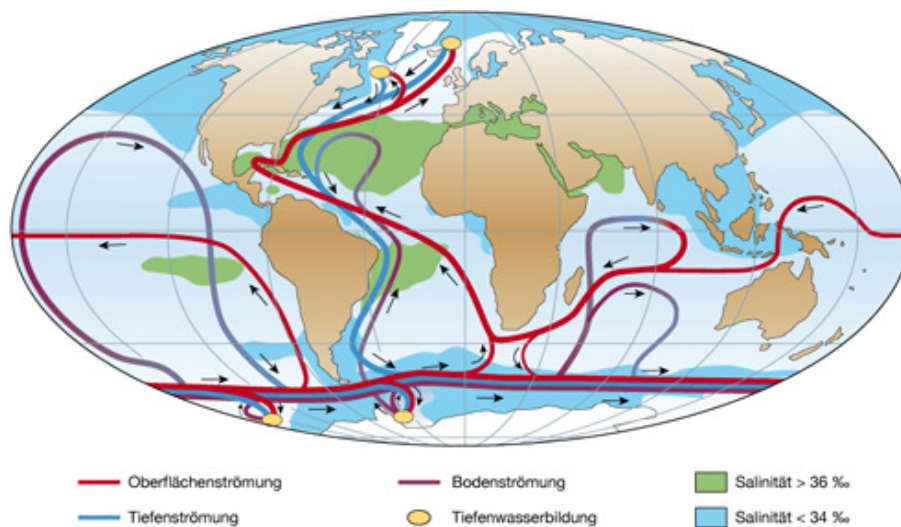


Abbildung 2: System der globalen Meeresströmung

Quelle: aus WBGU, 2006 nach Rahmstorf, 2002

Der globale Klimawandel verringert die Dichte des Meerwassers und wirkt somit auf diese Strömung. Sollte sich in der Zukunft der Trend der Erwärmung weiter fortsetzen, könnte dies zu einer Abschwächung der Atlantikströmung führen. Dadurch würden der Nordatlantikstrom und der größte Teil des atlantischen Wärmedepots versiegen. Dies würde zu einer veränderten Temperaturverteilung über den ganzen Atlantikraum führen.

Ein Abreißen des Nordatlantikstroms hätte gravierende negative Folgen und ist nur schwer zu kalkulieren. Eine zuverlässige Vorhersage ist beim gegenwärtigen Kenntnisstand nicht möglich und bedarf noch weiterer Forschung.

3.3 Auswirkungen der globalen Erwärmung auf Meeresökosysteme

Terrestrische Ökosysteme reagieren im Vergleich zu marinen Ökosystemen deutlich sensibler und schneller auf veränderte klimatische Bedingungen. Dabei kann es zu nur schwer vorhersehbaren Änderungen der Artenzusammensetzung, räumlicher Verschiebung von Populationen oder umstrukturierten Nahrungsnetzen kommen.

Das Klima wirkt sich direkt auf die marinen Biota durch Temperatur, Strömung und Eis aus. Indirekt beeinflusst es die Verfügbarkeit von Nährstoffen, welche primär die Produktivität und das Nahrungsangebot bestimmt.

Phytoplankton steht auf der ersten Stufe der Nahrungskette. Das gesamte marine Ökosystem bis hin zu großen Raubfischen wie Hai oder Thun über verschiedene trophische Stufen speist aus der Primärproduktion. Eine Veränderung der Primärproduktion wirkt sich somit auf die höheren trophischen Ebenen des Nahrungsnetzes aus. Es kann zu veränderten Artenzusammensetzungen oder Biomassen im gesamten Ökosystem kommen. Faktoren wie Licht, Temperatur und Eis sind für die Menge des gebildeten Phytoplankton bestimmend. Das Phytoplankton dient als Nahrungsgrundlage für das Zooplankton, das seinerseits als Nahrung für den Aufbau von Fischpopulationen von großer Bedeutung ist. Art und Menge der Phytoplanktonalgen sind für das Wachstum und die Fortpflanzung des Zooplanktons wichtige Einflussfaktoren. Neben den Algen ist auch die Temperatur ein wichtiger Faktor für die Zooplanktonproduktion. So wurde in den Sommermonaten eine schnellere Produktion gemessen als im Winter. Das Zooplankton dient seinerseits als Nahrung für räuberische Zooplanktonarten und für Fische.

Besonders Fischlarven sind auf eine kontinuierliche, große Verfügbarkeit von geeignetem Zooplankton angewiesen. Nur so können die Fischbestände aufgestockt werden und die Produktion aufrechterhalten werden. Kommt es nun durch eine veränderte Strömung zu einer Abnahme an Zooplankton, führt dies zu einem unzureichenden Nahrungsangebot und damit zu einem match-mismatch-Problem in der gesamten Nahrungskette (SCHRANK; 2007).

3.4 Klimawandel und Klimafolgen für Deutschland

Mit Hilfe regionaler Klimamodelle lassen sich mögliche Klimaänderungen in Deutschland bis zum Jahr 2100 berechnen. Die Ergebnisse wurden vom UBA veröffentlicht. Sie umfassen einen Vergleich des möglichen Klimas der Jahre 2071 bis 2100 mit dem Zeitraum 1961 bis 1990. Anhand der gemessenen und modellierten Daten wird deutlich, dass

- die Temperaturen in Deutschland regional und jahreszeitlich unterschiedlich voraussichtlich um 1,5 bis 3,7 °C steigen,
- es weniger Frosttage, mehr heiße Tage und mehr Tropennächte geben wird sowie die Zahl und Dauer von Hitzewellen zunehmen werden,
- sich die sommerlichen Niederschläge durchschnittlich um 30 Prozent verringern und gleichzeitig die Häufigkeit von Starkniederschlägen zunimmt,
- wir mit einem Rückgang der Gletscher und Schneebedeckung in den Alpen rechnen müssen und
- der Meeresspiegel mit im Mittel plus 30 Zentimeter deutlich höher liegen könnte. Hierbei gilt es zu beachten, dass für einen Teil der Küsten in Deutschland wegen der Landsenkung und wegen der Gezeitenvergrößerung mit deutlich höherem Meeresspiegelanstieg zu rechnen ist.

Im Meer kommt es zu einer Verlagerung von Temperaturzonen und zu einer veränderten atmosphärischen Zirkulation über den Meeren. So konnte im Nordostatlantik eine Erwärmung der Oberflächenschicht von ca. 1 °C gemessen werden und in der Nordsee (im Winter) von 1 – 2 °C. Im Sommer wurde eine Meeresbodenerwärmung in der Nordsee von 0 – 3 °C beobachtet.

3.4 Auswahl möglicher Wirkungen des Klimawandels

in ausgewählten Bereichen

- **Gesundheit:** durch Hitzewellen, Stürme, Überschwemmungen, Lawinen oder Erdbeben verursachte Erkrankungen und Verletzungen sowie veränderte Verbreitungsgebiete vektorübertragender Krankheiten; in den Städten besonders starke Hitzebelastung, die zu mehr Herz-Kreislauf-Problemen bis hin zu Todesfällen führen können
- **Landwirtschaft:** Beeinträchtigung der Erträge, besonders in zukünftig trockneren Gebieten, sowie abnehmende Ertragssicherheit wegen erhöhter Klimavariabilität; Erhöhung der Bodenerosion (Sommer: Winderosion, Winter: Erosion durch Wasser); steigende Gefahr für Staunässe, Überflutung oder Trockenstress; veränderte Austragsverhältnisse von Nähr- und Schadstoffen in das Grund- und Oberflächenwasser
- **Forstwirtschaft:** erhöhte Anfälligkeit nicht standortgerechter Wälder sowie erhöhte Waldbrandgefahr und zunehmender Druck durch Schädlinge und Wetterextreme
- **Wasserwirtschaft:** vermehrte Starkniederschläge, steigende Hochwassergefahr im Winter und Frühjahr sowie häufigeres Niedrigwasser im Sommer und veränderte Grundwasserspiegel mit möglichen Folgen für die Trinkwasserversorgung; in Städten zu gering bemessene Regenwasserableitung
- **Naturschutz und Biodiversität:** Gefährdung der Artenvielfalt, besonders in Feuchtgebieten und Gebirgsregionen, mit Konsequenzen für die Naturschutzziele
- **Verkehr:** Beeinträchtigung der Binnenschifffahrt durch häufigere Hoch- und Niedrigwässer; Zerstörung der Infrastruktur durch Extremereignisse
- **Tourismus:** Abnahme der Schneesicherheit in den Gebirgsregionen sowie verbesserte wirtschaftliche Erfolgsaussichten für die Touristenziele an den Küsten; möglicherweise negative Folgen für Touristen wegen des vermehrten Auftretens von Quallen und toxischen Algen an den Küsten

- **Hochwasser- und Küstenschutz:** Häufigere und intensivere Hochwasserereignisse fordern die Hochwasser- und Küstenschutzanlagen. Versagen die Schutzanlagen drohen Schäden
- **Raum- u. Siedlungsentwicklung:** Gefährdung der Baugebiete und baulichen Anlagen wegen zunehmender Hochwasserereignisse, Verstärkung des Wärmeinseleffekts in den Innenstädten, Verschärfung der Konflikte zwischen dem Schutz wertvoller Flächen und unterschiedlicher menschlicher Nutzungsansprüche (UMWELTBUNDESAMT; 2008)

3.5 Klimawandel und seine Auswirkungen auf das Lebensmittel Fisch

Nach neueren Erkenntnissen hat die Temperatur einen größeren Einfluss auf die Verbreitung von Tier- und Pflanzenarten als bisher angenommen, und das unabhängig vom Platz der Organismen im Nahrungsnetz (HUNTLEY et al., 2004). Die Verbreitung einzelner Fischarten wird bestimmt durch das thermische Toleranzfenster, in dem eine Art überleben, wachsen und sich reproduzieren kann.

Bereits kleine natürliche Klimaänderungen könnten große Effekte auf marine Ökosysteme und Fischbestände haben. So können veränderte Temperaturen Einfluss auf die Primärproduktion oder auf wichtige Entwicklungsstadien Einfluss nehmen.

Neben einer erhöhten Temperatur kann sich auch eine stark erhöhte CO₂-Konzentration (Hyperkapnie) negativ auf Fische auswirken. Nach heutigem Kenntnisstand ist es eher unwahrscheinlich, dass Meeresorganismen unter den in der Zukunft zu erwartenden CO₂-Gehalten unter akuten Vergiftungserscheinungen leiden werden (PÖRTNER et al., 2005).

Der Fisch zählt zu den ektothermen Lebewesen, deren Stoffwechsel der jeweiligen Umgebung - im Rahmen der artenspezifischen Möglichkeiten – angepasst ist. Eine erhöhte Temperatur beeinflusst Bioenergie, Verhalten und Biogeographie von Fischen. Fortpflanzung und Wachstum können bei steigenden Temperaturen ebenfalls eingeschränkt sein, da der Organismus mehr Energie für die Aufrechterhaltung der Stoffwechselleistung benötigt (SOKOLOWA und LANNIG; 2008).

Der Einfluss von höheren Temperaturen wird ebenfalls an einer veränderten Fischfauna deutlich, die sich in der Zunahme der Fischartenvielfalt zeigt. Bei Fischen kommt es zu einer Veränderung der Verteilung und der Häufigkeit des Auftretens, welches durch Veränderungen von Wachstum, Überlebensrate und Reproduktion bedingt ist (PERRY et al.; 2005). So kommt es in der Nordsee zu einer vermehrten Einwanderung von südlichen Fischarten wie Roter Knurrhahn, Sardine oder Gestreifte Meerbarbe und zu einer Abwanderung von nördlichen Fischarten wie Hering oder Kabeljau. Als Ursache für die verminderte Rekrutierung von Hering und Kabeljau in den aktuellen Fanggebieten der Nordsee wird die erhöhte Larvensterblichkeit als Folge von unzureichender Nahrung oder Kannibalismus diskutiert.

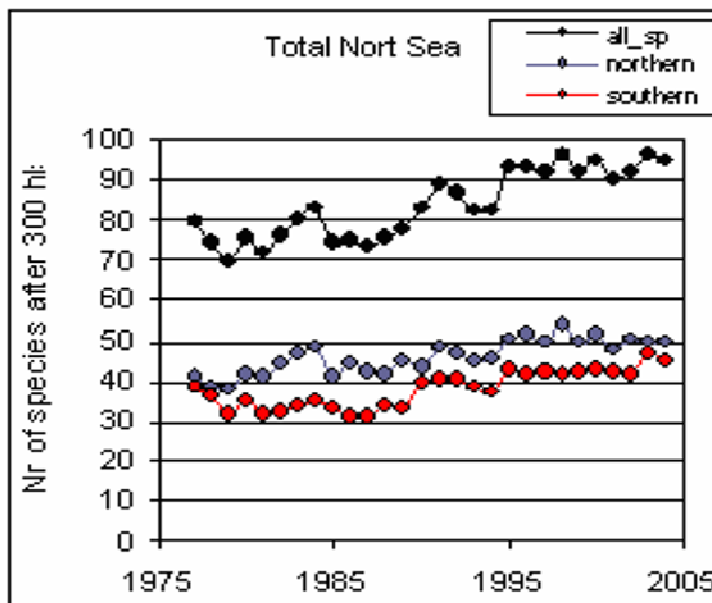


Abbildung 3: Zunahme der Fischarten in der Nordsee
Quelle: KLOPPMANN, 2008

Für die Verbreitung der Fischarten sind unterschiedliche Umweltfaktoren verantwortlich, wobei das Klima jedoch als Hauptfaktor für das langfristige Verteilungs- und Migrationsmuster von Fischen gilt (BUISSON et al.; 2008; ROSE; 2005). Von ROSE konnte in Untersuchungen festgestellt werden, dass die Anzahl der Fischarten mit zunehmendem Breitengrad abnimmt. So wurden noch ca. 400 Fischarten bei 25 °N gezählt, wohingegen bei einem Breitengrad von 60 °N nur noch 50 Fischarten gezählt werden konnten. Zwischen der Anzahl unterschiedlicher Fischarten und der Temperatur besteht somit eine positive Assoziation, da auch die mittlere Wassertemperatur mit steigendem Breitengrad abnimmt.

Es wird deutlich, dass sich der Klimawandel in Form von Veränderungen hinsichtlich Temperatur, Windfeld und Strömung auf Rekrutierung und Verbreitungsgebiete der kommerziell genutzten Fischbestände auswirkt. Dennoch kommt es zu keiner veränderten Entwicklung im Verbrauch der Konsumfischarten in Deutschland, da die neu eingewanderten Fischarten vergleichsweise selten konsumiert werden.

Die Physiologie von Fischen ist von synergistischen Effekten durch Erwärmung und Verschmutzung betroffen. Erwärmung und Verschmutzung sind beide mit erhöhten Energiekosten verbunden. Eine Kombination der beiden Stressoren führt zu einer früheren Limitierung im aeroben Leistungsspektrum. Mechanismen wie eine erhöhte Empfindlichkeit von Mitochondrien gegenüber Schwermetallbelastungen mit steigenden Temperaturen können zu einer Einschränkung der Ventilation und/oder der Herz-Kreislauffähigkeit führen. Daraus ergibt sich eine Limitierung des aeroben Stoffwechsels.

Im Hinblick auf die ernährungsphysiologischen Eigenschaften des Fisches sind besonders die Fettsäuren näher zu betrachten. Aus Experimenten an verschiedenen Fischarten konnte gezeigt werden, dass es bei höheren Temperaturen zu einem Anstieg von gesättigten und einfach ungesättigten Fettsäuren kommt. Dies konnte von SELNER und HAZEL, 1982, beobachtet werden, nachdem sie den Organismus langfristig Temperaturveränderungen ausgesetzt haben. Wie der Organismus jedoch auf langfristige Temperaturveränderungen reagiert, muss zunächst noch untersucht werden, denn die bestehende Datenlage ist zurzeit gering. Vermutet werden jedoch Auswirkungen auf die Phospholipidzusammensetzung und auf die phospholipidmolekularen Spezies.

Um zuverlässige Aussagen darüber machen zu können, inwiefern sich der gesamte Lipidmetabolismus bei unterschiedlichen Fischarten als Folge des Klimawandels ändern wird, müssen noch eine Vielzahl von Experimenten durchgeführt werden.

4 Toxikologische Bedeutung des Methylquecksilbers

Das Vorkommen von unerwünschten Stoffen in Lebensmitteln hat in den letzten Jahren stark an Bedeutung zugenommen. Methylquecksilber ist eine weit verbreitete Umwelt- und Lebensmittelkontaminante, die vom Menschen hauptsächlich über den Konsum von Fisch und marinen Säugetieren aufgenommen wird.

Methylquecksilber wird durch mikrobielle Methylierung von anorganischem Quecksilber in Sediment und Boden im Meer gebildet. Durch die ansteigende anorganische Quecksilberkonzentration in Hydrosphäre und Biosphäre infolge sauren Regens und industrieller Aktivitäten kommt es zu einem Anstieg von Methylquecksilber.

Nach der Bildung bioakkumuliert es in Fischen und reichert sich in der aquatischen Nahrungskette an. Die höchsten Methylquecksilbergehalte konnten in Raubfischen sowie in alten, großen Meeressäugern nachgewiesen werden. Mit Ausnahme einiger weniger Fischarten liegt fast das gesamte Quecksilber im Fisch in Form von Methylquecksilber vor.

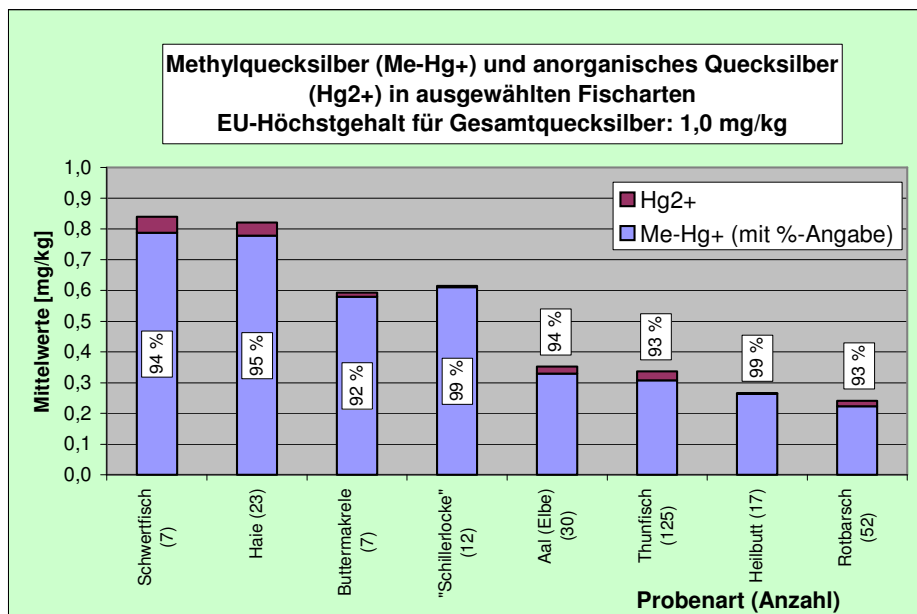


Abbildung 4: Relativen Anteile (Speziesverhältnisse) von Methylquecksilber und anorganischem Quecksilber in Probenarten mit zulässiger Höchstmenge von 1,0 mg/kg

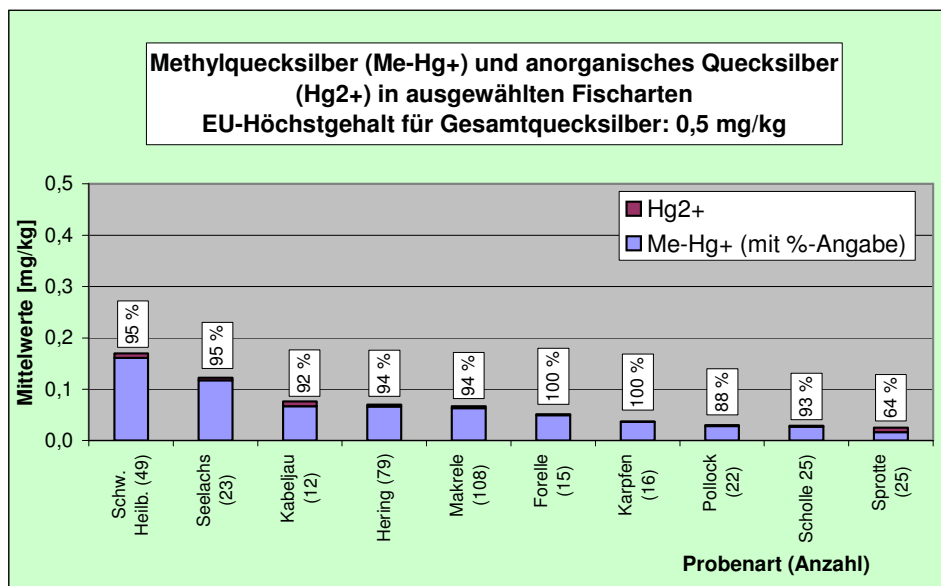


Abbildung 5: Relative Anteile (Speziesverhältnisse) von Methylquecksilber und anorganischem Quecksilber in Probenarten mit zulässiger Höchstmenge von 0,5 mg/kg

Die Aufnahme von Methylquecksilber durch den Konsumenten ist abhängig von der Fischart und der darin enthaltenen Methylquecksilberkonzentration sowie von den Verzehrsgewohnheiten der Verbraucher. Der lipophile Charakter des Methylquecksilbers erleichtert dessen Absorption; so gelangen ca. 95 % des mit dem Fisch aufgenommenen Methylquecksilbers in den Blutstrom und verteilt sich zügig in allen Geweben.

Nach ca. 30 – 40 Stunden hat sich das aufgenommene Methylquecksilber fast vollständig in zahlreichen Geweben verteilt, wobei 5 % im Blutkompartiment verbleiben (KERSHAW et al., 1980).

Das Gehirn ist das Hauptangriffsorgan. Es reagiert besonders empfindlich auf Methylquecksilber. Es lassen sich 5mal so hohe Methylquecksilberkonzentration im Gehirn nachweisen als im Blut.

Als Biomarker für eine gegenwärtige und vorangegangene Methylquecksilberexposition werden Haare verwendet (CASTOLDI et al., 2008).

Methylquecksilber besitzt aufgrund seiner Lipophilie eine hohe Mobilität; es ist plazentagängig und reichert sich im fötalen Blut an. Weiterhin kann Methylquecksilber die Blut-Hirn-Schranke passieren.

Im menschlichen Körper liegt Methylquecksilber in wasserlöslicher Form vor. Es bindet an Thiolgruppen von Proteinen und Phosphorsäureestern von Nukleinsäuren. Dies ist bedingt durch die hohe Affinität des Methylquecksilberkations (CH_3Hg^+) für die Sulfhydrylgruppen (SH^-) (ASCHNER und ASCHNER, 1990). Die Reaktionen von organischen Quecksilberverbindungen mit Thiol- (SH^-) Gruppen von Proteinen und mit Phosphorsäureestern von Nukleinsäuren sind verantwortlich für die biochemischen Wirkungen auf den Menschen.

In Experimenten an Ratten konnte gezeigt werden, dass Methylquecksilber als ein Komplex gemeinsam mit Cystein in die Endothelialzellen der Blut-Hirn-Schranke gelangt (KERPER et al., 1992; SIMMONS-WILLIS et al., 2002).

Methylquecksilber wird von der Leber in die Galle transportiert, wobei das Methylquecksilber in einem Komplex gemeinsam mit reduziertem Glutathion vorliegt, der für den Transport aus der Zelle heraus den Glutathiontransporter verwendet. (BALLATONI und CLARKSON, 1985; BALLATONI et al., 1995).

Für die Mobilität von Methylquecksilber im menschlichen Körper sind daher zwei Prozesse verantwortlich:

- Methylquecksilber gelangt über einen Komplex mit Cystein in die Zelle hinein und
- über einen Komplex mit Glutathion und der damit einhergehenden Nutzung des Glutathioncarriers wieder aus der Zelle hinaus.

Die Halbwertszeit für die Ausscheidung aus dem gesamten Organismus beträgt ca. 60 Tage. Der Hauptausscheidungsweg des Methylquecksilbers verläuft über die Fäzes. Nach Sekretion in die Galle wird der Methylquecksilber-Glutathionkomplex durch extrazelluläre Enzyme in einzelne Bestandteile zerlegt, wobei Methylquecksilber als ein Komplex mit Cystein freigesetzt wird. Dieser wird reabsorbiert zurück in den Blutstrom, Gallenblase und verschiedene Gebiete des Gastrointestinaltraktes (DUTCZAK et al., 1991; DUTCZAK und BALLATORI, 1992, 1994). Hier schließt sich der enterohepatische Kreislauf. Die Eliminierung von Methylquecksilber ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt; sie folgt einer Kinetik erster Ordnung.

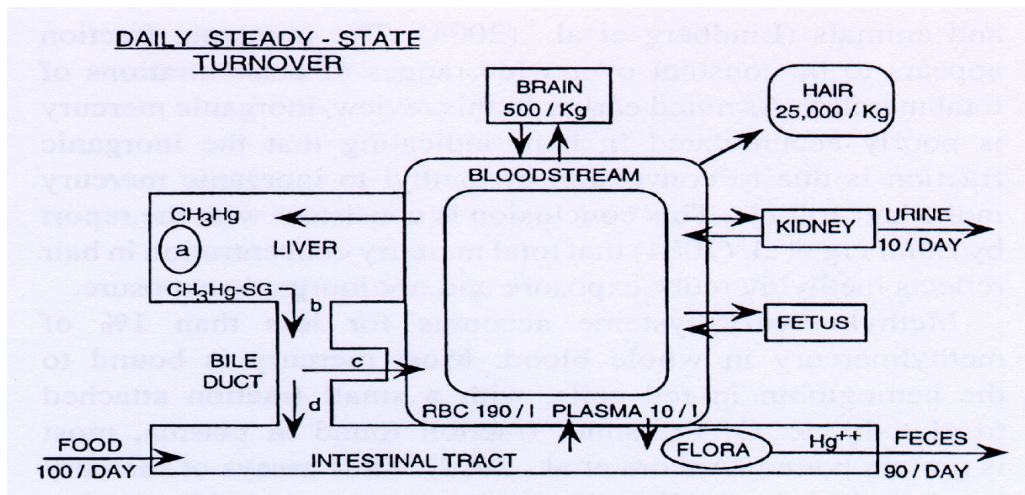


Abbildung 6: Enterohepatischer Kreislauf von Methylquecksilber und seine Interaktion mit mütterlichem Gehirn, Nieren, Haar und fetalem Gewebe

((a) Methylquecksilber bildet zusammen mit reduziertem Glutathion einen Komplex, der (b) in die Galle sekretiert wird. Glutathion wird hier teilweise in einzelne Aminosäurebestandteile gespalten und dadurch wird ein Methylquecksilber-Cystein-Komplex freigesetzt, der reabsorbiert wird und erneut in den Blutstrom gelangt (c). Der Anteil des Glutathionkomplexes, der nicht gespalten wird, gelangt direkt in den Gastrointestinaltrakt (d).)

Quelle: CLARKSON und MAGOS; 2006

Personen reagieren in Abhängigkeit von endogenen und exogenen Faktoren (Alter, Geschlecht, Gene, Gesundheitsstatus, Ernährung) unterschiedlich auf Methylquecksilber (CASTOLDI et al., 2008).

Grundsätzlich führt eine zu hohe Methylquecksilberaufnahme zu irreversiblen Störungen bei Mensch und Tier (GILBERT UND GRAND-WEBSTER, 1995; RICE and BARONE, 2000), wobei eine akute hohe Dosis das Gehirn stärker belastet als chronisch geringe Dosen (CASTOLDI et al., 2008). Hierbei kann es zu motorischen Defiziten, Blindheit und Gehörlosigkeit kommen. Als Hauptmechanismen, die für die Methylquecksilbertoxizität verantwortlich sind, werden die Zerstörung der intrazellulären Calciumhomöostase, die Induktion von oxidativem Stress und die Hemmung der neuronalen Na^+/K^+ -ATPase genannt (ANNER und MOOSMAYER, 1992; SIROIS und ATCHINSON, 2000; YEE and CHOI, 1996).

4.1 Akute Toxizität

Eine akute Vergiftung durch organisches Quecksilber trat infolge des Verzehrs von kontaminiertem Fisch (Minamata, Niigata) und von irrtümlich mit gebeiztem Saatgut hergestelltem Pitabrot (Irak, 1971/1972) auf. Hierbei traten besonders Schäden im Nervensystem auf. Dabei kam es zu Beginn zu Unwohlsein und Parästhesien, gefolgt von Einschränkungen des Sichtfeldes, von Sprach- und Hörstörungen und Ataxie. Koma und Tod traten erst durch schwere Vergiftungen ein.

Das Auftreten von Vergiftungserscheinungen beträgt in Abhängigkeit von der dosisabhängigen Latenzzeit Wochen bis Monate.

4.2 Chronische Toxizität

Als Anzeichen einer chronischen Vergiftung mit organischem Quecksilber treten die gleichen Symptome auf wie bei einer akuten Vergiftung, wobei der Übergang zu schweren Schäden fließend ist.

Da es beim Menschen keine ausreichenden Hinweise auf die kanzerogenen Wirkungen von Quecksilber und Quecksilberverbindungen gibt, werden diese in der MAK-Liste nicht in die Gruppe der krebserzeugenden Arbeitsstoffe eingeordnet. Im Gegensatz dazu stuft das IARC Methylquecksilber als mögliches Humankarzinogen ein (KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN, 2003).

Das Risiko einer Methylquecksilberexposition von Föten und Säuglingen ist im Mutterleib höher als später durch die Zufuhr von Muttermilch (BJÖRNBERG et al., 2005). Methylquecksilber wird vom Plasma gebunden an Serumalbumin und mit anorganischem Quecksilber gebunden an Casein zum Bestandteil der Muttermilch (Sundberg et al., 1999). Neben der Bindung an Albumin und Casein wird der Übergang in die Muttermilch durch die Quecksilberkonzentration im Blut beeinflusst. Da sich Methylquecksilber zügig im Gewebe verteilt und nur noch geringe Gehalte im Blut vorhanden sind, wird auch nur wenig Methylquecksilber in die Muttermilch und damit zum Säugling transportiert (GRANDJEAN et al., 1993). Das Risiko einer Methylquecksilberaufnahme ist vor der Geburt höher als nach der Geburt (BJÖRNBERG et al., 2005).

Tabelle 1: Gesamtquecksilbergehalte in der menschlichen Muttermilch

Ort	Gesamtquecksilbergehalt (µg/kg)	Referenz
Minamata, Japan (kontaminierte Fischprodukte)	63	Fujita und Takabatake, 1977
Irak (kontaminierter Weizen)	< 200	Bakir et al., 1973
Tokio	3,6 +/- 2,2	Fujita und Takabatake, 1977
Iowa	0,9 +/- 0,23	Pitkin et al., 1966
Madrid	9,5 +/- 5,5	Baluja et al., 1982
Schweden (15 Fischesserinnen)	0,2 +/- 6,3	Skerfving, 1988
Faroe Island (Konsum von Walfleisch)	Median: 2,45 Maximum: 8,8	Grandjean et al., 1995

Quelle: RISHER et al., 2002

Das fetale Gehirn wird bereits durch Methylquecksilber beeinflusst, wenn sich bei der Mutter noch keine Anzeichen einer Vergiftung bemerkbar machen (CASTOLDI et al., 2001). Bezogen auf ihr Körpergewicht nehmen Kinder mehr Nahrung zu sich. Dadurch sind sie Nahrungsmittelkontaminanten deutlich stärker ausgesetzt als Erwachsene (LANDRIGAN et al., 2004).

Kinder reagieren fünf- bis zehnmal empfindlicher als Erwachsene auf die Aufnahme von Methylquecksilber. Dabei treten motorische und kognitive Entwicklungsstörungen besonders hervor. Erst Auffälligkeiten sind verzögertes Gehen- und Sprechenlernen. Bei vier- bis siebenjährigen Kindern belasteter Mütter konnten Hörverluste, erhöhter Muskeltonus in den Beinen, gesteigerter Sehnenreflex (ausschließlich bei Jungen zu beobachten) und Ataxie festgestellt werden. Die empfindlichsten Reaktionen wurden bei Siebenjährigen in neurophysiologischen Tests beobachtet.

Bei der Aufnahme hoher Methylquecksilbergehalte kann es neben cerebraler Kinderlähmung zu Erblindung, Schwerhörigkeit und Intelligenzminderung kommen. Mikroskopisch betrachtet kommt es zu einer Umordnung der Cytoarchitektur des cerebralen Cortex aufgrund einer Degeneration und Abnahme der Zahl der Nervenzellen. Die Zufuhr geringer Dosen kann zu einer Beeinträchtigung des Hörens und Sehens, verlangsamten Gehen, verminderter Sprachentwicklung und weiterer Schäden führen.

Um den durch Methylquecksilber verursachten Schäden bei Föten, Säuglingen und Kindern entgegenzuwirken, wird schwangeren und stillenden Frauen ebenso Frauen, die in der

Zukunft eine Schwangerschaft planen, und Kindern empfohlen, den Verzehr von Fischen mit hohen Methylquecksilbergehalten einzuschränken und statt dessen Fischarten zu konsumieren, deren Methylquecksilbergehalte gering sind. Eine Aufnahmemenge von zweimal pro Woche sollte allerdings auch hier nicht überschritten werden (BJÖRNBERG et al., 2005).

5 Material und Methoden

5.1 Material

Während Forschungsreisen der Fischereiforschungsschiffe „Walter-Herwig-III“ und „Solea“ der Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung wurden an verschiedenen Fangplätzen der Nord- und Ostsee 744 Proben von unterschiedlichen Fischarten (Dorsch, Rotbarsch, Hering, Scholle, Flunder, Makrele und Kabeljau) gezogen. Die Fische wurden im IFF Cuxhaven biologisch charakterisiert (Länge und Gewicht) und anschließend filetiert. Die Verteilung des Quecksilbers und seiner Verbindungen erstreckt sich über den gesamten Fischkörper und ist dabei weder gleichmäßig noch reproduzierbar. Innerhalb dieser Verteilung ist aber immer ein erheblicher Anteil in der Muskulatur – also im verzehrbaren Anteil der Fische – anzutreffen. Daher wurden als Untersuchungsmaterial ausschließlich repräsentativ entnommene und vollständig homogenisierte Aliquote der Muskulatur des Gesamtkörpers der einzelnen Fische verwendet.

Durch die Probennahme auf Forschungsreisen wird eine vollständige Rückverfolgbarkeit und Charakterisierung des Probenmaterials gewährleistet. Dieses wäre bei der Untersuchung kommerzieller Anlandungen nicht gegeben.

Abbildung 7 zeigt eine Darstellung der Fangplätze in der Ostsee und der Nordsee.

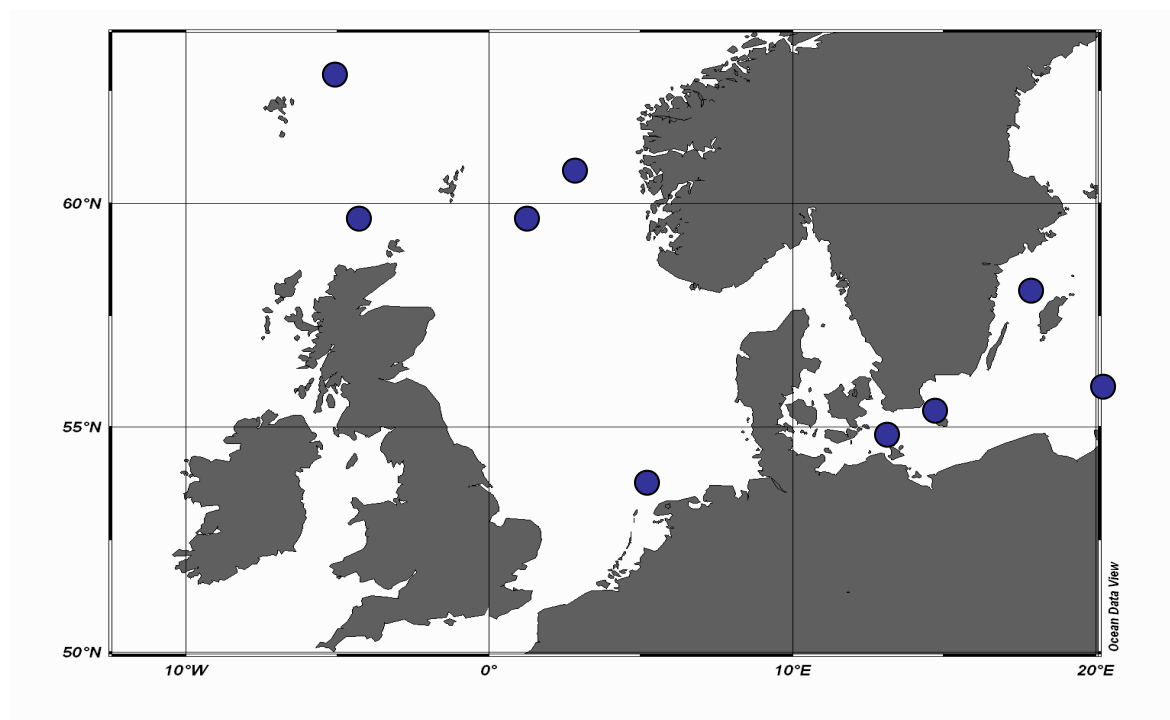


Abbildung 7: Fangplätze in Nord- und Ostsee

Neben den eingezeichneten Fangplätzen wurden auch Fische aus anderen Fanggebieten einbezogen, bei denen die genauen Koordinaten jedoch nicht vorlagen. Dazu zählen im Bereich Nordsee/Nordatlantik die Fangplätze östliche Faröer, Bressay Ground, östliche Peterhead, Pobie Bank, Bressay Ground, Bressay Shoul und Fladengrund.

Die Fischart Alaska-Seelachs wurde als TK-Ware aus Importen mit der Herkunftsangabe „Nordpazifik vor Alaska“ beprobt.

5.2 Methoden

Für die Spezies-Analytik von Quecksilber in Fischen und Fischereierzeugnissen hat sich die Kopplung der Gaschromatographie mit der Kaltdampf-Atomfluoreszenz (GC-CVAFS) als am besten für die routinemäßige Anwendung in einem Labor der Lebensmittelüberwachung geeignetes Untersuchungsverfahren herausgestellt.

Eine Darstellung dieser Methode ist bereits im Bericht zum ersten Projekt enthalten (siehe BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT; NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT; Forschungskennzahl UM 07 61 641). Daher soll sie an dieser Stelle nur kurz vorgestellt werden.

Bei der Methode handelt es sich um ein zuverlässiges, mengenmäßig leistungsfähiges und um ein im Vergleich zu den bislang im wissenschaftlichen Bereich angewandten Analyseverfahren kostengünstiges Verfahren.

Durch den Einsatz dieser Methode ist es möglich, neben den Gesamt-Quecksilber-Gehalten auch die durch Speziesanalytik ermöglichten zusätzlichen Gehalte an Methylquecksilber und anorganischem Quecksilber zu bestimmen.

Grundsätzlich sind bei der Spuren- und Ultraspurenanalytik von Elementspezies in biologischen Untersuchungen vier Teilschritte notwendig:

1. Probenvorbereitung,
2. Derivatisierung,
3. Abtrennung (erfolgt i.d.R. durch chromatographische Methoden) und
4. Messung

Für die Bestimmung von Quecksilberverbindungen in marinen Biota werden im IFF Cuxhaven folgende Arbeitsschritte durchgeführt:

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

**1. Entfettung der Probe mit Essigsäureethylester
(optional, nur bei Proben mit hohem Fettgehalt)**

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

2. Aufschluss mit wässriger Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid

Der Aufschluss und die im weiteren Verlauf notwendige Ethylierung erfolgen in ein und demselben silanisierten 20 ml HS-Gefäß. Die Silanisierung verleiht der Glasoberfläche ein höheres Maß an Inertheit. Infolgedessen können Wandreaktionen während der Aufschlussphase und insbesondere während der Freisetzung der ethylierten Derivate reduziert werden.

3. Neutralisation und Pufferung mit Essigsäure

Durch diese Maßnahme stellt sich im Probenansatz ein für die nachfolgende Derivatisierung optimaler pH-Wert im Bereich von 4 ein.

4. Simultane Ethylierung mit wässriger Lösung von Natriumtetraethylborat und Austreibung der ethylierten Derivate

Zeitgleich zur Reagenzzugabe werden die Reaktionsgefäße auf 60°C gehalten und ultrabeschallt. Hierdurch wird eine schnellstmögliche Abtrennung der flüchtigen ethylierten Derivate vom wässrigen Reagenzansatz erzielt. Konkurrenzreaktionen wie die Reduktion zu elementarem Quecksilber oder Fehllalkylierungen können dadurch nahezu vermieden werden.

5. Kondensierung/Fokussierung der ethylierten Derivate

Die ausgetriebenen Analyte werden in eine Flüssigvorlage kondensiert. Dies ermöglicht im späteren Verlauf die automatische Flüssiginjektion beliebig großer Probenserien bei der gaschromatographischen Messung.

Decan ist besonders gut als Flüssigvorlage geeignet, da bei dessen Verwendung bei einem Siedepunkt von 174°C keine Verflüchtigungen während seiner Rolle als Fokussierungs-Agens durch den Gasstrom eintreten. Gleichzeitig ist seine Flüchtigkeit aber hoch genug um bei den späteren gaschromatographischen Vorgängen nicht unerwünscht zu rekondensieren.

6. Trocknung

Ungewollt mitinjiziertes Wasser würde das gaschromatografische Geschehen nachhaltig beeinträchtigen.

7. Splitlose Flüssiginjektion in GC

Diese Probenaufgabetechnik gewährleistet größere Probenserien bei gleichzeitig maximaler Empfindlichkeit.

8. Gaschromatographische Trennung

Im Anschluss an die Ethylierung können die hierbei gebildeten Verbindungen Methyläthylquecksilber und Diethylquecksilber gaschromatographisch bestimmt werden. Dafür wird als analytische Trennsäule eine Widebore-Dickfilmkapillare (15 – 30 m / 0,53 mm / 2 – 5 µm) verwendet. Deren Vorteil liegt insbesondere darin, dass

sie aufgrund ihrer hohen Kapazität auch bei sehr großen Injektionsvolumina (bis zu 10 µl splitless) die Analyte ausreichend trennt.

9. Post-Column Pyrolyse zu elementarem Quecksilber

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

10. Detektion mittels Kaltdampf-Atomfluoreszenz-Spektrometrie

Diese Detektionstechnik ist für die Quecksilberanalytik sehr gut geeignet, da sie u.a.

- eine sehr hohe Empfindlichkeit und Selektivität,
- eine geringe Störanfälligkeit der apparativen Ausstattung,
- günstigeres Preis/Leistungsverhältnis und
- eine leichte Bedienbarkeit bietet.

Bei allen Teilschritten werden Fehlreaktionen konsequent vermieden bzw. minimiert. Nach der Probenvorbereitung lassen sich somit mit allen grundsätzlich geeigneten Messverfahren zuverlässige Ergebnisse erzielen.

Die vollständige Arbeitsvorschrift kann unter der Korrespondenzanschrift angefordert werden.

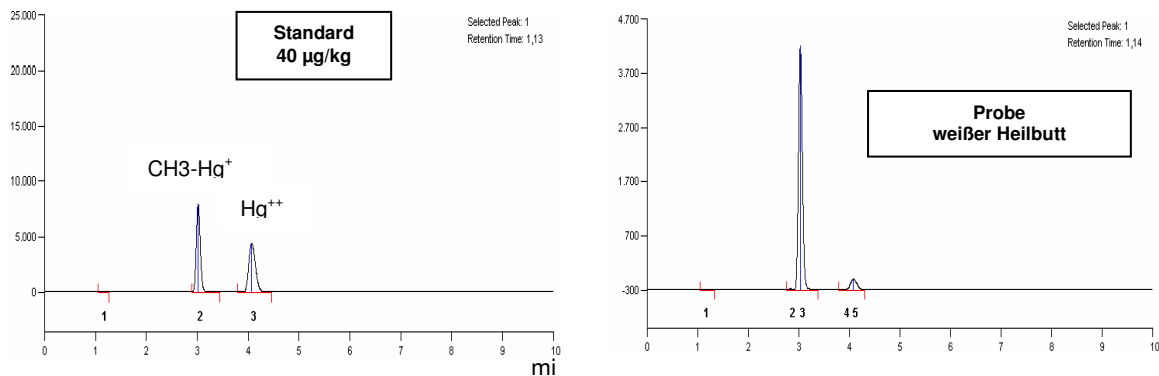


Abbildung 8: Chromatogramme von Standard und realer Probe

5.2.1 Beleganalysen

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

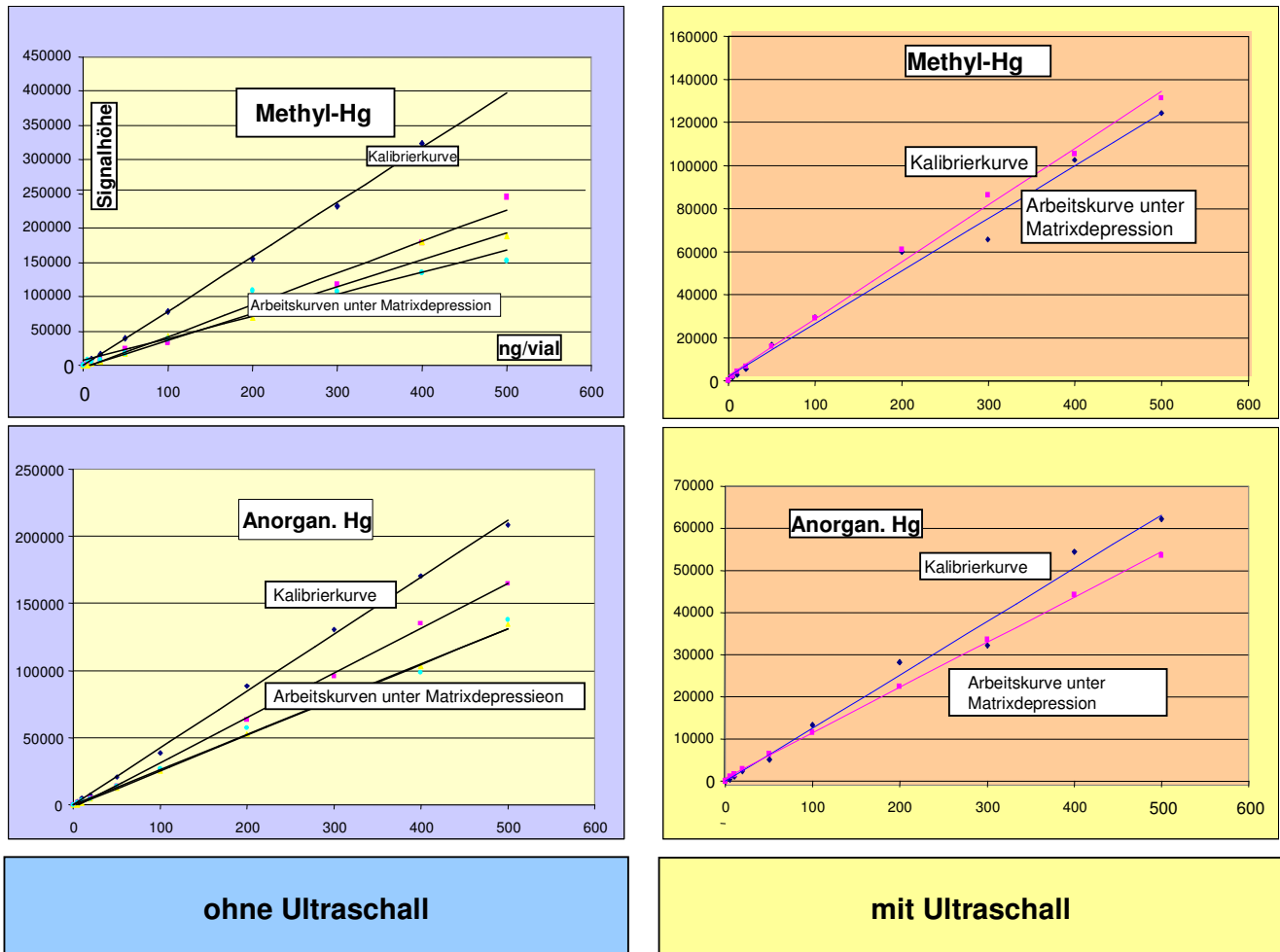


Abbildung 9: Optimierung der analytischen Wiederfindung

In Abbildung 9 werden die Ergebnisse von Standardadditionsexperimenten zusammengefasst. Im Einzelnen wurde hier Fischhomogenat mit den Konzentrationen der externen Kalibriergeraden mit Methylquecksilberchlorid und Quecksilberdichlorid dotiert (Aufstockmethode). Beim Vergleich der Steigungsdifferenzen wird die Bedeutung der Ultraschallung während des Derivatisierungs- und Austreibungsvorganges verdeutlicht. Ohne diese Maßnahme würden sich Minderbefunde ergeben.

In Abbildung 10 werden die an zwei kommerziellen Referenzmaterialien erzielten Untersuchungsergebnisse zusammengefasst. Die sehr gute Übereinstimmung mit den zugehörigen Zertifikatsangaben belegt die Zuverlässigkeit unserer Methode.

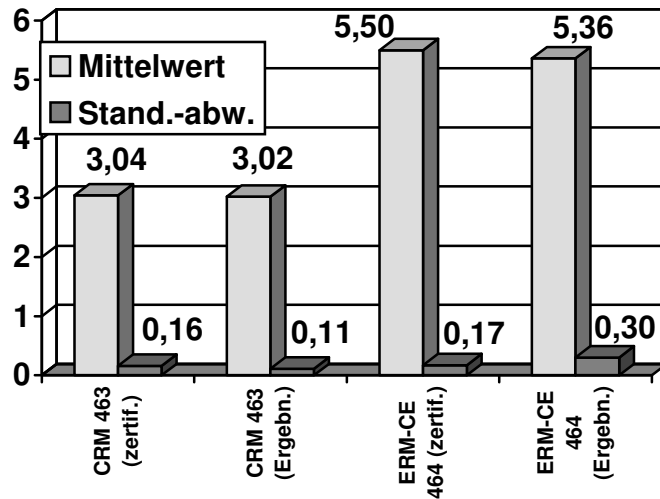


Abbildung 10: Ergebnisse der Bestimmung von Methylquecksilber in zwei unterschiedlichen Referenzmaterialien (Angaben in mg/kg)

5.3 Statistische Auswertungen

Für die vier Parameter (Länge, Gewicht, Methylquecksilber, anorganisches Quecksilber) sind deskriptive Angaben jeweils für die Gesamtgruppe und die Teilgruppen aufgelistet. Bei Vorliegen von Teilgruppen ist mittels Mann-Whitney-U-Test überprüft, ob sich diese unterscheiden. Der entsprechende p-Wert, der dafür steht, dass die Unterschiede nicht nur durch Zufall zu erklären sind, ist an entsprechender Stelle angegeben. Weiterhin sind die Datenpunkte für die vier Parameter als Punktwolke grafisch dargestellt, um einen optischen Eindruck zu vermitteln. Im nächsten Schritt ist nach Überprüfung der Daten auf Normalverteilung mithilfe einer Korrelationsanalyse der Korrelationskoeffizient im Fall normal verteilter Daten nach Pearson, sonst der nach Spearman (Rangkorrelation) ermittelt. Liegt dieser Koeffizient über 0,5, was als moderater oder stärkerer Zusammenhang zu interpretieren ist, so ist mithilfe einer Kurvenanpassung der funktionale Zusammenhang untersucht, wobei Methylquecksilber bzw. anorganisches Quecksilber die Zielgrößen und Länge bzw. Gewicht die Einflussgrößen sind. Dabei gibt das Bestimmtheitsmaß Auskunft über die Anpassungsgüte der Funktion an die vorliegenden Daten. Es zeigt an, welcher Varianzteil der Zielvariable durch die Einflussvariable erklärt wird. Liegt dieser über 25 %, so ist die Funktionsgleichung angegeben, wobei zuerst untersucht wird, ob die Anpassung durch eine lineare Funktion im obigen Sinn zufrieden stellend ist. Im nächsten Schritt wird überprüft, ob eine der ausgewählten nicht linearen Funktionen eine bessere Anpassung liefert. Die Gleichung dieser nicht linearen Funktion ist dann aufgeführt, wenn sich die Anpassungsgüte um mindestens 5 % erhöht.

Alle Berechnungen wurden mit dem Programm SPSS für Windows (Statistical Package for the Social Sciences) durchgeführt.

6 Ergebnisse

Aufgrund der großen Anzahl an Daten wird in diesem Bericht auf die Darstellung der Einzeldaten verzichtet. Alle Daten können jedoch auf Anfrage in elektronischer Form unter der Korrespondenzanschrift angefordert werden.

Die Quecksilberaufnahme über die Nahrung erstreckt sich bei Fischen über deren gesamtes Leben. Zahlreiche Spurenstoffe wie Quecksilber und weitere Umweltkontaminanten werden in Organen und Geweben der Fische gespeichert und im Gegensatz zu anderen Nahrungsbestandteilen nicht ausgeschieden. Dieser selektive Anreicherungsprozess führt zu einem kontinuierlichen Anstieg während der gesamten Lebensphase (der so genannten Altersakkumulation).

Besonders anfällig für die Aufnahme erhöhter Mengen Quecksilber sind daher Arten, die

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

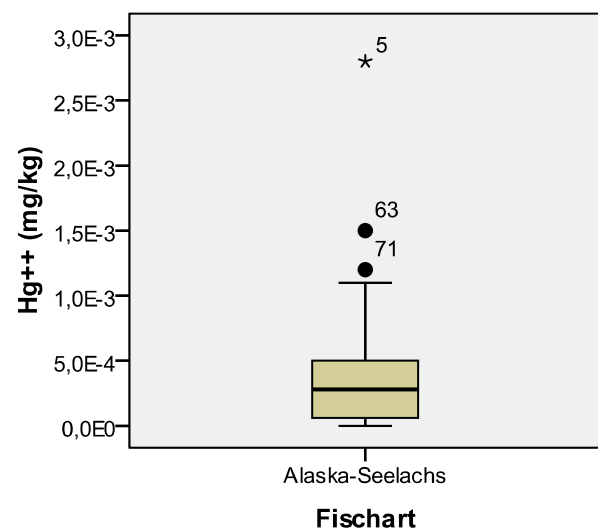
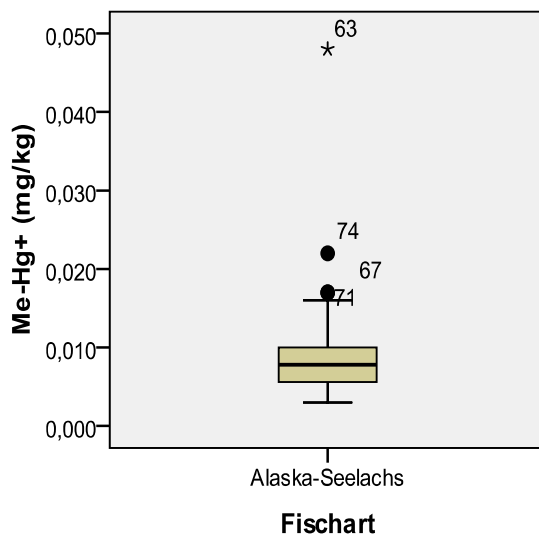
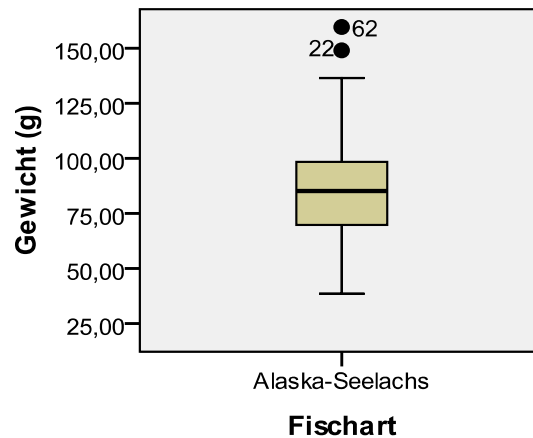
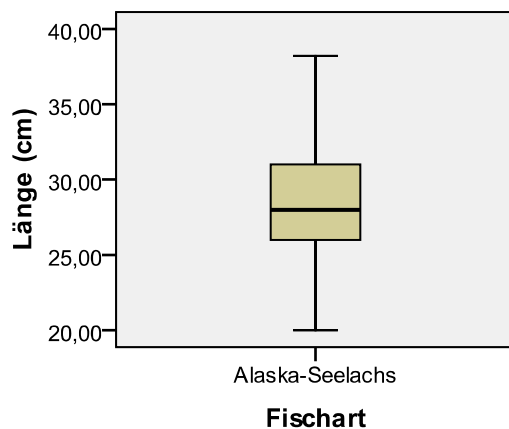
Es stellt sich in allen Fällen eine qualitativ ähnliche Dynamik des Aufnahmegeschehens ein. Zwar steigen sowohl die Methylquecksilbergehalte als auch die von anorganischem Quecksilber mit steigender Länge und steigendem Gewicht an; die Streubreite der Messwerte überlagert diesen Trend jedoch erheblich.

6.1 Alaska-Seelachs

6.1.1 Deskriptive Angaben zu Alaska-Seelachs

	Länge (cm)	Gewicht (g) ¹	Me-Hg+ (mg/kg)	Hg++ (mg/kg)
Mittelwert	28,373	83,821	0,008	0
Standardabweichung	4,035	24,009	0,005	0,001
Minimum	20	38,6	0,001	0
Maximum	38,2	159,7	0,048	0,005
Perzentile 50	28	83,65	0,007	0

6.1.2 Graphische Darstellung der deskriptiven Angaben

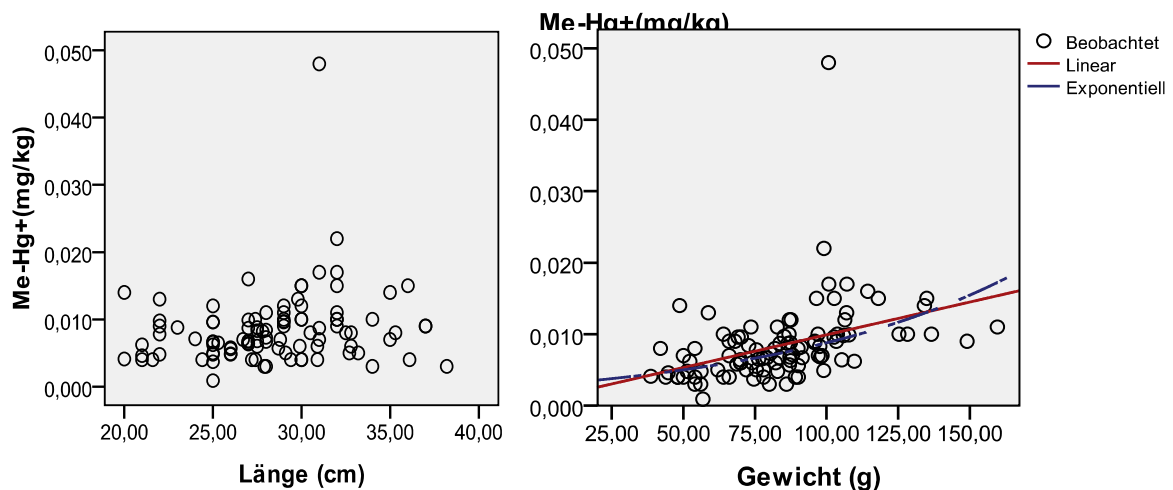


¹ Von der Fischart Alaska-Seelachs konnten nur Filets aus TK-Importware als Proben gezogen werden. Die Angaben für Länge und Gewicht beziehen sich also ausschließlich auf die einzeln untersuchten Filets. Deren Gewichte entsprechen nach den Erfahrungen der verarbeitenden Fischindustrie näherungsweise 1/6 des Individualgewichtes der ganzen Fische.

6.1.3 Korrelation und Funktionsanpassung

	Parameter	Methylquecksilber	anorganisches Quecksilber
Gesamt	Länge (cm)	kein Zusammenhang	kein Zusammenhang
	Gewicht (g)	r = 0,57 (moderate Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden lediglich 16,3% der Varianz erklärt; durch Anpassung einer Exponentialfunktion werden 26,7% der Varianz erklärt	kein Zusammenhang

6.1.4 Graphische Darstellung der Wertepaare

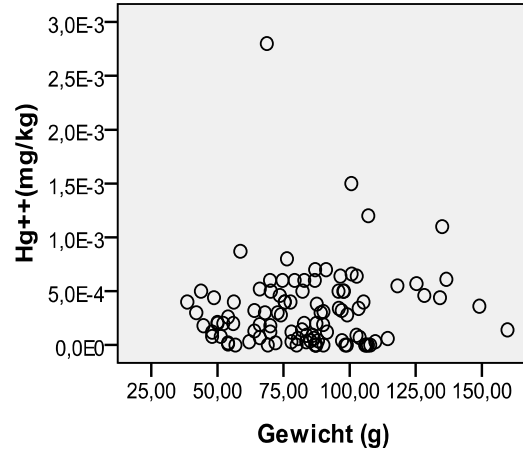
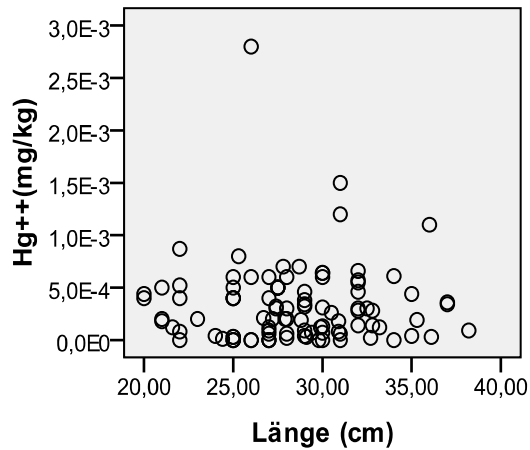


Funktionsgleichung für den linearen Zusammenhang zwischen Methylquecksilber und dem Gewicht: $\text{Me-Hg}^+ = 0,0000916 \text{ Gewicht} - 0,001$.

Zur Erklärung: Dies bedeutet, wenn das Gewicht sich um 1 g verändert, verändert sich der Methylquecksilbergehalt um 0,0000916 mg/kg.

Funktionsgleichung für die Anpassung durch eine Exponentialfunktion:

$$\text{Me-Hg}^+ = 0,003 e^{0,011 \text{ Gewicht}}$$



6.2 Dorsch

6.2.1 Deskriptive Angaben zu Dorsch

Gesamt

	Länge (cm)	Gewicht (g)	Me-Hg+ (mg/kg)	Hg++ (mg/kg)
Mittelwert	39,325	596,8	0,034	0,003
Standardabweichung	7,15	361,754	0,017	0,003
Minimum	28,5	184	0,006	0
Maximum	63	2012	0,094	0,015
Perzentile 50	37	477	0,03	0,002

2006

	Länge (cm)	Gewicht (g)	Me-Hg+ (mg/kg)	Hg++ (mg/kg)
Mittelwert	41,778	735,333	0,031	0,005
Standardabweichung	8,743	474,867	0,019	0,004
Minimum	29,5	242	0,006	0
Maximum	63	2012	0,094	0,015
Perzentile 50	38	514	0,026	0,004

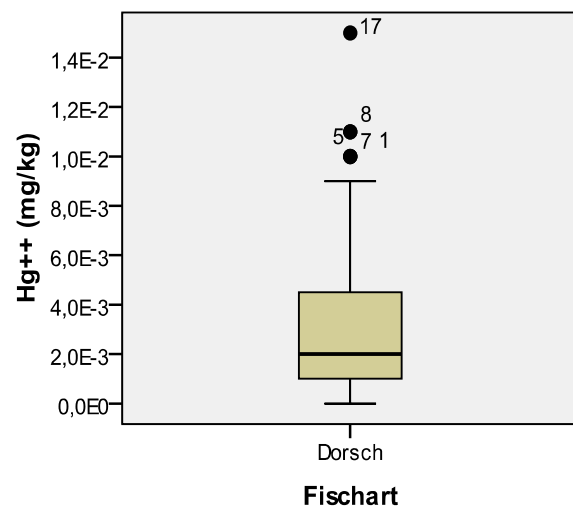
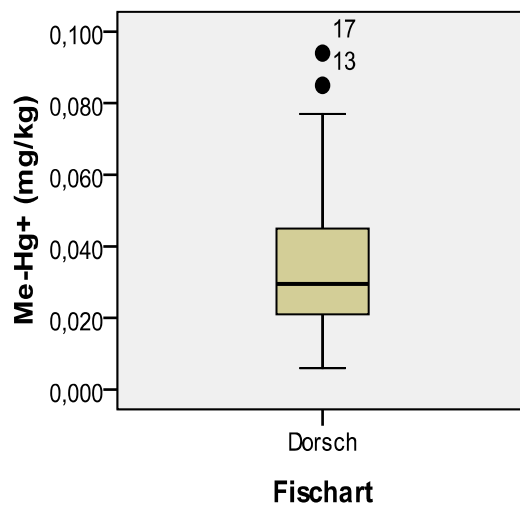
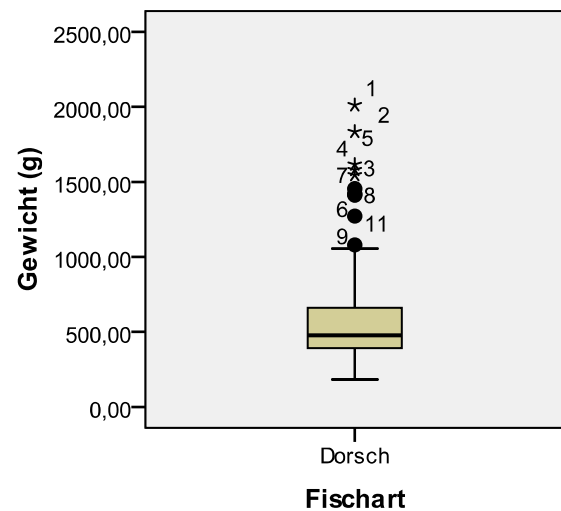
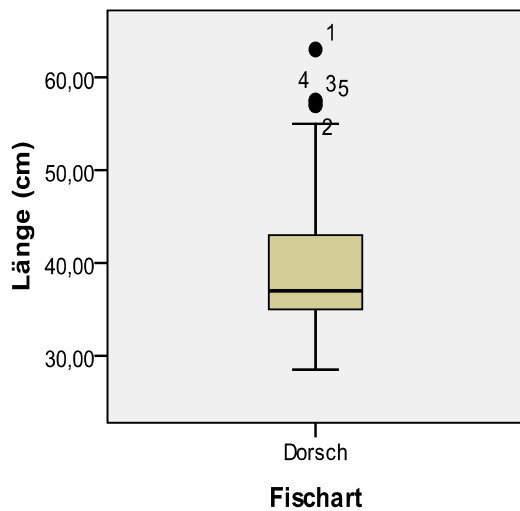
2008

	Länge (cm)	Gewicht (g)	Me_Hg+ (mg/kg)	Hg++ (mg/kg)
Mittelwert	37,318	483,455	0,0369	0,003
Standardabweichung	4,724	164,633	0,0145	0,002
Minimum	28,5	184	0,015	0
Maximum	46	836	0,077	0,009
Perzentile 50	36,5	466	0,033	0,001

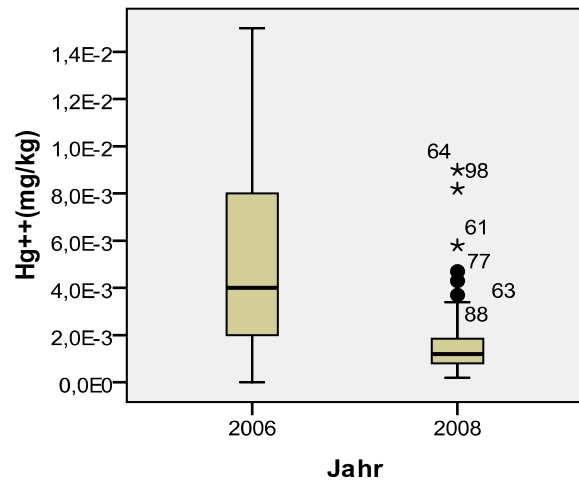
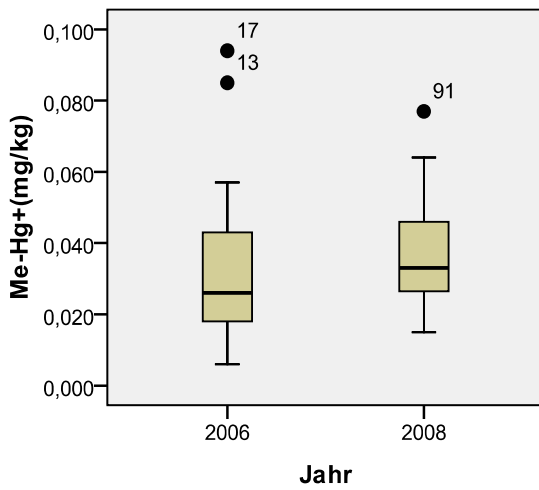
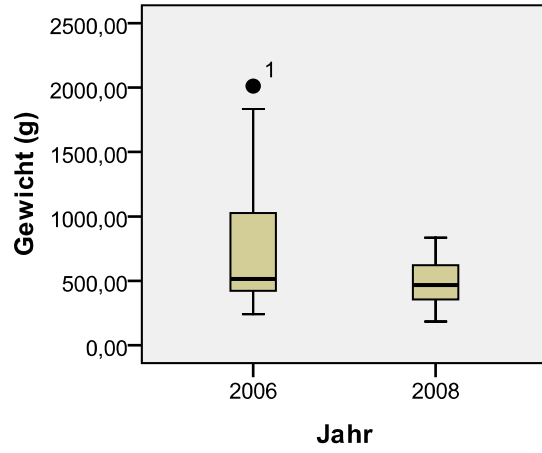
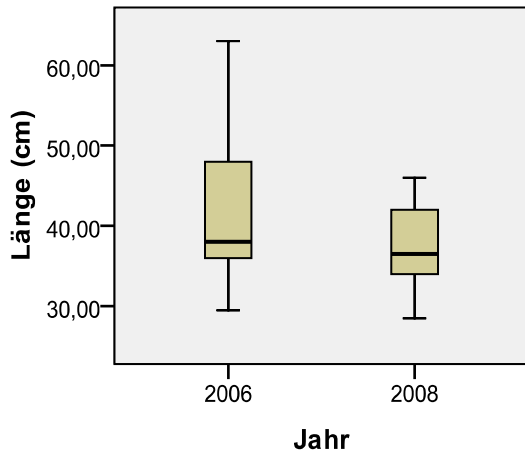
Werden die Werte für die vier Parameter zwischen den Jahren 2006 und 2008 verglichen, so ist festzustellen, dass die für Länge ($p=0,012$), Gewicht ($p=0,034$) und anorganisches Quecksilber ($p<0,001$) 2008 niedriger als 2006 liegen, bei Methylquecksilber sieht es umgekehrt aus ($p<0,001$).

6.2.2. Graphische Darstellung der deskriptiven Angaben

Gesamt



Aus verschiedenen Jahren



6.2.3 Korrelation und Funktionsanpassung

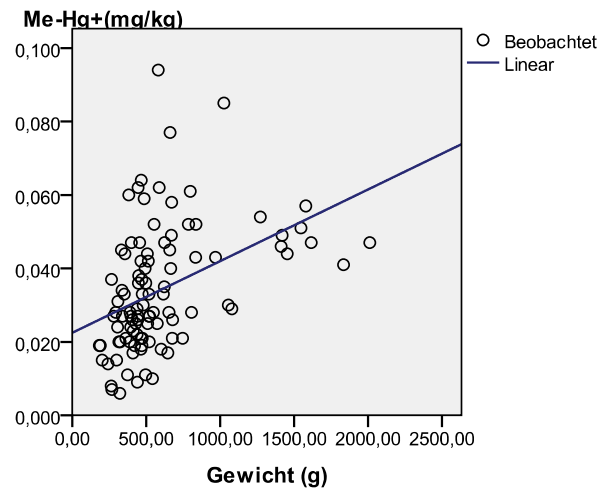
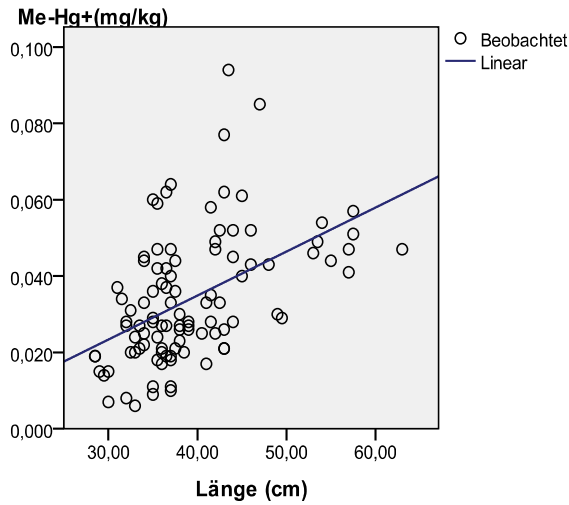
Gehalte an Methylquecksilber und anorganischem Quecksilber in Dorsch in Abhängigkeit von der Länge

	Parameter	Methylquecksilber	anorganisches Quecksilber
Gesamt	Länge (cm)	r = 0,53 (moderate Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden 23,7% der Varianz erklärt	r = 0,56 (moderate Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden 44,4% der Varianz erklärt
2006	Länge (cm)	r = 0,82 (sehr gute Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden 44,6% der Varianz erklärt; durch Anpassung einer Potenzfunktion werden 51,8% der Varianz erklärt	r = 0,83 (sehr gute Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden 65,8% der Varianz erklärt
2008	Länge (cm)	r = 0,46 (schwache Korrelation)	r = 0,36

Gehalte an Methylquecksilber und anorganischem Quecksilber in Dorsch in Abhängigkeit vom Gewicht

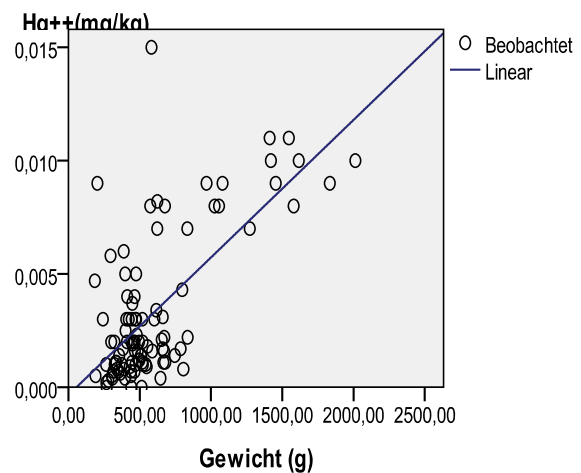
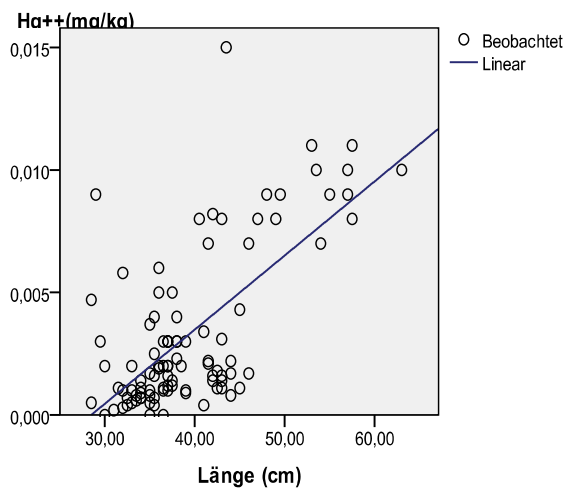
	Parameter	Methylquecksilber	anorganisches Quecksilber
Gesamt	Gewicht (g)	r = 0,52 (moderate Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden lediglich 17,4% der Varianz erklärt	r = 0,51 (moderate Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden 45,7% der Varianz erklärt
2006	Gewicht (g)	r = 0,75 (gute Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden 35,6% der Varianz erklärt; durch Anpassung einer Potenzfunktion werden 51,8% der Varianz erklärt	r = 0,76 (gute Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden 55,3% der Varianz erklärt
2008	Gewicht (g)	r = 0,42 (schwache Korrelation)	r = 0,35 (schwache Korrelation)

6.2.4 Graphische Darstellung der Wertepaare für die gesamten Proben



Funktionsgleichung für den linearen Zusammenhang zwischen Methylquecksilber und der Länge: $\text{Me-Hg+} = 0,001 \text{ Länge} - 0,011$.

Funktionsgleichung für den linearen Zusammenhang zwischen Methylquecksilber und dem Gewicht: $\text{Me-Hg+} = 0,0000195 \text{ Gewicht} + 0,022$.



Funktionsgleichung für den linearen Zusammenhang zwischen anorganischem Quecksilber und der Länge: $\text{Hg++} = 0,0003 \text{ Länge} - 0,009$.

Funktionsgleichung für den linearen Zusammenhang zwischen anorganischem Quecksilber und dem Gewicht: $\text{Hg++} = 0,00000607 \text{ Gewicht} - 0,00034$.

6.3 Scholle

6.3.1 Deskriptive Angaben zur Scholle

Gesamt

	Länge (cm)	Gewicht (g)	Me-Hg+ (mg/kg)	Hg++ (mg/kg)
Mittelwert	30,407	308,268	0,038	0,001
Standardabweichung	3,607	126,959	0,034	0,001
Minimum	25	138	0,009	0
Maximum	43,5	1021,7	0,228	0,005
Perzentile 50	30	272	0,028	0,001

2006

	Länge (cm)	Gewicht (g)	Me-Hg+ (mg/kg)	Hg++ (mg/kg)
Mittelwert	28,5	286,48	0,026	0,002
Standardabweichung	2,42	81,709	0,007	0,001
Minimum	25	190	0,016	0
Maximum	34	512	0,045	0,004
Perzentile 50	28	266	0,025	0,002

2008

	Länge (cm)	Gewicht (g)	Me-Hg+ (mg/kg)	Hg++ (mg/kg)
Mittelwert	30,84	313,22	0,041	0,001
Standardabweichung	3,699	134,951	0,037	0,001
Minimum	25	138	0,009	0
Maximum	43,5	1021,7	0,228	0,005
Perzentile 50	30,25	278,75	0,031	0

Bei dieser Fischart gibt es zwischen 2006 und 2008 für Gewicht und Methylquecksilber keinen Unterschied. Für die Länge liegen jedoch die Werte für 2008 signifikant höher ($p=0,002$) und für anorganisches Quecksilber niedriger ($p<0,001$) als 2006.

Sommer 2008

	Länge (cm)	Gewicht (g)	Me-Hg+ (mg/kg)	Hg++ (mg/kg)
Mittelwert	31,047	321,415	0,044	0,001
Standardabweichung	3,651	133,614	0,036	0,001
Minimum	25	138	0,009	0
Maximum	43,5	1021,7	0,228	0,005
Perzentile 50	31	300	0,033	0,001

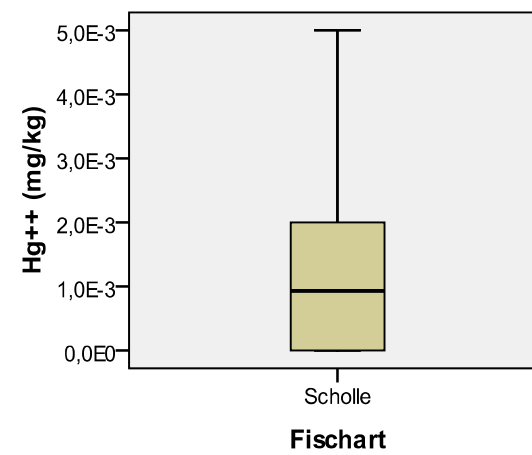
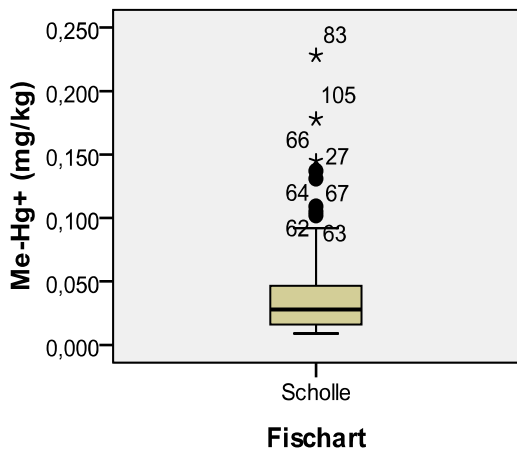
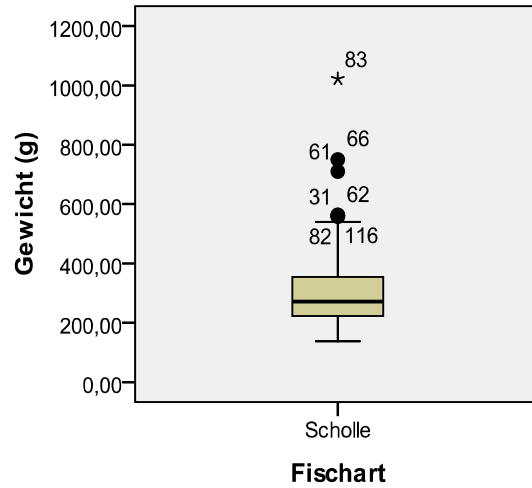
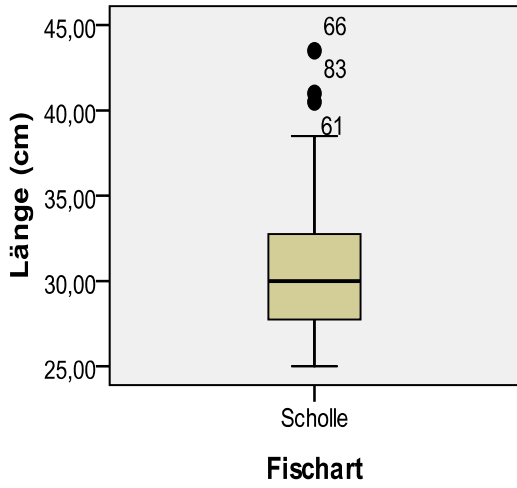
Herbst 2008

	Länge (cm)	Gewicht (g)	Me-Hg+ (mg/kg)	Hg++ (mg/kg)
Mittelwert	28,167	262,253	0,018	0
Standardabweichung	2,376	87,399	0,009	0
Minimum	25,5	180,7	0,011	0
Maximum	35	563,4	0,045	0,001
Perzentile 50	28	240,05	0,014	0

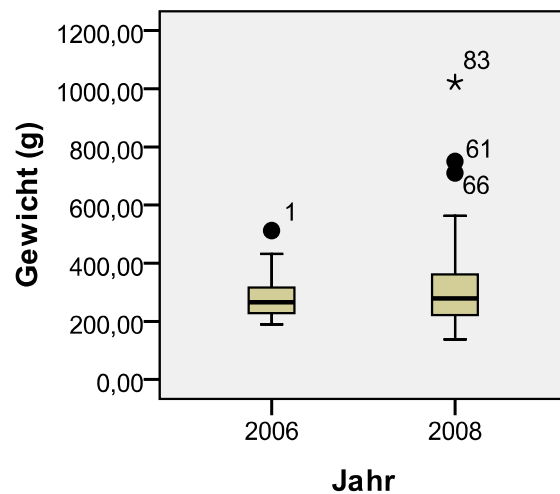
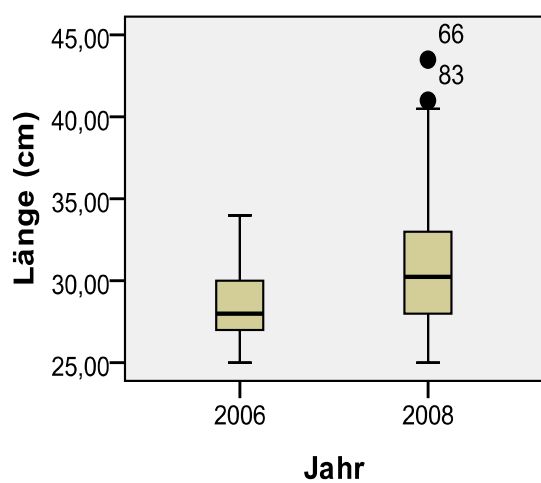
Beim Vergleich der jahreszeitlichen Werte zeigen sich für alle 4 Parameter niedrigere Werte als im Herbst (Länge: $p < 0,001$; Gewicht: $p = 0,012$; Methylquecksilber: $p < 0,001$; anorganisches Quecksilber: $p = 0,014$).

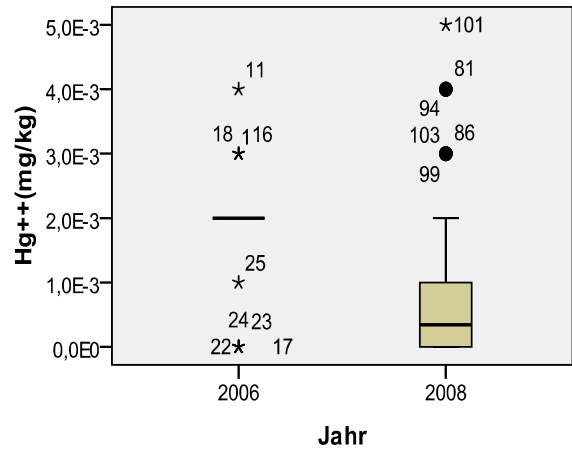
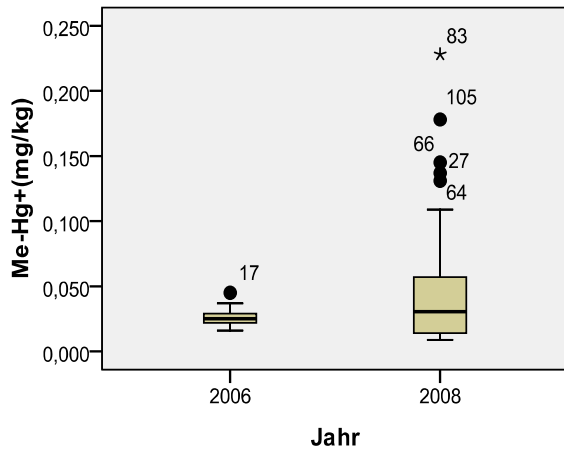
6.3.2 Graphische Darstellung der deskriptiven Angaben

Gesamt

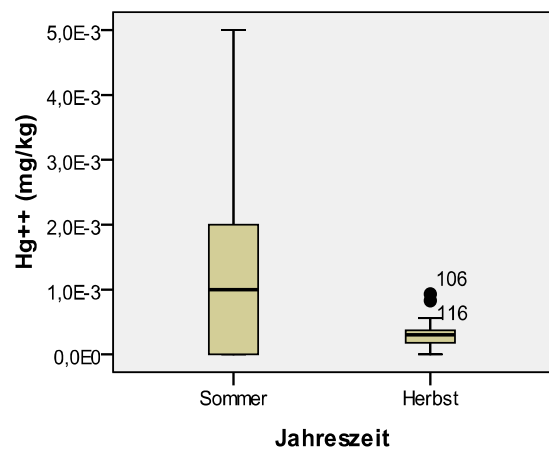
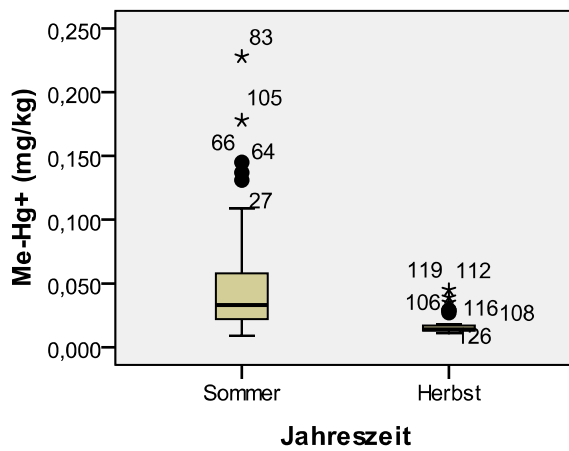
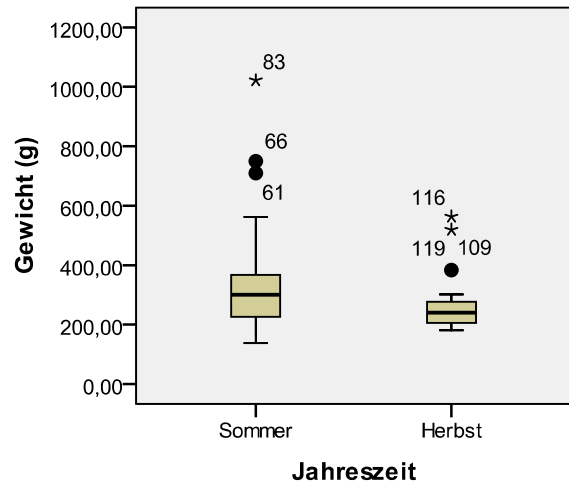
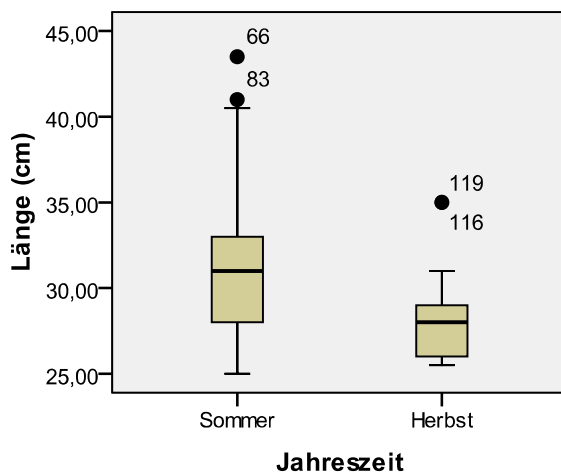


Aus verschiedenen Jahren





Aus verschiedenen Jahreszeiten



6.3.3 Korrelation und Funktionsanpassung

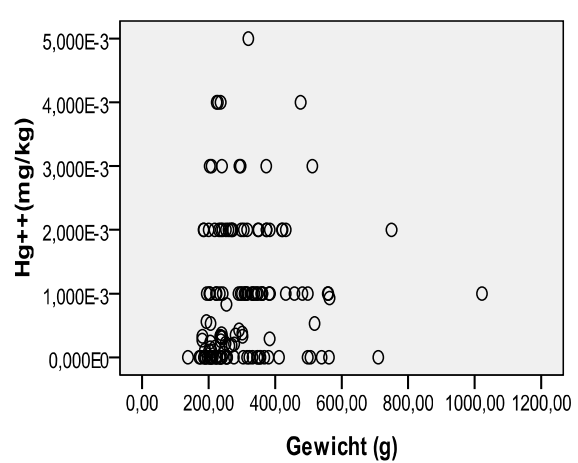
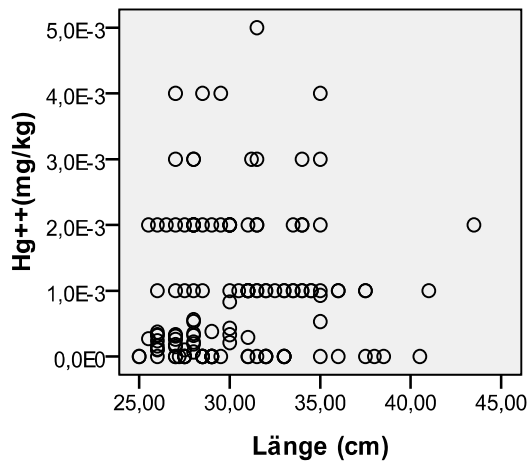
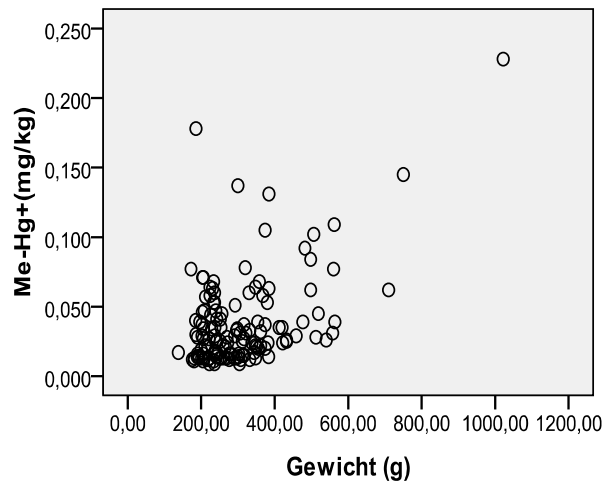
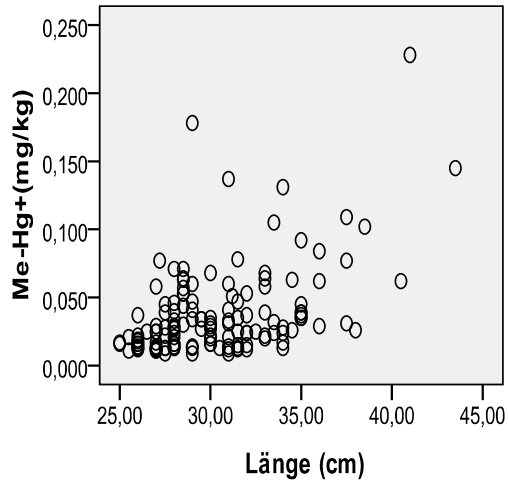
Gehalte an Methylquecksilber und anorganischem Quecksilber in der Scholle in Abhängigkeit von der Länge

	Parameter	Methylquecksilber	anorganisches Quecksilber
Gesamt	Länge (cm)	r = 0,43 (schwache Korrelation)	kein Zusammenhang
2006	Länge (cm)	kein Zusammenhang	kein Zusammenhang
2008	Länge (cm)	r = 0,45 (schwache Korrelation)	kein Zusammenhang
Sommer	Länge (cm)	r = 0,27 (schwache Korrelation)	kein Zusammenhang
Herbst	Länge (cm)	r = 0,51 (moderate Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden 56,3% der Varianz erklärt	r = 0,39 (schwache Korrelation)

Gehalte an Methylquecksilber und anorganischem Quecksilber in der Scholle in Abhängigkeit von dem Gewicht

	Parameter	Methylquecksilber	anorganisches Quecksilber
Gesamt	Gewicht (g)	r = 0,27 (schwache Korrelation)	kein Zusammenhang
2006	Gewicht (g)	kein Zusammenhang	kein Zusammenhang
2008	Gewicht (g)	r = 0,31 (schwache Korrelation)	kein Zusammenhang
Sommer	Gewicht (g)	kein Zusammenhang	kein Zusammenhang
Herbst	Gewicht (g)	r = 0,46 (schwache Korrelation)	r = 0,3 (schwache Korrelation)

6.3.4 Graphische Darstellung der Wertepaare für die gesamten Proben

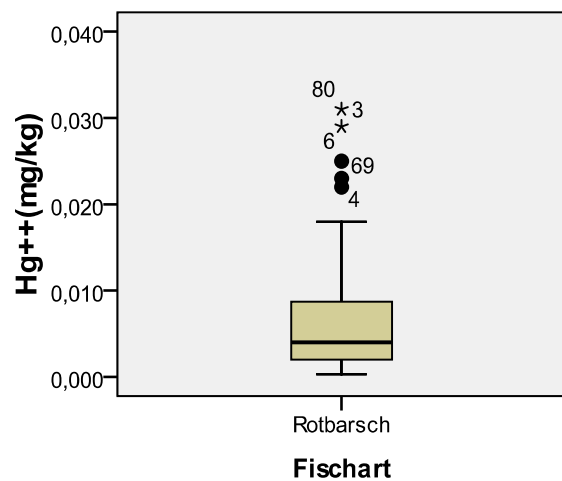
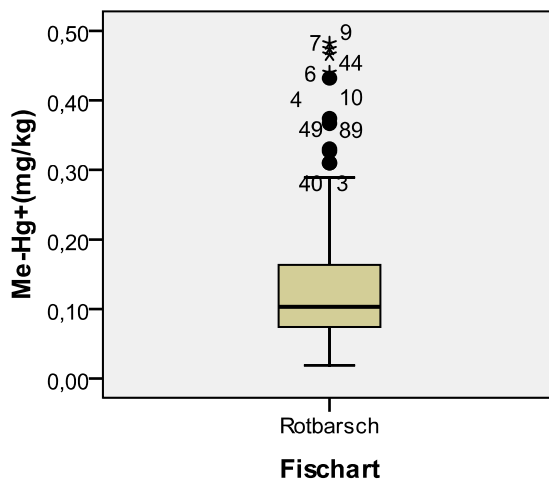
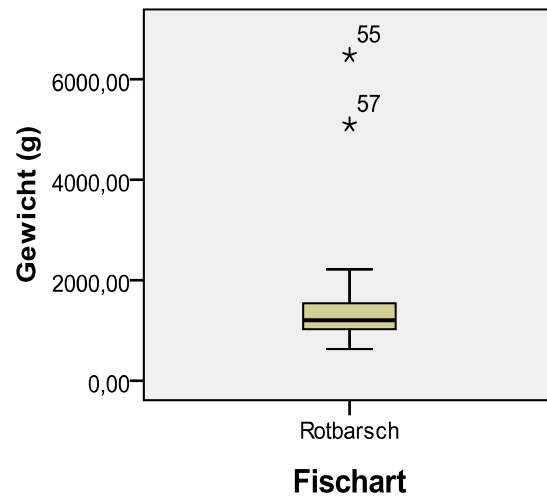
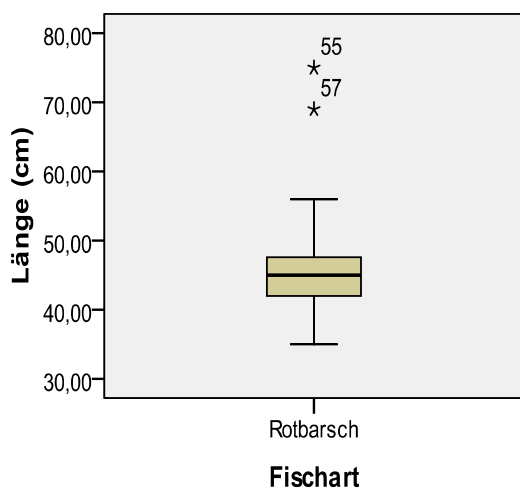


6.4 Rotbarsch

6.4.1 Deskriptive Daten zum Rotbarsch

	Länge (cm)	Gewicht (g)	Me-Hg+ (mg/kg)	Hg++ (mg/kg)
Mittelwert	45,123	1345,1	0,14	0,006
Standardabweichung	5,563	736,231	0,11	0,006
Minimum	35	626	0,019	0
Maximum	75	6478	0,482	0,031
Perzentile 50	45	1205	0,103	0,004

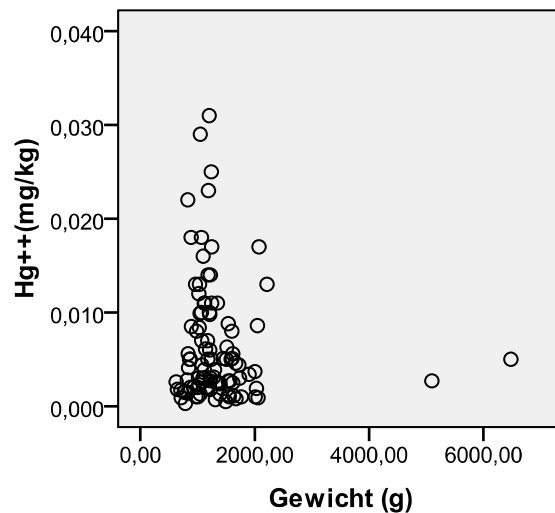
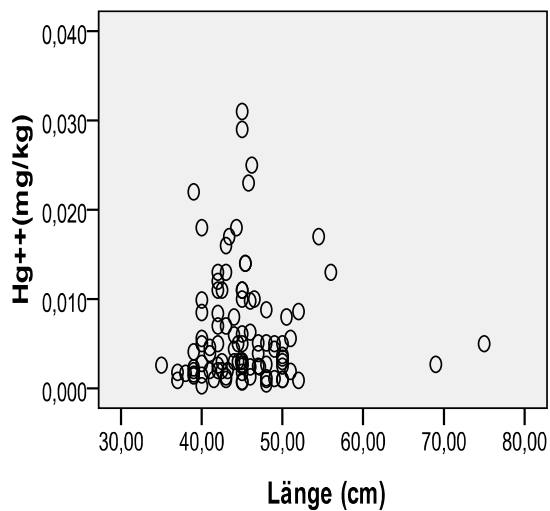
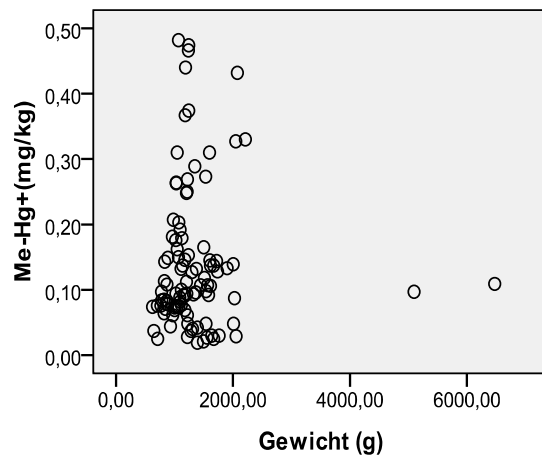
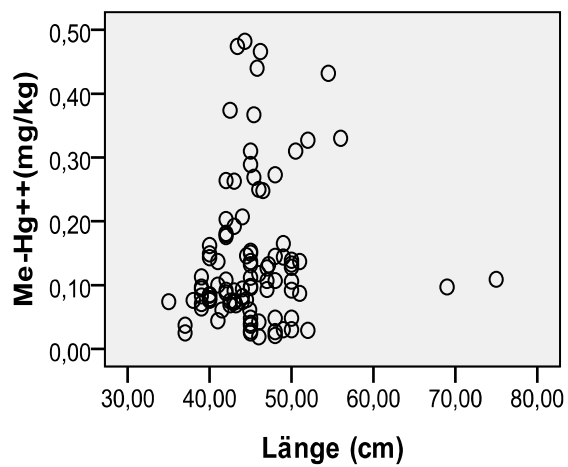
6.4.2 Graphische Darstellung der deskriptiven Angaben



6.4.3 Korrelation und Funktionsanpassung

	Parameter	Methylquecksilber	anorganisches Quecksilber
Gesamt	Länge (cm)	kein Zusammenhang	kein Zusammenhang
	Gewicht(g)	kein Zusammenhang	kein Zusammenhang

6.4.4 Graphische Darstellung der Wertepaare



6.5 Hering

6.5.1 Deskriptive Daten zum Hering

Gesamt

	Länge (cm)	Gewicht(g)	Me-Hg+ (mg/kg)	Hg++ (mg/kg)	
Mittelwert	24,828	155,038	0,027	0,002	
Standardabweichung	5,412	112,643	0,02	0,002	
Minimum	14	16,5	0,007	0	
Maximum	35	386	0,162	0,011	
Perzentile	50	25	122	0,022	0,001

2006

	Länge (cm)	Gewicht (g)	Me-Hg+ (mg/kg)	Hg++ (mg/kg)	
Mittelwert	25,365	148,846	0,032	0,002	
Standardabweichung	1,895	44,081	0,02	0,001	
Minimum	22,5	90	0,009	0	
Maximum	29	244	0,08	0,003	
Perzentile	50	25,5	137	0,025	0,002

2008

	Länge (cm)	Gewicht (g)	Me-Hg+ (mg/kg)	Hg++ (mg/kg)	
Mittelwert	24,688	156,648	0,026	0,001	
Standardabweichung	5,999	124,569	0,02	0,002	
Minimum	14	16,5	0,007	0	
Maximum	35	386	0,162	0,011	
Perzentile	50	24,1	98,7	0,022	0,001

Die Werte von anorganischem Quecksilber unterscheiden sich signifikant. Bei Hering liegen die Werte bei den Proben von 2006 höher als bei denen von 2008 ($p=0,002$). Die anderen 3 Parameter unterscheiden sich nicht.

Sommer

	Länge (cm)	Gewicht (g)	Me-Hg+ (mg/kg)	Hg++ (mg/kg)	
Mittelwert	23,072	112,949	0,028	0,002	
Standardabweichung	4,44	78,267	0,022	0,001	
Minimum	14	16,5	0,007	0	
Maximum	35	380	0,162	0,011	
Perzentile	50	23,25	98,7	0,022	0,001

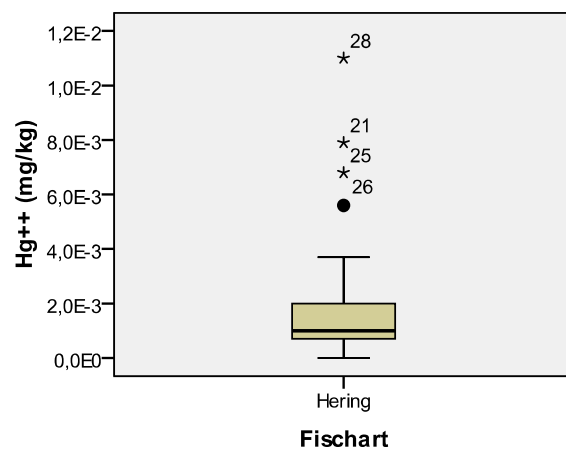
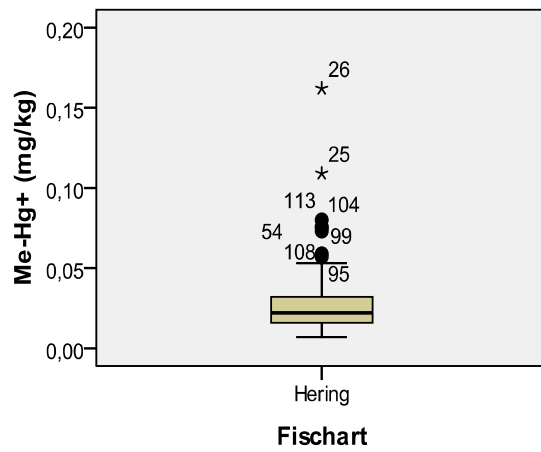
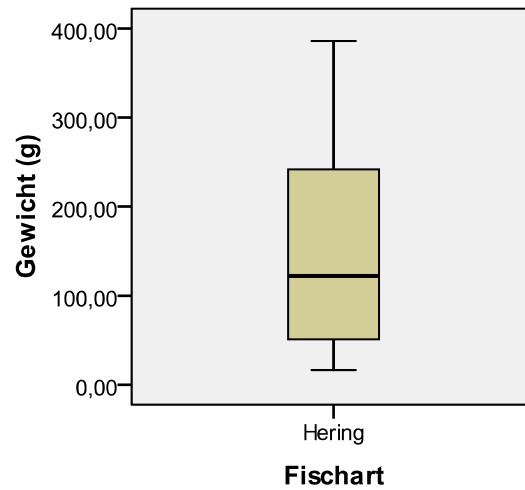
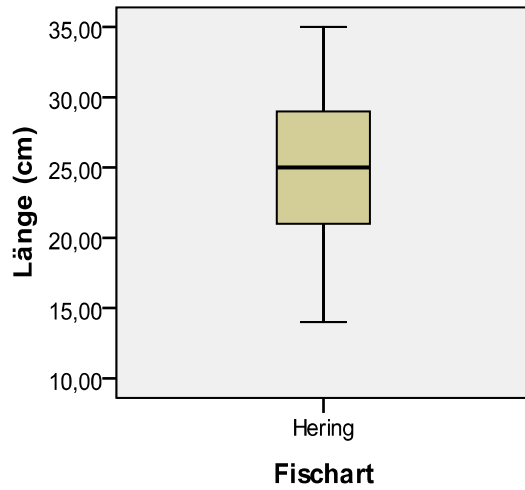
Herbst

	Länge (cm)	Gewicht (g)	Me-Hg+ (mg/kg)	Hg++ (mg/kg)	
Mittelwert	32,292	333,917	0,024	0,001	
Standardabweichung	0,908	28,534	0,008	0,001	
Minimum	31	277	0,015	0	
Maximum	34	386	0,05	0,008	
Perzentile	50	32	334	0,023	0,001

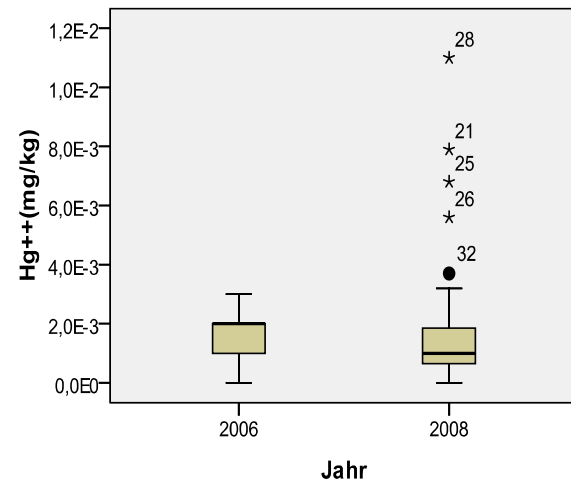
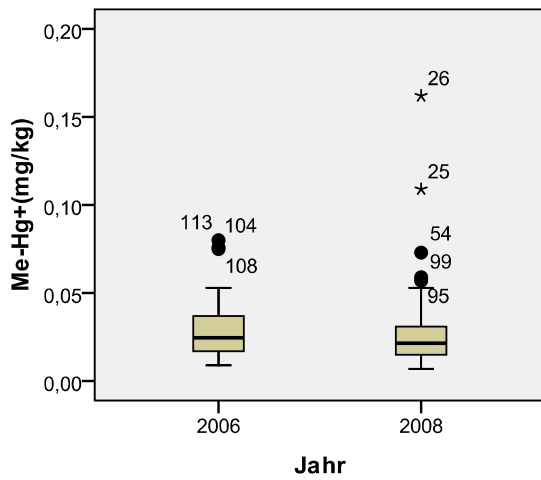
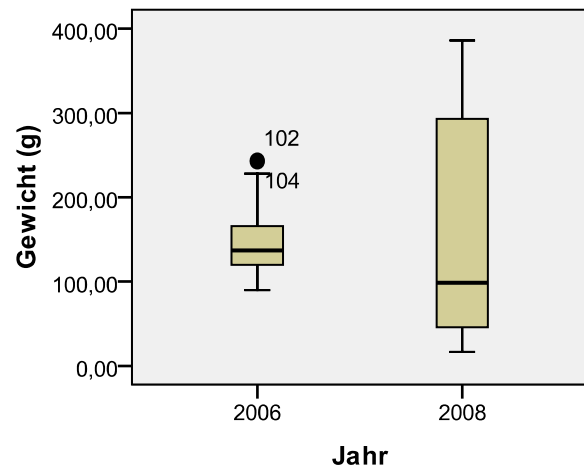
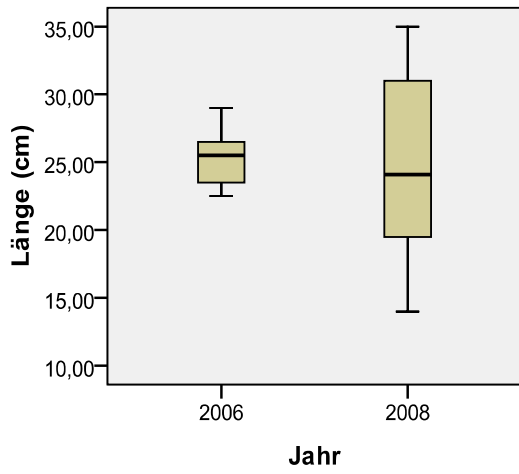
Werden die jahreszeitlichen Werte verglichen, so zeigen sich höhere Werte bei Länge und Gewicht ($p < 0,001$) sowie niedrigere Werte bei anorganischem Quecksilber ($p = 0,002$) im Herbst, die Werte von Methylquecksilber unterscheiden sich dagegen nicht.

6.5.2 Graphische Darstellung der deskriptiven Angaben

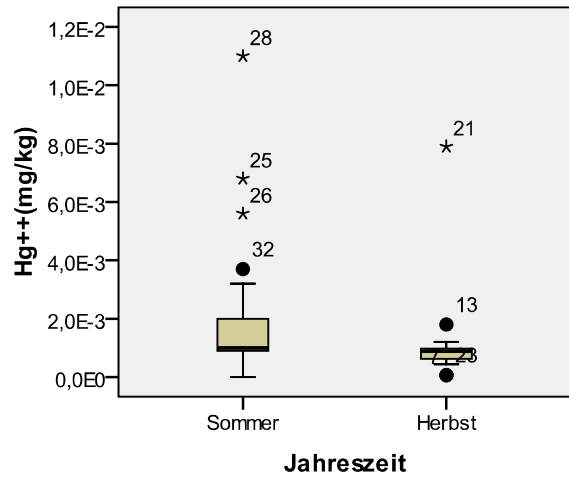
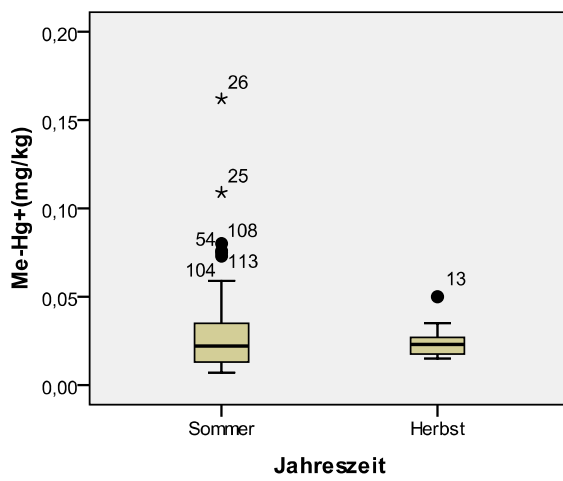
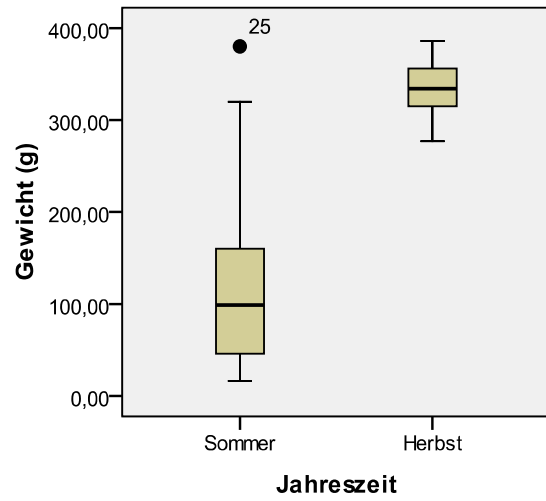
Gesamt



Aus verschiedenen Jahren



Aus unterschiedlichen Jahreszeiten



6.5.3 Korrelation und Funktionsanpassung

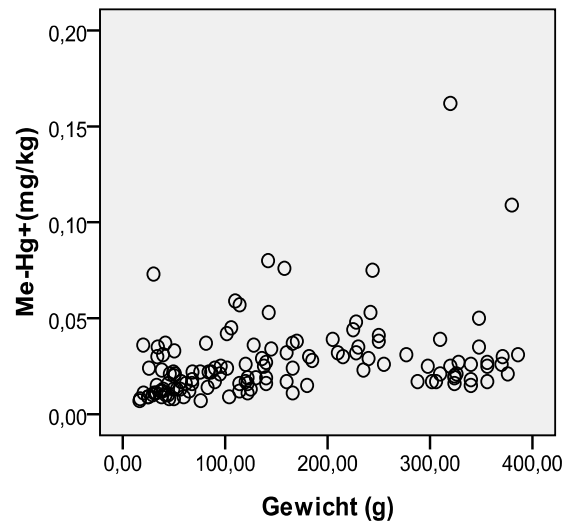
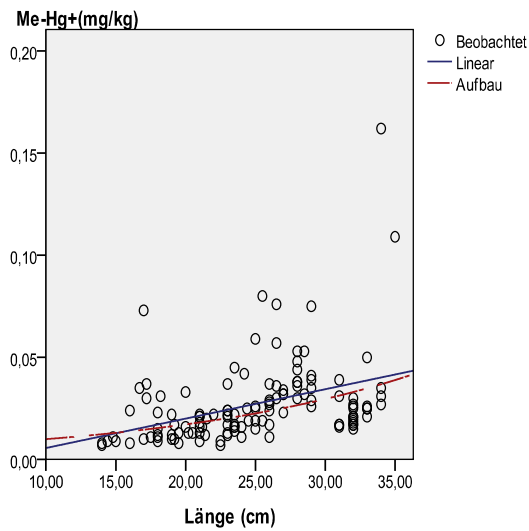
Gehalte an Methylquecksilber und anorganischem Quecksilber in Hering in Abhängigkeit von der Länge

	Parameter	Methylquecksilber	anorganisches Quecksilber
Gesamt	Länge (cm)	r = 0,51 (moderate Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden lediglich 14,6% der Varianz erklärt; durch Anpassung einer Potenzfunktion werden 25,9% der Varianz erklärt	r = 0,28 (schwache Korrelation)
2006	Länge (cm)	r = 0,67 (moderate Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden 34,6% der Varianz erklärt; durch Anpassung einer Potenzfunktion werden 41,8% der Varianz erklärt	kein Zusammenhang
2008	Länge (cm)	r = 0,5 (schwache Korrelation)	r = 0,32 (schwache Korrelation)
Sommer	Länge (cm)	r = 0,65 (moderate Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden 33,9% der Varianz erklärt; durch Anpassung einer quadratischen Funktion werden 53,4% der Varianz erklärt	r = 0,67 (moderate Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden 25,6% der Varianz erklärt
Herbst	Länge (cm)	r = 0,57 (moderate Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden 26,3% der Varianz erklärt	r = 0,42 (schwache Korrelation)

*Gehalte an Methylquecksilber und anorganischem Quecksilber in Hering in
Abhängigkeit vom Gewicht*

	Parameter	Methylquecksilber	anorganisches Quecksilber
Gesamt	Gewicht (g)	r = 0,44 (schwache Korrelation)	r = 0,26 (schwache Korrelation)
2006	Gewicht (g)	r = 0,55 (moderate Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden 27,1% der Varianz erklärt	kein Zusammenhang
2008	Gewicht (g)	r = 0,44 (schwache Korrelation)	r = 0,31 (schwache Korrelation)
Sommer	Gewicht (g)	r = 0,57 (moderate Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden 33,7% der Varianz erklärt; durch Anpassung einer quadratischen Funktion werden 41,6% der Varianz erklärt	r = 0,64 (moderate Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden 22,1% der Varianz erklärt; durch Anpassung einer kubischen Funktion werden 33,5% der Varianz erklärt
Herbst	Gewicht (g)	r = 0,37 (schwache Korrelation)	r = 0,55 (moderate Korrelation); keine zufrieden stellende Anpassung durch eine linearen oder nicht lineare Funktion

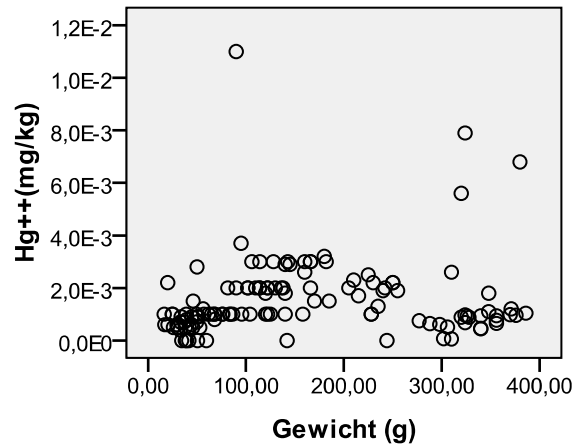
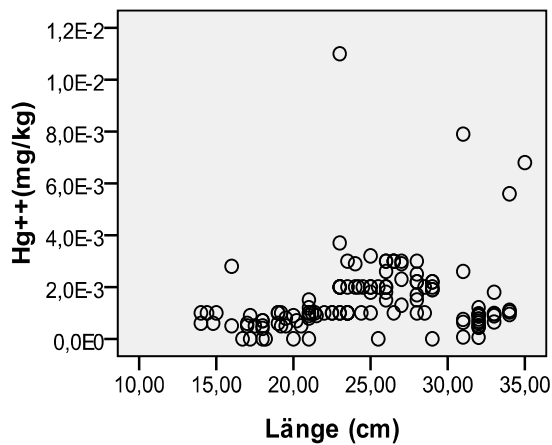
6.5.4 Graphische Darstellung der Wertepaare für die gesamten Proben



Funktionsgleichung für den linearen Zusammenhang zwischen Methylquecksilber und der Länge: $\text{Me-Hg+} = 0,001 \text{ Länge} - 0,009$.

Funktionsgleichung für die Anpassung durch eine Potenzfunktion:

$$\text{Me-Hg+} = 0,00034 \text{ Länge}^{1,312}$$

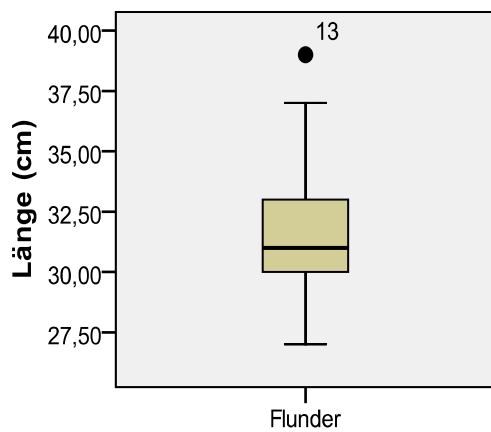


6.6 Flunder

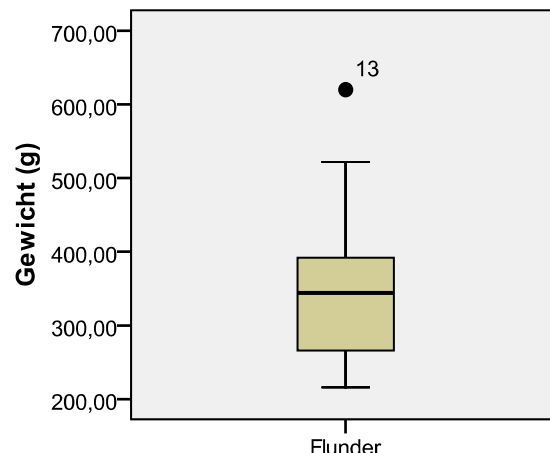
6.6.1 Deskriptive Daten zu Flunder

	Länge (cm)	Gewicht (g)	Me-Hg+ (mg/kg)	Hg++ (mg/kg)
Mittelwert	31,73	352,892	0,074	0,004
Standardabweichung	2,634	99,29	0,048	0,003
Minimum	27	216	0,019	0,001
Maximum	39	620	0,205	0,018
Perzentile 50	31	344	0,054	0,003

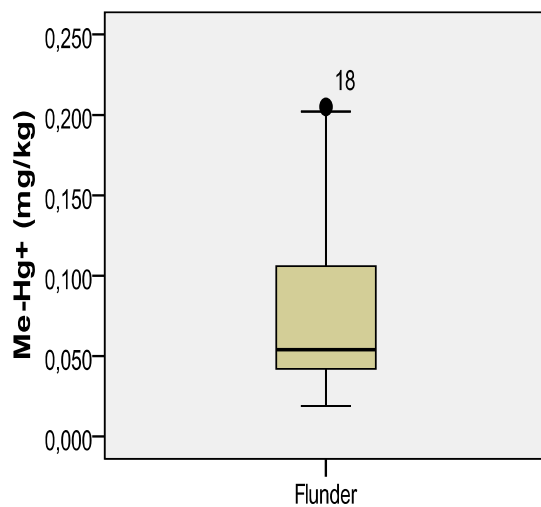
6.6.2 Graphische Darstellung der deskriptiven Angaben



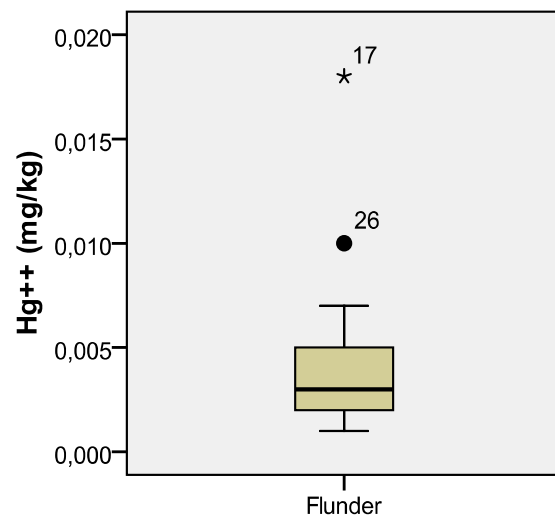
Fischart



Fischart



Fischart



Fischart

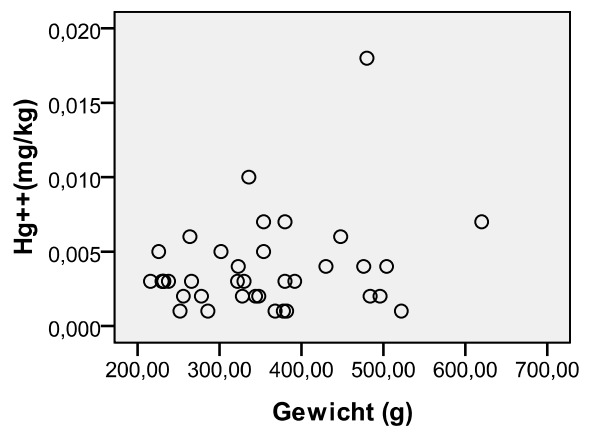
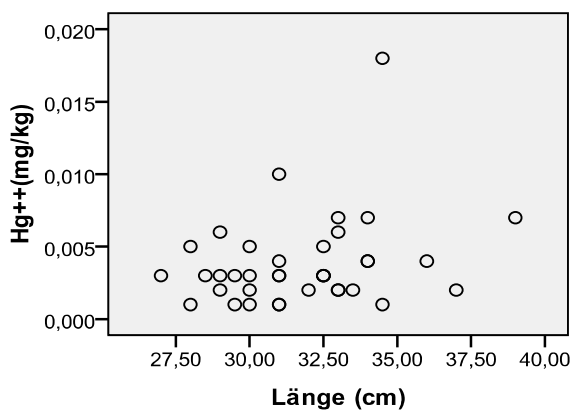
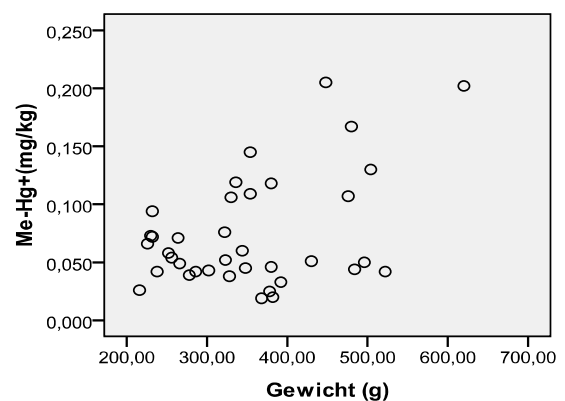
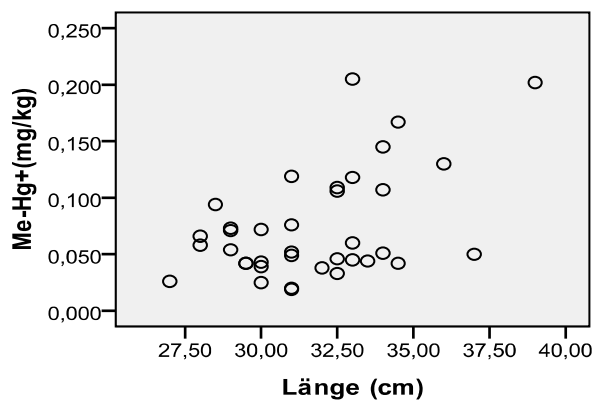
6.6.3 Korrelation und Funktionsanpassung

Gehalte an Methylquecksilber und anorganischem Quecksilber in Flunder in Abhängigkeit von Länge und Gewicht

	Parameter	Methylquecksilber	anorganisches Quecksilber
Gesamt	Länge (cm)	$r = 0,49^*$ (schwache Korrelation)	kein Zusammenhang
	Gewicht (g)	$r = 0,43^*$ (schwache Korrelation)	kein Zusammenhang

* Korrelationskoeffizient nach Pearson

6.6.4 Graphische Darstellung der Wertepaare

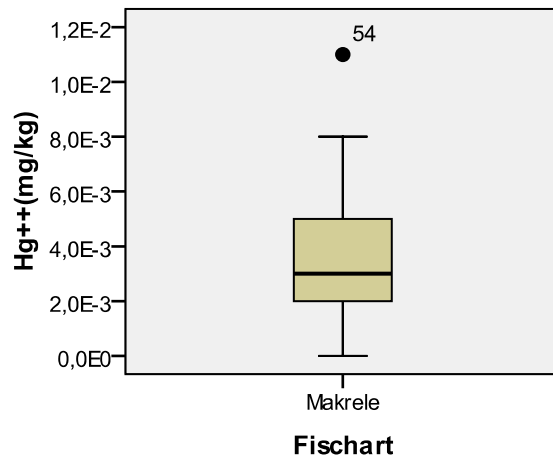
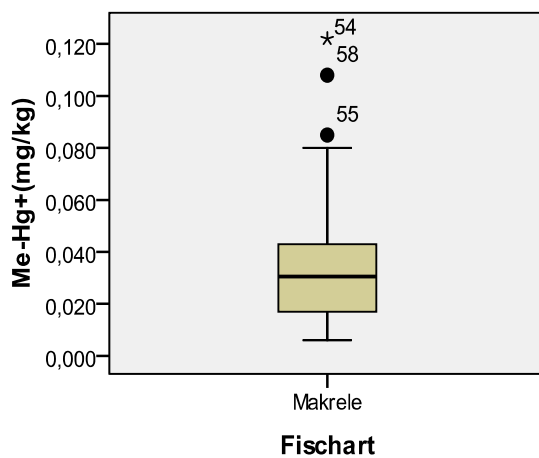
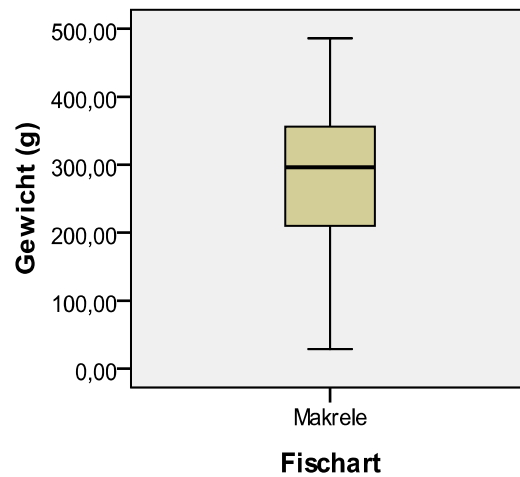
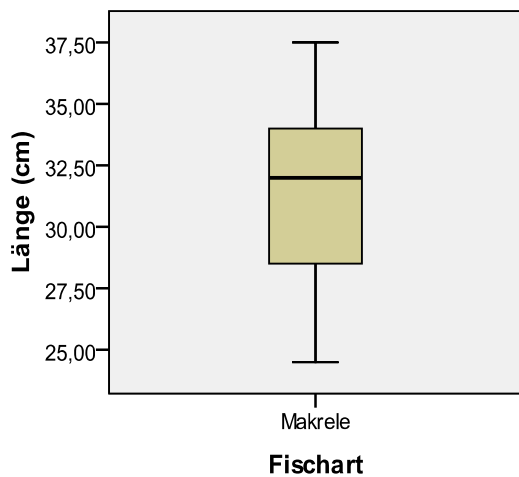


6.7 Makrele

6.7.1 Deskriptive Daten Makrele

	Länge (cm)	Gewicht (cm)	Me-Hg+ (mg/kg)	Hg++ (mg/kg)
Mittelwert	33,02	284,76	0,034	0,003
Standardabweichung	18,189	94,338	0,021	0,002
Minimum	24,5	28,5	0,006	0
Maximum	208	486	0,122	0,011
Perzentile 50	32	296	0,031	0,003

6.7.2 Graphische Darstellung der deskriptiven Angaben

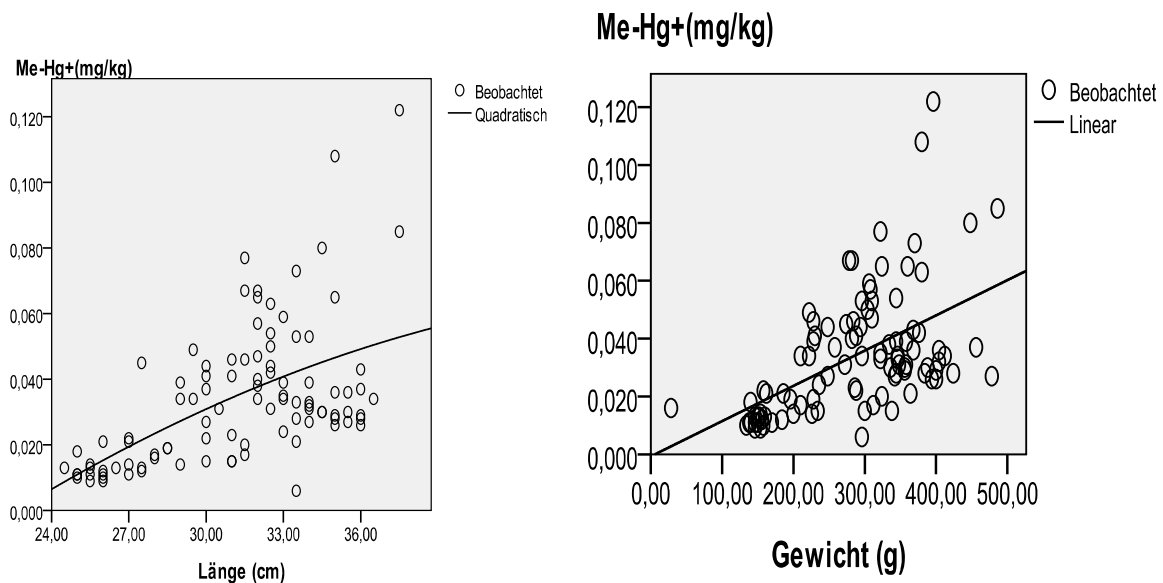


6.7.3 Korrelation und Funktionsanpassung

	Parameter	Methylquecksilber	anorganisches Quecksilber
Gesamt	Länge (cm)	r = 0,53 (moderate Korrelation); durch Anpassung einer quadratischen Funktion werden 31,6% der Varianz erklärt	kein Zusammenhang
	Gewicht (g)	r = 0,54* (moderate Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden 28,9% der Varianz erklärt	kein Zusammenhang

* Korrelationskoeffizient nach Pearson

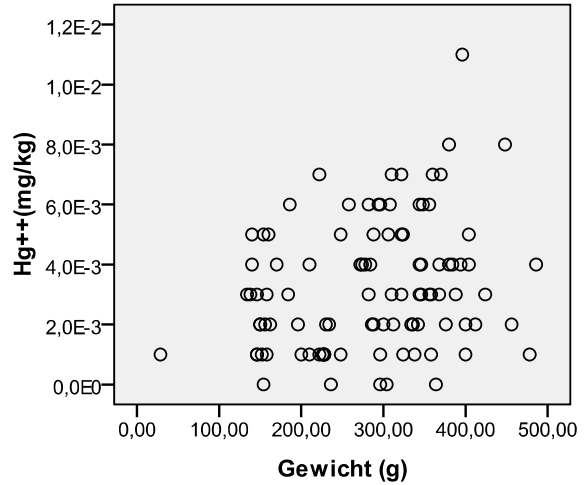
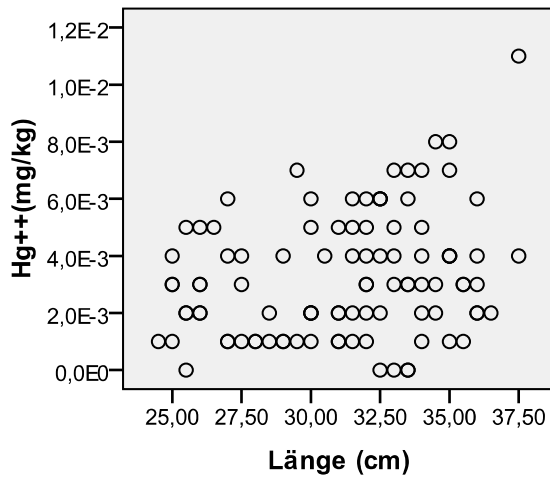
6.7.4 Graphische Darstellung der Wertepaare



Funktionsgleichung für die Anpassung durch eine quadratische Funktion für den Zusammenhang zwischen Methylquecksilber und Länge:

$$\text{Me-Hg}^+ = 0,005 \text{ Länge} - 0,0000199 \text{ Länge}^2 - 0,091$$

Funktionsgleichung für den linearen Zusammenhang zwischen Methylquecksilber und dem Gewicht: $\text{Me-Hg}^+ = 0,00012 \text{ Gewicht} - 0,00074$.

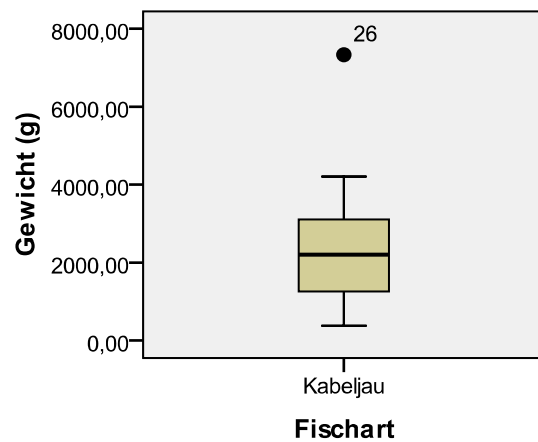
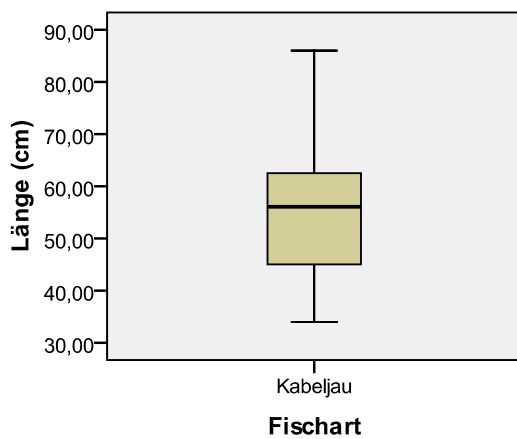


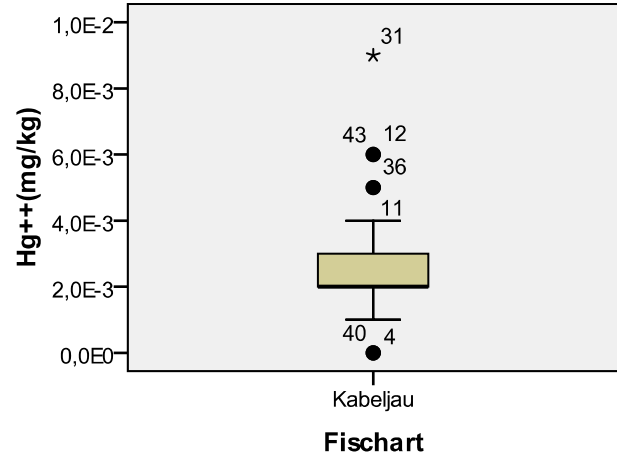
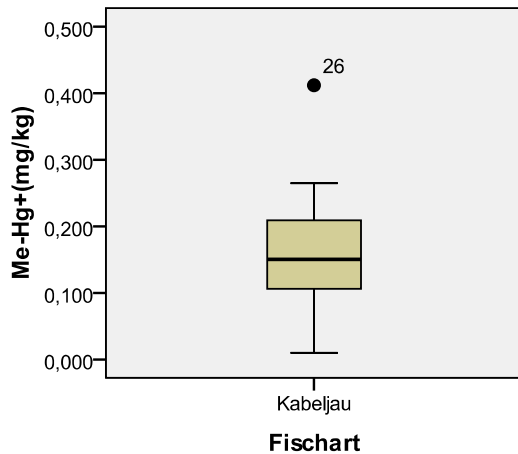
6.8 Kabeljau

6.8.1 Deskriptive Daten zum Kabeljau

	Länge (cm)	Gewicht (g)	Me-Hg+ (mg/kg)	Hg++ (mg/kg)
Mittelwert	54,176	2274,037	0,154	0,003
Standardabweichung	11,209	1341,174	0,072	0,002
Minimum	34	384,2	0,01	0
Maximum	86	7334	0,412	0,009
Perzentile 50	56,1	2201	0,151	0,002

6.8.2 Graphische Darstellung der deskriptiven Angaben





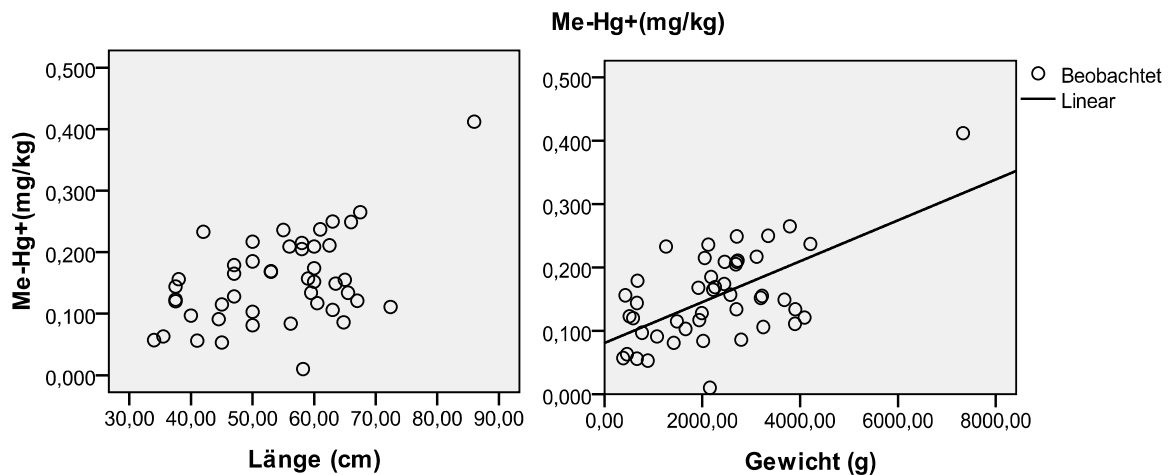
6.8.3 Korrelation und Funktionsanpassung

Gehalte an Methylquecksilber und anorganischem Quecksilber im Kabeljau in Abhängigkeit von Länge und Gewicht

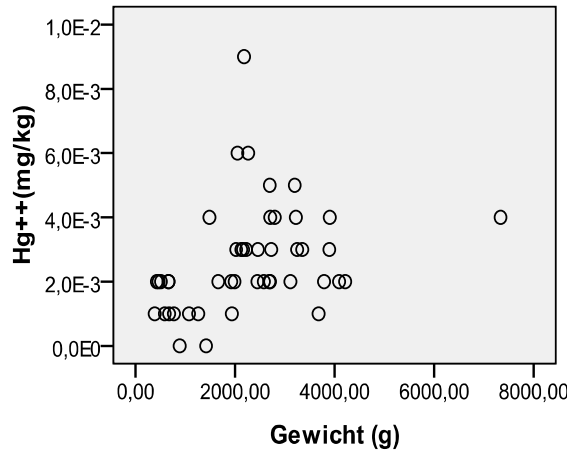
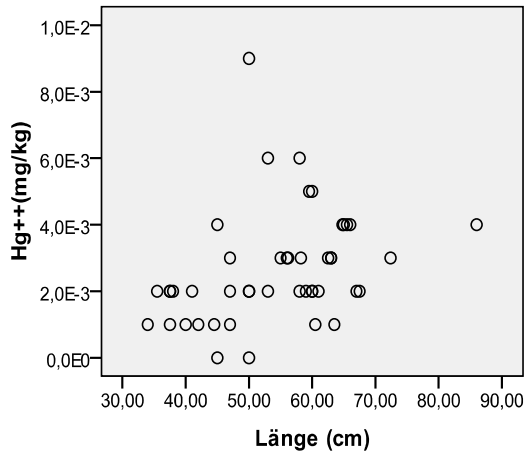
	Parameter	Methylquecksilber	anorganisches Quecksilber
Gesamt	Länge (cm)	$r = 0,5^*$ (schwache Korrelation)	$r = 0,45$ (schwache Korrelation)
	Gewicht (g)	$r = 0,6^*$ (moderate Korrelation); durch Anpassung einer linearen Funktion werden 36% der Varianz erklärt	$r = 0,48$ (schwache Korrelation)

* Korrelationskoeffizient nach Pearson

6.8.4 Graphische Darstellung der Wertepaare

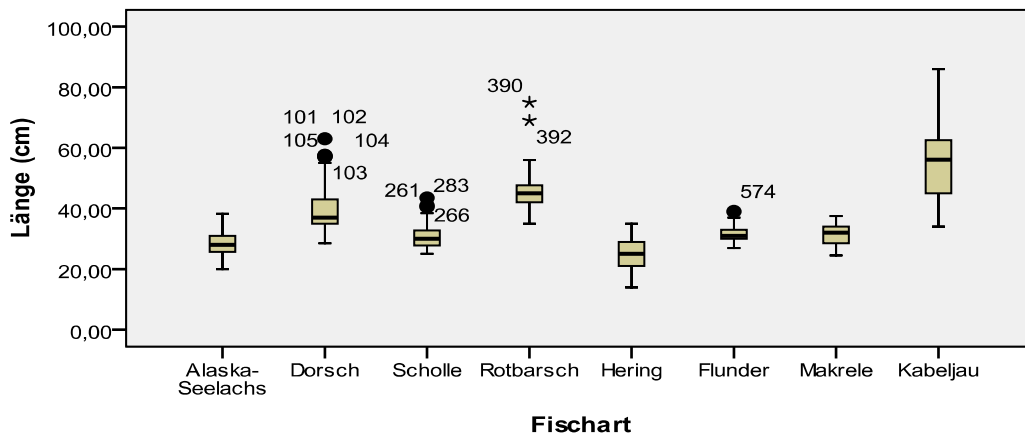


Funktionsgleichung für den linearen Zusammenhang zwischen Methylquecksilber und dem Gewicht: $\text{Me-Hg}^+ = 0,00003226 \text{ Gewicht} + 0,081$.

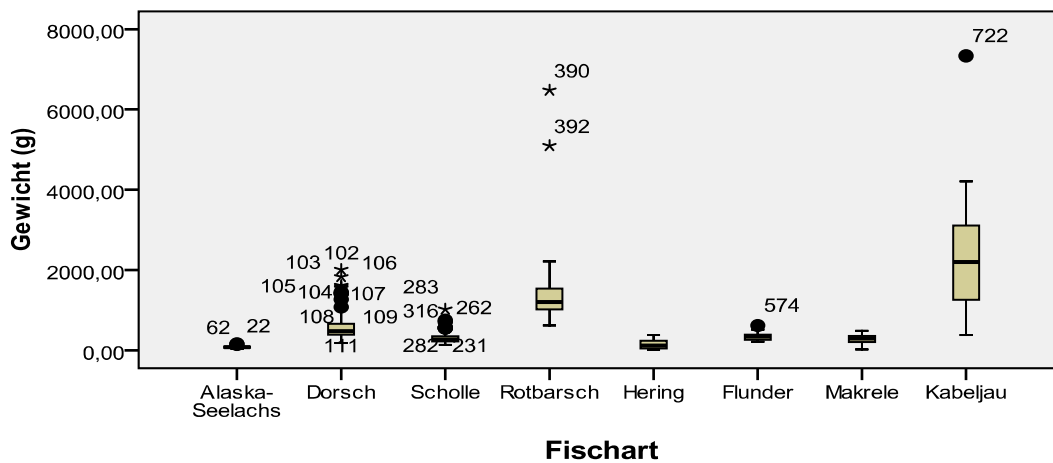


6.9 Vergleich der einzelnen Fischarten in Abhängigkeit von unterschiedlichen Parametern

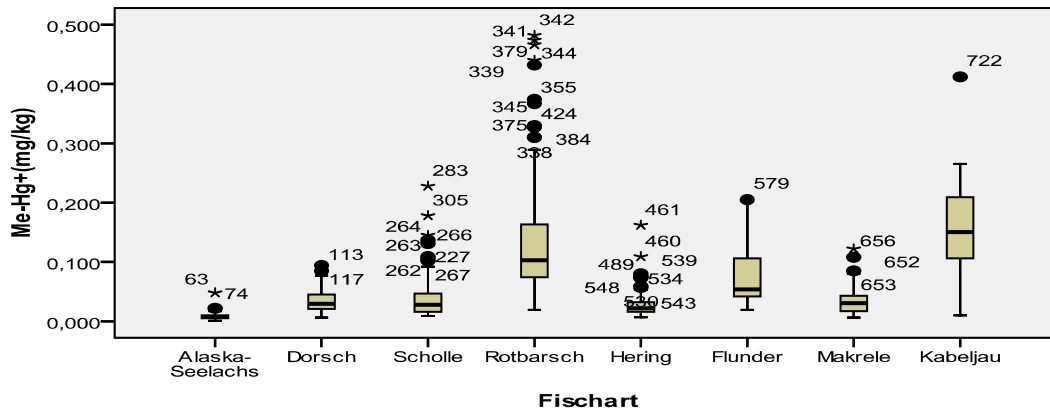
6.9.1 Länge



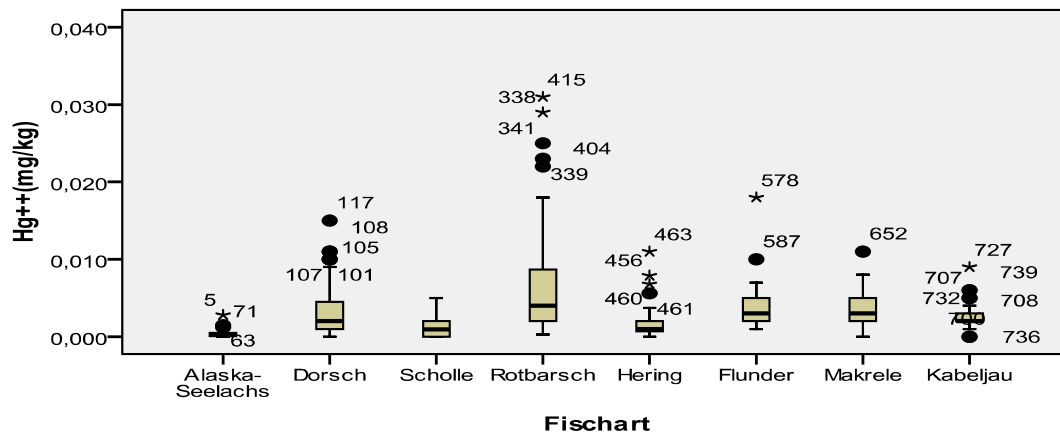
6.9.2 Gewicht



6.9.3 Methylquecksilber



6.9.4 Anorganisches Quecksilber



6.10 Bewertung der Ergebnisse

nach lebensmittelrechtlichen Vorgaben

Eine rechtlich bindende Regelung für Methylquecksilber in Fischen existiert nicht. Daher kann nur hilfsweise auf die Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln, die feste Höchstmengenregelungen für Gesamtquecksilber vorgibt, zurückgegriffen werden.

Tabelle 2: Höchstmengenüberschreitungen und Grenzwertausschöpfungen

	Anzahl Proben	Höchstmenge (HM) [mg/kg]	durchschnittliche Gesamt-Hg-Gehalte [mg/kg] ²	Anzahl über HM [n]	Anteil über HM [%]	durchschnittliche Höchstmengenaus-schöpfung. [%]
Alaska-Seelachs	100	0,5	0,009	0	0	1,8
Dorsch (Ostsee)	99	0,5	0,037	0	0	7,4
Scholle	134	0,5	0,039	0	0	7,8
Hering	126	0,5	0,029	0	0	5,8
Rotbarsch	100	1	0,147	0	0	14,7
Flunder	37	0,5	0,078	0	0	15,6
Makrele	98	0,5	0,037	0	0	7,4
Kabeljau (Nordsee)	46	0,5	0,157	0	0	31,4

In Tabelle 2 werden die aus der Gesamtheit aller Proben der einzelnen Fischarten ermittelten durchschnittlichen Gehalte an Gesamt-Hg, die Anzahlen der Überschreitungen der zugehörigen Höchstmengen und die Grenzwertausschöpfungen zusammengestellt. Es lag kein einziger Fall einer Höchstmengenüberschreitung vor. Die Ausschöpfungen der Höchstmengen lagen zwischen 1,8 % bei Alaska-Seelachs und 31,4 % bei Nordsee-Kabeljau. Somit erweisen sich alle im Projekt untersuchten Probenarten als gesundheitlich unproblematisch.

Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die im vorliegenden Projekt berücksichtigten Fischarten mit 49,4 % nur für die Hälfte des Warenkorbanteils „Fisch“ stehen (vergl. Tabelle 3).

² Als Gesamt-Hg-Gehalte werden die Summen der Hg-Anteile aus den analytisch ermittelten Spezies-Anteilen (Methyl-Hg und anorganisches Hg) verwendet.

6.11 Bewertung der Ergebnisse nach toxikologischen Maßstäben

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

Tabelle 3: Bewertung der Ergebnisse nach toxikologischen Aspekten

Fischart	Me-Hg-Gehalte [µg/g]	mit 150 g Fisch aufgenommene Menge [mg]	Aufgenommene Menge pro kg KG [µg] (70 kg Person)	Ausschöpfung der JECFA Empfehlung von 1,6 µg/kg KG/Woche [%]	Ausschöpfung der NRC- Empfehlung von 0,7 µg/kg KG/Woche [%]	Marktanteil am Warenkorb [%] (Daten nach FIZ, 2007 [15])
Alaska-Seelachs	0,008	0,001	0,02	1,1	2,4	23,6
Dorsch	0,034	0,005	0,07	4,4	10	< 1
Scholle	0,038	0,006	0,08	5	11,4	0,8
Rotbarsch	0,140	0,021	0,30	18,7	42,7	2,7
Hering	0,027	0,004	0,06	3,6	8,1	16,1
Flunder	0,074	0,011	0,16	9,8	22,4	< 1
Makrele	0,034	0,005	0,07	4,4	10	1,7
Kabeljau	0,154	0,023	0,33	20,6	47	4,4
Summe						49,4

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

Aus den in Tabelle 3 zusammengestellten Daten lässt sich entnehmen, inwieweit beim Verzehr der von uns untersuchten Fischarten dieser Empfehlung Rechnung getragen werden kann.

Die hierbei zugrunde gelegte Annahme eines Fischverzehrs von 150 g pro Person und Woche ergibt sich aus den Jahresangaben 2008 des Fischinformationszentrums Hamburg (FIZ) der Deutschen Fischwirtschaft. Hiernach beträgt der aktuelle jährliche (2007) Pro-Kopf-

Verbrauch an Fisch und Fischereierzeugnissen in Deutschland 16,4 kg (ermittelt als Fanggewicht). Nach der Weiterverarbeitung und Vermarktung an Land bleibt von dieser Menge nur knapp die Hälfte für den tatsächlichen Verzehr durch den Konsumenten übrig. Daraus folgt ein durchschnittlicher Verzehr von etwa 150 g pro Person und Woche.

Aus der Nationalen Verzehrsstudie II (NVS II) lässt sich ein durchschnittlicher täglicher Fischverzehr für verschiedene Altersklassen durch die deutsche Bevölkerung von ca. 26 g Fisch pro Person und Tag ableiten, der somit dem o.g. Wert des FIZ relativ nahe kommt.

Die in Tabelle 3 zusammengefassten Ergebnisse machen deutlich, dass eine den PTWI-Wert überschreitende Aufnahme bei üblichen Verzehrsgewohnheiten und den im Durchschnitt ermittelten Methylquecksilber-Gehalten nicht zu erwarten ist.

Deutlich höhere Methylquecksilbergehalte konnten dagegen bereits im ersten Projekt in Fischarten wie Hai, Schwertfisch oder Buttermakrele nachgewiesen werden. Daher kann es bei einer selektiven Bevorzugung dieser Arten zu einer beträchtlichen Überschreitung der o.g. tolerierbaren Dosen kommen. Die genannten problematischen Arten bleiben jedoch innerhalb des Warenkorbes mit jeweils maximal 1 % marginal und tragen somit insgesamt nur unwesentlich zur Methylquecksilber-Exposition durch Fischkonsum bei.

Aus dem durchschnittlichen täglichen Fischverzehr für verschiedene Altersklassen in der deutschen Bevölkerung lässt sich anhand der Nationalen Verzehrsstudie II (NVS II) ein Gesamtdurchschnitt von ca. 26 g Fisch pro Person und Tag ableiten. Die Angaben der NVS II beziehen sich hingegen auf die tatsächlich verzehrten Mengen an Fisch und Fischereierzeugnissen und sind daher für uns als realer zu betrachten.

Die Deutsche Gesellschaft für Ernährung (DGE) empfiehlt, ein- bis zweimal in der Woche Fisch zu verzehren (DGE 2008). Dabei wird zu einem regelmäßigen Verzehr von einer Portion (70g) fettreichen Fisches und einer Portion (80 - 150g) fettarmen Seefisches pro Woche geraten. Umgerechnet entspricht dies aufgerundet 21 bzw. 31 g Fisch pro Person und Tag. Die empfohlenen Verzehrsmengen der DGE für Fisch stimmten mit den derzeitigen Ist-Verzehrsmengen nach der NVS II überein.

7. Das Speziesverhältnis Methylquecksilber / Gesamtquecksilber bei der Fischart Blue Marlin

Innerhalb des abgeschlossenen Vorläufer-Projektes wurden bei vereinzelt durchgeführten Untersuchungen an der Fischart Blue Marlin abweichende Speziesverhältnisse angetroffen. Die Besonderheit bestand darin, dass der Anteil an anorganischem Quecksilber höher ausfiel, als der an Methylquecksilber.

Wegen der zahlenmäßigen Begrenztheit der im Vorläuferprojekt bearbeiteten Proben dieser Fischart war eine systematische Bewertung dieser auffälligen Befunde nicht gewährleistet. Jedoch waren diese Ergebnisse für uns Anlass, im jetzt vorliegenden Folgeprojekt diesem Phänomen gezielt nachzugehen.

Die Untersuchungen mussten zwangsläufig auf Zuschnitte beschränkt bleiben. Ganze Fische gelangen in aller Regel nicht in die Endstufen des Handels. Somit lassen sich die Einflüsse von Makroparametern (Länge, Gewicht der Individuen) auf die Analyt-Gehalte nicht quantifizieren. Auch ist eine Rückverfolgung auf die Fangplätze nicht gegeben. Daher beziehen sich die an dieser Stelle getroffenen Feststellungen nur auf die in der Endstufe des Handels anzutreffende Angebotsform.

Die unter diesen Einschränkungen nunmehr vorliegenden, an 27 Einzelproben erhobenen Daten ermöglichen dennoch einen genaueren Einblick. Die zugehörigen Einzelergebnisse werden in Abbildung 11 wiedergegeben.

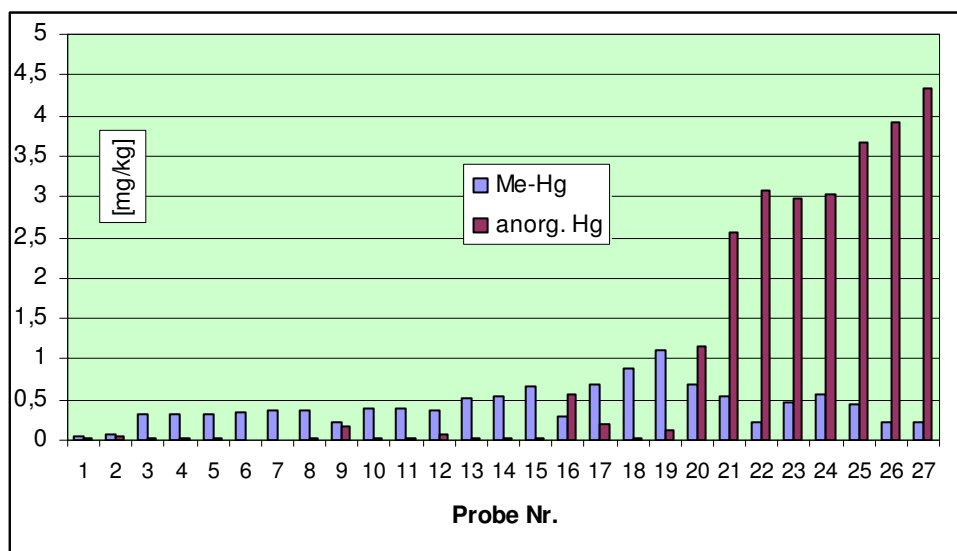


Abbildung 11: Die Speziesverhältnisse bei der Fischart Blue Marlin

Zur weiteren Verdeutlichung der Besonderheit beim Blue Marlin wird in der nachfolgenden Abbildung 12 der Zusammenhang zwischen den Gehalten an Gesamtquecksilber und dem relativen Anteil an Methylquecksilber dargestellt.

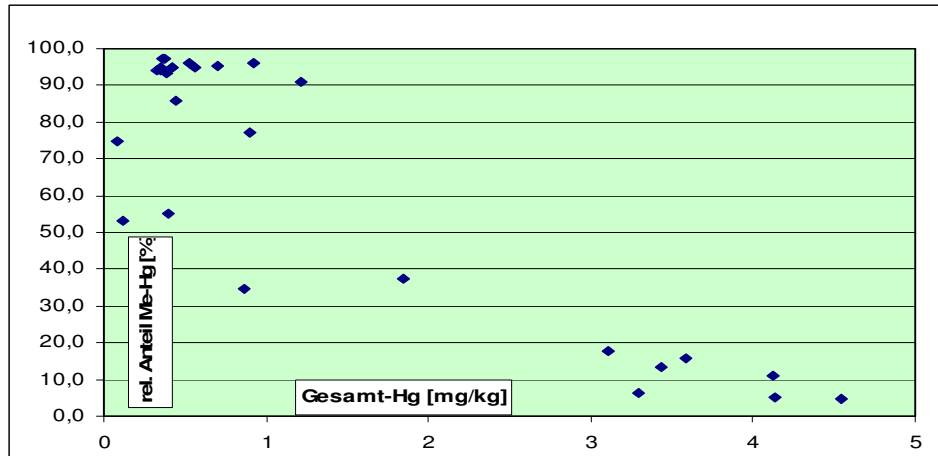


Abbildung 12: Der Zusammenhang zwischen dem relativen Anteil an Methylquecksilber und Gesamtquecksilber bei der Fischart Blue Marlin

Im Vergleich mit anderen Fischarten liegt beim Blue Marlin de facto ein umgekehrtes (inverses) Spezies-Verhältnis vor. Der relative Anteil von Methylquecksilber an Gesamtquecksilber nimmt mit zunehmendem Gesamtquecksilbergehalt ab. (Der relative Anteil an anorganischem Quecksilber nimmt gegenläufig dazu zu.)

Aus diesem inversen Speziesverhältnis beim Blue Marlin ergeben sich weit reichende Konsequenzen in Bezug auf die toxikologische Bewertung:

Bei den geprüften 27 Individuen lagen die Gehalte an Methylquecksilber (unter Abzug der analytischen Messunsicherheit) durchgängig unter dem Wert von 1 mg/kg. Allem Anschein nach erfolgt beim Blauen Marlin eine differenzierte Aufnahme von Methylquecksilber und anorganischem Quecksilber. Die Ursachen bzw. die näheren Umstände dieser inversen Spezies-Verteilung sind unklar und erfordern noch weitergehende Untersuchungen. Selbst bei hohen Gesamtquecksilber-Gehalten von mehreren mg/kg bleiben die Methylquecksilberanteile deutlich unter der 1 mg/kg-Marke.

Damit erweist sich die nach geltenden Recht vorzunehmende Beanstandung wegen der Überschreitung des Grenzwertes von 1 mg/kg gemäß VO (EG) 1881 / 06 als toxikologisch nicht schlüssig.

Würde die (nationale oder europäische) Legislative eine gesetzliche Höchstmengen-Regelung für Methylquecksilber in Fischen erlassen, und würde diese – equivalent zum derzeitigen Grenzwert für Gesamtquecksilber – in einem Bereich zwischen 0,7 und 0,9

mg/kg festgelegt, dürfte die Vermarktbarkeit der Fischart Blue Marlin in der Regel gesichert sein.

8. Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit Hilfe der gemessenen Daten und der statistischen Auswertung ist es uns gelungen, eine zahlenmäßig und chemisch-analytisch ausgereifte solide Datenlage zu schaffen. Diese kann in der Zukunft als Grundlage genutzt werden für mögliche Aussagen darüber, inwieweit die Gehalte an Methylquecksilber in ausgewählten Fischarten durch den Klimawandel beeinflusst werden.

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

Bei einem erheblich über dem Durchschnitt liegenden Fischverzehr unter gleichzeitiger selektiver Beschränkung auf hoch belastete Individuen innerhalb weniger kontaminationsträchtiger Arten könnte jedoch zurecht eine individuelle kritische Exposition unterstellt werden. Aus diesem Grund spielt der Nachweis des Methylquecksilbers in Fischen eine wichtige Rolle. Durch Einbeziehung der Speziesanalytik zusätzlich zu oder anstelle von der reinen Elementaranalytik kann das vorrangige Ziel des Schutzes des Konsumenten vor kritisch belasteten Individuen sichergestellt werden, ohne dass es unnötigerweise zur Wegnahme eines wertvollen Lebensmittels vom Markt kommt.

Um den durch Methylquecksilber verursachten Schäden bei Föten, Säuglingen und Kleinkindern entgegenzuwirken, wird schwangeren und stillenden Frauen ebenso Frauen, die in der Zukunft eine Schwangerschaft planen, und Kindern empfohlen, den Verzehr von Fischen mit hohem Methylquecksilbergehalten einzuschränken und statt dessen Fischarten zu konsumieren, deren Methylquecksilbergehalte gering sind.

9. Danksagungen

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

- Dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) und dem Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) für die Auftragserteilung zum vorgelegten Forschungs- und Entwicklungsvorhabens
- Unseren Mitarbeiterinnen Frau Annette Geschonke und Frau Katja Sude für die Durchführung der labortechnischen Arbeiten
- Unserer Mitarbeiterin Frau Angelika Stender für die Unterstützung bei der Probenvorbereitung
- Dem Bundesamt für Ernährung und Landwirtschaft (BLE) für die Bereitstellung von Fangkapazitäten bei Forschungsfahrten von FFS „Walther Herwig III“ und „Solea“
- Den Instituten für Seefischerei, für Fischereiökologie und für Ostseefischerei des Johann Heinrich von Thünen-Institutes, Bundesforschungsinstitut für ländliche Räume, Wald und Fischerei für die Bereitstellung von Fischproben
- Dem Max Rubner Institut, Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel, Institut für Sicherheit und Qualität bei Milch und Fisch für die Bereitstellung von Fischproben
- Der Firma Michael Ditzer Meeresfrüchte (Cuxhaven) für die Beschaffung von Fischproben
- Dem Landesamt für Landwirtschaft, Lebensmittelsicherheit und Fischerei des Landes Mecklenburg-Vorpommern (Rostock) für die Vermittlung von Fischproben aus der Ostsee
- Dem Lebensmittelüberwachungs-, Tierschutz- und Veterinärdienst (LMTVet) des Landes Bremen – Außenstelle Cuxhaven – für die Beschaffung der Proben von Alaska-Seelachs

10. Literaturverzeichnis (in alphabetischer Reihenfolge)

Aschner, Michael und Aschner, Judy L. (1990): Mercury toxicity: Mechanisms of blood-brain barrier transport. *Neuroscience & Biobehavioral Reviews* 14 (2): 169-176

Björnberg, Karolin A.; Vahter, Marie; Berglund, Brigitta; Niklasson, Boel; Blennow, Mats; Sandborgh-Englund, Gunilla (2005): Transport of Methylmercury and Inorganic Mercury to the Fetus and Breast-Fed Infant. *Environmental Health Perspective* 113 (110)

Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2008):
Gemeinsamer Endbericht im Rahmen des Umweltforschungsplanes -
Forschungskennzahl 705 61 416

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2008): Umwelt
4/2008

Castoldi, Anna F.; Coccini, Teresa; Ceccatelli, Sandra; Manzo, Luigi (2008): Neurotoxicity and molecular effects of methylmercury. *Brain Research Bulletin* 55 (2): 197-203

Castoldi, Anna F.; Johannson, Carolina; Onishchenko, Natalia; Coccini, Teresa; Roda, Elisa; Vahter, Marie; Ceccatelli, Sandra; Manzo, Luigi (2008): Human developmental neurotoxicity of methylmercury: Impact of variables and risk modifiers. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 51: 201-214

Clarkson, Thomas W. und Magos, Laszlo (2006): The Toxicology of mercury and its chemical compounds. *Critical Reviews in Toxicology* 36: 609-662

Chen, C.; Amirbahaman, A.; Fisher, N.; Harding, G.; Lamborg, C.; Nacci, D.; Taylor, D. (2008): Methylmercury in marine ecosystems: spatial patterns and processes of production, bioaccumulation and biomagnification. *Ecohealth*

Dutczak, W.J. und Ballatori, N. (1992): Gamma-glutamyltransferase-dependent biliary-hepatic recycling of methylmercury in the guinea pig. *J. Pharmacol Exp. Ther.* 262 (2): 619-23

Dutczak, W.J. und Ballatori, N (1994): Transport of the Gluathione-Methylmercury Complex across Liver Canalicular Membranes on Reduced Glutathione Carriers. *The Journal of Biological Chemistry* 269 (13): 9746-9751

Dutczak, W. J.; Clarkson, T.W.; Ballatori, N. (1991): Biliary-hepatic recycling of a xenobiotic: gallbladder absorption of methylmercury. *Am. J. Physiol* 260 (6 Pt 1) G873-80

European Food Safety Authority (EFSA) (2008): Mercury as undesirable substance in animal feed. Scientific opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. *The EFSA-Journal* 654, 1-74

European Food Safety Authority (EFSA) (2004): Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission related to mercury and methylmercury in food. *The EFSA-Journal* 34,1-14

Fischinformationszentrum (FIZ): Daten und Fakten, Ausgabe 2007 (zu beziehen über das Fischinformationszentrum, Große Elbstraße 133, 22767 Hamburg)

Gilbert, Steven G. und Grant-Webster, Kimberly S. (1995): Neurobehavioral Effects of Developmental Methylmercury exposure. *Environmental Health Perspectives* 103 (6): 135-142

Grandjean, Philippe; Jørgensen, Poul J.; Weihe, Pál (1993): Human Milk as a Source of Methylmercury Exposure in Infants. *Environmental Health Perspective* (102) 1

Grandjean, P.; Weihe, P.; White, R.F. (1995): Milestone development in infants exposed to methylmercury from human milk. *Neurotoxicology* 16(1): 27-33

Huntley, B.; Green, R.E.; Collingham, Y.C.; Hill, J.K.; Willis, S.G.; Bartlein, P.J.; Cramer, W.; Hagemeijer, W.J.N.; Thomas, C.J. (2004): The performance of models relating species geographical distributions to climate is independent of trophic level. *Ecology Letters* 7, 417-426

Intergovernmental Panel on Climate Change (2001a): *Climate Change 2001: The Scientific Basis Contribution of Working Group I to third Assessment report of the IPCC*. Cambridge, New York: Cambridge University Press

Kerper, L.E.; Ballatori, N.; Clarkson, T.W. (1992): Methylmercury transport across the blood-brain barrier by an amino acid carrier. *Am. J. Physiol.* 262 (5 Pt 2): R 761-5

Kershaw, T. G.; Clarkson, T.W.; Dhahir, P.H. (1980): The relationship between blood levels and dose of methylmercury in man. *Arch Environmental Health* 35 (1): 28-36

Kruse, R. und Bartelt, E: Exposition mit Methylquecksilber durch Fischverzehr / Etablierung analytischer Methoden zur Bestimmung von Methylquecksilber in Fischereierzeugnissen. Gemeinsamer Endbericht im Rahmen des Umweltforschungsplanes des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2008)

Perry, A.L.; Low, P.J.; Ellis, J.R.; Reynolds, J.D. (2005): Climate change and distribution shifts in marine fishes. *Science* 308 (5730): 1912-2

Pörtner, H.O.: Auswirkungen von CO₂-Eintrag und Temperaturerhöhung auf die marine Biosphäre. Externe Expertise für das WBGU-Sondergutachten „Die Zukunft der Meere – zu warm, zu hoch, zu sauer“.

Rahmstorf S. (2002): Ocean circulation and climate during the past 120 000 years. *Nature* 419, 207-214

Risher, John F.; Murray, H. Edward; Prince, George R. (2002): Organic mercury compounds: human exposure and its relevance to public health. *Toxicology and Industrial Health* 18 (109)

Sellner P.A. und Hazel, J.R. (1982): Desaturation and Elongation of unsaturated fatty acids in hepatocytes from thermally acclimated rainbow trout. *Archives of biochemistry and biophysics* (213): 58-66

Simmons-Willis, Tracey, A.; Koh, Albert S.; Clarkson, Thomas W.; Ballatori, N. (2002): Transport of a neurotoxic by molecular mimicry: the methylmercury-L-cysteine complex is a substrate for human L-type large neutral amino acid transporter (LAT)1 and LAT2. *Biochemical Journal* 367, 239-246

Sirois, Jay E.; Atchinson, William D. (2000): Methylmercury affects multiple subtypes of calcium channels in rat cerebellar granule cells. *Toxicology and Applied Pharmacology* 167 (1): 1-11

Skervfing, S. (1988): Mercury in women exposed to Methylmercury through fish consumption, and in their newborn babies and breast milk. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 41 (4): 475-82

Sokolowa, I.M.; Lannig G. (2008): Interactive effects of metal pollution and temperature on metabolism in aquatic ectotherms: implications of global climate change. *Climate Research* (37): 181-201

Solbach, C.; Bartelt, Edda.; Kruse, Reinhard (2004): Lebensmittelsicherheit – Quecksilberbestimmung in Fischen. *Umwelt*, Heft 4/2008, S. 205-207

UNEP Chemicals: Guidance for identifying populations at risk from mercury exposure. 2008

U.S. Environmental Protection Agency: Mercury Study Report to Congress. 1997

Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln, *Amtsblatt der Europäischen Union*, L 364/5

Wissenschaftlicher Beirat der Bunde (2006): WBGU Sondergutachten zum Thema "Globale Umweltveränderungen"

Yee, S.; Choi, B.H. (1996): Oxidative Stress in neurotoxic effects of methylmercury poisoning. *Neurotoxicology* 17(1): 17-26

Autoren:

Korrespondenzanschrift:

Dr. Reinhard Kruse (Diplom-Chemiker)
Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
(LAVES)
Institut für Fische und Fischereierzeugnisse Cuxhaven (IFF Cuxhaven)
Schleusenstraße 1
D-27472 Cuxhaven
Tel: 0 47 21/69 89 25
E-mail: Reinhard.Kruse@Laves.Niedersachsen.de

Dr. Svenja Behrens (Ökotrophologin)
Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
(LAVES)
Institut für Fische und Fischereierzeugnisse Cuxhaven (IFF Cuxhaven)
Schleusenstraße 1
D-27472 Cuxhaven
Tel: 0 47 21/69 89 0

Dipl. math. Christine Sommerfeld, MPH
Epidemiologie, Biometrie und mathematische Modellierung
Bundesinstitut für Risikobewertung
Alt-Marienfelde 17-21
D-12277 Berlin
Tel: 030/8412 3961
E-mail: Christine.Sommerfeld@bfr.bund.de

Dr. Edda Bartelt (Institutsleiterin)
Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
(LAVES)
Institut für Fische und Fischereierzeugnisse Cuxhaven (IFF Cuxhaven)
Schleusenstraße 1
D-27472 Cuxhaven
Tel: 0 47 21/69 89 13
E-mail: Edda.Bartelt@Laves.Niedersachsen.de