



universität
wien

DIPLOMARBEIT / DIPLOMA THESIS

Titel der Diplomarbeit / Title of the Diploma Thesis

„Schwermetalle in Sedimenten und Fischgeweben aus
dem Vaal Dam, Südafrika“

verfasst von / submitted by

Martin Friedrich Sigmund

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

Wien, 2017 / Vienna, 2017

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

A 190 423 445

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

Lehramt UF Chemie / UF Biologie und
Umweltkunde

Betreut von / Supervisor:

Mag. Dr. Franz Jirsa, Privatdoz.

Danksagung

Ein herzliches Dankschön an...

- Herrn Mag. Dr. Franz Jirsa, für die Möglichkeiten, die er Lehramtsstudenten bietet, für das interessante Themengebiet und die Hilfe bei den „großen“ Fragen
- Herrn Christof Plessl, MSc. für die unzähligen Kleinigkeiten und die vielen „kleinen“ Fragen
- Christiane, James, Marko, Nico und Philip für allerlei Nützliches, Interessantes und – nicht zu vergessen – Essbares
- meinen Eltern, stellvertretend für meine gesamte Familie, und an all die, die meine Ausbildung ermöglicht und finanziert haben, sowie
- Herrn Mag. Alexander Sigmund, BA für das Lektorat

In diesem Sinne:

„So Long, and Thanks for All the Fish – Macht´s gut und danke für den Fisch“

(Douglas Adams 1984)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	4
1.1 Toxische Metalle - Schwermetalle	4
1.1.1 Chrom (Cr)	8
1.1.2 Eisen (Fe)	9
1.1.3 Nickel (Ni)	9
1.1.4 Kupfer (Cu).....	10
1.1.5 Zink (Zn)	10
1.1.6 Selen (Se)	11
1.1.7 Silber (Ag).....	12
1.1.8 Cadmium (Cd)	12
1.1.9 Quecksilber (Hg)	13
1.1.10 Blei (Pb).....	14
1.2 Gesetzesgrundlage zu Metallen in Nahrungsmitteln	15
1.2.1 Republik Südafrika	15
1.2.2 Europäische Union.....	16
1.3 Bioakkumulation und Bioindikatoren.....	17
1.4 Motivation und Zielsetzung der Arbeit	18
2. Materialien und Methoden	20
2.1 Herkunft und Art der untersuchten Proben.....	20
2.1.1 Das Untersuchungsgebiet: der Vaal Dam.....	20
2.1.2 Proben	22
2.2 Untersuchte Fischarten	24
2.3 Analysen	27
2.3.1 Probenvorbereitung	27
2.3.2 Glühverlust – loss of ignition (LOI)	29
2.3.3 Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS)	29
2.3.3.1 Kaltdampf-AAS, cold vapor AAS (CV-AAS).....	30
2.3.3.2 Graphitrohr-AAS, graphite furnace AAS (GF-AAS)	34
2.3.3.3 Flammen-AAS (F-AAS)	37
2.3.4 Total-Reflexion Röntgen-Fluoreszenz-Spektroskopie (TXRF).....	38
2.4 Statistische Auswertung	41

3. Ergebnisse	43
3.1 Glühverlust.....	44
3.2 Chrom (Cr).....	44
3.3 Eisen (Fe).....	46
3.4 Nickel (Ni).....	47
3.5 Kupfer (Cu)	48
3.6 Zink (Zn).....	50
3.7 Selen (Se).....	51
3.8 Silber (Ag).....	52
3.9 Cadmium (Cd)	54
3.10 Quecksilber (Hg).....	55
3.11 Korrelation des Hg-Gehalts	57
3.12 Blei (Pb)	58
3.13 Korrelation des Cu- und Ag-Gehalts	60
4. Diskussion	61
4.1 Sediment	61
4.2 Nutzung als Speisefisch	62
4.3 Vergleich der Schwermetall-Gehalte zwischen den Geweben bzw. Spezies	63
4.4 Vergleich der Schwermetall-Gehalte in den Geweben mit bereits publizierten Werten	65
5. Zusammenfassung	70
6. Literaturverzeichnis	72
7. Abbildungsverzeichnis	79
8. Tabellenverzeichnis	81
9. Anhang	81
9.1 Tabelle der Einzelergebnisse.....	83
9.2 Abstract.....	86

1. Einleitung

1.1 Toxische Metalle – Schwermetalle

Mit der Information über die Toxizität eines Elements, im Speziellen eines Metalls, muss vorsichtig umgegangen werden, weil damit verschiedene Dinge ausgesagt sein könnten. Es kann damit gemeint sein, dass ein Metall in gediegenem Zustand, seine Verbindungen oder gebildete Metallionen toxisch sind. In vielen Fällen treffen mehrere der genannten Punkte zu (Manahan, 2003, S. 227).

Auf Basis der Toxizität der aus ihnen gebildeten Metallionen lassen sich Metalle nach Martin (2005, S. 2611) in 3 Gruppen gliedern:

1. die Metalle der Hauptgruppen 1-3, heute als Gruppen 1, 2 und 13 bezeichnet
2. die leichten Übergangsmetalle der vierten Periode
3. die schweren Übergangsmetalle der fünften und sechsten Periode

Von besonderem Interesse sind die sogenannten Schwermetalle. Duffus (2002) weist auf die Problematik des Begriffs hin. Im Gegensatz zu vielen Begriffen in der Chemie und Technik ist der Begriff des Schwermetalls nicht scharf definiert. Es findet sich etwa keine Erklärung oder Definition im „Gold Book“ („*Compendium of Chemical Terminology*“) der IUPAC. Der Begriff ist daher am besten mit einem Syndrom und den verschiedenen damit assoziierten Symptomen zu vergleichen. Die wichtigsten dieser Eigenschaften sind die Dichte, relative Atommasse, Ordnungszahl und chemische bzw. toxikologische Eigenschaften des Elements. Eine Einteilung nach der Position im Periodensystem und der Elektronenkonfiguration (s-, p-, d- und f-Block-Elemente), dem Verhalten als Lewis-Säure (Verhalten von Metallionen als harte oder weiche Säuren) oder nach geochemischen Gesichtspunkten (Chalkophile und Lithophile) würde eine vernünftige Abkehr vom Begriff Schwermetall darstellen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Elemente eignet sich dennoch folgende Definition: Schwermetalle sind für Organismen essentielle oder nicht essentielle Metalle und Halbmetalle mit einer Dichte über 5 g/cm^3 .

Metalle, genauer gesagt, Metallionen können im Organismus verschiedene Aufgaben erfüllen. Alkalimetallionen (Na^+ und K^+) sind wichtige Elektrolyte, während Erdalkalimetallionen (Mg^{2+} und Ca^{2+}) oft an enzymatischen Reaktionen, wie etwa der Hydrolyse, beteiligt sind. Übergangsmetallionen sind in einer Vielzahl an Enzymen zu finden, oft in solchen, die in Redox-Prozessen involviert sind, weil viele (vor allem Fe und Cu) in Organismen verschiedene Oxidationsstufen einnehmen können (Bailey et al. 2002, S. 380; Duffus, 2002, S. 800).

Der Unterschied im Verhalten essentieller und nicht essentieller Metalle lässt sich vereinfacht graphisch wie folgt darstellen (Martin, 2005, S. 2607, Abb. 1 ergänzt und verändert um Andrews et al., 2004, S. 171, Abb. 1):

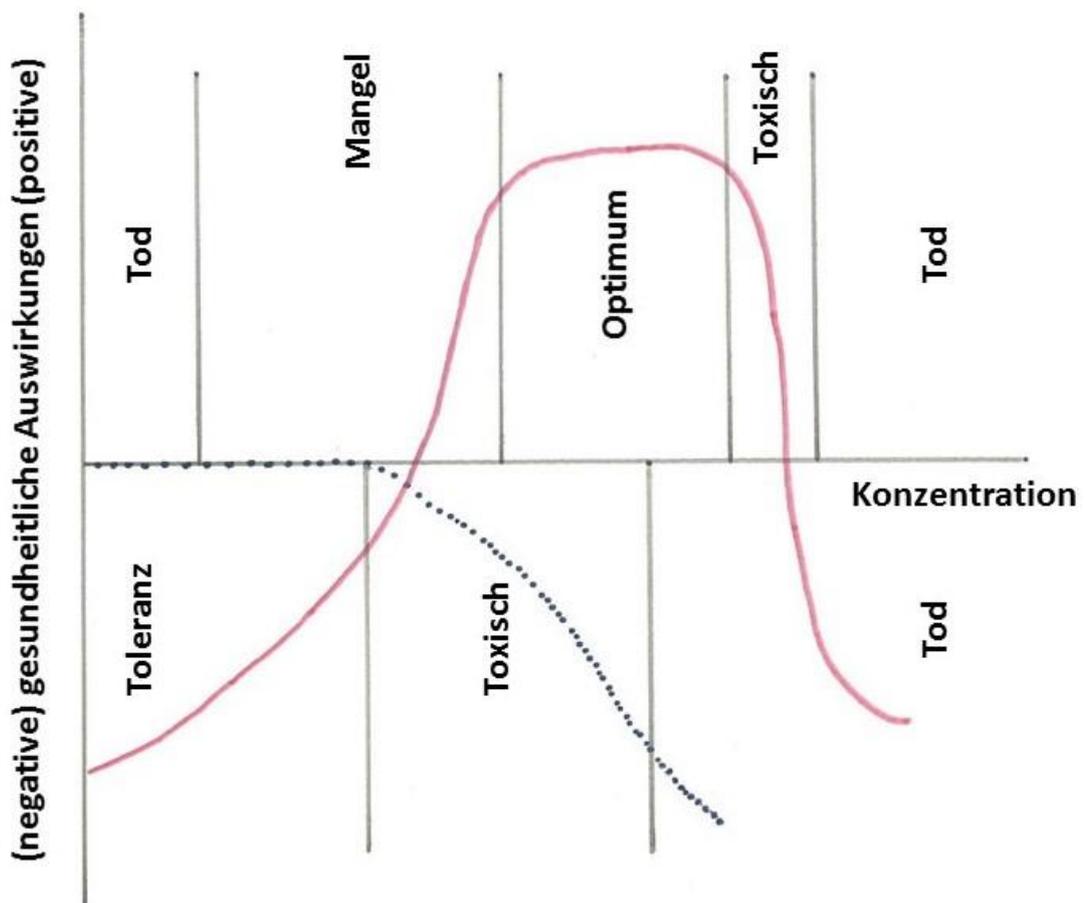


Abb. 1: Dosis-Wirkung-Beziehung bei essentiellen (durchgehende, rote Linie) und nicht essentiellen (punktierte Linie) Metallen (Martin, 2005, S. 2607, Abb. 1 ergänzt und verändert um Andrews et al., 2004, S. 171, Abb. 1)

Essentielle Metalle haben einen mehr oder weniger großen Konzentrationsbereich, in dem sie in optimalen Mengen vorliegen. Abweichungen in beide Richtungen, also zu niedrige oder zu hohe Konzentrationen, führen als Mangelerscheinungen oder toxikologischer Effekt zu einer

Verschlechterung der gesundheitlichen Situation. In beiden Fällen kann es in weiterer Folge zum Tod des Organismus kommen. Zur Wahrung dieses optimalen Bereichs unterliegen essentielle Metalle bestimmten physiologischen Mechanismen, die gemeinsam als Homöostase bezeichnet werden. Nicht essentielle Metalle haben keinen optimalen Bereich in Hinblick auf ihre Konzentration. Je nach Metallion und Spezies kann der Organismus durch Eliminierung oder Einbau in bestimmte Strukturen eine gewisse Konzentration ohne negative Folgen überleben – man spricht in diesem Falle von Toleranz. Bei über diese Grenze hinausgehenden Dosen kommt es hier ebenfalls zu toxikologischen Effekten und in weiterer Folge zum Tod des Organismus (Martin, 2005, S. 2607; Andrews et al., 2004, S. 171).

Für die Toxizität von Metallionen und im Besonderen für die Ionen von Schwermetallen lassen sich einige Aussagen treffen, die für viele Schwermetalle – aber nicht zwingend für alle und nicht in gleichem Maß für alle – zutreffend sind (Connell, 2005, S. 237f):

1. Sie haben eine hohe Affinität zu N- und S-haltigen Liganden (z.B.: Thiol- und Aminogruppen in Proteinen und Enzymen) und können sich effektiv an diese funktionellen Gruppen im katalytischen Zentrum binden.
2. Sie ersetzen vorhandene Metallionen in Enzymen und können durch Veränderung der Konformation zur Desaktivierung des Enzyms führen.
3. Sie können in Form von organometallischen Verbindungen durch lipidhaltige Biomembranen gelangen und sich in Zellen oder Zellorganellen akkumulieren.
4. Sie können durch ihr Redox-Verhalten die Funktion oder Struktur von Biomolekülen verändern.

Neben Faktoren, die durch das aufgenommene Metall bzw. Metallion gegeben sind, wie etwa die chemische Spezies (elementar, als Ion, als Radikal, etc.), haben bei Aufnahme durch Menschen auf Seite des Betroffenen auch sein Alter und Entwicklungsstadium, sein allgemeiner gesundheitlicher und immunologischer Status und diverse andere „Lifestyle-Faktoren“ einen Einfluss (Goyer et al., 2001, S. 814).

Für verschiedene Gruppen (Mikroorganismen im weitesten Sinne, Wirbellose, Fische, Säugetiere, etc.) lassen sich Ranglisten für die Toxizität der Metallionen aufstellen (Connell, 2005, S. 237).

Natürliche Mechanismen zur Entgiftung in Geweben sind die Umwandlung in weniger lösliche Verbindungen, die Immobilisierung in bestimmten Geweben (z.B.: Einbau von Blei in Knochen) oder die Bindung an bestimmte metallbindende Proteine, deren prominenteste Vertreter Metallothioneine sind. Diese niedermolekularen Proteine sind durch ihren hohen Anteil an der Aminosäure Cystein reich an Thiol-Gruppen. Ihre Synthese ist oft durch die Anwesenheit von Metallen oder andere Reize induzierbar (Goyer et al., 2001, S. 815f; Gross et al., 2003, S. 1067; Martin, 2005, S. 2610f).

Antidote bei Schwermetallvergiftungen nutzen die hohe Affinität von Schwermetallionen zu bestimmten Liganden. Das Ziel dabei ist es, das Schwermetall hochselektiv durch Komplexbildung oder Chelatbildung zu binden und aus dem Blut bzw. betroffenen Geweben zu entfernen und anschließend auszuscheiden (Goyer et al., 2001, S. 816; Lippard, 1994, S. 513).

Als Gifte haben Schwermetalle neben manchen Gemeinsamkeiten zu biogenen Giften auch bestimmte einzigartige Charakteristika. Geologische und biologische Prozesse führen zu einer ständigen Freisetzung, Verteilung, Umwandlung und Wiederablagerung von Schwermetallen. Die Wiederablagerung findet in großem Maß in Sedimenten statt, die daher als Schwermetall-Senke fungieren. Sie sind ubiquitäre und natürlich gebildete Gifte. Menschliche Aktivitäten können aber das Ausmaß und die Geschwindigkeit einzelner Schritte beeinflussen. Der anthropogen verursachte Ausstoß ist, verglichen mit den natürlichen biogeochemischen Kreisläufen, für manche Elemente, global gesehen, gering. Dessen ungeachtet, kann es für manche Elemente zu einer hohen lokalen Belastung kommen (Abdel-Baki et al., 2011, S 2546; Connell, 2005, S. 227; Goyer et al., 2001, S. 812).

Im Gegensatz zu biogenen Giften sind Schwermetalle nicht durch Menschen chemisch erzeugbar oder zerstörbar, dies entspräche nämlich einer Umwandlung von einem Element in ein anderes. Es kann aber das Gefahrenpotenzial durch Umwandlung in nicht bioverfügbare Formen reduziert werden. Besonders relevant ist die Umwandlung von Metallionen in Komplexverbindungen oder schwerlösliche Salze, denn freie Metallionen gelten in aufgenommenen Flüssigkeiten als besonders bioverfügbar (Connell, 2005, S. 233f).

Im Folgenden sollen die untersuchten Elemente kurz beschrieben werden. Die Beschreibungen beschränken sich auf die historische und heutige Verwendung der Elemente bzw. ihrer Verbindungen als möglicher anthropogener Eintrag in die Umwelt und ausgewählte biochemische bzw. medizinisch-toxikologische Wirkungen, um das breite Wirkungsspektrum zu skizzieren.

Quecksilber wird ausführlicher als andere Elemente behandelt, weil die gleichzeitige Untersuchung von Quecksilber und anderen Schwermetallen ein abgrenzendes Merkmal zu den Arbeiten anderer Autoren und daher ein Alleinstellungsmerkmal der vorliegenden Arbeit darstellt (siehe 1.4 Motivation und Zielsetzung der Arbeit).

1.1.1 Chrom (Cr)

Chrom ist ein wichtiger Zusatz bei der Herstellung von Spezialstählen und Chrom-Vanadium-Stahl. Verchromen ist ein gängiges Verfahren des Korrosionsschutzes, das zu einer glänzenden Oberfläche führt. Chrom(III)-Verbindungen sind in der Glas- und Keramikindustrie als Färbemittel im Einsatz, z.B.: als Chromgrün für die charakteristische Farbe grüner Glasflaschen. Durch die Fähigkeit, die Carboxylgruppen des Kollagens zu vernetzen, sind Chrom(III)-Verbindungen auch als Gerbstoffe in Verwendung. Chrom(VI)-Verbindungen, wie Chromate und Dichromate, sind starke Oxidationsmittel und wurden früher häufig als gelbe und orange Pigmente verwendet. Heute finden sie sich jedoch nur mehr sehr selten in speziellen Schutzanstrichen (Enghag, 2004, S. 583-587, Ternes, 2013, S. 81-84; Holleman et al., 2007, S. 1565f.).

In geringen Mengen ist Chrom(III) essentiell beim Glukoseabbau im Blut. Chrom(VI) ist im Gegensatz zu Chrom(III) und metallischen Chrom ein starkes Mutagen und Kanzerogen. Als Chromat bzw. Dichromat kann es durch seine Ähnlichkeit zum Sulfat-Ion in die Zelle eindringen und wirkt dort als Komplexbildner und Oxidationsmittel (Ternes, 2013, S. 85ff.; Holleman et al., 2007, S. 1562).

1.1.2 Eisen (Fe)

Reines Eisen wird in geringem Ausmaß als Katalysatormaterial für verschiedene Synthesen genutzt. Das meiste gewonnene Eisen wird in Form von Gusseisen oder Stählen verwendet. Durch unterschiedliche Legierungen können dabei unterschiedliche Einsatzbereiche bedient werden. Eisenverbindungen sind wichtige Pharmazeutika (z.B.: Eisenpräparate zur Behandlung von Eisenmangel) oder Pigmente, wobei durch die magnetischen Eigenschaften mancher Verbindungen neben Bunt- auch Magnetpigmente hergestellt werden können (Enghag, 2004, S. 210-214, Ternes, 2013, S. 113f. und 143; Holleman et al., 2007, S. 1636 und 1644f.)

Eisenhaltige Enzyme finden sich in Pflanzen und Tieren weit verbreitet, etwa in Enzymen der Chlorophyllsynthese, Photosynthese oder bei der Nitrifikation in den Nitrogenasen. Für Menschen wichtig ist die Rolle des Eisens im aktiven Zentrum des Hämoglobins. Bei hohen Dosen kommt es zur Einlagerung in die Leber und in weiterer Folge durch die Bildung reaktiver Sauerstoffspezies zu Krebserkrankungen bzw. einer Anfälligkeit gegenüber Infektionskrankheiten (Enghag, 2004, S. 210-214, Ternes, 2013, S. 113f. und 143; Holleman et al., 2007, S. 1636 und 1644f.).

1.1.3 Nickel (Ni)

Nickel wird in Legierungen wie Weißgold und als Korrosionsschutz (Vernickeln) eingesetzt. Nickel ist ein gängiges Katalysatormaterial, etwa für die Hydrierung ungesättigter Fettsäuren bei der Margarineherstellung. In modernen Elektrogeräten findet es sich in Nickel-Metallhydrid-Akkus. Nickel(II)-Verbindungen sind Katalysatormaterialien und dienen zum Färben von Gläsern und Keramik (Enghag, 2004, S. 701-705, Ternes, 2013, S. 137f. und 143; Holleman et al., 2007, S.1709ff.).

Nickel findet sich beim Menschen im aktiven Zentrum von Enzymen, wie etwa Urease, und ist vermutlich am Kohlehydratmetabolismus beteiligt. Nickelstäube sind starke Gifte und wirken als Kanzerogen. Nickel kann bei sensiblen Personen eine Kontaktallergie, die Nickel-Dermatitis, auslösen (Enghag, 2004, S. 701-705, Ternes, 2013, S. 137f. und 143; Holleman et al., 2007, S.1709ff.).

1.1.4 Kupfer (Cu)

Kupfer ist ein schon lange verwendetes Legierungsmetall; es wird in Legierungen wie Messing oder Bronze in verschiedenen Anteilen eingesetzt. Speziellere Legierungen sind beispielsweise Konstantan oder Phosphorbronzen. Reines Kupfer dient als Leitungsmaterial und wird in der Galvanik verwendet. Kupfer ist in vielen Formen ein wichtiges Münzmetall. Kupfersalze werden als farbgebende Substanzen für Gläser und Emaille (CuO, Kupfer(II)oxid) oder als Spritzmittel im Weinbau (CuSO₄, Kupfer(II)sulfat) verwendet (Enghag, 2004, S. 146f. und 162ff., Ternes, 2013, S.148ff. und 152; Holleman et al., 2007, S. 1433 und 1438).

Kupferhaltige Enzyme sind für viele extrazelluläre Oxidation-Reduktions-Vorgänge essentiell. In Krebsen und Mollusken findet man es in Hämocyaninen (hämoglobinähnliche Enzyme mit Kupfer als Metallion). Der oligodynamische Effekt von metallischem Kupfer erklärt den Einsatz als antibakterielles Mittel, wie z.B. die Kupfermünze in der Blumenvase. Hohe Dosen des essentiellen Metalls sind toxisch, werden aber in der Leber an Metallothioneine gebunden und so entgiftet (Enghag, 2004, S. 165, Ternes, 2013, S.153-163; Holleman et al., 2007, S. 1434).

1.1.5 Zink (Zn)

Zink ist ein wichtiges Legierungsmetall (Messing), Material in Batterien und relevant in Bereichen des Korrosionsschutzes (Verzinken), es dient dabei als Opferanode bzw. bildet eine Passivierungsschicht aus. Zinksalze dienen unter anderem als Pigment oder Füllstoff (ZnO, Zink(II)oxid) oder werden in Kosmetika und Pharmazeutika als Desinfektionsmittel oder Adstringentien (ZnO, Zink(II)oxid; ZnSO₄*7H₂O, Zink(II)sulfat-Heptahydrat) verwendet. Mit Diethylzink erfährt Zink in Form einer metallorganischen Verbindung eine Nischenanwendung in der Buchkonservierung (Enghag, 2004, S. 772ff.; Ternes, 2013, S.175ff.; Holleman et al., 2007, S. 1488).

Zink ist ein für Menschen essentielles Metall. Es ist an den katalytischen Zentren vieler Enzyme beteiligt und ist besonders für die Replikation der RNA und DNA wichtig. Gemeinsam mit Ca²⁺ ist Zn²⁺ wichtig für die Ausbildung der Tertiär- und Quartärstruktur von Proteinen. Mangelercheinungen sind unter anderem Wuchsstörungen und Haarausfall.

Vergiftungserscheinungen sind neben dem „Grieß-Fieber“ (ZnO-Vergiftung) Durchfall. Zink beeinflusst die Kupferaufnahme; Kupfermangel als Symptom eines erhöhten Zinkspiegels kann in weiterer Folge zu einer Anämie führen (Enghag, 2004, S. 775.; Ternes, 2013, S.186; Holleman et al., 2007, S. 1484).

1.1.6 Selen (Se)

Selen hat in bestimmten Modifikationen die Eigenschaft, seine Leitfähigkeit durch Bestrahlung mit Licht zu erhöhen, und kann daher als Photorezeptor bzw. Photoelektrode verwendet werden. Eine weitere Anwendung in der Elektronik ist der Einsatz als Gleichrichter. In der Glas- und Keramikerzeugung werden Selenverbindungen als rote und rosa Färbemittel eingesetzt bzw. in geringen Konzentrationen als Entfärbemittel von durch grünem Glas verunreinigten Altglas (Enghag, 2004, S. 1069f.; Ternes, 2013, S.358; Holleman et al., 2007, S. 620).

Selen bildet neben anorganischen (Selenide, Selenite, Selenate, etc.) auch organische analoge Verbindungen zu Schwefel. Selenocystein und Selenomethionin sind neben den Enzymen Glutathion-Peroxidase und Thioredoxin-Reduktase die wichtigsten Fundorte im menschlichen Organismus. Selenmangel äußert sich unter anderem in Erkrankungen der Muskulatur, Lebernekrosen und Grauem Star. In Mangelgebieten wird Selen entweder direkt als Präparat ausgegeben oder indirekt, durch Selen-Düngung von Feldern, zugeführt. Vergiftungen führen beispielsweise bei Eseln oder Pferden zu Hufentzündungen und bei Menschen zu brüchigen Nägeln oder Haaren (Enghag, 2004, S. 1070f.; Ternes, 2013, S.359-362; Holleman et al., 2007, S. 617).

Durch Bildung von Quecksilber(II)selenid und anschließender Inaktivierung an einem Proteinkomplex kommt Selen eine wichtige Rolle bei der Entgiftung von Quecksilber zu. Gleichzeitig erhöhte Selen- und Quecksilberkonzentrationen fand man bei häufig von hohen Quecksilberaufnahmen betroffenen Tierarten und Menschen in besonders exponierten Berufen (Chen et al., 2006, S. 297; Ternes, 2013, S.360).

1.1.7 Silber (Ag)

Silber wird wegen seiner geringen Härte oft legiert, um als Schmuck- oder Münzmetall verwendet zu werden. In Batterien wird es in steigendem Ausmaß gemeinsam mit Zink genutzt. Eine im Verschwinden befindende Anwendung ist die Verwendung von Silbersalzen in der Photographie. Viele Silbersalze reagieren bei Lichteinfall mit der Bildung von elementarem Silber, das sich an der Luft dunkel färbt. Für den Menschen nicht essentiell und sehr selten giftig, stellt es für Mikroorganismen ein starkes Gift dar. Silberverbindungen dienen deshalb zur Prophylaxe gegen Gonokokken bei Neugeborenen und als antibakterieller Zusatz in Kosmetika, Pharmazeutika und Textilien (Enghag, 2004, S. 136ff., Ternes, 2013, S. 166-169; Holleman et al., 2007, S. 1452-1456).

Silber in Form von Silber-Nanopartikeln („AgNPs“) gehört zu den am häufigsten eingesetzten Nanopartikeln. Untersuchungen an Zebrafischen haben die toxische Wirkung auf Fischembryonen und ausgewachsene Fische aufgezeigt. Die nachgewiesene verstärkte Bildung von mRNA für Metallothioneine legt die Bildung von Ag^+ aus Silber-Nanopartikeln in Geweben nahe, schließt aber eine Erhöhung durch freie Radikale, die durch Silber-Nanopartikel gebildet werden, nicht aus. Ionisches Silber und Silber-Nanopartikel haben in Tests auf ihre Zytotoxizität ähnliche Ergebnisse aufgezeigt. *In vitro*-Studien an menschlichen Gewebekulturen sollen die bei Fischen gewonnenen Erkenntnisse besser auf den Menschen übertragbar machen (Choi et al., 2010, S. 151, 157f.; Visai et al., 2013, S. 369ff.).

1.1.8 Cadmium (Cd)

Wichtige Anwendungen von Cadmium in der Metallurgie waren Schutzüberzüge für metallische Gegenstände. Der Einsatz in der Schmuckindustrie ist heute verboten, war aber bis vor wenigen Jahren üblich. Cadmiumsalze werden heute in der Galvanik oder als Katalysatoren eingesetzt (CdO, Cadmium(II)oxid). Cadmium(II)sulfid ist eines der wenigen bunten Schwermetallsulfide, weshalb es lange als gelbes Pigment eingesetzt wurde und somit für die charakteristische Farbe von Postbussen, Briefkästen oder Schulbussen sorgte. In Nickel-Cadmium-Akkumulatoren wurde Cadmium(II)hydroxid als Elektrodenmaterial eingesetzt (Enghag, 2004, S. 778 und 785ff.; Ternes, 2013, S.188f.).

Cadmiumionen haben ähnliche Ionenradien und dieselbe Ladung wie Calcium- oder Zinkionen und können diese daher ersetzen oder verdrängen. Es gibt einen dokumentierten Fall einer cadmiumspezifischen Carboanhydrase bei der marinen Kieselalge *Thalassiosira weissflogii*, in der Cadmium nicht zur Fehlfunktion führt und unter Zn-Mangelbedingungen der Normalfall zu sein scheint. Durch den Einbau in Knochen kann es zu Störungen der Mineralisation kommen und damit verbunden zu abnehmender Knochendichte. Die Itai-Itai-Krankheit ist auf diese Ursache zurückzuführen. Die Störung der Vitamin D₃-Synthese ist ebenfalls auf die Ähnlichkeit zu Ca²⁺ zurückzuführen (Enghag, 2004, S. 787f.; Ternes, 2013, S.189ff.; Holleman et al., 2007, S. 1484; Lane et al., 2000, S. 4627).

1.1.9 Quecksilber (Hg)

Verwendung

Die Einsatzgebiete für metallisches Quecksilber waren in der Vergangenheit sehr viel breiter gestreut als heute. Neben dem heute nicht mehr üblichen Einsatz in Batterien oder als Elektrode in der Chlor-Alkali-Elektrolyse ist der Einsatz in Gasentladungslampen, in Amalgamen (Zahnfüllungen, Goldabbau, früher auch beim Feuervergolden) und in Messgeräten, wie Thermometern und Barometern, relevant (Bailey et al., 2002, S: 394; Holleman et al., 2007, S. 1499f.; Enghag, 2004, S: 797f.).

Anorganische Quecksilbersalze wie Quecksilber(I)chlorid (Kalomel, Hg₂Cl₂) und Quecksilber(II)sulfid (Zinnober, HgS) werden heute als Elektrodenmaterial, Katalysator und seltener als Antiseptikum oder in der Pyrotechnik bzw. als rotes Pigment (Zinnoberrot) und Ausgangspunkt für die Quecksilberherstellung verwendet (Bailey et al., 2002, S.394; Ternes, 2013, S. 194f.).

Organische Quecksilberverbindungen unterliegen heute strengen Bestimmungen und Beschränkungen. Ihr Einsatzgebiet war bzw. ist die Anwendung als Fungizid in Saatbeizmitteln, Schleimbildungshemmer in Papiermühlen, Schutzanstrichen gegen Schimmel sowie Fäule und als Konservierungsmittel für Impfstoffe (Thiomersal) (Bailey et al., 2002, S.394; Gad, 2005, S. 37).

Ökologische und toxikologische Effekte

Quecksilber ist in der Umwelt in Form verschiedener chemischer Spezies anzutreffen, die sich in ihrer Toxikologie deutlich unterscheiden. Diese Spezies sind in einem ständigen Kreislauf durch verschiedene Kompartimente (Atmosphäre, Boden und Sedimente, Gewässer und Biota) ständigen Umwandlungsprozessen unterworfen (Goyer et al., 2001, S. 834; Wiener et al., 2003, S. 414).

Der größte Eintrag in diesen Kreislauf ist durch gasförmiges elementares Quecksilber gegeben, wie es etwa bei Verbrennungsprozessen in Kraftwerken entsteht. Böden und Sedimente sind die wichtigsten Ablagerungsorte für Quecksilber, aus denen es aber wieder remobilisiert werden kann. Die Umweltchemie des Quecksilbers ist von verschiedenen Faktoren abhängig und reagiert auf kleinste Änderungen in den Umweltbedingungen (Wiener et al., 2003, S. 413-417).

Die Toxizität von Quecksilberverbindungen ist stark von der aufgenommenen Spezies und der Aufnahmeroute abhängig. Allgemein gilt, dass organische Verbindungen giftiger als anorganische, Quecksilber(II)verbindungen giftiger als Quecksilber(I)verbindungen und gasförmiges elementares Quecksilber giftiger als flüssiges ist. Der Grund dafür sind die Unterschiede in der Löslichkeit und der Permeabilität durch Biomembranen. Quecksilberdämpfe und organische Verbindungen greifen das Zentralnervensystem an und führt unter anderem zu Zittern in den Händen und emotionaler Instabilität (Ternes, 2013, S. 200ff.; Manahan, 2003, S. 235).

1.1.10 Blei (Pb)

Klassische Einsatzgebiete für Blei und seine Legierungen waren Bleche und Rohre, die Verwendung in Lettermetall, Elektrodenmaterial für Akkumulatoren, Herstellung von Schrot, Abschirmung gegen radioaktive Strahlung und als Material für Gewichte. Seine Verbindungen wurden unter anderem als Pigmente (PbS , Bleiglanz; PbCrO_4 , Blei(II)chromat und Pb_3O_4 , Mennige) oder in der Pyrotechnik ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Blei(II)nitrat) verwendet. Unter den organischen Bleiverbindungen ist der Einsatz von Tetraethylblei als Antiklopffmittel in Treibstoffen erwähnenswert (Enghag, 2004, S. 950-967; Ternes, 2013, S.261-266; Holleman et al., 2007, S. 1006f.).

Als chalkophiles Element hat Blei, wie auch Quecksilber, eine hohe Affinität zu Schwefel, was zur Anlagerung an Thiolgruppen in wichtigen Biomolekülen und deren Inaktivierung oder Funktionsänderung führt. Es stört etwa die Synthese von Chlorophyll und Hämoglobin. Hämoglobin-Mangelerkrankungen durch Bleiacetat und andere Bleiverbindungen sind seit der römischen Antike beschrieben. In Menschen reichert es sich in Nägeln und Haaren an und ersetzt Calcium in Knochen und Zähnen. Wo immer es möglich ist, wird daher Blei heute durch andere Materialien ersetzt (Enghag, 2004, S. 968ff.; Ternes, 2013, S.266ff.; Holleman et al., 2007, S. 1002).

1.2 Gesetzeslage zu Metallen in Nahrungsmitteln

Im Rahmen der Diskussion und der Zusammenfassung soll auf die gesetzlichen Bestimmungen Bezug genommen werden, die die Konzentration bestimmter metallischer Kontaminanten in Lebensmittel regeln. Dabei soll die Lage in der Republik Südafrika mit jener der Europäischen Union verglichen werden. Im folgenden Kapitel wird folglich auf die relevanten Gesetze sowie Verordnungen und auf ihre Genese eingegangen.

1.2.1 Republik Südafrika

Die gesetzliche Grundlage für Kontaminanten in Nahrungsmitteln bildet der von *Department of Health* erlassene „*Foodstuffs, Cosmetics and Disinfectants Act, 1972 (Act 54 of 1972) – Regulation relating to maximum levels for metals in foodstuffs*“. Dieser Gesetzestext wird seit 1972 durch verschiedene An- und Beilagen („*Annexures*“) den Erfordernissen der Zeit angepasst. In der Aussendung des *Department of Health* No.R. 500 vom 30. April 2004 sind „*maximum levels*“ für 8 Metalle bzw. Halbmetalle gelistet. Für Fische sind für folgende Elemente „*maximum levels*“ angegeben: Arsen, Cadmium, Blei und Quecksilber (als Methylquecksilber). Bei Quecksilber wird weiters zwischen Raubfischen (inklusive Schwertfisch) und anderen Fischen unterschieden, um der unterschiedlichen Anreicherung aufgrund der Ernährung gerecht zu werden (Department of Health, 2004).

Tabelle 1: Übersicht über für Fisch relevante „maximum level“ (Department of Health, 2004)

Element	Nahrungsmittel	„maximum level“
As	Fisch und verarbeiteter Fisch	3,0 (mg/kg bzw. mg/l)
Pb	Fisch und verarbeiteter Fisch	0,5 (mg/kg bzw. mg/l)
Cd	Fisch und verarbeiteter Fisch	1,0 (mg/kg bzw. mg/l)
Hg	Raubfische und Schwertfisch	1,0 (mg/kg bzw. mg/l)
Hg	andere Fische und verarbeitete Fische	0,5 (mg/kg bzw. mg/l)

1.2.2 Europäische Union

Die Grundlage für Bestimmungen auf dem Gebiet der Europäischen Union bildet die „Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln“. In diesem Text wird der Begriff der Kontaminanten definiert und aufgezählt, was Kontaminanten im Sinne der Verordnung darstellen. Bezogen auf die untersuchten Schwermetalle, betrifft dies Blei, Cadmium und Quecksilber. Seit dem Inkrafttreten am 09. Januar 2007 wurde die Verordnung durch ändernde Rechtsakte angepasst. Die letzte Änderung trat am 02. Juli 2014 durch die „Verordnung (EU) Nr. 488/2014 der Kommission vom 12. Mai 2014 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 bezüglich der Höchstgehalte für Cadmium in Lebensmitteln“ in Kraft (Europäische Union, 2015).

Tabelle 2: Höchstgehalte relevanter Metalle in Fischen und Fischereierzeugnissen (Europäische Union, 2006; Europäische Union, 2014)

Element	Nahrungsmittel	Höchstgehalt
Pb	Muskelfleisch von Fischen	0,30 mg/kg Frischgewicht
Cd	Muskelfleisch von Fischen, (ausgenommen die unter 3.2.13, 3.2.14 und 3.2.15 aufgeführten Fischarten)	0,050 mg/kg Frischgewicht
Hg	Fischereierzeugnisse und Muskelfleisch von Fischen (ausgenommen die unter 3.3.2 aufgeführten Fischarten).	0,50 mg/kg Frischgewicht

Die Verordnungen basieren auf Ergebnissen der EFSA (*European Food Safety Authority*), die auf der Internetpräsenz der Europäischen Kommission mit Stand 26.09.2016 unter http://ec.europa.eu/food/safety/chemical_safety/contaminants/catalogue/index_en.htm im Menüpunkt „*Metals and metalloids*“ unter den einzelnen Kontaminanten einsehbar sind.

Die „*scientific opinions*“ der EFSA sind ausführliche Zusammenstellungen, die begründen, ob und in welcher Art von Empfehlungen internationaler Organisationen abzuweichen ist. Die Veröffentlichungen bieten einen Überblick über die Chemie, Toxikologie, die Verwendung der Kontaminanten und mögliche gesundheitliche Folgen. Empfehlungen werden auf Basis der durchschnittlichen Schwermetallgehalte einzelner Nahrungsmittel und ihrem Anteil an der gesamten zu sich genommenen Nahrung ausgestellt. Wenn sich für bestimmte Bevölkerungsgruppen besondere Umstände ergeben, wird dies auch in den Empfehlungen berücksichtigt. Diese Aussagen beziehen sich in erster Linie auf das Element Quecksilber, sind jedoch ebenfalls auf andere Elemente übertragbar (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), 2012).

1.3 Bioakkumulation und Bioindikatoren

Die möglichen negativen Auswirkungen von erhöhten Metallkonzentrationen in Gewässern machen regelmäßige Kontrollen notwendig. Die in der Vergangenheit übliche alleinige Analyse von Wasserproben wird heute kritisch hinterfragt, weil die Bioverfügbarkeit der untersuchten Elemente nicht in Betracht gezogen wird. Die Untersuchung biologischer Proben ist aber in der Lage, eine Aussage über die Bioverfügbarkeit eines Elements im Untersuchungsgebiet zu liefern (Hauser-Davis et al.; 2012, S. 1589).

Meller (2002, S. 99-103) fasst die möglichen Schwächen der Gewässergütebestimmung durch Bioakkumulation zusammen:

1. Labor- und Freilanduntersuchungen sind oft nicht vergleichbar. Die Ergebnisse sind sehr stark von den gewählten Taxa und dem untersuchten Ökosystem abhängig. Für aussagekräftige Ergebnisse ist eine fundierte Kenntnis der Beziehungen in den trophischen Niveaus notwendig. Reine Laborexperimente wiederum bergen die Gefahr einer zu starken Simplifizierung.
2. Die Evaluation der möglichen Gefahr für die Umwelt wird von verschiedenen Institutionen nicht nach einheitlichen und standardisierten Methoden durchgeführt.
3. Die Untersuchungen beziehen sich hauptsächlich auf die mögliche Anreicherung aus dem Kompartiment Wasser und vernachlässigen meist die Anreicherung aus dem Sediment in benthischen Organismen.

Die Wahl der Taxa kann von verschiedenen Faktoren beeinflusst werden. Die Wahl von carnivi- bzw. piscivoren Fischarten hat sich in verschiedenen Studien als sinnvoll erwiesen. Das Monitoring dieser oft begehrten Speisefische hat den positiven Nebeneffekt, die Gefahr der Anreicherung von Metallen im Menschen zu überwachen (de Jesus et al., 2014, S. 555).

Die einfache Beschaffung größerer Mengen an Fisch, die passende Körpergröße und die hohe Lebenserwartung vieler Arten tragen zur guten Anwendbarkeit von Fischarten als Bioindikatoren bei. Fische und Fischfang sind in vielen Gebieten von ökonomischem Interesse und die Rolle von Fischen als „Symbole für Wasserqualität“ ist der breiten Öffentlichkeit gut zugänglich (Ashraf et al., 2012, S. 209f.).

Bei der Anreicherung von Metallen an biogenes Material bzw. in lebenden Organismen kann zwischen verschiedenen Szenarien bzw. Mechanismen unterschieden werden. Die Anlagerung an Biomasse (Zellwand oder Zellmembran lebender oder toter Organismen) wird Biosorption genannt. Sie lässt sich als reiner Adsorptionsvorgang beschreiben, bei dem die funktionellen Gruppen von Biopolymeren als Ionentauscher fungieren (Chojnacka, 2009, S. 5ff.).

Erst bei der Aufnahme in das Zellinnere von lebenden Zellen spricht Chojnacka (2009, S. 15) von Bioakkumulation. Sie und Meller (2002, S. ff.) unterscheiden verschiedene Szenarien für die Aufnahme. Bioakkumulation ist dabei der breiteste Begriff und schließt keinen Aufnahmepfad aus. Biokonzentration und Biomagnifikation beziehen sich nur auf einen Aufnahmepfad (Körperoberfläche bzw. Nahrung). Diese Unterscheidung kann auch auf die Faktoren angewandt werden, die die Anreicherung mathematisch beschreiben sollen. Für diese Faktoren ist zusätzlich noch relevant, ob das System bereits im Gleichgewicht ist oder noch nicht.

1.4 Motivation und Zielsetzung der Arbeit

Fische der Gattungen *Labeo* (Cuvier, 1816) und *Labeobarbus* (Rüppel, 1835) aus südafrikanischen Flusssystemen bzw. dem Vaal Dam waren bereits in der Vergangenheit Thema wissenschaftlicher Arbeiten. Manche Autoren haben zwar im Vaal Dam lebende Arten untersucht (Coetzee et al., 2002; Nussey et al., 1999; O'Brien et al., 2014), die Proben aber in den Zuläufen des Stausees oder in anderen Gewässern gezogen oder es wurde nur eine einzige Art aus dem Vaal Dam untersucht (Lynch et al., 2016; Gillbert et al., 2014).

Die vorliegende Arbeit soll Schwermetallgehalte (Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Ag, Cd, Hg und Pb) in 3 Fischarten, jeweils in 2 oder 3 verschiedenen Organen (Muskel, Leber und Darm), und Sedimentproben aus dem Vaal Dam liefern. Selen ist zwar weder ein Metall noch hat es eine Dichte über 5 g/cm³, aber es steht in Zusammenhang mit der Entgiftung von Quecksilber und wurde deshalb ebenfalls bei den Gewebeprobe mit untersucht (Chen et al., 2006, S. 297; Ternes, 2013, S.360).

Durch die Bestimmung der Schwermetallgehalte in 3 Arten und die Auswahl der untersuchten Elemente, die im Gegensatz zu anderen Autoren (Lynch et al., 2016; Gillbert et al., 2014) auch Quecksilber umfasst, kann die vorliegende Arbeit einen guten Überblick über die Situation im Vaal Dam liefern.

2. Materialien und Methoden

2.1 Herkunft und Art der untersuchten Proben

2.1.1 Das Untersuchungsgebiet: der Vaal Dam

Der Vaal Dam ist ein Stausee rund 120 km südlich von Pretoria (Republik Südafrika). Der wirtschaftliche Aufschwung zu Beginn des letzten Jahrhunderts in der Region um Johannesburg und seine Lage abseits großer Fließgewässer machten ein modernes Wassermanagement notwendig. Ursprünglich als Vaalbank-Dam geplant, erfüllte er während seiner Bauphase in den 1930er-Jahren auch eine wichtige Funktion als Wirtschafts- und Arbeitskraftmotor. Die Wirksamkeit als Wasserspeicher und Hochwasserschutz wurde bereits im Jahr nach seiner Fertigstellung getestet. Heute beträgt die Höhe der 1938 fertiggestellten Talsperre durch zwei zusätzliche Erhöhungen 63 m, bei einer maximalen Kapazität von etwa $2,53 \cdot 10^8 \text{ m}^3$. Das *Department: Water & Sanitation* der Republik Südafrika listet diesen Staudamm unter den fünf wichtigsten („*big five*“) für die Versorgung der Bevölkerung. Durch die derzeitige angespannte Wettersituation, eine längere Dürreperiode, liegt die derzeitige (Stand 30.04.2016) Kapazität bei nur rund 44% der Maximalkapazität (Department: Water & Sanitation, 2016; Rand Water, 2016; van Vuuren, 2008).

Der Stausee befindet sich an der Grenze dreier Provinzen: Freistaat, Gauteng und Mpumalanga. Das eigentliche Untersuchungsgebiet ist eine Insel im Stausee. Sie hat eine Nord-Süd-Erstreckung von etwa 3 km und hat an ihrer schmalsten Stelle eine Ost-West-Erstreckung von etwa 250 m bzw. an ihrer breitesten eine von rund 600m. Die Insel liegt auf dem Territorium der Provinz Freistaat, ungefähr 1485 m über Normalnull und ist circa 1,5 km Luftlinie vom Westufer entfernt. Sie wird zurzeit ausschließlich von der Universität von Johannesburg genutzt und daher auch als „UJ-island“ bezeichnet (Abb. 2).

Das Einzugsgebiet des Vaal River bzw. in weiterer Folge des Vaal Dam ist von drei geologischen Supergruppen geprägt. Die Verwitterungsprodukte der Karoo-, Ventersdorp- sowie Witwatersrand-Supergruppe sind Tonminerale (Illit, Smectit bzw. Kaolinit) und damit mögliche nicht anthropogene Quellen für Cr, Fe, Ni, Cu und Zn (Gouws et al., 1997, S. 220).



Abb. 2: Blick von UJ-Island zum Festland

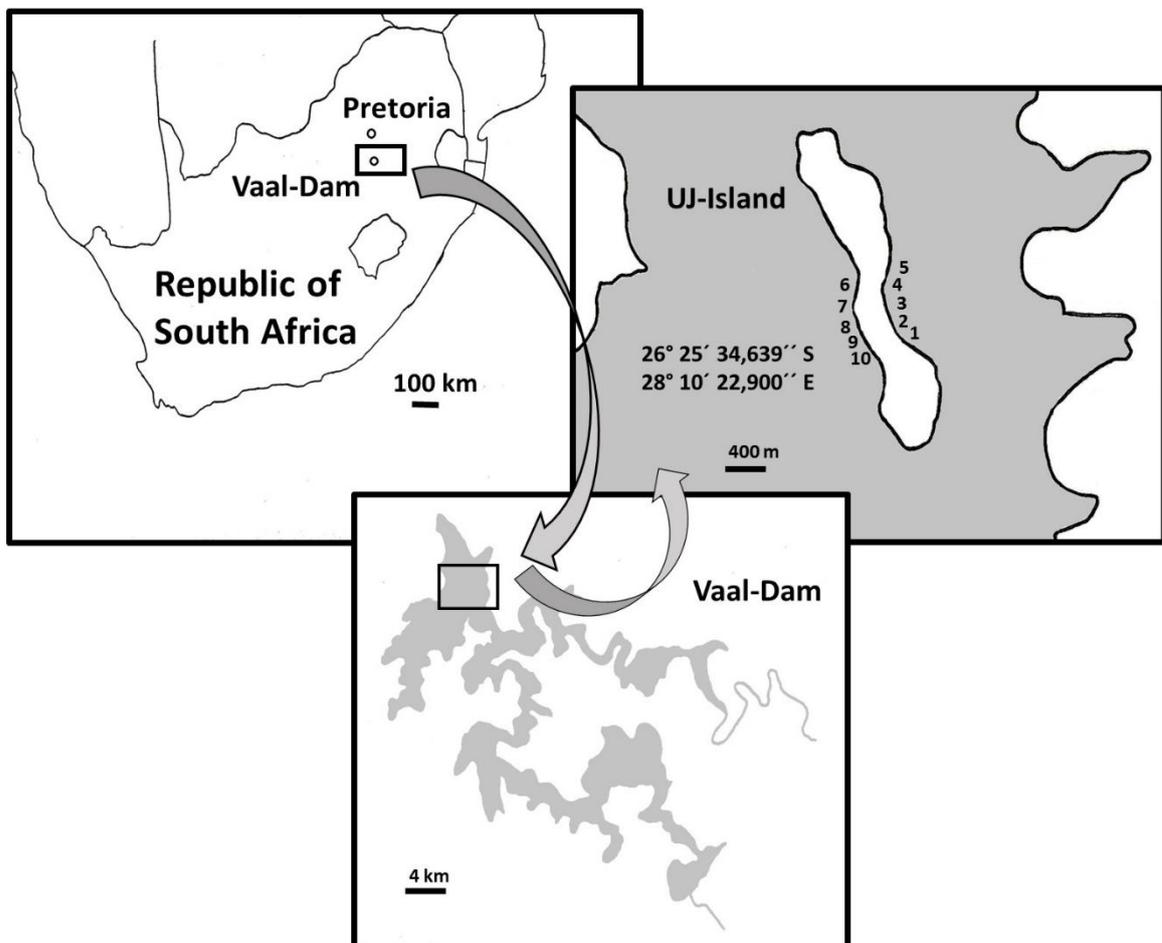


Abb. 3: Lage des Vaal Dam in der Republik Südafrika; Lage des beprobten Gebietes im Stausee und Lage der Probenahmestellen der Sedimentproben (1-10, entsprechen der Nummerierung der Einzelproben z.B.: ES1a an Probestelle 1 gezogen)

2.1.2 Proben

Die Proben standen für diese Arbeit bereits in gefriergetrocknetem Zustand zur Verfügung. Folgende Informationen wurden von der Probennahme zur Verfügung gestellt (Franz Jirsa, persönliche Mitteilung):

Die Probennahme erfolgte im Januar 2016. Die Befischung erfolgte mittels Kiemennetzen östlich und westlich des schmalen mittleren Inselbereichs. Die Sedimentproben wurden ebenfalls in diesem Bereich gezogen, jeweils fünf auf jeder Seite im Abstand von jeweils etwa 100 m (siehe Abb. 3, rechtes Bild). Die Fische wurden vor Ort getötet und seziiert, Gewebeproben mittels rostfreiem Stahlbesteck entnommen und sofort tiefgekühlt. Die Gefriertrocknung der Proben erfolgte nach Transport in gefrorenem Zustand vom Vaal Dam in das Labor der Universität von Johannesburg. Die getrockneten Proben wurden in Polypropylenröhrchen verpackt und danach persönlich von Herrn Jirsa nach Wien gebracht. Die untersuchten Proben bestehen aus zehn Sedimentproben und Gewebeproben dreier südafrikanischer Fischarten. In Tabelle 3 sind für jede der drei Arten die entnommenen Gewebe und Daten zu den einzelnen Fischen, wie etwa Geschlecht, Totallänge (TL) und Masse, vermerkt. Ein Stern in der Spalte neben dem Geschlecht steht für eine mögliche Hybridisierung.

Die Zahl in der Kurzbezeichnung der Fischproben (z.B.: LUM 12) bezieht sich nicht auf die Nummerierung aus der Lageskizze, dies trifft nur auf die Sedimentproben zu.

Tabelle 3: Übersicht über die Fischgewebeproben mit Angaben zur Totallänge (TL), der Masse, dem Geschlecht (M männlich, W weiblich), einer möglichen Hybridbildung (*) und den entnommenen Gewebeproben (durch ✓ markiert)

<i>Labeobarbus kimberleyensis (Gilchrist & Thompson, 1913)</i>							
	TL (cm)	Masse (kg)	Geschlecht		Muskel	Leber	Darm
LAK 01	65,5	2,69	W		✓	✓	✓
LAK 02	45,0	0,72	M		✓	✓	✓
LAK 03	38,1	0,46	M		✓	✓	✓
LAK 04	34,5	0,36	M		✓	✓	✓
LAK 05	34,2	0,41	M	*	✓	✓	✓
LAK 06	34,8	0,42	W	*	✓	✓	✓
LAK 07	29,2	0,24	M	*	✓	✓	✓

<i>Labeobarbus aeneus (Burchell, 1822)</i>							
	TL (cm)	Masse (kg)	Geschlecht		Muskel	Leber	Darm
LAE 01	40,4	0,75	M		✓	✓	✓
LAE 02	39,9	0,62	W		✓	✓	✓
LAE 03	36,5	0,47	W		✓	✓	✓
LAE 04	33,5	0,38	M		✓	✓	✓
LAE 05	51,0	1,28	W		✓	✓	✓
LAE 06	36,8	0,52	M		✓	✓	✓
LAE 07	40,3	0,64	M		✓	✓	✓
LAE 08	36,5	0,54	W		✓	✓	✓
LAE 09	34,5	0,40	M		✓	✓	✓
LAE 10	40,3	0,68	M		✓	✓	✓
LAE 11	42,8	0,80	W		✓	✓	✓
LAE 12	?	?	?		✓	✓	-

<i>Labeo umbratus (Smith, 1841)</i>							
	TL (cm)	Masse (kg)	Geschlecht		Muskel	Leber	Darm
LUM 01	52,2	1,65	?		✓	-	-
LUM 02	46,8	1,22	M		✓	✓	-
LUM 03	51,6	1,45	W		✓	✓	-
LUM 04	44,5	0,85	W		✓	✓	-
LUM 05	44,4	0,83	W		✓	-	-
LUM 06	50,8	1,48	M		✓	✓	-
LUM 07	51,6	1,68	W		✓	✓	-
LUM 08	49,0	1,40	M		✓	✓	-
LUM 09	49,8	1,47	W		✓	✓	-
LUM 10	48,0	1,14	M		✓	✓	-
LUM 11	49,1	1,55	M		✓	✓	-
LUM 12	43,7	0,82	?		✓	✓	-

2.2 Untersuchte Fischarten

Südafrika zeichnet sich durch eine reiche Fischfauna aus. Die knapp über 100 Süßwasserarten können in definierte Faunengruppen eingeordnet werden. Das Gebiet des Vaal Dams ist der „*carroid faunal group*“ zuzurechnen. Die Fischarten dieser Gruppe kommen alle nur auf dem Gebiet der Republik Südafrika vor und sind daher alle Endemiten. Eine Besonderheit ist die Häufigkeit der Gattungen *Labeo* und *Labeobarbus* in dieser Gruppe (Russell, 2011, S. 117-121).

Die untersuchten Fischarten

- *Labeo umbratus* (Smith, 1841)
- *Labeobarbus aeneus* (Burchell, 1822)
- *Labeobarbus kimberleyensis* (Gilchrist & Thompson, 1913)

sind alle Mitglieder der Familien der Karpfenfische (Cyprinidae, Unterfamilie Cyprininae) und wurden bis vor Kurzem in den Tribus Labeonini (Lippenbarben) gestellt.

Die Systematik der Cyprininae ist durch häufige Polyploidie und die große Anzahl an Arten herausfordernd. Anhand von molekulargenetischen Befunden (mtDNA und Kern-DNA), Biogeographie und Studien der rezenten Arten der Unterfamilie wurde eine neue Systematik dieser Unterfamilie aufgestellt. Diese neue Systematik stellt die beiden Gattungen in zwei unterschiedliche basale Taxa (Yang et al., 2015, S. 97 u. 101).

***Labeo umbratus* (Smith, 1841) (engl.: *moggel*)**

L. umbratus ist ein südafrikanischer Süßwasserfisch. Die juvenilen Tiere dieser Spezies ernähren sich von kleinen Wirbellosen, während die adulten Detritusfresser sind. Die Art gilt als „nicht gefährdet – *least concern*“ und ist ein wichtiger Sport- und Speisefisch. Gefährdungen sind unter anderem die sinkende genetische Variabilität in den einzelnen Populationen und Wasserverschmutzung im Vaal-Flusssystem (Fishbase: *Labeo umbratus*, 24.04.2016; Swartz et al., 2007).



Abb. 4: *Labeo umbratus*, Zeichnung von McCoy in „Zoology of South Afrika“, 1838
(https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/23/Labeo_umbratus_McCoy.jpg, 24.04.2016)

***Labeobarbus aeneus* (Burchell, 1822) (engl.: *Vaal-Orange smallmouth yellowfish, smallmouth yellowfish*)**

L. aeneus ist ein endemischer Süßwasserfisch des Vaal-Orange-Flusssystems. Zum Laichen wandert diese omnivore Fischart die Flüsse hinauf. Die Art gilt ebenfalls als „nicht gefährdet – *least concern*“ und ist, wie auch *Labeo umbratus*, ein wichtiger Speise- und Sportfisch. Die Art ist durch Verschmutzung aufgrund von Abwassereinleitungen in die Flüsse und eine mögliche Hybridisierung mit *Labeobarbus kimberleyensis* gefährdet (Fishbase: *Labeobarbus aeneus*, 24.04.2016; Swartz et al., 2007).



Abb. 5: *Labeobarbus aeneus*, Photo Orange-River, Richterveld (https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Labeobarbus_aeneus#/media/File:Labeobarbus_aeneus,_Orange_river,_Richtersveld.jpg, 24.04.2016)

***Labeobarbus kimberleyensis* (Gilchrist & Thompson, 1913) (engl.: Vaal-Orange largemouth yellowfish, largemouth yellowfish)**

L. kimberleyensis ist der größte einheimische Knochenfisch der Republik Südafrika und ebenfalls ein Endemit im Gebiet des Vaal-Orange-Flusssystem. Die Art kam ursprünglich in anderen Habitaten vor, kommt aber auch mit den Lebensbedingungen in Stauseen gut zurecht. *L. kimberleyensis* ist attraktiver Sportfisch, der heute, teilweise verpflichtend, nach dem Fang wieder freigelassen wird. Ab einer bestimmten Länge von rund 30 cm ernährt sich dieser räuberische Süßwasserfisch fast ausschließlich piscivor. Sein Gefährdungsstatus, bei abnehmenden Populationsgrößen, ist heute bei „Gefährdung zunehmend – *near threatened*“ angesetzt. Die Gefährdung geht vor allem von Gewässerverschmutzung nach dem Vaal Dam aus. *L. kimberleyensis* kann durch mtDNA nicht von *L. aeneus* unterschieden werden. Die Verwandtschaft beider Arten wird derzeit genauer untersucht (Fishbase: *Labeobarbus kimberleyensis*, 24.04.2016; Impson et al., 2007; Bloomer et al., 2007).



Abb. 6: *Labeobarbus kimberleyensis*, Vaal River (http://www.theguidescompany.co.za/wp-content/uploads/2013/05/IMG_1079.jpg, 24.04.2016)

2.3 Analysen

2.3.1 Probenvorbereitung

Mit Ausnahme der Bestimmung des Glühverlustes erfolgten alle Messungen aus salpetersauren Lösungen. Die dafür notwendigen Aufschlüsse wurden für beide Matrices (Fischgewebe und Sediment) auf unterschiedliche Weise durchgeführt, wobei Methoden gewählt wurden, die schon in der Literatur beschrieben sind (z.B.: Jirsa et al., 2014, 1272f.).

Um mögliche Kontaminationen durch die Verwendung von stählernen Messern bzw. Spateln zu verhindern, erfolgte das Zerteilen bzw. Einwiegen der Probe mit Keramikmessern bzw. Einweglaborspateln aus Polypropylen. Verwendete Glasgeräte wurden nach der maschinellen Reinigung mit Waschsäure (~2% HNO₃ aus 69%, TraceSELECT® Firma Fluka und Millipore-

Wasser (18 MΩcm, im weiteren Text nur mehr als Millipore-Wasser geschrieben)) und Millipore-Wasser.

Der Aufschluss des Sedimentes erfolgte in Glasaufschlussröhren mit einem Aufschlussgemisch aus 4,5 ml HNO₃ (69%, TraceSELECT® Firma Fluka) und 4,5 ml Millipore-Wasser. Es wurden 0,2 g Sediment auf 0,1 mg genau eingewogen. Da sich keine sichtbaren großen Fremdkörper (einzelne große Kiesel, Holzstücke, Metallstücke etc.) in den Proben befunden haben und das Sediment feinkörnig war, konnte auf einen vorhergehenden Siebeschritt verzichtet werden. Die mit einem Luftkühler versehen befüllten Aufschlussröhrchen wurden in einem Heizblock mit entsprechenden Ausnehmungen für zwei Stunden bei 130 °C erhitzt. Nach erfolgtem Aufschluss und einer kurzen Abkühlphase wurde das Aufschlussgefäß zur Kühlung in ein großes, mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas gestellt, der Kühler mit Millipore-Wasser durchgespült und der Aufschluss in einen 20 ml-Messkolben überführt. Das Aufschlussröhrchen wurde zwei- bis dreimal mit Millipore-Wasser nachgespült und diese Lösungen ebenfalls in den Messkolben überführt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Kolben bis zur Marke aufgefüllt. Als letzter Schritt wurde die Lösung durch einen Spritzenvorsatzfilter filtriert (Teflon, Porenweite 0,2µm) filtriert, um eventuelle, nicht gelöste Bestandteile herauszufiltern. Um störende, gelöste nitrose Gase zu entfernen, wurde die Probe mehrmals bei geschlossenem Röhrchen geschüttelt und die entweichenden Gase unter laufendem Abzug entfernt. Die Lagerung des Filtrates erfolgte bei Raumtemperatur und vor Licht geschützt in beschrifteten Polypropylenröhrchen.

Der Aufschluss der Fischgewebe erfolgte durch Mikrowellenaufschluss in einem Mikrowellen-Aufschlussystem *MARS express* der Firma CEM Corp. Für die Quecksilberbestimmungen wurde ein Aufschluss mit einer Einwaage von 0,2 g und für die anderen Elemente ein Aufschluss mit einer Einwaage von 1,0 g, beide auf 0,1 mg genau, durchgeführt. Auffällige Knochenstücke wurden vor der Einwaage entfernt. Der Mikrowellenaufschluss verwendet neben dem Aufschlussgemisch aus jeweils 4,5 ml HNO₃ (69%, TraceSELECT® Firma Fluka) und 4,5 ml Millipore-Wasser zusätzlich 1 ml H₂O₂ (30%, TraceSELECT® Firma Fluka), um vorhandene Fettsäuren zu oxidieren. Der Aufschluss erfolgte in Teflon-Aufschlussröhrchen, die mit einem Stopfen aus Teflon und einem Schraubverschluss verschlossen wurden. Die Teflon-Aufschlussröhrchen wurden in den Einsatz des Mikrowellen-Aufschlussystems eingesetzt und so angeordnet, dass keine Probleme durch entstehende Unwucht zu erwarten waren. Je nach

Anzahl der Probe wurde entweder eine Express-Methode für acht oder 20 Gewebeproben (GEWEBE8TUBES –Xpress bzw. GEWEBE20TUBES – Xpress) im Menü ausgewählt. Die Methoden bestehen aus einen bestimmten Temperatur-Gradienten, der während der Aufschlussdauer gefahren wird. Nach einer Abkühlphase wurden die Aufschlüsse in 15 ml-Messkolben überführt und die Teflon-Aufschlussröhrchen mit Millipore-Wasser nachgespült. Die weiteren Schritte bezüglich Filtration und Entfernung von nitrosen Gasen sind ident mit jenen der Sedimentproben.

2.3.2 Glühverlust – loss of ignition (LOI)

Die Bestimmung des Glühverlustes erfolgte direkt aus den gefriergetrockneten Sedimentproben. Eine besondere Vorbehandlung (siehe 2.3.1) war nicht notwendig. Zur Bestimmung des LOI wurden 1 g Sediment auf 0,1 mg genau in ein Porzellantiegelchen mit bekannter Masse eingewogen. Die Tiegel wurden in auf vorher festgelegte Positionen eines Ofeneinsatzes gestellt und für zwei Stunden in den auf 550°C vorgeheizten Muffelofen geschoben. Die Tiegel wurden zum Auskühlen über Nacht im abgeschalteten Ofen belassen. Die auf Raumtemperatur abgekühlten Tiegel wurden anschließend wieder abgewogen.

Der LOI ergibt sich aus dem prozentuellen Masseverlust durch die Verbrennung im Muffelofen, weil bei der gewählten Temperatur die Zersetzungstemperatur der Karbonate im Sediment nicht erreicht wird. Der Masseverlust ist daher ausschließlich auf die Oxidation von organischen Kohlenstoff zurückzuführen.

2.3.3 Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS)

Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) gehört zur großen Gruppe spektrochemischer Analysemethoden, die alle auf der Interaktion elektromagnetischer Strahlung mit Materie beruhen (Kenkel, 2003, S. 179). Sie unterscheidet sich von molekular-spektroskopischen Methoden dadurch, dass ausschließlich die Anregung von Elektronen aus einen energetisch niedrigen in einen energetisch höheren Zustand zur Ausbildung charakteristischer Absorptionsbanden führt. Vibrations- und Rotations-Energiezustände, wie sie in Molekülen oder komplexen Ionen vorkommen, treten bei Messungen mittels AAS nicht auf, denn in der Gasphase, in der die Messung stattfindet, liegen freie Atome vor (Tissue, 2013, S. 346f.; Kenkel, 2003, S. 187f.).

Die Breite dieser Banden (pm-Bereich) ist durch die Anwendung von Kontinuumstrahlern und Monochromatoren nicht realisierbar. Durch den Einsatz von Hohlkathodenlampen, die exakt die Wellenlänge emittieren, die benötigt wird, konnte diese Methode seit den 1950er-Jahren eine weite Verbreitung erreichen. Aus diesen Faktoren lässt sich der Einsatzbereich der AAS für die Analytik von Elementen (Metalle und Halbmetalle) ableiten (Skoog et al., 2014, S. 790; Ivanova, 2005, S. 149; Kenkel, 2003, S. 245).

Hohe Gerätekosten werden durch hohe Empfindlichkeit und Selektivität, auch in komplexen Matrices; die Möglichkeit, mehrere Elemente gleichzeitig zu bestimmen, und den Grad der möglichen Automatisierung (z.B.: Autosampler) kompensiert. Der mögliche Messbereich reicht je nach Element und Methode von mg/l (ppm) bis zu ng/l (ppt) (Harris, 2007, S. 453f).

Messungen mit dieser Methode sind durch die Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes quantifizierbar. Das Lambert-Beer'sche Gesetz besagt, dass für ein Messsystem (Analyt in seiner Matrix) mit einer fixen Länge des Strahlenganges die Konzentration mit der Absorption durch einen linearen Zusammenhang verknüpft ist (Tissue, 2013, S. 347, Ivanova, 2005, S. 153).

Der allgemeine instrumentelle Aufbau dieser Methode besteht aus einer Strahlenquelle, einer Einheit zur Atomisierung der Probe, einem Monochromator und einem Detektor samt angeschlossener Datenverarbeitung (Tissue, 2003, S. 347-352; Ivanova, 2005, S. 154ff.).

Je nach Art der Atomisierung kann man Flammen-AAS, Graphitrohr-AAS und ICP (*Inductively Coupled Plasma*) unterscheiden. Kaltdampf-AAS (Cold Vapour-AAS, CV-AAS) ist eine Spezialanwendung, die sich nicht in diese drei Kategorien einteilen lässt (Harris, 2007, S. 456-460).

2.3.3.1 Kaltdampf-AAS, cold vapor AAS (CV-AAS)

Kaltdampf-AAS hat seit den 1960er-Jahren andere analytische Methoden, wie die kalorimetrische Kaltdampf-Atomabsorption (CVAA) oder die Neutronenaktivierungsanalyse, für die quantitative Quecksilberbestimmung weitgehend abgelöst. Sie stellt heute eine der genauesten Analysemethoden für die Bestimmung von Quecksilber dar. In ihren Grundzügen ist die Methode seit dieser Zeit unverändert (Berlin et al., 2007, S. 677f.; Praydot, 2003, S. 562).

Sie nutzt den Umstand, dass Quecksilber als einziges Metall bei Raumtemperatur einen nennenswerten Dampfdruck aufweist. Die Methode ist für die Analyse von metallischem Quecksilber und seinen Salzen geeignet. Organische Quecksilberverbindungen müssen erst durch geeignete Probevorbereitung, wie einem Aufschluss mit konzentrierter Salpetersäure, in lösliches Hg^{2+} überführt werden (Tissue, 2013, S. 351; Praydot, 2013, S. 562). Ausgehend von dieser salpetersauren Lösung, wird in einem ersten Schritt Quecksilberdampf erzeugt. Gängige Reduktionsmittel zur Generierung von metallischem Quecksilber sind SnCl_2 und NaBH_4 . Durch Durchströmen eines inerten Gases (z.B.: Argon) wird das elementare Quecksilber aus der Lösung entfernt. Anhaftendes Wasser kann entweder durch Trocknungsmittel oder den Einsatz geeigneter Membranen entfernt werden. Die Messung erfolgt anschließend in einer optischen Durchflusszelle bei einer Wellenlänge von 253,7 nm (Sturgeon, 2005, S. 180f. und 184f.; Kenkel, 2003, S. 266; Skoog et al, 2014, S. 797f.).

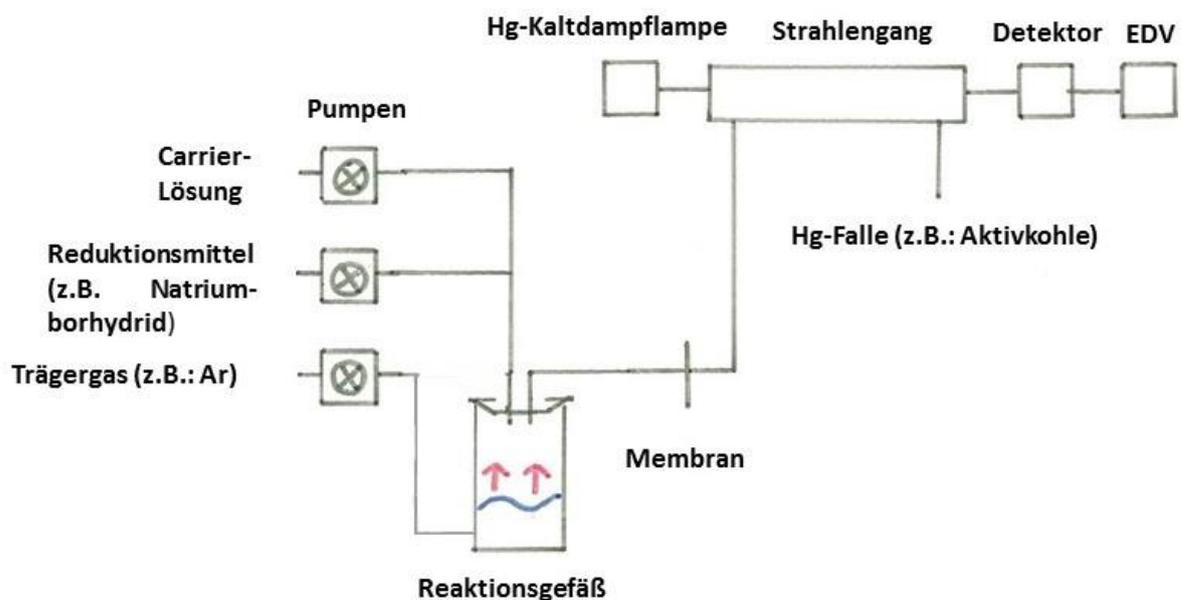


Abb. 7: Schematische Darstellung der CV-AAS Messung von Quecksilber (Skoog et al., 2014, S. 798, Abb. 28F-3 verändert und ergänzt um Sturgeon, 2005, S. 180-189 und Tissue, 2013, S. 351, Abb. 9.8)

Die Vorteile dieser Methode liegen in ihrer Sensitivität, ihrem einfachen instrumentellen Setup und dem Betrieb bei Raumtemperatur. Zur Erhöhung der Sensitivität trägt unter anderem bei, dass der Analyt von der Matrix getrennt wird. Durch die Natur des Quecksilberdampfes als einatomiges Gas sind bestimmte Einbauten/Schritte, wie Vernebelung und Atomisierung, nicht mehr notwendig. Relevant für die Beliebtheit dieser

Methode ist auch die Möglichkeit ihrer Automatisierung. Generell kann bei der Messung einer flüchtigen Spezies eines Elements, im Vergleich zu Vernebelung und Atomisierung in der Flamme, eine Verringerung des Detektionslimits um drei Größenordnungen erreicht werden (Skoog et al, 2014, S. 798; Sturgeon, 2005, S189; Tissue, 2013, S. 351).

Die Bestimmung des Hg-Gehaltes erfolgte mittels FIMS 400 Mercury Analysis System (Firma Perkin Elmer), gekoppelt mit einem Autosampler S10 (Firma Perkin Elmer), unter der Verwendung von „WinLab32 for AA“ (Firma Perkin Elmer) zur Auswertung und Steuerung der Messungen.

Die Messung erfolgte unter Verwendung einer vorgefertigten Methode für die Bestimmung des Hg-Gehaltes in salpetersauren Lösungen mit einem Konzentrationsbereich von 1-10 µg/l. Das verwendete Trägergas war Argon und die Carrierlösung HCl(aq) (3%) (aus 30%, TraceSELECT® Firma Fluka und Millipore-Wasser). Als Reduktionsmittel diente NaBH₄-Lösung (NaBH₄ für die Analyse von Hydridbildner mittels AAS, Firma Fluka) in NaOH (0,05%, aus NaOH 50%, Firma Fluka und Millipore-Wasser).



Abb. 8: FIMS 400 Mercury Analysis System

Die Kalibration erfolgte anhand der Erstellung einer Kalibrationsgeraden mit sechs Punkten (Blank und fünf Standards). Als Blank wurde HNO_3 (5% HNO_3 aus 69%, TraceSELECT® Firma Fluka und Millipore-Wasser) verwendet, als Standardlösungen fünf Lösungen (1, 2, 5, 7 und 10 $\mu\text{g/l}$), hergestellt aus Hg-Standardlösung (1000mg/l) (für AAS TraceCERT®, Firma Fluka), KMnO_4 -Lösung und HNO_3 (5% HNO_3 aus 69%, TraceSELECT® Firma Fluka und Millipore-Wasser). Die Kalibrationsgerade wurde linear durch den Wert für den Blank gelegt. Korrelationskoeffizienten unter 0,9995 wurden verworfen.

Die Messungen (auch jene für die Kalibration) erfolgten immer in dreifacher Ausführung mit anschließender Mittelwertbildung. Messwerte außerhalb des Kalibrationsbereiches wurden nach entsprechender Verdünnung noch einmal gemessen. Die Lampe ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$) wurde mindestens 30 Minuten vor Beginn der Messungen in Betrieb genommen.

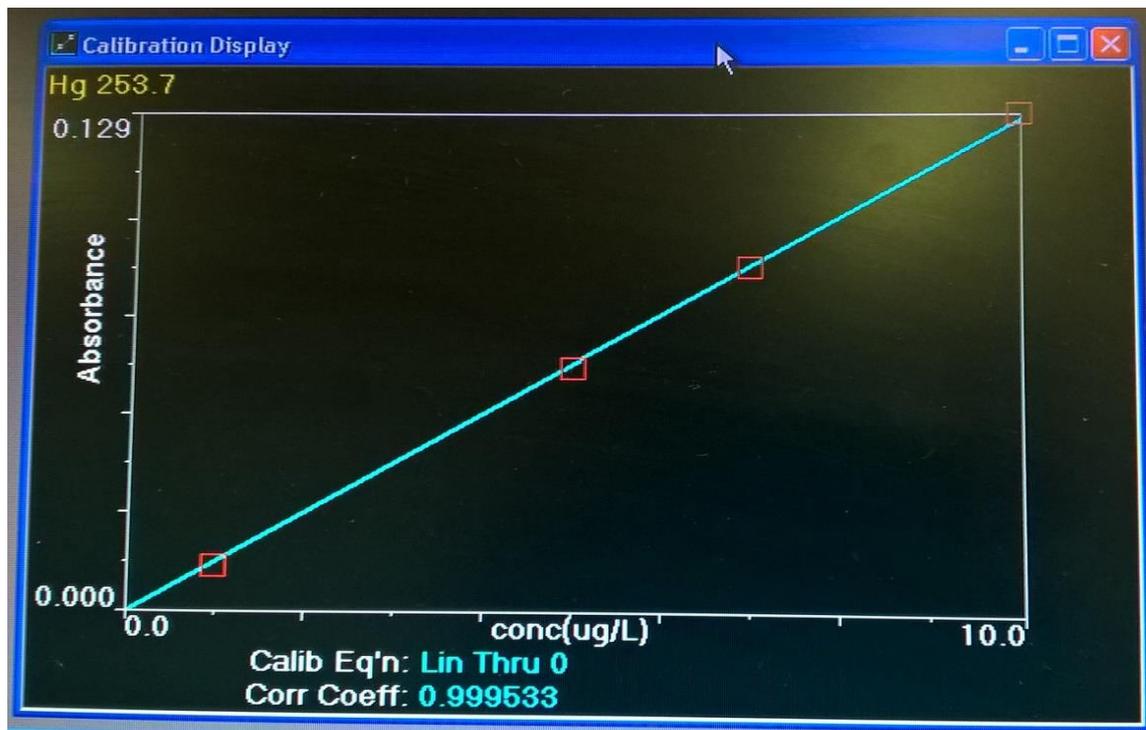


Abb. 9: Kalibrationsgerade für Quecksilbermessung mit nicht berücksichtigtem Wert für $2\mu\text{g/l}$

2.3.3.2 Graphitrohr-AAS, graphit furnace AAS (GF-AAS)

Graphitrohr-AAS ist eine Methode aus der Gruppe der Atomabsorptions-Spektroskopie mit elektrothermaler Atomisierung, die seit etwa 45 Jahren auf dem Markt ist. Elektrothermal bezieht sich in diesem Fall darauf, dass die Temperatur durch Anlegen eines elektrischen Stromes erzeugt wird. Neben Absorptionsmessungen können auch Messungen der Fluoreszenz mit diesem instrumentellen Setting durchgeführt werden (Skoog et al, 2014, S. 784).

Das Graphitrohr selbst ist je nach Bauart ein unterschiedlich dimensionierter Hohlzylinder aus Graphit. Um das Eindringen von Analyten oder Matrixbestandteilen in den Graphit zu verhindern und einen Memory-Effekt, das Entweichen von Stoffen aus vorhergehenden Messungen, zu verhindern, ist das Rohr innen mit einer Schicht aus pyrolytischem Graphit überzogen. Das Rohr kann entweder seitlich (transversal) oder längs (longitudinal) beheizt werden. Letzterer Modus hat den Nachteil, dass die Temperatur an einem oder beiden Enden anders ist, es zu Kondensation und in weiterer Folge zu einem Memory-Effekt kommen kann. Durch Einziehen einer Plattform im Rohr, die nicht direkt elektrisch, sondern nur indirekt über die abgestrahlte Wärme des Rohres selbst beheizt wird, kommt es zu einer gleichmäßigen Wärmezufuhr zum auf der Plattform (L'vov-Plattform) aufgetragenen Analyten (Harris, 2007, S. 457f.).

Durch Anlegen unterschiedlich starker elektrischer Ströme kann die Temperatur des Graphitrohres/Graphitofens eingestellt werden. Die Temperatur wird weder während des gesamten Messvorgangs konstant gehalten noch steigt sie linear an. Es wird ein Temperaturgradient gefahren, bei dem jeder der einzelnen Schritte bei einer bestimmten Temperatur abläuft. In einem ersten Schritt wird das Lösungsmittel möglichst vollständig abgetrennt. Der zweite Schritt läuft bei höherer Temperatur ab und dient dem Veraschen von organischen Substanzen der Matrix. Erst im dritten Schritt, bei noch höheren Temperaturen, kommt es zur Atomisierung des Analyten und zur eigentlichen Messung (Tissue, 2013, S. 350).

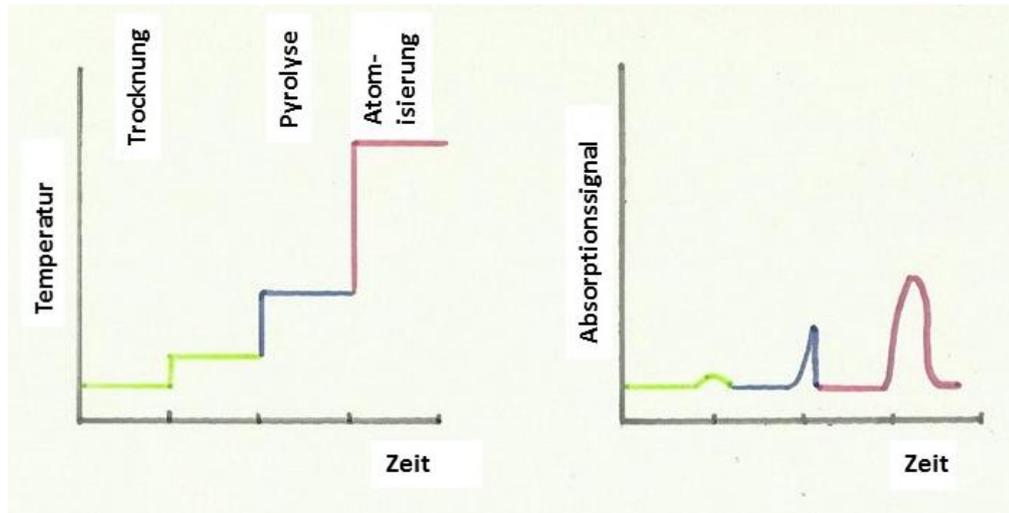


Abb.10: Temperatur-/Spannungsverlauf bzw. Messsignal als Funktion der Zeit während Trocknung (hellgrün), Pyrolyse (blau) und Atomisierung (rot)
(verändert nach Tissue, 2013, S. 350)

Gasförmige Produkte der ersten beiden Schritte werden durch ständigen Fluss eines Inertgases (z.B.: Argon) aus dem Rohr entfernt, denn sie würden die im Rohr stattfindende Messung stören. Inertgase verhindern ein Verbrennen des Graphitrohres, wie es etwa bei der Verwendung von Luft geschehen würde. Das Rohr muss nach jeder Messung wieder gekühlt werden, meist durch Wasserkühlung, und durch einen Reinigungsschritt von Resten vorhergehender Messungen befreit werden (Skoog et al, 2014, S. 785; Sturgeon, 2005, S. 156)

Die eingesetzte Strahlungsquelle ist meist eine Hohlkathodenlampe, deren Strahlung durch ein Quarzfenster des Graphitrohres eintritt und dort in Wechselwirkung mit den atomisierten Analytatomen tritt. Nach dem Austritt und dem Auswählen einer bestimmten Wellenlänge durch einen Monochromator trifft die Strahlung auf einen Detektor und es kann ein zeitabhängiges Absorptionssignal erhalten werden. Zur Auswertung wird dieses Signal integriert (Kenkel, 2003, S.259f.).

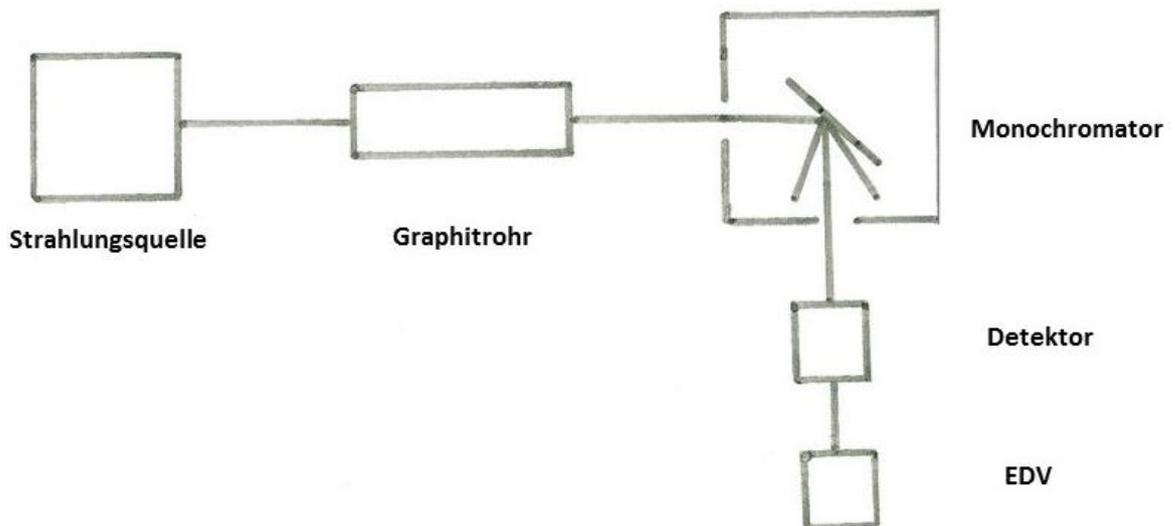


Abb. 11: Schematische Darstellung einer Einstrahl-Messung mittels Graphitrohr-AAS
(verändert nach Kenkel, 2003, S. 259)

Graphitrohr-AAS hat gegenüber Flammen-AAS einige Vorteile, die den höheren Preis rechtfertigen. Das eingesetzte Probevolumen beträgt bei der Graphitrohr-AAS nur wenige μl und durch mehrmaliges Auftragen eines Tropfens im Graphitrohr kann eine Aufkonzentrierung des Analyten erreicht werden. Das Graphitrohr sorgt, verglichen mit herkömmlicher Flammen-AAS, für eine längere Verweilzeit des Analyten im Strahlengang und für eine größere Anzahl an Atomen im Grundzustand. Diese Faktoren führen zu einer Erhöhung der Sensitivität bzw. Senkung der unteren Nachweisgrenze für viele Elemente um zwei Größenordnungen. Die Messzeit erhöht sich gegenüber der Flammen-AAS deutlich und die Methode ist nicht für hohe Analytkonzentrationen geeignet (Harris, 2007, S. 457ff. und 468).

Weitere Nachteile sind geringere Reproduzierbarkeit und die Notwendigkeit, Interferenzen auszuschließen bzw. den Hintergrund zu korrigieren (*background correction*). Interferenzen können durch die Zugabe von Matrix-Modifizierern (*matrix modifiers*) reduziert werden. Hintergrundkorrektur kann durch die Anwendung des Zeeman-Effektes erreicht werden (Kenkel, 2003, S. 261).

Die Messungen erfolgten mit dem PinAAcle 900Z (Firma Perkin Elmer) und für die Auswertung und Steuerung der Messungen wurde WinLab32 for AA (Firma Perkin Elmer) verwendet. Für die untersuchten Elemente wurden bereits entwickelte Methoden verwendet. Aus Tabelle 4 kann für jedes untersuchte Element die verwendete Wellenlänge, der Kalibrationsbereich, die Herkunft der verwendeten Standards und, falls verwendet, der Modifier (Konzentration im

fertigen Modifier, Konzentration und Herkunft der Stammlösungen; alle in Millipore-Wasser) abgelesen werden.

Tabelle 4: GF-AAS - verwendete Modifier, Standards und Wellenlängen λ in nm für die gemessenen Elemente

Element (λ)	Standard	Modifier	Standardkonzentrationen
Cr (357,87 nm)	Cr-Standardlösung (1000mg/l) (für AAS TraceCERT®, Firma Fluka)	Mg(NO ₃) ₂ (0,3%, Atomic Absorption Modifier Solution 10000 mg/l, Perkin Elmer)	1; 2; 5; 10 µg/l
Ni (341,48 nm)	Ni-Standardlösung (1000mg/l) (für AAS TraceCERT®, Firma Fluka)		25; 50; 100; 200 µg/l
Cu (324,75 nm)	Cu-Standardlösung (1000mg/l) (für AAS TraceCERT®, Firma Fluka)		5; 10; 25; 50 µg/l
Ag (328,07 nm)	Ag-Standardlösung (1000mg/l) (AVS TITRINORM, Firma VWR)		0,5; 1; 5; 10 µg/l
Cd (228,8 nm)	Cd-Standardlösung (1000mg/l) (für AAS TraceCERT®, Firma Fluka)	NH ₄ H ₂ PO ₄ (1,0%, Matrix Modifier 10%, Firma Perkin Elmer + Mg(NO ₃) ₂ (0,6%, Atomic Absorption Modifier Solution 10000 mg/l, Perkin Elmer)	1; 2; 5; 10 µg/l
Pb (283,31 nm)	Pb-Standardlösung (1000mg/l) (für AAS TraceCERT®, Firma Fluka)	NH ₄ H ₂ PO ₄ (1,0%, Matrix Modifier 10%, Firma Perkin Elmer + Mg(NO ₃) ₂ (0,6%, Atomic Absorption Modifier Solution 10000 mg/l, Perkin Elmer)	5; 10; 25; 50 µg/l

2.3.3.3 Flammen-AAS (F-AAS)

Flammen-AAS (F-AAS) ist eine erprobte und gut verstandene Methode (Kenkel, 2013, S. 248). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde sie aber ausschließlich für die Verifizierung der Cu-Messung von Leberproben einer Fischart, mit auf den ersten Blick ungewöhnlich hohen Cu-Konzentrationen verwendet. Daher erfolgt im Weiteren keine theoretische Einführung.

Die Cu-Messungen erfolgten mit dem AAnalyst 200 (Firma Perkin Elmer) bei einer Wellenlänge von 324,75 nm.

2.3.4 Total-Reflexion-Röntgen-Fluoreszenz-Spektroskopie (TXRF)

TXRF ist eine Methode aus dem Feld der Röntgen-Fluoreszenz-Spektroskopie, die, gemeinsam mit Röntgen-Beugungs- und Röntgen-Absorptions-Spektroskopie, unter den Überbegriff Röntgen-Spektroskopie eingeordnet wird. Prinzipiell handelt es sich bei ihr auch um eine atomspektroskopische Methode, trotzdem werden die Techniken der Röntgen-Spektroskopie meist in eine eigene Gruppe eingeteilt (Kenkel, 2003, S. 275; Potts, 2005, S. 409).

Die Methoden beruhen auf der Interaktion zwischen Röntgenstrahlung, elektromagnetischer Strahlung in einem Wellenlängenbereich von etwa 0,1-10 nm und Materie. Im Gegensatz zu anderen atomspektroskopischen Methoden werden durch die höhere Energie der Röntgenstrahlung nicht kernferne, sondern kernnahe Elektronen angeregt. Diese primäre Ionisation führt zu einem elektronisch instabilen Zustand, der sofort in einen elektronisch stabilen Zustand überführt wird (Adams, 2005, S. 365f.; Kenkel, 2003, S. 275f.; Potts, 2005, S. 409f.).

Der elektronisch stabile Zustand wird durch ein kernfernes Elektron hergestellt, das den freien kernnahen Platz einnimmt. Die dabei freiwerdende Energie kann dabei in Fluoreszenz-Strahlung umgewandelt werden oder führt dazu, dass ein weiteres Elektron (Auger-Elektron) das Atom verlässt (Adams, 2005, S. 366ff.; Kenkel, 2003, S. 275f.; Margui, 2013, S. 1).

TXRF wird seit den 1980er-Jahren als energiedispersive Methode der Röntgen-Fluoreszenz-Spektroskopie angewandt. Die Vorteile der Methode haben erst nach Verbesserung des instrumentellen Setups zu ihrer stetig steigenden Beliebtheit geführt. Die Vorteile gegenüber anderen Methoden liegen unter anderem in der niedrigen Nachweisgrenze; der Möglichkeit, mehrere Elemente gleichzeitig und ohne Zerstörung der Probe zu bestimmen; dem weiten dynamischen Bereich der Methode, einfacher Quantifizierung und der Möglichkeit der Miniaturisierung für mobile Geräte. Einschränkungen erfährt die Methode durch die spektrale Auflösung, die Messung von Elementen mit einer Ordnungszahl kleiner als 11, das Überlappen bestimmter Peaks und der Ausschluss von bestimmten Elementen (zB.: Mo durch seine Verwendung in der Röntgenröhre zur Erzeugung der Röntgenstrahlen) (de la Challe et al, 2013, S. 24f.; Potts, 2005, S. 409; Schmelling, 2005, S.440).

Der allgemeine Aufbau mit einer Strahlungsquelle, gefolgt von Monochromatoren, dem Strahlengang und Detektor mit anschließender durch Computer unterstützter Datenverarbeitung wird bei TXRF leicht abgewandelt. Zwischen der Röntgenröhre, der Strahlungsquelle, und dem Monochromator muss ein *low-pass*-Filter eingebaut werden, um störende hochenergetische Anteile der Röntgenstrahlung herauszufiltern. Totalreflexion findet nicht beim Durchtritt durch eine dicke Schicht der Probe statt, sondern an einer dünnen Schicht der Probe auf einem geeigneten Träger. Es gibt daher keinen Strahlengang wie z.B. bei der UV/VIS-Spektroskopie, sondern eine Einrichtung, die den Probenträger präzise an einer zum Winkel passenden Stelle der einfallenden Strahlung, nahe am oder genau am kritischen Winkel, platziert (Schmelling, 2005, 440ff.).

Die Quantifikation erfolgt durch Hinzufügen eines internen Standards, einem Element in bekannter Konzentration, das nicht in der Probe erwartet wird – meist Ga und Y, seltener Ge – in mittlerer Konzentration. Bei der Messung geringster Konzentrationen muss darauf geachtet werden, dass im Spektrum benachbarte Elemente des internen Standards mit dessen Peak verschmelzen könnten. Die Absenkung der Standardkonzentration oder die Wahl eines anderen Standards können hier Abhilfe schaffen (Schmelling, 2005, S. 444).

Probenvorbereitung ist oftmals nicht notwendig und pulvrige Proben oder verdünnte Lösungen können direkt untersucht werden. Aus Sammlungen von Anleitungen für die Probenvorbereitung für verschiedene Anwendungen kann auf die Vielfalt der Anwendungsfelder (Medizin, Archäologie, etc.), der Proben (Pulver, Festkörper, Flüssigkeiten) und Matrices (biologische Proben, Farben und Anstriche, etc.) geschlossen werden (de la Challe, 2013).

Die Messungen erfolgten mit dem Gerät „S2 Picofox“ (Firma Bruker) und der Software „Spectra 7“ (Firma Bruker) zur Auswertung der Spektren.

Die Messung der salpetersauren Aufschlüsse erfolgt auf Quarzscheiben, die vor ihrer Verwendung und nach jeder Messung durch mehrere Reinigungsschritte mit Detergentien (RBS 50 Solution, Firma Sigma-Aldrich) bzw. Waschsäure gereinigt wurden. Die Kontrolle der Reinigung erfolgt Blindmessungen der Scheiben in S2 Picofox.

Die notwendige Hydrophobierung der Scheiben erfolgte durch Pipettieren von 10 µl Silikonlösung (Silicone solution SERVA for siliconizing glass and metal – in isopropanol, Firma SERVA) auf die durch die Platzierhilfe gekennzeichnete Mitte der Scheibe.

Die Trocknungsschritte bei der Silikonierung bzw. nach dem Auftragen der Probe erfolgen im Abzug oder unter einem Glassturz, um Deposition aus der Atmosphäre (Metallstäube) zu verhindern.

Zur Quantifizierung wurden bei den Sedimentproben und den Gewebeproben unterschiedliche interne Standards (Pt bzw. Y) in unterschiedlichen Volumina und Konzentrationen zugegeben. Die Zusammensetzung der aufgetragenen Probelösung ist aus Tabelle 5 ersichtlich.

Tabelle 5: Zusammensetzung der Probelösungen für TXRF

Sedimentproben	Gewebeproben
450 µl Probe	500 µl Probe
100µl PVA (0,3 g/l)	100µl PVA (0,3 g/l)
500 µl Pt-Standard (10 mg/l, aus Standardlösung 1000mg/l AVS TITRINORM, Firma VWR)	10µl Y- Standard (0,3 g/l, aus Y-Standardlösung 1000mg/l für AAS, TraceCERT®, Firma Fluka)
5µl Triton X-100, SigmaUltra (Firma Sigma-Aldrich)	5µl Triton X-100, SigmaUltra (Firma Sigma-Aldrich)

Von den so vorbereiteten Probelösungen wurden jeweils 5 µl durch Zuhilfenahme der Platzierhilfe auf dem silikonierten Bereich der Quarzscheiben aufgebracht und anschließend getrocknet.

Die so vorbereiteten Scheiben wurden anschließend in die Probenhalterung des Geräts eingesetzt, alle mit der aufgetragenen Probe auf der vom Operator abgewandten Seite. An die erste Position jeder Messung kommt eine Quarzscheibe mit einem As-Standard zur *gain correction*.

Nach einer rund 60 Minuten langen Aufwärmphase der Röntgenröhre konnten die Messungen gestartet werden. Alle Messungen hatten eine Messdauer von 400 Sekunden.

Nach Beendigung der Messung wurden die Daten exportiert und in weiterer Folge mit der mitgelieferten Software bearbeitet.

2.4 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung und graphische Darstellung der Ergebnisse erfolgte unter Verwendung bereits programmierter Funktionen in Excel 2013. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die für die Ermittlung der statistischen Kenngrößen und zur Darstellung der Ergebnisse als *Box-Plot-Whiskers*-Darstellung benötigten, verwendeten Funktionen.

Tabelle 6: Verwendete Funktionen in Excel 2013

Statistische Größe	Funktion
Mittelwert	=MITTELWERT
Standardabweichung	=STABW
Minimum	=MIN
Maximum	=MAX
Quartile	=QUARTILE
Median	=MEDIAN

Excel 2013 stellt kein vorinstalliertes Tool zur Erstellung von *Box-Plot-Whiskers*-Darstellung zur Verfügung. Die Darstellung erfolgte durch die Verwendung und Modifikation von Säulendiagrammen für den *Box-Plot* und Fehlerindikatoren für die *Whiskers*.

Bei Gehalten unter der Nachweisgrenze wird je nach Szenario anders verfahren:

Sind alle Werte einer Serie unter der Nachweisgrenze, erfolgt keine weitere statistische Auswertung durch oben angeführte Formeln und keine graphische Darstellung in Form eines *Box-Plot-Whiskers*-Diagramms. In diesem Fall erfolgt ein Eintrag, unter welcher Nachweisgrenze diese Werte liegen.

Liegen nur ein oder zwei Werte einer Serie über der Nachweisgrenze wird wie oben verfahren.

Liegen maximal 50% der Werte einer Serie unter der Nachweisgrenze, wird für die Berechnung des Mittelwertes und der Standardabweichung ein zufälliger Wert zwischen 0 und der Nachweisgrenze generiert. Für den Median und alle für die graphische Darstellung relevanten Größen (Minimum, Maximum und Quartile) wird kein Zufallswert generiert und die Berechnung erfolgt ohne diese Werte.

Die Bestimmung der Korrelation des Hg-Gehalts zwischen Muskulatur und Totallänge erfolgte durch das Auftragen des Hg-Gehalts gegen die Totallänge in einem Punktdiagramm (Punkt (XY)) in Excel 2013. Als Maß für den Grad der Korrelation wurde das von Excel berechnete

Bestimmtheitsmaß (R^2) verwendet. Dabei wurden eine lineare Trendlinie bzw. ein linearer Zusammenhang zwischen den Größen angenommen.

3. Ergebnisse

In den Box-Plot-Whiskers-Darstellungen werden für die einzelnen Matrices folgende Abkürzungen verwendet:

Tabelle 7: Abkürzungen der Matrices

Abkürzung	Matrix
Esa	Sediment
LUMU	<i>L. umbratus</i> Muskulatur
LUML	<i>L. umbratus</i> Leber
LAEM	<i>L. aeneus</i> Muskulatur
LAEL	<i>L. aeneus</i> Leber
LAED	<i>L. aeneus</i> Darm
LAKM	<i>L. kimberleyensis</i> Muskulatur
LAKL	<i>L. kimberleyensis</i> Leber
LAKD	<i>L. kimberleyensis</i> Darm

3.1 Glühverlust

Der durchschnittliche Glühverlust des Sediments liegt bei $1,20 \pm 0,75$ Prozent der Trockenmasse (% TM) und in einem Bereich von 0,39 bis 2,27 % TM.

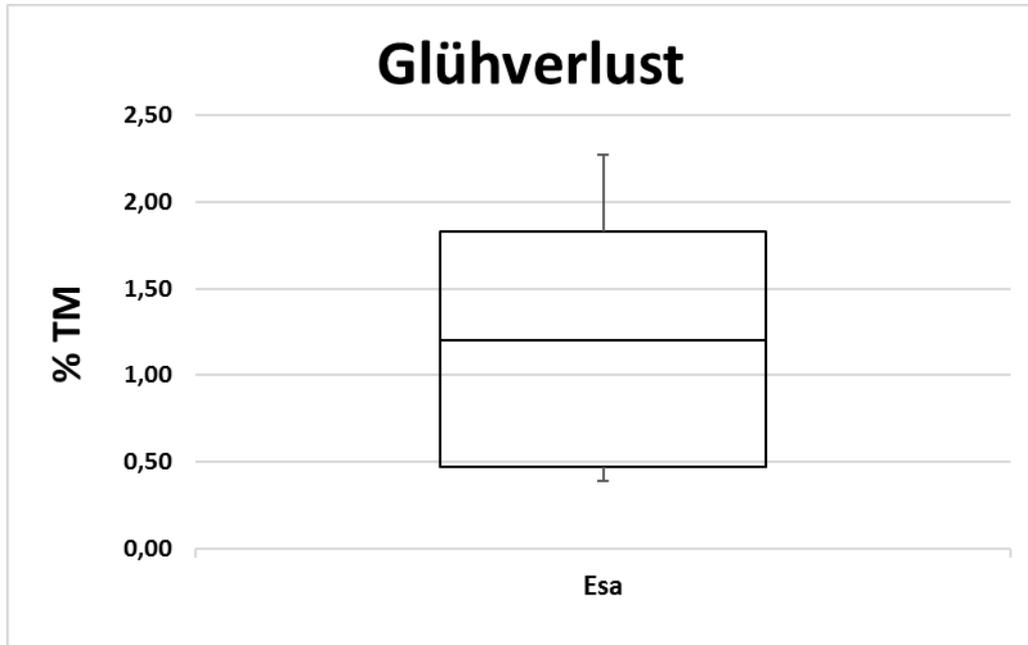


Abb. 12: Box-Plot-Whiskers-Darstellung für die Bestimmung des Glühverlustes (% TM) im Sediment

3.2 Chrom (Cr)

Der durchschnittliche Cr-Gehalt des Sediments liegt bei $28,1 \pm 14,4$ $\mu\text{g/g}$ Trockenmasse (TM) und in einem Bereich von 11,1 bis 56,1 $\mu\text{g/g}$ TM.

Der durchschnittliche Cr-Gehalt in der Muskulatur von *L. umbratus* liegt bei $0,049 \pm 0,030$ $\mu\text{g/g}$ TM und in einem Bereich von 0,020 bis 0,108 $\mu\text{g/g}$ TM. In der Leber beträgt er durchschnittlich $0,127 \pm 0,081$ $\mu\text{g/g}$ TM und liegt in einem Bereich von 0,063 bis 0,337 $\mu\text{g/g}$ TM.

Der durchschnittliche Cr-Gehalt in der Muskulatur von *L. aeneus* liegt bei $0,161 \pm 0,287$ $\mu\text{g/g}$ TM und in einem Bereich von 0,026 bis 1,05 $\mu\text{g/g}$ TM. In der Leber beträgt er durchschnittlich $0,126 \pm 0,046$ $\mu\text{g/g}$ TM und liegt in einem Bereich von 0,080 bis 0,250 $\mu\text{g/g}$ TM und im Darm liegt der Gehalt bei durchschnittlich $0,157 \pm 0,101$ $\mu\text{g/g}$ TM und in einem Bereich von 11,1 bis 56,1 $\mu\text{g/g}$ TM.

Der durchschnittliche Cr-Gehalt in der Muskulatur von *L. kimberleyensis* liegt bei $0,072 \pm 0,053 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $0,019$ bis $0,159 \mu\text{g/g TM}$. In der Leber beträgt er durchschnittlich $0,074 \pm 0,507 \mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von $11,1$ bis $56,1 \mu\text{g/g TM}$ und im Darm liegt der Gehalt bei durchschnittlich $0,095 \pm 0,027 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $0,052$ bis $0,130 \mu\text{g/g TM}$.

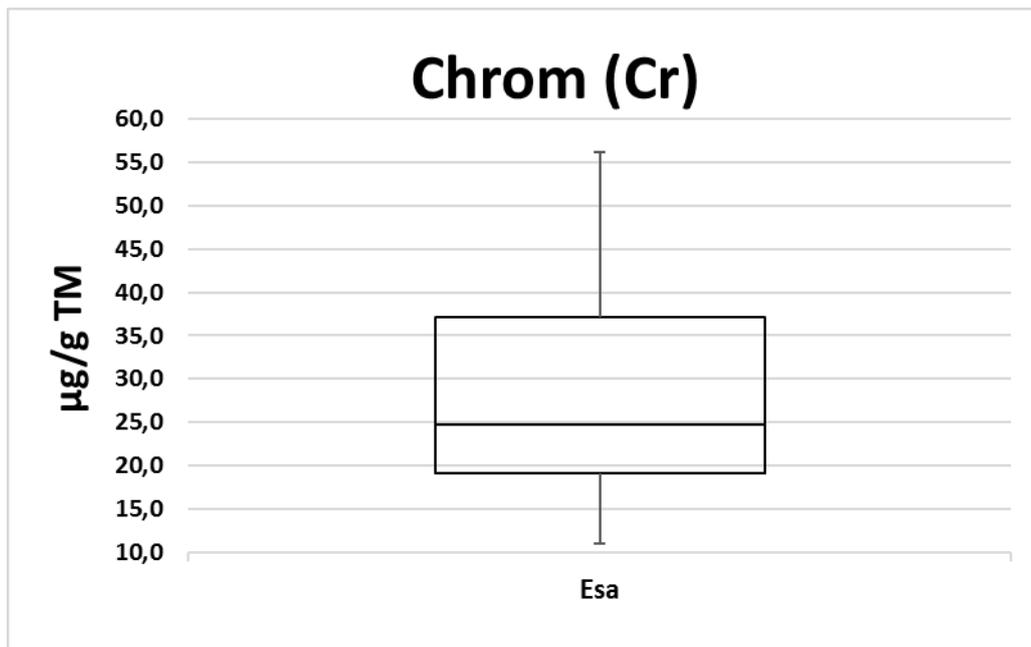


Abb. 13: Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Cr-Gehalts des Sediments (in $\mu\text{g/g TM}$)

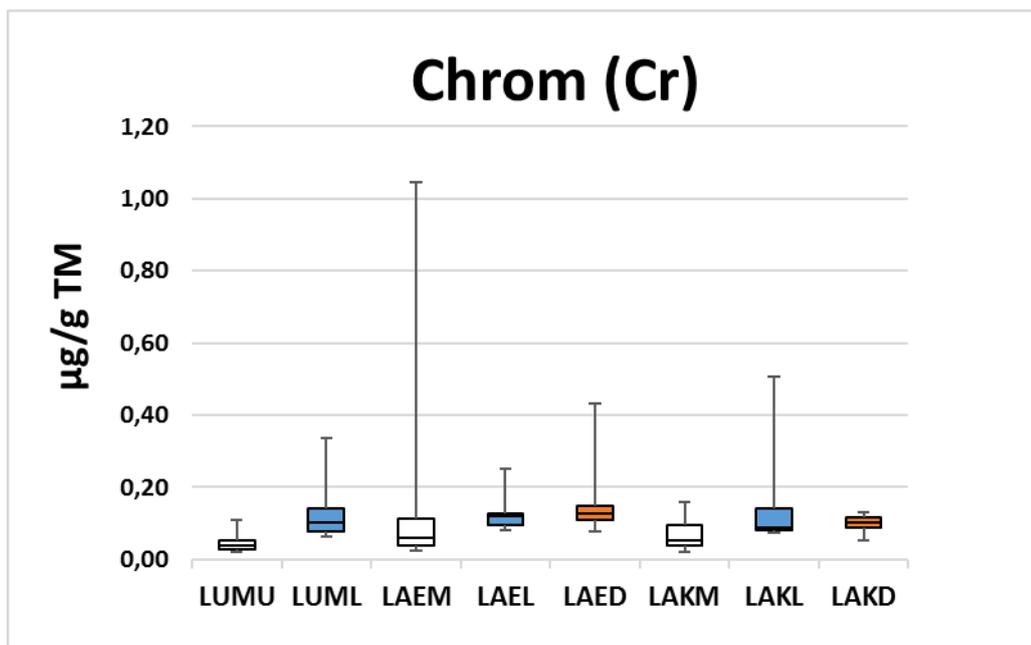


Abb. 14: Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Cr-Gehalts der Fischgewebe (in $\mu\text{g/g TM}$)

3.3 Eisen (Fe)

Der durchschnittliche Fe-Gehalt des Sediments liegt bei $4830 \pm 2930 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von 1570 bis $8960 \mu\text{g/g TM}$.

Der durchschnittliche Fe-Gehalt in der Muskulatur von *L. umbratus* liegt bei $19,2 \pm 30,3 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von 5,24 bis $114 \mu\text{g/g TM}$. In der Leber beträgt er durchschnittlich $284 \pm 103 \mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von 125 bis $409 \mu\text{g/g TM}$.

Der durchschnittliche Fe-Gehalt in der Muskulatur von *L. aeneus* liegt bei $12,7 \pm 4,0 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von 6,99 bis $19,6 \mu\text{g/g TM}$. In der Leber beträgt er durchschnittlich $540 \pm 192 \mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von 184 bis $971 \mu\text{g/g TM}$ und im Darm liegt der Gehalt bei durchschnittlich $95,2 \pm 28,5 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von 65,8 bis $155 \mu\text{g/g TM}$.

Der durchschnittliche Fe-Gehalt in der Muskulatur von *L. kimberleyensis* liegt bei $9,22 \pm 1,47 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von 7,82 bis $11,5 \mu\text{g/g TM}$. In der Leber beträgt er durchschnittlich $637 \pm 283 \mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von 256 bis $1030 \mu\text{g/g TM}$ und im Darm liegt der Gehalt bei durchschnittlich $72,5 \pm 37,9 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von 33,6 bis $145 \mu\text{g/g TM}$.

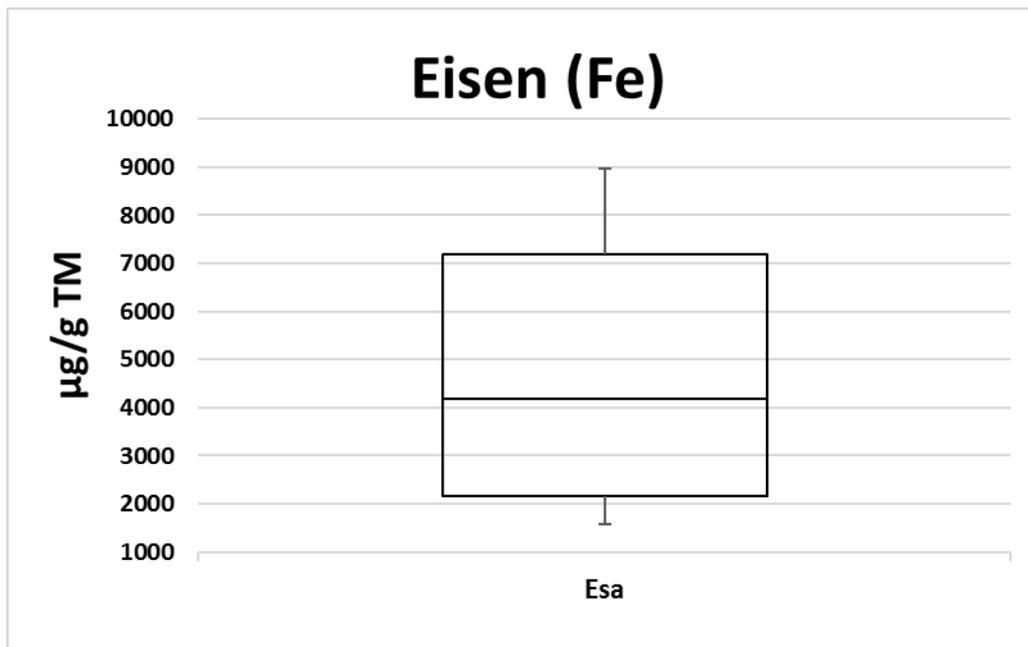


Abb. 15: Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Fe-Gehalts des Sediments (in $\mu\text{g/g TM}$)

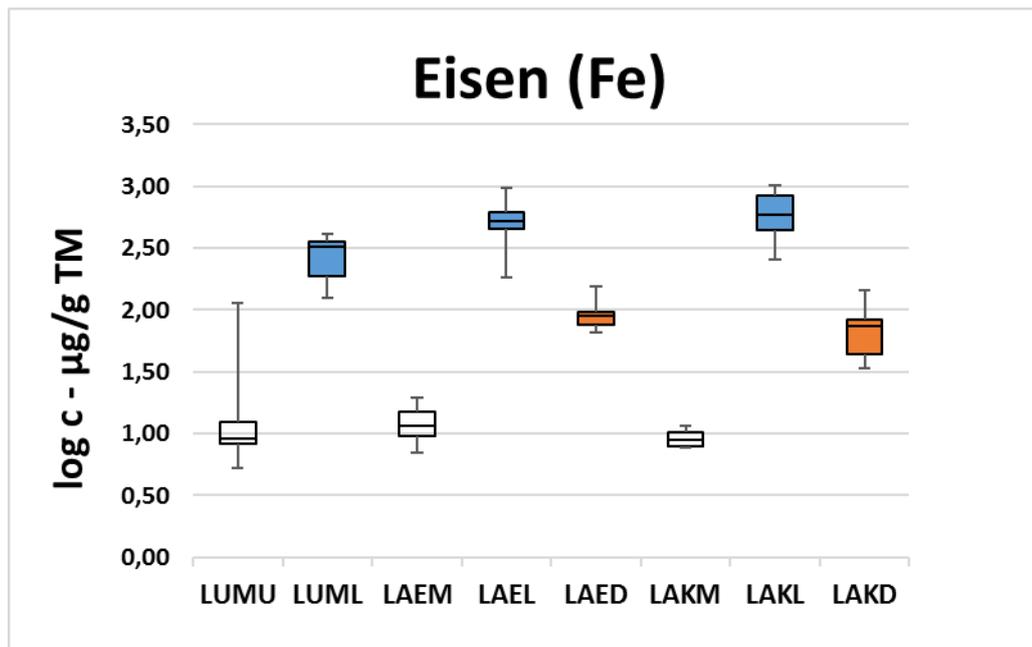


Abb. 16: Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Fe-Gehalts der Fischgewebe (in $\mu\text{g/g TM}$)

3.4 Nickel (Ni)

Der durchschnittliche Ni-Gehalt des Sediments liegt bei $7,28 \pm 4,59 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von 2,25 bis $14,3 \mu\text{g/g TM}$.

Der Ni-Gehalt in der Muskulatur und der Leber von *L. umbratus* liegt unter der Nachweisgrenze von $0,042 \mu\text{g/g TM}$.

Der Ni-Gehalt in der Muskulatur, der Leber und dem Darm von *L. aeneus* liegt unter der Nachweisgrenze von $0,042 \mu\text{g/g TM}$.

Der Ni-Gehalt in der Muskulatur, der Leber und dem Darm von *L. kimberleyensis* liegt unter der Nachweisgrenze von $0,042 \mu\text{g/g TM}$.

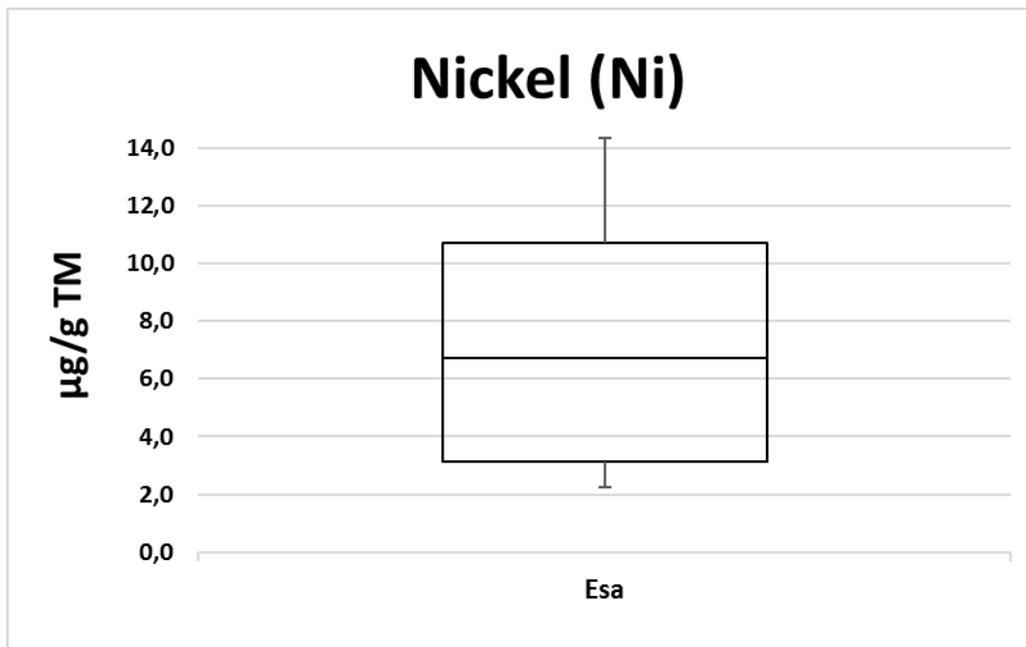


Abb. 17: Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Ni-Gehalts des Sediments (in $\mu\text{g/g TM}$)

3.5 Kupfer (Cu)

Der durchschnittliche Cu-Gehalt des Sediments liegt bei $4,59 \pm 3,30 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von 0,07 bis $9,44 \mu\text{g/g TM}$.

Der durchschnittliche Cu-Gehalt in der Muskulatur von *L. umbratus* liegt bei $1,71 \pm 0,70 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von 0,78 bis $3,02 \mu\text{g/g TM}$. In der Leber beträgt er durchschnittlich $1300 \pm 826 \mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von 525 bis $3120 \mu\text{g/g TM}$.

Der durchschnittliche Cu-Gehalt in der Muskulatur von *L. aeneus* liegt bei $4,50 \pm 6,62 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von 1,42 bis $2,77 \mu\text{g/g TM}$. In der Leber beträgt er durchschnittlich $60,5 \pm 19,7 \mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von 25,3 bis $105 \mu\text{g/g TM}$ und im Darm liegt der Gehalt bei durchschnittlich $5,08 \pm 2,61 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von 5,91 bis $8,15 \mu\text{g/g TM}$.

Der durchschnittliche Cu-Gehalt in der Muskulatur von *L. kimberleyensis* liegt bei $1,84 \pm 3,41 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von 0,39 bis $9,57 \mu\text{g/g TM}$. In der Leber beträgt er durchschnittlich $70,3 \pm 9,0 \mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von 55,2 bis $84,4 \mu\text{g/g TM}$ und im Darm liegt der Gehalt bei durchschnittlich $4,23 \pm 1,57 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von 2,42 bis $7,08 \mu\text{g/g TM}$.

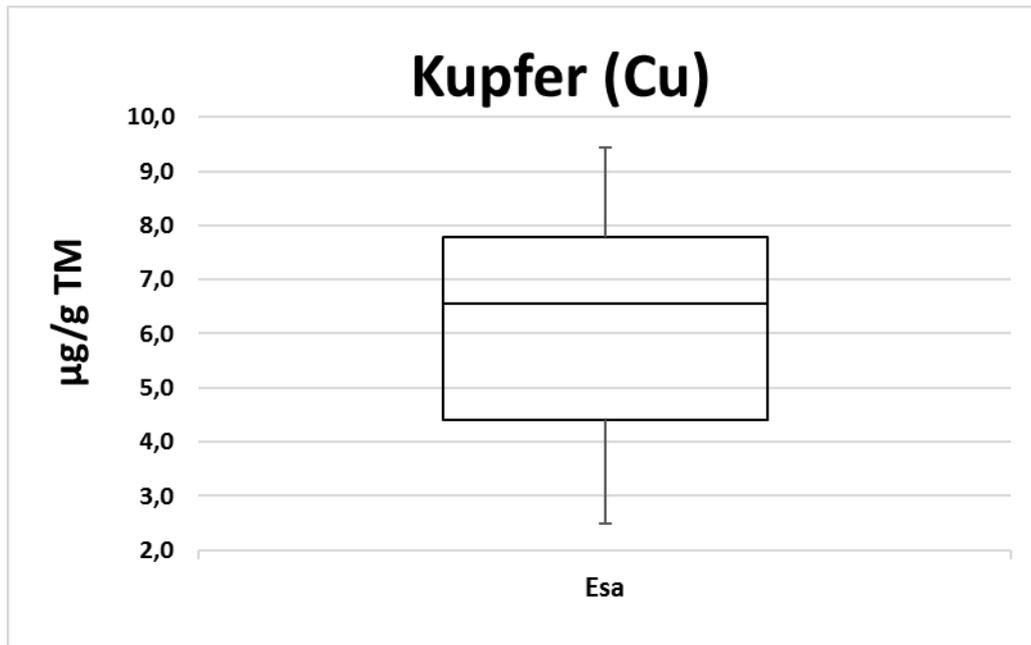


Abb. 18: Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Cu-Gehalts des Sediments (in µg/g TM)

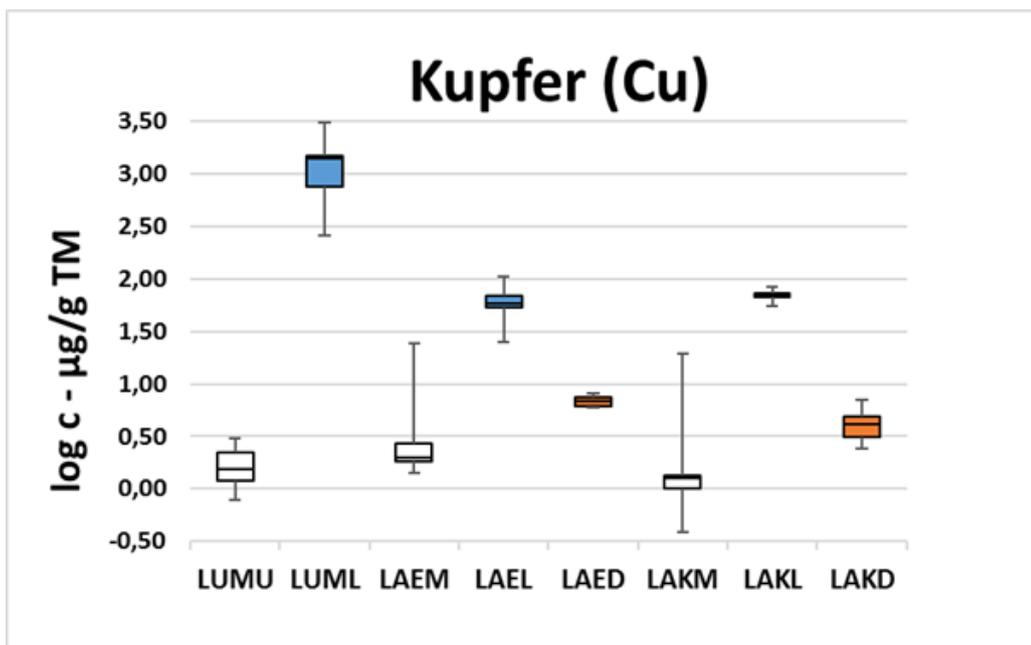


Abb. 19: Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Cu-Gehalts der Fischgewebe (in µg/g TM)

3.6 Zink (Zn)

Der durchschnittliche Zn-Gehalt des Sediments liegt bei $13,2 \pm 9,0 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von 3,36 bis $32,9 \mu\text{g/g TM}$.

Der durchschnittliche Zn-Gehalt in der Muskulatur von *L. umbratus* liegt bei $16,8 \pm 1,3 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von 15,1 bis $20,0 \mu\text{g/g TM}$. In der Leber beträgt er durchschnittlich $221 \pm 56 \mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von 119 bis $303 \mu\text{g/g TM}$.

Der durchschnittliche Zn-Gehalt in der Muskulatur von *L. aeneus* liegt bei $18,0 \pm 3,3 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von 14,0 bis $24,5 \mu\text{g/g TM}$. In der Leber beträgt er durchschnittlich $166 \pm 32 \mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von 110 bis $205 \mu\text{g/g TM}$ und im Darm liegt der Gehalt bei durchschnittlich $75,1 \pm 25,2 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von 47,3 bis $124 \mu\text{g/g TM}$.

Der durchschnittliche Zn-Gehalt in der Muskulatur von *L. kimberleyensis* liegt bei $15,4 \pm 1,6 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von 13,3 bis $17,5 \mu\text{g/g TM}$. In der Leber beträgt er durchschnittlich $174 \pm 25 \mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von 139 bis $211 \mu\text{g/g TM}$ und im Darm liegt der Gehalt bei durchschnittlich $59,3 \pm 21,1 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von 12,2 bis $100 \mu\text{g/g TM}$.

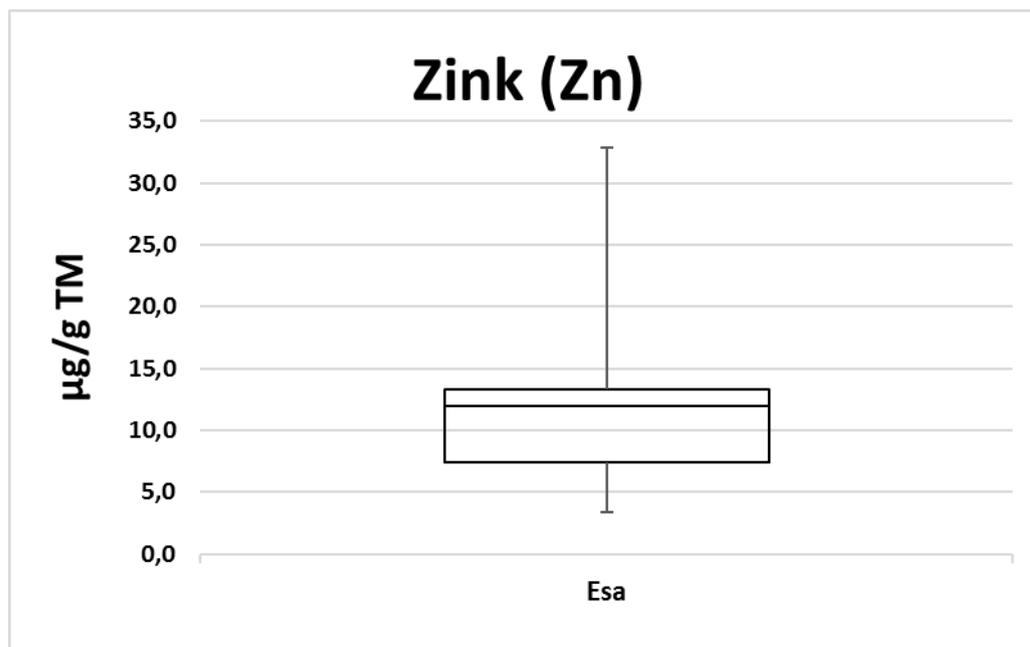


Abb. 20: Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Zn-Gehalts des Sediments (in $\mu\text{g/g TM}$)

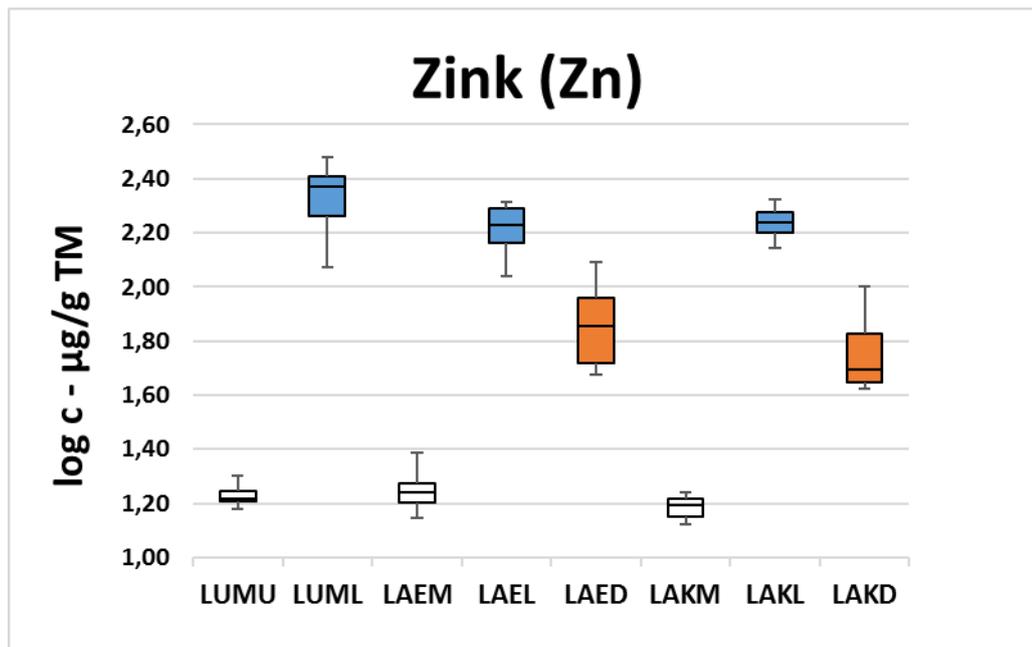


Abb. 21: Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Zn-Gehalts der Fischgewebe (in $\mu\text{g/g TM}$)

3.7 Selen (Se)

Der Se-Gehalt in der Muskulatur von *L. umbratus* liegt unter der Nachweisgrenze von $4,6 \mu\text{g/g TM}$. Der durchschnittliche Se-Gehalt in der Leber von *L. umbratus* liegt bei $22,7 \pm 6,6 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $10,1$ bis $33,9 \mu\text{g/g TM}$

Der Se-Gehalt in der Muskulatur und im Darm von *L. aeneus* liegt unter der Nachweisgrenze von $4,6 \mu\text{g/g TM}$. Der durchschnittliche Se-Gehalt in der Leber von *L. aeneus* liegt bei $7,54 \pm 1,84 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $5,79$ bis $9,62 \mu\text{g/g TM}$

Der Se-Gehalt in der Muskulatur und im Darm von *L. kimberleyensis* liegt unter der Nachweisgrenze von $4,6 \mu\text{g/g TM}$. Der durchschnittliche Se-Gehalt in der Leber von *L. kimberleyensis* liegt bei $7,13 \pm 1,37 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $5,62$ bis $9,14 \mu\text{g/g TM}$.

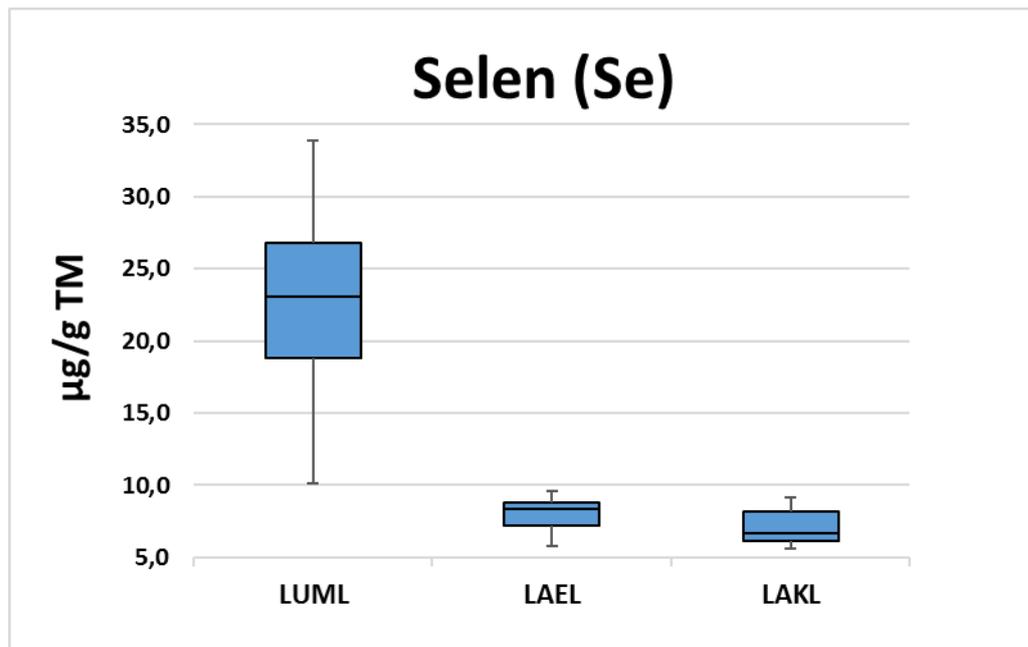


Abb. 22: Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Se-Gehalts der Fischgewebe (in µg/g TM)

3.8 Silber (Ag)

Der durchschnittliche Ag-Gehalt des Sediments liegt bei $0,006 \pm 0,003$ µg/g TM und in einem Bereich von 0,003 bis 0,012 µg/g TM.

Der Ag-Gehalt in der Muskulatur von *L. umbratus* liegt unter der Nachweisgrenze von 0,020 µg/g TM. Der durchschnittliche Ag-Gehalt in der Leber von *L. umbratus* liegt bei $1,92 \pm 0,82$ µg/g TM und in einem Bereich von 0,85 bis 3,53 µg/g TM

Der Ag-Gehalt in der Muskulatur und im Darm von *L. aeneus* liegt unter der Nachweisgrenze von 0,020 µg/g TM. Der durchschnittliche Ag-Gehalt in der Leber von *L. aeneus* liegt bei $0,054 \pm 0,029$ µg/g TM und in einem Bereich von 0,027 bis 0,111 µg/g TM

Der Ag-Gehalt in der Muskulatur und im Darm von *L. kimberleyensis* liegt unter der Nachweisgrenze von 0,020 µg/g TM. Der durchschnittliche Ag-Gehalt in der Leber von *L. kimberleyensis* liegt bei $0,036 \pm 0,016$ µg/g TM und in einem Bereich von 0,025 bis 0,066 µg/g TM.

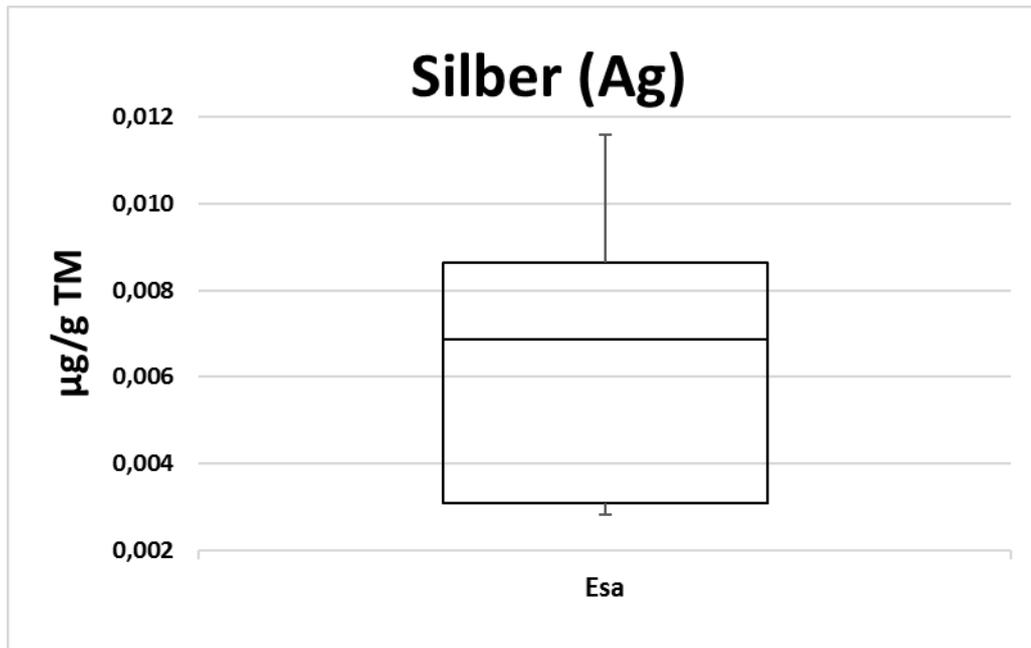
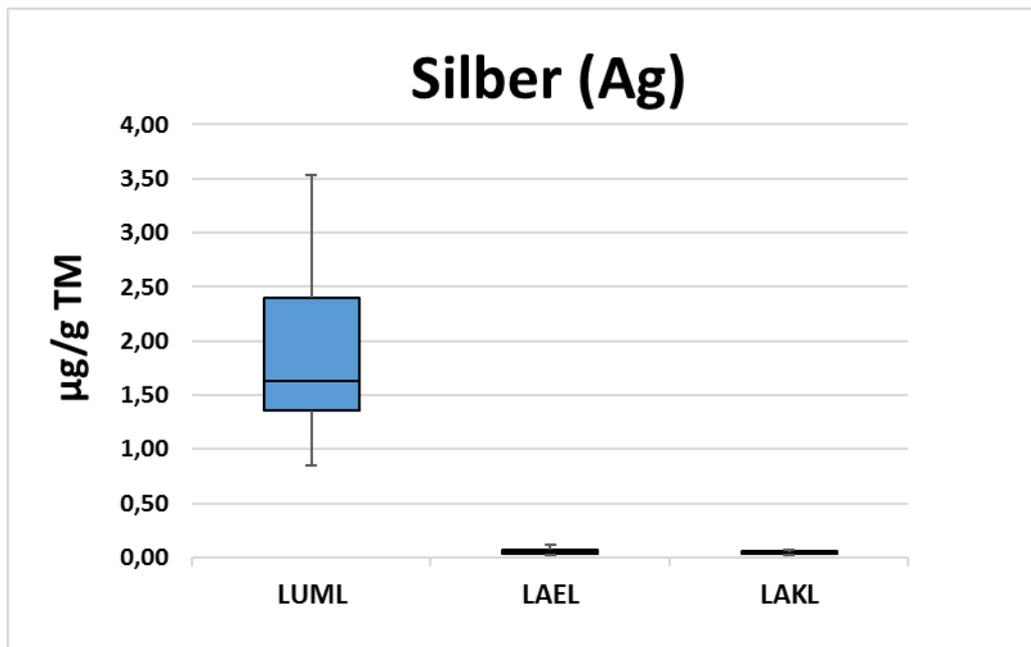


Abb. 23: Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Ag-Gehalts des Sediments (in µg/g TM)



Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Ag-Gehalts der Fischgewebe (in µg/g TM)

3.9 Cadmium (Cd)

Der durchschnittliche Cd-Gehalt des Sediments liegt bei $0,008 \pm 0,005 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $0,002$ bis $0,016 \mu\text{g/g TM}$.

Der Cd-Gehalt in der Muskulatur von *L. umbratus* liegt unter der Nachweisgrenze von $0,006 \mu\text{g/g TM}$. Der durchschnittliche Cd-Gehalt in der Leber von *L. umbratus* liegt bei $0,460 \pm 0,170 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $0,284$ bis $0,743 \mu\text{g/g TM}$.

Der durchschnittliche Cd-Gehalt in der Muskulatur von *L. aeneus* liegt bei $0,030 \pm 0,018 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $0,006$ bis $0,042 \mu\text{g/g TM}$. In der Leber beträgt er durchschnittlich $0,214 \pm 0,094 \mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von $0,077$ bis $0,369 \mu\text{g/g TM}$ und im Darm liegt der Gehalt bei durchschnittlich $0,037 \pm 0,013 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $0,020$ bis $0,060 \mu\text{g/g TM}$.

Der Cd-Gehalt in der Muskulatur von *L. kimberleyensis* liegt unter der Nachweisgrenze von $0,006 \mu\text{g/g TM}$. Der durchschnittliche Cd-Gehalt in der Leber von *L. kimberleyensis* liegt bei $0,190 \pm 0,110 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $0,079$ bis $0,362 \mu\text{g/g TM}$. Im Darm beträgt er durchschnittlich $0,075 \pm 0,049 \mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von $0,032$ bis $0,175 \mu\text{g/g TM}$.

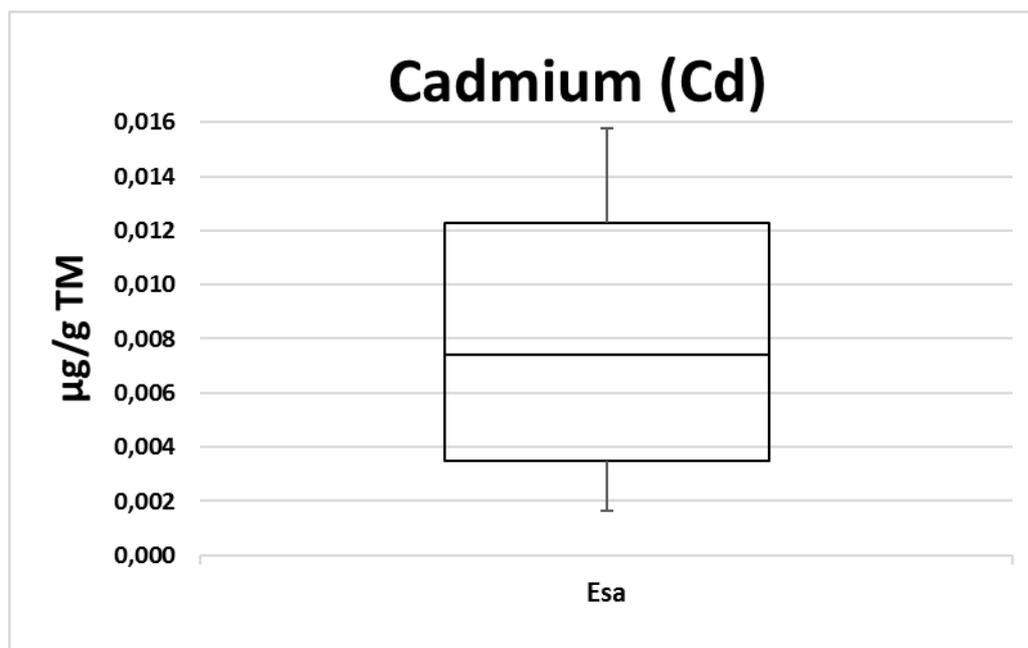


Abb. 25: Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Cd-Gehalts des Sediments (in $\mu\text{g/g TM}$)

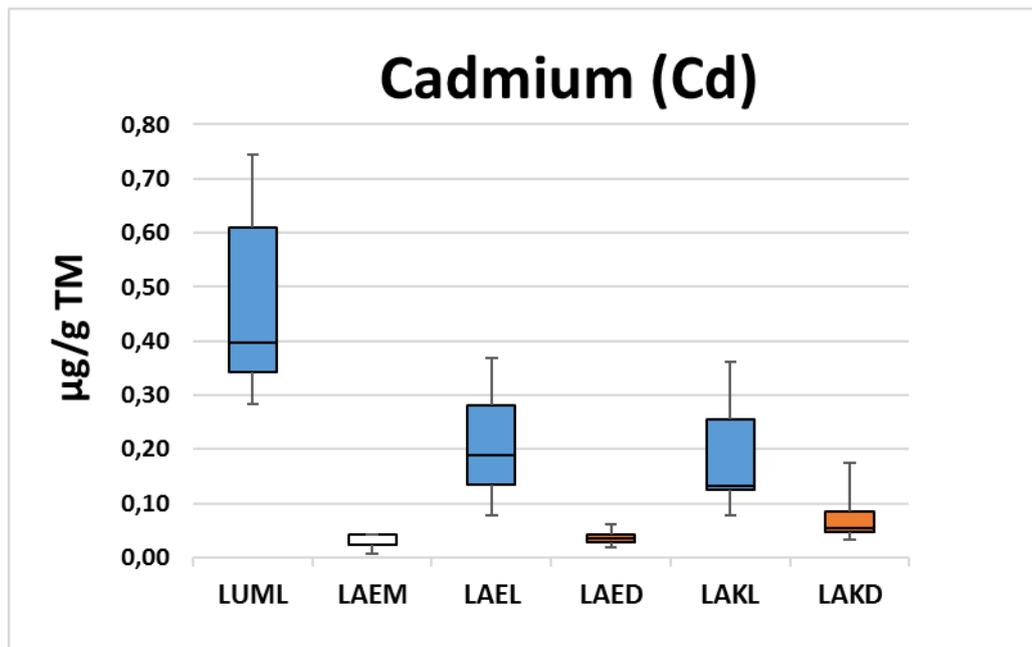


Abb. 26: Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Cd-Gehalts der Fischgewebe (in $\mu\text{g/g TM}$)

3.10 Quecksilber (Hg)

Der durchschnittliche Hg-Gehalt des Sediments liegt bei $0,006 \pm 0,003 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $0,003$ bis $0,012 \mu\text{g/g TM}$.

Der durchschnittliche Hg-Gehalt in der Muskulatur von *L. umbratus* liegt bei $0,247 \pm 0,083 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $0,114$ bis $0,363 \mu\text{g/g TM}$. In der Leber beträgt er durchschnittlich $0,171 \pm 0,049 \mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von $0,083$ bis $0,257 \mu\text{g/g TM}$.

Der durchschnittliche Hg-Gehalt in der Muskulatur von *L. aeneus* liegt bei $0,562 \pm 0,300 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $0,366$ bis $1,46 \mu\text{g/g TM}$. In der Leber beträgt er durchschnittlich $0,350 \pm 0,259 \mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von $0,155$ bis $1,14 \mu\text{g/g TM}$ und im Darm liegt der Gehalt bei durchschnittlich $0,199 \pm 0,064 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $0,105$ bis $0,320 \mu\text{g/g TM}$.

Der durchschnittliche Hg-Gehalt in der Muskulatur von *L. kimberleyensis* liegt bei $0,665 \pm 0,598 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $0,268$ bis $1,99 \mu\text{g/g TM}$. In der Leber beträgt er durchschnittlich $0,363 \pm 0,327 \mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von $0,110$ bis $1,08 \mu\text{g/g TM}$ und im Darm liegt der Gehalt bei durchschnittlich $0,200 \pm 0,112 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $0,081$ bis $0,415 \mu\text{g/g TM}$.

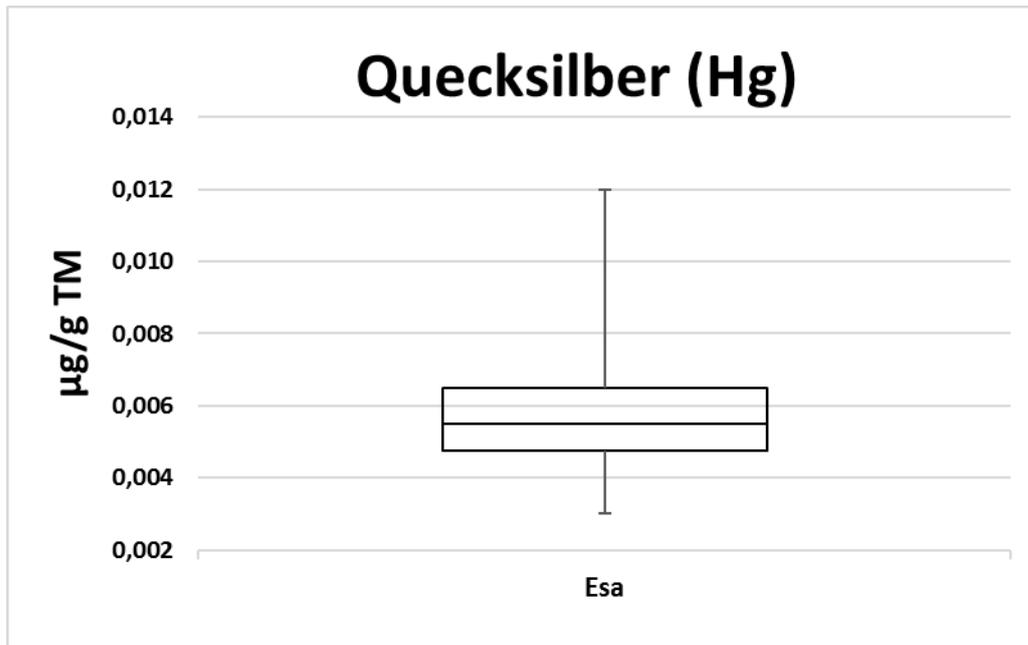


Abb. 27: Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Hg-Gehalts des Sediments (in $\mu\text{g/g TM}$)

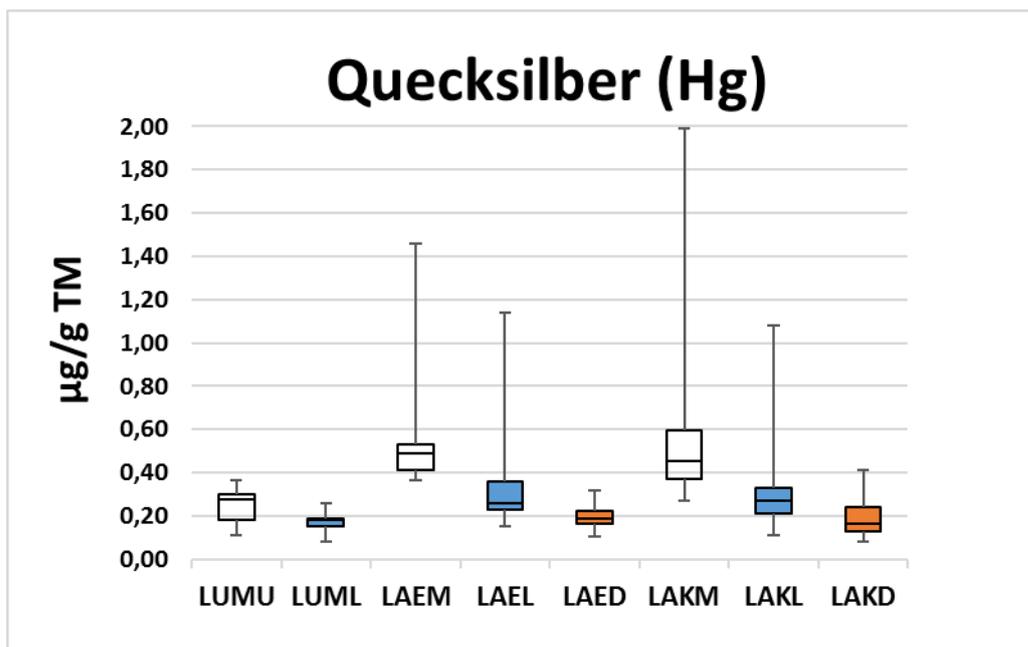


Abb. 28: Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Hg-Gehalts der Fischgewebe (in $\mu\text{g/g TM}$)

3.11 Korrelation des Hg-Gehalts

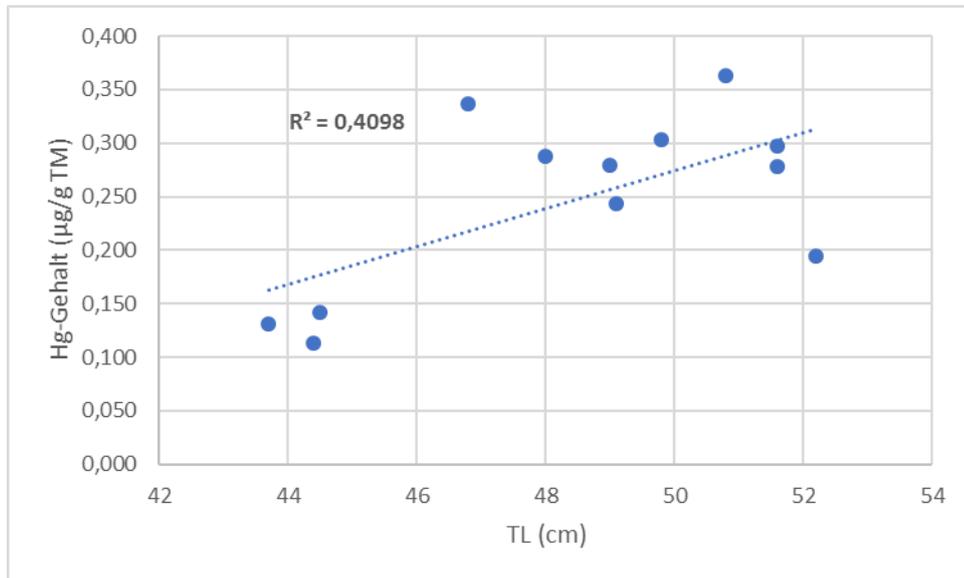


Abb. 29: Darstellung des Hg-Gehalts ($\mu\text{g/g TM}$) als Funktion der Totallänge (cm) in der Muskulatur von *L. umbratus*

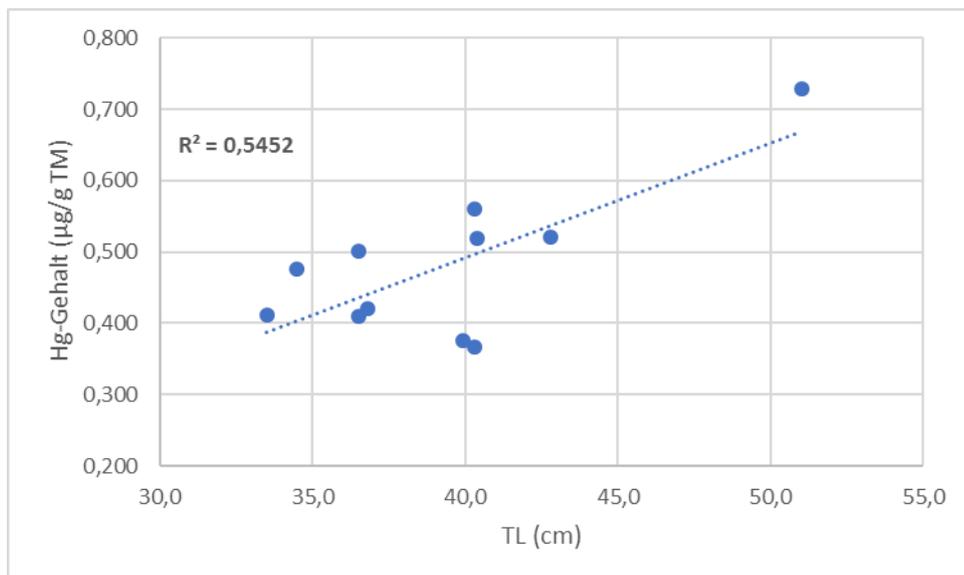


Abb. 30: Darstellung des Hg-Gehalts ($\mu\text{g/g TM}$) als Funktion der Totallänge (cm) in der Muskulatur von *L. aeneus*

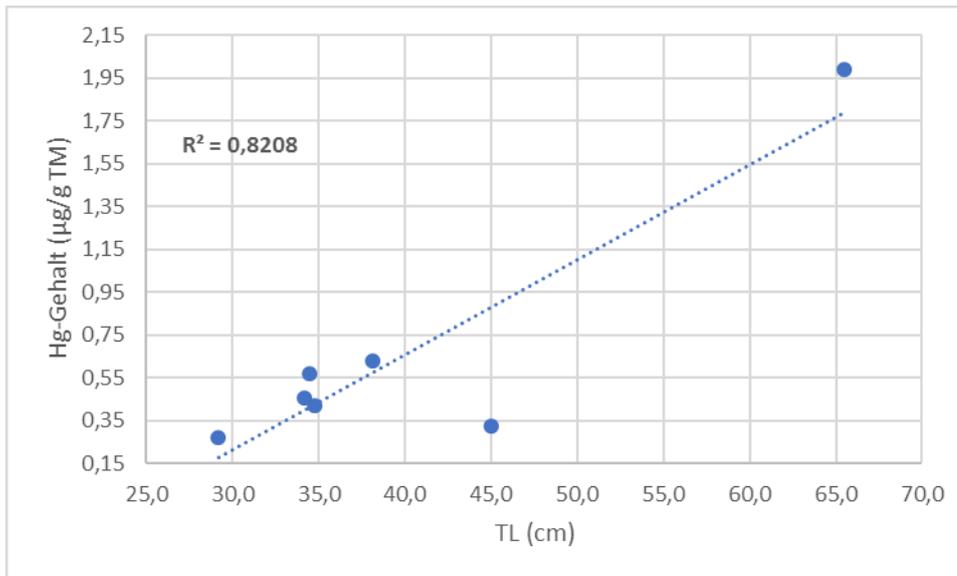


Abb. 31: Darstellung des Hg-Gehalts ($\mu\text{g/g TM}$) als Funktion der Totallänge (cm) in der Muskulatur von *L. kimberleyensis*

3.12 Blei (Pb)

Der durchschnittliche Pb-Gehalt des Sediments liegt bei $2,93 \pm 1,97 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $0,618$ bis $6,93 \mu\text{g/g TM}$.

Der durchschnittliche Pb-Gehalt in der Muskulatur von *L. umbratus* liegt bei $0,032 \pm 0,062 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $0,010$ bis $0,228 \mu\text{g/g TM}$. In der Leber beträgt er durchschnittlich $0,072 \pm 0,019 \mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von $0,045$ bis $0,109 \mu\text{g/g TM}$.

Der durchschnittliche Pb-Gehalt in der Muskulatur von *L. aeneus* liegt bei $0,057 \pm 0,079 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $0,009$ bis $0,304 \mu\text{g/g TM}$. In der Leber beträgt er durchschnittlich $0,059 \pm 0,029 \mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von $0,026$ bis $0,115 \mu\text{g/g TM}$ und im Darm liegt der Gehalt bei durchschnittlich $0,054 \pm 0,023 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $0,025$ bis $0,093 \mu\text{g/g TM}$.

Der Pb-Gehalt in der Muskulatur von *L. kimberleyensis* liegt unter der Nachweisgrenze von $0,007 \mu\text{g/g TM}$. Der durchschnittliche Pb-Gehalt in der Leber von *L. kimberleyensis* liegt bei $0,051 \pm 0,010 \mu\text{g/g TM}$ und in einem Bereich von $0,041$ bis $0,072 \mu\text{g/g TM}$. Im Darm beträgt er durchschnittlich $0,036 \pm 0,028 \mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von $0,020$ bis $0,094 \mu\text{g/g TM}$.

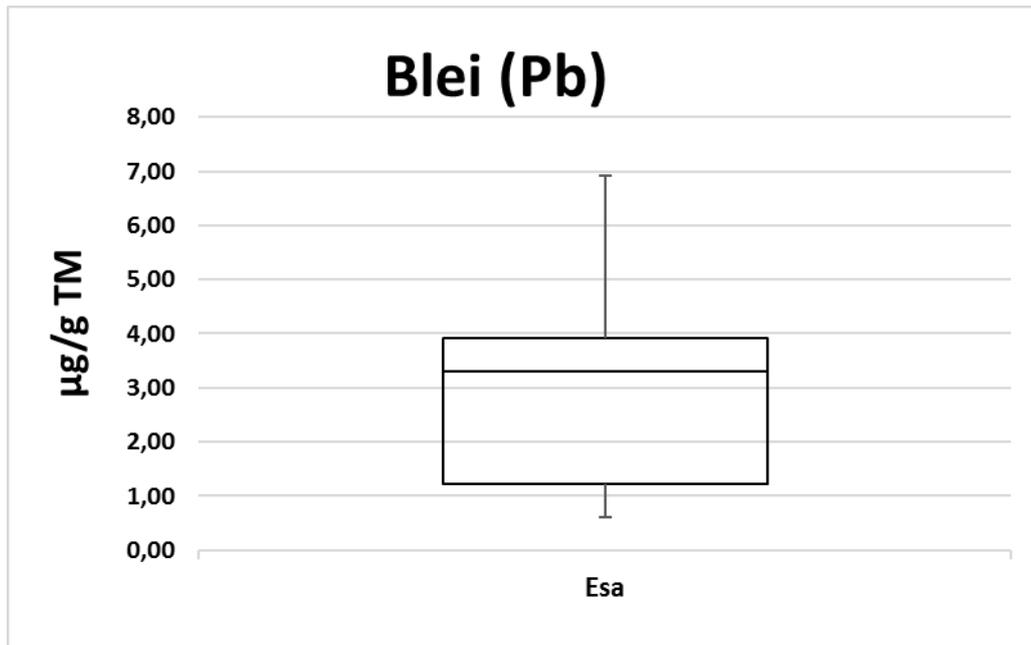


Abb. 32: Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Pb-Gehalts des Sediments (in $\mu\text{g/g TM}$)

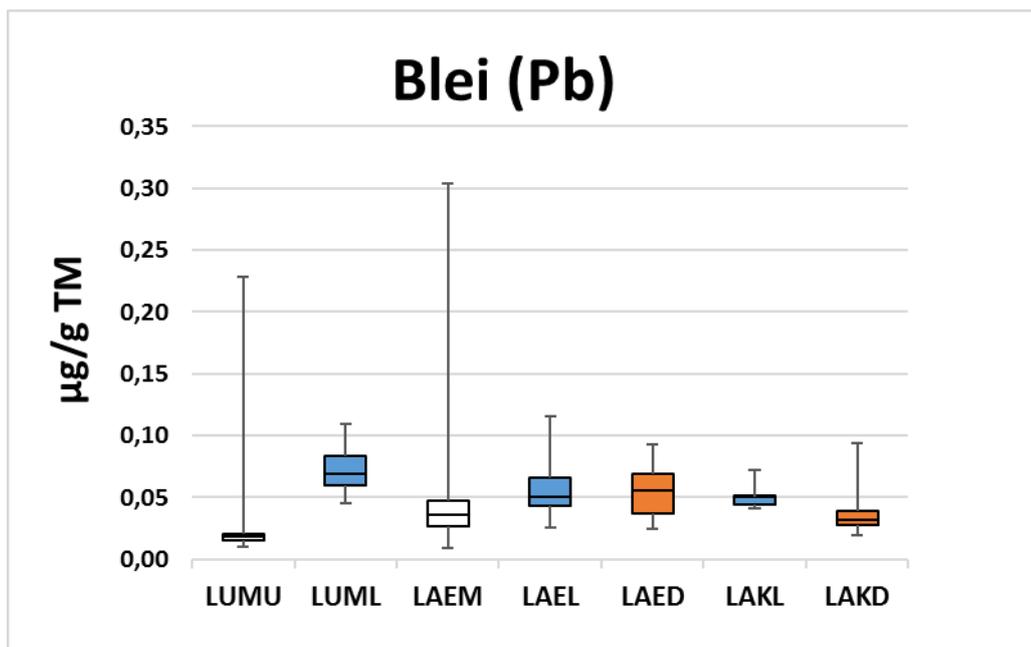


Abb. 33: Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Pb-Gehalts der Fischgewebe (in $\mu\text{g/g TM}$)

3.13 Korrelation des Cu- und Ag-Gehalts

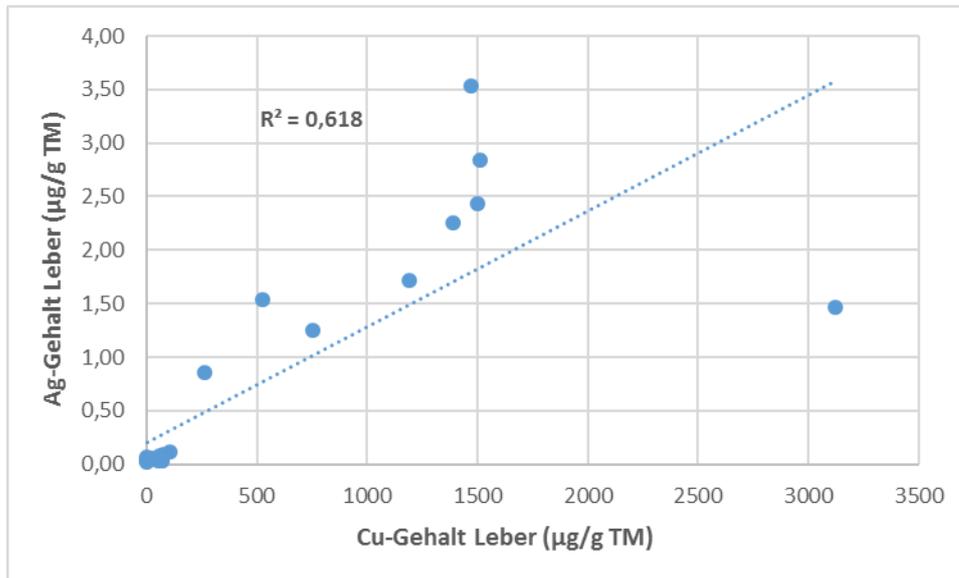


Abb. 34: Darstellung des Ag-Gehalts in der Leber ($\mu\text{g/g TM}$) als Funktion des Cu-Gehalts in der Leber ($\mu\text{g/g TM}$) in den untersuchten Leberproben von *L. umbratus*, *L. aeneus* und *L. kimberleyensis*

4. Diskussion

4.1 Sediment

Beim Vergleich von Gehaltsangaben in Sedimenten muss darauf geachtet werden, ob sich die Daten, wie im Falle der vorliegenden Arbeit, auf einen Salpetersäureauszug (einen Pseudototalaufschluss) beziehen oder ob ihnen ein Totalaufschluss zu Grunde liegt.

Sequentielle Extraktionen und Vergleiche mit Totalaufschlüssen, wie etwa von Gouws et al. (1997) an Sedimenten aus dem Vaal Dam und seinen Zuläufen, sind zur Unterscheidung von anthropogenen Einträgen und dem geochemischen Hintergrund für die in dieser Arbeit untersuchten Elemente (Ausnahme: Cr) geeignet. Chromverbindungen sind im Extraktionsmedium des ersten und zweiten Schrittes der sequentiellen Extraktion (verdünnte Essigsäure bzw. Hydroxylamimhydrochlorid-Lösung) unter den dort herrschenden, milden und nicht oxidativen Bedingungen nicht löslich (Gouws et al., 1997, S. 222).

Auf Grundlage des geochemischen Hintergrund Österreichs nach Kralik (1999) und der Zusammensetzung der oberen Kontinentalkruste (*UCC, upper continental crust*) nach Taylor und McLennan (1995) kann hier von keiner Belastung des Sediments durch Schwermetalle ausgegangen werden (Kralik, 1999; Taylor et al., 1995).

Der geringe Gehalt an organischem Material, wie er durch den geringen durchschnittlichen Glühverlust von $1,20 \pm 0,75$ % TM angezeigt wird, und die Beschaffenheit des Sediments (rötlicher Sand ohne viel Feinmaterial) sind Erklärungen für die ermittelten Schwermetallgehalte.

Ein Vergleich mit von Lynch et al. (2016) im Jahr 2013 gezogenen Sedimentproben aus dem Vaal Dam zeigt eine tendenzielle Erhöhung des Schwermetallgehalts in den 3 Jahren zwischen den Probenahmen.

Tabelle 8: Vergleich der gemessenen Schwermetallgehalte ($\mu\text{g/g TM}$) im Sediment mit Daten von Lynch et al. (2016), dem geologischen Hintergrund Österreichs nach Kralik (1999) und der durchschnittlichen Zusammensetzung der oberen Kontinentalkruste (UCC) nach Taylor et al. (1995)

Element	Durchschnitts- gehalt ($\mu\text{g/g TM}$)	Lynch et al. (2016) ($\mu\text{g/g TM}$)	Kralik (1999) ($\mu\text{g/g TM}$)	UCC ($\mu\text{g/g}$)
Cr	28,1 \pm 14,4	24,85 \pm 3,04	39	35
Fe	4830 \pm 2930	4280 \pm 533	nicht tabelliert	35000
Ni	7,28 \pm 4,59	4,55 \pm 0,58	36	20
Cu	4,59 \pm 3,30	4,52 \pm 0,57	40	25
Zn	13,2 \pm 9,0	5,80 \pm 0,68	124	71
Se	nicht bestimmt	0,41 \pm 0,05	nicht tabelliert	50
Ag	0,006 \pm 0,003	nicht tabelliert	nicht tabelliert	0,05
Cd	0,008 \pm 0,005	0,002 \pm 0,0003	0,5	0,098
Hg	0,006 \pm 0,003	nicht tabelliert	0,22	nicht tabelliert
Pb	2,93 \pm 1,97	1,61 \pm 0,19	36	nicht tabelliert

4.2 Nutzung als Speisefisch

Für die Beurteilung der Eignung als Speisefisch wird der Schwermetallgehalt in der Muskulatur herangezogen. Bei den untersuchten Muskelproben liegt weder ein Durchschnittsgehalt noch ein Einzelwert über den derzeit in der Europäischen Union bzw. der Republik Südafrika geltenden gesetzlichen Vorgaben. Das südafrikanische Recht erlaubt einen höheren Gehalt an Quecksilber in allen Raubfischen, während die Europäische Union eine normative Aufzählung von relevanten Raubfischen mit höheren erlaubten Gehalten festlegt. Dieser Unterschied erklärt die Abweichung in den erlaubten Höchstgehalten an Quecksilber bei *L. kimberleyensis* (Department of Health, 2004; Europäische Union, 2006; Europäische Union, 2014).

Zwei der untersuchten Muskelproben, jeweils einmal bei *L. aeneus* (LAEM12) und einmal bei *L. kimberleyensis* (LAKM12), weisen Hg-Gehalte im Bereich von 60-80% des erlaubten Höchstwertes auf.

Die Einstufung als „verkehrs-fähig“ dient ausschließlich zum bestmöglichen Schutz der Gesundheit der Konsumentinnen und Konsumenten. Sie liefert darüber hinaus keine Aussage über die gesundheitliche Situation des Fisches bzw. einen Gradmesser für die ökologische Situation seines Lebensraumes (Europäische Union, 2015).

Tabelle 9: Vergleich und Übersicht der gesetzlich erlaubten Höchstgehalte in Speisefischen in der Europäischen Union und der Republik Südafrika (RSA) (mg/kg FM (Frischmasse)); die Umrechnung der Ergebnisse von TM in FM erfolgte unter Annahme eines Wassergehalts in der Muskulatur von 80 Massen-% (Coetzee et al., 2002, S. 435; Department of Health, 2004; Europäische Union, 2006; Europäische Union, 2014)

Spezies	Element	Mittlerer Gehalt in Muskulatur (mg/kg FM)	Höchstzulässiger Gehalt - EU (mg/kg FM)	Höchstzulässiger Gehalt - RSA (mg/kg FM)
<i>L. umbratus</i>	Cd	<0,001	0,05	0,5
<i>L. umbratus</i>	Hg	0,049	0,50	0,5
<i>L. umbratus</i>	Pb	0,006	0,30	0,5
<i>L. aeneus</i>	Cd	0,006	0,05	0,5
<i>L. aeneus</i>	Hg	0,112	0,50	0,5
<i>L. aeneus</i>	Pb	0,011	0,30	0,5
<i>L. kimberleyensis</i>	Cd	<0,001	0,05	0,5
<i>L. kimberleyensis</i>	Hg	0,133	0,50	1,0
<i>L. kimberleyensis</i>	Pb	<0,001	0,30	0,5

4.3 Vergleich der Schwermetall-Gehalte zwischen den Geweben bzw. Spezies

Quecksilber findet sich in allen drei untersuchten Spezies mit den höchsten Gehalten in der Muskulatur. Den höchsten durchschnittlichen Hg-Gehalt und den größten gemessenen Hg-Gehalt bei einem einzelnen Fisch weist *L. kimberleyensis* auf. Die Unterschiede dürften auf die Ernährungsweise der einzelnen Spezies zurückzuführen sein. Der Gehalt nimmt von *L. umbratus* (Detritusfresser) über *L. aeneus* (omnivor) bis *L. kimberleyensis* (piscivor) zu.

Für die restlichen untersuchten Elemente (Cr, Fe, Cu, Zn, Se, Ag, Cd und Pb) mit Ausnahme von Nickel, das in allen Fischen und Geweben unter der Nachweisgrenze liegt, lässt sich eine verstärkte Einlagerung dieser Elemente in die Leber feststellen. In allen drei untersuchten Spezies zeigt sich ein stark ausgeprägter Unterschied im Fe-, Cu- und Zn-Gehalt zwischen den Organen. Bei diesen Elementen beträgt der Unterschied zwischen den Organen oft eine Größenordnung und mehr.

Der unterschiedliche Schwermetallgehalt in verschiedenen Organen spiegelt den Aufnahmepfad, die Stoffwechselaktivität des Gewebes und die möglichen Bindungsmechanismen wider. Für die hohen Gehalte in der Leber sind Faktoren, wie die hohe Stoffwechselaktivität bei vielen Umbau- und Entgiftungsvorgängen, die damit verbundene hohe Anzahl an Blutgefäßen und das Vorhandensein von geeigneten Bindungspartnern (Metallothioneine), bestimmend (Ebrahimpour et al., 2011, S. 389f.).

Besonders deutliche Unterschiede zwischen den Spezies treten bei den Kupfer- und Silbergehalten in der Leber auf. Mit einem Kupfergehalt von 3120 µg/g TM und fünf weiteren Gehalten von über 1000 µg/g TM liegt bei *L. umbratus* der höchste Einzel- und Durchschnittsgehalt eines untersuchten Schwermetalls in den vorliegenden Gewebeproben vor.

Mit durchschnittlich 1300 µg/g TM liegt der Cu-Gehalt bei *L. umbratus* um zwei Größenordnungen höher als bei *L. aeneus* (60,5 µg/g TM) und *L. kimberleyensis* (70,3 µg/g TM). Die Unterschiede im Silbergehalt der Leber zwischen *L. umbratus* (1,92 µg/g TM) und *L. aeneus* (0,054 µg/g TM) bzw. *L. kimberleyensis* (0,036 µg/g TM) betragen ebenfalls zwei Größenordnungen.

Die Korrelation zwischen hohen Kupfer- und Silbergehalten in der Leber legt eine gleichzeitige Aufnahme dieser beiden Elemente nahe, wobei für beide Elemente durch ihre hohe Affinität zu Schwefel die Anreicherung vor allem in der Leber nicht überraschend scheint. Die erhöhten Gehalte von Kupfer und Silber bei *L. umbratus* legen eine Aufnahme aus dem Sediment nahe.

4.4 Vergleich der Schwermetall-Gehalte in den Geweben mit bereits publizierten Werten

Der Vaal Dam und seine Fisch-Fauna waren bereits in der Vergangenheit Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen zu verschiedenen Fragestellungen, dennoch gibt es zu manchen Fischarten kaum oder sogar kein publiziertes Vergleichsmaterial bezüglich des Schwermetall-Gehalts. Ebenso wurden neben Muskulatur und Leber andere Organe (wie z.B. Kiemen, Haut und Nieren) und nicht Darmproben untersucht oder es wurden bestimmte Elemente (meist Silber und Quecksilber) nicht untersucht.

Im Fall von *L. umbratus* gibt es zwar Publikationen, diese beziehen sich aber auf Fische aus dem Olifant River und nicht aus dem Vaal River bzw. dem Vaal Dam. Für *L. aeneus* scheint es sogar keine bereits publizierten Daten zu geben.

Als Vergleich für die drei untersuchten Spezies mit einer anderen, nahe verwandten Fischart wurden Daten von Lynch et al. (2016) über *Labeo capensis* (Smith, 1841) aus dem Vaal Dam herangezogen.

Der Vergleich mit publizierten Schwermetall-Gehalten von *L. umbratus* aus dem Olifant River, wie sie etwa Coetzee et al. (2002) und Nussey et al. (1999) publiziert haben, zeigt, dass der Gehalt, sowohl in der Muskulatur als auch in der Leber, abgesehen von zwei Ausnahmen (Kupfer und Zink in der Leber) teilweise um mehrere Größenordnungen niedriger ist.

Tabelle 10: Vergleich und Übersicht der durchschnittlichen Schwermetall-Gehalte in *L. umbratus* mit Daten von Coetzee et al. (2002) und Nussey et al. (1999) in Fischen aus dem Olifant River (RSA)

<i>L. umbratus</i>						
	Durchschnittsgehalt (µg/g TM)		Coetzee et al. (2002) (µg/g TM)		Nussey et al. (1999) (µg/g TM)	
Element	Muskel	Leber	Muskel	Leber	Muskel	Leber
Cr	0,049 ± 0,030	0,127 ± 0,081	49 ± 28	68 ± 28	nicht tabelliert	nicht tabelliert
Fe	19,2 ± 30,3	284 ± 103	739 ± 275	3963 ± 1770	251,45 ± 165,28	1628,97 ± 437,69
Ni	<0,042	<0,042	31 ± 20	48 ± 27	nicht tabelliert	nicht tabelliert
Cu	1,71 ± 0,70	1300 ± 826	11 ± 8	527 ± 425	7,96 ± 2,07	504,60 ± 171,11
Zn	16,8 ± 1,3	221 ± 56	52 ± 16	182 ± 31	126,28 ± 28,01	176,23 ± 35,69
Se	<4,6	22,7 ± 6,6	nicht tabelliert	nicht tabelliert	nicht tabelliert	nicht tabelliert
Ag	<0,020	1,92 ± 0,82	nicht tabelliert	nicht tabelliert	nicht tabelliert	nicht tabelliert
Cd	<0,006	0,460 ± 0,170	nicht tabelliert	nicht tabelliert	nicht tabelliert	nicht tabelliert
Hg	0,247 ± 0,083	0,171 ± 0,049	nicht tabelliert	nicht tabelliert	nicht tabelliert	nicht tabelliert
Pb	0,032 ± 0,062	0,072 ± 0,019	12 ± 8	21 ± 12	nicht tabelliert	nicht tabelliert

Mit 1300 µg/g TM beträgt der Durchschnittsgehalt an Kupfer in der Leber bei den Proben aus dem Vaal Dam mehr als das 2,5-fache (527 µg/g TM bzw. 504,60 µg/g TM) der Proben aus dem Olifant River. Deutliche Unterschiede zeigen sich auch im Verhältnis des durchschnittlichen Eisengehalts in der Leber zum durchschnittlichen Kupfergehalt in der Leber. Mit 284 µg/g TM beträgt der durchschnittliche Eisengehalt in der Leber bei Fischen aus dem Vaal Dam etwa 22% des Kupfergehalts, während er bei den Fischen aus dem Olifant River mit 3963 µg/g TM bzw. 1629 µg/g TM rund 752% bzw. 323% des durchschnittlichen Kupfergehalts in der Leber beträgt.

Berücksichtigt man die Angabe des durchschnittlichen Schwermetall-Gehalts in $\mu\text{g/g}$ FM bei den Daten von Gilbert et al. (2014), erkennt man auch hier Unterschiede in den Schwermetall-Gehalten. Wie auch bei *L. umbratus* sind die Gehalte einiger Schwermetalle, besonders deutlich bei Chrom, Nickel und Blei, in Proben von *L. kimberleyensis* im Vergleich zu bereits publizierten Daten um eine oder zwei Größenordnungen niedriger, wobei dieser Unterschied in der Muskulatur ausgeprägter als in der Leber zu sein scheint.

Rechnet man die Ergebnisse von Gilbert et al. (2014) in $\mu\text{g/g}$ TM um, zeigt sich hier keine Erhöhung des durchschnittlichen Kupfergehalts in der Leber oder ein niedrigerer durchschnittlicher Eisengehalt in der Leber, verglichen mit diesen bereits publizierten Ergebnissen.

Tabelle 11: Vergleich und Übersicht der durchschnittlichen Schwermetall-Gehalte in *L. kimberleyensis* mit Daten von Gilbert et al. (2014) in Fischen aus dem Vaal Dam (RSA)

<i>L. kimberleyensis</i>				
Element	Durchschnittsgehalt (µg/g TM)		Gilbert et al. (2014) (µg/g FM)	
	Muskel	Leber	Muskel	Leber
Cr	0,072 ± 0,053	0,159 ± 0,157	0,387 ± 0,601	0,434 ± 0,588
Fe	9,22 ± 1,47	637 ± 283	23,433 ± 51,878	154,454 ± 331,862
Ni	<0,042	<0,042	0,251 ± 0,264	0,392 ± 0,521
Cu	1,84 ± 3,41	70,3 ± 9,0	0,572 ± 0,22	14,798 ± 12,469
Zn	15,4 ± 1,6	174 ± 25	45,428 ± 132,087	44,931 ± 47,623
Se	<4,6	7,13 ± 1,37	0,675 ± 0,156	2,736 ± 0,779
Ag	<0,020	0,036 ± 0,016	nicht tabelliert	nicht tabelliert
Cd	<0,006	0,190 ± 0,110	nicht tabelliert	nicht tabelliert
Hg	0,665 ± 0,598	0,363 ± 0,327	nicht tabelliert	nicht tabelliert
Pb	<0,007	0,051 ± 0,010	0,101 ± 0,048	0,119 ± 0,117

Der Vergleich mit der nahe verwandten Spezies *L. capensis* zeigt, dass *L. capensis* für viele Elemente höhere durchschnittliche Schwermetall-Gehalte aufweist als die drei untersuchten Spezies.

L. capensis weist, verglichen mit *L. aeneus* und *L. kimberleyensis*, deutlich erhöhte Kupfergehalte in der Leber auf. Mit durchschnittlich 783 µg/g TM liegt der Kupfergehalt bei *L. capensis* um eine Größenordnung höher als bei *L. aeneus* und *L. kimberleyensis*, liegt aber unter dem durchschnittlichen Kupfergehalt in der Leber von *L. umbratus* (1300 µg/g TM).

Ohne Daten über Silbergehalt in *L. capensis* kann nicht gezeigt werden, dass auch bei dieser Spezies eine Korrelation zwischen dem Kupfer- und dem Silbergehalt in der Leber besteht. *L. capensis* hat eine ähnliche Ernährungsweise wie *L. umbratus* und sollte daher auch einen vergleichbaren Quecksilbergehalt aufweisen. Für Quecksilber fehlen ebenfalls Daten für *L. capensis* und verhindern somit eine Bestätigung für diese Hypothese.

Tabelle 12: Vergleich und Übersicht der durchschnittlichen Schwermetall-Gehalte in *L. umbratus*, *L. aeneus* und *L. kimberleyensis* mit Daten von Lynch et al. (2016) in *L. capensis* aus dem Vaal Dam (RSA)

Element	<i>L. umbratus</i>		<i>L. aeneus</i>		<i>L. kimberleyensis</i>		<i>L. capensis</i>	
	Durchschnittsgehalt (µg/g TM)		Durchschnittsgehalt (µg/g TM)		Durchschnittsgehalt (µg/g TM)		Lynch et al. (2016) (µg/g TM)	
	Muskel	Leber	Muskel	Leber	Muskel	Leber	Muskel	Leber
Cr	0,049 ± 0,030	0,127 ± 0,081	0,161 ± 0,287	0,126 ± 0,046	0,072 ± 0,053	0,159 ± 0,157	0,22 ± 0,17	0,41 ± 0,46
Fe	19,2 ± 30,3	284 ± 103	12,7 ± 4,0	540 ± 192	9,22 ± 1,47	637 ± 283	16,62 ± 10,25	1113 ± 1405
Ni	<0,042	<0,042	<0,042	<0,042	<0,042	<0,042	0,13 ± 0,08	0,83 ± 1,24
Cu	1,71 ± 0,70	1300 ± 826	4,50 ± 6,62	60,5 ± 19,7	1,84 ± 3,41	70,3 ± 9,0	1,55 ± 0,86	782,6 ± 540,6
Zn	16,8 ± 1,3	221 ± 56	18,0 ± 3,3	166 ± 32	15,4 ± 1,6	174 ± 25	29,4 ± 13,57	179,3 ± 62,18
Se	<4,6	22,7 ± 6,6	<4,6	7,54 ± 1,84	<4,6	7,13 ± 1,37	2,39 ± 0,82	46,29 ± 20,46
Ag	<0,020	1,92 ± 0,82	<0,020	0,054 ± 0,029	<0,020	0,036 ± 0,016	nicht bestimmt	nicht bestimmt
Cd	<0,006	0,460 ± 0,170	0,030 ± 0,018	0,214 ± 0,094	<0,006	0,190 ± 0,110	0,08 ± 0,01	1,03 ± 0,61
Hg	0,247 ± 0,083	0,171 ± 0,049	0,562 ± 0,300	0,350 ± 0,259	0,665 ± 0,598	0,363 ± 0,327	nicht bestimmt	nicht bestimmt
Pb	0,032 ± 0,062	0,072 ± 0,019	0,057 ± 0,079	0,059 ± 0,029	<0,007	0,051 ± 0,010	0,04 ± 0,04	0,26 ± 0,31

5. Zusammenfassung

Schwermetalle und ihre Verbindungen sind natürlich gebildete, potentiell schädliche Stoffe, die durch menschliche Aktivität eine verstärkte Freisetzung in die Umwelt erfahren haben. In geringen Mengen sind sie vielfach in wichtige biochemische Prozesse eingebunden und stellen damit in diesen Fällen wichtige und essentielle Spurenelemente dar.

Die Neigung zur Anreicherung bzw. Ablagerung in Sedimenten und Lebewesen ermöglicht deren Verwendung als Bioindikatoren. Die gewonnenen Daten stellen keine Momentaufnahmen, wie etwa bei der Messung von Schwermetall-Konzentrationen in Wasser, dar, sondern liefern ein Bild über einen längeren Zeitraum.

Der Vaal Dam als Süßwasserspeicher und die untersuchten Fischarten (*L. umbratus*, *L. aeneus* und *L. kimberleyensis*) als Speisefische sind für die Republik Südafrika wirtschaftlich bedeutend und waren aus diesem Grund bereits in der Vergangenheit Thema wissenschaftlicher Arbeiten.

Die Untersuchung der Sediment- und Gewebeprobe erfolgte durch Anwendung von geeigneten Einzelelement- und Multielementmethoden an entsprechend aufbereiteten Proben. Die verwendeten spektroskopischen Methoden reichten von Atomabsorptionsspektroskopie (CV-AAS, GF-AAS und F-AAS) bis zur Röntgenfluoreszenzspektroskopie (TXRF).

Die Untersuchungen haben auf Basis des geologischen Hintergrunds Österreichs bzw. der durchschnittlichen Zusammensetzung der oberen Kontinentalkruste keinen Verdacht für eine mögliche Schwermetallbelastung aufgezeigt.

Obwohl keine der Proben eine Überschreitung des erlaubten Schwermetallgehalts (lt. österreichischen bzw. südafrikanischen Rechtsgrundlagen) aufgewiesen hat und alle damit verkehrsfähig waren, weisen einige Proben einen erhöhten Gehalt auf.

Für Quecksilber in der Muskulatur und Kupfer bzw. Silber in der Leber wurde ein von der Ernährungsweise abhängiger Trend gefunden, der eine Aufnahme von Quecksilber aus anderen Fischen im Falle des fischfressenden *L. kimberleyensis* bzw. eine Aufnahme von Kupfer und Silber aus dem Sediment im Falle von *L. umbratus* nahelegt.

Die Kupfergehalte in der Leber in *L. umbratus* waren die höchsten in der Literatur gefundenen Werte für die untersuchten Spezies.

Die vorliegende Arbeit schließt Lücken bezüglich des Schwermetall-Gehalts in den drei untersuchten Spezies und liefert erstmals Daten zu *L. aeneus* und Daten zu wichtigen Schwermetallen, wie Quecksilber, Cadmium und Silber, die in älteren Arbeiten oftmals nicht erhoben wurden.

6. Literaturverzeichnis

Abdel-Baki, A. S., Dkhil, M. A., Al-Quraishy, S. (2011). Bioaccumulation of some heavy metals in tilapia fish relevant to their concentration in water and sediment of Wadi Hanifah, Saudi Arabia. *African Journal of Biotechnology*, 10(13), S. 2541-2547.

Adams, F. (2005). *X-Ray Absorption and Diffraction – Overview*. In P. Worsfold, A. Townshend, C. Poole (Hrsg.), *Encyclopedia of Analytical Science* (Bd. 9) (2. Auflage). (S. 365-377). Amsterdam (u.a.): Elsevier.

Andrews, J. E., Brimblecombe, P., Jickells, T. D., Liss, P. S., Reid, B. (2004). *An introduction to environmental chemistry* (2. Auflage). Oxford (u.a.): Blackwell Science Ltd..

Ashraf, M. A., Maah, M. J., Yusoff, I. (2012). Bioaccumulation of Heavy Metals in Fish Species Collected From Former Tin Mining Catchment. *Int. J. Environ. Res.*, 6(1), S. 209-218.

Bailey, R. A., Krause S., Clark H. M., Ferris J. P., Strong R. L. (2002). *Chemistry of the Environment* (2. Auflage). San Diego (u.a.): Academic Press.

Berlin, M., Zalups, R. K., Fowler, B. A. (2007). *Mercury*. In G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg, L. T. Friberg (Hrsg.), *Handbook on the toxicology of metals* (3. Auflage). (S. 675-730). San Diego (u.a.): Elsevier - Academic Press.

Bloomer, P., Bills, I. R., Herman van der Bank, F., Villet, M. H., Jones, N., Walsh, G. (2007). *Report of the Multidisciplinary investigation of differentiation and potential hybridisation between two yellowfish species *Labeobarbus kimberleyensis* and *L. aeneus* from the Orange-Vaal System.* <http://www.fosaf.org.za/documents/Yellowfish%20follow%20up%20study%20report%20March%202024.pdf>. abgerufen am 24.04.2016.

Burger J., Gochfeld M. (2011). Mercury and selenium levels in 19 species of saltwater fish from New Jersey as a function of species, size, and season. *Science of the Total Environment*, 409, S. 1418–1429.

Chen, C., Yu, H., Zhao, J., Li, B., Qu, L., Liu, S., ... Chai, Z. (2006). The Roles of Serum Selenium and Selenoproteins on Mercury Toxicity in Environmental and Occupational Exposure. *Environmental Health Perspectives*, 114(2), S. 297–301.

Choi, J. E., Kim, S., Ahn, J. H., Youn, P., Kang, J. S., Park, K.,..., Ryu, D.-Y. (2010). Induction of oxidative stress and apoptosis by silver nanoparticles in the liver of adult zebrafish. *Aquatic Toxicology*, 100(2), S. 151-159.

Chojnacka, K. (2009). *Biosorption and Bioaccumulation in Practice* (1. Auflage). New York: Nova Science Publishers, Inc..

Coetzee, L., du Preez, H. H., van Vuren, J. H. J. (2002). Metal concentrations in *Clarias gariepinus* and *Labeo umbratus* from the Olifants and Klein Olifants River, Mpumalanga, South Africa: Zinc, copper, manganese, lead, chromium, nickel, aluminium and iron. *Water SA*, 28(4), S. 433-447.

Connell, D. W. (2005). *Basic Concepts of Environmental Chemistry* (2. Auflage). Boca Raton (u.a.): CRC Press LLC..

de Jesus, I. S., da Silva Medeiros, R. L., Cestari, M. M., de Almeida Bezerra, M., de Mello Affonso, P. R. A. (2014). Analysis of Metal Contamination and Bioindicator Potential of Predatory Fish Species Along Contas River Basin in Northeastern Brazil. *Bull Environ Contam Toxicol*, 92, S. 551-556.

Department: Water & Sanitation, Republic of South Africa. (2016). <https://www.dwa.gov.za/orange/Vaal/vaaldam.htm>. abgerufen am 30.04.2016.

Department of Health, Republic of South Africa. (2004). „No.R. 500 30 April 2004 - Foodstuffs, Cosmetics and Disinfectants Act, 1972 (Act 54 of 1972) – Regulation relating to maximum levels for metals in foodstuffs“. http://web.capetown.gov.za/eDocuments/Regulations_-_Relating_to_Maximum_Levels_for_Metals_in_Foodstuffs_-_R_500_of_2004_95200519507_245.pdf. abgerufen am 24.04.2016.

Duffus, J. H. (2002). “Heavy Metals“ – A Meaningless Term? (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 74 (5), 793-807.

EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). (2012). Scientific Opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food. *EFSA Journal*, 10(12)

Enghag, P. (2004). *Encyclopedia of the Elements - Technical Data · History · Processing · Applications* (1. Auflage). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.

Europäische Union. (2006). *Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln.* <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/HTML/?uri=CELEX:32006R1881&from=DE>. abgerufen am 24.04.2016.

Europäische Union. (2014). *Verordnung (EU) Nr. 488/2014 der Kommission vom 12. Mai 2014 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 bezüglich der Höchstgehalte für Cadmium in Lebensmitteln.* <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/HTML/?uri=CELEX:32014R0488&from=DE>. Abgerufen am 24.04.2016.

Europäische Union. (2015). *Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln.* <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/HTML/?uri=URISERV:l21290&from=EN>. abgerufen am 24.04.2016.

Fishbase. *Labeo umbratus*, <http://www.fishbase.de/summary/Labeo-umbratus.html>. abgerufen am 24.04.2016

Fishbase. *Labeobarbus aeneus*, <http://www.fishbase.de/summary/Labeobarbus-aeneus.html>. abgerufen am 24.04.2016

Fishbase. *Labeobarbus kimberleyensis*, <http://www.fishbase.de/summary/Labeo-umbratus.html>. abgerufen am 24.04.2016

Gad, S. C. (2005). *Mercury*. In P.W. Bethesda, B. Anderson, A. de Peyster, S. Gad, P. J. Hakkinen., M. Kamrin,..., L. Shugart (Hrsg.), *Encyclopedia of Toxicology* (Bd. 3) (2. Auflage). (S. 36-39). San Diego (u.a.): Elsevier.

Gilbert, B. M., Avenant-Oldewage, A. (2014). Arsenic, chromium, copper, iron, manganese, lead, selenium and zinc in the tissues of the largemouth yellowfish, *Labeobarbus kimberleyensis* (Gilchrist and Thompson, 1913), from the Vaal Dam, South Africa, and associated consumption risks. *Water SA*. 40(4), S. 739-748.

Goyer, R. A., Clarkson, T. W. (2001). *Toxic Effects of Metals*. In C. D. Klaassen (Hrsg.), Casarett and Doull's Toxicology: The basic science of poisons (6. Auflage). (S. 811-868). New York (u.a.): McGraw-Hill.

Gross, T. S., Arnold, B. S., Sepúlveda, M. S., McDonald, K. (2003). *Endocrine Disrupting Chemicals and Endocrine Active Agents*. In D. J. Hoffman, B. A. Rattner, G. A. Burton, J. Cairns (Hrsg.), Handbook of ecotoxicology (2. Auflage). (S. 1033-1098). Boca Raton (u.a.): CRC Press LLC..

Harris, D. C. (2007). *Quantitative Chemical Analysis* (7. Auflage). New York: W. H. Freeman and Company.

Hauser-Davis, R. A., Bastos, F. F., de Oliveira, T. F., Ziolli, R. L., de Campos, R. C. (2012). Fish bile as a biomarker for metal exposure. *Marine Pollution Bulletin*, 64(8), S.1589-1595.

Holleman, A. F., Wiberg, E., Wiberg, N. (2007). *Lehrbuch der anorganischen Chemie* (102. Auflage). Berlin (u.a.): Walter de Gruyter.

Impson, D., Swartz, E. (2007). *Labeobarbus kimberleyensis*. The IUCN Red List of Threatened Species 2007: e.T63292A12638641. <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2007.RLTS.T63292A12638641.en>. abgerufen am 24.04.2016.

Ivanova, E. H. (2005). *Atomic Absorption Spectrometry – Principles and Instrumentation*. In P. Worsfold, A. Townshend, C. Poole (Hrsg.), Encyclopedia of Analytical Science (Bd. 1) (2. Auflage). (S. 149-156). Amsterdam (u.a.): Elsevier.

Jirsa, F., Pirker, D., Krachler, R., Keppler, B. K. (2014) Total Mercury in Sediments, Macrophytes, and Fish from a Shallow Steppe Lake in Eastern Austria. *Chemistry & Biodiversity*, 11(8), S. 1263-1275.

Kenkel, J. (2003). *Analytical chemistry for technicians* (3. Auflage). Boca Raton (u.a.): CRC Press LLC..

Kralik, M. (1999). *C/7 Sedimentuntersuchungen*. In WWK/UBA (Umweltbundesamt/Wasserwirtschaftskataster) (Hrsg.), Wassergüte in Österreich - Jahresbericht 1998. (222 S.) Wien: Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft.

Lane, T. W., Morel, F. M. M. (2000). A biological function for cadmium in marine diatoms. *PNAS*, 97(9), S. 4627-4631.

Lippard, J. S. (1994). *Metals in medicine*. In Bertini, I., Gray, H. B., Lippard, J. S., Valentine, J. S., (Hrsg.), *Bioinorganic Chemistry* (1. Auflage). (S. 505-583). Mill Valley : University Science Books.

Lynch, L. P., Jirsa, F., Avenant-Oldewage, A. (2016). Trace element accumulation and human health risk assessment of *Labeo capensis* (Smith, 1841) from the Vaal Dam reservoir, South Africa. *Water SA*, 42(2), S. 328-336.

Manahan, S. E. (2003). *Toxicological chemistry and biochemistry* (3.Auflage). Boca Raton (u.a.): CRC Press LLC..

Marguí, E., van Grieken, R. (2013). *X-Ray Fluorescence Spectrometry and Related Techniques: An Introduction* (1. Auflage). New York: Momentum Press, LLC..

Martin, R. B. (2005). *Metal Ion Toxicity*. In R. B. King (Hrsg.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (2. Auflage). (S. 2607-2617). Hoboken (u.a.): John Wiley & Sons, Inc..

Meller, M. (2002). *Bioakkumulation und Biomagnifikation sedimentgebundener Schadstoffe in einer aquatischen Labornahrungskette*. Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, Deutschland.

Nussey, G., van Vuren, J. H. J., du Preez, H. H. (1999). Bioaccumulation of aluminium, copper, iron and zinc in the tissues of the moggel from Witbank Dam, Upper Olifants River Catchment (Mpumalanga). *S.Afr.J.Wildl.Res*, 29(4), S. 130-144.

O'Brien, G. C., Jacobs, F., Cronje, L., Wepener, V., Smit, N. J. (2013). Habitat preferences and movement of adult yellowfishes in the Vaal River, South Africa. *S.Afr.J.Sci*, 109(7/8), S. 1-8.

Potts, P. J. (2005). *X-Ray Fluorescence and Emission – X-Ray Fluorescence Theory*. In P. Worsfold, A. Townshend, C. Poole (Hrsg.), *Encyclopedia of Analytical Science* (Bd. 9) (2. Auflage). (S. 409-419). Amsterdam (u.a.): Elsevier.

Pradyot, P. (2003). *Handbook of inorganic chemicals* (1. Auflage). New York (u.a.): McGraw-Hill.

Rand Water. (2016). <http://www.randwater.co.za/AboutUs/Pages/Background.aspx>.
abgerufen am 30.04.2016.

Russell, I. A. (2011). Conservation status and distribution of freshwater fishes in South African national parks. *African Zoology*, 46(1), S. 117-132.

Schmelling, M. (2005). *X-Ray Fluorescence and Emission – Total Reflection X-Ray Fluorescence*. In P. Worsfold, A. Townshend, C. Poole (Hrsg.), *Encyclopedia of Analytical Science* (Bd. 9) (2. Auflage). (S. 440-448). Amsterdam (u.a.): Elsevier.

Skoog, D. A. West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., (2014). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (9. Auflage). Belmont: Brooks/Cole, Cengage Learning.

Sturgeon, R. (2005). *Atomic Absorption Spectrometry – Vapor Generation*. In P. Worsfold, A. Townshend, C. Poole (Hrsg.), *Encyclopedia of Analytical Science* (Bd. 1) (2. Auflage). (S. 180-190). Amsterdam (u.a.): Elsevier.

Swartz, E., Impson, D. (2007a). *Labeo umbratus*. The IUCN Red List of Threatened Species 2007: e.T63288A12635757. <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2007.RLTS.T63288A12635757.en>. abgerufen am 24.04.2016.

Swartz, E., Impson, D. (2007b). *Labeobarbus aeneus*. The IUCN Red List of Threatened Species 2007: e.T63289A12636256. <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2007.RLTS.T63289A12636256.en>. abgerufen am 24.04.2016.

Taylor, S. R., McLennan, S. M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews in Geophysics*, (33), S. 241-265

Ternes, W. (2013). *Biochemie der Elemente - Anorganische Chemie biologischer Prozesse* (1. Auflage). Berlin (u.a.): Springer Verlag.

Tissue, B. M. (2013). *Basics of analytical chemistry and chemical equilibria* (1. Auflage). Hoboken (u.a.): John Wiley & Sons, Inc..

van Vuuren, L. (2008). Vaal Dam - Underlying Gauteng's wealth. *Water Wheel*, 7(4), S. 20-23.

Visai, L., Ferrari, D., Minardi, S., Tasciotti, E., Mustarelli, P., Imriani, M. (2013). *AgNPs, Silver Nanoparticles and Health Concerns: A Review on in vitro and in vivo Toxicity*. In I. Armentano, J. M. Kenny (Hrsg.), *Silver Nanoparticles: Synthesis, Uses and Health Concerns* (1. Auflage). (S. 369-394). New York: Nova Science Publishers, Inc..

Wiener, J. G., Krabbenhoft, D. P., Heinz, G. H., Scheuhammer A. M. (2003). *Ecotoxicology of Mercury*. In D. J. Hoffman, B. A. Rattner, G. A. Burton, J. Cairns (Hrsg.), *Handbook of ecotoxicology* (2. Auflage). (S. 409-498). Boca Raton (u.a.): CRC Press LLC..

Yang, L., Sado, T., Hirt, M. V.; Pasco-Viel, E. Arunachalam, M., Junbing, L.,...Mayden, R. L. (2015). Phylogeny and polyploidy: Resolving the classification of cyprinine fishes (Teleostei: Cypriniformes). *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 85, S. 97–116.

7. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Dosis-Wirkung-Beziehung bei essentiellen (durchgehende, rote Linie) und nicht essentiellen (punktierte Linie) Metallen (Martin, 2005, S. 2607, Abb. 1 ergänzt und verändert um Andrews et al, 2004, S. 171, Abb. 1)

Abb. 2: Blick von UJ-Island zum Festland

Abb. 3: Lage des Vaal Dam in der Republik Südafrika; Lage des beprobten Gebietes im Stausee und Lage der Probenahmestellen der Sedimentproben (1-10, entsprechen der Nummerierung der Einzelproben z.B.: ES1a an Probestelle 1 gezogen)

Abb.4: *Labeo umbratus*, Zeichnung von McCoy in „Zoology of South Afrika“, 1838 (https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/23/Labeo_umbratus_McCoy.jpg, 24.04.2016)

Abb. 5: *Labeobarbus aeneus*, Photo Orange-River, Richtersveld (https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Labeobarbus_aeneus#/media/File:Labeobarbus_aeneus,_Orange_river,_Richtersveld.jpg, 24.04.2016)

Abb. 6: *Labeobarbus kimberleyensis*, Vaal River (http://www.theguidescompany.co.za/wp-content/uploads/2013/05/IMG_1079.jpg, 24.04.2016)

Abb. 7: Schematische Darstellung der CV-AAS Messung von Quecksilber (Skoog et al., 2014, S. 798, Abb. 28F-3 verändert und ergänzt um Sturgeon, 2005, S. 180-189 und Tissue, 2013, S. 351, Abb. 9.8)

Abb. 8: FIMS 400 Mercury Analysis System

Abb. 9: Kalibrationsgerade für Quecksilbermessung mit nicht berücksichtigtem Wert für $2 \mu\text{g/L}$

Abb.10: Temperatur-/Spannungsverlauf bzw. Messsignal als Funktion der Zeit während Trocknung (hellgrün), Pyrolyse (blau) und Atomisierung (rot) (verändert nach Tissue, 2013, S. 350)

Abb. 11: Schematische Darstellung einer Einstrahl-Messung mittels Graphitrohr-AAS (verändert nach Kenkel, 2003, S. 259)

Abb. 12: Box-Plot-Whiskers-Darstellung für die Bestimmung des Glühverlustes (% TM) im Sediment

- Abb. 13:** *Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Cr-Gehalts des Sediments (in $\mu\text{g/g TM}$)*
- Abb. 14:** *Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Cr-Gehalts der Fischgewebe (in $\mu\text{g/g TM}$)*
- Abb. 15:** *Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Fe-Gehalts des Sediments (in $\mu\text{g/g TM}$)*
- Abb. 16:** *Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Fe-Gehalts der Fischgewebe (in $\mu\text{g/g TM}$)*
- Abb. 17:** *Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Ni-Gehalts des Sediments (in $\mu\text{g/g TM}$)*
- Abb. 18:** *Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Cu-Gehalts des Sediments (in $\mu\text{g/g TM}$)*
- Abb. 19:** *Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Cu-Gehalts der Fischgewebe (in $\mu\text{g/g TM}$)*
- Abb. 20:** *Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Zn-Gehalts des Sediments (in $\mu\text{g/g TM}$)*
- Abb. 21:** *Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Zn-Gehalts der Fischgewebe (in $\mu\text{g/g TM}$)*
- Abb. 22:** *Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Se-Gehalts der Fischgewebe (in $\mu\text{g/g TM}$)*
- Abb. 23:** *Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Ag-Gehalts des Sediments (in $\mu\text{g/g TM}$)*
- Abb. 24:** *Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Ag-Gehalts der Fischgewebe (in $\mu\text{g/g TM}$)*
- Abb. 25:** *Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Cd-Gehalts des Sediments (in $\mu\text{g/g TM}$)*
- Abb. 26:** *Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Cd-Gehalts der Fischgewebe (in $\mu\text{g/g TM}$)*
- Abb. 27:** *Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Hg-Gehalts des Sediments (in $\mu\text{g/g TM}$)*
- Abb. 28:** *Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Hg-Gehalts der Fischgewebe (in $\mu\text{g/g TM}$)*
- Abb. 29:** *Darstellung des Hg-Gehalts ($\mu\text{g/g TM}$) als Funktion der Totallänge (cm) in der Muskulatur von *L. umbratus**
- Abb. 30:** *Darstellung des Hg-Gehalts ($\mu\text{g/g TM}$) als Funktion der Totallänge (cm) in der Muskulatur von *L. aeneus**
- Abb. 31:** *Darstellung des Hg-Gehalts ($\mu\text{g/g TM}$) als Funktion der Totallänge (cm) in der Muskulatur von *L. kimberleyensis**
- Abb. 32:** *Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Pb-Gehalts des Sediments (in $\mu\text{g/g TM}$)*
- Abb. 33:** *Box-Plot-Whiskers-Darstellung des Pb-Gehalts der Fischgewebe (in $\mu\text{g/g TM}$)*
- Abb. 34:** *Darstellung des Ag-Gehalts in der Leber ($\mu\text{g/g TM}$) als Funktion des Cu-Gehalts in der Leber ($\mu\text{g/g TM}$)*

8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht über für Fisch relevante „maximum level“ (Department of Health, 2004)

Tabelle 2: Höchstgehalte relevanter Metalle in Fischen und Fischereierzeugnissen (Europäische Union, 2006; Europäische Union, 2014)

Tabelle 3: Übersicht über die Fischgewebeproben mit Angaben zur Totallänge (TL), der Masse, dem Geschlecht (M männlich, W weiblich), einer möglichen Hybridbildung (*) und den entnommenen Gewebeproben (durch ✓ markiert)

Tabelle 4: GF-AAS - verwendete Modifier, Standards und Wellenlängen λ in nm für die gemessenen Elemente

Tabelle 5: Zusammensetzung der Probelösungen für TXRF

Tabelle 6: Verwendete Funktionen in Excel 2013

Tabelle 7: Abkürzungen der Matrices

Tabelle 8: Vergleich der gemessenen Schwermetall-Gehalte ($\mu\text{g/g TM}$) im Sediment mit Daten von Lynch et al (2016), dem geologischen Hintergrund Österreichs nach Kralik (1999) und der durchschnittlichen Zusammensetzung der oberen Kontinentalkruste (UCC) nach Taylor et al. (1995)

Tabelle 9: Vergleich und Übersicht der gesetzlich erlaubten Höchstgehalte in Speisefisch in der Europäischen Union und der Republik Südafrika (mg/kg FM (Frischmasse)); die Umrechnung der Ergebnisse von TM in FM erfolgte unter Annahme eines Wassergehalts in der Muskulatur von 80 Massen-% (entsprechend Daten von *L. umbratus* von Coetzee et al., 2002) (Coetzee et al., 2002, S 435; Department of Health, 2004; Europäische Union, 2006; Europäische Union, 2014)

Tabelle 10: Vergleich und Übersicht der durchschnittlichen Schwermetall-Gehalte in *L. umbratus* mit Daten von Coetzee et al. (2002) und Nussey et al. (1999) in Fischen aus dem Olifant River (RSA)

Tabelle 11: Vergleich und Übersicht der durchschnittlichen Schwermetall-Gehalte in *L. kimberleyensis* mit Daten von Gilbert et al. (2014) in Fischen aus dem Vaal Dam (RSA)

Tabelle 12: Vergleich und Übersicht der durchschnittlichen Schwermetall-Gehalte in *L. umbratus*, *L. aeneus* und *L. kimberleyensis* mit Daten von Lynch et al. (2016) in *L. capensis* aus dem Vaal Dam (RSA)

9. Anhang

9.1 Tabelle der Einzelergebnisse

Proben- bezeichnung	Matrix	LOI (%)	Cr (µg/g dw)	Fe (µg/g dw)	Ni (µg/g dw)	Cu (µg/g dw)	Zn (µg/g dw)	Se (µg/g dw)	Ag (µg/g dw)	Cd (µg/g dw)	Hg (µg/g ww)	Pb (µg/g dw)
ES1a	Sediment	2,01	40,3	8750	12,54	7,32	12,2	n.b.	0,009	0,013	0,005	4,21
ES2a	Sediment	0,47	19,4	2780	3,38	2,49	11,3	n.b.	<0,004	0,004	0,003	6,93
ES3a	Sediment	0,41	19,8	1940	2,25	<2,0	32,9	n.b.	<0,004	0,003	<0,002	1,72
ES4a	Sediment	1,66	37,8	7340	10,64	6,55	13,5	n.b.	0,008	0,010	0,006	3,48
ES5a	Sediment	1,89	56,1	8960	14,33	9,44	11,7	n.b.	0,010	0,014	0,005	3,42
ES6a	Sediment	2,27	35,3	6780	10,75	8,27	12,9	n.b.	0,012	0,016	0,012	4,05
ES7a	Sediment	1,50	29,6	5080	8,45	6,03	23,6	n.b.	0,007	0,009	0,006	3,16
ES8a	Sediment	0,90	19,1	3290	4,99	2,79	6,15	n.b.	0,007	0,005	0,004	1,04
ES9a	Sediment	0,47	12,2	1830	3,05	<2,0	4,25	n.b.	0,004	0,002	<0,002	0,62
ES10a	Sediment	0,39	11,1	1570	2,41	<2,0	3,36	n.b.	<0,004	0,002	0,008	0,66
<i>Labeo umbratus</i>												
LUMU1	Muskel	n.b.	0,108	114	<0,042	2,28	17,5	<4,6	<0,020	<0,006	0,194	0,037
LUMU2	Muskel	n.b.	0,044	12,2	<0,042	1,63	16,8	<4,6	<0,020	<0,006	0,337	0,019
LUMU3	Muskel	n.b.	0,020	7,98	<0,042	1,26	16,0	<4,6	<0,020	<0,006	0,278	0,016
LUMU4	Muskel	n.b.	0,040	9,31	<0,042	0,937	16,1	<4,6	<0,020	<0,006	0,142	0,020
LUMU5	Muskel	n.b.	0,051	5,24	<0,042	0,781	16,6	<4,6	<0,020	<0,006	0,114	<0,007
LUMU6	Muskel	n.b.	0,024	9,13	<0,042	3,02	15,1	<4,6	<0,020	<0,006	0,363	<0,007
LUMU7	Muskel	n.b.	0,026	23,4	<0,042	2,22	16,2	<4,6	<0,020	<0,006	0,297	0,012
LUMU8	Muskel	n.b.	0,039	10,3	<0,042	1,33	16,3	<4,6	<0,020	<0,006	0,280	0,010
LUMU9	Muskel	n.b.	0,039	7,87	<0,042	1,06	15,9	<4,6	<0,020	<0,006	0,303	0,021
LUMU10	Muskel	n.b.	0,059	13,4	<0,042	2,11	20,0	<4,6	<0,020	<0,006	0,288	0,016
LUMU11	Muskel	n.b.	0,106	8,38	<0,042	1,41	17,5	<4,6	<0,020	<0,006	0,244	0,228
LUMU12	Muskel	n.b.	0,030	8,45	<0,042	2,52	18,3	<4,6	<0,020	<0,006	0,131	<0,007
<i>Labeo umbratus</i>												
LUML2	Leber	n.b.	0,105	396	<0,042	3120	262	33,9	1,47	0,426	0,257	0,058
LUML3	Leber	n.b.	0,159	409	<0,042	1390	265	27,3	2,26	0,743	0,214	0,054
LUML4	Leber	n.b.	0,077	169	<0,042	752	235	20,6	1,25	0,384	0,083	0,063
LUML6	Leber	n.b.	0,134	368	<0,042	1500	234	25,4	2,44	0,674	0,181	0,109
LUML7	Leber	n.b.	0,097	341	<0,042	1510	229	23,4	2,84	0,376	0,146	0,070
LUML8	Leber	n.b.	0,063	315	<0,042	1190	161	18,2	1,72	0,301	0,179	0,068
LUML9	Leber	n.b.	0,337	210	0,209	525	170	17,5	1,54	0,409	0,165	0,086
LUML10	Leber	n.b.	0,145	181	<0,042	1470	303	27,8	3,53	0,672	0,183	0,086
LUML11	Leber	n.b.	0,068	125	0,079	261	119	10,1	0,85	0,331	0,191	0,078
LUML12	Leber	n.b.	0,085	329	<0,042		239	22,8	1,32	0,284	0,111	0,045

Proben- bezeichnung	Matrix	LOI (%)	Cr (µg/g dw)	Fe (µg/g dw)	Ni (µg/g dw)	Cu (µg/g dw)	Zn (µg/g dw)	Se (µg/g dw)	Ag (µg/g dw)	Cd (µg/g dw)	Hg (µg/g ww)	Pb (µg/g dw)
<i>Labeobarbus aeneus</i>												
LAEM1	Muskel	n.b.	0,111	15,2	<0,042	9,22	17,3	<4,6	<0,020	0,005	0,519	0,050
LAEM2	Muskel	n.b.	0,273	19,6	<0,042	24,4	18,3	<4,6	<0,020	0,040	0,375	0,304
LAEM3	Muskel	n.b.	0,057	9,02	<0,042	2,07	14,8	<4,6	<0,020	0,007	0,501	0,047
LAEM4	Muskel	n.b.	0,063	10,2	<0,042	1,82	16,7	<4,6	<0,020	<0,006	0,412	0,032
LAEM5	Muskel	n.b.	0,123	8,44	<0,042	1,95	14,0	<4,6	<0,020	0,006	0,730	0,038
LAEM6	Muskel	n.b.	0,051	15,0	<0,042	1,80	24,5	<4,6	<0,020	<0,006	0,420	0,034
LAEM7	Muskel	n.b.	0,081	17,1	<0,042	3,60	23,2	<4,6	<0,020	<0,006	0,366	0,064
LAEM8	Muskel	n.b.	0,037	11,4	<0,042	2,50	19,2	<4,6	<0,020	<0,006	0,409	0,040
LAEM9	Muskel	n.b.	0,028	6,95	<0,042	2,00	16,0	<4,6	<0,020	<0,006	0,476	0,030
LAEM10	Muskel	n.b.	0,040	11,7	<0,042	1,42	17,5	<4,6	<0,020	<0,006	0,560	0,016
LAEM11	Muskel	n.b.	0,026	14,9	<0,042	1,43	16,0	<4,6	<0,020	0,006	0,521	0,016
LAEM12	Muskel	n.b.	1,046		0,289	1,85			<0,020	<0,006	1,460	0,009
<i>Labeobarbus aeneus</i>												
LAEL1	Leber	n.b.	0,128	183	<0,042	51,4	123	<4,6	0,027	0,197	0,356	0,049
LAEL2	Leber	n.b.	0,098	469	<0,042	55,1	163	7,22	0,051	0,128	0,155	0,035
LAEL3	Leber	n.b.	0,122	573	<0,042	104,7	201	7,57	0,111	0,254	0,265	0,046
LAEL4	Leber	n.b.	0,080	971	<0,042	56,6	148	9,03	0,059	0,136	0,232	0,070
LAEL5	Leber	n.b.	0,122	455	<0,042	55,6	194	9,62	<0,020	0,353	0,432	0,052
LAEL6	Leber	n.b.	0,094	378	<0,042	77,0	144	5,79	0,093	0,169	0,302	0,057
LAEL7	Leber	n.b.	0,123	616	<0,042	59,7	178	8,41	0,079	0,130	0,369	0,032
LAEL8	Leber	n.b.	0,090	624	<0,042	62,3	175	7,10	0,038	0,182	0,226	0,047
LAEL9	Leber	n.b.	0,250	485	<0,042	39,0	110	6,31	0,060	0,077	0,231	0,115
LAEL10	Leber	n.b.	0,129	605	<0,042	72,0	205	8,58	0,027	0,275	0,249	0,112
LAEL11	Leber	n.b.	0,100	432	<0,042	67,8	201	9,41	0,028	0,295	0,242	0,026
LAEL12	Leber	n.b.	0,174	688	<0,042	25,3	145	8,35	0,057	0,369	1,138	0,065
<i>Labeobarbus aeneus</i>												
LAED1	Darm	n.b.	0,431	87,9	<0,042	5,91	79,9	<4,6	<0,020	0,060	0,133	0,093
LAED2	Darm	n.b.	0,243	98,5	<0,042	<4,6	70,8	<4,6	<0,020	0,043	0,291	0,056
LAED3	Darm	n.b.	0,0767		<0,042			<4,6	<0,020	0,020	0,235	0,032
LAED4	Darm	n.b.	0,159	133,9	<0,042	8,15	100,5	4,89	<0,020	0,030	0,105	0,076
LAED5	Darm	n.b.	0,129	94,9	<0,042	7,14	123,6	<4,6	<0,020	0,037	0,188	0,081
LAED6	Darm	n.b.	0,141	84,3	<0,042	<4,6	48,7	<4,6	<0,020	0,031	0,186	0,025
LAED7	Darm	n.b.	0,117	65,8	<0,042	6,05	72,9	<4,6	<0,020	0,040	0,320	0,061
LAED8	Darm	n.b.	0,103	68,5	<0,042	<4,6	48,9	<4,6	<0,020	0,021	0,208	0,043
LAED9	Darm	n.b.	0,0865	91,4	<0,042	<4,6	47,3	<4,6	<0,020	0,027	0,148	0,025
LAED10	Darm	n.b.	0,113	154,6	<0,042	6,62	63,5	<4,6	<0,020	0,035	0,190	0,043
LAED11	Darm	n.b.	0,126	72,5	<0,042	7,50	95,0	<4,6	<0,020	0,059	0,186	0,061

Proben- bezeichnung	Matrix	LOI (%)	Cr (µg/g dw)	Fe (µg/g dw)	Ni (µg/g dw)	Cu (µg/g dw)	Zn (µg/g dw)	Se (µg/g dw)	Ag (µg/g dw)	Cd (µg/g dw)	Hg (µg/g ww)	Pb (µg/g dw)
<i>Labeobarbus kimberleyensis</i>												
LAKM1	Muskel	n.b.	0,159	11,54	<0,042	9,57	13,3	<4,6	<0,020	0,010	1,99	0,200
LAKM2	Muskel	n.b.	0,062	7,82	<0,042	0,62	16,6	<4,6	<0,020	<0,006	0,326	<0,007
LAKM3	Muskel	n.b.	0,046	7,83	<0,042	0,46	15,6	<4,6	<0,020	<0,006	0,629	<0,007
LAKM4	Muskel	n.b.	0,032	10,55	<0,042	0,70	16,5	<4,6	<0,020	<0,006	0,568	0,016
LAKM5	Muskel	n.b.	0,052	8,04	<0,042	0,62	13,6	<4,6	<0,020	<0,006	0,453	<0,007
LAKM6	Muskel	n.b.	0,019	8,83	<0,042	0,39	14,6	<4,6	<0,020	<0,006	0,418	<0,007
LAKM7	Muskel	n.b.	0,132	9,91	<0,042	0,53	17,5	<4,6	<0,020	0,007	0,268	<0,007
<i>Labeobarbus kimberleyensis</i>												
LAKL1	Leber	n.b.	0,507	256	0,192	69,3	179	7,63	0,029	0,121	1,079	0,050
LAKL2	Leber	n.b.	0,164	931	<0,042	66,3	197	8,64	0,017	0,327	0,269	0,044
LAKL3	Leber	n.b.	0,087	750	<0,042	84,4	211	6,42	0,025	0,362	0,359	0,045
LAKL4	Leber	n.b.	0,121	381	<0,042	76,9	152	6,63	0,039	0,133	0,302	0,072
LAKL5	Leber	n.b.	0,074	517	<0,042	70,0	174	5,86	0,040	0,128	0,251	0,051
LAKL6	Leber	n.b.	0,087	1030	<0,042	70,1	166	9,14	0,066	0,181	0,169	0,041
LAKL7	Leber	n.b.	0,076	592	<0,042	55,2	139	5,62	0,043	0,079	0,110	0,051
<i>Labeobarbus kimberleyensis</i>												
LAKD1	Darm	n.b.	0,130	73,6	<0,042	7,08	100,1	<4,6	<0,020	0,054	0,415	0,042
LAKD3	Darm	n.b.	0,079	33,6	<0,042	2,42	42,2	<4,6	<0,020	0,066	0,165	0,020
LAKD4	Darm	n.b.	0,096	49,7	<0,042	5,03	45,3	<4,6	<0,020	0,049	0,234	0,094
LAKD5	Darm	n.b.	0,104	86,9	<0,042	4,14	71,5	<4,6	<0,020	0,045	0,133	0,027
LAKD6	Darm	n.b.	0,101	80,0	0,303	3,47	63,0	<4,6	<0,020	0,032	0,126	0,033
LAKD7	Darm	n.b.	0,127	144,7	<0,042	4,69	43,8	<4,6	<0,020	0,175	0,081	<0,007
LAKD8	Darm	n.b.	0,052	39,0	<0,042	2,80	49,2	<4,6	<0,020	0,102	0,248	0,030

9.2 Abstract

Heavy metals and their compounds are ubiquitous and potentially hazardous substances. Human activities have increased their release into the environment. Some of them function in small amounts as essential trace elements and play an important role in living organisms.

Due to their tendency to accumulate in sediments and living tissue, they can be used as bio-indicators for the heavy metal pollution over longer periods of time.

Vaal Dam and the analysed fish species are of economic importance to the Republic of South Africa. Vaal Dam is among the most important fresh water reservoirs in the Republic of South Africa. *Labeo umbratus*, *Labeobarbus aeneus* and *Labeobarbus kimberleyensis* are popular local sport fish and important protein sources. The overall importance of Vaal Dam and these fish species has led to several scientific investigations in the past.

After necessary sample preparations different single and multi-element methods were used to obtain heavy metal contents in sediment and tissue samples. The methods used consisted mostly of atomic absorption methods (CV-AAS, GF-AAS and F-AAS). TXRF was used as multi-element method, mostly for bulk elements like iron and zinc.

The obtained results show no indication of heavy metal pollution when compared to the geological background levels of Austria or the composition of the upper continental crust.

According to Austrian and South-African laws and regulations all fish samples are considered safe for human consumption, even though some show elevated levels of heavy metals.

Mercury in muscle tissue and copper/silver in liver tissue show a correlation with feeding behaviour. The results indicate a mercury uptake from consumed fish and a copper/silver uptake from the sediment.

The obtained copper levels in liver tissue of *L. umbratus* are the highest ever published for the investigated species.

This diploma thesis offers for the first time published data for the heavy metal levels in *L. aeneus* and information about important heavy metals like mercury, cadmium and silver.