



universität
wien

DIPLOMARBEIT / DIPLOMA THESIS

Titel der Diplomarbeit / Title of the Diploma Thesis

„Spurenelemente in Fisch- und Schneckengewebe aus dem Lake Heritage, Südafrika“

verfasst von / submitted by

Matthias Yeh

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

Wien, 2019 / Vienna, 2019

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

A 190 423 313

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

Lehramtstudium UF Chemie / UF
Geschichte, Sozialkunde und
politische Bildung

Betreut von / Supervisor:

Mag. Dr. Franz Jirsa, Privatdoz.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Dr. Franz Jirsa für die Betreuung meiner Diplomarbeit und seinem herzlichen Umgang mir gegenüber.

Weiters möchte ich mich bei Dr. Christof Pleschl und Philip Pirkwieser, MSc bedanken, die mich während meiner praktischen Arbeitsphase ebenfalls mit Rat und Tat unterstützt haben.

Für die Artbestimmung der Schnecken bedanke ich mich bei Dr. Christa Frank-Fellner.

Stellvertretend für meine Familie danke ich meiner Mutter Maria für ihre liebevolle und geduldige Unterstützung, während meinem Bestreben einen erfolgreichen Studienabschluss zu erreichen.

Letztendlich danke ich meiner Magdalena für die Liebe und den Halt in meinem Leben.

1. EINLEITUNG	3
1.1. Essentielle und nicht essentielle Spurenelemente	4
1.2. Charakterisierung der Spurenelemente	5
1.2.1. Chrom (Cr)	5
1.2.2. Eisen (Fe)	6
1.2.3. Nickel (Ni)	6
1.2.4. Kupfer (Cu)	7
1.2.5. Zink (Zn)	8
1.2.6. Selen (Se)	8
1.2.7. Silber (Ag)	9
1.2.8. Cadmium (Cd)	10
1.2.9. Quecksilber (Hg)	10
1.2.10. Blei (Pb)	11
1.3. Spurenelemente in der Umwelt	12
1.4. Bioakkumulation	13
1.5. Bioindikatoren in aquatischen Systemen	13
1.6. Festgesetzte Höchstgehalte der Metalle Cd, Hg und Pb in Fischen	14
1.7. Zielsetzung dieser Arbeit	15
2. MATERIALIEN UND METHODEN	16
2.1. Probenentnahmestelle - Lake Heritage, SA	16
2.2. Probenmaterial	17
2.2.1. <i>Clarias gariepinus</i> (Burchell, 1822)	19
2.2.2. <i>Labeobarbus polylepis</i> (Boulenger, 1907)	19
2.2.3. <i>Labeobarbus marequensis</i> (Smith, 1841)	20
2.2.4. <i>Physa acuta</i> (Draparnaud, 1805)	21
2.3. Probenvorbereitung	22
2.4. Analytische Methoden	23
2.4.1. Atomabsorptionsspektroskopie	23
2.4.1.1. Kaltdampf-AAS (CV-AAS)	24

2.4.1.2.	Graphitrohrofen-AAS (GF-AAS)	25
2.4.1.2.1.	Nachweisgrenze - LOD Ag	28
2.4.2.	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (TXRF)	29
2.4.3.	Statistische Auswertung	31
3.	ERGEBNISSE	32
3.1.	Chrom (Cr)	32
3.2.	Eisen (Fe)	33
3.3.	Nickel (Ni)	35
3.4.	Kupfer (Cu)	36
3.5.	Zink (Zn)	38
3.6.	Selen (Se)	39
3.7.	Silber (Ag)	41
3.8.	Cadmium (Cd)	42
3.9.	Quecksilber (Hg)	44
3.10.	Blei (Pb)	45
4.	DISKUSSION	47
4.1.	Einschätzung der art- und organspezifischen Belastung	47
4.2.	Ein Vergleich mit Ergebnissen anderer Arbeiten	48
4.3.	Zur Eignung der Fische als Lebensmittel	50
5.	LITERATURVERZEICHNIS	52
6.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	56
7.	TABELLENVERZEICHNIS	57
8.	ZUSAMMENFASSUNG	58
9.	ABSTRACT	60
10.	ANHANG	62

1. Einleitung

Der Mensch nimmt unter den Arten auf unserem Planeten eine besondere Rolle ein. Seine zivilisatorischen Errungenschaften gehen Hand in Hand mit dem Vermögen zur Gestaltung seiner Umwelt. Seit jeher nutzt der Mensch die ihn umgebenden Stoffe für seine Zwecke. Jedoch stehen die Stoffkreisläufe auf unserem Planeten in einem empfindlichen Gleichgewicht zueinander. Betrachtet man metallische Spurenelemente, so haben sich evolutionär Stoffwechselprozesse entwickelt, in denen diese Elemente eine zentrale Rolle einnehmen. Hierbei sind Organismen existenziell darauf angewiesen, diese Stoffe in einem jeweils elementspezifischen Konzentrationsbereich vorzufinden.

Seit den 1970er Jahren ist ein stetig steigendes Interesse an Themen der Umweltchemie und Ökotoxikologie zu beobachten. Zuvor wurde etwa die Belastung aquatischer Ökosysteme mit Schwermetallen und anderen Spurenelementen meist erst sichtbar, sobald dramatische Folgeerscheinungen eingetreten waren. Exemplarisch hierfür können die Itai-Itai- oder Minamata-Krankheit erwähnt werden, die mitunter dazu beigetragen haben, die Notwendigkeit zur kontrollierten Freisetzung von Stoffen in die Umwelt zu verdeutlichen (Fent 2003, pp. 60-61; Wegner 2002, p. 823).

In der Vergangenheit sind bereits zahlreiche Arbeiten rund um Schwermetalle in aquatischen Systemen verfasst worden. Als problematisch erweist sich retrospektiv die Begriffsdefinition dieser Schwermetalle. Meist werden diese Metalle über ihre Dichte ($\rho > 5 \text{ g/cm}^3$) definiert, wobei Elemente wie Selen, Aluminium oder Arsen, aufgrund ihrer ökologischen oder physiologischen Bedeutung oftmals miteinbezogen werden. John Duffus kritisiert diesbezüglich den Begriff Schwermetalle als „meaningless term“ und stellt die Forderung einer neuen Klassifizierung dieser Elemente im Kontext ihrer ökotoxikologischen Betrachtung (Duffus 2002, p. 794).

Für diese Arbeit waren neun Metalle und ein Nichtmetall von Interesse, die allesamt eine Dichte von mehr als $4,5 \text{ g/cm}^3$ aufweisen und teilweise essentiell, als auch nicht-essentiell für den Menschen sind. Diese zehn Elemente werden in weiterer Folge unter dem Begriff Spurenelemente zusammengefasst.

Da hinsichtlich einer potentiellen Belastung des Lake Heritage mit Schwermetallen und anderen Spurenelementen bislang keine publizierten Daten vorliegen sollen im Zuge dieser Arbeit erste Ergebnisse bereitgestellt werden, die als Referenzpunkte für zukünftige Untersuchungen herangezogen werden können.

1.1. Essentielle und nicht essentielle Spurenelemente

Spurenelemente können als essentiell oder nicht essentiell kategorisiert werden. So spielen die Ionen der Elemente Eisen, Zink, Kupfer, Selen und Chrom eine zentrale Rolle als Cofaktoren in zahlreichen Metalloenzymen, die biochemische Stoffwechselprozesse katalysieren und deren Ablauf somit erst ermöglichen. Im Gegensatz dazu stehen die nicht essentiellen Spurenelemente, welche nach unserem momentanen Wissensstand für den Menschen in keiner Dosis positive physiologische Effekte erzielen. Zu diesen Elementen zählen Blei, Cadmium und Quecksilber (Bosch et al. 2015, p. 32; Canli et al. 2003, p. 129). Wie aus Abbildung 1 ersichtlich ist, verursacht jedoch letztendlich jedes Spurenelement toxikologisch negative Effekte, sobald ein elementspezifisch idealer Konzentrationsbereich über- oder unterschritten wird. Die Folge sind diverse Mangel- oder Vergiftungserscheinungen.

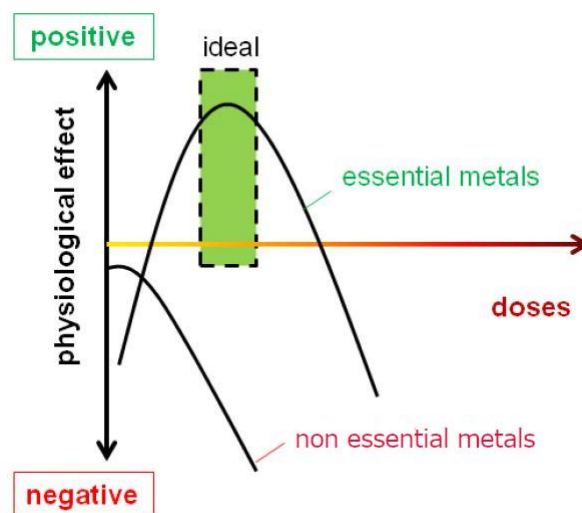


Abbildung 1 Aufnahme-Effekt-Beziehung von Spurenelementen (vgl. Kopp 2013, p. 1)

1.2. Charakterisierung der Spurenelemente

An dieser Stelle werden jene zehn Spurenelemente beschrieben, deren Gehalt in den zu untersuchenden Gewebeproben festgestellt wurde. Neben einer Darstellung der physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Stoffe, sowie ihrer daraus resultierenden Verwendung, soll zusätzlich der Aspekt ihrer Notwendigkeit für den Metabolismus thematisiert werden.

1.2.1. Chrom (Cr)

Im Periodensystem der Elemente findet man Chrom in der sechsten Gruppe bei den Übergangsmetallen, gemeinsam mit den Elementen Molybdän und Wolfram. Seine Elektronenkonfiguration lautet $[\text{Ar}]3d^54s^1$ und es hat die Ordnungszahl 24. Chrom ist ein weiß glänzendes Metall, das bei hohen Temperaturen schmilzt und siedet. Bezüglich seiner mechanischen Verformbarkeit ist es in seiner reinen Form duktil, ansonsten hart und spröde. In der Natur findet man dieses Element zumeist als Chromit (FeCr_2O_4). An der Zusammensetzung der Erdkruste ist Chrom mit einem Anteil von etwa $10^{-2}\%$ beteiligt (Holleman 2017, pp. 1844-1849; Riedel 2011, pp. 806-812).

Das Metall zeichnet sich, aufgrund seiner Fähigkeit zur Passivierung, durch seine hohe Korrosionsbeständigkeit aus. Insofern findet es Verwendung bei der Verchromung reaktiver Metalle, sowie als Legierungsbestandteil nicht rostender und hitzebeständiger Stähle (Holleman 2017, pp. 1844-1849; Riedel 2011, pp. 806-812).

Hauptsächlich kommt Chrom mit den Oxidationszahlen +3 und +6 vor, wobei erstere die stabilste Form darstellt. Chrom(III) bildet eine Vielzahl von oktaedrischen Komplexverbindungen. In Spuren zählt es zu den essentiellen Elementen, aufgrund seiner Rolle im Glucosestoffwechsel. Diesbezüglich wird Chrom(III) sowohl als Bestandteil des Glucosetoleranzfaktors, als auch im Zuge der Genexpression im Glucosestoffwechsel benötigt (Baltes 2011, p. 62; Holleman 2017, p. 1844). Chrom(VI)-Verbindungen sind hingegen sehr giftig und nur als Oxoverbindungen (Chromate, Dichromate) stabil (Riedel 2011, pp. 806-812; Seymore et al. 1996, p. 101). Im menschlichen Körper wird Chrom(VI) zu

Chrom(III) reduziert und ist deshalb im Harn überwiegend in dieser Form vorhanden (Wegner 2002, p. 825).

1.2.2. Eisen (Fe)

Das Element Eisen, mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^64s^2$ besitzt im Periodensystem der Elemente die Ordnungszahl 26 und findet sich dort in der achten Gruppe bei den Übergangsmetallen. Aufgrund ähnlicher Eigenschaften zählen die in der Periode folgenden Elemente Kobalt und Nickel zu dieser jener achten Gruppe, der Eisengruppe. Seine beiden wichtigsten Oxidationsstufen sind +2 und +3. In seiner natürlich selten vorkommenden reinen Form ist Eisen ein silberweißes, relativ weiches, dehnbares und reaktionsfreudiges Metall. In der Natur findet man zumeist Eisenoxide, wobei die wichtigsten Magnet Eisenstein (Fe_3O_4), Roteisenstein (Fe_2O_3), sowie Brauneisenstein ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) sind. In Summe hat Eisen einen Anteil von etwa 6,2% an der Erdkruste (Holleman 2017, pp. 1935-1936; Riedel 2011, pp. 838-841).

Aufgrund seiner enormen wirtschaftlichen Bedeutung ist Stahl, schmiedbares Roheisen, nicht aus dem menschlichen Alltag wegzudenken. Dieses Roheisen entsteht im Hochofen durch Reduktion von Eisenerzen mit Koks (Holleman 2017, pp. 1939-1940).

Für alle Organismen ist Eisen essentiell. Der Mensch benötigt von diesem Metall rund 20 mg pro Tag. Etwa 70% dieses essentiellen Spurenelements sind in den Enzymen Hämoglobin und Myoglobin enthalten, welche den Transport von Sauerstoff über das Blut ermöglichen (Baltes 2011, p. 62; Holleman 2017, p. 1935; Riedel 2011, p. 839).

1.2.3. Nickel (Ni)

Dieses Nebengruppenelement, mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^84s^2$ und der Ordnungszahl 28, zeigt ähnliche Eigenschaften wie Eisen und Kobalt. Das Metall ist silberweiß, zäh, dehnbar und unter seiner Curie-Temperatur (357°C) ebenfalls ferromagnetisch (Holleman 2017, p. 2025; Riedel 2011, pp. 840-841). Die wichtigste Oxidationsstufe von Nickel ist +2 (Riedel 2011, p. 863). Hauptsächlich kommt Nickel als Eisennickelkies $(\text{Fe,Ni})\text{S}$, sowie Garnierit $(\text{Ni,Mg})_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ in der Natur vor. In der

Erdkruste beträgt der Anteil von Nickel etwa $10^{-20}\%$ (Holleman 2017, p. 2023; Riedel 2011, p. 841).

Aufgrund seiner besonderen Korrosionsbeständigkeit, findet dieses Metall hauptsächlich Anwendung als Bestandteil von Legierungen oder bei der galvanischen Vernickelung (Holleman 2017, p. 2025; Riedel 2011, pp. 847-849).

Nickel zählt zu den essentiellen Spurenelementen. Man geht davon aus, dass es am Kohlenhydratstoffwechsel beteiligt ist. Toxisch sind hingegen Stäube von Nickel und Nickelverbindungen, da diese kanzerogen wirken. Manche Pflanzen können Nickel direkt aus dem Boden anreichern (Holleman 2017, p. 2023; Wegner 2002, p. 825).

1.2.4. Kupfer (Cu)

Im Periodensystem der Elemente findet man Kupfer in der elften Nebengruppe, gemeinsam mit den Elementen Silber und Gold. Seine Elektronenkonfiguration lautet $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ und es hat die Ordnungszahl 29. Kupfer ist ein hellrotes, zähes und dehnbares Metall. Nach Silber weist Kupfer die höchste elektrische und thermische Leitfähigkeit aller Elemente auf. Seine stabilste Oxidationsstufe ist +2 (Riedel 2011, pp. 745-746).

In der Natur findet man dieses Element zumeist in Form von sulfidischen Verbindungen wie Kupferkies (CuFeS_2) oder Kupferglanz (Cu_2S). Verwendung findet Kupfer als Gebrauchsmetall in der Elektroindustrie, als Wärmetauscher oder als Legierungsbestandteil (Holleman 2017, p. 1687; Riedel 2011, p. 747).

Physiologisch ist Kupfer als Cofaktor zahlreicher Metalloenzyme an verschiedenen biochemischen Prozessen beteiligt, etwa beim Elektronentransport in der Atmungskette oder bei der Melaninsynthese (Baltes 2011, p. 61). Für Menschen ist Kupfer somit ein essentielles Spurenelement. Für niedere Organismen (Kleinpilze, Bakterien) ist Kupfer bereits in geringen Mengen toxisch (Holleman 2017, p. 1687).

1.2.5. Zink (Zn)

Mit der Ordnungszahl 30 und Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ befindet sich Zink in der zwölften Gruppe des Periodensystems der Elemente, gemeinsam mit den Elementen Cadmium und Quecksilber. Zink ist ein bläulich silberglänzendes, bei Raumtemperatur sprödes Metall. Seine stabilste Oxidationsstufe ist +2 (Holleman 2017, pp. 1751-1753; Riedel 2011, p. 760).

Der Anteil dieses Elements in der Erdhülle beträgt etwa 0,7%, wobei seine wichtigsten Erze Zinksulfid (ZnS) und Zinkspat (ZnCO_3) sind (Holleman 2017, pp. 1747-1748). Wegen seiner Beständigkeit an der Luft wird Zink zum Korrosionsschutz beim Verzinken von Dächern genutzt. Weitere Verwendung findet Zink als Legierungsbestandteil von Messing (Riedel 2011, pp. 763-764).

Zink ist sowohl für Menschen, Tiere, Pflanzen, als auch für Mikroorganismen in Spuren essentiell. Beim Menschen ist Zink Bestandteil von mehr als 200 Enzymen. Hierbei ist es am Stoffwechsel der Kohlenhydrate, Fette, Proteine und Nukleinsäuren beteiligt (Baltes 2011, p. 61; Holleman 2017, p. 1748).

1.2.6. Selen (Se)

Selen befindet sich im Periodensystem in der sechzehnten Gruppe, den Chalkogenen. Es hat die Ordnungszahl 34 und die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$. Als Reinstoff kommt Selen in sechs Modifikationen vor, wobei graues Selen unter Atmosphärendruck die stabilste Modifikation darstellt (Holleman 2017, p. 694). Da einige dieser Modifikationen Halbleitereigenschaften zeigen, wird Selen den Halbmetallen zugeordnet. Selenminerale sind relativ selten. In Spuren findet man dieses Element in sulfidischen Erzen als Selenide (Riedel 2011, p. 425-426). Technisch wird Selen als Nebenprodukt bei der elektrolytischen Kupferraffination gewonnen (Holleman 2017, p. 693).

Die elektrische Leitfähigkeit von grauem Selen wird durch die Bestrahlung mit Licht erhöht. Unter anderem deshalb wird dieses Halbmetall für Photoelemente und Rezeptoren verwendet. Außerdem dient Selen zur Herstellung von Gleichrichtern, da in Kombination

mit cadmiumhaltigen Legierungen Sperrschichten erzeugt werden können (Holleman 2017, p. 697; Riedel 2011, p. 436).

Bei einer längerfristigen Aufnahme von weniger als 0,05 mg pro Tag sind Mangelercheinungen zu beobachten. Bei einer chronischen Exposition von mehr als 0,5 mg pro Tag ist mit einer toxischen Wirkung zu rechnen, da Selen Schwefel in Proteinen verdrängt. Die Ausscheidung von Selen erfolgt über den Harn und Schweiß (Holleman 2017, pp. 692-693). Auf der anderen Seite ist Selen ein essentieller Bestandteil des antioxidativen Systems von Menschen und höheren Tieren. Es schützt diesbezüglich Proteine vor Oxidation. Weiters ist es am Schilddrüsenstoffwechsel beteiligt (Baltes 2011, p. 61; Riedel 2017, p. 436).

1.2.7. Silber (Ag)

Das Element Silber, mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ besitzt im Periodensystem der Elemente die Ordnungszahl 47 und befindet sich in der elften Gruppe bei den Übergangsmetallen. Wie die anderen Elemente dieser Gruppe zählt Silber zu den edlen Münzmetallen. Seine stabilste Oxidationsstufe ist +1. Silber ist ein weiß glänzendes Metall, welches relativ weich und sehr gut dehnbar ist. Desweiteren ist es das Element mit der höchsten elektrischen und thermischen Leitfähigkeit. Das relativ seltene Edelmetall kommt in der Natur hauptsächlich gediegen vor. Der Anteil von Silber in Erzen ist meist sehr gering (Holleman 2017, p. 1709; Riedel 2011, pp. 746-747).

Als Legierungsbestandteil wird Silber bevorzugt mit Kupfer kombiniert, um dadurch die Härte des Metalls zu erhöhen. Aufgrund seiner keimtötenden Wirkung findet Silber in der Medizin eine weitere Anwendung und wird deshalb in Salben, Tabletten oder Folien genutzt (Holleman 2017, pp. 1712-1713).

Für den Menschen ist nach momentanem Erkenntnisstand Silber weder essentiell noch toxisch. Silberionen blockieren jedoch Thioenzyme von Mikroorganismen und wirken deshalb keimtötend. Durch den Prozess der „Silbierung“ kann durch Zugabe von kolloidem Silber Wasser keimfrei gemacht werden (Holleman 2017, p. 1709).

1.2.8. Cadmium (Cd)

Im Periodensystem der Elemente befindet sich Cadmium in der zwölften Gruppe, gemeinsam mit den Elementen Zink und Quecksilber. Es hat die Ordnungszahl 48 und die Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$. Seine stabilste Oxidationsstufe ist +2. Cadmium weist eine ähnliche chemische Beständigkeit wie Zink auf. Es ist jedoch edler und etwas duktiler als Zink (Holleman 2017, pp. 1747-1753; Riedel 2011, pp. 761-762).

In der Natur findet man Cadmium meist in geringen Anteilen in Zinkerzen. Abgesehen davon findet sich dieses Metall in den Erzen Cadmiumblende (CdS) und Cadmiumcarbonat (CdCO_3). Der Anteil dieses Elements an der Erdoberfläche beträgt rund $2 \cdot 10^{-5}\%$ (Holleman 2017, p. 1747; Riedel 2011, p. 763). Cadmium wird aufgrund seines hohen Neutronenabsorptionsquerschnitts für Brenn- und Kontrollstäbe in Kernreaktoren verwendet. Zusätzlich nutzt man Cadmium als Bestandteil für niedrig schmelzende Legierungen (Riedel 2011, p. 764).

Für den Menschen ist Cadmium nicht essentiell, sondern sehr toxisch. Aufgrund seiner Ähnlichkeit zu Zink, kann Cadmium dieses essentielle Spurenelement in einigen Enzymen ersetzen und somit dessen Aktivität reduzieren. Im Körper reichert sich Cadmium vor allem in der Leber und den Nieren an (Holleman 2017, p. 1748). Desweiteren passiert Cadmium biologische Membranen relativ einfach und bindet innerhalb von Zellen mit hoher Affinität an Proteine (Bosch et al. 2015, p. 33). Wegen seiner Nephrotoxizität verursacht Cadmium bei chronischer Exposition Nierenfunktionsstörungen (Wegner 2002, p. 822).

1.2.9. Quecksilber (Hg)

Quecksilber befindet sich gemeinsam mit Zink und Cadmium in der zwölften Gruppe des Periodensystems. Es hat die Ordnungszahl 80 und die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$. Quecksilber weist im Vergleich zu seinen Homologen eine Reihe außergewöhnlicher Eigenschaften auf. So ist Quecksilber das einzige Metall, das bei Raumtemperatur flüssig ist. Auch bildet es bereits bei Raumtemperatur mit zahlreichen Metallen Legierungen, die Amalgame genannt werden. Eisen ist in Quecksilber nicht

löslich. Deshalb erfolgt die Lagerung bevorzugt in Eisengefäßen (Holleman 2017, pp. 1765-1769; Riedel 2011, pp. 761-764).

Quecksilber zählt zu den seltenen Elementen, wobei einzig Zinnober (HgS) für die Gewinnung von Quecksilber relevant ist (Riedel 2011, pp. 762-763). Sein Anteil an der Erdhülle beträgt rund $8 \cdot 10^{-6}\%$ (Holleman 2017, p. 1747). Aufgrund seiner besonderen Eigenschaften wird Quecksilber vielfältig eingesetzt. So findet es Anwendung in diversen Messgeräten, Quecksilberdampflampen, als Kathodenmaterial oder Extraktionsmittel im Zuge der Goldgewinnung (Riedel 2011, p. 764).

Sowohl Quecksilber, als auch seine Verbindungen sind für Lebewesen nicht essentiell, sondern stark toxisch. Quecksilberdämpfe sind sehr giftig und verursachen irreversible Schäden des zentralen Nervensystems (Holleman 2017, pp. 1764-1765; Riedel 2011, p. 761). Ökotoxikologisch ist vor allem Methylquecksilber von Bedeutung, das sich aufgrund seiner Lipophilie in Organismen anreichert und wegen seiner neurotoxischen Wirkung für diese ein Gefährdungspotential darstellt (Bosch et al. 2015, p. 35; Fent 2013, p. 48). Die Akkumulation von Methylquecksilber erfolgt primär über die Nahrung (Mason et al. 2000, p. 294).

1.2.10. Blei (Pb)

Mit der Ordnungszahl 82 und der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ befindet sich Blei in der vierzehnten Gruppe des Periodensystems in der Gruppe des Kohlenstoffs. Es handelt sich bei diesem Element um ein bläulich graues Metall, das relativ weich und gut dehnbar ist. Blei kristallisiert in der typischen Metallstruktur, der kubisch dichtesten Packung (Riedel 2011, p. 521).

Natürlich kommen nur Blei(II)-Verbindungen vor. Bleiglanz (PbS) ist hierbei das wichtigste Erz zur Gewinnung von Blei. Sowohl metallisches Blei, als auch seine Verbindungen sind für Organismen giftig (Riedel 2011, p. 513). Aufgrund seiner Beständigkeit gegenüber Mineralsäuren, seinem niedrigen Schmelzpunkt und seiner guten Verformbarkeit wurde Blei lange Zeit für unterschiedliche Zwecke genutzt. So findet dieses Metall auch heute noch Anwendung als Akkumulator in Autos oder im Strahlenschutz zur Abschirmung von Röntgenstrahlung (Holleman 2017, p. 1164). In der Vergangenheit wurden Bleirohre zum

Transport von Wasser genutzt. Durch sauerstoffreiches Wasser reagiert Blei zu Verbindungen mit der Oxidationsstufe zwei, die vom Körper wesentlich besser resorbiert werden können (Holleman 2017, p. 1163; Riedel 2011, p. 523).

Blei und seine Verbindungen sind toxisch für Organismen. Beispielsweise hemmt dieses Metall die Synthese von Hämoglobin, Chlorophyll und zahlreichen anderen Enzymen. Wegen der geringen Resorption von Blei ist eine akute Vergiftung vergleichsweise unwahrscheinlich. Vielmehr ist eine chronische Exposition gegenüber Blei(II) problematisch, welches sich in den Knochen einlagert und dort, durch den natürlichen Abbau von Knochengewebe, kontinuierlich freigesetzt wird (Holleman 2017, p. 1159; Wegner 2002, p. 821). Prinzipiell sind organische Blei-Verbindungen toxischer als anorganische (Bosch et al. 2015, p. 35).

1.3. Spurenelemente in der Umwelt

Die soeben beschriebenen Spurenelemente fügen sich, sobald sie in die Umwelt freigesetzt werden, in komplex vernetzte Kreisläufe ein. In diesen sind natürliche und anthropogene Eintragswege miteinander gekoppelt. Sobald Umweltchemikalien freigesetzt werden, unterliegen diese verschiedenen Prozessen in der Umwelt. Schwermetalle etwa können durch Sorption an Partikel im Sediment aquatischer Systeme angereichert werden oder biotische Transformationsprozesse durchlaufen, wie im Fall der Bildung von Methylquecksilber (Fent 2013, pp. 33-34).

Prinzipiell ist die ökotoxische Wirkung eines Stoffes abhängig von dessen biologischer Verfügbarkeit und der Aktivität seiner Dosis, also seiner Konzentration sowie dessen Einwirkdauer (Canli et al. 2003, p. 129).

In Südafrika gelten mittlerweile zahlreiche Flüsse und Gewässer als belastet. Diese Problematik wird durch eine steigende Aktivität im Bergbau, der Landwirtschaft, sowie durch unzureichende Maßnahmen im Umgang mit Abwässern aus der Industrie und Haushalten, verschärft (Jooste et al. 2015, pp. 96-97).

1.4. Bioakkumulation

Unter Bioakkumulation versteht man die Anreicherung von Fremdstoffen aus der Umgebung. Generell kommt es zur Anreicherung in Organismen, wenn die Aufnahme dieser Stoffe schneller erfolgt als deren Eliminierung. Zahlreiche Arbeiten zum Thema Schwermetalle in Fischen zeigen, dass der Prozess der Bioakkumulation sowohl art- als auch organspezifisch verläuft (Canli et al. 2003, pp. 133-134; Crafford 2011, p. 188; Fent 2013, pp. 197-199; Ploetz et al. 2007, p. 134).

Es sind unterschiedliche Faktoren, die den Grad der Bioakkumulation beeinflussen. Da wären auf der einen Seite abiotische Faktoren, also physikalisch-chemische Stoffeigenschaften und all jene Umweltbedingungen, welche die Bioverfügbarkeit der Stoffe beeinflussen. Auf der anderen Seite biotische Faktoren, ergo um welchen Organismus es sich handelt und welche artspezifischen Charakteristika ein Organismus aufweist (Physiologie, Lipidgehalt) (Crafford 2011, pp. 190-197; Fent 2013, p. 204).

Bei Fischen kann die Aufnahme von Schwermetallen und anderen Spurenelementen direkt aus dem Wasser oder der Nahrung erfolgen. Ernährt sich eine Fischart nahe des Gewässerbodens, spielt die Absorption aus dem Sediment eine zusätzliche Rolle (Bosch et al. 2015, p. 32; Crafford 2010, p. 622; El-Moselhy et al. 2014, p. 98).

Schnecken wiederum nehmen Stoffe bevorzugt über die Nahrung und epithelisch über die Sohle auf (Triebskorn 2009, p.143).

1.5. Bioindikatoren in aquatischen Systemen

Die Verwendung von Bioindikatoren zielt darauf ab, integrierte Aussagen über den Zustand aquatischer Systeme treffen zu können und dies über einen längeren Zeitraum hinweg. Dies ist notwendig, da aquatische Systeme periodisch dynamischen Veränderungen unterliegen. Vor allem Fische haben sich als geeignete Indikatoren erwiesen, da sie Schwermetalle und andere Spurenelemente in ihren Geweben anreichern, relativ lange leben und je nach Art mehr oder weniger stationär ein Habitat bewohnen. Somit können erhöhte Gehalte in Fischgeweben auf eine mögliche Belastung eines aquatischen Systems

hindeuten, auch wenn die Exposition nicht kontinuierlich erfolgt (El-Moselhy et al. 2014, p. 103; Plessl et al. 2017, p. 19768).

Zur Verwendung von Schnecken als Bioindikatoren wurden bislang hauptsächlich Arten herangezogen, die terrestrische Lebensräume bewohnen. Sie eignen sich diesbezüglich, da sie Schwermetalle und andere Spurenelemente in relativ hohen Mengen akkumulieren, aufgrund ihrer eingeschränkten Mobilität ein überschaubares Habitat bewohnen und leicht zu sammeln sind (Mahmoud 2013, p. 193; Tribskorn 2009, p. 141).

Verglichen mit Fischen haben sich Schnecken als Bioindikatoren in aquatischen Systemen noch nicht etabliert. Aufgrund ihrer grasenden Lebensweise und trophischen Position zwischen Fischen und im Wasser lebenden Insekten, könnten Schnecken helfen ein ganzheitlicheres Bild des ökotoxikologischen Zustands eines Gewässers zu gewinnen (Tribskorn 2009, p. 144).

1.6. Festgesetzte Höchstgehalte der Metalle Cd, Hg und Pb in Fischen

Fische stellen eine wesentliche Proteinquelle für den Menschen dar. Somit dient die Gehaltsbestimmung ausgewählter Metalle, neben der zuvor beschriebenen Verwendung von Fischen als Bioindikatoren, zur Gewährleistung der Nahrungsmittelsicherheit (Bosch et al. 2015, p. 32). Sowohl in der EU, als auch in Südafrika wurden von politischen Instanzen Höchstgehalte für ausgewählte Metalle festgesetzt. Hierbei handelt es sich um die Metalle Cadmium, Quecksilber und Blei. Eine Auflistung dieser Höchstgehalte sind in Tabellen 1 und Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 1 Festgesetzte Höchstgehalte in Fisch - Europäische Union (EU 2006)

Kontaminant	Nahrungsmittel	mg/kg Frischgewicht
Cd	Muskelfleisch von Fischen ⁽¹⁾	0,050
Hg	Muskelfleisch und Erzeugnisse von Fischen ⁽²⁾	0,50
Pb	Muskelfleisch von Fischen	0,30
<small>(1) ausgenommen die unter 3.2.6 und 3.2.7 aufgeführten Fischarten in EU 2006 p. 364/19</small>		
<small>(2) ausgenommen die unter 3.3.2 aufgeführten Fischarten in EU 2006 p. 364/20</small>		

Tabelle 2 Festgesetzte Höchstgehalte in Fisch - Südafrika (RSA Department of Health 2004)

Kontaminant	Nahrungsmittel	mg/kg Frischgewicht
Cd	Fisch und verarbeiteter Fisch	1,0
Hg	Fisch und verarbeiteter Fisch ⁽¹⁾	0,5 ⁽²⁾
Pb	Fisch und verarbeiteter Fisch	0,50
⁽¹⁾ exkl. Raubfische		
⁽²⁾ als Methylquecksilber		

1.7. Zielsetzung dieser Arbeit

Für diese Arbeit standen in Summe 90 gefriergetrocknete Fischgewebeproben, sowie ein Dutzend ebenfalls gefriergetrockneter Schnecken (*Physa acuta*, Draparnaud 1805) zur Verfügung. Es soll der Gehalt zehn verschiedener Spurenelemente (Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Ag, Cd, Hg, Pb) in diesen Gewebeproben ermittelt werden.

Tabelle 3 Zusammensetzung der 90 gefriergetrockneten Fischgewebeproben

Fischart	Kiemen	Leber	Muskel
<i>C. gariepinus</i> (dt. Afrikanischer Raubwels; Burchell, 1822)	9	9	9
<i>L. polylepis</i> (dt. Kleinschuppiger Gelbfisch; Boulenger, 1907)	10	10	10
<i>L. marequensis</i> (dt. Großschuppiger Gelbfisch; Smith, 1841)	11	11	11

Für Fischgewebeproben aus dem Lake Heritage stehen, bezüglich einer potentiellen Belastung mit Schwermetallen und anderen Spurenelementen, bislang noch keine publizierten Daten zur Verfügung. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen als Referenzpunkte für zukünftige Untersuchungen in diesem Gewässer dienen.

2. Materialien und Methoden

2.1. Probenentnahmestelle - Lake Heritage, SA

Der Limpopo zählt zu den längsten Flüssen Südafrikas. Einer seiner Quellflüsse, der Crocodile River, entspringt in der südafrikanischen Provinz Gauteng. Dieser Quellfluss wurde 2006 an einer Stelle, etwa 40km nordwestlich von Johannesburg, aufgestaut. Dadurch entstand dort ein anthropogener Stausee mit einer Fläche von rund 32 ha. Dieser junge Stausee trägt den Namen Lake Heritage und erstreckt sich über eine Länge von bis zu 1300m und einer Breite von rund 200m.



Abbildung 2 Lage und Blick auf den Lake Heritage (aus: <https://www.cradlemoon.co.za/gallery>; [https://de.wikipedia.org/wiki/Limpopo_\(Fluss\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Limpopo_(Fluss)))

Hauptsächlich findet der Lake Heritage, aufgrund seiner unmittelbaren Nähe zu den Metropolen Johannesburg und Pretoria, Verwendung als Naherholungsgebiet. Dementsprechend verschreibt sich *Cradle Moon*, ein lokaler Betreiber einer Ferienhausanlage, der Notwendigkeit das „saubere Wasser des Crocodile River“, welches den Lake Heritage speist, nachhaltig zu bewahren (vgl. <https://www.cradlemoon.co.za/>).

In Diskrepanz dazu finden sich in einem Bericht des Department of Water Affairs and Forestry (DWAFF) aus dem Jahr 2005 konträre Aussagen in Bezug auf die Wasserqualität dieses Abschnitts des Crocodile River. In jenem Bericht wird dem Untersuchungsgebiet ein mangelhafter Ökostatut attestiert. Zur Beurteilung des Ökostatut wurden Indizes wie die Robustheit von Fischpopulationen, deren Diversität oder der Wasserqualität herangezogen. Verantwortlich für die Verschlechterung seien in erster Linie eine zunehmende Urbanisierung und Industrialisierung des Untersuchungsgebiets (DWAFF 2005, p. 28).

2.2. Probenmaterial

Zur Verfügung standen Gewebeprouben von Kiemen, Muskulatur und Leber dreier Fischarten. Bei der Entgegennahme der Proben lagen diese gefriergetrocknet in Polypropylenröhrchen vor. In den Tabellen 4-6 sind die überlieferten Daten zu den einzelnen Fischen zusammengefasst, aus denen die Gewebeprouben stammten. Sofern bekannt, ist die Totallänger (TL), das Gewicht und Geschlecht der einzelnen Fische angegeben.

Zusätzlich wurden rund ein Dutzend Schnecken der Art *Physa acuta* (dt. Spitze Blasenschnecke; Draparnaud, 1805), ebenfalls gefriergetrocknet und in Polypropylenröhrchen gelagert, übergeben. Aufgrund ihrer geringen Größe (Durchmesser der Schalen max. 4 mm) ergab sich in weiterer Folge eine solch geringe Einwaage, dass die Schnecken zu einer Probe gepoolt wurden.

Tabelle 4 Probenmaterial *Clarias gariepinus* (Burchell, 1822)

Art	Bezeichnung	TL (cm)	Gewicht (kg)	Geschlecht
<i>C. gariepinus</i>	CG1	77	3,40	k. A.
<i>C. gariepinus</i>	CG2	80	4,39	k. A.
<i>C. gariepinus</i>	CG3	75	3,11	k. A.
<i>C. gariepinus</i>	CG4	80	3,41	k. A.
<i>C. gariepinus</i>	CG5	79	3,82	k. A.
<i>C. gariepinus</i>	CG6	80	4,42	k. A.
<i>C. gariepinus</i>	CG7	76	4,00	k. A.
<i>C. gariepinus</i>	CG8	64	2,06	k. A.
<i>C. gariepinus</i>	CG9	76	2,87	k. A.

Tabelle 5 Probenmaterial *Labeobarbus polylepis* (Bouleger, 1902)

Art	Bezeichnung	TL (cm)	Gewicht (kg)	Geschlecht
<i>L. polylepis</i>	LP1	37	0,46	M
<i>L. polylepis</i>	LP2	k. A.	0,25	M
<i>L. polylepis</i>	LP3	47	1,04	W
<i>L. polylepis</i>	LP4	34	0,40	M
<i>L. polylepis</i>	LP5	33	0,31	k. A.
<i>L. polylepis</i>	LP6	35	0,37	W
<i>L. polylepis</i>	LP7	34	0,35	M
<i>L. polylepis</i>	LP8	29	0,27	W
<i>L. polylepis</i>	LP9	30	0,27	W
<i>L. polylepis</i>	LP10	32	0,33	M

Tabelle 6 Probenmaterial *Labeobarbus marequensis* (Smith, 1841)

Art	Bezeichnung	TL (cm)	Gewicht (kg)	Geschlecht
<i>L. marequensis</i>	LM1	43	0,93	W
<i>L. marequensis</i>	LM2	47	1,01	W
<i>L. marequensis</i>	LM3	30	0,35	k. A.
<i>L. marequensis</i>	LM4	28	0,33	M
<i>L. marequensis</i>	LM5	33	0,36	M
<i>L. marequensis</i>	LM6	28	0,24	W
<i>L. marequensis</i>	LM7	31	0,25	W
<i>L. marequensis</i>	LM8	36	0,39	W
<i>L. marequensis</i>	LM9	42	1,15	W
<i>L. marequensis</i>	LM10	33	0,37	W
<i>L. marequensis</i>	LM11	31	0,38	M

2.2.1. *Clarias gariepinus* (Burchell, 1822)

C. gariepinus zählt zu den luftatmenden Raubwelsen aus der Familie der Clariidae. Diese Untergattung ist, unter anderem aufgrund ihrer Robustheit, über weite Teile Afrikas und Südostasiens verbreitet. *C. gariepinus* bevorzugt flache stehende Gewässer, migriert zum Laichen jedoch in sumpfige Abschnitte von Überschwemmungsgebieten. Dieser Raubwels ernährt sich omnivor, wobei dies hauptsächlich in Nähe des Gewässerbodens erfolgt. Aufgrund seines Luftatmungsorgans ist er nachts zusätzlich in der Lage an Land auf Jagd zu gehen. Desweiteren ist *C. gariepinus* ein beliebter Speisefisch und wird zu diesem Zweck vermehrt in Aquakulturen gezüchtet (Skelton 2001, pp. 227-230; Fishbase: *Clarias gariepinus*, 14.01.2019).



Abbildung 3 Zeichnung von *C. gariepinus* und dessen Verbreitung in SA (aus: Skelton 2001, p. 229)

2.2.2. *Labeobarbus polylepis* (Boulenger, 1907)

L. polylepis wird der Familie der Cypriniden zugeordnet. Er ist endemisch in Südafrika und ist dort in den südlichen Zuflüssen des Limpopo aufzufinden. *L. polylepis* bevorzugt kalte Gewässer über einer Seehöhe von 600m und besiedelt dort sowohl Flüsse, als auch stehende Gewässer. Diese Karpfenart ernährt sich omnivor, unter anderem von Algen, Invertebraten, kleinen Fischen und Insekten. Vor allem bei Sportanglern erfreut sich *L. polylepis* großer Beliebtheit (Skelton 2001, pp. 170-171).



Abbildung 4 Zeichnung von *L. polylepis* und dessen Verbreitung in SA (aus: Skelton 2001, p. 229)

2.2.3. *Labeobarbus marequensis* (Smith, 1841)

L. marequensis zählt ebenfalls zu den karpfenartigen Fischen. Er ist im südöstlichen Afrika weit verbreitet, vom südlichen Sambesi bis ins Pongola-System. *L. marequensis* bevorzugt Fließgewässer und ist seltener in Stauseen zu finden. In den südlichen Zuflüssen des Limpopo tritt er vermehrt gemeinsam mit *L. polylepis* auf. Zur Aufzucht der Jungtiere migriert *L. marequensis* im Frühling und Sommer stromaufwärts in Gewässerabschnitte mit höheren Strömungsgeschwindigkeiten. Diese Karpfenart ernährt sich omnivor, primär von Algen und Insektenlarven aus dem Wasser, jedoch zusätzlich auch von Schnecken, Süßwassermuscheln und kleineren Fischen. Auch *L. marequensis* ist ein beliebter Sportfisch für Angler (Skelton 2001, p. 172).



Abbildung 5 Zeichnung von *L. marequensis* und dessen Verbreitung in SA (aus: Skelton 2001, p. 229)

2.2.4. *Physa acuta* (Draparnaud, 1805)

Physa acuta zählt zu den Blasenschnecken (Physidae) einer Familie der Gastropoden. Sie ist hoch invasiv und bewohnt mittlerweile weite Teile der Erde (Saha 2017, p. 61). Man geht davon aus, dass *P. acuta* die zweithäufigste invasive Schneckenart in Südafrika darstellt (De Kock 2007, p. 717).

Besonders häufig trifft man *P. acuta* in Gewässern auf, die durch anthropogene Abwässer belastet sind (De Kock 2008, p. 50). Aufgrund ihrer Fähigkeit zur Fixierung von Schwermetallen in Granulae, überlebt diese Schneckenart selbst in relativ stark belasteten Gewässern (Triebskorn 2009, p. 141).

Die Aufnahme von Stoffen erfolgt, neben der Aufnahme durch die Nahrung, über die Sohle des Fußes der Schnecken. Bevor die genannte Immobilisierung von Schwermetallen stattfindet, erfolgt zunächst die intrazelluläre Bindung dieser Metalle an Metallothioneine, welche eine zentrale Rolle in Entgiftungsprozessen spielen (Triebskorn 2009, p. 143). Die Akkumulation erfolgt letztendlich überwiegend in den weichen Teilen der Schecke (Mahmoud 2013, p. 194).

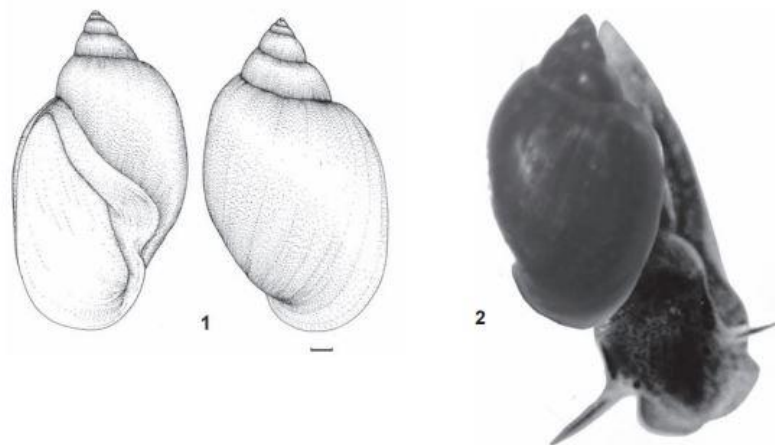


Abbildung 6 *Physa acuta* (Draparnaud, 1805) (1) Gehäuse, Strich = 1 mm (2) kriechend (aus: Paraense et al. 2003, p. 514)

2.3. Probenvorbereitung

Zunächst wurden die gefriergetrockneten Gewebeproben zerkleinert. Um Kontaminierungen zu vermeiden wurden ausschließlich nichtmetallische Werkzeuge, wie Keramikmesser oder Kunststoffspatel, verwendet. Dieser Probenvorbereitungsschritt war unter anderem notwendig, um unerwünschte Bestandteile des Probenmaterials zu entfernen, da von den Schnecken lediglich der Fuß und von den Fischkiemen lediglich die Kiemenfilamente zur weiteren Analyse herangezogen wurden.

Im nächsten Arbeitsschritt fand die Einwaage der Proben in PTFE-Röhrchen auf etwa 0,2 g statt, wobei diese mit einer Genauigkeit von 0,1 mg eingewogen wurden. Das Probenmaterial der Schnecken war derart begrenzt, dass dieses zu einer Probe gepoolt wurde.

Für den folgenden Aufschluss wurde den Gewebeproben in den PTFE-Röhrchen zusätzlich jeweils 4,5 ml HNO_3 69% (Firma Fisher Chemical, PrimarPlus), 4,5 ml Millipore-Wasser ($18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) und 1 ml H_2O_2 30% (Firma Sigma-Aldrich, for trace analysis) zugesetzt. Anschließend wurden die Röhrchen verschlossen und es erfolgte der Aufschluss in einem Mikrowellensystem (MARS Xpress der Firma CEM Corp.) mittels voreingestelltem Programm (GEWEBE20TUBES - XPRESS). Nach dem Abkühlen der Röhrchen wurden diese unter dem Abzug geöffnet, um die entstandenen nitrose Gase entweichen zu lassen. Es folgte die Überführung in 15 ml Messkolben, wobei die PTFE-Röhrchen jeweils dreimal mit Millipore-Wasser ausgespült wurden. Bevor die Lösungen in PP-Röhrchen überführt wurden, erfolgte die Auffüllung der Messkolben bis zur Markierung mit Millipore-Wasser.

2.4. Analytische Methoden

2.4.1. Atomabsorptionsspektroskopie

Die Entwicklung der Atomabsorptionsspektroskopie ist historisch eng verbunden mit der Beobachtung unserer Sonne und deren Licht. So erkannte bereits Newton, dass das Licht der Sonne durch ein Prisma aufgespalten werden kann. Plancks Erkenntnis des Zusammenhangs zwischen dem Aufbau der Atome und deren Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung fundiert zu einem großen Teil auf der Erkenntnis Kirchhoffs, wonach reale Körper im thermischen Gleichgewicht Strahlung auf genau jener Wellenlänge emittieren, auf welcher diese zuvor absorbiert wird. Auf diesen und vielen anderen Erkenntnissen beruht die Entwicklung der Atomabsorptionsspektroskopie im Laufe des 20. Jahrhunderts, sowie all seiner Variationen. Diese eröffnen bis heute die Möglichkeit zur qualitativen Identifizierung und quantitativen Bestimmung zahlreicher Elemente, auf Grundlage der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit freien Atomen in der Gasphase (Klantschi, pp. 188-189; Welz 1997, pp. 1-3).

Der schematische Aufbau eines Spektrometers ist in Abbildung 7 dargestellt. Im Wesentlichen besteht es aus einer Strahlungsquelle, in der Regel eine Hohlkathodenlampe, die dasselbe Spektrum des zu untersuchenden Elements emittiert. Weiters aus einer Atomisierungseinheit, um freie Atome im Gaszustand zu erzeugen. Der Monochromator isoliert die für die Messung notwendige Emissionslinie aus dem Spektrum des Strahlers. Abschließend erfolgt die Detektion, wobei hier zumeist ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) verwendet wird. Aus der Abschwächung des Lichts, im Zuge des Durchgangs der optischen Strahlung durch die Probe, erfolgt die Quantifizierung des Analyten. Gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz ist die Konzentration des Analyten nämlich proportional der Abschwächung des Lichts (Adler 2017, pp. 194-195; Welz 1997, p. 5).

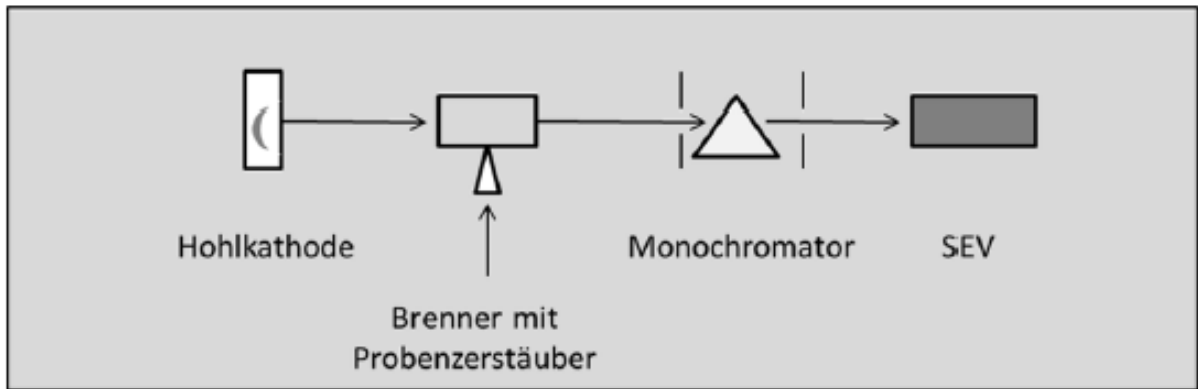


Abbildung 7 Schematischer Aufbau eines Atomabsorptionsspektrometers (aus: Adler 2017, p. 195)

Anschließend werden zwei Varianten der Atomabsorptionsspektroskopie, die im Zuge dieser Arbeit Anwendung fanden detaillierter beschrieben, sowie die Feinheiten der praktischen Umsetzung dargestellt. Bei den beiden Methoden handelt es sich um die Cold vapor atomic absorption spectroscopy CV-AAS (Kaltdampf-AAS) und der Graphite furnace atomic absorption spectroscopy GF-AAS (Graphitrohrfen-AAS).

2.4.1.1. Kaltdampf-AAS (CV-AAS)

Zur Bestimmung des Quecksilbergehalts wurde das Flow Injection Mercury System 400 (FIMS 400) der Firma Perkin Elmer verwendet. Dieses Gerät arbeitet nach dem Prinzip der Kaltdampftechnik, einer Methode aus der Atomabsorptionsspektroskopie. Hierbei macht man sich den hohen Dampfdruck von metallischem Quecksilber bei Raumtemperatur zu nutze, um auf den üblicherweise notwendigen Schritt der Atomisierung verzichten zu können. Dadurch werden Störungen durch den Atomisierungsvorgang, sowie spektrale Interferenzen verhindert (Welz 1999, p. 501). In der Praxis sind somit vergleichsweise niedrige Nachweisgrenzen (ng/L) zu erreichen.

Im Prinzip besteht das Gerät aus zwei Komponenten, dem Flow Injection System, sowie der Absorptionszelle. Abbildung 8 zeigt den schematischen Aufbau des Flow Injection Systems. Die Probe wird zu einem Ventil befördert. Dort wird in einer Probenschleife ein exaktes Volumen der Probe entnommen, wobei eine 3%ige Salzsäurelösung (aus: Fisher Chemicals >34%) als Carrier dient. In einer Mischkammer findet mit NaBH_4 die Reduktion von Quecksilber(II) zu metallischen Quecksilber statt. Argon fungiert in weiterer Folge als

Trägergas, treibt das metallische Quecksilber im Gas/Liquid Separator aus und befördert es in die Absorptionszelle. Die Detektion erfolgte im UV-Bereich bei 254 nm.

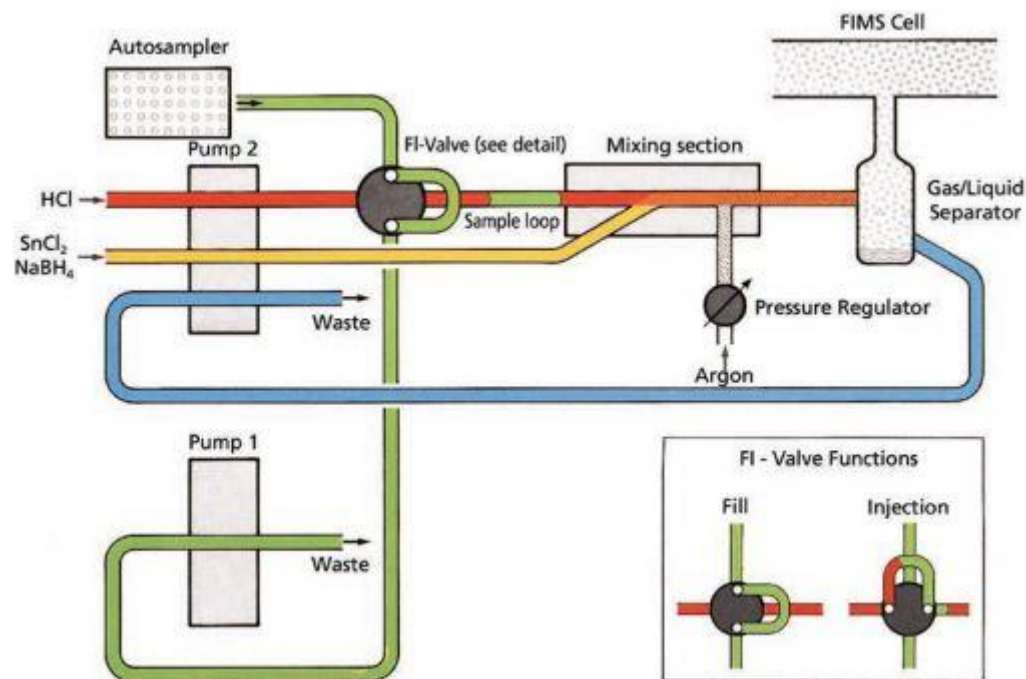


Abbildung 8 Flow Injection System der FIMS 400 (aus: Perkin Elmer FIMS 400 Broschüre)

Die Quecksilberbestimmung erfolgte jeweils einen Tag nach dem sauren Aufschluss. Dadurch sollten mögliche Verluste aufgrund von Adsorptionsvorgängen an der Wand der PP-Röhrchen minimiert werden. Die Kalibrierung fand in einem Konzentrationsbereich von 1-10 µg/L (1, 2, 5, 7, 10 µg/L) aus einer Hg-Standardlösung (aus: Fluka TraceCERT™, 1000 mg/L) statt. Alle Kalibrationsgeraden wiesen einen Korrelationskoeffizienten von mindestens 0,9995 auf. Als Blank wurde eine 2%ige HNO₃-Lösung verwendet. Die ermittelten Konzentrationen der Analyte wurden als Mittelwert von jeweils drei Wiederholungsmessungen angegeben.

2.4.1.2. Graphitrohrfen-AAS (GF-AAS)

Diese Variante der Atomabsorptionsspektroskopie verdankt ihren Namen der Atomisierungseinheit, einem elektrisch beheizbaren Graphitrohrfen. Aus Abbildung 9 ist der schematische Aufbau eines solchen Graphitrohrs ersichtlich. Eine Rinne im Rohriinneren dient zur Probenaufnahme. Die Probenaufgabe erfolgt über eine kleine Öffnung an der Oberseite des Graphitrohrs. Sowohl flüssige, als auch feste Proben können

aufgetragen werden. Die Dosierung kann manuell oder automatisiert erfolgen. Die Verwendung von Autosampler-Systemen führt zu einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit. Das Graphitrohr ist beidseitig geöffnet, um das Passieren des Strahlengangs zu ermöglichen. Dieser stammt zumeist aus einer Hohlkathodenlampe, wobei alternativ auch elektrodenlose Entladungslampen (EDL) eingesetzt werden können.

Das Graphitrohr ist elektrisch beheizbar. Durch die konzentrierte Lokalisierung des Atomdampfs im Graphitrohr, sowie der vergleichsweise langen Verweildauer im Strahlengang sind mit dieser Methode niedrigere Nachweisgrenzen zu erreichen, als etwa mit einer Atomisierungseinrichtung, die auf einer Anregung mit einer Flamme beruht (Welz 1997, p. 387). Weiters gründet die hohe Empfindlichkeit dieser Methode auf der Möglichkeit eines programmierbaren Aufheizvorgangs des Rohrs. Dieser setzt sich aus den Schritten der Trocknung, Pyrolyse und Atomisierung zusammen und ermöglicht die weitestgehende Entfernung der Probenmatrix. Um die Verbrennung des Graphitrohrs zu verhindern, herrscht in diesem eine Intergasatmosphäre aus Argon (Klantschi 1992, p. 189).

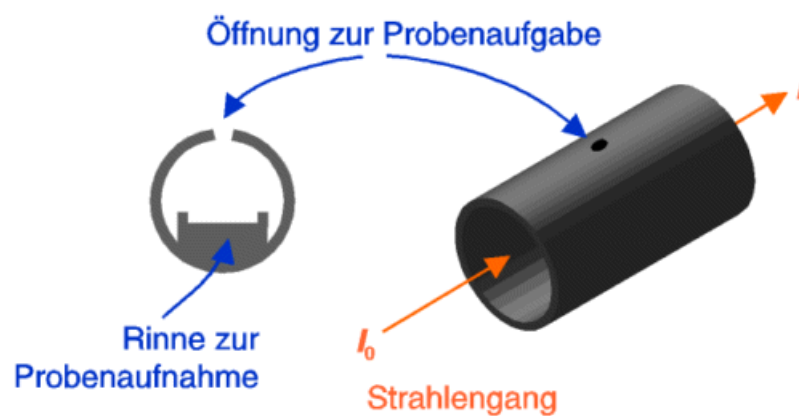


Abbildung 9 Aufbau des Graphitrohrs einer GF-AAS (aus: Chemgapedia)

Die Messungen erfolgten mit dem PinAAcle 900Z (Firma Perkin Elmer) in Kombination mit dem Autosampler AS900 (Perkin Elmer), sowie der Software WinLab32 für AA (Firma Perkin Elmer). Zur Analyse standen elementspezifische, bereits entwickelte Methoden zur Verfügung, deren Parameter aus Tabelle 7 ersichtlich sind. Alle Kalibrationsgeraden wiesen einen Korrelationskoeffizienten von mindestens 0,9995 auf. Als Blank wurde 2%ige HNO_3 -Lösung verwendet. Die ermittelten Konzentrationen der Analyte wurde als Mittelwert von jeweils drei Wiederholungsmessungen angegeben.

Tabelle 7 Parameter der bereits entwickelten Methoden für GF-AAS PinAAcle 900Z

Element (λ in nm)	Kalibration ($\mu\text{g/L}$)	Modifizier	Pyrolyse ($^{\circ}\text{C}$)	Atomis. ($^{\circ}\text{C}$)	LOD ($\mu\text{g/L}$)
Ag (328,07)	0,5; 1; 5; 10 (aus: AVS Titrimorm, VWR, 1000 mg/L)	/	800	1700	0,03
Pb (283,31)	5; 10; 25; 50 (aus: TraceCERT [®] , Fluka, 1000 mg/L)	1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (aus: 10 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Perkin Elmer) + 0,6% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (aus: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 10 g/L, Perkin Elmer)	850	1600	0,1
Cd (228,8)	1; 2; 5; 10 (aus: TraceCERT [®] , Fluka, 1000 mg/L)	1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (aus: 10 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Perkin Elmer) + 0,6% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (aus: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 10 g/L, Perkin Elmer)	500	1500	0,07
Cr (357,87)	1; 2; 5; 10 (aus: TraceCERT [®] , Fluka, 1000 mg/L)	/	1000	2300	0,1
Ni (341,48)	5; 10; 25; 50 (aus: TraceCERT [®] , Fluka, 1000 mg/L)	/	1100	2300	0,8
Cu (324,75)	5; 10; 25; 50 (aus: TraceCERT [®] , Fluka, 1000 mg/L)	/	1200	2000	0,2

2.4.1.2.1. Nachweisgrenze - LOD Ag

Die Nachweisgrenze (engl. limit of detection - LOD) ist eine wichtige Kenngröße analytischer Messverfahren. Hierbei handelt es sich um jene Konzentration, ab der mit statistisch hoher Wahrscheinlichkeit ein Messwert einem Analyten zugeschrieben und somit von einer Leerwertprobe (Blank) unterschieden werden kann. In der Regel ist dies der Fall sobald ein Messwert mindestens drei Standardabweichungen über der Leerwertprobe liegt (Welz 1997, pp. 269-270).

$$LOD = \bar{x} + 3s_B$$

LOD...Limit of detection/Nachweisgrenze
 \bar{x} ...Mittelwert
 s_B ...Standardabweichung

Für die experimentelle Bestimmung der Nachweisgrenze von Silber an der PinAAcle 900Z (GF-AAS) wurden zwölf Messungen der Absorbance des Blanks (2%ige HNO₃-Lösung) durchgeführt. Aus diesen Messwerten wurden ein arithmetisches Mittel von 0,000267 und eine Standardabweichung von 0,000130 berechnet. Unter Anwendung der LOD-Gleichung ergab sich ein Extinktionswert der Nachweisgrenze von 0,000657. Eine Kalibration mit vier Punkten (0,25 µg/L; 0,50 µg/L; 1,0 µg/L; 2,0 µg/L) wurde durchgeführt und ist Abbildung 10 ersichtlich.

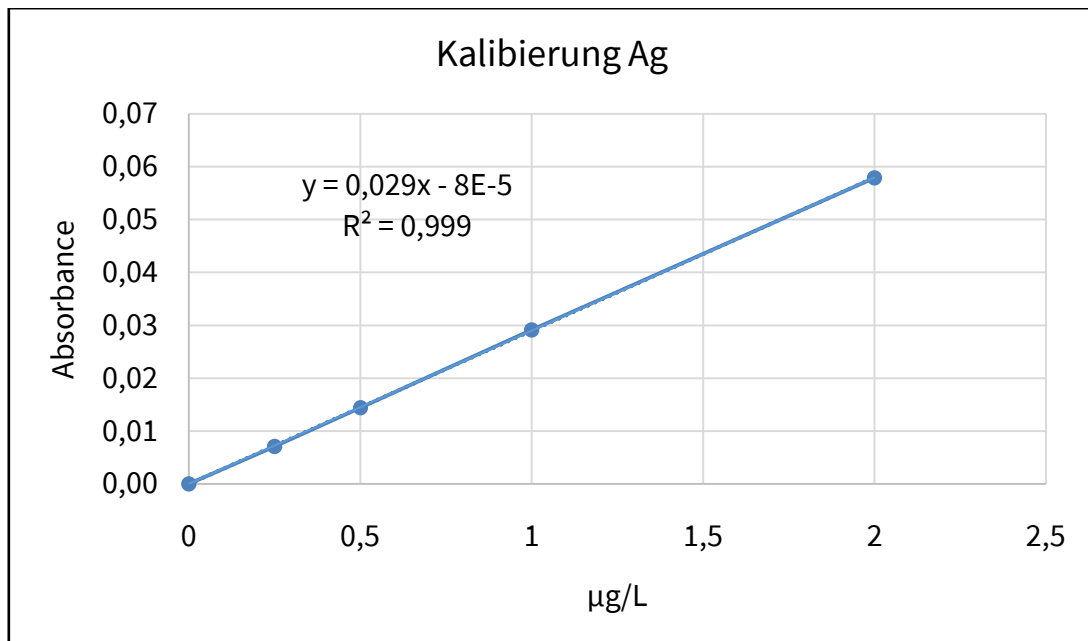


Abbildung 10 Kalibration zur ermittlung des LOD von Silber an der PinAAcle 900Z

Aus dieser Kalibration errechnet sich die Nachweisgrenze von Silber mit 0,025 µg/L.

2.4.2. Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (TXRF)

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Methoden der Atomabsorptionsspektroskopie, ist die TXRF eine elementaranalytische Methode, die eine vergleichsweise rasche und zerstörungsfreie Messung ermöglicht. Ihr Prinzip beruht auf dem Phänomen, dass mit energiereicher Röntgenstrahlung ein kernnahes Elektron aus der Atomhülle herausgeschlagen werden kann. Die infolgedessen entstehende Elektronenlücke wird, unter Abgabe einer elementspezifischen Fluoreszenzstrahlung, durch ein kernfernes Elektron nachbesetzt. Diese Fluoreszenzstrahlung wird in weiterer Folge von einem Detektionssystem, zumeist wird hierfür ein Halbleiterdetektor genutzt, spektral aufgelöst und registriert. Die Auftragung der registrierten Impulse über die Energie ermöglicht qualitative und quantitative Aussagen über die elementare Zusammensetzung der untersuchten Probe (Ostermann et al. 2011, p. 560).

Im Gegensatz zu herkömmlichen Röntgenfluoreszenzmethoden trifft bei der TXRF der Strahlengang in einem sehr flachen Winkel ($<0,1^\circ$) auf die Probenoberfläche. Durch diesen wesentlichen Unterschied dringt die Röntgenstrahlung nur wenige Nanometer in die Probe ein und es kommt zur Totalreflektion der Strahlung. Es ist diese Anordnung, die den spektralen Hintergrund minimiert und in weiterer Folge die Nachweisgrenze um bis zu fünf Größenordnungen erniedrigt (Klockenkämper 2015, pp. 11-13).

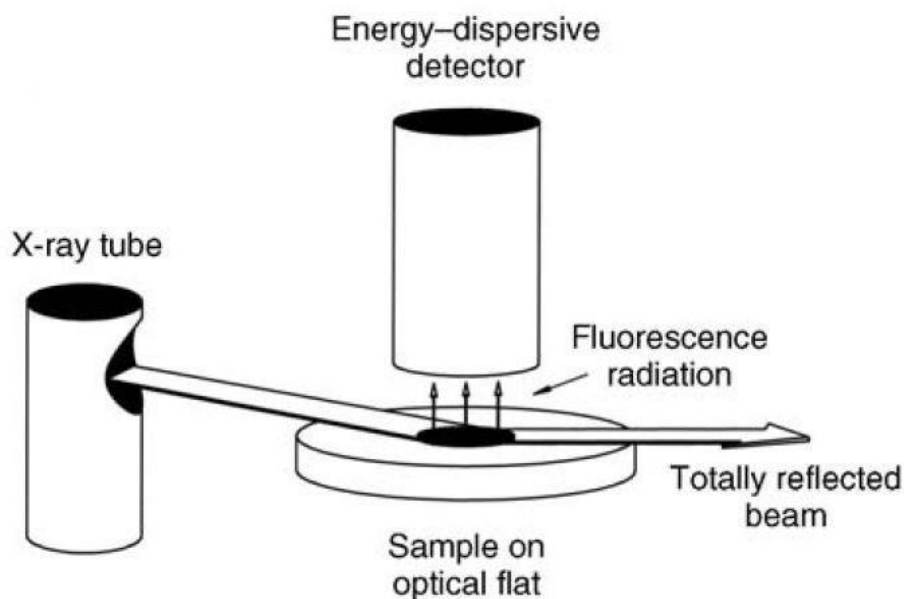


Abbildung 11 Schematischer Aufbau TXRF (aus: Klockenkämper 2015, p. 14)

Für die Analyse der Proben wurde ein S2 PICOFOX Gerät der Firma Bruker verwendet. Vor jeder Messung war das Gerät mindestens 60 Minuten in Betrieb, um die Mo-Röntgenröhre ausreichend aufzuwärmen. Nach Durchführung einer Gain-Korrektur mit einem As-Standard war das Gerät betriebsbereit.

Als Probenträger dienten Quarzscheiben, die vor ihrer Verwendung blind gemessen wurden. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass eventuell bereits vorhandene Kontaminationen die Messergebnisse nicht verfälschen. Verunreinigte oder zuvor verwendete Probenträger wurden einer Reihe Reinigungsschritte unterzogen. Eine Zusammenfassung dieser Reinigungsschritte ist in Tabelle 8 zu finden.

Tabelle 8 Reinigungsschritte der Quarzscheiben für TXRF

I.	Grundreinigung mit Aceton und Mikrofasertuch
II.	15 Minuten in 5% RBS-50-Lösung (aus: Sigma RBS™ 50) erhitzen
III.	Spülen mit Milliporewasser
IV.	120 Minuten in 10% HNO ₃ erhitzen
V.	Spülen mit Milliporewasser
VI.	15 Minuten in Milliporewasser erhitzen
VII.	Trocknen bei 80°C im Trockenschrank
VIII.	Silikonisieren mit je 5µL Silikonlösung (Firma SERVA)
IX.	Trocknen unter einer IR-Lampe

Zur Quantifizierung diente Platin mit einer Konzentration von 5 mg/L (aus: AVS Titinorm™ 1000 mg/L) in einer 2%igen salzsauren Lösung als interner Standard. Jeweils 500 µL der sauren Aufschlüsse wurden mit 500 µL dieses Standards und 100 µL Polyvinylalkohol-Lösung (PVA 0,3 g/L, aus: Alfa Aesor 86-89%) versetzt. Je 5 µl der so hergestellten TXRF-Probeflösungen wurden mittig auf die sauberen silikonisierten Quarzscheiben aufgetragen und unter einer Infrarotlampe für 45 Minuten getrocknet. Die Messdauer jeder einzelnen Probe wurde auf 400 Sekunden eingestellt. Zur Auswertung der erhaltenen Spektren fand die mitgelieferte Software Spectra v7.8.2.0 Anwendung.

2.4.3. Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung der Messdaten erfolgte mittels vorprogrammierten Funktionen in Excel 2013. Eine Zusammenstellung dieser Funktionen findet sich in Tabelle 9.

Tabelle 9 Zusammenstellung der vorprogrammierten Funktionen in Excel 2013

Statistische Kenngröße	Funktion in Excel 2013
Mittelwert	=MITTELWERT
Standardabweichung	=STABW
Minimalwert	=MIN
Median	=MEDIAN
Maximalwert	=MAX

Gemäß dem Fall, dass ein Messwert unter der Nachweisgrenze lag wurde ein willkürlich generierter Wert zwischen Null und jener der Nachweisgrenze angenommen.

Aus den experimentell ermittelten Konzentrationen der Analyten wurde der Gehalt in den unterschiedlichen Gewebeproben gemäß folgender Formel berechnet:

$$Gehalt = \frac{(c * 10^{-3}) * V}{m}$$

c...Konzentration(µg / L)
V...Volumen(ml)
m...Einwaage(g)

Daraus ergibt sich die Angabe der Gehalte in der Einheit µg/g Trockenmasse (TM).

Die Erstellung der Box-Whisker-Diagramme erfolgte mit SigmaPlot 14.0, einer Software zur grafischen Darstellung und Analyse von Datensätzen. Das 25. sowie 75. Perzentil markiert jeweils die untere und obere Begrenzung einer Box. Bei der Linie innerhalb der Box handelt es sich um den Median. Die Linien über und unter den Box (Whisker) geben das 90. und 10. Perzentil an.

3. Ergebnisse

3.1. Chrom (Cr)

Der durchschnittliche Cr-Gehalt in den Kiemen von *C. gariepinus* beträgt $0,310 \pm 0,080 \mu\text{g/g}$ TM und liegt in einem Bereich von $0,224$ bis $0,458 \mu\text{g/g}$ TM. In der Leber liegt er bei $0,227 \pm 0,132 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich von $0,086$ bis $0,519 \mu\text{g/g}$ TM und im Muskelgewebe bei $0,119 \pm 0,071 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich von $0,055$ bis $0,266 \mu\text{g/g}$ TM.

Der durchschnittliche Cr-Gehalt in den Kiemen von *L. polylepis* beträgt $0,533 \pm 0,185 \mu\text{g/g}$ TM und liegt in einem Bereich von $0,262$ bis $0,868 \mu\text{g/g}$ TM. In der Leber liegt er bei $0,176 \pm 0,090 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich von $0,071$ bis $0,355 \mu\text{g/g}$ TM und im Muskelgewebe bei $0,081 \pm 0,042 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich von $0,042$ bis $0,173 \mu\text{g/g}$ TM.

Der durchschnittliche Cr-Gehalt in den Kiemen von *L. marequensis* beträgt $0,306 \pm 0,137 \mu\text{g/g}$ TM und liegt in einem Bereich von $0,156$ bis $0,600 \mu\text{g/g}$ TM. In der Leber liegt er bei $0,248 \pm 0,152 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich von $0,075$ bis $0,516 \mu\text{g/g}$ TM und im Muskelgewebe bei $0,068 \pm 0,045 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich von $0,020$ bis $0,178 \mu\text{g/g}$ TM.

Der durchschnittliche Cr-Gehalt im Fuß von *P. acuta* beträgt $0,618 \mu\text{g/g}$ TM.

Die graphische Darstellung der Cr-Gehalte in den Fischgeweben ist aus Abbildung 12 ersichtlich. Jeweils in den Kiemen aller drei Fischarten sind die höchsten durchschnittlichen Konzentrationen zu finden. Hingegen weist die Muskulatur jeweils die niedrigsten durchschnittlichen Gehalte auf.

Cr

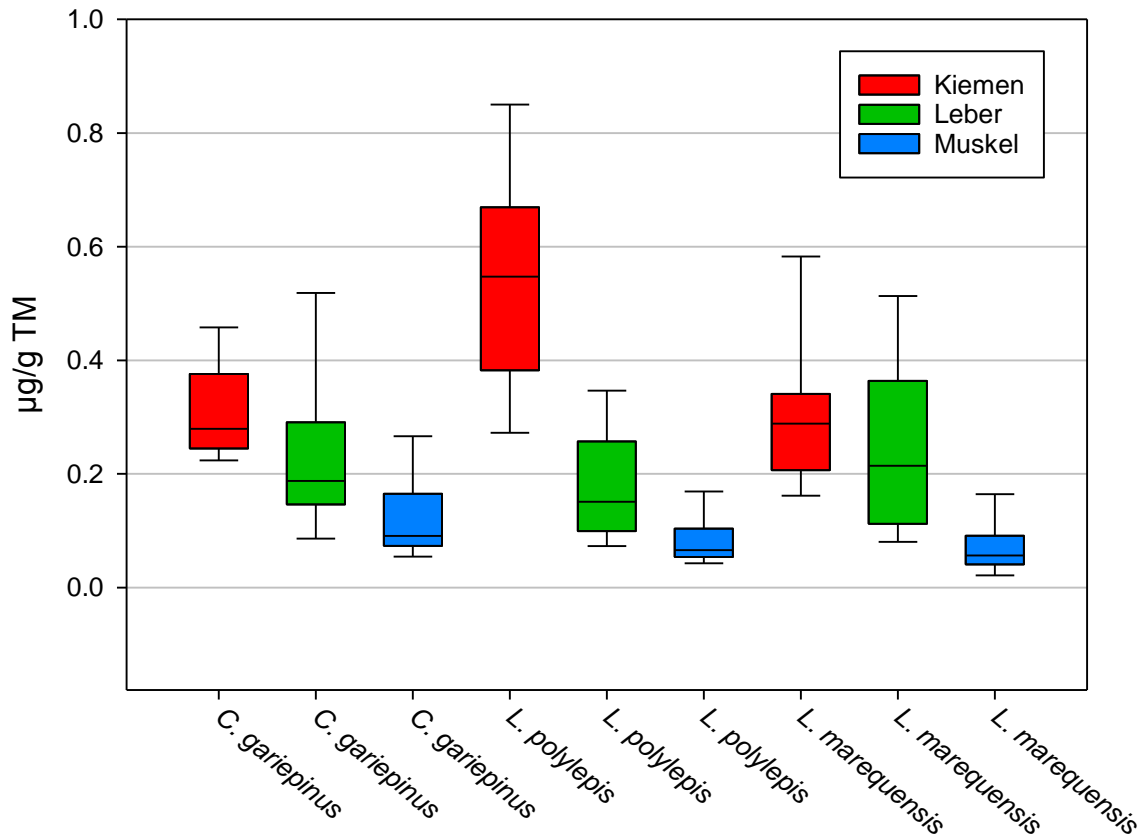


Abbildung 12 Cr-Gehalt (µg/g TM) in Fischgeweben

3.2. Eisen (Fe)

Der durchschnittliche Fe-Gehalt in den Kiemen von *C. gariepinus* beträgt $106 \pm 33,7$ µg/g TM und liegt in einem Bereich von 57,3 bis 159 µg/g TM. In der Leber liegt er bei 9123 ± 13581 µg/g TM, in einem Bereich von 2349 bis 44739 µg/g TM und im Muskelgewebe bei $53,1 \pm 28,2$ µg/g TM, in einem Bereich von 21,2 bis 122 µg/g TM.

Der durchschnittliche Fe-Gehalt in den Kiemen von *L. polylepis* beträgt $167 \pm 45,3$ µg/g TM und liegt in einem Bereich von 120 bis 240 µg/g TM. In der Leber liegt er bei 398 ± 175 µg/g TM, in einem Bereich von 209 bis 705 µg/g TM und im Muskelgewebe bei $14,3 \pm 4,88$ µg/g TM, in einem Bereich von 7,95 bis 21,8 µg/g TM.

Der durchschnittliche Fe-Gehalt in den Kiemen von *L. marequensis* beträgt $191 \pm 61,3$ µg/g TM und liegt in einem Bereich von 129 bis 346 µg/g TM. In der Leber liegt er bei 260 ± 122 µg/g TM, in einem Bereich von 122 bis 478 µg/g TM und im Muskelgewebe bei $13,3 \pm 2,43$ µg/g TM, in einem Bereich von 9,83 bis 17,8 µg/g TM.

Der durchschnittliche Fe-Gehalt im Fuß von *P. acuta* beträgt 366 µg/g TM.

Die graphische Darstellung der Fe-Gehalte in den Fischgeweben ist aus Abbildung 13 ersichtlich. Jeweils in der Leber aller drei Fischarten sind die höchsten durchschnittlichen Konzentrationen zu finden. Hingegen weist die Muskulatur jeweils die niedrigsten durchschnittlichen Gehalte auf. Zu beachten ist die logarithmische Skalierung.

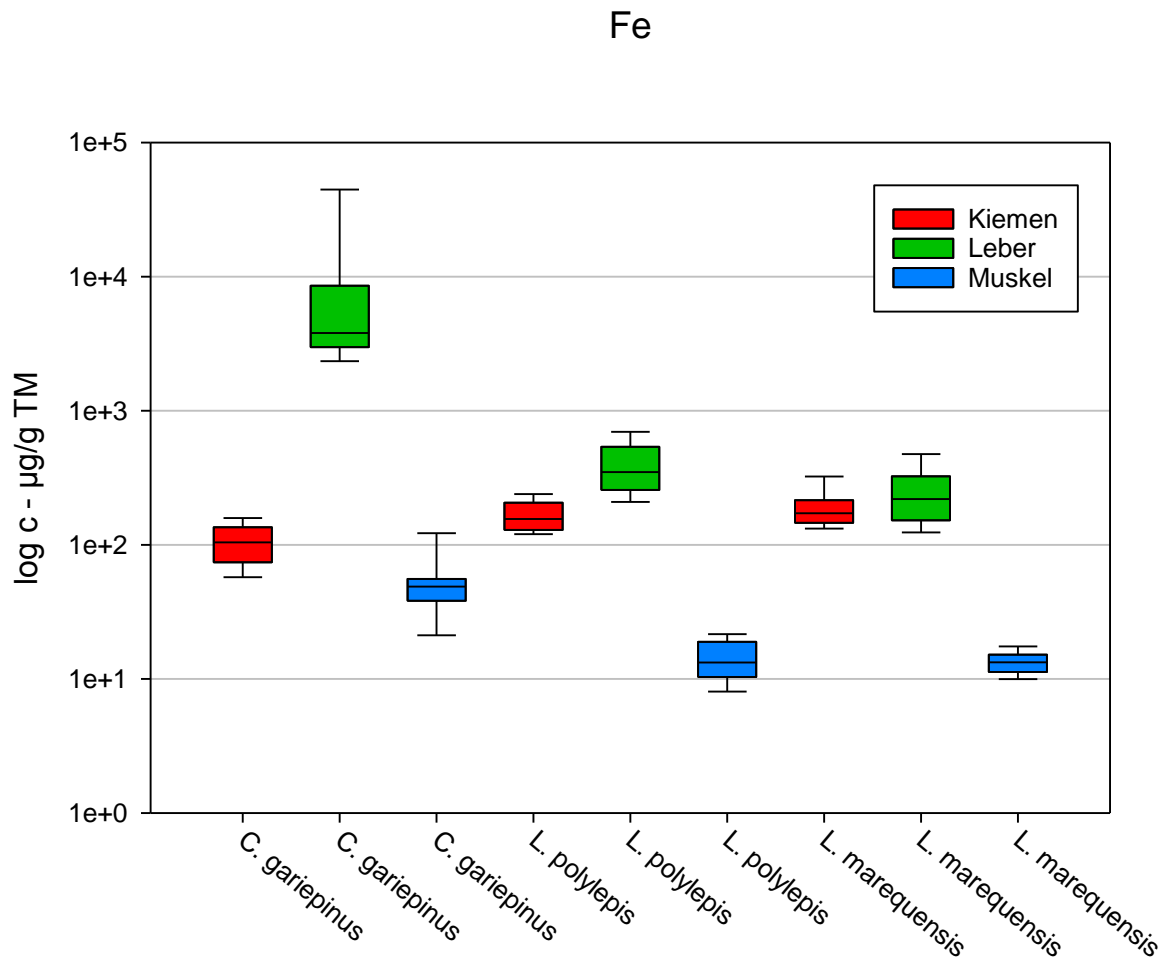


Abbildung 13 Fe-Gehalt (µg/g TM) in Fischgeweben

3.3. Nickel (Ni)

Der durchschnittliche Ni-Gehalt in den Kiemen von *C. gariepinus* beträgt $0,267 \pm 0,131 \mu\text{g/g}$ TM und liegt in einem Bereich von $0,111$ bis $0,486 \mu\text{g/g}$ TM. In der Leber liegt er bei $0,110 \pm 0,081 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich unter der Nachweisgrenze ($0,060$) bis $0,291 \mu\text{g/g}$ TM und im Muskelgewebe bei $0,068 \pm 0,100 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich unter der Nachweisgrenze ($0,060$) bis $0,303 \mu\text{g/g}$ TM.

Der durchschnittliche Ni-Gehalt in den Kiemen von *L. polylepis* beträgt $0,350 \pm 0,137 \mu\text{g/g}$ TM und liegt in einem Bereich von $0,125$ bis $0,588 \mu\text{g/g}$ TM. In der Leber liegt er bei $0,277 \pm 0,323 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich von $0,092$ bis $1,17 \mu\text{g/g}$ TM und im Muskelgewebe bei $0,180 \pm 0,409 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich unter der Nachweisgrenze ($0,060$) bis $1,33 \mu\text{g/g}$ TM.

Der durchschnittliche Ni-Gehalt in den Kiemen von *L. marequensis* beträgt $0,195 \pm 0,082 \mu\text{g/g}$ TM und liegt in einem Bereich von $0,099$ bis $0,358 \mu\text{g/g}$ TM. In der Leber liegt er bei $0,174 \pm 0,052 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich von $0,105$ bis $0,263 \mu\text{g/g}$ TM und im Muskelgewebe unter der Nachweisgrenze von $0,060 \mu\text{g/g}$ TM.

Der durchschnittliche Ni-Gehalt im Fuß von *P. acuta* liegt unter der Nachweisgrenze von $0,060 \mu\text{g/g}$ TM.

Die graphische Darstellung der Ni-Gehalte in den Fischgeweben ist aus Abbildung 14 ersichtlich. Jeweils in den Kiemen aller drei Fischarten sind die höchsten durchschnittlichen Konzentrationen zu finden. Hingegen weist die Muskulatur jeweils die niedrigsten durchschnittlichen Gehalte auf. Der Gehalt in der Muskulatur von *L. marequensis* scheint in der Abbildung nicht auf, da dieser unter der Nachweisgrenze von $0,060 \mu\text{g/g}$ TM liegt.

Ni

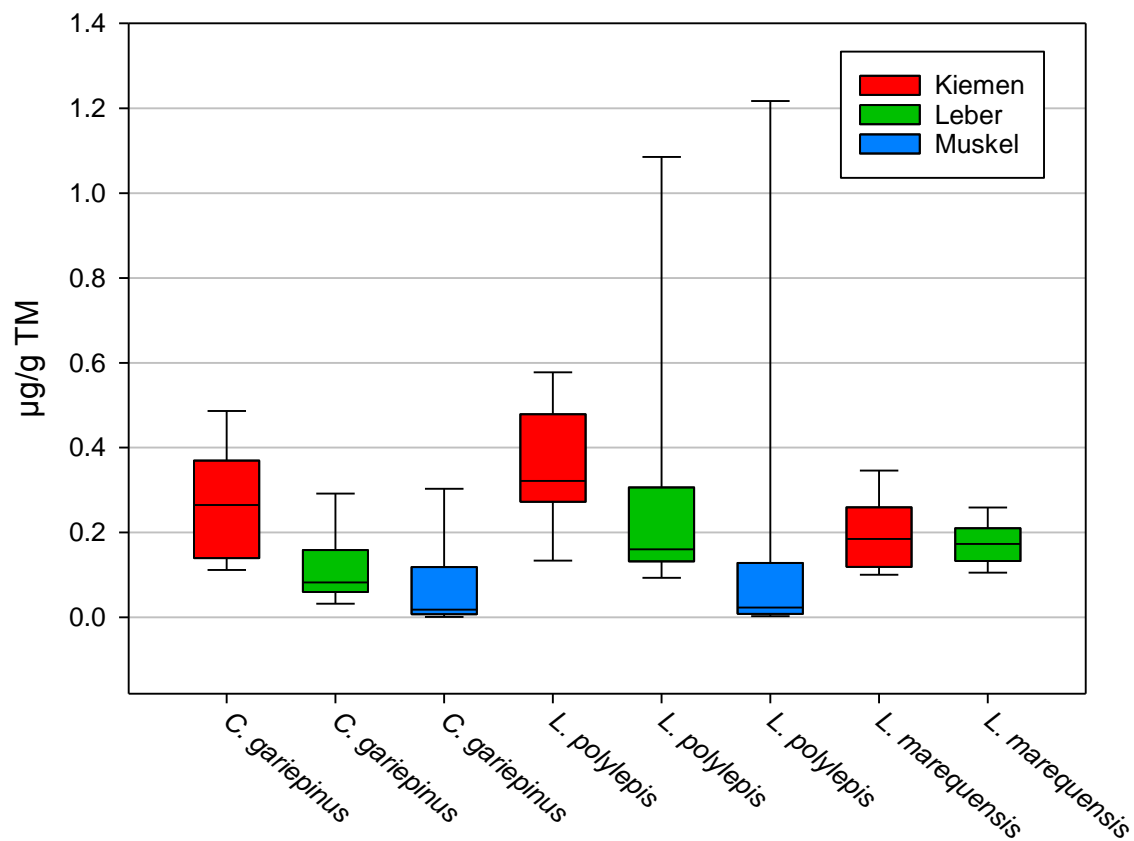


Abbildung 14 Ni-Gehalt (µg/g TM) in Fischgeweben

3.4. Kupfer (Cu)

Der durchschnittliche Cu-Gehalt in den Kiemen von *C. gariepinus* beträgt $4,18 \pm 2,94$ µg/g TM und liegt in einem Bereich von 1,21 bis 8,95 µg/g TM. In der Leber liegt er bei $26,4 \pm 6,67$ µg/g TM, in einem Bereich von 18,3 bis 34,5 µg/g TM und im Muskelgewebe bei $1,02 \pm 0,208$ µg/g TM, in einem Bereich von 0,743 bis 1,50 µg/g TM.

Der durchschnittliche Cu-Gehalt in den Kiemen von *L. polylepis* beträgt $14,9 \pm 13,6$ µg/g TM und liegt in einem Bereich von 2,24 bis 43,8 µg/g TM. In der Leber liegt er bei $72,7 \pm 27,2$ µg/g TM, in einem Bereich von 43,8 bis 135 µg/g TM und im Muskelgewebe bei $4,41 \pm 11,9$ µg/g TM, in einem Bereich von 0,523 bis 38,1 µg/g TM.

Der durchschnittliche Cu-Gehalt in den Kiemen von *L. marequensis* beträgt $3,26 \pm 0,823$ µg/g TM und liegt in einem Bereich von 2,19 bis 4,81 µg/g TM. In der Leber liegt er bei $37,4 \pm$

14,5 µg/g TM, in einem Bereich von 22,8 bis 70,1 µg/g TM und im Muskelgewebe bei 7,14 ± 13,7 µg/g TM, in einem Bereich von 0,686 bis 37,6 µg/g TM.

Der durchschnittliche Cu-Gehalt im Fuß von *P. acuta* beträgt 69,6 µg/g TM.

Die graphische Darstellung der Cu-Gehalte in den Fischgeweben ist aus Abbildung 15 ersichtlich. Jeweils in der Leber aller drei Fischarten sind die höchsten durchschnittlichen Konzentrationen zu finden. Hingegen weist die Muskulatur jeweils die niedrigsten durchschnittlichen Gehalte auf. Zu beachten ist die logarithmische Skalierung.

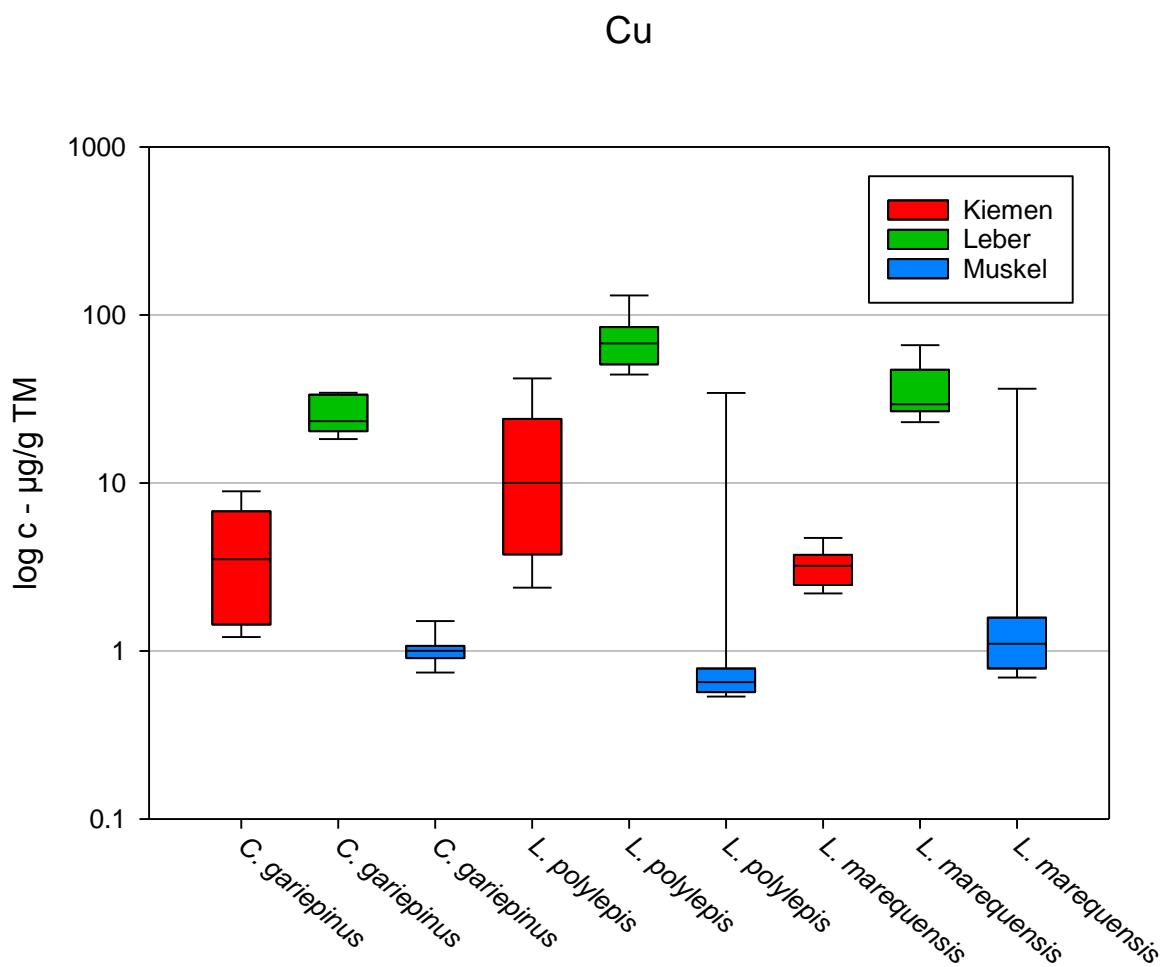


Abbildung 15 Cu-Gehalt (µg/g TM) in Fischgeweben

3.5. Zink (Zn)

Der durchschnittliche Zn-Gehalt in den Kiemen von *C. gariepinus* beträgt $122 \pm 36,7 \mu\text{g/g}$ TM und liegt in einem Bereich von 77,4 bis 187 $\mu\text{g/g}$ TM. In der Leber liegt er bei $92,0 \pm 25,9 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich von 31,2 bis 124 $\mu\text{g/g}$ TM und im Muskelgewebe bei $27,6 \pm 7,38 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich von 17,4 bis 42,7 $\mu\text{g/g}$ TM.

Der durchschnittliche Zn-Gehalt in den Kiemen von *L. polylepis* beträgt $111 \pm 44,8 \mu\text{g/g}$ TM und liegt in einem Bereich von 65,2 bis 197 $\mu\text{g/g}$ TM. In der Leber liegt er bei $157 \pm 25,6 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich von 111 bis 194 $\mu\text{g/g}$ TM und im Muskelgewebe bei $20,2 \pm 6,16 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich von 16,1 bis 35,9 $\mu\text{g/g}$ TM.

Der durchschnittliche Zn-Gehalt in den Kiemen von *L. marequensis* beträgt $96,9 \pm 35,1 \mu\text{g/g}$ TM und liegt in einem Bereich von 60,1 bis 194 $\mu\text{g/g}$ TM. In der Leber liegt er bei $115 \pm 21,1 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich von 89,6 bis 151 $\mu\text{g/g}$ TM und im Muskelgewebe bei $23,1 \pm 12,4 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich von 13,4 bis 47,5 $\mu\text{g/g}$ TM.

Der durchschnittliche Zn-Gehalt im Fuß von *P. acuta* beträgt $88,6 \mu\text{g/g}$ TM.

Die graphische Darstellung der Zn-Gehalte in den Fischgeweben ist aus Abbildung 16 ersichtlich. Hinsichtlich der höchsten durchschnittlichen Gehalte muss zwischen den Fischarten unterschieden werden. Bei *C. gariepinus* ist dieser in den Kiemen zu finden, bei *L. polylepis* sowie *L. marequensis* jeweils in der Leber. Die Muskulatur aller drei Fischarten wiederum weist den durchschnittlich niedrigsten Gehalt auf.

Zn

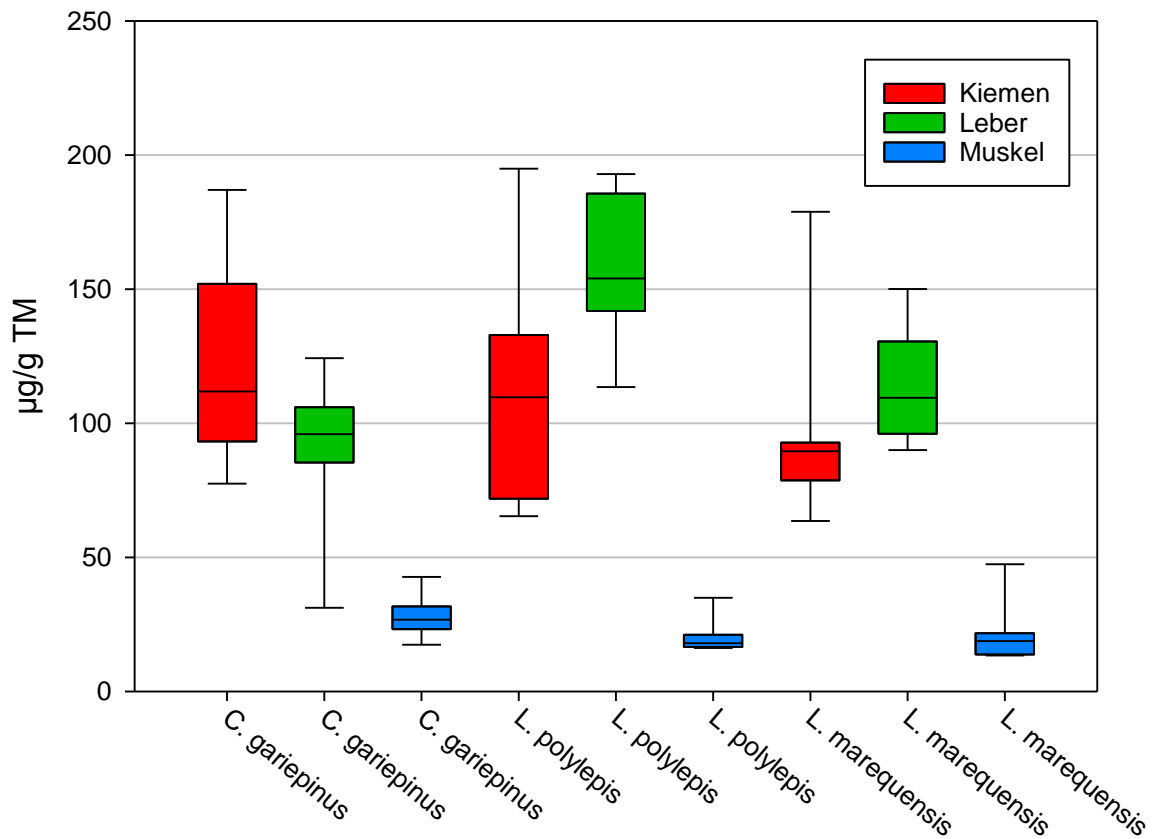


Abbildung 16 Zn-Gehalt (µg/g TM) in Fischgeweben

3.6. Selen (Se)

Der durchschnittliche Se-Gehalt in den Kiemen von *C. gariepinus* beträgt $4,19 \pm 0,984$ µg/g TM und liegt in einem Bereich unter der Nachweisgrenze (3,75) bis 5,25 µg/g TM. In der Leber liegt er bei $29,0 \pm 5,29$ µg/g TM, in einem Bereich von 21,1 bis 35,9 µg/g TM und im Muskelgewebe unter der Nachweisgrenze von 3,75 µg/g TM.

Der durchschnittliche Se-Gehalt in den Kiemen von *L. polylepis* beträgt $12,0 \pm 12,0$ µg/g TM und liegt in einem Bereich unter der Nachweisgrenze (3,75) bis 39,1 µg/g TM. In der Leber liegt er bei $7,45 \pm 1,48$ µg/g TM, in einem Bereich von 5,10 bis 9,50 µg/g TM und im Muskelgewebe unter der Nachweisgrenze von 3,75 µg/g TM.

Der durchschnittliche Se-Gehalt in den Kiemen von *L. marequensis* beträgt $5,90 \pm 3,85$ µg/g TM und liegt in einem Bereich unter der Nachweisgrenze von 3,75 bis 14,4 µg/g TM. In der

Leber liegt er bei $10,3 \pm 2,50 \mu\text{g/g TM}$, in einem Bereich unter der Nachweisgrenze ($3,75$) bis $15,6 \mu\text{g/g TM}$ und im Muskelgewebe unter der Nachweisgrenze von $3,75 \mu\text{g/g TM}$.

Der durchschnittliche Se-Gehalt im Fuß von *P. acuta* beträgt $17,2 \mu\text{g/g TM}$.

Die graphische Darstellung der Se-Gehalte in den Fischgeweben ist aus Abbildung 17 ersichtlich. Jeweils in der Leber aller drei Fischarten sind die höchsten durchschnittlichen Konzentrationen zu finden. Die Gehalte in der Muskulatur aller drei Fischarten scheinen in der Abbildung nicht auf, da diese jeweils unter der Nachweisgrenze von $3,75 \mu\text{g/g TM}$ liegen.

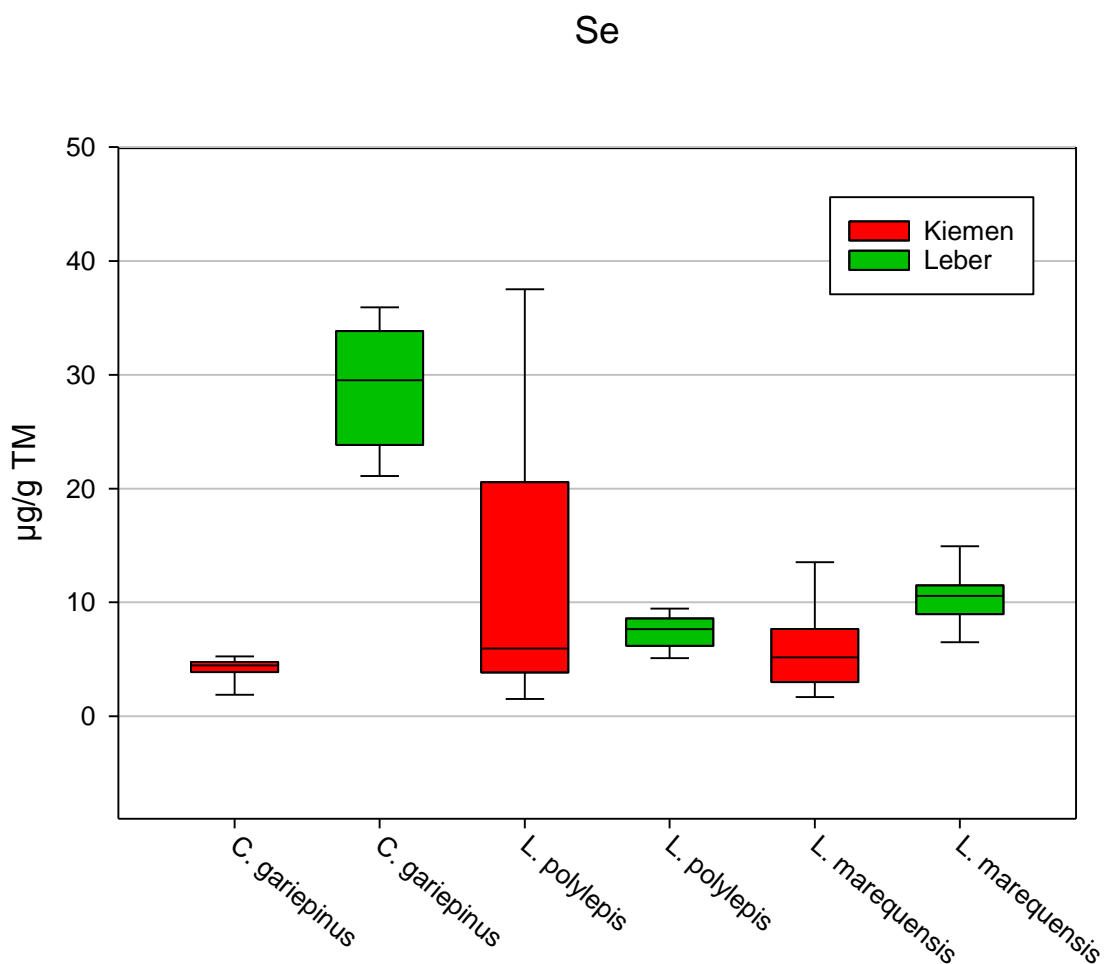


Abbildung 17 Se-Gehalt ($\mu\text{g/g TM}$) in Fischgeweben

3.7. Silber (Ag)

Der durchschnittliche Ag-Gehalt in den Kiemen von *C. gariepinus* beträgt $0,005 \pm 0,006 \mu\text{g/g}$ TM und liegt in einem Bereich unter der Nachweisgrenze (0,002) bis $0,018 \mu\text{g/g}$ TM. In der Leber liegt er bei $0,013 \pm 0,005 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich von $0,007$ bis $0,023 \mu\text{g/g}$ TM und im Muskelgewebe bei $0,003 \pm 0,002 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich unter der Nachweisgrenze (0,002) bis $0,006 \mu\text{g/g}$ TM.

Der durchschnittliche Ag-Gehalt in den Kiemen von *L. polylepis* beträgt $0,027 \pm 0,015 \mu\text{g/g}$ TM und liegt in einem Bereich von $0,004$ bis $0,054 \mu\text{g/g}$ TM. In der Leber liegt er bei $0,082 \pm 0,042 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich von $0,019$ bis $0,177 \mu\text{g/g}$ TM und im Muskelgewebe bei $0,011 \pm 0,004 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich von $0,005$ bis $0,020 \mu\text{g/g}$ TM.

Der durchschnittliche Ag-Gehalt in den Kiemen von *L. marequensis* beträgt $0,024 \pm 0,012 \mu\text{g/g}$ TM und liegt in einem Bereich von $0,006$ bis $0,045 \mu\text{g/g}$ TM. In der Leber liegt er bei $0,119 \pm 0,087 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich von $0,045$ bis $0,332 \mu\text{g/g}$ TM und im Muskelgewebe bei $0,005 \pm 0,003 \mu\text{g/g}$ TM, in einem Bereich unter der Nachweisgrenze (0,002) bis $0,011 \mu\text{g/g}$ TM.

Der durchschnittliche Ag-Gehalt im Fuß von *P. acuta* beträgt $0,058 \mu\text{g/g}$ TM.

Die graphische Darstellung der Ag-Gehalte in den Fischgeweben ist aus Abbildung 18 ersichtlich. Jeweils in der Leber aller drei Fischarten sind die höchsten durchschnittlichen Konzentrationen zu finden. Hingegen weist die Muskulatur jeweils die niedrigsten durchschnittlichen Gehalte auf.

Ag

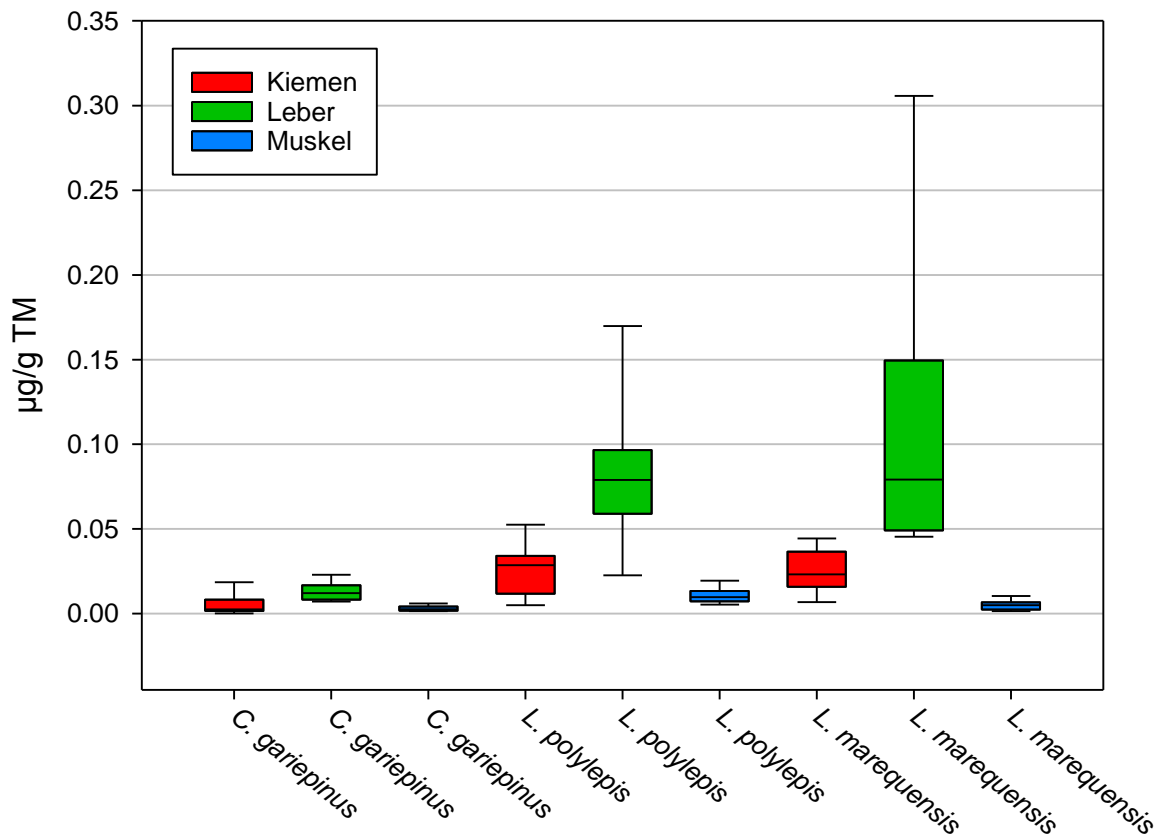


Abbildung 18 Ag-Gehalt (µg/g TM) in Fischgeweben

3.8. Cadmium (Cd)

Der durchschnittliche Cd-Gehalt in den Kiemen von *C. gariepinus* liegt unter der Nachweisgrenze von 0,005 µg/g TM. In der Leber beträgt er $0,180 \pm 0,159$ µg/g TM und liegt in einem Bereich von 0,035 bis 0,552 µg/g TM. Im Muskelgewebe liegt er wieder unter der Nachweisgrenze von 0,005 µg/g TM.

Der durchschnittliche Cd-Gehalt in den Kiemen von *L. polylepis* beträgt $0,012 \pm 0,023$ µg/g TM und liegt in einem Bereich unter der Nachweisgrenze (0,005) bis 0,076 µg/g TM. In der Leber beträgt er $0,117 \pm 0,093$ µg/g TM und liegt in einem Bereich von 0,037 bis 0,361 µg/g TM. Im Muskelgewebe liegt er unter der Nachweisgrenze von 0,005 µg/g TM.

Der durchschnittliche Cd-Gehalt in den Kiemen von *L. marequensis* liegt unter der Nachweisgrenze von 0,005 µg/g TM. In der Leber beträgt er $0,033 \pm 0,024$ µg/g TM und liegt in einem Bereich von 0,014 bis 0,437 µg/g TM. Im Muskelgewebe liegt er wieder unter der Nachweisgrenze von 0,005 µg/g TM.

Der durchschnittliche Cd-Gehalt im Fuß von *P. acuta* beträgt 0,016 µg/g TM.

Die graphische Darstellung der Cd-Gehalte in den Fischgeweben ist aus Abbildung 19 ersichtlich. Jeweils in der Leber aller drei Fischarten sind die höchsten durchschnittlichen Konzentrationen zu finden. Die durchschnittlichen Gehalte in der Muskulatur der drei Fischarten, sowie jene in den Kiemen von *C. gariepinus* und *L. marequensis* scheinen in der Abbildung nicht auf, da diese unter der Nachweisgrenze von 0,005 µg/g TM liegen.

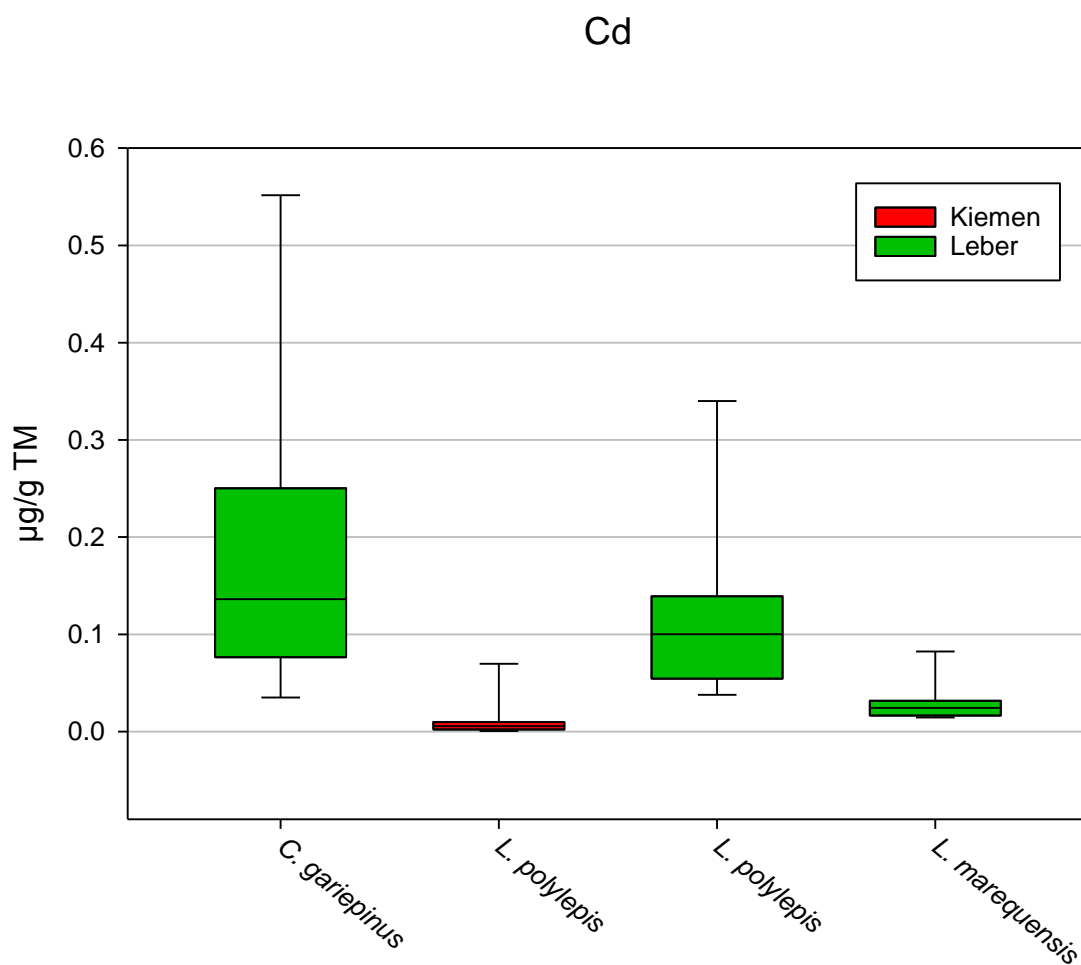


Abbildung 19 Cd-Gehalt (µg/g TM) in Fischgeweben

3.9. Quecksilber (Hg)

Der durchschnittliche Hg-Gehalt in den Kiemen von *C. gariepinus* beträgt $0,060 \pm 0,020$ $\mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von 0,038 bis 0,094 $\mu\text{g/g TM}$. In der Leber liegt er bei $0,459 \pm 0,162$ $\mu\text{g/g TM}$, in einem Bereich von 0,150 bis 0,753 $\mu\text{g/g TM}$ und im Muskelgewebe bei $0,552 \pm 0,135$ $\mu\text{g/g TM}$, in einem Bereich von 0,340 bis 0,698 $\mu\text{g/g TM}$.

Der durchschnittliche Hg-Gehalt in den Kiemen von *L. polylepis* beträgt $0,033 \pm 0,020$ $\mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von 0,013 bis 0,078 $\mu\text{g/g TM}$. In der Leber liegt er bei $0,139 \pm 0,075$ $\mu\text{g/g TM}$, in einem Bereich von 0,061 bis 0,300 $\mu\text{g/g TM}$ und im Muskelgewebe bei $0,327 \pm 0,203$ $\mu\text{g/g TM}$, in einem Bereich von 0,108 bis 0,774 $\mu\text{g/g TM}$.

Der durchschnittliche Hg-Gehalt in den Kiemen von *L. marequensis* beträgt $0,015 \pm 0,005$ $\mu\text{g/g TM}$ und liegt in einem Bereich von 0,011 bis 0,026 $\mu\text{g/g TM}$. In der Leber liegt er bei $0,112 \pm 0,111$ $\mu\text{g/g TM}$, in einem Bereich von 0,048 bis 0,437 $\mu\text{g/g TM}$ und im Muskelgewebe bei $0,208 \pm 0,383$ $\mu\text{g/g TM}$, in einem Bereich von 0,053 bis 1,36 $\mu\text{g/g TM}$.

Der durchschnittliche Hg-Gehalt im Fuß von *P. acuta* liegt unter der Nachweisgrenze von 0,008 $\mu\text{g/g TM}$.

Die graphische Darstellung der Hg-Gehalte in den Fischgeweben ist aus Abbildung 20 ersichtlich. Jeweils in der Muskulatur aller drei Fischarten sind die höchsten durchschnittlichen Konzentrationen zu finden. Hingegen weisen die Kiemen jeweils die niedrigsten durchschnittlichen Gehalte auf.

Hg

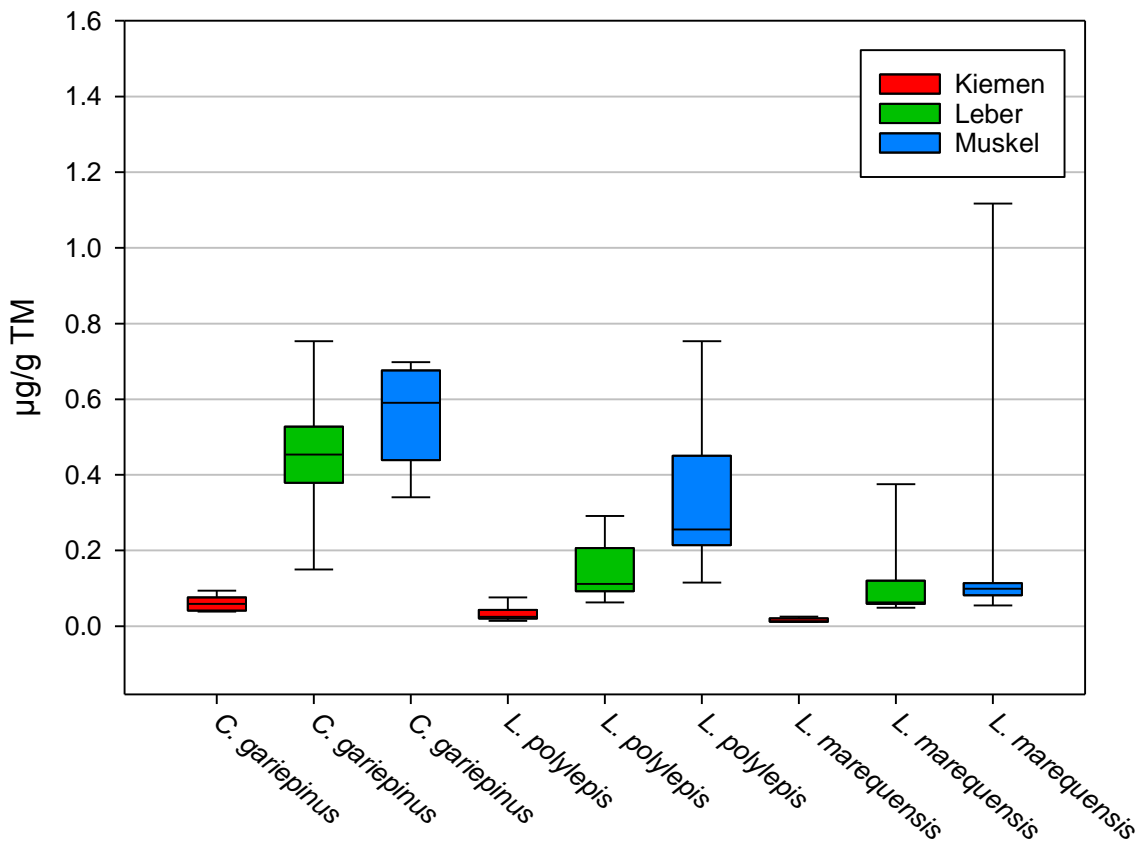


Abbildung 20 Hg-Gehalt (µg/g TM) in Fischgeweben

3.10. Blei (Pb)

Der durchschnittliche Pb-Gehalt in den Kiemen von *C. gariepinus* beträgt $1,54 \pm 0,927$ µg/g TM und liegt in einem Bereich von 0,292 bis 3,68 µg/g TM. In der Leber liegt er bei $0,722 \pm 0,910$ µg/g TM, in einem Bereich von 0,153 bis 3,06 µg/g TM und im Muskelgewebe bei $0,060 \pm 0,012$ µg/g TM, in einem Bereich von 0,041 bis 0,078 µg/g TM.

Der durchschnittliche Pb-Gehalt in den Kiemen von *L. polylepis* beträgt $0,791 \pm 0,497$ µg/g TM und liegt in einem Bereich von 0,163 bis 1,82 µg/g TM. In der Leber liegt er bei $0,627 \pm 0,901$ µg/g TM, in einem Bereich von 0,139 bis 3,09 µg/g TM und im Muskelgewebe bei $0,184 \pm 0,199$ µg/g TM, in einem Bereich von 0,052 bis 0,632 µg/g TM.

Der durchschnittliche Pb-Gehalt in den Kiemen von *L. marequensis* beträgt $0,259 \pm 0,106$ µg/g TM und liegt in einem Bereich von 0,110 bis 0,439 µg/g TM. In der Leber liegt er bei

0,169 ± 0,062 µg/g TM, in einem Bereich von 0,079 bis 0,288 µg/g TM und im Muskelgewebe bei 0,175 ± 0,175 µg/g TM, in einem Bereich von 0,026 bis 0,502 µg/g TM.

Der durchschnittliche Pb-Gehalt im Fuß von *P. acuta* beträgt 0,118 µg/g TM.

Die graphische Darstellung der Pb-Gehalte in den Fischgeweben ist aus Abbildung 21 ersichtlich. Jeweils in den Kiemen aller drei Fischarten sind die höchsten durchschnittlichen Konzentrationen zu finden. Hinsichtlich der niedrigsten durchschnittlichen Gehalte muss zwischen den Fischarten unterschieden werden. Bei *C. gariepinus* und *L. polylepis* ist dieser in der Muskulatur zu finden, bei *L. marequensis* in der Leber.

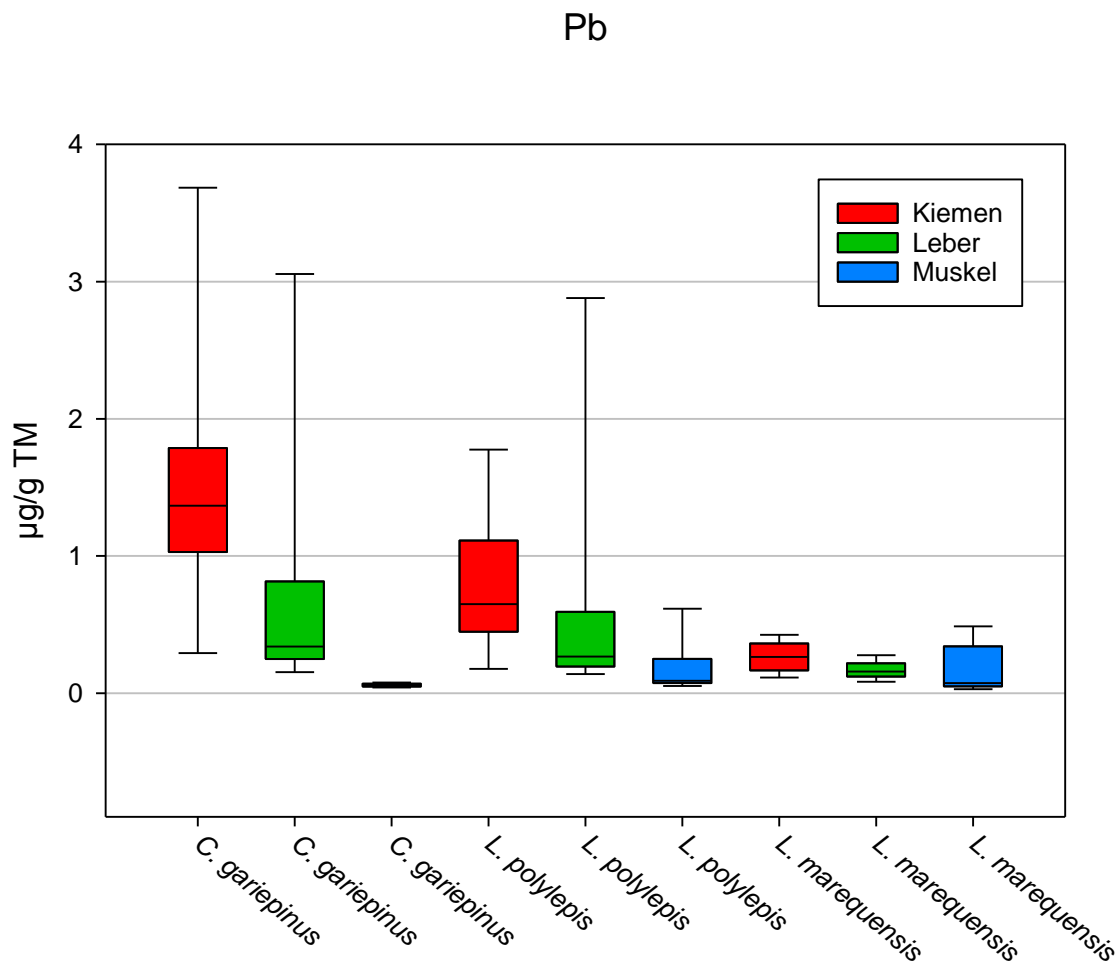


Abbildung 21 Pb-Gehalt (µg/g TM) in Fischgeweben

4. Diskussion

4.1. Einschätzung der art- und organspezifischen Belastung

Die Ergebnisse der Gehaltsbestimmungen stehen in Einklang mit Erkenntnissen anderer Arbeiten, wonach die Bioakkumulation von Spurenelementen sowohl art- als auch organspezifisch verläuft (Canli et al. 2003, pp. 133-134; Crafford 2011, p. 188; Fent 2013, pp. 197-199; Ploetz et al. 2007, p. 134).

Erwartungsgemäß weist die Muskulatur elementunabhängig die geringsten Gehalte an Schwermetallen und anderen Spurenelementen auf. Diesbezüglich bildet Quecksilber eine Ausnahme, da hier in der Muskulatur aller drei Fischarten die durchschnittlich höchsten Gehalte zu finden sind. Dies liegt an der hohen Lipophilie von Methylquecksilber, welches sich in der Muskulatur anreichert. Insgesamt konnte Quecksilber in jeder Fischgewebeprobe nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu liegt der Quecksilbergehalt in *P. acuta* unter der Nachweisgrenze. Da Organismen Quecksilber primär durch die Aufnahme von Nahrung akkumulieren, ist der Gehaltsunterschied vermutlich aufgrund unterschiedlicher trophischer Stufen zu erklären (Mason et al. 2000, p. 287).

Weiters zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass essentielle Spurenelemente vermehrt in der Leber angereichert werden. Dies lässt sich durch die zentrale Rolle dieses Organs im Metabolismus erklären (El-Moselhy et al. 2014, p. 102; Crafford et al. 2010, p. 196). Für die Elemente Eisen und Kupfer gilt diese Aussage für alle drei Fischarten. Bei den Elementen Zink und Selen muss diesbezüglich differenziert werden, da im Fall von Zink der durchschnittlich höchste Gehalt in den Kiemen von *C. gariepinus* und im Fall von Selen der durchschnittlich höchste Gehalt in den Kiemen von *L. polylepis* zu finden ist. Cadmium zählt zwar zu den nicht essentiellen Spurenelementen, weist jedoch ebenfalls die durchschnittlich höchsten Gehalte jeweils in der Leber auf. Man geht davon aus, dass Cadmium, aufgrund seiner ähnlichen Eigenschaften zu Zink, dieses als Cofaktor in Metallothioneinen ersetzen kann. Vermehrt sind diese Proteine in hepatischem Gewebe vorhanden (El-Moselhy et al. 2014, p. 102; Crafford et al. 2010, p. 196).

Die Spurenelemente Blei, Chrom und Nickel weisen in allen Fischarten die höchsten durchschnittlichen Gehalte in den Kiemen auf. El-Moselhy et al. (2014) gehen davon aus,

dass Metalle, die vermehrt in den Kiemen akkumulieren, direkt aus dem Wasser aufgenommen werden (Crafford et al. 2011, p. 196; El-Moselhy et al. 2014, p. 102). Eine weitere Erklärung für die vergleichsweise geringen Bleigehalte in den Lebergewebeproben liefern Ploetz et al. (2007), die argumentieren, dass Blei-Ionen nicht an Metallothioneine binden und sich somit weniger stark in hepatischem Gewebe anreichern (Ploetz et al. 2007, p. 136).

Generell liegen die Spurenelementgehalte in den Füßen von *P. acuta* in einem sehr ähnlichen Bereich, wie die Gehalte der Fischgewebeproben. Insofern kann geschlussfolgert werden, dass *P. acuta* Schwermetalle und andere Spurenelemente akkumuliert und in weiterer Folge als Bioindikator verwendet werden kann.

Einleitend wurde erwähnt, dass unterschiedliche Faktoren den Prozess der Bioakkumulation beeinflussen, unter anderem die Lebensweise von Organismen. So vermuten El-Moselhy et al. (2014) höhere Schwermetallkonzentrationen bei benthischen Fischarten, da diese nahe dem Sediment leben und sich von den dort befindenden zoobenthischen Beutetieren ernähren (Crafford et al. 2011, p. 196; El-Moselhy et al. 2014, p. 102). Hinsichtlich der Ergebnisse dieser Arbeit, kann diese Annahme nicht für alle untersuchten Elemente bestätigt werden. Die durchschnittlichen Konzentrationen der Schwermetalle und Spurenelemente Fe, Se, Cd, Hg und Pb in den Gewebeproben von *C. gariepinus* waren zwar höher verglichen mit den beiden *Labeobarbus*-Arten, jedoch wiesen diese höhere durchschnittliche Konzentrationen von Cr, Ni, Cu, Zn und Ag auf.

4.2. Ein Vergleich mit Ergebnissen anderer Arbeiten

Die ermittelten Gehalte werden mit jenen anderer Fischgewebeproben aus unterschiedlichen Gewässern Südafrikas verglichen. Da *C. gariepinus* Spurenelemente erwiesenermaßen gut akkumuliert und zahlreiche Arbeiten zu diesem Befund bereits publiziert wurden, werden für einen Vergleich die Muskelgewebeproben dieser Fischart herangezogen, um eine Aussage über den vergleichweisen Zustand des Lake Heritage, bezüglich einer möglichen Spurenelementbelastung treffen zu können (Coetzee et al. 2002, Crafford et al. 2011, Jooste et al 2015).

Für den folgenden Vergleich wurden die publizierten Ergebnisse zweier Arbeiten (Crafford et al. 2011, Jooste et al. 2015) herangezogen, die sich unter anderem mit dem Gehalt von Schwermetallen und anderen Spurenelementen in Muskelgeweben von *C. gariepinus* befassten.

Jooste et al. publizierten 2015 Daten über Schwermetall- und Spurenelementgehalte in Muskelgeweben von *C. gariepinus*. Ihr Probenmaterial wurde an zwei Stellen des Olifants River entnommen, wobei hier in Tabelle 20 nur die Gehalte einer Probenentnahmestelle, dem Flag Boshielo Dam, zu sehen sind. Dieser Fluss ist, ebenso wie der Crocodile River, einer der größten Quellflüsse des Limpopo. Wie die meisten Gewässer rund um Johannesburg, gilt auch der Olifants River als belastet (Jooste et al. 2015, p. 97). Abgesehen von Zink sind in den Muskelgeweben von *C. gariepinus* aus dem Olifants River stets höhere Gehalte ermittelt worden, als in den Proben aus dem Lake Heritage. Hervorzuheben ist der Bleigehalt aus den Messungen von Jooste et al., welcher um zwei Zehnerpotenzen über den Gehalten von *C. gariepinus* aus dem Lake Heritage liegt und in weiterer Folge sogar die festgesetzten Höchstgehalte für Blei in Fischen überschreitet (Jooste et al. 2015, p. 102).

Einige Studien, unter anderem jene von Crafford et al. (2011), zeigen, dass Fische im Vaal Dam Schwermetalle und andere Spurenelemente akkumulieren. Dieser Stausee befindet sich südlich von Johannesburg, ebenfalls in jenem Industriegebiet, wo die Belastung aquatischer Systeme mit Schwermetallen und anderen Spurenelementen in der Vergangenheit bereits mehrfach untersucht wurde (Gilbert et al. 2017, p. 679). Vergleicht man die ermittelten Gehalte der Muskelgewebe von *C. gariepinus* aus der Arbeit von Crafford et al. (2011), so zeigt sich, dass deren Werte für die Metalle Chrom, Kupfer, Eisen und Zink in einem ähnlichen Bereich liegen, wie jene der vorliegenden Arbeit. Die Gehalte von Blei und Nickel der Fische aus dem Vaal Dam liegen jeweils zwei Zehnerpotenzen über jenen aus dem Lake Heritage. Für die restlichen Spurenelemente liegen keine Daten zum Vergleich vor.

In Tabelle 20 sind die durchschnittlichen Spurenelementkonzentrationen im Muskelgewebe von *C. gariepinus* ($\mu\text{g/g TM}$) aus beiden Arbeiten jenen gegenübergestellt, die im Zuge dieser Arbeit ermittelt wurden.

Tabelle 10 Durchschnittliche Spurenelementkonzentration im Muskelgewebe von *C. gariepinus* ($\mu\text{g/g TM}$) aus dem Lake Heritage, SA verglichen mit Resultaten anderer Studien: (1) Jooste et al. 2015 Flag Boshielo Dam (2) Crafford et al. 2011 Vaal Dam

	(1) Flag Boshielo Dam	(2) Vaal Dam	Lake Heritage
Cr	38,4	0,37	0,119
Cu	5,8	2,87	1,02
Fe	948	60,63	53,11
Zn	26,5	40,4	27,62
Pb	7	3,05	0,060
Ni	2,2	1,91	0,068
Se	2,4	k. A.	< 3,8
Ag	0,3	k. A.	0,003
Cd	0,0	k. A.	< 0,005
Hg	k. A.	k. A.	0,55

Zusammengefasst zeigt dieser Vergleich und andere Arbeiten, dass sich Spurenelementgehalte im Gewebe einer Fischart, je nach Gewässer deutlich unterscheiden können (Canli et al. 2003, p. 134). Verglichen mit den Ergebnissen aus dem Flag Boshielo Dam und Vaal Dam kann der Lake Heritage, hinsichtlich einer Belastung mit Schwermetallen und anderen Spurenelementen, als wenig kontaminiert eingestuft werden.

4.3. Zur Eignung der Fische als Lebensmittel

Weltweit sind Menschen auf Fisch als Nahrungsmittel angewiesen. Mancherorts ist dieser Proteinlieferant als primäre Nahrungsquelle unersetzlich. Diesbezüglich sind regelmäßige Kontrollmessungen zur Gewährleistung der Lebensmittelsicherheit notwendig (Bosch et al. 2015, p. 32).

Um eine Beurteilung abgeben zu können, ob Fische aus dem Lake Heritage, hinsichtlich einer potentiellen Kontaminierung mit Metallen, als Nahrungsmittel geeignet wären, werden die ermittelten Gehalte der Metalle Cadmium, Quecksilber und Blei in den

Muskelgeweben der drei Fischarten *C. gariepinus*, *L. polylepis* und *L. marequensis* herangezogen.

Die Ergebnisse zeigen, dass keine Gewebeprobe der Muskulatur einen Gehalt aufweist, der jene festgesetzten Höchstgehalte der EU oder Südafrikas überschreitet (EU 2006, RSA Department of Health 2004). In Tabelle 21 ist der durchschnittliche Gehalt im Muskelgewebe der drei Fischarten diesen Höchstgehalten gegenübergestellt. Diesbezüglich mussten die ermittelten Gehalte von Trockenmasse (TM) auf Frischmasse (FM) umgerechnet werden. Die Umrechnung erfolgte auf der Annahme eines Wassergehalts von 80 Massen-% in der Muskulatur der Fische (Coetzee et al. 2002, p. 435).

Tabelle 11 Vergleich der ermittelten Gehalte von Cd, Hg, Pb in Muskelgeweben (mg/kg FM) mit den festgesetzten Höchstgehalten für Fische (Europäische Union 2006, RSA Department of Health 2008)

Cd	mg/kg	EU (mg/kg)	SA (mg/kg)
<i>C. gariepinus</i>	<0,001	0,050	1,0
<i>L. polylepis</i>	<0,001	0,050	1,0
<i>L. marequensis</i>	<0,001	0,050	1,0
Hg	mg/kg	EU (mg/kg)	SA (mg/kg)
<i>C. gariepinus</i>	0,11	0,50	0,50
<i>L. polylepis</i>	0,07	0,50	0,50
<i>L. marequensis</i>	0,04	0,50	0,50
Pb	mg/kg	EU (mg/kg)	SA (mg/kg)
<i>C. gariepinus</i>	0,01	0,30	0,50
<i>L. polylepis</i>	0,04	0,30	0,50
<i>L. marequensis</i>	0,04	0,30	0,50

Gemäß den Bestimmungen der Höchstgehalte bestimmter Kontaminanten in Lebensmitteln wären somit alle Fische, hinsichtlich ihrer Belastung mit den Metallen Cadmium, Quecksilber und Blei, sowohl in der EU, als auch in Südafrika zum Verzehr zugelassen.

5. Literaturverzeichnis

Adler B (2017) Strategische Metalle - Eigenschaften, Anwendung und Recycling (Springer Berlin Heidelberg)

Baltes W, Mattisek R (2011) Lebensmittelchemie 7. Auflage (Springer Berlin Heidelberg)

Bosch AC, O'Neill B, Sigge GO, Kerwath SE, Hoffman LC (2016) Heavy metals in marine fish meat and consumer health: a review. In: Journal of the Science of Food and Agriculture 96, pp. 32-48

Canli M, Atli G (2003) The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. In: Environmental Pollution 121, pp. 129-136

Coetzee L, Du Preez HH, Van Vuren JHJ (2002) Metal concentrations in *Clarias gariepinus* and *Labeo umbratus* from the Olifants and Klein Zifants River, Mpumalanga, South Africa : zinc, copper, manganese, lead, chromium, nickel, aluminium and iron. In: Water SA Vol.28 No.4 , pp. 433-448

Crafford D, Avenant-Oldewage A (2010) Bioaccumulation of non-essential trace metals in tissues and organs of *Clarias gariepinus* (sharptooth catfish) from the Vaal River system - strontium, aluminium, lead and nickel. In: Water SA Vol. 36 No. 5, pp. 621-640

Crafford D, Avenant-Oldewage A (2011) Uptake of selected metals in tissues and organs of *Clarias gariepinus* (sharptooth catfish) from the Vaal River System - Chromium, copper, iron, manganese and zinc. In: Water SA Vol. 37 No. 2, pp. 181-200

De Kock KN, Wolmarans CT (2007) Distribution and habitats of the alien invader freshwater snail *Physa acuta* in South Africa. In: Water SA 33 No. 5, pp. 717-722

De Kock KN, Wolmarans CT (2008) Invasive alien freshwater snail species in the Kruger National Park, South Africa. In: Koedoe : African Protected Area Conservation and Science 50, pp. 49-53

DWAF (2005) State of Rivers Report: Monitoring and Managing the Ecological State of Rivers in the Crocodile (west) Marico Water Management Area. Online unter:

http://www.dwaf.gov.za/iwqs/rhp/state_of_rivers/crocwestmarico_05/crocwestmarico_05_a4.pdf [04.01.2019]

Duffus J (2002) „Heavy Metals“ - A meaningless term? (IUPAC Technical Report). In: Pure Appl. Chem., Vol 74, No. 5, pp. 793-807

El-Moselhy KM, Othman AI, Abd El-Azem H, El-Metwally MEA (2014) Bioaccumulation of heavy metals in some tissues of fish in the Red Sea, Egypt. In: Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences I, pp. 97-105

EU (2006) Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln. Online unter:
<https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:364:0005:0024:DE:PDF>
[24.01.2019]

Fent K (2013) Ökotoxikologie. Umweltchemie – Toxikologie – Ökologie. 4. Auflage (Thieme Stuttgart)

Froese R, Pauly D (2019) Fishbase, World Wide Web electronic publication, Version (02/2019), *Clarias gariepinus*. Online unter: <https://www.fishbase.in/summary/1934>.
[08.01.2019]

Gilbert BM, Hussain E, Jirsa F, Avenant-Oldewage A (2017) Evaluation of Trace Element and Metal Accumulation and Edibility Risk Associated with Consumption of *Labeo umbratus* from Vaal Dam, South Africa. In: International Journal of Environmental Research and Public Health 14, pp. 678-693

Holleman AF, Wiberg E (2017) Anorganische Chemie Band 1 Grundlagen und Hauptgruppenelemente 103. Auflage (De Gruyter Berlin/Boston)

Holleman AF, Wiberg E (2017) Anorganische Chemie Band 2 Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide 103. Auflage (De Gruyter Berlin/Boston)

Jooste A, Marr SM, Addo-Bediako A, Luus-Powell WJ (2015) Sharptooth catfish shows its metal: A case study of metal contamination at two impoundments in the Olifants River,

Limpopo River System, South Africa. In: *Ecotoxicology and Environmental Safety* 112, pp. 96-104

Kläntschi N (1992) Instrumentelle Methoden der anorganischen Elementanalytik. In: *Chimia* 46, pp. 186-199

Mahmoud KMA, Abu Taleb HMA (2013) Fresh water snails as bioindicator for some heavy metals in the aquatic environment. In: *African Journal of Ecology* 51(2), pp.193-198

Mason RP, Laporte JM, Andres S (2000) Factors Controlling the Bioaccumulation of Mercury, Methylmercury, Arsenic, Selenium, and Cadmium by Freshwater Invertebrates and Fish. In: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 38, pp. 283-297

Ostermann M, Kühn A, Bjeoumikhov A, Wedell R (2011) Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse in der Prozessanalytik. In: *tm - Technisches Messen* 78, pp. 559-568

Paraense WL, Pointier JP (2003) *Physa acuta* Draparnaud, 1805 (Gastropoda: Physidae): a Study of Topotypic Specimens. In: *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz* 98, pp. 513-517

Pheiffer W, Pieters R, Van Dyk JC, Smit NJ (2014) Metal contamination of sediments and fish from the Vaal River, South Africa. In: *African Journal of Aquatic Science* 39, pp. 117-121

Plessl C, Otachi EO, Körner W, Acenant-Oldewage A, Jirsa F (2017) Fish as bioindicators for trace element pollution from two contrasting lakes in the Eastern Rift Valley, Kenya: spatial and temporal aspects. In: *Environmental Science and Pollution Research* 24, 19767-19776

Ploetz DM, Fitts BE, Rice TM (2007) Differential Accumulation of Heavy Metals in Muscle and Liver of a Marine Fish, (King Mackerel, *Scomberomorus cavalla* Cuvier) from the Northern Gulf of Mexico, USA. In: *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 78, pp. 134-137

Riedel E, Janiak C (2011) *Anorganische Chemie* 8. Auflage (De Gruyter Berlin)

RSA Department of Health (2004) GNR. 50 of 30 April 2004: Regulations relating to Maximum Levels for Metals in Foodstuffs. Online unter:

<http://www.health.gov.za/index.php/2014-03-17-09-09-38/legislation/joomla-split-menu#>
[21.01.2019]

Saha C, Parveen S, Chakraborty J, Pramanik S, Aditya G (2017) Life table estimates of the invasive snail *Physa acuta* Draparnaud, 1805, occurring in India. In: Ekologia Bratislava 36, pp. 60-68

Seymore T, Du Preez HH, Van Vuren JHJ (1996) Bioaccumulation of chromium and nickel in the tissues of *Barbus marequensis* A. Smith, 1841 from the Lower Olifants River, Mpumalanga. In: South African Journal of Zoology 31, pp. 101-109

Skelton P (2001) A Complete Guide to the Freshwater Fishes of Southern Africa (Struik Cape Town)

Wegner R (2002) Vergiftungen durch Schwermetalle und Arsen. In: Der Internist 7, pp. 818-827

Welz B, Sperling M (1997) Atomabsorptionsspektroskopie 4. Auflage (Wiley-VCH Weinheim)

6. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Aufnahme-Effekt-Beziehung von Spurenelementen (vgl. Kopp 2013, p. 1).....	4
Abbildung 2 Lage und Blick auf den Lake Heritage (aus: https://www.cradlemoon.co.za/gallery ; https://de.wikipedia.org/wiki/Limpopo_(Fluss))	16
Abbildung 3 Zeichnung von <i>C. gariepinus</i> und dessen Verbreitung in SA (aus: Skelton 2001, p. 229).....	19
Abbildung 4 Zeichnung von <i>L. polylepis</i> und dessen Verbreitung in SA (aus: Skelton 2001, p. 229).....	20
Abbildung 5 Zeichnung von <i>L. marequensis</i> und dessen Verbreitung in SA (aus: Skelton 2001, p. 229).....	20
Abbildung 6 <i>Physa acuta</i> (Draparnaud, 1805) (1) Gehäuse, Strich = 1 mm (2) kriechend (aus: Paraense et al. 2003, p. 514).....	21
Abbildung 7 Schematischer Aufbau eines Atomabsorptionsspektrometers (aus: Adler 2017, p. 195).....	24
Abbildung 8 Flow Injection System der FIMS 400 (aus: Perkin Elmer FIMS 400 Broschüre).	25
Abbildung 9 Aufbau des Graphitrohrs einer GF-AAS (aus: Chemgapedia).....	26
Abbildung 10 Kalibration zur ermittlung des LOD von Silber an der PinAAcle 900Z	28
Abbildung 11 Schematischer Aufbau TXRF (aus: Klockenkämper 2015, p. 14)	29
Abbildung 12 Cr-Gehalt ($\mu\text{g/g TM}$) in Fischgeweben.....	33
Abbildung 13 Fe-Gehalt ($\mu\text{g/g TM}$) in Fischgeweben.....	34
Abbildung 14 Ni-Gehalt ($\mu\text{g/g TM}$) in Fischgeweben.....	36
Abbildung 15 Cu-Gehalt ($\mu\text{g/g TM}$) in Fischgeweben.....	37
Abbildung 16 Zn-Gehalt ($\mu\text{g/g TM}$) in Fischgeweben.....	39
Abbildung 17 Se-Gehalt ($\mu\text{g/g TM}$) in Fischgeweben.....	40
Abbildung 18 Ag-Gehalt ($\mu\text{g/g TM}$) in Fischgeweben.....	42
Abbildung 19 Cd-Gehalt ($\mu\text{g/g TM}$) in Fischgeweben.....	43
Abbildung 20 Hg-Gehalt ($\mu\text{g/g TM}$) in Fischgeweben.....	45
Abbildung 21 Pb-Gehalt ($\mu\text{g/g TM}$) in Fischgeweben.....	46

7. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Festgesetzte Höchstgehalte in Fisch - Europäische Union (EU 2006)	14
Tabelle 2 Festgesetzte Höchstgehalte in Fisch - Südafrika (RSA Department of Health 2004)	15
Tabelle 3 Zusammensetzung der 90 gefriergetrockneten Fischgewebeproben	15
Tabelle 4 Probenmaterial <i>Clarias gariepinus</i> (Burchell, 1822)	18
Tabelle 5 Probenmaterial <i>Labeobarbus polylepis</i> (Bouleger, 1902)	18
Tabelle 6 Probenmaterial <i>Labeobarbus marequensis</i> (Smith, 1841).....	18
Tabelle 7 Parameter der bereits entwickelten Methoden für GF-AAS PinAAcle 900Z	27
Tabelle 8 Reinigungsschritte der Quarzscheiben für TXRF	30
Tabelle 9 Zusammenstellung der vorprogrammierten Funktionen in Excel 2013	31
Tabelle 10 Durchschnittliche Spurenelementkonzentration im Muskelgewebe von <i>C. gariepinus</i> (µg/g TM) aus dem Lake Heritage, SA verglichen mit Resultaten anderer Studien: (1) Jooste et al. 2015 Flag Boshielo Dam (2) Crafford et al. 2011 Vaal Dam	50
Tabelle 11 Vergleich der ermittelten Gehalte von Cd, Hg, Pb in Muskelgeweben (mg/kg FM) mit den festgesetzten Höchstgehalten für Fische (Europäische Union 2006, RSA Department of Health 2008).....	51
Tabelle 12 Einzelergebnisse <i>C. gariepinus</i> in µg/g TM	62
Tabelle 13 Einzelergebnisse <i>L. polylepis</i> in µg/g TM.....	63
Tabelle 14 Einzelergebnisse <i>L. marequensis</i> in µg/g TM	64

8. Zusammenfassung

Hinsichtlich der Beurteilung einer potentiellen Belastung von Gewässern mit Schwermetallen und anderen Spurenelementen, haben sich Fische in der Vergangenheit bereits als ausgezeichnete Bioindikatoren bewährt. Aufgrund ihrer spezifischen Unterschiede reichern sie diese Elemente in verschiedenem Maß in unterschiedlichen Geweben an. Bestimmt man den Gehalt in diesen Geweben, können über einen längeren Zeitraum integrierte Aussagen bezüglich Höhe und Art der Belastung eines Gewässers getroffen werden. Bislang haben sich im Wasser lebende Schnecken in dieser Hinsicht noch nicht derart etabliert. Sie bergen jedoch ebenfalls Potential zur Verwendung als Bioindikatoren, aufgrund ihrer trophischen Position innerhalb der Nahrungskette und ihrer oft grasenden Lebensweise.

Der Lake Heritage ist ein junger Stausee des Crocodile River und befindet sich etwa 40 km nordwestlich von Johannesburg in Südafrika. Bislang liegen bezüglich einer Belastung dieses Gewässers mit Schwermetallen und anderen Spurenelementen noch keine publizierten Daten vor. Insofern sollte die Analyse von insgesamt 90 gefriergetrockneten Proben von Kiemen, Leber und Muskulatur der drei Fischarten, *Clarias gariepinus*, *Labeobarbus polylepis* und *Labeobarbus marequensis*, sowie mehrere ebenfalls gefriergetrocknete Proben der Wasserschnecken *Physa acuta*, erste Ergebnisse liefern und diese für zukünftige Arbeiten als Referenzpunkte dienen.

Nach einem Säureaufschluss der Proben wurde der Gehalt der Elemente Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Ag, Cd, Hg und Pb mit der jeweils am besten geeigneten Methode bestimmt. Hierzu kamen die Kaltdampf-Atomabsorptionsspektroskopie (CV-AAS), Graphitrohrfen-Atomabsorptionsspektroskopie (GF-AAS) und Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (TXRF) zum Einsatz.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Akkumulation von Schwermetallen und anderen Spurenelementen art- und organspezifisch verläuft. Abgesehen von Quecksilber fanden sich die geringsten durchschnittlichen Gehalte stets in den Gewebeproben der Muskulatur der drei Fischarten. Bezüglich der durchschnittlich höchsten Gehalte muss elementspezifisch zwischen der Leber und den Kiemen, sowie den Fischarten differenziert

werden. Auch *P. acuta* akkumuliert Schwermetalle und andere Spurenelemente und eignet sich somit ebenfalls als Bioindikator.

Bezüglich des Gehalts von Schwermetallen und anderen Spurenelementen in der Muskulatur von *C. gariepinus* zeigt ein Vergleich mit Ergebnissen anderer Arbeiten, dass der Lake Heritage hinsichtlich einer Kontamination mit diesen Stoffen als vergleichsweise gering belastet eingestuft werden kann.

Verglichen mit den festgesetzten Höchstgehalten für die Metalle Cd, Hg und Pb in Lebensmitteln in der EU und Südafrika, wären alle Fische zum Verzehr geeignet gewesen.

9. Abstract

Regarding a potential contamination of water bodies with heavy metals and other trace elements, fish have proven to be good bioindicators. They accumulate these elements to different concentrations in their tissues, because of species-specific differences between each other. By determining these concentrations, one can make integrated assertions about the environmental status of a water body over a longer period of time. Water snails have yet not been used frequently as bioindicators. Still they seem to have potential, due to their trophic level within the food chain and their often browsing mode of life.

Lake Heritage is a small artificial lake recently built by damming the Crocodile River around 40 km northwest of Johannesburg in South Africa. Until now no data have been published, regarding a potential contamination of this lake with heavy metals and other trace elements. Therefore the analysis of 90 frozen dried samples of gill, liver and muscle from three fish species, *Clarias gariepinus*, *Labeobarbus polylepis* and *Labeobarbus marequensis*, together with some samples of water snail *Physa acuta*, should generate results providing reference points for future research.

After acid leaching of the samples the concentrations of the elements Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Ag, Cd, Hg and Pb were determined by using the best suited method. Therefore cold vapor atomic absorption spectroscopy (CV-AAS), graphite furnace atomic absorption spectroscopy (GF-AAS) and total reflection x-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) were used.

The results show that accumulation of heavy metals and other trace elements is a species- and organ-specific process. Except for mercury lowest average concentrations are always to be found in muscle tissues of all three fish species. Regarding the highest average concentration one must element specifically distinguish between liver and gill as well as species of fish. *P. acuta* too accumulates heavy metals and other trace elements, therefore seems also suitable as a bioindicator.

Regarding concentrations of heavy metals and other trace elements in muscle tissues of *C. gariepinus*, results of other studies indicate a comparatively minor contamination of Lake Heritage.

Compared to allowed maximum levels for the metals Cd, Hg and Pb in foods in the EU and South Africa, all of the fish would have been edible.

10. Anhang

Tabelle 12 Einzelergebnisse *C. gariepinus* in µg/g TM

Probe	Matrix	Cr (µg/g TM)	Fe (µg/g TM)	Ni (µg/g TM)	Cu (µg/g TM)	Zn (µg/g TM)	Se (µg/g TM)	Ag (µg/g TM)	Cd (µg/g TM)	Hg (µg/g TM)	Pb (µg/g TM)
CGG1	Kiemen	0,319	134	0,288	8,95	135	4,36	0,006	<0,005	0,041	1,03
CGG2	Kiemen	0,224	117	0,264	1,21	90,2	4,12	<0,002	<0,005	0,063	1,37
CGG3	Kiemen	0,355	102	0,437	1,37	96,1	4,46	<0,002	<0,005	0,094	3,68
CGG4	Kiemen	0,267	104	0,240	7,67	169	4,54	0,018	<0,005	0,089	1,82
CGG5	Kiemen	0,458	159	0,301	3,51	126	<3,8	0,002	<0,005	0,049	1,49
CGG6	Kiemen	0,279	79,5	0,156	5,55	187	<3,8	0,010	<0,005	0,038	1,03
CGG7	Kiemen	0,398	136	0,486	1,96	102	4,57	<0,002	<0,005	0,041	1,76
CGG8	Kiemen	0,252	57,3	0,111	1,50	77,4	5,25	<0,002	<0,005	0,059	0,292
CGG9	Kiemen	0,237	68,7	0,122	5,94	112	4,96	<0,002	<0,005	0,063	1,36
CGL1	Leber	0,191	3253	<0,060	33,2	106	30,9	0,020	0,552	0,524	0,333
CGL2	Leber	0,113	2979	0,060	23,4	79,1	35,8	0,012	0,074	0,444	0,681
CGL3	Leber	0,347	44,7	0,291	20,2	97,9	29,5	0,008	0,248	0,531	3,06
CGL4	Leber	0,184	4844	0,166	34,0	91,6	21,1	0,023	0,136	0,453	0,339
CGL5	Leber	0,519	10,0	0,082	31,2	31,2	27,9	0,013	0,253	0,753	0,947
CGL6	Leber	0,086	2998	<0,060	34,5	124	31,8	0,012	0,079	0,383	0,194
CGL7	Leber	0,235	7098	0,151	22,6	106	23,4	0,014	0,091	0,374	0,494
CGL8	Leber	0,180	2349	0,061	20,6	95,8	35,9	0,009	0,035	0,150	0,153
CGL9	Leber	0,188	3809	0,085	18,3	95,9	24,3	0,007	0,152	0,523	0,303
CGM1	Muskel	0,093	31,9	<0,060	0,923	17,4	<3,8	0,003	<0,005	0,431	0,064
CGM2	Muskel	0,091	44,5	<0,060	1,12	26,7	<3,8	0,003	<0,005	0,449	0,060
CGM3	Muskel	0,266	122	0,096	1,50	42,7	<3,8	0,006	<0,005	0,673	0,074
CGM4	Muskel	0,068	48,8	0,140	1,00	24,8	<3,8	<0,002	<0,005	0,679	0,041
CGM5	Muskel	0,205	58,3	0,303	1,00	25,2	<3,8	<0,002	<0,005	0,698	0,058
CGM6	Muskel	0,079	53,1	<0,060	1,03	26,9	<3,8	0,002	<0,005	0,660	0,056
CGM7	Muskel	0,090	46,4	<0,060	1,02	28,4	<3,8	0,003	<0,005	0,446	0,078
CGM8	Muskel	0,055	21,2	<0,060	0,743	21,5	<3,8	<0,002	<0,005	0,340	0,042
CGM9	Muskel	0,125	52,0	<0,060	0,887	34,9	<3,8	0,005	<0,005	0,591	0,063

Tabelle 13 Einzelergebnisse *L. polylepis* in µg/g TM

Probe	Matrix	Cr (µg/g TM)	Fe (µg/g TM)	Ni (µg/g TM)	Cu (µg/g TM)	Zn (µg/g TM)	Se (µg/g TM)	Ag (µg/g TM)	Cd (µg/g TM)	Hg (µg/g TM)	Pb (µg/g TM)
LPG1	Kiemen	0,392	132	0,588	4,53	65,2	<3,8	<0,002	0,076	0,078	0,625
LPG2	Kiemen	0,609	178	0,215	2,24	73,6	6,27	<0,002	0,007	0,019	0,163
LPG3	Kiemen	0,262	125	0,293	23,5	113	5,57	0,030	<0,005	0,028	1,03
LPG4	Kiemen	0,361	130	0,125	13,9	107	5,61	0,012	<0,005	0,027	0,642
LPG5	Kiemen	0,390	120	0,484	43,8	197	12,2	0,041	0,007	0,022	1,82
LPG6	Kiemen	0,868	171	0,477	22,0	119	19,6	0,026	<0,005	0,055	0,812
LPG7	Kiemen	0,496	142	0,291	25,9	176	23,4	0,027	0,014	0,039	1,35
LPG8	Kiemen	0,599	240	0,383	6,13	113	39,1	0,054	0,008	0,013	0,657
LPG9	Kiemen	0,664	196	0,316	3,61	82,0	<3,8	0,031	<0,005	0,022	0,496
LPG10	Kiemen	0,687	238	0,326	3,79	66,5	4,28	0,032	<0,005	0,020	0,304
LPL1	Leber	0,269	474	1,17	135	186	8,93	0,091	0,361	0,300	3,09
LPL2	Leber	0,140	209	0,173	65,8	143	5,10	0,064	0,043	0,061	0,142
LPL3	Leber	0,355	272	0,148	43,8	111	5,12	0,019	0,153	0,099	0,466
LPL4	Leber	0,176	214	0,168	82,1	162	8,00	0,060	0,103	0,114	0,244
LPL5	Leber	0,152	299	0,298	55,4	140	7,53	0,067	0,097	0,111	0,976
LPL6	Leber	0,071	512	0,328	49,5	154	7,75	0,056	0,080	0,206	0,139
LPL7	Leber	0,151	275	0,152	70,1	155	9,50	0,107	0,134	0,208	0,463
LPL8	Leber	0,253	401	0,143	51,3	144	6,53	0,093	0,037	0,075	0,252
LPL9	Leber	0,101	705	0,092	82,8	194	7,55	0,177	0,105	0,098	0,211
LPL10	Leber	0,093	622	0,099	91,1	185	8,47	0,092	0,058	0,113	0,282
LPM1	Muskel	0,173	19,3	0,104	0,722	19,7	<3,8	0,013	<0,005	0,773	0,117
LPM2	Muskel	0,047	11,8	1,33	0,534	16,4	<3,8	0,008	<0,005	0,182	0,056
LPM3	Muskel	0,139	18,2	0,200	0,544	16,8	<3,8	0,007	<0,005	0,254	0,099
LPM4	Muskel	0,069	21,8	0,088	38,1	35,9	<3,8	0,013	<0,005	0,258	0,467
LPM5	Muskel	0,056	8,75	<0,060	0,610	16,6	<3,8	0,014	<0,005	0,265	0,631
LPM6	Muskel	0,069	18,7	<0,060	0,669	18,9	<3,8	0,007	<0,005	0,574	0,082
LPM7	Muskel	0,042	11,3	<0,060	0,670	16,1	<3,8	0,020	<0,005	0,409	0,080
LPM8	Muskel	0,092	7,95	<0,060	0,577	18,5	<3,8	0,008	<0,005	0,108	0,052
LPM9	Muskel	0,062	14,7	<0,060	0,978	25,3	<3,8	0,005	<0,005	0,225	0,179
LPM10	Muskel	0,063	10,8	<0,060	0,636	17,5	<3,8	0,012	<0,005	0,227	0,080

Tabelle 14 Einzelergebnisse *L. marequensis* in µg/g TM

Probe	Matrix	Cr (µg/g TM)	Fe (µg/g TM)	Ni (µg/g TM)	Cu (µg/g TM)	Zn (µg/g TM)	Se (µg/g TM)	Ag (µg/g TM)	Cd (µg/g TM)	Hg (µg/g TM)	Pb (µg/g TM)
LMG1	Kiemen	0,156	129	0,103	2,19	78,7	4,08	0,018	<0,005	0,012	0,134
LMG2	Kiemen	0,220	146	0,160	2,24	60,1	5,18	<0,002	<0,005	0,013	0,201
LMG3	Kiemen	0,185	157	0,190	2,47	85,8	<3,8	0,016	<0,005	0,021	0,165
LMG4	Kiemen	0,288	346	0,155	4,81	119	9,89	0,037	<0,005	0,023	0,287
LMG5	Kiemen	0,207	210	0,099	3,31	90,6	7,66	0,023	<0,005	0,026	0,203
LMG6	Kiemen	0,512	236	0,358	4,29	194	14,4	0,042	<0,005	0,011	0,374
LMG7	Kiemen	0,298	176	0,220	3,21	88,1	<3,8	0,026	<0,005	0,017	0,307
LMG8	Kiemen	0,312	216	0,185	3,62	89,5	6,61	0,021	0,005	0,012	0,264
LMG9	Kiemen	0,341	163	0,119	2,89	77,2	<3,8	0,006	<0,005	0,013	0,110
LMG10	Kiemen	0,248	146	0,294	3,12	89,7	7,34	0,023	<0,005	0,011	0,362
LMG11	Kiemen	0,600	173	0,259	3,74	92,7	<3,8	0,045	<0,005	0,011	0,439
LML1	Leber	0,516	198	0,210	26,8	96,1	6,16	0,048	0,026	0,100	0,131
LML2	Leber	0,504	267	0,263	47,3	113	7,88	0,065	0,077	0,121	0,122
LML3	Leber	0,155	478	0,209	39,3	125	10,6	0,201	0,032	0,100	0,187
LML4	Leber	0,075	122	0,106	24,2	89,6	8,99	0,049	0,019	0,063	0,079
LML5	Leber	0,112	473	0,105	70,1	148	12,1	0,332	0,084	0,126	0,218
LML6	Leber	0,103	168	0,148	22,8	91,2	9,19	0,079	0,014	0,054	0,158
LML7	Leber	0,239	323	0,147	51,2	130	11,5	0,150	0,015	0,062	0,233
LML8	Leber	0,214	130	0,133	29,4	107	8,97	0,115	0,018	0,048	0,105
LML9	Leber	0,364	220	0,185	42,8	151	15,6	0,147	0,025	0,437	0,145
LML10	Leber	0,235	325	0,241	28,5	108	11,1	0,077	0,031	0,062	0,288
LML11	Leber	0,207	153	0,173	28,8	110	11,2	0,045	0,017	0,059	0,190
LMM1	Muskel	0,178	17,8	<0,060	1,14	13,4	<3,8	<0,002	<0,005	0,082	0,040
LMM2	Muskel	0,070	15,2	<0,060	1,10	13,4	<3,8	0,003	<0,005	0,107	0,051
LMM3	Muskel	0,091	13,8	<0,060	0,725	21,7	<3,8	0,005	<0,005	0,113	0,087
LMM4	Muskel	0,026	12,2	<0,060	0,975	18,8	<3,8	<0,002	<0,005	0,081	0,026
LMM5	Muskel	0,041	10,4	<0,060	1,13	13,7	<3,8	0,002	<0,005	0,140	0,070
LMM6	Muskel	0,055	13,3	<0,060	0,786	21,4	<3,8	0,005	<0,005	0,099	0,050
LMM7	Muskel	0,056	12,3	<0,060	31,8	47,5	<3,8	0,007	<0,005	0,099	0,502
LMM8	Muskel	0,020	11,2	<0,060	1,06	17,8	<3,8	0,007	<0,005	0,053	0,262
LMM9	Muskel	0,041	16,1	<0,060	1,58	18,0	<3,8	0,006	0,007	0,090	0,341
LMM10	Muskel	0,112	9,83	<0,060	0,686	21,1	<3,8	0,011	<0,005	0,064	0,073
LMM11	Muskel	0,064	13,7	<0,060	37,6	47,3	<3,8	0,009	<0,005	1,36	0,426

Tabelle 15 Einzelergebnisse *P. acuta* in µg/g TM

Probe	Matrix	Cr (µg/g TM)	Fe (µg/g TM)	Ni (µg/g TM)	Cu (µg/g TM)	Zn (µg/g TM)	Se (µg/g TM)	Ag (µg/g TM)	Cd (µg/g TM)	Hg (µg/g TM)	Pb (µg/g TM)
PAF	Fuß	0,618	366	<0,060	69,6	88,6	17,2	0,058	0,016	<0,008	0,118