

**UNTERSUCHUNGEN ZUR QUECKSILBER-
ANALYTIK UND QUECKSILBERBELASTUNG
VON ARZNEIPFLANZEN UND DEREN
PHARMAZEUTISCHEN ZUBEREITUNGEN**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Rainer Trittler
aus Heilbronn

Berlin 1995

96/60156

**UNTERSUCHUNGEN ZUR QUECKSILBER-
ANALYTIK UND QUECKSILBERBELASTUNG
VON ARZNEIPFLANZEN UND DEREN
PHARMAZEUTISCHEN ZUBEREITUNGEN**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Rainer Trittler
aus Heilbronn

Berlin 1995

88 / 96 / 60 15 68



1. Gutachter: Prof. Dr. H. Schilcher

2. Gutachter: Prof. Dr. K.-H. Beyer

Tag der mündlichen Prüfung: 26.10.1995

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Pharmazeutische Biologie der Freien Universität Berlin auf Anregung und unter der Leitung von **Professor Dr. Heinz Schilcher** angefertigt.

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Schilcher für seine vielseitige, hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sowie den großen Freiraum, den er mir vertrauensvoll zur Gestaltung des Themas gewährte, herzlich danken.

Mein besonderer Dank richtet sich des weiteren auch an

Dr. Baudisch vom Landesinstitut für Toxikologie, Berlin für die ständige Bereitschaft zu anregenden Diskussionen in allen Fragen der Atomabsorptionsspektroskopie.

Ralph Fischer vom Max Planck Institut für Chemie in Mainz für die gemeinsamen, vor allem nächtlichen Methylquecksilberbestimmungen.

Günter Huber vom Institut für Kernchemie der Universität Mainz für die Durchführung der Neutronenaktivierungsanalysen, der Umwandlung von Quecksilber zu Gold, sowie seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Dr. Kretschmann vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz, München für viele anregende Diskussionen, die Beschaffung der Hg-Werte im Staubbiederschlag beim Pflanzensammelort Marktrechwitz und die Durchführung der atomfluoreszenzspektrometrischen Messungen.

Dr. Marschner vom Institut für Ökologie der Technischen Universität Berlin für die Bereitstellung der Boden-Hg-Werte der Hobrechtsfelder Rieselfelder.

Prof. Scholz vom Institut für Angewandte Analytik und Umweltchemie der Humboldt Universität Berlin für anregende Diskussionen in allen Fragen der elektrochemischen Spurenanalytik, sowie seine tatkräftige praktische Hilfe bei der Inbetriebnahme der ersten Hg-Gasanreicherungsapparatur. Außerdem danke ich seinem Doktoranden **Stefan Meyer** für die Durchführung der voltammetrischen Vergleichsmessungen.

Dr. Traulsen von der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin für die Ermöglichung des Gefäßversuchs, die Bereitstellung der Hg-Werte in Lebensmittelpflanzen, sowie die anregenden Diskussionen in allen Fragen des Anbauversuchs, außerdem an seine Mitarbeiterinnen **Frau Stendel** und **Frau Vetter** für die Durchführung der Vergleichsanalysen und an **Herrn Berg** für die gewissenhafte Pflege der Pflanzen der Gefäßversuche, sowie die Gewinnung der Bodenlösungen.

die **Kollegen und Mitarbeiter** des Instituts unter anderem für die vielen gemeinsamen Kuchenessen.

meine Freundin **Conwitha Lapke** vom Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin für die vielen anregenden Diskussionen sowie ihre Ausdauer und Geduld, nicht nur beim Korrekturlesen.

Folgenden Firmen danke ich für die Bereitstellung von Saatgut:

BIOFORCE AG, CH-Roggwil

ASTA MEDICA AG, Frankfurt

BERGHOF KRÄUTER GmbH, Heilsbronn

FINK GmbH, Herrenberg

1	EINLEITUNG	11
1.1	Toxikologie	14
1.1.1	Wichtige Arzneimittelklassen	14
1.1.2	Querschnittsvergiftung	15
1.1.3	Gesetzliche Regelungen zur Begrenzung der Hg-Exposition der Menschen	16
1.1.4	Auswirkung der Grenzwerte durch die Ernährung	20
1.1.5	Zurückbildung der Grenzwerte (ACGI/American Institute)	21
1.2	Versuchequellen für qualitativ hochwertige Pflanzen	22
1.2.1	Luft-Expositionen	23
1.2.2	Boden-Expositionen	24
1.3	Blickpunkt zu historischen Untersuchungen zur Querschnittbelastung von Arzneipflanzen	25
1.4	Nichttoxikologie der Hg-Bestimmung in Arzneipflanzen	26
2	PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG	26
3	ANALYTISCHER TEIL	30
3.1	Möglichkeiten zur Hg-Bestimmung und Vergleichbarkeit einzelner Verfahren	32
3.1.1	Wetzel-Voranalyse	32
3.1.2	Aurumcyanidungesetzmethode (AAS)	33
3.1.3	Ammeniumsulfidcyanidmethode (ACD)	33
3.1.4	Chromsäureoxydationmethode (K ₂ Cr ₂ O ₇)	34
3.1.5	Acidfluorarsenidcyanidmethode (AFS)	34
3.1.6	Diethylarsenidcyanidmethode (DEAC)	34
3.1.7	Ethylmercuridcyanidverfahren	34
3.1.8	Geschwefelcyanid (GC)	34
3.1.9	Qualitative Diäthylmercuridcyanidmethode	34
3.1.10	Hochdruckoxydationsmethode (HDO)	34
3.1.11	Diethylmercuridcyanidmethode (DEAC)	34
3.2	Eigene vergleichende analytische Untersuchungen	35
3.2.1	Anwendung der differentialen Pulvermethode (differential pulse anodic stripping voltammetry) mit elektrochemischer Anreicherung	35
3.2.2	wichtige Lösungen zur Messung von Hg	35
3.2.3	Bestimmung der Maßabweichung	35
3.2.4	kinetische Anreicherung und Nachweisgrenze	37
3.2.5	Störungen und Unterdrückung	37
3.2.6	Übersichtstabelle der Anreicherungsbedingungen	38



Allein die Dosis bewirkt,
daß ein Ding kein Gift ist

THEOPHRASTUS BOMBASTUS
VON HOHENHEIM

1.	EINLEITUNG	11
1.1.	Toxikologie	14
1.1.1.	Hg-haltige Arzneimittel	14
1.1.2.	Quecksilbervergiftung	15
1.1.3.	Gesetzliche Regelungen zur Begrenzung der Hg-Belastung der Menschen	18
1.1.4.	Auslastung der Grenzwerte durch die Ernährung	20
1.1.5.	Auslastung der Grenzwerte durch Amalgamfüllungen	21
1.2.	Verursacherquellen für quecksilberbelastete Pflanzen	22
1.2.1.	Luft-Immissionen	23
1.2.2.	Boden-Immissionen	24
1.3.	Übersicht zu bisherigen Untersuchungen zur Quecksilberbelastung von Arzneipflanzen	25
1.4.	Problematik der Hg-Bestimmung in Arzneipflanzen	26
2.	PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG	28
3.	ANALYTISCHER TEIL	30
3.1.	Möglichkeiten zur Hg-Bestimmung und Vergleiche der einzelnen Verfahren	30
3.1.1.	Inverse Voltammetrie	30
3.1.2.	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	32
3.1.3.	Atomemissionsspektrometrie (AES)	37
3.1.3.1.	Plasmaemissionsspektrometrie (ICP-AES)	37
3.1.3.2.	Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS)	38
3.1.4.	Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)	40
3.1.5.	Chromatographische Verfahren	42
3.1.5.1.	Gaschromatographie (GC)	43
3.1.5.2.	Quantitative Dünnschichtchromatographie (DC)	44
3.1.5.3.	Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)	45
3.1.6.	Übersicht der möglichen Aufschlußverfahren	46
3.2.	Eigene vergleichende analytische Untersuchungen	54
3.2.1.	Anwendung der differentiellen Pulsinversvoltammetrie (differential pulse anodic stripping voltammetry = DPASV) mit elektrolytischer Anreicherung, Standardverfahren für wäßrige Lösungen, zur Messung von Hg in Pflanzen	54
3.2.1.1.	Beschreibung der Meßmethode	54
3.2.1.2.	Linearer Arbeitsbereich und Nachweisgrenze	57
3.2.1.3.	Störungen und Optimierungsmöglichkeiten	60
3.2.2.	Inversvoltammetrie mit Anreicherung in der Gasphase	68

3.2.2.1.	Anreicherung an der massiven rotierenden Goldelektrode	70
3.2.2.2.	Anreicherung an einer neu entwickelten Gold/Platin-Netzelektrode.....	77
3.2.2.2.1.	Ablösescans von der Au/Pt-Netzelektrode	79
3.2.2.2.2.	Nachweisgrenze und Validierung der Methode für Pflanzenaufschlüsse.....	82
3.2.3.	Zusammenfassende Diskussion der voltammetrischen Bestimmungsmöglichkeiten für Pflanzen und pharmazeutische Zubereitungen.	85
3.2.4.	Atomabsorptionsspektrometrische Untersuchungen	87
3.2.4.1.	Screeningverfahren für Pflanzen.....	90
3.2.4.2.	Methode zur Bestimmung von Hg in Pflanzen nach Druckaufschluß.....	92
3.2.4.3.	Kaltdampf-Amalgamverfahren für pharmazeutische Zubereitungen.....	102
3.2.4.4.	Fließinjektionstechnik.....	109
3.2.5.	Atomfluoreszenzspektrometrie	110
3.2.6.	Neutronenaktivierungsanalyse	112
3.3.	Vergleichende Diskussion der Methoden zur Gesamtquecksilberbestimmung in Pflanzen	116
3.4.	GC-AAS Methode zur Bestimmung von organischen Hg - Verbindungen in Pflanzen.....	119
4.	PFLANZENPHYSIOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR ABKLÄRUNG DER HG - AUFNAHME UND ZUR EMPFEHLUNG VON SAMMELSTANDORTEN.....	122
4.1.	Wildgesammelte Drogen.....	124
4.1.1.	Marktredwitz	124
4.1.1.1.	Standortbeschreibung	124
4.1.1.2.	Belastung der Pflanzen im Vergleich zur Umweltbelastung	130
4.1.1.3.	Tabellarische Übersicht aller in Marktredwitz gemessenen Pflanzen.....	138
4.1.2.	Griesheim	140
4.1.2.1.	Standortbeschreibung	140
4.1.2.2.	Belastung der Pflanzen im Vergleich zur Umweltbelastung	142
4.1.2.3.	Tabellarische Übersicht aller in Griesheim gemessenen Pflanzen.....	144

4.1.3.	Berlin: Ruhwaldpark und Spreebogen.....	145
4.1.3.1.	Standortbeschreibung	145
4.1.3.2.	Belastung der Pflanzen im Vergleich zur Umweltbelastung	147
4.1.3.3.	Tabellarische Übersicht aller im Ruhwaldpark und am Spreebogen gemessenen Pflanzen.....	149
4.1.4.	Berlin: Rieselfelder bei Hobrechtsfelde und Großbeeren.....	151
4.1.4.1.	Standortbeschreibung	151
4.1.4.2.	Belastung der Pflanzen im Vergleich zur Umweltbelastung	154
4.1.4.3.	Tabellarische Übersicht aller in Berliner Rieselfeldern gemessenen Pflanzen	155
4.1.5.	Elbe	156
4.1.5.1.	Standortbeschreibung	156
4.1.5.2.	Belastung der Pflanzen im Vergleich zur Umweltbelastung	157
4.1.5.3.	Tabellarische Übersicht aller an der Elbe gemessenen Pflanzen.....	157
4.2.	Anbauversuche in der BBA.....	158
4.2.1.	Gefäßversuch mit <i>HG160</i> -Boden	159
4.2.1.1.	Bodenbeschreibung.....	159
4.2.1.2.	Versuchsaufbau.....	161
4.2.1.3.	Gewinnung der Bodenlösungen.....	163
4.2.1.4.	Hg-Belastung der Pflanzen auf dem <i>HG160</i> -Boden.....	165
4.2.1.4.1.	Vergleich der verschiedenen Pflanzenarten.....	165
4.2.1.4.2.	Vergleich der verschiedenen Pflanzenteile	167
4.2.1.4.3.	Einfluß von Trocknung und Zustand der Pflanzen	168
4.2.1.4.4.	Vergleich mit den Kontrollpflanzen, Ausgasung von Hg ⁰	168
4.2.1.5.	Tabellarische Übersicht aller auf dem <i>HG160</i> -Boden gemessenen Pflanzen.....	172
4.2.2.	Gefäßversuch mit Rieselfeldboden <i>HG8</i> (1993).....	177
4.2.2.1.	Boden- und Versuchsbeschreibung.....	177
4.2.2.2.	Hg-Belastung der Pflanzen auf dem <i>HG8</i> -Boden.....	178
4.2.2.3.	Tabellarische Übersicht aller auf dem <i>HG8</i> -Boden gemessenen Pflanzen.....	181
4.2.3.	Zusammenfassung des BBA Anbauversuchs.....	183
4.3.	Handelsdrogen.....	184
4.4.	Ergebnisse der Methylquecksilberbestimmungen	185
4.5.	Diskussion der Ergebnisse mit Hypothesen, bzw. Thesen zur Hg-Aufnahme der Arzneipflanzen an verschiedenen Standorten.....	186

5.	UNTERSUCHUNGEN ZU FREISETZUNGS- UND ÜBERGANGSRATEN	192
5.1.	Optimierung der Analytik für Arzneipflanzenzubereitungen	195
5.2.	Ergebnisse zum Einfluß der Extraktionsbedingungen	197
5.3.	Übergangsraten in Infuse	200
5.4.	Diskussion	200
5.5.	Vorschläge für gesetzliche Regelungen	201
6.	ZUSAMMENFASSUNG	204
6.1.	Analytik	204
6.2.	Belastung der Arzneipflanzen	206
6.3.	Toxikologische Relevanz	207
7.	EXPERIMENTELLER TEIL	208
7.1.	Probenvorbereitung	208
7.2.	Inverse Voltammetrie	209
7.2.1.	Geräte und Einstellungen	209
7.2.2.	Arbeitsvorschrift für einen HNO ₃ -Pflanzenaufschluß	210
7.3.	Atomabsorptionsspektrometrie	211
7.3.1.	Arbeitsvorschrift für einen HNO ₃ -Pflanzendruckaufschluß	211
7.3.2.	Arbeitsvorschrift für aufgeschlossene Extrakte	212
7.4.	GC-AAS zur Methyl-Hg-Bestimmung	213
7.4.1.	Verwendete Geräte	213
7.4.2.	Arbeitsvorschrift für Pflanzen- und Bodenproben	213
7.5.	Verwendete Materialien	214
7.5.1.	Chemikalien	214
7.5.2.	Saatgut	214
8.	LITERATUR	215
9.	LEBENS LAUF	225

1. EINLEITUNG

Quecksilber (Hg = Hydrargyrum: flüssiges Silber) ist in der Pharmazie schon lange als Arzneimittel bekannt. So ist schon von den alten Chinesen überliefert, daß sie sich des Quecksilbers zur Behandlung von luetischen Geschwüren bedienten (THORWALD 1962). Die Verwendung des Zinnobers, der einzigen in der Natur in größeren Mengen vorkommenden Quecksilberverbindung (HgS), zu kosmetischen Zwecken konnte schon durch Funde von pigmentierten Schädeln aus der Jungsteinzeit gezeigt werden (SCHROETER 1959). Die bekannteste pharmazeutische Anwendung waren sicher die Quecksilbersalben und Schmierkuren, die ebenso wie die weniger bekannten Räucherungen (Abb.1) im Mittelalter bei der Syphilisbehandlung eingesetzt wurden.



Abb. 1: Schwitzkur mit dem Sprichwort: »Pour un plaisir il douleur, il sue la verolle«, Stich aus Jacques Laniet, »Recueil des plus illustres proverbes«, Paris 1659-1663. Aus LESKY (1959).

Bekannter als die pharmakologischen Anwendungen waren jedoch schon sehr früh die toxischen Wirkungen des Quecksilbers. Dioskurides und Galen sprachen in ihrem für Buchärzte (zitiert aus LESKY 1959) noch 1000 Jahre später gültigem Verdikt aus: »Das Quecksilber ist ein Gift, das durch seine Schwere das Innere

zerfrißt«. So wurden alle möglichen Versuche unternommen, die therapeutische Breite der Quecksilbertherapien zu vergrößern. Diese Versuche können aber letztendlich als gescheitert betrachtet werden, denn die Bedeutung quecksilberhaltiger Arzneimittel ging langsam und stetig zurück. Heute existieren im DAB 10 noch zwei quecksilberhaltige Monographien, welche fast gleichlautend aus dem DAB 9 übernommen wurden, obwohl sie im DAB 9-Kommentar (SCHÄFER-KORTING 1988) schon als obsolet bezeichnet wurden. Die bakteriostatische Wirkung des Quecksilbers wird auf unspezifische Komplexbildung mit Sulfhydrylgruppen zurückgeführt, welche nicht nur in Bakterienenzymen, sondern auch in den meisten körpereigenen Proteinen zu finden sind. Diese mangelnde Selektivität bedingt die hohe Toxizität des Quecksilbers (SCHÄFER-KORTING 1988).

Während früher noch im akut toxischen Dosierungsbereich therapiert wurde, war spätestens im 19. Jahrhundert durch die Berufskrankheiten des quecksilberverarbeitenden Handwerks (vor allem die Hutmacherzunft, die Spiegelhersteller und die Feuervergolder) und der quecksilberverarbeitenden Industrie, auch die chronische Giftwirkung des Quecksilbers (hauptsächlich inhalativ als Hg^0) bekannt. Seit durch die quecksilberverarbeitende Industrie bedeutende anthropogene Quecksilbereinträge in die Umwelt erfolgten, sind auch orale chronische Massenvergiftungen, z.B. in Minamata (1953) durch mit Methylquecksilber verseuchten Fisch, oder im Irak (1971) durch quecksilbergebeiztes Getreide bekannt geworden. In der Bundesrepublik Deutschland sind quecksilberhaltige Saatbeizmittel seit 1982 verboten. Heute spielt im Lebensmittelbereich hauptsächlich die Belastung der Fische eine Rolle. Aber auch Arzneipflanzen können belastet sein, wenn sie z.B. aus Ländern eingeführt werden, in denen die Hg-Beize nicht verboten ist, bzw. aus Goldgräberländern stammen, wo Quecksilber in großen Mengen zum Goldwaschen eingesetzt wird.

Die Fragen zur pharmazeutischen Qualität sind von großer Bedeutung, insbesondere auch deshalb, da es Richtwerte für die zulässige Belastung von Lebensmittelpflanzen gibt, das Arzneibuch aber keine direkten Prüfungen auf Schwermetalle in arzneilich verwendeten Drogen fordert. Bevor die politische Frage diskutiert werden kann, ob solche möglichen Arzneibuchforderungen aus Gründen der Praktikabilität den Lebensmittelrichtwerten gleichzusetzen sind, oder ob wegen des geringeren Verbrauchs an Arzneipflanzen, bzw. deren noch weniger

belastete Zubereitungen, weniger strenge oder gar keine Forderungen gestellt werden müssen. Oder ob umgekehrt, wegen der Besonderheit, daß Arzneipflanzen bei kranken Menschen mit eventuell geschwächten Körperfunktionen verwendet werden, strengere Grenzwerte für Arzneipflanzen zu fordern sind, müssen folgende Punkte abgeklärt werden:

- Sind die für die Quecksilberbelastung von Lebensmittelpflanzen bekannten Daten auf Arzneipflanzen übertragbar?
- In welcher Bindungsform liegt das Quecksilber in Arzneipflanzen vor?
- Wie verhält sich das Quecksilber bei der Behandlung/Zubereitung der Pflanzen?
- Wie ist die Belastung des Menschen mit Quecksilber aus der Nahrung und aus Arzneipflanzen aus toxikologischer Sicht zu beurteilen?

Diese Punkte, mit Ausnahme der Bindungsform, sind bisher nur für die Blei- und Cadmiumbelastung von Arzneipflanzen ausführlich erörtert worden (PETERS 1989). Zur Fortsetzung der von SCHILCHER (1982) begonnenen Diskussion über die Qualitätsprüfung der Arzneipflanzen auf Schwermetalle soll diese Arbeit die erforderlichen Daten für das wesentlich giftigere Quecksilber liefern.

1.1. Toxikologie

1.1.1. Hg-haltige Arzneimittel

Die Anwendungsgebiete Hg-haltiger Arzneimittel beruhen zum größten Teil auf der relativ unspezifischen Eigenschaft des Hg^{2+} -Kations oder der Hg-organischen Verbindung, mit SH-Gruppen Komplexe zu bilden. Damit kann eine kaum übersehbare Zahl von biologischen Prozessen gestört werden, z.B. die Kationentransporte in den Nierentubuli, worauf die **diuretische Wirkung** der einstmals bedeutenden Hg-Diuretika (z.B. Mersaly) beruhte. Bis heute wird noch, wenn auch obsolet, die **bakteriostatische Wirkung** genutzt, die früher großflächig in den auf Seite 11 erwähnten Schmier- und Räucherkeren gegen die Syphilis angewandt wurden. Heute werden noch gegen vielerlei äußerliche Infektionen Organoquecksilberverbindungen vom Typ Ph-Hg-O-R (z.B. Phenylquecksilberborat und -acetat), zuletzt nur noch auf kleinen Flächen, wie z.B. am Auge, eingesetzt. Diese organische Verbindungen besitzen zwar eine etwas herabgesetzte lokale und systemische Giftigkeit, werden jedoch bald im Körper zu Hg^{2+} metabolisiert.

In großen Mengen werden quecksilberhaltige Verbindungen nur noch (ebenfalls rückläufig) als **Amalgamfüllungen** in der Zahnheilkunde angewendet. Außerdem gibt es pharmazeutische Anwendungen in geringer Dosierung, wie zur **Konservierung** von Augentropfen (Thiomersal), oder in potenziierter Form in der Homöopathie und anthroposophischen Medizin.

Interessant an der **homöopathischen Anwendung** ist, daß wahrscheinlich wegen der starken Giftigkeit und damit der Dominanz des Quecksilbers in den Arzneimittelbildern und Indikationen zwischen den 7 officinellen Quecksilberverbindungen [Cinnabaris (HgS), Mercurius bijodatus (HgJ_2), M. cyanatus ($\text{Hg}(\text{CN})_2$), M. dulcis (Hg_2Cl_2), M. solubilis Hahnemanni (Gemenge aus $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{NO}_3$, Hg^0 und Hg_2O), M. sublimatus corrosivus (HgCl_2) und M. vivus (Hg^0)] nicht unterschieden wird. Die ausführliche Beschreibung des Mercurius-Patienten in KENT (1993) gibt daher einen Eindruck der Quecksilbervergiftung aus homöopathischer Sicht, die nach dem Simile-Prinzip auch die Indikationen für die Quecksilbermittel darstellen. Stark gekürzt dargestellt sind die Leitsymptome der starke üble Geruch der

Patienten, die Temperaturempfindlichkeit, die Neigung zu Geschwürbildung, Katarrhen und zur Bildung von eitrigen Entzündungen, Schweiß, der die Symptome verschlimmert und Zittern der Extremitäten.

In der **anthroposophischen Medizin** werden die chemischen und toxischen Eigenschaften des Quecksilbers ignoriert, es dient als pharmazeutischer Schlüssel zum mercuriellen Prozeß, der als einer der alchemistischen Prinzipien Sal-Merkur-Sulfur zentrale Bedeutung in der anthroposophischen Medizin hat.

1.1.2. Quecksilbervergiftung

Die toxischen Eigenschaften des Quecksilbers sind wegen der unterschiedlichen Resorption und Verteilung stark von der aufgenommenen Hg-Spezies abhängig. Hierbei ist vor allem zwischen metallischem (Hg^0) und ionischem (Hg^{2+}) Quecksilber sowie den verschiedenen quecksilberorganischen Verbindungen zu unterscheiden.

Die **Resorption** von metallischem Quecksilber (Hg^0) ist oral sehr gering (wahrscheinlich weniger als 0,01% nach GREENWOOD und VON BURG (1984)), inhalativ dagegen sehr hoch (ca. 80% nach HENTSCHLER (1984)). Daher ist hier nur die inhalative Aufnahme toxikologisch von Bedeutung.

Anorganische Hg-Salze werden nach GREENWOOD und VON BURG (1984) bis zu 7%, nach SEEGER und NEUMANN (1990) zwischen 10 und 20% resorbiert. Bei quecksilberorganischen Verbindungen beträgt die Resorptionsrate dagegen mindestens 80% (MÜLLER et al. 1991), bei Methylquecksilber sogar bei 95%, auch wenn es mit Nahrung gemischt vorliegt (GREENWOOD und VON BURG 1984).

Auch die **Verteilung** resorbierten Quecksilbers im Körper ist stark von der Hg-Spezies abhängig. So erhöhen vor allem Hg^0 und kurzkettige Alkylquecksilberverbindungen die Quecksilberkonzentration im Gehirn. Tierexperimente (zitiert in HENTSCHLER 1984) zeigten, daß Hg^0 in etwa 10fach höherer Menge in das zentrale Nervensystem gelangt als ein Quecksilbersalz in äquivalenter Dosis. Daraus wurde geschlossen, daß Hg^0 leichter als Hg^{2+} ins Gehirn penetriert und, obwohl im Blut die Oxidation zu Hg^{2+} sehr schnell erfolgt, mindestens ein Teil der

Dosis das Gehirn in nicht oxidierte Form erreicht. Dafür sprechen auch die Ergebnisse weiterer Tierexperimente, die zeigten, daß bei gleicher absolut inhalierter Menge (Produkt von Konzentration und Zeit gleich) bei denjenigen Tieren, die kurzzeitig einer höheren Hg-Konzentration ausgesetzt waren, erheblich höhere Mengen an Quecksilber im Gehirn gefunden wurden (HENTSCHLER 1984). Das Methylquecksilberkation wird im Magen zum gut fettlöslichen Methylquecksilberchlorid (aufgrund der geringen Elektronegativität des Quecksilbers) überführt, durchdringt als solches leicht die Blut-Hirn-Schranke, und lagert sich dort wieder als Methylquecksilberkation bevorzugt an SH-Gruppen von Nervenzellen an. Der dominierende Akkumulationsort ist die Niere, danach erst folgen Leber, Milz und Gehirn (GREENWOOD und VON BURG 1984).

Die **Elimination** geht größtenteils über die Niere, nicht unerhebliche Teile werden aber auch abgeatmet oder in Haare, Haut und Nägel eingelagert bzw. über Schweiß und Galle/Faeces ausgeschieden. Die durchschnittliche Halbwertszeit beträgt 70 Tage, bei ca. 10% der im Irak vergifteten Personen wurde eine längere Halbwertszeit von 120 Tagen gefunden (SHAHRISTANI und SHIHAB 1974).

Die toxischen **Wirkungen** der Quecksilberspezies beruhen vor allem auf der hohen Affinität zu den SH-Gruppen der körpereigenen Proteine. In höherer Dosierung führt dies zur Denaturierung der Proteine, daher steht bei der akuten Quecksilbervergiftung die **Ätzwirkung** am Aufnahmeort im Vordergrund. Nach oraler Aufnahme von Quecksilber(II)verbindungen in Selbstmordabsicht (häufigster Fall der akuten Vergiftung, DEKANT 1994) kommt es zunächst zu schlecht heilenden Wunden im gesamten Magen-Darmtrakt, zum Kreislaufchock und im späteren Verlauf zu lang anhaltenden **Nierenschädigungen** bzw. zum Nierenversagen durch Nekrotisierung der Tubuli. Tödliche Vergiftungen traten nach der Einnahme von 0,2 - 1 g Hg^{2+} auf. Die individuelle Empfindlichkeit ist jedoch außerordentlich verschieden. Die Patienten starben entweder binnen 24 h am Kreislauf-Schock oder erst nach 8-12 Tagen an Nierenversagen (MÜLLER et al. 1991). Bei einer akuten inhalativen Vergiftung kommt es analog zunächst zu einer erosiven Bronchitis und Bronchiolitis mit interstitieller plasmazellulärer Pneumonie, während die folgenden Symptome der oralen akuten Vergiftung gleichen. Die inhalative Vergiftung ist, ebenso wie die orale Methylquecksilbervergiftung weit häufiger von **zentralnervösen Störungen** (wie der bekannte

Tremor mercurialis) begleitet. Weitere neurologische Symptome treten bei subakuten Vergiftungen und chronischen Vergiftungen erst nach mehreren Wochen auf. Es sind dies, geordnet nach der Häufigkeit des Auftretens: Cerebrale Störungen, Sinnesbeeinträchtigungen, Sehstörungen, Sprachstörungen, geistige Abnormitäten, Pyramidenläsionen, Hörstörungen, unwillkürliche Bewegungen, Störungen der kranialen Nerven (außer Sehnerv), Störungen der Autonomik und Enzephalopathien (aus GREENWOOD und VON BURG 1984).

Weitere typische nicht nervöse Symptome chronischer Hg-Vergiftungen sind: Nephrose, Stomatitis mit Lockerwerden der Zähne, Ulzeration, blauvioletter "Hg-Saum" von HgS im Zahnfleisch, braune Verfärbung der vorderen Linsenkapsel durch HgS, Anämie (BADER 1985).

Methylquecksilber beeinträchtigt die primäre und sekundäre Immunantwort. Von dieser **Immunotoxizität** sind vor allem die T-Lymphozyten betroffen (KOLLER und ROAN 1980).

Eine **Embryotoxizität** und **Teratogenität** konnte eindeutig bei den Massenvergiftungen in Minamata (1953) durch mit Methylquecksilber verseuchtem Fisch und im Irak (1971) durch quecksilbergebeiztes Getreide nachgewiesen werden. Es traten schwere Mißbildungen, wie z.B. Wasserköpfe auf. Studien zur **Mutagenität** brachten dagegen widersprüchliche Ergebnisse, während **Karzinogenität** bisher beim Menschen noch nicht nachgewiesen werden konnte (GREENWOOD und VON BURG 1984).

Da auch **Allergien** gegen Quecksilber (nach Schätzungen von HERRMANN und LUDERSCHMIDT (1994) ist ca. 1% der Bevölkerung davon betroffen) bekannt sind, wird die Frage, ab welcher Dosis Quecksilber für den Körper schädlich ist, vor allem in der Amalgamdiskussion sehr unterschiedlich gesehen. Dagegen sind die von der WHO (1989) veröffentlichten vorläufig tolerierbaren wöchentlichen Aufnahmemengen (PTWI-Werte = provisional tolerable weekly intake) seit 1972 unverändert. Organische Quecksilberverbindungen sind aufgrund ihrer besseren Resorption und Verteilung im Nervensystem als wesentlich toxischer einzustufen als anorganisches Quecksilber. Diese werden daher gesondert wissenschaftlich diskutiert und reglementiert.

1.1.3. Gesetzliche Regelungen zur Begrenzung der Hg-Belastung der Menschen

Grundlage für die im Moment für Lebensmittel, Trinkwasser und Luft fixierten gesetzlichen Regelungen sind die von der WHO (zuletzt 1989) publizierten vorläufig tolerierbaren wöchentlichen Aufnahmemengen (PTWI-Werte = provisional tolerable weekly intake):

Gesamt-Hg: max. 5 µg/kg Körpergewicht d.h. 350 µg/70kg
 davon Methyl-Hg: max. 3,3 µg/kg Körpergewicht d.h. 230 µg/70kg

Nach KÄFERSTEIN et al. (1979) wurden bei der Berechnung des WHO-Wertes Vergiftungsfälle mit Methylquecksilber zugrundegelegt, bei denen die niedrigsten Hg-Gehalte, die zu »klinisch sichtbaren neurologischen Symptomen« führten, bei 50 µg/g im Haar und bei 0,4 µg/g in den Blutzellen lagen. Diese Werte wurden erreicht, wenn über längere Zeit täglich eine Menge von ca. 0,3 mg Hg pro Person, überwiegend als Methylquecksilber, aufgenommen wurden.

Für **Lebensmittel** wurden von der zentralen Erfassungs- und Bewertungsstelle (ZEBS) des ehemaligen Bundesgesundheitsamtes (Bekanntmachung des BGA 1986) Richtwerte für noch tolerable Konzentrationen an Schwermetallen veröffentlicht, »um bei Überschreitungen die zuständigen Behörden zu veranlassen, nach der Ursache der Richtwertüberschreitung zu forschen«. Diese Richtwertfestsetzungen besitzen nicht die Rechtshierarchie von Verordnungen, sondern haben lediglich Empfehlungscharakter (siehe auch S. 202). Sie berücksichtigen die Verzehrmenge (Lebensmittelkorb) und orientieren sich an den durchschnittlichen Gehalten in Handelsmustern. Für Quecksilber ist erstmalig in der Quecksilber-Verordnung für Fische vom 06.02.1975 ein Grenzwert festgelegt worden*. Fische deren Hg-Gehalt den Grenzwert überschreitet, dürfen nicht in den Handel gebracht werden. Dies ist der einzige existierende Schwermetallgrenzwert im Lebensmittelbereich. Tab. 1 zeigt eine Übersicht von gesetzlichen Regelungen

* In Bundesgesetzblatt, Jahrgang 1988, Teil 1 S.424 ist dieser Grenzwert genau für verschiedene Fischarten differenziert: Aal, Hecht, Lachs, Zander, Blauleng, Eishai, Heringshai, Katfisch, Rotbarsch, Schwertfisch, Stör, weißer Heilbutt, und daraus hergestellte Erzeugnisse dürfen bis 1 mg/kg Frischgewicht Quecksilber enthalten, alle anderen Fischarten nur 0,5 mg/kg.

aus dem Lebensmittelbereich, die auch für pharmazeutische Fragestellungen herangezogen werden können.

Tab. 1: Übersicht derzeit bestehender gesetzlicher Regelungen für Lebensmittel in Angebotsform (BGA 1986) und Trinkwasser (Trinkwasserverordnung vom 01.01.1991)

Lebensmittelrichtwerte (BGA 1986)	mg Hg/kg
Gemüse	0,05
Eier, Fleisch, Getreide, Obst	0,03
Milch, Käse, Wein, Bier	0,01
Grenzwerte	mg Hg/kg
Fische (siehe Fußnote vorhergehende Seite)	1
Trinkwasser	0,001

Arzneimittelrechtlich gelten Schwermetalle als »ungewöhnliche Verunreinigungen«. § 55 AMG enthält die Ermächtigungsgrundlage für das **Arzneibuch**, das in seiner derzeit gültigen Version (DAB 10) eine Schwermetallbestimmung von Arzneidrogen und damit verbunden eine Festsetzung von Höchstwerten nicht vorsieht. Für ätherische Öle existiert im allgemeinen Teil des DAB 10 eine einfache unspezifische Grenzprüfung auf Schwermetalle, mit der nur grobe Verunreinigungen (z.B. >2 mg/kg Blei) erkannt werden können. Bei den einzelnen ätherischen Ölen ist diese Grenzprüfung nicht vorgeschrieben.

§ 26 AMG enthält die Ermächtigungsgrundlage für die **Arzneimittel-Prüfrichtlinien**. Der zweite Abschnitt der Arzneimittel-Prüfrichtlinien schreibt im Absatz C.5. vor, daß der Antragsteller Angaben über mögliche ungewöhnliche Verunreinigungen zu machen hat und ggf. dafür obere Grenzwerte zu spezifizieren, Prüfverfahren mit Nachweisgrenze der Bestimmungsgrenze anzugeben und zu belegen hat. Diese Anforderungen werden im Zulassungs-/ bzw. Nachzulassungsdossier zur pharmazeutischen Qualität für pflanzliche Drogen- und Drogenzubereitungen in den Datenbögen bereits verlangt.

Ende des Jahres 1991 wurde vom **Bundesministerium für Gesundheit (BMG)** der Entwurf einer Bekanntmachung von **Empfehlungen für Höchstmengen** an Schwermetallen bei Arzneimitteln pflanzlicher und tierischer Herkunft vorgelegt,

welcher für Ausgangsstoffe und Arzneimittel Höchstmengen in Pflanzen, Pflanzenteilen, pflanzlichen Ölen, Fetten und Wachsen, daraus hergestellten Produkten sowie sonstigen Produkten pflanzlicher Herkunft bezogen auf das Trockengewicht festsetzt. Für Quecksilber ist ein erlaubter Höchstwert von 0,1 mg/kg Hg vorgesehen. Hierzu ist vom Bundesverband der Arzneimittelhersteller eine detaillierte Stellungnahme abgegeben worden, die keine Grenzwertfestlegung für Quecksilber vorsieht. Hg-Grenzwerte werden zur Zeit von der Expertengruppe 13 der Europäischen Arzneibuchkommission in Straßburg diskutiert. Konkrete Werte sind von dieser Kommission bis zum heutigen Zeitpunkt (Juni 1995) noch nicht veröffentlicht worden.

1.1.4. Auslastung der Grenzwerte durch die Ernährung

Die Aufnahme von Quecksilber durch die Nahrung wird hauptsächlich durch den Fischkonsum bestimmt. Der Wochenkonsum von 250 g Fisch mit 1 ppm Hg bedeutet eine wöchentliche Belastung von 250 µg. Da bei Fischen das Quecksilber hauptsächlich als Methylquecksilber vorliegt, sind dies 126% des PTWI für Methylquecksilber! Der Quecksilbereintrag aus der restlichen Nahrung ist vergleichsweise gering. Die Gesamtauslastung des WHO-Wertes durch die Ernährung wird zwischen 15 und 70% angegeben. Tab. 2 zeigt verschiedene Veröffentlichungen zur Auslastung des WHO-Wertes durch die Ernährung, wobei einige Autoren zwischen Frauen und Männern unterscheiden. Die DGE berechnete ihre Werte auf einen 70 kg schweren Mann und auf eine 58 kg schwere Frau.

Tab. 2: Auslastung des WHO-Wertes:

Zufuhr (mg/Woche) (Lebensmittelkorb)	% des PTWI	Literatur
Erwachsene 0,21 (Kantinenkost)	70,3	gerechnet nach KREISLER (1978)
Männer 0,18	51,8	ZEBS (1984)
Frauen 0,13	45,9	
Mann (70 kg) 0,12	33,5	DGE (1988)
Frau (58 kg) 0,05	32,4	
Erwachsene 0,05	15,4	WHO (1990)

Obwohl ein Rückgang der Hg-Belastung aufgrund der Verminderung der anthropogenen Hg-Emissionen in Europa plausibel wäre, kann dies aus der Tabelle nicht geschlossen werden, da er auch auf unterschiedliche Annahmen beim Fischverzehr beruhen könnte.

1.1.5. Auslastung der Grenzwerte durch Amalgamfüllungen

Hauptfaktor für die Quecksilberbelastung des Menschen mit anorganischem Quecksilber ist das Zahnamalgam (DRASCH 1991). Quecksilber kann aus Amalgamfüllungen auf verschiedene Weise freigesetzt werden. Dies ist erstens der direkte Abrieb beim Kauen, zweitens kann das Quecksilber in Amalgamfüllungen korrodieren und als Hg^{2+} in den Speichel freigesetzt werden, drittens kann eine nicht unerhebliche Menge auch als Hg^0 in den Mundraum ausgasen (HALBACH 1994).

Höhere Belastungen treten interessanterweise beim Legen und Entfernen der Amalgamfüllungen auf. Nach BGA (1992) erhöht sich im Mittel der Hg-Gehalt des Urins auf ca. 2,5 $\mu\text{g/l}$ nach dem Legen von 4-5 Füllungen, und auf ca. 4 $\mu\text{g/l}$ nach dem Entfernen von 4-5 Füllungen bei einem Ausgangswert von 0,5 $\mu\text{g/l}$.

Nach Kauen von Kaugummi können ebenfalls erhöhte Gehalte in der ausgeatmeten Luft und im Speichel nachgewiesen werden. Die Erhöhung kann von der Qualität des Amalgams abhängig sein.

Zahnamalgam besteht zu mindestens 50% aus Quecksilber und zu 50% aus einer Feilung von Silber, Zinn, Kupfer, Zink und Quecksilber. Beim Erhärten der Füllung bilden sich verschiedene Phasen, wobei die Gamma-2-Phase (Sn_8Hg) als besonders instabil gilt. Durch Erhöhung des Kupferanteils kann die Bildung der korrosionsanfälligen Gamma-2-Phase stark verringert werden (= Gamma-2-freies Amalgam). Heute sind nur noch diese Amalgame vom Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte zugelassen. Nach SCHOLZ (1993) sind alle Amalgamsorten gegenüber Zitronensaft gleich schlecht und es gibt dann keine Unterschiede bezüglich der Korrosionsbeständigkeit.

Die Bedeutung des aus Zahnamalgamen freigesetzten Quecksilbers wird sehr unterschiedlich diskutiert. Während MAURER (1993) Amalgamplomben für völlig unschädlich hält, behauptet DAUNDERER (1994) »Für Quecksilber gibt es keine

ungiftige Menge« und er führt eine Liste von mehr als 25 Krankheitsbildern auf, die auf Amalgamfüllungen zurückzuführen sind. Die individuelle Empfindlichkeit gegenüber Quecksilber ist sicher sehr unterschiedlich einzuschätzen, dazu kommen allergische Reaktionen gegen Quecksilber. Da Quecksilber über die Plazenta und Muttermilch auf das ungeborene Kind und den Säugling übertragen werden kann, rät das BUNDESINSTITUT FÜR ARZNEIMITTEL UND MEDIZIN-PRODUKTE (1994) von Amalgamfüllungen während der Schwangerschaft und Laktation ab.

1.2. Verursacherquellen für quecksilberbelastete Pflanzen

Quecksilberanreicherungen in Pflanzen sind grundsätzlich über die Spaltöffnungen und über die Wurzel möglich. Daher werden im folgenden die Luft und Bodenimmissionen getrennt betrachtet. Die Stellung der Pflanzen im globalen »Bio-Quecksilberkreislauf« zeigt Abb. 2.

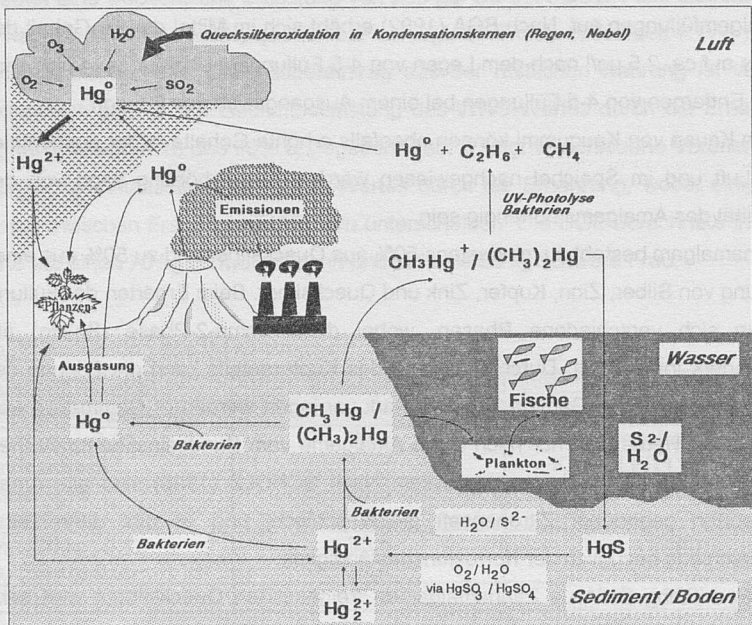


Abb. 2: Der natürliche und anthropogene Kreislauf des Quecksilbers

1.2.1. Luft-Immissionen

In die Luft werden durch natürliche Ausgasung aus den Weltmeeren und aus Böden erhebliche Mengen Quecksilber abgegeben. Die Schätzungen liegen allerdings mit 6000-7500 t (BLOOM 1994), mit ca. 25000-50000 t (CAMARGO 1993) und mit 55000-180000 t (BAYER AG 1995), weit auseinander. Alle Autoren sind sich jedoch einig, daß im Vergleich dazu die anthropogenen Einträge global einen nur relativ geringen Anteil (ca. 30%) ausmachen. Anthropogene Einträge erfolgen hauptsächlich durch:

- Braun- und Steinkohlekraftwerke (Kohle enthält im Durchschnitt ca. 1 mg/kg Hg, nach TÖLG und LORENZ 1977)
- Chloralkalielektrolysen (1988 ca. 78% über die Luft (nach Malle 1991)
- Quecksilberverarbeitende Industrien (z.B. Elektro-, Meßinstrumente)
- Müllverbrennungsanlagen
- Altlasten, die Quecksilber ausgasen
- Goldwäschereien*

Der größte Teil der gasförmigen Quecksilberemissionen verbleibt in der Luft (Verweilzeit 6 Monate bis 2 Jahre) und wird über weite Strecken transportiert. Beispielsweise wurden nur 4% (22 kg) des jährlich von einer Zementfabrik emittierten Quecksilbers (548 kg) im Umkreis von 5 km wieder deponiert (FUKUZAKI et al. 1986). Der weitaus größere Teil wurde weiträumig verteilt und trug zur globalen Grundbelastung bei. Andererseits wurden z.B. in der Nähe von Müllverbrennungsanlagen 10 -1000fach höhere Depositionsraten gemessen. Erst nach 10 - 50 km Entfernung wurden wieder normale Grundwerte erreicht.

Durch den relativ hohen Anteil an natürlicher Hg-Emission ist in Ballungsgebieten nur ein relativ geringer Anstieg der Grundbelastung vorhanden. Nach ROHBOCK (1984) betrug das Verhältnis der Quecksilbergehalte von Stadtluft/Reinluft im Frankfurter Raum lediglich 2,3 (für die Bleigehalte betrug es 100!).

Nach Angaben des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz (KRETSCHMANN 1995) betragen die Hintergrundwerte für Hg im Staubniederschlag 0,1 bis 0,2 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \times \text{Tag}$, seltener bei Werten um und über 1 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \times \text{Tag}$. Anomalien können bei Messungen in Waldgebieten durch Hg-Anreicherungen an Blatt, bzw. Nadeloberflächen (Auskämmeffekt) auftreten.

* Da auch Arzneipflanzen aus goldfördernden Ländern mit erheblichen Quecksilberemissionen durch Goldwaschanlagen in Flüsse und in die Luft importiert werden (z.B. Brasilien), muß an diese Möglichkeit gedacht werden.

Daß Quecksilberimmissionen aus der Luft erheblichen Einfluß auf Quecksilbergehalte in Pflanzen haben ist bekannt (RAUTER 1976). Dies muß bei der Auswahl von Sammel- bzw. Anbaustandorten von Pflanzen berücksichtigt werden.

1.2.2. Boden-Immissionen

Eine weitere Verursacherquelle für quecksilberbelastete Pflanzen ist der Boden. Natürliche Vorkommen spielen eine untergeordnete Rolle, zumal der größte Teil der natürlichen Quecksilbervorkommen in Form von Zinnober fest an Schwefel gebunden vorliegt. Der größere Anteil an pflanzenverfügbarem Quecksilber im Boden kommt über die Luft von den in 1.2.1. genannten Emittenten und über Abwasser und Klärschlämme. Emittenten, die Hg über Abwasser an die Umwelt abgeben sind:

- Zahnarztpraxen (nach V. Zahn, Straubing, stammen 13% des Quecksilbers im Abwasser aus Zahnarztpraxen, obwohl neu eröffnete Praxen seit 1990 einen Amalgamabscheider besitzen müssen (zitiert von HOFFMANN 1993).
- Quecksilberverarbeitende Industrien (z.B. Elektro-, Meßinstrumente)
- alte Chloralkalielektrolysen (1972 ca. 36% der Hg-Emissionen über das Abwasser, 1988 nur noch ca. 3% (nach MALLE 1991))
- Goldwäschereien (siehe Fußnote auf der vorhergehenden Seite)

Bei Flüssen, die quecksilberhaltiges Abwasser aufnehmen, reichert sich das Quecksilber stark in deren Sedimenten an. Auch Überschwemmungsgebiete können belastet sein. Im Überschwemmungsgebiet der Kösseine (Marktredwitz) wurden bis zu 170 mg/kg Quecksilber gefunden. Normalerweise findet man in Böden etwa 0,06 - 0,2 mg/kg (GREENWOOD und VON BURG 1984). Durch Klärschlammgaben oder Altlasten von quecksilberhaltigen Saatbeizmitteln (seit 1981 in der BRD verboten) können ebenfalls höhere Bodengehalte verursacht werden.

Punktförmige Belastungen entstehen auch durch den Haushaltsabfall aus den Produkten der quecksilberverarbeitenden Industrie. Leuchtstoffröhren (rund 92% Marktanteil aller Entladungslampen) enthalten im Schnitt ca. 20 mg Quecksilber pro 200 g durchschnittlichem Lampengewicht (KITZEROW 1989). Weitere Hg-haltige Stoffe, die im Müll auftauchen können, sind neben Batterien älterer Bauart auch Kunststoffe denen Phenylquecksilberacetate, -oleat, Hg-Dodecyl-Succinate, etc. als Fungizide zugesetzt wurden (MÜLLER et al. 1991). Kinderschuhe mit

schuhe mit elektrischer Sohlenbeleuchtung enthielten in den in der Sohle eingearbeiteten Schaltern pro Paar 1 g Quecksilber (BAUDISCH 1994).

Zuletzt seien noch Altlasten aus dem Krieg genannt, wo Fulminate als Zünder in Bomben verwendet wurden. Während des Schadstoffuntersuchungsprogrammes 1981-1985 des hessischen Landesamtes für Ernährung und Forstwirtschaft wurden im Raum Frankfurt mehrere punktuell hohe Bodenbelastungen festgestellt, die durch Bombeneinschläge vom 2. Weltkrieg erklärt wurden (SEITZ und BIBO 1985).

Die **Quecksilberaufnahme von Pflanzen** aus belasteten Böden ist im Vergleich zu anderen Schwermetallen gering. Quecksilberionen liegen durch Bindung an anorganische (Tonminerale) und vor allem organische Substanzen in einer für Pflanzen weitgehend immobilen Form vor (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL 1984).

1.3. Übersicht zu bisherigen Untersuchungen zur Quecksilberbelastung von Arzneipflanzen

Quecksilbergehalte in Arzneipflanzen wurden bisher noch nicht in größerem und vor allem systematischem Umfang veröffentlicht. Hinweise auf erhöhte Gehalte in Brennesseln und Kamillenblüten wurden zum ersten Mal von SCHILCHER (1978) genannt. Die von LOIDL (1984) veröffentlichten Werte von Routinemessungen aus der arzneipflanzenverarbeitenden Industrie zeigten bei Hagebutten Werte bis 2 ppm, Kamillenblüten waren im Höchstfall bis 6 ppm belastet. Es wurde festgestellt, daß die Werte nur geringfügig unter den Bleiwerten lagen. An der Richtigkeit der publizierten Daten kann allerdings gezweifelt werden, da das angewendete ICP-Verfahren für die Quecksilberspurenbestimmung weniger geeignet ist (vgl. dazu S. 37f.).

FELDHEIM (1975) fand in Schwarzteeblättern bis 3 ppm, im Teegetränk fanden sich dagegen weniger als 50 ppb.

Alle bisher genannten Angaben bezogen sich auf den Gesamtquecksilbergehalt. Über die Bindungsform in den Pflanzen gibt es widersprüchliche Angaben: FATHI, LORENZ (ZEBS-Bericht 1/1980) ermittelten »einen geringen Prozentsatz Methylquecksilber« in Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft. MAY et al. (1985) fanden bis

zu 10% Methylquecksilber in *Lolium multiflorum*. DRASCH (1991) geht davon aus, daß bei der Bewertung von Kräutertees nur anorganisches Quecksilber eine Rolle spielt. STEUBING et al. (1991) vermuten einen relevanten Methylquecksilbergehalt in Pflanzen, die in der Umgebung einer stillgelegten Quecksilbermine südlich von Mainz wachsen.

Die Kenntnis der konkreten Quecksilberverbindung ist für die Beurteilung der Toxizität von großer Bedeutung.

1.4. Problematik der Hg - Bestimmung in Arzneipflanzen

Während die Durchschnittsgehalte von Bleirückständen in Handelsdrogen ca. 1 mg/kg, von Wildsammlungen aus dem Bereich Westberlin knapp 4 mg/kg (PETERS 1989) betragen, liegen die entsprechenden Werte für Quecksilber gut um den Faktor 100 darunter (vgl. S.186). Im Spurenbereich findet man bei Quecksilber-Ringanalysen in anorganischen und organischen Matrices immer noch auffallend große Streuungen. Zum überwiegenden Teil liegt deren Ursache in systematischen Fehlern (KAISER, GÖTZ und TÖLG 1978).

Da die meisten Analysenverfahren zur Bestimmung von Schwermetallen in Pflanzen aus mehreren Schritten bestehen, sogenannte Verbundverfahren, ist mit mehreren Fehlerquellen zu rechnen, denn jeder einzelne Schritt birgt eine Fehlermöglichkeit in sich.

Tab. 3: Systematische Fehler bei der Schwermetallspurenanalyse (nach TÖLG 1975)

Schritt im Verbundverfahren	Systematische Fehler
Probenahme	Inhomogenität, Blindwerte
Aufbewahrung	Probenveränderungen, Blindwerte
Probenvorbereitung	Inhomogenität, Blindwerte, Elementverluste
Einwaage	Wägefehler, Inhomogenität
Lösen	Blindwerte von:
Aufschluß	Gefäße, Luft, Reagentien
Abtrennung	Verluste durch:
Anreicherung	Adsorption, Verflüchtigung
Bestimmungsmethode	Meßfehler, Eichfehler

Im Gegensatz zu anderen Schwermetallen besitzen metallisches Quecksilber und viele quecksilberorganische Verbindungen schon bei Raumtemperatur einen merklichen Dampfdruck. Nichtflüchtige Formen können durch fast allgegenwärtige Bakterien in flüchtige umgewandelt werden (HINTELMANN 1994). Dies erschwert nicht nur die Spezifizierung der Hg-Verbindungen, sondern es können ebenfalls für die Gesamt-Hg-Bestimmung relevante Elementverluste durch Verflüchtigung schon beim Transport, der Trocknung, der Lagerung, und vor allem beim Aufschluß, auftreten. Dies hat besondere Bedeutung bei Meßmethoden, die einen vollständigen Aufschluß erfordern, denn um bessere Aufschlußqualität zu erreichen, werden normalerweise höhere Aufschlußtemperaturen (= größere Verflüchtigungsgefahr) verwendet.

Routinemeßverfahren für die Schwermetallspurenanalytik, wie die Grafitrohrtechnik und die Inversvoltammetrie an der hängenden Quecksilberelektrode, sind für die Quecksilberspurenbestimmung nicht geeignet. Daher sind Spezialtechniken, wie die Kaltdampf-AAS und die Inversvoltammetrie an einer rotierenden Festelektrode entwickelt worden. Während letztere Methode im Vergleich zur Inversvoltammetrie an der hängenden Quecksilberelektrode deutlich schwieriger zu beherrschen ist (z.B. muß in diesem Fall die Festelektrode aufwendig konditioniert werden, während der hängende Hg-Tropfen für jede Messung neu zur Verfügung steht), bietet die Kaltdampftechnik gegenüber der Grafitrohrtechnik den Vorteil einer Matrixseparation außerhalb des Atomabsorptionsspektrometers. Da die Anwendungen der für Schwermetallspurenanalytik ebenfalls gut etablierten, und im Vergleich zur Atomabsorption immer noch deutlich billigeren Inversvoltammetrie vor allem durch Matrixeffekte beschränkt ist, sollte in dieser Arbeit zunächst ein vollständiges und reproduzierbares Aufschlußverfahren für die inversvoltammetrische Quecksilberbestimmung in Pflanzen entwickelt werden. Es erwies sich dann aber als sehr viel günstiger die Matrixseparation bei der Kaltdampftechnik auch für die Inversvoltammetrie auszunutzen und damit auch unvollständige etablierte Routineaufschlüsse vermeßbar zu machen.

2. PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG

Pflanzliche Arzneimittel, insbesondere die Rohstoffe zu deren Herstellung, sind ebenso wie Lebensmittel mit Schwermetallen kontaminiert. Während im Lebensmittelbereich ausführliche Untersuchungen zur Schwermetallbelastung existieren, wurde die Frage, welche Belastung mit Schwermetallen bei arzneilich verwendeten Pflanzen und in deren Zubereitungen zu erwarten und wie sie toxikologisch zu bewerten sind, erst in neuerer Zeit systematisch untersucht. PETERS (1989) im Arbeitskreis Schilcher (Berlin) schloß diese Lücke aus pharmazeutischer Sicht für die Elemente Blei und Cadmium. Für Quecksilber fehlten adäquate und analoge Untersuchungen.

Für die Pharmazie, Medizin und Ökologie stellten sich dementsprechend folgende relevanten Fragen:

- Wie hoch ist die Quecksilberbelastung arzneilich verwendeter Pflanzen im Vergleich mit pflanzlichen Lebensmitteln, die allgemein als wenig kontaminiert gelten? Sind die Mengen ebenfalls niedrig oder sind unter den Arzneipflanzen Akkumulatorpflanzen zu finden? Wie sind die in der Literatur veröffentlichten vereinzelt höheren Quecksilberbelastungen zu interpretieren?
- Wie lassen sich höhere Belastungen vermeiden? An welchen Standorten findet man höher belastete Pflanzen? Sind die vorhandenen Grundlagenkenntnisse über die Aufnahme von Hg durch Pflanzen ausreichend im Hinblick auf Arzneipflanzen?
- Sind die Belastungen toxikologisch relevant? Hierbei interessiert nicht nur der Gesamtquecksilbergehalt, sondern auch die Quecksilberspezies wegen der unterschiedlichen Toxizität. Außerdem ist die Bindungsform im Hinblick auf die zu erwartenden Übergangsraten in pharmazeutische Zubereitungen von Bedeutung.

Diese Fragestellungen erforderten als erste und grundsätzliche Maßnahme, daß Hg-Bestimmungsverfahren mit höchster Präzision, Richtigkeit und Empfindlichkeit zur Verfügung standen, die auch speziell die Arzneipflanzenmatrix mitberücksichtigen.

- Im ersten Schritt mußte also untersucht werden unter welchen Voraussetzungen die Inversvoltammetrie, die sich sehr gut zur Spurenbestimmung von Blei

und Cadmium in Arzneipflanzen eignet (PETERS 1989), für die genannten Probleme geeignet ist, und es galt ein quecksilberspezifisches inversvoltammetrisches Verfahren zu entwickeln.

- Es lag ferner nahe, ein aus dem Lebensmittelbereich bekanntes atomspektrometrisches Verfahren zu erproben und für die Arzneipflanzenanalytik zu optimieren. Die Methode sollte mit der inversvoltammetrischen und mit weiteren erprobten und zur Verfügung stehenden Methoden verglichen werden um eine möglichst hohe Richtigkeit zu erreichen.
- Für die Hg-Bestimmungen in Arzneipflanzenzubereitungen war ein System zu finden, bzw. zu entwickeln, welches empfindlicher als die zur Verfügung stehenden Methoden war. Aus theoretischen Überlegungen entschieden wir uns, ein geeignetes Amalgamsystem zu entwickeln.
- Weiter mußte zur Spezifizierung des Quecksilbers in Pflanzen eine geeignete Methode gefunden werden.

Sind die analytischen Voraussetzungen geschaffen, so ist das weiterführende Ziel die Belastung der Arzneipflanzen systematisch zu untersuchen. Die hierfür notwendigen Schritte sind:

- Anbauversuche auf kontaminierten Böden, um die Quecksilberaufnahme unter definierten Bedingungen von verschiedenen Arzneipflanzen zu erforschen.
- Standorte zu finden, an denen Hg-belastete Arzneipflanzen wachsen und dort die Hg-Gehalte über mehrere Jahre zu bestimmen und zu beobachten.
- Die Belastung von verschiedenen Handelsdrogen zu bestimmen.
- Bei geeigneten Pflanzen die Art der Quecksilberverbindung zu spezifizieren
- Zu den systematischen Untersuchungen, die bislang von keinem Arbeitskreis für Quecksilber durchgeführt worden sind, zählt auch die Erforschung der Übergangsraten aus kontaminierten Rohstoffen in verschiedene pharmazeutische Zubereitungen.

Abschließendes Ziel ist es, die vielen Einzelergebnisse im wissenschaftlichen Zusammenhang zu bewerten sowie Möglichkeiten zur Vermeidung von quecksilberhaltigen Verunreinigungen zu finden und realistische Grenzwerte vorzuschlagen.

3. ANALYTISCHER TEIL

3.1. Möglichkeiten zur Hg - Bestimmung und Vergleiche der einzelnen Verfahren

3.1.1. Inverse Voltammetrie

Voltammetrische Verfahren zu quantitativen Metallbestimmungen haben erst mit der Einführung der tropfenden Quecksilberelektrode (HEYROVSKY 1922) große Bedeutung erhalten. 1959 erhielt Heyrovski für seine Arbeiten den Nobelpreis. Vorhergehende Arbeiten an Festelektroden waren wesentlich schlechter reproduzierbar und lieferten ungenauere Bestimmungen.

Verständlicherweise ist bei der Quecksilberspurenbestimmung die Anwendung der Hg-Tropfelektrode nicht möglich und man ist auf die Verwendung von Festelektroden angewiesen. Erste Publikationen zur voltammetrischen Quecksilberspurenbestimmung an Graphitelektroden findet man erst in den 60er Jahren (40 Jahre nach Einführung der Polarografie!). Eine umfangreiche Literaturübersicht über elektrochemische Quecksilberbestimmungen ist von NITSCHKE, SCHOLZ, und HENRION (1989) zusammengestellt worden. Die empfindlichste Technik ist die Inversvoltammetrie, die Messungen im extremen Spurenbereich ermöglicht. Bei dieser Technik wird durch eine dem eigentlichen Bestimmungsschritt vorausgehende, meist elektrolytische Anreicherung, nicht nur eine beträchtliche Empfindlichkeitssteigerung erreicht, sondern auch ein zentrales Problem voltammetrischer Analytik, die Trennung des störenden Kapazitätsstromes I_C vom interessierenden Faradaystromes I_f , auf chemische Weise erreicht und damit auch die Qualität der Messung verbessert.

Eine Vielzahl organischer Verbindungen reagieren auch elektrochemisch in den für Schwermetalle interessierenden Spannungsbereichen. Daher gibt es darüber hinaus zahlreiche voltammetrische Bestimmungen verschiedenster organischer Substanzen. Für die Schwermetallanalytik in biologischem Material wirkt sich dies allerdings nachteilig aus. Durch die Vielfalt der möglichen Reaktionen überlagern sich die einzelnen Ströme und erschweren oder verhindern die quantitative Bestimmung der interessierenden Substanz. Außerdem enthalten die meisten biologischen Materialien grenzflächenaktive Substanzen, welche die Elektro-

denoberfläche stark beeinflussen können (Empfindlichkeitsänderung durch Adsorption an der Elektrodenoberfläche). Es können jedoch auch interessierende Metalle so stark an die organische Matrix gebunden sein, daß sie mit der voltammetrischen Methode nicht mehr erfaßt werden. Daher muß organisches Material vor der Bestimmung restlos zerstört werden. Dies stellt, besonders bei flüchtigen Elementen wie dem Quecksilber, hohe Anforderungen an das Aufschlußverfahren.

Zusammenfassend bedeutet dies für die voltammetrische Hg-Analytik:

Vorteil: Mit einer relativ **preisgünstigen** Geräteausstattung (ca. 30.000.- DM) werden **niedrige Nachweisgrenzen** erreicht.

Nachteil: Zur Hg-Bestimmung in Pflanzen sind inversvoltammetrische Methoden **nicht etabliert**. Bisher konnten **keine unvollständigen Aufschlüsse** vermessen werden. Alle inversvoltammetrischen Verfahren sind wegen des Anreicherungs-schritts **relativ zeitaufwendig** und (noch) relativ **schlecht automatisierbar**.

3.1.2. Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Die AAS ist nicht nur die am häufigsten angewandte Methode zur Quecksilber-spurenbestimmung, sondern sie ist auch als Kaltdampf-AAS die amtlich vorgeschriebene Methode für die Untersuchung von Lebensmitteln nach §35 LMBG.

Das Prinzip der AAS wurde schon 1860 von Bunsen und Kirchhoff (zitiert in WELZ 1972) entdeckt und beschrieben. Bei ihren berühmt gewordenen Versuchen zur Linienumkehr in Alkali- und Erdalkalimetallspektren fanden sie, daß Atome, die sie aus den Salzen in der Flamme eines Bunsenbrenners erzeugten, in der Lage sind Licht zu absorbieren. Die Absorption findet dabei genau auf der gleichen Wellenlänge statt, auf der die Atome auch Licht emittieren. Die quanten-hafte Natur dieser Prozesse wurde später durch Planck (zitiert in WELZ 1972) theoretisch erklärt. Da die Absorption von Lichtquanten durch Atome nicht nur bezüglich des Energiegehalts, sondern auch hinsichtlich der Menge genau definiert ist, kann die Atomabsorption als quantitatives Analysenverfahren, das dem Lambert Beerschen Gesetz (1) gehorcht, verwendet werden.

$$(1) A = \log \frac{I^0}{I} = k d \times c$$

A = Absorption

I^0 = Ursprüngliche Lichtintensität

I = Lichtintensität nach Durchgang durch den Probenraum

k = Konstante

d = Schichtdicke

c = Konzentration der freien Atome

Bedeutung erlangte die Methode aber erst seit den Arbeiten von WALSH (1955), 100 Jahre nach der Entdeckung der physikalischen Grundprinzipien (!). Als Atomisierungseinrichtung wurde zunächst nur die **Flammentechnik** (meist Acetylen-Luft-Flamme) verwendet, die aber mit einer Nachweisgrenze von ca. 1 mg/l für die Hg-Spurenanalyse ungeeignet ist.

Seit der Einführung der **Graphitrohrtechnik** (L'VOV 1961, MASSMANN 1968), die vor allem durch eine längere Verweildauer der Atome im Strahlengang eine um den Faktor 1000 höhere Empfindlichkeit erreicht, ist die Atomabsorptionsspektrometrie in der Metallspurenanalytik, vor allem in der Umweltanalytik, nicht nur Standardverfahren, sondern auch oftmals die nachweisstärkste Methode.

Die Graphitrohrtechnik wird allerdings nur relativ selten zur Hg - Bestimmung angewendet, da sie wegen der Flüchtigkeit des Quecksilbers nicht ohne weiteres anwendbar ist. Das Hauptproblem bei der Bestimmung sind die während der Trocknungsphase auftretenden erheblichen Hg - Verluste bis zum Totalverlust. Nach KÜLLMER (1983) können diese durch Zugabe von Ammoniumdichromat, das das Hg in der Oxidationsstufe 2 stabilisiert, vermieden werden. Diese Methode ist allerdings viel zu unempfindlich. Gleiches gilt für die Methode von ZIEGLER (1984), der eine Goldsalzlösung zur Vorbehandlung des Graphitrohres verwendete und damit Hg in Urin immerhin ab ca. 50 ng/ml (ppb) bestimmen konnte.

Mit der **Kaltdampftechnik**, erstmalig von HATCH und OTT (1968) beschrieben und danach vielfach modifiziert, werden dagegen Bestimmungsgrenzen unter 1 ng/ml (ppb) erreicht. Hierbei nutzt man die Tatsache, daß man bei Quecksilberden für die AAS notwendigen atomaren Dampf bei Raumtemperatur und Normaldruck auf chemischem Wege auch außerhalb des Strahlengangs des Spektrometers erzeugen kann. Damit wird gleichzeitig eine Verbesserung der Selektivität erreicht, denn nichtflüchtige Störsubstanzen gelangen nicht in den Strahlengang.

Mit nachfolgender Amalgamierung an einem Edelmetallnetz und anschließendem Ausheizen (**Kaltdampf-Amalgamtechnik**) wird sowohl die Selektivität als auch die Bestimmungsgrenze nochmals deutlich verbessert. Auch flüchtige Matrixbestandteile, die teilweise auf der Quecksilberlinie 254 nm absorbieren (z.B. nitrose Gase), werden abgetrennt, da sie nicht amalgamiert werden. Die Bestimmungsgrenze kann vor allem für kleine Konzentrationen (bei gleichbleibender absoluter Bestimmungsgrenze des Geräts) verbessert werden, da aus großen Volumina über längere Zeit angereichert werden kann und dann die Gesamtmenge auf einmal beim Ausheizen des Edelmetallnetzes bestimmt werden kann. Meist wird aber auch die absolute Bestimmungsgrenze verbessert, da die Quecksilberwolke vom Edelmetallnetz konzentrierter ist, als eine aus einem Reaktionsgefäß (im allgemeinen hat dieses ein größeres Volumen als das geschätzte Volumen handelsüblicher Edelmetallnetze von ca. 0,5 cm³) ausgeblasene Quecksilberwolke.

Eine interessante **Kombination der Kaltdampf-Amalgamtechnik mit der Graphitrohrtechnik** wird von LEE et al. (1989) beschrieben. Hier wird Hg -

Kaltdampf auf einer mit Gold überzogenen porösen Graphitscheibe innerhalb des Graphitrohrs gesammelt. Beim Heizen des Graphitofens verdampft das Hg direkt im Strahlengang des AAS-Gerätes. Damit entfällt der Weg zwischen Ausheizleinheit und Küvette im Strahlengang und es wird eine Nachweisgrenze im pg-Bereich erreicht.

Die physikalischen Gegebenheiten bei der Atomabsorption sind für Quecksilber besonders günstig, da bei Quecksilber mit der Kaltdampftechnik sowohl die Empfindlichkeit als auch die Spezifität der Atomabsorption optimal genutzt werden können.

Die hohe Empfindlichkeit verdankt die AAS dem hohen Besetzungsgrad des Grundzustandes, der nach der Boltzmann-Gleichung (2) entscheidend durch die Temperatur beeinflusst wird. Bei der Quecksilberbestimmung nach der Kaltdampfmethode liegen praktisch alle Atome im Grundzustand vor.

$$(2) \frac{N^*}{N_0} = g \times e^{\frac{-\Delta E}{k \times T}}$$

N^* = Zahl der Atome im angeregten Zustand

N_0 = Zahl der Atome im Grundzustand

g = Gewichtungsfaktor

ΔE = Anregungsenergie

k = Boltzmannkonstante

T = Temperatur

Durch die gute Selektivität der nur bei Quecksilber möglichen Kaltdampf- und Kaltdampfamalgamtechnik werden die Anforderungen an die Spezifität des Meßverfahrens geringer. Diese ergibt sich bei der AAS durch die geringe Halbwertsbreite der Absorptionslinien (2-20 pm). Zur quantitativen Bestimmung der Atomabsorption nach dem Lambert Beerschen Gesetz ist eine Strahlungsquelle mit kleinerer Bandbreite als die Absorptionslinien erforderlich (z.B. Hohlkathodenlampen).

Um Störemissionen auszuschalten, wird das Hohlkathodenlicht gepulst (mechanisch durch einen nachgeschalteten Chopper oder neuerdings auch elektronisch). Störemissionen, die vor allem im Flammen- und Graphitrohrbetrieb eine Rolle spielen, sind dann nicht gepulst und können vom Hohlkathodenlicht unterschieden werden. Gegen Störabsorptionen gibt es verschiedene Verfahren

zur **Untergrundkompensation**, wobei die älteste die Deuterium-Untergrundkompensation ist, welche erstmals von KOIRTYOHANN (1965) beschrieben wurde. Dabei wird in rascher Folge abwechselnd Licht der Hohlkathodenlampe und Licht einer Deuteriumlampe durch die Probe gestrahlt, die Absorption auf beiden Lampen gemessen und die Differenz beider Absorptionen berechnet. Da mit beiden Lampen Störabsorptionen gleichermaßen erfaßt werden, aber nur mit der Hohlkathodenlampe die Atomabsorption gemessen werden kann, stellt die Differenz die um den Untergrund bereinigte Atomabsorption dar. Eine weitere, inzwischen ebenfalls kommerziell eingeführte Untergrundkompensation ist die Zeemann-Kompensation, bei der die Linienaufspaltung des Hohlkathodenlampenspektrums in einem starken Magnetfeld zur Korrektur verwendet wird. Diese Methode ermöglicht vor allem schwierigere Graphitrohrbestimmungen, sogar solche direkt aus Festproben (z.B. ROSOPULO 1985).

Weiterhin läßt sich mit Hilfe der Kaltdampftechnik durch Variation der Reduktionsbedingungen auch eine **Spezifizierung** von *anorganischem* und *organisch* gebundenem Quecksilber durchführen. Mit bestimmten Reduktionsmitteln wird nur anorganisches Quecksilber reduziert. Meist wird die organische Bindung noch durch Zusatz von Mercaptoverbindungen, die als nucleophile Substituenten am R-Hg-Kation eine Reaktionshemmung auslösen, stabilisiert. Durch Variation des pH-Wertes und durch Zusatz geeigneter Katalysatoren (z.B. Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+}) erfolgt dann auch die reduktive Abspaltung elementaren Quecksilbers aus organischer Bindung. Durch Differenzbildung der Ergebnisse kann man den organisch gebundenen Anteil berechnen. Die älteste und meistzitierte Methode ist die Magos-Methode (MAGOS 1971).

Tab. 4: Übersicht der verschiedenen Kaltdampf-AAS-Techniken zur differenzierten Bestimmung der Hg-Bindungsformen

Reduktionsmittel	Katalysator	Publikation
NaSn(OH)_3	Cd^{2+}	Magos (1971)
NaSn(OH)_3	Cu^{2+}	Jörrißson (1974)
NaBH_4	Fe^{3+}	Mizunuma et al. (1979)
NaBH_4	Fe^{2+}	Harms und Luckas (1984)
NaSn(OH)_3	Fe^{3+}	Munaf et al. (1992)

Diese Methoden wurden vielfach bei Fisch und bei der Abwasseranalytik eingesetzt. Eine spezifizierte Bestimmung in Pflanzen wird zwar für möglich erachtet, konkrete Analysenergebnisse wurden bislang allerdings noch nicht publiziert. Chromatografische Methoden mit vorhergehender Derivatisierung, wie die in dieser Arbeit angewendete Methode von FISCHER, RAPSOMANIKIS UND ANDREAE (1993) sind wesentlich besser für die Spezifizierung in Pflanzen geeignet.

Die Trennung nur mit der Kaltdampftechnik hat folgende Nachteile:

- die angegebenen Katalysatoren, die für die differenzierte Bestimmung notwendig sind, sind in wechselnden Mengen auch in den Pflanzen anzutreffen
- die im allgemeinen niedrigen Gehalte von Methylquecksilber in Pflanzen errechnen sich als Differenz zweier großer Zahlen
- die Hg-Spezies kann nicht angegeben werden

Zusammenfassend bedeutet dies für die Hg-Analytik mittels AAS:

Vorteile: Mit dieser **etablierten Methode** können **niedrige Nachweisgrenzen** erreicht werden. **Auch unvollständige Aufschlüsse** sind aufgrund der Abtrennung von nichtflüchtiger Matrix durch die Kaltdampftechnik richtig bestimmbar. **Suspensionen** können ebenfalls vermessen werden. Eine begrenzte **Spezifizierung** der Hg-Messungen aus Suspensionen ist möglich.

Nachteile: In der AAS werden im Vergleich zur Fluoreszenzspektrometrie um den Faktor 1000 geringere Nachweisgrenzen erreicht, außerdem ist die AAS **keine Mehrelementmethode** im Vergleich zur Voltammetrie oder zur ICP-ES.

3.1.3. Atomemissionsspektrometrie (AES)

Die bekannteste Atomemissionsmethode zur quantitativen Bestimmung von Metallatomen ist die Flammenphotometrie. Die Lichtemission von Atomen, die durch eine Flamme angeregt werden, kann quantitativ ausgewertet werden. Da nach der Boltzmann-Gleichung (siehe 2.1.2. Gleichung (2)) die Zahl der angeregten Atome stark von der Temperatur abhängig ist - bei einer Flammentemperatur von 2500 °C sind von 10000 Na-Atomen nur zwei (!) angeregt (RÜCKER, NEUGEBAUER und WILLEMS 1988, S.39) - ist diese Methode im Vergleich zur Atomabsorption in den weitaus meisten Fällen wesentlich weniger empfindlich. Interessant für die Spurenanalytik wird die Atomemission aber dann, wenn man entweder bei wesentlich höheren Temperaturen arbeitet (> 6000 °C in der ICP, siehe 3.1.3.1.), oder wie bei der AFS Licht zur Anregung der Atome benutzt und durch Messung senkrecht zum Anregungslichtstrahl praktisch kein Grundrauschen vorhanden ist (siehe 3.1.3.2.).

3.1.3.1. Plasmaemissionsspektrometrie (ICP-AES)

Die Bemühungen, Plasmaflammen unterschiedlicher Art als analytische Anregung für die qualitative und quantitative Spektralanalyse einzusetzen, führte durch Greenfield (England) und Fassel (USA) zur Entwicklung des induktiv gekoppelten Plasmas (*ICP = Inductively Coupled Plasma*). Prinzipiell handelt es sich um eine in einem Quarzrohrsystem brennende sehr heiße Plasmaflamme mit einer Kerntemperatur von ca. 8000 bis 10000 °C. Als „Brenngas (!)“ dient das leicht ionisierbare Argon. Die Energie zur Erzeugung des Plasmas kommt aus einer hohen elektrischen Hochfrequenz-Leistung, die mit Hilfe einer Induktionsspule übertragen wird. Bei diesen Temperaturen kommt es zu einer erheblich höheren Ausbeute an angeregten Atomen, als bei der Flammenphotometrie. Ein größerer Teil der Atome liegt auch als angeregte Ionen vor, so daß sowohl Atomemissions- als auch Ionenemissionslinien zur qualitativen und quantitativen Analytik zur Verfügung stehen. Ein weiterer Vorteil der hohen Temperatur ist die vollständige Zerstörung von organischen Matrixbestandteilen. Für die Praxis ist interessant,

daß die ICP-AES eine Multielementmethode ist. Mit modernen simultanen Geräten können über 60 Elemente gleichzeitig nebeneinander bestimmt werden. Die Präzision und die Nachweisgrenzen sind dann allerdings deutlich schlechter als mit flammenloser AAS. Für Quecksilber liegt sie im ppm-Bereich, was für die Spurenbestimmung in Pflanzen nicht ausreichend ist. Durch Verwendung einer Kaltdampfvorrichtung, wie bei der Kaltdampf - AAS, sind jedoch auch mit einem ICP-AES-Gerät Bestimmungen mit ähnlicher Genauigkeit wie mit der Kaltdampf-AAS möglich. Die Betriebskosten sind vor allem wegen des hohen Argonverbrauchs zur Erhaltung des Plasmas (mindestens 10 l/min) deutlich höher als bei der AAS, ebenso die Anschaffungskosten, die mit ca. 200.000.- DM ungefähr das Doppelte der AAS betragen.

Zusammenfassend können für die Hg-Analytik mittels ICP-AES folgende Vor- und Nachteile genannt werden:

Vorteile: Die ICP-AES kann als **Multielementmethode** eingesetzt werden. Durch die hohe Temperatur werden **Matrixeffekte verringert**.

Nachteile: Die Methode erfordert **hohe Anschaffungs- und Betriebskosten**. Die Nachweisgrenze läßt sich nur bei vorgeschalteter Kaltdampfeinheit mit Voltammetrie und AAS vergleichen.

3.1.3.2. Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS)

Die AFS, bei der wie bei der AAS Licht zur Anregung der Atome verwendet wird, ist das leistungsfähigste atomspektroskopische Meßprinzip zur Quecksilberbestimmung. Veranschaulichen kann man dies mit der Tatsache, daß eine brennende Kerze in einem dunkeln Raum eher wahrgenommen werden kann als eine punktförmige Verdunkelung in einem hellen Raum. Mit starken Photomultipliern können heute fast einzelne Photonen noch gemessen werden. Obwohl Massmann, der Entwickler des ersten kommerziellen Graphitrohrofens für die AAS (Massmann-Küvette), sich 1967 auch ausführlich mit der Atomfluoreszenz beschäftigte, konnte sich bis heute die AFS nicht kommerziell durchsetzen. Die

Ursachen lagen nach MASSMANN (1981) an der erheblich komplizierteren Technik und an der größeren Störanfälligkeit durch Fluoreszenzlöschung beim Zusammenstoß angeregter Atome mit Molekülen.

Entscheidend bei der Fluoreszenzmessung ist außerdem, daß die Ausbeute an fluoreszierenden Atomen von der Intensität der Anregungslichtquelle abhängig ist, während dies bei der AAS keine Verbesserung bringt. Geeignete energiereiche Lichtquellen könnten nach Massmann auch die Fluoreszenzlöschung von Molekülen verhindern. Bei der Quecksilberbestimmung kann in Kombination mit Kaltdampf-Amalgamtechnik die höhere Empfindlichkeit der AFS voll ausgenutzt werden, da nach der Amalgamierung praktisch keine Störungen durch Molekülfluoreszenzlöschung auftreten können. Weitere Entwicklungen sind AFS Messungen der Hydridbildner (STOCKWELL und CORNS 1994). SMITH et al. (1989) veröffentlichten bereits eine ausführliche Liste mittels AFS bestimmbarer Elemente.

Zusammenfassend bietet die Hg-Analytik mittels AFS folgende Vor- und Nachteile:

Vorteile: Die AFS bietet **alle Vorteile der AAS**. Zusätzlich können um den **Faktor 1000 niedrigere Nachweisgrenzen** erreicht werden.

Nachteile: Bisher sind kommerziell **keine Komplettsysteme** erhältlich. Außerdem ist die AFS **keine Multielementmethode** wie Voltammetrie oder ICP-ES.

3.1.4. Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)

Bei der NAA wird die zu untersuchende Probe in einem Kernreaktor mit Neutronen bestrahlt, wobei nahezu alle Elemente radioaktive Isotope bilden. Die auf diese Weise angeregten Atomkerne sind labil, d.h. sie sind bestrebt, wieder ein energetisch niedrigeres Niveau zu erreichen, was stets unter Emission von α - oder β -Teilchen und/oder γ -Strahlung erfolgt. Durch Messung der von diesen Radionukliden emittierten Strahlung können auf Grund der Art und Halbwertszeit der Strahlung sowohl qualitativ, als auch aufgrund der Strahlungsintensität quantitativ Nuklide bestimmt werden.

Der entscheidende Vorteil der NAA ist die Möglichkeit der zerstörungsfreien Analyse kleinster Probenmengen. Außerdem ist es ein Analysenverfahren, das sich von allen anderen Analysenverfahren grundlegend darin unterscheidet, daß in diesem Falle Veränderungen an den *Atomkernen* ausgenutzt werden. Alle anderen Analysenverfahren nutzen Prozesse, die sich in der Elektronenhülle der Atome abspielen. Daher wird die NAA gerne zur Verifizierung von Ringversuchen und zur Zertifizierung von Referenzmaterial eingesetzt. Die Nachweisgrenzen liegen bei ca. 0,5 ng/g Probe (STÖPPLER und NÜRNBERG 1984), können allerdings je nach Matrix auch schlechter sein. Alkalimetalle sind die Hauptstörrungsquellen. Diese haben jedoch eine kurze Halbwertszeit, so daß nach entsprechend langer Abklingzeit bei Pflanzen im allgemeinen gute Bestimmungsgrenzen erreicht werden. Über die Theorie der NAA wird übersichtlich von LUX (1971) berichtet, spezielle Angaben zur Hg-Bestimmung findet man z.B. bei CHILOV (1974).

Bei der Bestrahlung von Quecksilber (Atomgewicht 200,6 u), das als Isotopengemisch von 0,14% Hg-196, 10,02% Hg-198, 16,84% Hg-199, 23,13% Hg-200, 13,22% Hg-201, 29,8% Hg-202 und 6,85% Hg-204 vorkommt, ist vor allem die 279 keV Linie nach dem Zerfall des Hg-203 ($T_{1/2}=46,6$ d), das durch Aufnahme eines Neutrons aus Hg-202 entsteht, interessant. Beim Zerfall des ebenfalls bei der Aktivierung entstehenden Hg-197 ($T_{1/2}= 64,1$ h) entsteht Gold. Die dabei freiwerdende 77 keV γ -Emission ist allerdings schlechter für die quantitative Auswertung geeignet.

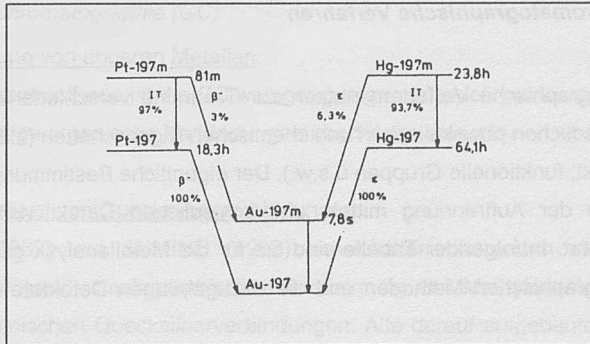


Abb. 3: Zerfallsschema des Hg-197 (aus: „Neutron Activation Tables“, von Gerhardt Erdtmann, VCH, Weinheim (1976))

Zusammenfassend bedeutet dies für die Hg-Analytik mittels NAA:

Vorteile: Die NAA kann als **Multielementmethode** eingesetzt werden, mit der zerstörungsfreie Messungen auch **ohne Aufschluß** möglich sind. Durch lange Abklingzeiten werden **Matrixeffekte stark reduziert**.

Nachteile: Für die NAA muß eine Bestrahlungsmöglichkeit in einem **Kernreaktor** vorhanden sein. Für die Methode ist ein **hoher Zeitaufwand** und die Umgangsgenehmigung mit **radioaktivem Material** erforderlich.

3.1.5. Chromatographische Verfahren

Chromatographische Verfahren nutzen zur Trennung verschiedener Stoffe ihre unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften (z.B. Löslichkeit, Siedepunkt, funktionelle Gruppen u.s.w.). Der eigentliche Bestimmungsschritt wird erst nach der Auftrennung mittels unterschiedlichen Detektionsmöglichkeiten durchgeführt. In folgender Tabelle sind die für die Metallanalytik gebräuchlichen chromatographischen Methoden und die dazugehörigen Detektoren zusammengestellt.

Tab. 5: Zur Metalltrennung hauptsächlich angewendete chromatographische Methoden und dafür übliche Detektoren

Chromatographisches Trennverfahren	dafür geeignete Detektion
Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)	UV-Detektion
Säulenchromatographie (SC)	elektrochemische Detektion AAS-Detektion AES-Detektion
Dünnschichtchromatographie (DC)	Absorptionsdetektoren Fluoreszenzdetektoren
Gaschromatographie (GC)	Elektroneneinfangdetektor (ECD) Massenspektrum (MS) AAS-Detektion AES-Detektion

Eine ausführliche Literaturübersicht über die verschiedenen chromatographischen Methoden findet man bei HINTELMANN (1993). Für die Gesamtquecksilberbestimmung ist die Kaltdampftechnik allerdings allen chromatographischen Trennverfahren überlegen. Letztere sind aber für die 2 folgenden Anwendungen vor allem interessant:

- a) Trennung von Quecksilber von anderen Metallen nach vorangehender Komplexierung (→ Multielementmethode)
- b) Speziation* verschiedener organischer Quecksilberverbindungen

3.1.5.1. Gaschromatographie (GC)

a) zur Trennung von anderen Metallen

als Multielementmethode ist die GC weniger geeignet, da sich nur wenige Metalle in leicht flüchtige organische Verbindungen überführen lassen.

b) zur Speziation* von Quecksilberverbindungen

WESTÖÖ (1967) und SUMINO (1968) entwickelten die ersten allgemeinen Verfahren zur gaschromatographischen Bestimmung von Methylquecksilber und anderen organischen Quecksilberverbindungen. Alle darauf aufgebauten Verfahren beruhen auf der Extraktion des Methylquecksilbers als Halogenid mit organischen Lösungsmitteln und anschließender Reinigung, danach erfolgt eine gaschromatographische Trennung der Quecksilberspecies und anschließende Detektion mittels Elektroneneinfangdetektor (ECD). Das Extraktionsverfahren nach WESTÖÖ (1967) wurde in der Literatur vielfach zitiert und für verschiedene Anwendungen abgewandelt (z.B. JÖRRISSON 1974). Durch die aufwendige Reinigung mit mehrfachem Ausschütteln ist diese Methode jedoch mit mehr Fehlern behaftet, als die von FISCHER, RAPSOMANIKIS und ANDREAE (1993) veröffentlichte Methode. Bei letzterer Methode wird nur mit methanolischer KOH (2 Std. Ultraschall) extrahiert und daraus ohne weitere Aufreinigungsschritte, nach Derivatisierung (Ethylierung mit Ethylborat) mit einem dafür entwickelten gaschromatographischen Trennverfahren mit Hilfe einer AAS-Detektion die organische Hg-Verbindung bestimmt.

* Speziation nach IUPAC, erläutert von HINTELMANN (1993)

3.1.5.2. *Quantitative Dünnschichtchromatographie (DC) / Densitometrie*

a) zur Trennung von anderen Metallen

Nach vorangegangenem Druckaufschluß und anschließender Komplexierung mit Hexamethyldithiocarbamat (HMDTC) kann Quecksilber neben den üblicherweise in Pflanzen vorkommenden Metallen qualitativ und quantitativ bestimmt werden. In der Praxis ist jedoch ein Überschuß an Komplexmittel, besonders für Mangan und Eisen, die in Pflanzen in hohen Konzentrationen auftreten können, erforderlich. Dadurch ergeben sich Trennprobleme, die die Nachweisgrenzen soweit verschlechtern, daß eine Grenzwertbestimmung in Drogen im allgemeinen nicht möglich ist (SCHMITT 1995).

b) zur Speziation von Quecksilberverbindungen

Da die Nachweisgrenze schon zur Bestimmung des anorganischen Quecksilbers nicht ausreicht, ist eine Spezifizierung nach dieser Methode nicht möglich.

Zusammenfassend bedeutet dies für die Hg-Analytik mittels DC:

Vorteile: Die DC kann als Multielementmethode eingesetzt werden.

Nachteile: Die Methode ist zur Bestimmung von Quecksilber im Spurenbereich ungeeignet (SCHMITT 1995).

3.1.5.3. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

a) zur Trennung von anderen Metallen

Metalle lassen sich sowohl ionenchromatographisch (Ionenaustauschersäule), als auch klassisch nach Komplexierung mit unterschiedlichen Komplexbildnern bestimmen. Nach SCHMITT (1995), läßt sich nach Druckaufschluß und anschließender Derivatisierung eine Grenzwertbestimmung bis 100 ng/g (dies ist der vom BMG (1992) vorgeschlagene Grenzwert für pharmazeutisch verwendete Drogen) durchführen. Bei den in der Literatur angegebenen Methoden fehlen häufig präzise Angaben über Nachweis- und Bestimmungsgrenzen. Eine Präzisierung der Methode wird in Kürze von SCHMITT (1995) erfolgen

b) zur Speziation von Quecksilberverbindungen

Da die Nachweisgrenze schon zur Bestimmung des anorganischen Quecksilbers nach Aufschluß nur bis 100 ng/g reicht und die Gehalte an organischen Quecksilberverbindungen deutlich niedriger sind als das Gesamtquecksilber, ist eine Spezifizierung mit der HPLC-Methode nicht möglich.

Zusammenfassend bedeutet dies für die Hg-Analytik mittels HPLC:

Vorteile: Die HPLC ist als **Multielementmethode** nutzbar, außerdem können die Geräte in der Analytik vielfältig eingesetzt werden.

Nachteile: Die **Nachweisgrenze** gestattet nur eine Grenzwertbestimmung von 100 ng/g (SCHMITT 1995).

3.1.6. Übersicht der möglichen Aufschlußverfahren

Viele der in der Routine verwendeten Aufschlußverfahren sind für exakte Quecksilberbestimmungen wegen der Flüchtigkeit von Quecksilber nicht geeignet. Naßveraschungsmethoden werden im allgemeinen den Trockenveraschungsmethoden vorgezogen, da sich bei ersteren eher Quecksilberverluste vermeiden lassen.

Naßveraschungsmethoden in geschlossenen Systemen:

Geschlossene Systeme bieten die größte Sicherheit, daß keine Quecksilberverluste auftreten. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Arbeitstemperatur nicht durch die Siedepunkte der Aufschlußsäuren, sondern durch die Belastbarkeit der Aufschlußapparaturen limitiert ist. Dadurch kann das Oxidationspotential der Säuren weiter erhöht werden. Beim Salpetersäuredruckaufschluß wird außerdem ein deutlicher Anstieg der Stickoxidkonzentration erreicht, die für die erreichbare Aufschlußrate vorrangig verantwortlich ist (WÜRFELS und JACKWERTH 1985). Allerdings werden bei der Aufschlußprozedur sehr hohe Spitzendrücke, die zusätzlich erheblichen Schwankungen unterworfen sind, erreicht. Vergleichsmessungen von Spitzendrücken bei der Mineralisierung von 1 ml Vollblut und zum Vergleich von 1 g getrocknetem Fischfilet mit Salpetersäure ergaben beim Vollblut 15 bar, während beim Fischfilet fast 100 bar erreicht wurden (KÜRNER 1990). Daher müssen hohe Anforderungen an die "Aufschlußbomben" gestellt werden. Die Oberfläche des Materials das mit der Probe in Kontakt kommt, sollte möglichst keine Absorptions- und Memoryeffekte bezüglich Quecksilber aufweisen. PTFE (Teflon) wird häufig als Material für Druckaufschlußgefäße verwendet, auch wenn es in der Literatur sehr unterschiedlich beurteilt wird. So wird noch von KOTZ et al. (1972) der Druckaufschluß im Teflongefäß ("Tölgbombe") als verlustfreie universell verwendbare Methode auch für Quecksilber beschrieben. Die Methode ist bis heute auch eine der amtlich empfohlenen Aufschlußverfahren nach §35 LMBG. Von KAISER, GÖTZ und TÖLG (1978) wird später allerdings eingewendet, daß PTFE von Charge zu Charge sehr unterschiedliche Eigenschaften besitzen kann, z.B. wurden in manchen PTFE Chargen bis zu 2 µg/g Quecksilber gefunden. Auch neuere Teflonarten, wie PFA (Perfluoralkoxy-Teflon)

werden teilweise kritisch beurteilt. Quarzglas stellt diesbezüglich das sicherste Material dar (KÜRNER 1990), kann aber bei den eventuell auftretenden Drücken leicht zu Bruch gehen. Daher müssen Quarzdruckaufschlußgefäße besonders konstruiert werden. Im folgenden sollen die wichtigsten Varianten dargestellt werden:

1. Das Quarzgefäß wird in ein dicht anliegendes Teflongefäß eingebettet und mit einem Teflondeckel verschlossen. Ein Sicherheitsventil ermöglicht ein Abblasen ab einem bestimmten Überdruck.

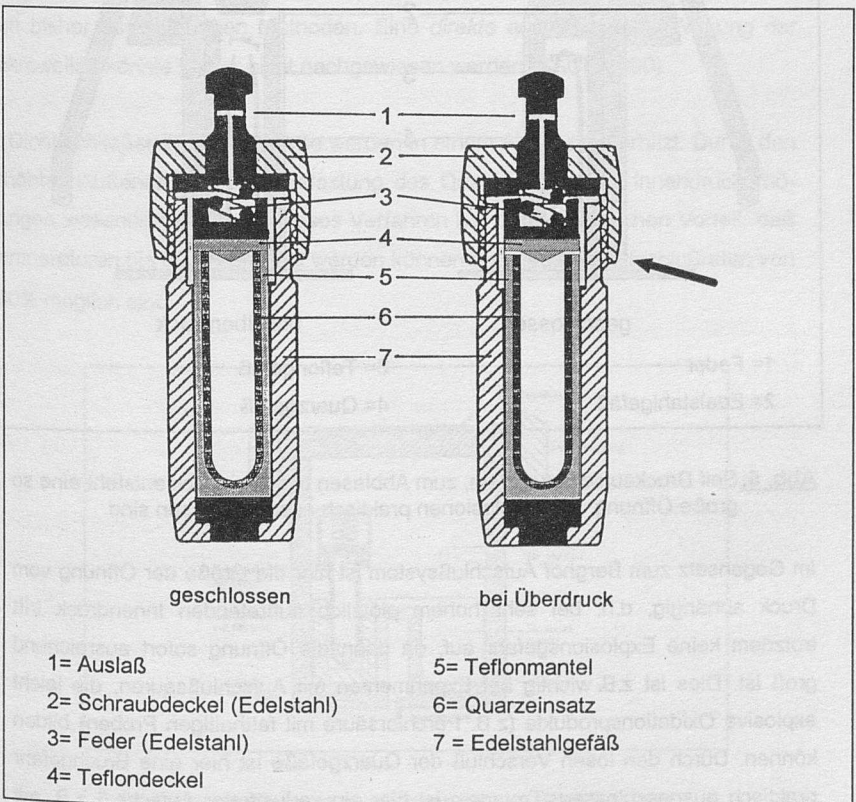


Abb. 4: Berghof Druckaufschlußsystem, zum Abblasen bei Überdruck entsteht lediglich ein kleiner Spalt, so daß die Explosionsgefahr nicht vollständig ausgeschlossen ist

2. Beim **Druckaufschlußgefäß nach Seif** steht das Quarzgefäß nur lose, mit einem Quarzdeckel verschlossen, in einem stahlummantelten geschlossenen Teflongefäß. Dieses wird während des Aufschlusses mit einer Feder zugepresst, die ab einem bestimmten Überdruck ebenfalls ein Abblasen ermöglicht.

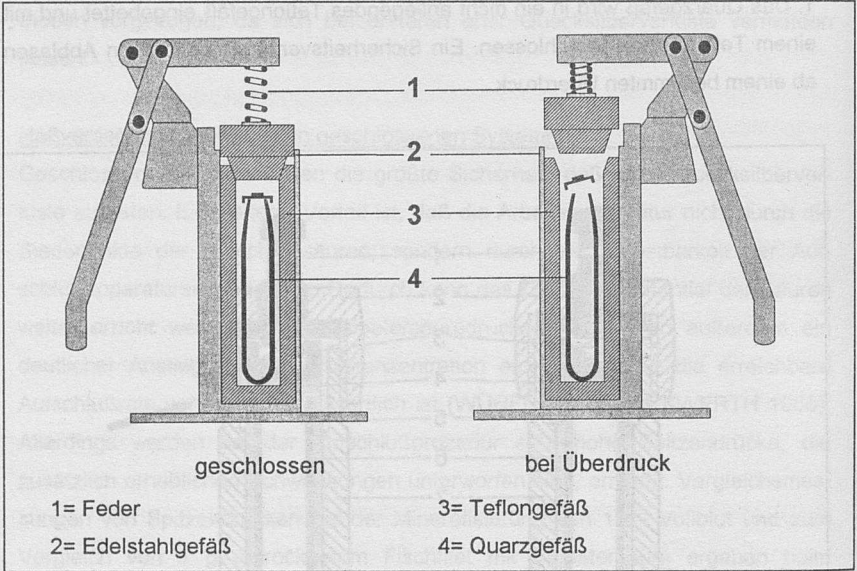


Abb. 5: Seif Druckaufschlußsystem, zum Abblasen bei Überdruck entsteht eine so große Öffnung, daß Explosionen praktisch ausgeschlossen sind

Im Gegensatz zum Berghof Aufschlußsystem ist hier die Größe der Öffnung vom Druck abhängig, d.h. bei sehr hohem plötzlich auftretenden Innendruck tritt trotzdem keine Explosionsgefahr auf, da dann die Öffnung sofort ausreichend groß ist. Dies ist z.B. wichtig bei Experimenten mit Aufschlußsäuren, die leicht explosive Oxidationsprodukte (z.B. Perchlorsäure mit fetthaltigen Proben) bilden können. Durch den losen Verschluss der Quarzgefäße ist hier eine Bruchgefahr praktisch ausgeschlossen. Trotzdem ist hier ein verlustfreier Aufschluß z.B. mit Salpetersäure möglich, da beim Erhitzen die Siedepunkte der flüchtigen Substanzen durch den Druckanstieg erhöht werden. Während des Aufschlusses wird alles

Quecksilber zu Hg^{2+} oxidiert und verflüchtigt sich daher auch nicht während des Druckabfalls beim Abkühlen.

3. Die Beheizung von Druckaufschlußsystemen ist auch mit Mikrowelle möglich. Die Druckgefäße dürfen dann aber keine Metallteile enthalten, was deren Konstruktion recht aufwendig macht. Der Hauptvorteil der Methode liegt im enormen Zeitgewinn, denn die Aufschlußlösung wird direkt durch die elektromechanische Strahlung, als Folge der Anregung von Dipolschwingungen der Wassermoleküle, erwärmt. Die dabei auftretenden Drücke sowie die Aufschlußqualität entsprechen den bisher beschriebenen Methoden. Eine *direkte* aufschließende Wirkung der Mikrowellen konnte bisher nicht nachgewiesen werden (SAUR 1990).

4. Dicht schließende Quarzgefäße werden in einem Autoklaven erhitzt. Durch den erhöhten Außendruck ist die Belastung des Quarzgefäßes bei Innendruck erhöhungen wesentlich geringer. Dieses Verfahren hat den wesentlichen Vorteil, daß Temperaturen bis 300°C erreicht werden können und dadurch Aufschlußraten von 100% möglich sind.

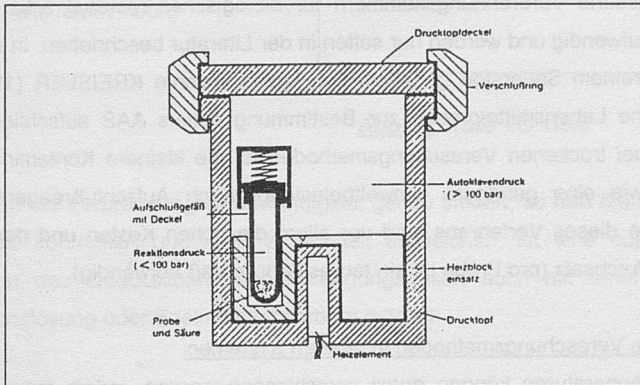


Abb. 6: Hochtemperaturverascher nach KÜRNER (1990)

Naßveraschungsmethoden in offenen Systemen:

Bei Naßaufschlußverfahren müssen bei offenen Systemen ebenfalls Vorkehrungen gegen Quecksilberverluste getroffen werden. Diese sind beispielsweise

- Zusatz von Chlorsäure (KRUSE 1979)
- Zusatz von Thioacetamid (LEU 1987)
- Falle mit 10 ml 0,5 mol HNO_3 (Apparatur nach DIN 38414)
- extra effektive Rückflußkühler (Büchi Digestor)
- niedrige Temperaturen (UV-Aufschluß)

Die Vorteile der offenen Systeme liegen vor allem in der einfacheren Möglichkeit die Probenanzahl zu erhöhen. Nachteilig ist, daß die Reagentien, die Verluste verhindern sollen, verschiedene Meßverfahren stören können. Außerdem wird die Oxidationskraft der Aufschlußsäuren nicht optimal genutzt. So entweichen z.B. Stickoxide in die Umwelt, statt die Probe zu oxidieren (WÜRFELS und JACKWERTH 1985 sowie eigene Beobachtungen).

Trockene Veraschungsmethoden in geschlossenen Systemen:

Geschlossene Verbrennungskammern für biologisches Material sind apparativ relativ aufwendig und werden nur selten in der Literatur beschrieben. In einem mit 30 bar reinem Sauerstoff gefülltem Druckgefäß konnte KREISLER (1978) verschiedene Lebensmittelproben zur Bestimmung mittels AAS aufschließen. Der Vorteil bei trockenen Veraschungsmethoden ist die kleinere Kontaminationsgefahr sowie eine geringere Umweltbelastung durch Aufschlußreagentien. Die Nachteile dieses Verfahrens sind vor allem die hohen Kosten und der geringe Probendurchsatz (pro Probe ist ein teures Druckgefäß notwendig).

Trockene Veraschungsmethoden in offenen Systemen:

Offene Apparaturen können quasi verschlossen werden, indem man in deren Öffnung eine Quecksilberfalle einbaut. Dadurch wird kein Hochdruckgefäß benötigt.

Im **Trace-O-Mat** werden, nach Verbrennung der Probe in reinem Sauerstoff, die Verbrennungsgase mit einem Flüssigstickstoffkühler ausgefroren. Anschließend wird die Apparatur mit Salpetersäure unter Rückfluß (Wasserkühlung) ausgekocht. Damit wird die an der Kühlerfläche kondensierte Quecksilbermenge, zusammen mit anderen Verbrennungsrückständen, in einem kleinem Volumen vereinigt (KAISER und TÖLG 1987). Zur Routinebestimmung ist die Methode vor allem wegen des hohen Arbeitsaufwandes schlecht geeignet. Außerdem treten Reinigungsprobleme auf. Die Anschaffungskosten sind ebenfalls relativ hoch.

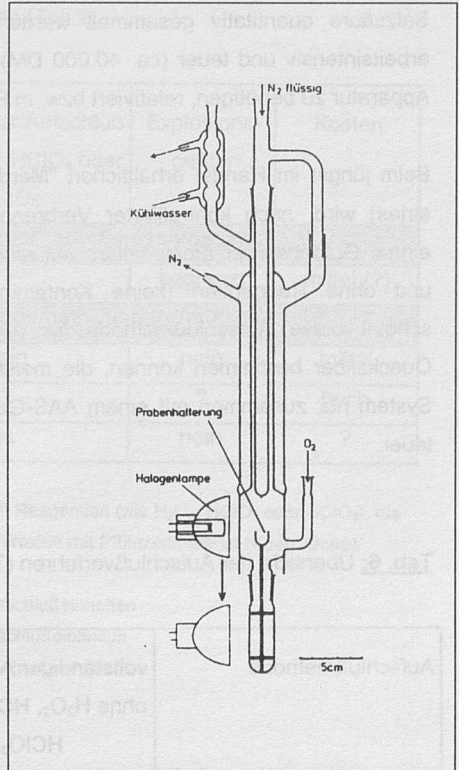


Abb. 7: Trace - O - Mat

Wenn man die Verbrennungsgeschwindigkeit genau steuert, so daß die Verbrennungsgase kontrolliert und nicht zu schnell entweichen, ist eine quantitative Absorption des Quecksilbers in Verbrennungsgasen auch mit einer sauren Absorptionslösung oder Edelmetallabsorbieren möglich.

Bei der **Wickboldverbrennung** werden, zusätzlich zur exakten Verbrennungssteuerung, die Abgase der ersten Verbrennungsstufe (elektrische Heizung) mit Hilfe einer nachgeschalteten Wasserstoff-Sauerstoffflamme nachoxidiert. Danach kann das Quecksilber der Verbrennungsgase in einer Falle mit verdünnter

Salzsäure quantitativ gesammelt werden. Auch dieses Verfahren ist relativ arbeitsintensiv und teuer (ca. 40.000 DM), so daß der Vorteil, keine druckfeste Apparatur zu benötigen, relativiert bzw. in Frage gestellt wird.

Beim jüngst im Handel erhältlichen "Mercury Analyzer AMA 254" (Spex Industries) wird, nach kontrollierter Verbrennung, das Quecksilber quantitativ an einem Goldabsorber amalgamiert. Mit einer Aufschlußzeit von nur 5 min/Probe und ohne Reagentien (keine Kontaminationsgefahr und Umweltbelastung), scheint diese Aufschlußmethode für alle Meßverfahren, die amalgamiertes Quecksilber bestimmen können, die meisten Vorteile zu bieten. Bisher ist das System nur zusammen mit einem AAS-Gerät erhältlich und daher leider relativ teuer.

Tab. 6: Übersicht der Aufschlußverfahren (Teil 1)

Aufschlußmethode	vollständiger Aufschluß ohne H ₂ O ₂ , HClO ₄ oder HClO ₃	Explosions- gefahr	Kosten
Naßveraschungsmethoden, geschlossene Systeme			
Berghof-Aufschlußgerät	nein	begrenzt	mittel
Seif-Aufschlußgerät	nein	nein	mittel
HPA (Kürner)	ja	begrenzt	hoch
Naßveraschungsmethoden, offene Systeme			
Kruse	nein	begrenzt	gering
Leu	nein	nein	gering
DIN 38414	nein	nein	gering
UV-Aufschluß	nein	begrenzt	mittel

Tab. 6: Übersicht der Aufschlußverfahren (Teil 2)

Aufschlußmethode	vollständiger Aufschluß ohne H ₂ O ₂ , HClO ₄ oder HClO ₃	Explosions- gefahr	Kosten
Trockene Veraschungsmethoden, geschlossene			
Kreisler	?	begrenzt	mittel (?)
Trockene Veraschungsmethoden, offene			
Trace - O - Mat	nein	nein	mittel
Wickbold - Verbrennung	?	?	hoch
AMA	ja	nein	?

Explosionsgefahr „begrenzt“ = gefährlich nur mit Reagentien (wie H₂O₂, HClO₄ oder HClO₃), die hochexplosive Peroxide mit Pflanzenmaterial bilden können

geringe Kosten = weniger als DM 3.000 für 2 Aufschlußeinheiten

mittlere Kosten = 3.000 bis DM 20.000 für 2 Aufschlußeinheiten

hohe Kosten = mehr als DM 20.000 für 2 Aufschlußeinheiten

3.2. Eigene vergleichende analytische Untersuchungen

3.2.1. Anwendung der differentiellen Pulsinversvoltammetrie (differential pulse anodic stripping voltammetry = DPASV) mit elektrolytischer Anreicherung, Standardverfahren für wäßrige Lösungen, zur Messung von Hg in Pflanzen

3.2.1.1. Beschreibung der Meßmethode

Die Inversvoltammetrie ist die derzeit empfindlichste elektrochemische Technik zur Bestimmung des Quecksilbers. Hierzu benötigt man einen Polarographen mit 3 Elektroden. Als Arbeitselektrode ("working electrode" WE), an der die interessierenden elektrochemischen Vorgänge ablaufen, benutzen gegenwärtig erhältliche kommerzielle Systeme (z.B. Metrohm, Gamma Analysetechnik) eine rotierende massive Goldscheibenelektrode. Als Bezugspunkt zur Potentialmessung dient eine Ag/AgCl-Referenzelektrode ("reference electrode" RE). Damit deren Potential durch die Messungen nicht verändert wird, leitet man den Strom nicht über diese Referenzelektrode, sondern über eine Glascarbon - Hilfselektrode ("auxiliary electrode" AE). Ein Potentiostat regelt das Potential der Arbeitselektrode auf den entsprechenden Sollwert gegen die Referenzelektrode (Dreielektrodenteknik).

Die inversvoltammetrische Messung gliedert sich in 3 Teile:

1. Anreicherungsschritt

Zur Anreicherung wird ionisch gelöstes Hg an der rotierenden Goldelektrode elektrolytisch reduziert und amalgamiert. Um möglichst viel Quecksilber anzureichern, werden alle 3 bekannten Grundprinzipien zum Transport von Ionen in einer Lösung eingesetzt:

a) Konvektion:

Unter Konvektion versteht man mechanische Strömungen der Lösung z.B. aufgrund thermisch bedingter Dichtegradienten oder beim Rühren. Durch Rotation der Goldelektrode wird die Anreicherung verbessert.

Tab. 7: Einfluß der Rührgeschwindigkeit

Rührgeschwindigkeit	Peakhöhe (5 ng/ml)
500 U/min	1,7 cm
1000 U/min	2,1 cm
2000 U/min	2,8 cm
3000 U/min	3,3 cm

Aufgrund dieser eigenen experimentellen Daten wurde immer mit der am Gerät höchst möglichen Rotationsgeschwindigkeit von 3000 U/min gearbeitet.

b) Migration:

Die Wanderung der geladenen Teilchen im elektrischen Feld wird als Migration bezeichnet. Während der Anreicherung ist die Arbeitselektrode als Kathode geschaltet. Würde man die Spannung erhöhen, hätte man zwar wahrscheinlich eine höhere Ausbeute an Quecksilber, gleichzeitig würden aber mehr Störsubstanzen an der Goldelektrode abgeschieden.

c) Diffusion:

Durch die Amalgamierung verarmt die Lösung an der Elektrodenoberfläche an Hg - Ionen, andere Ionen strömen durch Diffusion nach.

Bei einer Anreicherungszeit von 5 min werden trotzdem nur ca. 5 - 10% des Quecksilbers amalgamiert! Da Diffusion und Konvektion temperaturabhängig sind, muß die Temperatur während der Bestimmung möglichst konstant gehalten werden.

2. Bestimmungsschritt

Das im Anreicherungsschritt gebildete Amalgam kann nach verschiedenen voltammetrischen Meßverfahren wieder anodisch aufgelöst werden. Die differentielle Pulstechnik ist derzeit die gebräuchlichste Methode und liefert die höchste Empfindlichkeit. Das Pulsverfahren ermöglicht eine bessere Abtrennung des die Messung störenden Kapazitätsstromes. Der Spannungsscan in anodischer Richtung wird mit rechteckigen Spannungsimpulsen überlagert, so daß sprunghaft sowohl der kapazitive Strom i_C als auch der faradaysche Strom i_f ansteigen. Man nützt für die Abtrennung von i_C aus, daß dieser schneller als i_f wieder abfällt. Mißt man den Strom am Ende des Pulses, kann man praktisch allein den faradayschen Anteil messen. Durch Differenzbildung der Messungen vor und am Ende der Pulse werden gut auswertbare peakförmige Strom - Spannungskurven erhalten, wobei die Peakhöhe bis ca. 40 ng/ml proportional der Quecksilberkonzentration war.

Eine Alternative zum differentiellen Pulsverfahren ist die von Breyer entwickelte Wechsellspannungsvoltammetrie, die LEU (1987) erfolgreich zur Quecksilbergehaltsbestimmung in Harn angewendet hat.

In einer umfangreichen vergleichenden Studie von verschiedenen Elektroden erreicht HATLE (1987) mit einer massiven rotierenden Goldelektrode die besten Nachweisgrenzen.

3. Reinigungsschritt

Am Ende des Spannungsscans wird für eine Minute eine noch positivere Reinigungsspannung an die Goldelektrode gelegt, um für die nächste Messung wieder identische Ausgangsbedingungen zu schaffen.

3.2.1.2. Linearer Arbeitsbereich und Nachweisgrenze

Linearer Arbeitsbereich:

Der lineare Arbeitsbereich reichte bis zu einer Konzentration von etwa 40 ng/ml. Ab ca. 100 ng/ml entstand bei unseren Untersuchungen ein Doppelpenk:

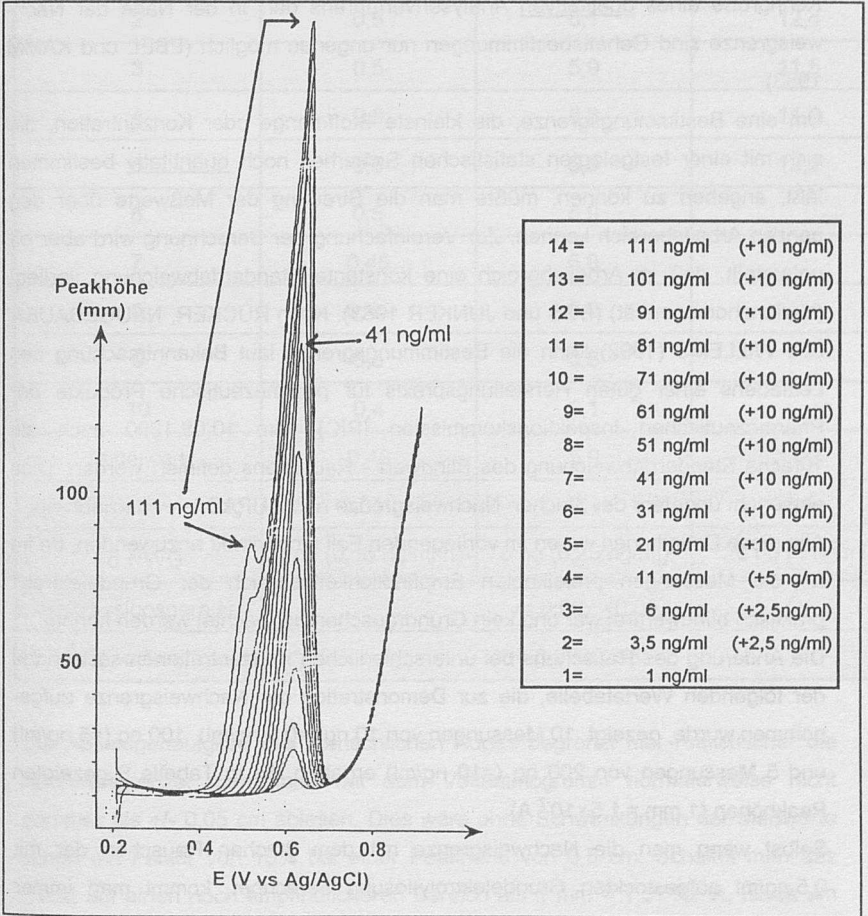


Abb. 8: Arbeitsbereich des Standardverfahrens. Die Nummern bezeichnen die zeitliche Abfolge der Hg^{2+} -Additionen, (1 mm Peakhöhe = 4×10^{-7} A)

Nachweisgrenze:

Die Nachweisgrenze dieses Standardverfahrens wird in der Literatur von 0,5 ng/ml (HEIGL 1978) bis 0,3 ng/ml (LEU 1987) angegeben. Leu berechnete sie nach IUPAC als 3fache Standardabweichung der Reagensblindwerte mit den Reagentien, die für seine Urinbestimmung notwendig waren. Diese stellt eine Kenngröße eines qualitativen Analysenverfahrens dar. In der Nähe der Nachweisgrenze sind Gehaltsbestimmungen nur ungenau möglich (EBEL und KAMM 1983).

Um eine Bestimmungsgrenze, die kleinste Stoffmenge oder Konzentration, die sich mit einer festgelegten statistischen Sicherheit noch quantitativ bestimmen läßt, angeben zu können, müßte man die Streuung der Meßwerte über den ganzen Arbeitsbereich kennen. Zur Vereinfachung der Berechnung wird aber oft unterstellt, daß im Arbeitsbereich eine konstante Standardabweichung vorliegt (Varianzhomogenität) (BOS und JUNKER 1983). Nach RÜCKER, NEUGEBAUER und WILLEMS (1992) kann die Bestimmungsgrenze laut Bekanntmachung des Leitfadens einer guten Herstellungspraxis für pharmazeutische Produkte der Pharmazeutischen Inspektionskommission (PIC) vom 10.08.1990 auch als 10fache Standardabweichung des Blindwert - Rauschens definiert werden. Dies entspricht ungefähr der 3fachen Nachweisgrenze nach IUPAC.

Alle diese Definitionen waren im vorliegenden Fall nicht direkt anzuwenden, da im für die Messungen praktikablen Empfindlichkeitsbereich der Grundelektrolyt praktisch blindwertfrei war und kein Grundrauschen beobachtet werden konnte.

Die Änderung des Rauschens bei unterschiedlichen Konzentrationen sei anhand der folgenden Wertetabelle, die zur Demonstration der Nachweisgrenze aufgenommen wurde, gezeigt. 10 Messungen von 10 ng (=0,5 ng/ml), 100 ng (=5 ng/ml) und 5 Messungen von 200 ng (=10 ng/ml) ergaben die in Tabelle 8 gezeigten Peakhöhen (1 mm = $1,5 \times 10^{-7}$ A).

Selbst wenn man die Nachweisgrenze mit dem 3fachen Rauschen der mit 0,5 ng/ml aufgestockten Grundelektrolytlösung berechnet, kommt man immer noch auf einen unrealistisch kleinen Wert. Mit dem praktisch blindwertfreien Grundelektrolyten erreicht man leicht eine unendlich kleine Nachweisgrenze nach IUPAC.

Tab. 8: Meßwerte zur Nachweisgrenzenberechnung (3σ NWG = Hg - Menge und Konzentration bei einem Signal der 3fachen Standardabweichung)

Probennummer	10 ng	100 ng	200 ng
1	0,6	5,9	11,6
2	0,5	6,1	12,4
3	0,5	5,9	11,5
4	0,5	5,8	11,8
5	0,5	5,9	12,2
6	0,5	5,9	
7	0,45	6,0	
8	0,45	6,0	
9	0,5	5,8	
10	0,4	6,1	
Mittelwert	0,45	5,9	11,9
Standardabweichung	0,05!!	0,1	0,4
3σ NWG	3 ng (0,15 ng/ml !!)	5 ng (0,25 ng/ml)	20 ng (1 ng/ml)
Regressionsgerade	$y = 0,06x - 0,09$		
Korrelationskoeffizient	$r = 0,999999857$		

Die Ablesegenauigkeit des menschlichen Auges begrenzt hier realistischer die Nachweisgrenze, man kann auf dem Voltammogramm normalerweise nicht genauer als $\pm 0,05$ cm ablesen. Dies wäre ohne Schwankungen der Meßwerte schon ein Fehler von 10% bei einer Peakhöhe von 0,5 cm. Schaltet man das Gerät auf einen noch empfindlicheren Bereich als $1 \text{ mm} = 1,5 \times 10^{-7} \text{ A}$, ist es um den gleichen Faktor schwieriger, die Grundlinie festzulegen, so daß keine Verbesserung daraus resultiert.

Es sollte hier gezeigt werden, daß die Literatur - Nachweisgrenze mit 0,15 und 0,25 ng/ml mit diesem Verfahren deutlich erreicht wurde. Die von RÜCKER, NEUGEBAUER und WILLEMS (1992) zitierte einfache Methode zur Abschätzung der Bestimmungsgrenze (hier wären es ca. 1 ng/ml) erscheint hier realistisch. Zur Beurteilung des Analysenverfahrens und zum Vergleich mit anderen Methoden ist lediglich die Angabe der IUPAC Nachweisgrenze zu wenig. Der Vergleich der Präzision an verschiedenen Stellen des Arbeitsbereiches und Varianzhomogenisierung ist aussagekräftiger, hinzu kommt die "Robustheit" des Verfahrens, die noch nicht exakt zahlenmäßig erfaßt werden kann. Nach RÜCKER, NEUGEBAUER und WILLEMS (1992) soll die "Robustheit" mit einem aliquoten Teil der Probe unter möglichst anderen eventuell störenden Bedingungen ein weiteres Mal getestet werden. Betrachtet man Quecksilberstandards in reinem Grundelektrolyten, so könnte man die "Robustheit" mit "gut" bezeichnen.

Unter optimalen Bedingungen wäre so noch die Grundbelastung von Pflanzen (ca. 5 - 20 ng/g), bzw. der Richtwert für Getreide (ZEBS 1986) gut bestimmbar. Bei dem gängigen Verhältnis von Aufschlußsäuren zur Probenmenge von 1 ml Säure zu 100 mg Drogenmaterial käme man bei einer Einwaage von 500 mg Untersuchungsmaterial und 5 ml Aufschlußsäure auf eine Bestimmungsgrenze von 20 ng/g in der Pflanze.

Das bedeutet, daß die Anwendung des Verfahrens für die Quecksilberbestimmung in Pflanzen nur dann sinnvoll ist, wenn Störungen praktisch vollständig ausgeschaltet werden können.

3.2.1.3. Störungen und Optimierungsmöglichkeiten

Die optimale Zusammensetzung des Grundelektrolyts kann durch reale Proben negativ beeinflusst werden. Nicht vollständig zerstörte organische Substanzen können Elektrodenreaktionen hervorrufen, die sich als Störpeaks, Veränderungen des Grundstroms, Verlust an Empfindlichkeit durch negative Beeinflussung der Anreicherung oder des Bestimmungsschritts auf dem Voltammogramm zeigen

(KOLB 1992). Gleiches kann aber auch für anorganische Stoffe zutreffen. Diese sollen zuerst betrachtet werden.

Anorganische Störungen:

Aus dem Applikation Bulletin No 96/1d »Die inversvoltammetrische Bestimmung von Quecksilber und Silber« (METROHM 1982) ist bekannt, daß z.B. größere Mengen Cu, Se und Ag zu falschen Messungen führen können. Bei einem 16fachen Überschuß von Silber werden z.B. nur noch 40% des Quecksilbers gefunden. LEU (1987) und HATLE (1987) beschreiben unabhängig voneinander, daß der Chloridgehalt der Lösung einen empfindlichen Einfluß auf die Lage des Quecksilberablösepotentials hat (LEU beschreibt eine Chloridkonzentration von 0,3 mol/l als optimal, da dann der Hg - Ablösepeak noch bei 0,68 V liegt, der Grundstrom noch nicht ansteigt und daher noch eine gute Auswertung möglich ist). Arbeitet man mit niedrigeren Chloridkonzentrationen, verschiebt sich das Potential in positive Richtung. Deutlich höhere Konzentrationen schädigen die Goldoberfläche irreversibel, spätestens beim üblichen Reinigungspotential von + 1,8 V löst sich dann das Gold der Elektrode auf, die Hilfselektrode überzieht sich mit einem Goldfilm und die Goldelektrode kann nur durch erneutes Abschleifen und längeren periodischen Potentialsprüngen (nach METROHM Application Bulletin No 96/1d) reaktiviert werden.

Die Endprodukte der meisten Aufschlußverfahren sind stark saure Lösungen, die im allgemeinen ohne Quecksilberverluste nicht entfernt werden können. Daher sollte, als vorbereitende Untersuchungen zur Vermessung von Pflanzenaufschlüssen, zunächst bestimmt werden, wie sich der Zusatz von verschiedenen Aufschlußsäuren zu einem in der Literatur (HEIGL 1978, METROHM Appl. Bulletin No 96) beschriebenen Grundelektrolyten, der Chlorid, Perchlorat und EDTA enthält (im folgenden Standardgrundelektrolyt genannt), auswirkt.

Salpetersäure ist die für Aufschlüsse am häufigsten verwendete Säure, die häufig sogar alleine oder in Mischungen mit HCl (Königswasseraufschluß), Perchlorsäure (z.B. PETERS 1989) oder Chlorsäure (KRUSE 1979) verwendet werden kann. Sie enthält nur Spuren von Quecksilber, die für Pflanzenaufschlüsse vernachlässigt werden können. Im Gegensatz zu Blei- und Cadmiumbestimmungen am hängenden Quecksilbertropfen im negativen Spannungsbereich, wo

das Signal der Reaktion H^+/H_2 bei $E_{1/2} = -0,8 \text{ V}$ stört und die Säuren abgeraucht werden müssen (PETERS 1989), sind im positiven Spannungsbereich (+0,5 - +0,8 V gegen Ag/AgCl) an der rotierenden Goldelektrode Quecksilbermessungen mit 5 ml Salpetersäure (65%) in 20 ml Standardgrundelektrolyt möglich.

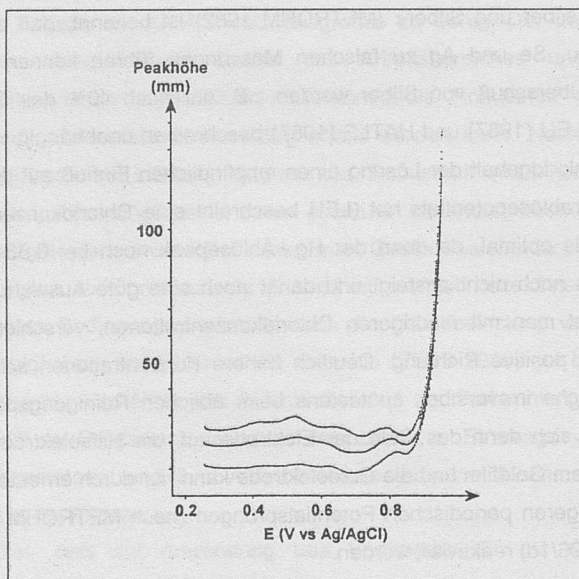


Abb. 9: Zusatz von Salpetersäure 65% zu 20 ml »Standardgrundelektrolyt«
 1 = 1,4 ml 2 = 2,8 ml 3 = 4,2 ml
 (1 mm = $1,5 \times 10^{-7} \text{ A}$)

Es wurde ein Anstieg des Grundstromes durch den Säurezusatz festgestellt. Dieser verschlechtert die Auswertmöglichkeiten, vor allem weil sich die Grundlinie schlechter darstellt. Außerdem ist die Präzision mehrerer nacheinander aufgezeichneter Voltammogramme mit jeweils 100 ng Hg^{2+} deutlich schlechter als in reinem Grundelektrolyt, was in folgender Abbildung dargestellt ist.

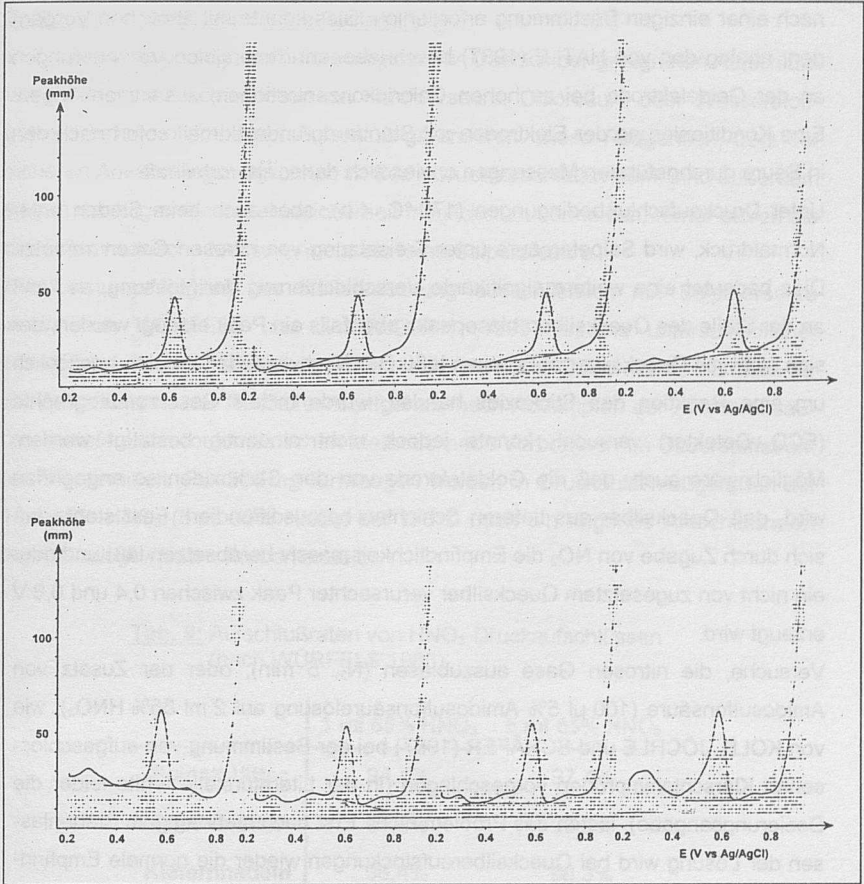


Abb. 10: 4 nacheinander durchgeführte Voltammogramme von jeweils 100 ng Hg^{2+} in 20 ml »Standardgrundelektrolyt« (oben), in 20 ml »Standardgrundelektrolyt« + 5 ml HNO_3 70% (unten) ($1 \text{ mm Peakhöhe} = 2,5 \times 10^{-7} \text{ A}$)

Bei Erhöhung der Säurekonzentrationen in der zu voltammetrierenden Lösung verkürzt sich signifikant das Zeitintervall bis zum nächsten Abschleifen der Goldelektrode, mit darauffolgenden periodischen Potentialsprüngen. Während man bei Wasserbestimmungen mehrere Wochen ohne Abschleifen arbeiten kann, ist bei Drogenuntersuchungen das Reinigungsprogramm unter Umständen schon

nach einer einzigen Bestimmung erforderlich. Dies könnte mit ähnlichen Vorgängen, analog den von HATLE (1987) beschriebenen irreversiblen Veränderungen an der Goldelektrode bei zu hohen Chloridkonzentrationen, zusammenhängen. Eine Konditionierung der Elektroden mit Standardgrundelektrolyt sofort nach den in Säure durchgeführten Messungen erwies sich daher als vorteilhaft.

Unter Druckaufschlußbedingungen (170 °C, 4 h), aber auch beim Sieden unter Normaldruck, wird Salpetersäure unter Freisetzung von nitrosen Gasen zersetzt. Dies bedeutet eine weitere signifikante Verschlechterung der Messung, es kann an der Stelle des Quecksilberablösepeaks ebenfalls ein Peak erzeugt werden, der sich nicht mit Quecksilber aufstocken läßt. Der Nachweis, daß es sich tatsächlich um eine Reaktion des Stickoxids handelt, wurde mittels Gaschromatographie (ECD - Detektor) versucht, konnte jedoch nicht eindeutig bestätigt werden. Möglich wäre auch, daß die Goldelektrode von den Stickoxiden so angegriffen wird, daß Quecksilber aus tieferen Schichten herausdiffundiert. Fest steht, daß sich durch Zugabe von NO_2 die Empfindlichkeit massiv herabsetzen läßt und/oder ein nicht von zugesetztem Quecksilber verursachter Peak zwischen 0,4 und 0,8 V erzeugt wird.

Versuche, die nitrosen Gase auszublasen (N_2 , 5 min), oder der Zusatz von Amidosulfonsäure (100 μl 5% Amidosulfonsäurelösung auf 2 ml 65% HNO_3), wie von KOLB, JÖCHLE und SCHÄFER (1987) bei der Bestimmung von aufgeschlossenen Klärschlammproben vorgeschlagen (in der Literaturstelle fehlte leider die Dosierungsangabe), lösten das Problem nicht. Erst nach mehrtägigem Stehenlassen der Lösung wird bei Quecksilberaufstockungen wieder die normale Empfindlichkeit erreicht.

Schwefelsäure, Perchlorsäure und Chlorsäure und Mischungen dieser Säuren, ergaben ebenfalls eine deutliche Verschlechterung der Präzision der Quecksilberbestimmungen und eine Verkürzung der analytischen Verwendbarkeit der Goldoberfläche. Mit der Säuremischung nach KRUSE (1979), er arbeitete mit einer Säuremischung von HNO_3 , HClO_4 und HClO_3 , entstand noch ein Störsignal bei ca. 0.4 V. Nach Erhitzen des Gemisches war die Messung vollständig gestört.

2. Störungen durch organische Bestandteile

In 2.1.7. wurde gezeigt, daß die wenigsten für Quecksilber geeigneten Aufschlußverfahren ohne Nachoxidation mit Perchlorsäure, Chlorsäure oder Wasserstoffperoxid einen vollständigen Aufschluß garantieren. Diese Reagentien, trotz der sicheren Anwendungsmöglichkeit im Seif - Druckaufschlußsystem, sind außerdem wegen der allgemeinen Laborsicherheit möglichst zu vermeiden, ferner stören sie die voltammetrische Messung mehr als reine Salpetersäure.

Die Leistungsfähigkeit der Naßveraschung ausschließlich mit Salpetersäure wurde von WÜRFELS und JACKWERTH (1985) anhand unterschiedlicher biologischer Probenmaterialien ausführlich untersucht. Dabei wurde als Maß für die Aufschlußrate der Restkohlenstoffgehalt, nach Abdampfen der Aufschlußsäuren, mittels einer coulometrischen Methode nach Verbrennen im Sauerstoffstrom als CO_2 ermittelt. Für 200 mg Einwaagen wurden in Druckaufschlußgefäßen mit 1 ml 65% HNO_3 (5 ml 65% HNO_3) bei 170°C nach 3 h folgende Aufschlußraten bei drei ausgewählten Proben erzielt:

Tab. 9: Aufschlußraten von HNO_3 -Druckaufschlüssen
(nach WÜRFELS 1985)

	1 ml 65% HNO_3	5 ml 65% HNO_3
Spinatblätter	94,4%	97,4%
Ahornblätter	95,3%	97,3%
Kiefernadeln	96,4%	98,3%

Die Restmenge organischer Stoffe im Prozentbereich von 1,7 - 5,6% reicht bereits aus, die voltammetrische Bestimmung im ng/g - Bereich zu stören.

Von den anderen in Frage kommenden Aufschlußverfahren garantiert nur der Hochtemperaturverascher und eventuell die Verbrennung im Druckgefäß nach Kreisler sowie die Wickboldverbrennung einen vollständigen Aufschluß. Es ist anzunehmen, daß die beiden letzten Verbrennungsmethoden nicht besser sind als die Verbrennung im Trace-O-Mat. Eigene Versuche mit dem Trace-O-Mat zeigten, daß eine vollständige Veraschung nicht immer gewährleistet war. Ebenso zeigten eigene Experimente mit dem Seif - Aufschlußgerät, daß die für die

Voltammetrie erforderliche Aufschlußqualität auch mit Perchlorsäure, Chlorsäure oder Wasserstoffperoxid nicht immer erreicht wurde.

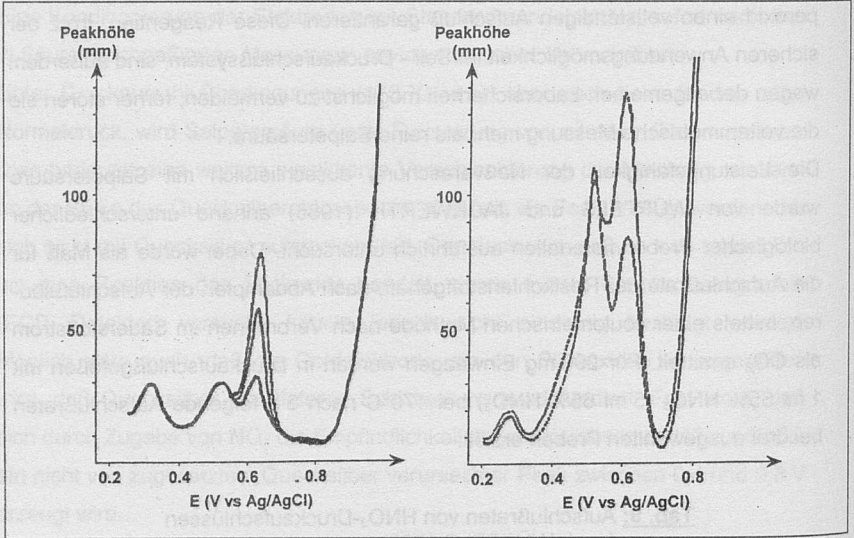


Abb. 11: Links: Aufschluß von 0,216 g Olivenblättern im Trace-O-Mat. Die Verbrennungsrückstände wurden mit 2 ml Salpetersäure 65% gekocht. Rechts: unvollständiger Druckaufschluß von 0,244 g Brennesselblättern mit 3 ml Aufschlußgemisch (40 ml HNO_3 / 5 ml HClO_4 / 1 ml H_2SO_4). Die Proben wurden mit anorganischem Quecksilber aufgestockt (links: 2mal 100 ng, rechts: 200 ng).

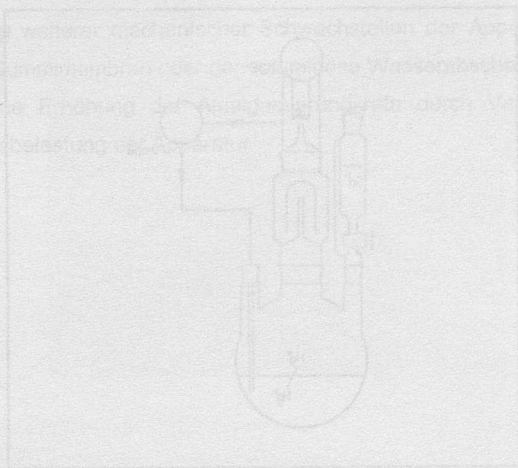
Störungsbeseitigungsmöglichkeiten:

Da die Störungen teilweise nur den Bestimmungsschritt betreffen, kann nach ungestörter Anreicherung die Elektrode in eine „saubere“ Grundelektrolytlösung umgesetzt werden. Dies wurde routinemäßig immer versucht und führte in mehreren Fällen zum Erfolg. Es konnten „richtige“ Bestimmungen mit Druckaufschlüssen von zertifiziertem Referenzmaterial (BCR Nr.62 Olivenblätter mit 280 ng/g Hg) durchgeführt werden, allerdings konnte in vielen Fällen kein Quecksilber angereichert werden, oder es gab falsche (!) Ergebnisse. Für die Routinebestimmung waren die Ergebnisse nicht zu verwerten, und es war keine Validierung möglich.

Verbesserungen durch andere voltammetrische Meßverfahren, wie die AC2 - Wechselstromvoltammetrie, die sich bei Urinbestimmungen (LEU 1987) bewährt hat, waren in unserem Falle ergebnislos.

Eine diskontinuierliche Gestaltung des Spannungsscans, um z.B. kurz vor der Quecksilberabscheidung zu verweilen, damit sich angereicherte Störsubstanzen vollständig abscheiden können, kann mit dem Metrohm VA - Controller 608 nur manuell, und damit nicht mit ausreichender Präzision durchgeführt werden. Es konnte ohnehin nicht erwartet werden, daß hiermit der Störpeak auf Abb. 11 (Seite 66) vollständig abzutrennen gewesen wäre.

Eine erfolgsversprechendere Möglichkeit dagegen war die erstmalig von SCHOLZ, NITSCHKE und HENRION (1985) beschriebene Anreicherung des Quecksilbers in der Gasphase, bei der Störsubstanzen, die nicht flüchtig sind, erst gar nicht angereichert werden.



3.2.2. Inversvoltammetrie mit Anreicherung in der Gasphase

Die Strategie, den Anreicherungsschritt der inversvoltammetrischen Bestimmung in der Gasphase durchzuführen, wurde erstmalig von SCHOLZ, NITSCHKE und HENRION (1985) beschrieben. Quecksilber wird, wie in der Kaltdampftechnik üblich, in der zu analysierenden Lösung mit Sn^{2+} reduziert und durch einen Luftstrom aus der Lösung ausgetrieben. Nach Durchströmen eines Wasserabscheiders wird der Hg - Dampf durch eine Düse direkt auf eine rotierende Goldfilmelektrode geblasen. Ein Teil des ausgetriebenen Quecksilbers wird dabei am Goldfilm amalgamiert. Der beschriebene Vorgang findet in einer geschlossenen Apparatur statt (siehe Abb. 12), damit der Quecksilberdampf längere Zeit auf die rotierende Goldfilmelektrode geblasen werden kann. Bei 5-minütigem Betrieb der Umwälzpumpe werden je nach Konzentration in der Lösung zwischen 8 und 19% des ausgetriebenen Quecksilbers amalgamiert (NITSCHKE 1988).

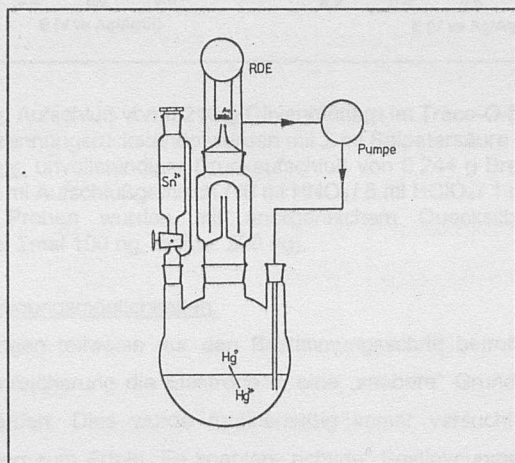


Abb. 12: Apparatur zur Kaltdampferzeugung von gelöstem Quecksilber und Amalgamierung desselben an einer rotierenden Goldfilmelektrode (RDE) (Originalzeichnung von NITSCHKE 1986)

Als Nachweisgrenze werden 30 ng Quecksilber, die in 100 ml zu analysierender Lösung enthalten sind, angegeben. Diese entspricht dem für die elektrolytische Anreicherung angegebenen Wert. Bei gleichzeitiger, wesentlicher Erhöhung der Selektivität, durch völliges Ausschalten nichtflüchtiger Störsubstanzen, erschien die Anwendung und Weiterentwicklung dieser Methode für die Bestimmung von Quecksilber in Pflanzenmaterial am aussichtsreichsten.

Aus den Thesen der Diplom- und Doktorarbeit von Nitschke, außerdem aus Gesprächen mit den Autoren Nitschke und Scholz, konnten folgende Verbesserungen theoretisch erwartet werden:

1. Verwendung von "Westtechnik (!)" (Metrohm statt ECM) und einer (sauberen *) massiven Goldelektrode, die für Nitschke zu DDR - Zeiten nicht zugänglich war,
2. Verringerung der Absorptionsfläche der Apparatur durch Verkleinerung des Systems,
3. Ausschaltung weiterer mechanischer Schwachstellen der Apparatur (z.B. die Pumpe mit Gummimembran oder der voluminöse Wasserabscheider) und
4. eventuell eine Erhöhung der Amalgamierungsrate durch Verringerung der Feuchtigkeitsbelastung der Apparatur.

* Nitschke hatte nur eine massive Goldelektrode zur Verfügung, die jedoch zuvor als Quecksilberfilmelektrode verwendet wurde und deswegen nicht vollständig sauber zu bekommen war. Seine deshalb verwendete Goldfilmelektrode mußte nach etwa 15 - 20 Messungen erneut vergoldet werden.

3.2.2.1. Anreicherung an der massiven rotierenden Goldelektrode

Durch die Bereitstellung der Membranpumpe (Typ 1.200.002 REGLERWERK DRESDEN, Leistung ca. 3,2 l/min) und des Wasserabscheiders der Originalapparatur (Abb. 13) konnte die Anreicherungsapparatur praktisch identisch nachgebaut werden. Neu konstruiert wurde lediglich der Amalgamierungsraum um die Massivgoldelektrode (Metrohm RDE 628).

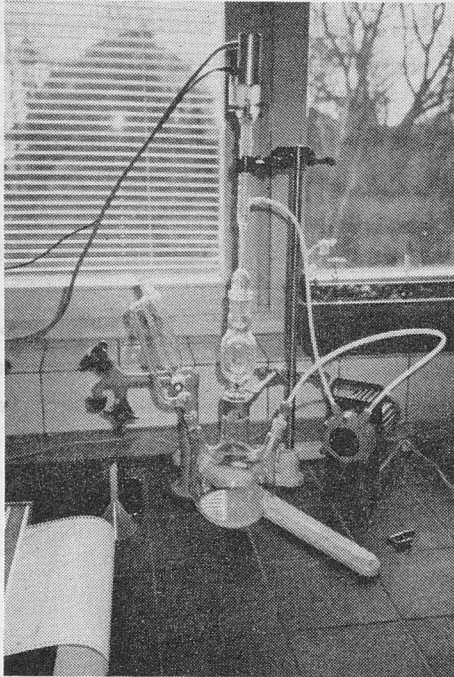


Abb. 13: Amalgamierungsapparatur mit Metrohm RDE 628

Ferner konnte durch die Anwendung einer sauberen Massivgoldelektrode bei 100 ng in 100 ml Analysenlösung eine Präzision von 20% ($n = 6$) erreicht werden. Nitschke gibt für seine mit Hg verunreinigte Massivgoldelektrode "schlecht

reproduzierbar" an. Mit der Goldfilmelektrode erreichte er allerdings 6% (ebenfalls 100 ng in 100 ml Analysenlösung, $n = 7$), so daß mit der sauberen Massivgold-elektrode keine Verbesserung gegenüber der Goldfilmelektrode erzielt wurde.

Da die Goldfilmelektrode nach 15 - 20 Messungen erneuert werden muß und auch die Ergebnisse mit der Massivgoldelektrode noch nicht optimal waren, wurde versucht, weitere mögliche Beeinträchtigungen der Reproduzierbarkeit zu eliminieren.

Zunächst wurden Versuche zur Verringerung der Absorptions- und Desorptions-flächen durchgeführt. Weder der Ersatz der Pumpe, die eine absorptionsverdächtige Gummimembran enthielt, durch eine Schlauchpumpe, noch die Entfernung des großvolumigen Wasserabscheiders führte zu nennenswerten Verbesserungen.

Sowohl der völlige Verzicht auf eine Pumpe (Apparatur A, Abb. 14) als auch die direkte Anreicherung über einem Meßkolben (Apparatur B, Abb. 14) in Anlehnung an ZHANG, YANG und JIN (1986) führten zu keinem Erfolg.

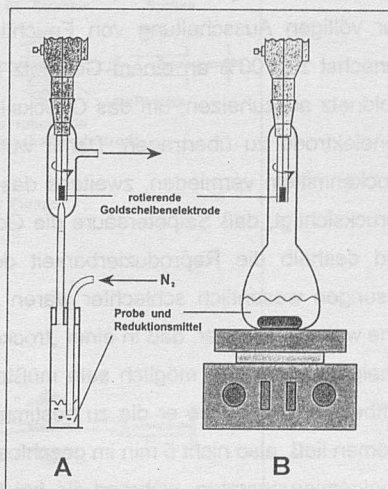


Abb. 14: Anreicherungsapparaturen

Um die Ursachen der Störungen endgültig zu finden, wurden die Faktoren, die die Amalgamierungsrate beeinflussen, systematisch untersucht. Diese sind:

- a) die Konzentration des Hg^0 in der Gasphase
- b) die Dauer des Kontaktes mit der Goldoberfläche
- c) der Volumenstrom (Aufprallgeschwindigkeit)
- d) die Rotationsgeschwindigkeit der RDE
- e) das Klima (die Amalgamierungsfähigkeit der Goldoberfläche sinkt z.B. bei längerem Umpumpen, denn die Goldoberfläche wird, je nach klimatischen Bedingungen, früher oder später auch mit Wasserabscheider feucht)

Die Abhängigkeit von a) wäre im Idealfall linear, nach NITSCHKE ergibt sich, wegen Absorptions- und Desorptionseffekten, eine S - förmige Beziehung. Relativ gut konstant zu halten sind b), c) und d). Der Einfluß des Klimas, e), war nicht zu übersehen, denn die Apparaturen waren je nach Wetterlage (Temperatur, Luftdruck, Luftfeuchtigkeit; jedoch ohne erkennbare Korrelation) nach 1-2 Messungen schon beschlagen, andererseits konnte auch störungsfrei mehrere Tage gemessen werden. Trotzdem konnte eine Feuchtigkeitsbelastung der Apparatur mit Deuterium - Untergrundabsorptionsmessungen am AAS - Gerät sichtbar gemacht werden (siehe auch Abb. 16).

Zur völligen Ausschaltung von Feuchtigkeit wurde versucht, das Quecksilber zunächst zu 100% an einem Goldnetz zu amalgamieren, danach das trockene Goldnetz auszuheizen, um das Quecksilber in der Gasphase auf die Goldscheibenelektrode zu übertragen. Damit wurde erstens das Absorptionssrisiko von Trockenmitteln vermieden, zweitens das Postulat von NITSCHKE (1986, S. 16) berücksichtigt, daß Salpetersäure die Goldoberfläche der RDE angreifen könnte und deshalb die Reproduzierbarkeit der Anreicherungen aus salpetersauren Lösungen wesentlich schlechter waren als bei Quecksilbermessungen in Luft. Eine weitere Idee war, daß in einer „trockenen“ Apparatur theoretisch eine höhere Amalgamierungsrate möglich sein „müßte“. Nitschke fand bei seinen „trockenen“ Luftbestimmungen, wo er die zu bestimmende Luft nur an der Elektrode vorbeiströmen ließ, also nicht 5 min im geschlossenen System umpumpte, konstante 2% Amalgamierungsraten, während sie bei Bestimmungen aus Lösungen stark von der Konzentration abhängig waren und trotz 5 minütigen Umpumpens nur 9 -18% amalgamiert wurde. Rechnerisch käme man bei einem geschätzten Gesamtvolumen der Apparatur von ca. 200 ml *, bei einem Volumenstrom von 240 l/h, auf 100 komplette Umwälzungen während 5 min. Würden bei jeder Umwälzung 98% nicht amalgamiert, so wären es nach 100 Umwälzungen nur noch $(0,98)^{100} * 100\% =$

* Abschätzung des Gesamtvolumens der Apparatur:

80 cm Schlauch mit 4 mm Innendurchmesser:	ca. 20 ml
Wasserabscheider:	ca. 50 ml
Pumpe und Amalgamierungsteil:	ca. 30 ml
Restvolumen im 250 ml Dreihalskolben:	ca. 100 ml
Gesamtvolumen:	ca. 200 ml

13%, was eine Amalgamierungsrate von über 87% bedeuten würde. Tatsächlich konnte, nach zunächst quantitativer Überführung des zu bestimmenden Quecksilbers auf ein Au/Pt - Netz nach der klassischen Kaltdampf - Amalgamtechnik *, mit folgender selbst gebauter Apparatur (Abb. 15) die Amalgamierungsrate auf ca. 50% erhöht werden.

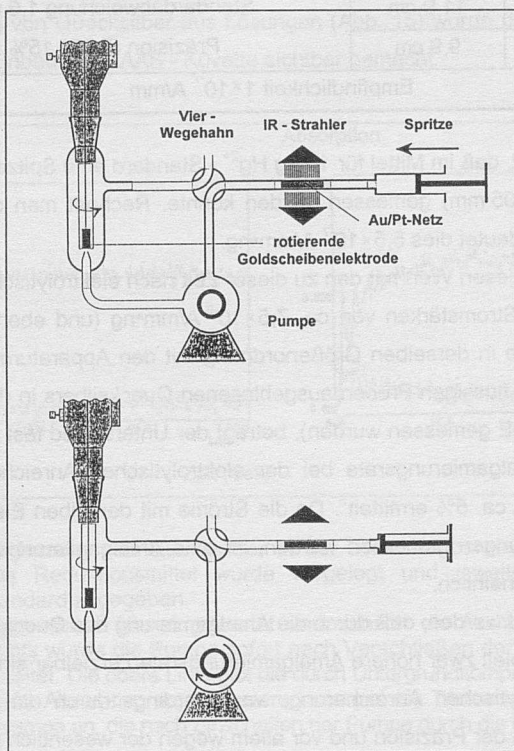


Abb. 15: Apparatur zur Überführung von auf einem Au/Pt - Netz amalgamiertem Hg auf eine rotierende Goldscheibenelektrode (RDE) in der Gasphase oben: Ausheizen des Au/Pt - Netzes mit einem Infrarotstrahler und Überführen in die Anreicherungsapparatur unten: Apparatur während der Anreicherung an der RDE

* in Anlehnung an GÖTZ (1977): Waschflasche mit Probe und Reduktionsmittel 30%ige SnCl₂ - Lösung, 10 min Durchblasen von ca. 100 ml/min N₂ (diese Methode kann durch die im folgenden Abschnitt 3.2.2.2. beschriebene schnellere Methode ersetzt werden!)

Tab. 10: Erzielte Peakhöhen beim voltammetrischen Bestimmungsscan für Hg^{2+} -Standards (18 ng, n = 8), nach vorhergehender Anreicherung mit der Apparatur Abb. 15 (vorhergehende Seite)

11,1 cm	9 cm	Mittelwert 10.2 cm Standardabweichung 1,6 cm Präzision (RSD) 15%
12,4 cm	8,2 cm	
8,4 cm	11,9 cm	
10,6 cm	9,9 cm	
Empfindlichkeit 1×10^{-7} A/mm		

Die Tabelle zeigt, daß im Mittel für 18 ng Hg^{2+} - Standard eine Spitzenstromstärke von 10^{-5} A (= 105 mm) gemessen werden konnte. Rechnet man dies auf 1 ng bezogen um, bedeutet dies $5,5 \times 10^{-7}$ A/mm*ng.

Vergleicht man diesen Wert mit den zu dieser Zeit nach elektrolytischer Anreicherung erreichten Stromstärken von ca. $7,5 \times 10^{-8}$ A/mm*ng (und ebenfalls mit den Stromstärken, die in derselben Größenordnung mit den Apparaturen zur Anreicherung des aus flüssigen Proben ausgeblasenen Quecksilbers in der Gasphase an derselben RDE gemessen wurden), beträgt der Unterschied fast eine Zehnerpotenz. Die Amalgamierungsrate bei der elektrolytischen Anreicherung wurde experimentell mit ca. 5% ermittelt*. Da die Ströme mit derselben Elektrode unter gleichen Bedingungen gemessen wurden, ist eine Amalgamierungsrate von ca. 50% sehr wahrscheinlich.

Es konnte gezeigt werden, daß durch die Amalgamierung des Quecksilbers in der Gasphase prinzipiell zwar höhere Amalgamierungsraten erzielbar sind als mit der üblichen elektrolytischen Anreicherung, was allerdings durch die gleichzeitige Verschlechterung der Präzision und vor allem wegen der wesentlich schlechteren Robustheit nicht zu einer verbesserten Methode führte.

Die Ursachen für die schlechte Robustheit (nach RÜCKER, NEUGEBAUER und WILLEMS 1992) der Methoden, wobei nur ein aliquoter Teil des an der Goldober-

* jeweils 100 ng Hg wurden 10mal elektrolytisch aus 20 ml Grundelektrolytlösung angereichert, vor dem Bestimmungsschritt wurde die Elektrode aber, nach Abspülen mit demineralisiertem Wasser und Abtrocknen mit Zellstoff, in ein anderes Gefäß mit Grundelektrolytlösung überführt. Nach 10 voltammetrischen Bestimmungsscans in diesem Gefäß wurden darin 50 ng Quecksilber gefunden, dies entspricht 5% von 10×100 ng.

fläche vorbeigeleiteten Quecksilbers amalgamiert wird, konnte teilweise durch AAS - Messungen aufgeklärt werden. Pumpet man Quecksilber in einer geschlossenen Apparatur an der rotierenden Goldscheibe vorbei, so konnte bei allen Apparaturen nicht verhindert werden, daß sofort nach Anschalten der Pumpe kurze Zeit eine höhere Konzentration von Quecksilber an der Goldoberfläche vorbeiströmt. Bei der nach NITSCHKE (1986) nachgebauten Apparatur zur Anreicherung von Quecksilber aus Lösungen (Abb. 15) wurde das Freisetzungsprofil durch Einbau einer AAS - Küvette sichtbar gemacht.

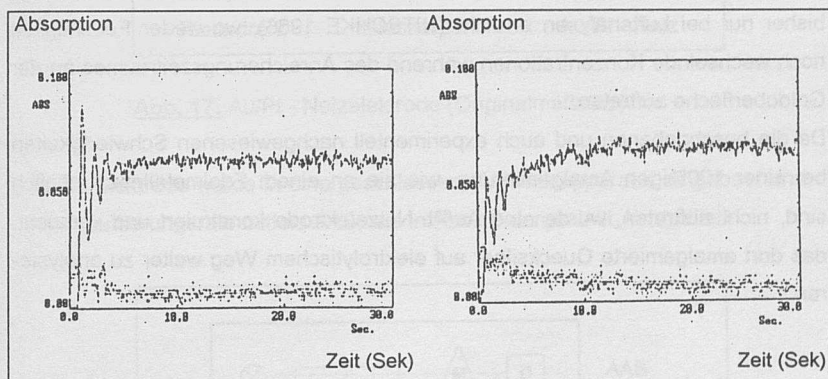


Abb. 16: Freisetzung von Quecksilber in der Umwälzapparatur nach Nitschke. Das Reduktionsmittel wurde vorgelegt und jeweils 100 ng Hg^{2+} -Standard zugegeben.

Links wurde 15 sec gewartet und danach die Pumpe eingeschaltet, rechts wurde die Pumpe sofort nach Verschließen der Apparatur eingeschaltet. Die obere Linie gibt die durch Untergrundkompensation korrigierte Hg-Absorption an, die untere Linie gibt die Transmission der Deuteriumlampe an, die nach Einschalten der Pumpe durch die Feuchtigkeit sinkt.

Auch bei Konstanthalten der Zeit zwischen Beginn der Hg - Reduktion und dem Einschalten der Pumpe war die erste Konzentrationsspitze nicht gut reproduzierbar, diese Anfangskonzentrationsspitzen waren aber offensichtlich sehr bedeutsam für die Amalgamierungsrate, denn bei größeren Konzentrationsspitzen (provziert durch längeres Warten bis zum Einschalten der Pumpe) konnte bei vielen verschiedenen Amalgamierungsversuchen eine größere Amalgamierungsrate erzielt werden. Dies ist bei einer Anreicherung direkt aus Lösungen beson-

ders bedeutsam, denn die Amalgamierungsfähigkeit der Goldoberfläche nimmt nach längerem Umpumpen durch Feuchtigkeit, die sich auf der Goldoberfläche niederschlägt, ab. Bei jeder AAS - Messung im Umpumpensystem aus Lösungen konnte mit Deuteriumuntergrundkompensation Wasser nachgewiesen werden (siehe auch die Abnahme der Transmission in Abb. 16). Aber auch in der trockenen Apparatur (Abb. 15) ist wahrscheinlich die schlechte Reproduzierbarkeit der zunächst an der Goldoberfläche vorbeikommenden höheren Konzentration von Quecksilber der Grund für die unbefriedigende Robustheit dieser Methode zur aliquoten Anreicherung von Quecksilber an der RDE. Sehr gute Robustheit wurde bisher nur bei Luftanalysen erreicht (NITSCHKE 1986), wo weder Feuchtigkeit noch wechselnde Konzentrationen während des Anreicherungszeitraumes an der Goldoberfläche auftreten.

Da die beschriebenen und auch experimentell nachgewiesenen Schwierigkeiten bei einer 100%igen Amalgamierung, wie sie an einem Edelmetallnetz möglich sind, nicht auftreten, wurde eine Au/Pt -Netzelektrode konstruiert und versucht, das dort amalgamierte Quecksilber auf elektrolytischem Weg weiter zu analysieren.

3.2.2.2. Anreicherung an einer *neu* entwickelten Gold/Platin - Netzelektrode

Mit einem im Handel erhältlichen und in der Amalgam - AAS bewährten Au/Pt - Netz, einem Pt - Draht (Stärke 0,4 mm) und einem Glasrohr (Innendurchmesser 0,5 cm) wurde eine in Abb.17 dargestellte Au/Pt - Netzelektrode hergestellt.

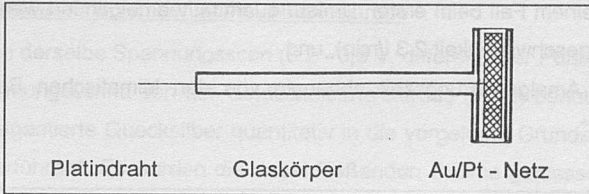


Abb. 17: Au/Pt - Netzelektrode (Originalmaßstab)

Diese Elektrode wurde in eine geschlossene Umwälzapparatur eingebaut und die Amalgamierungsrate mittels AAS, wie in Abb.18 dargestellt, kontrolliert.

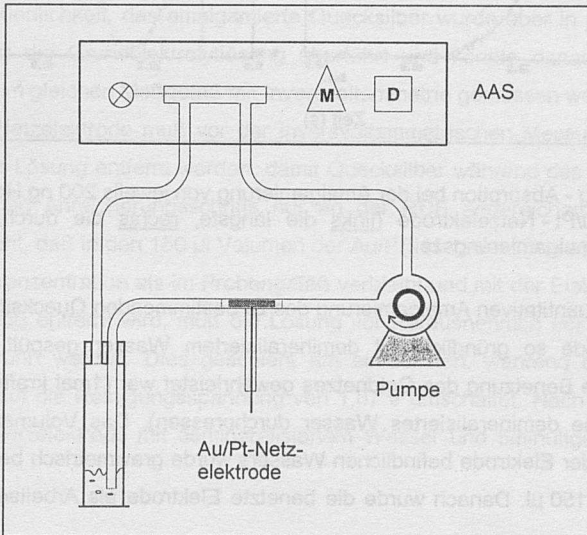


Abb. 18: Kontrolle der Amalgamierungsrate der Au/Pt - Netzelektrode mit Hilfe der AAS

Die Amalgamierung in der geschlossenen Umwälzapparatur hat den Vorteil, daß man schneller und sicherer quantitativ amalgamieren kann. Die AAS - Messungen zeigten,

- daß innerhalb von max. 40 s bis ca. 200 ng Quecksilber aus 10 ml Analysenlösung immer quantitativ amalgamiert werden konnte,
- daß in keinem Fall beim ersten Umlauf quantitativ amalgamiert werden konnte (Umwälzgeschwindigkeit 2,3 l/min), und
- daß die Amalgamierungszeit abhängig von den klimatischen Bedingungen variierte *.

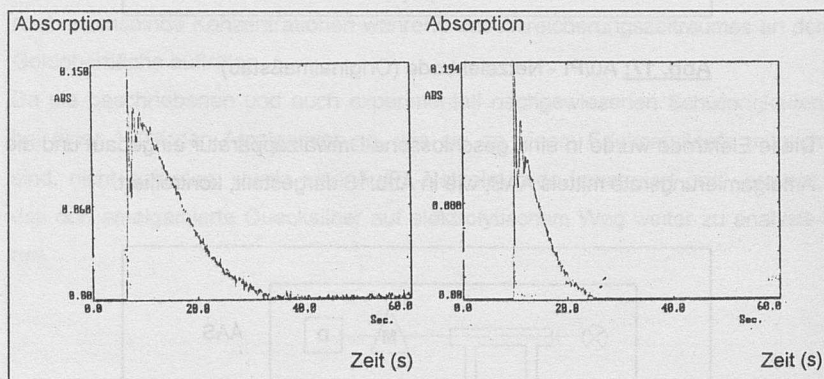


Abb. 19: Hg - Absorption bei der Amalgamierung von jeweils 200 ng Hg^{2+} mit der Au/Pt - Netzelektrode (links die längste, rechts die durchschnittliche Amalgamierungszeit)

Nach der quantitativen Amalgamierung des zu bestimmenden Quecksilbers wurde die Elektrode so gründlich mit demineralisiertem Wasser gespült, daß eine vollständige Benetzung des Goldnetzes gewährleistet war (1mal kräftig mit einer Spritzflasche demineralisiertes Wasser durchpressen). Das Volumen des sich danach in der Elektrode befindlichen Wassers wurde gravimetrisch bestimmt und betrug ca. 150 μ l. Danach wurde die benetzte Elektrode als Arbeitselektrode in

* Das Resultat ist hier bei der quantitativen Amalgamierung dasselbe, bei der in 3.2.2.1. beschriebenen aliquoten Amalgamierung wirkt sich diese Tatsache allerdings negativ aus.

den Polarographierstand überführt. Das Volumen von ca. 150 µl mit der Elektrode eingeschleppten demineralisierten Wassers macht beim Gesamtvolumen von 20 ml vorgelegter Grundelektrolytlösung einen Fehler von weniger als 1% aus, der vernachlässigt werden kann.

3.2.2.2.1. Ablösescans von der Au/Pt - Netzelektrode

Danach kann derselbe Spannungsscan (0,2 - 0,9 V, differentieller Pulsmodus) wie beim Bestimmungsschritt von der Goldscheibenelektrode (RDE) benutzt werden, um das amalgamierte Quecksilber quantitativ in die vorgelegte Grundelektrolytlösung zu überführen*. Es wurden die dabei fließenden Ströme gemessen, die ca. um den Faktor 20 größer waren als von der RDE. Die Reproduzierbarkeit dieser Ströme war allerdings (trotz intensiven Bemühens !) sehr schlecht, und diese konnten allenfalls einen Hinweis geben, ob Hg in der Lösung vorhanden war, oder nicht. Man muß bedenken, daß die Goldoberfläche der RDE vor ihrem Einsatz geschliffen und poliert werden muß, was beim Goldnetz nicht möglich ist. Der direkte Scan brachte daher zwar keine Verbesserung der Messung durch die höhere Empfindlichkeit, das amalgamierte Quecksilber wurde aber in jedem Fall quantitativ in die Grundelektrolytlösung überführt und konnte danach absolut störungsfrei im gleichen Meßgefäß mit Inversvoltammetrie gemessen werden.

Die Au/Pt - Netzelektrode muß vor der inversvoltammetrischen Messung an der RDE aus der Lösung entfernt werden, damit Quecksilber während des folgenden elektrolytischen Anreicherungsschritts nur an der RDE angereichert wird. Da Gefahr besteht, daß in den 150 µl Volumen der Au/Pt - Netzelektrode eine höhere Quecksilberkonzentration als im Probengefäß verbleibt und mit der Elektrode aus dem Meßgefäß entfernt wird, muß die Lösung vor Herausnehmen der Elektrode ca. 10 s gerührt werden. Dies geschieht am einfachsten, während das Gerät selbständig auf die Reinigungsspannung von 1,87 V umschaltet. Nach Abspülen der Au/Pt - Netzelektrode mit demineralisiertem Wasser und 5minütigem Trock-

* Die quantitative Überführung ist auch durch Anlegen von 1,5 V zwischen Au/Pt - Netzelektrode während 60 Sekunden gewährleistet, die Nutzung des sowieso am Polarographierstand eingestellten Spannungsscan bietet sich jedoch aus praktischen Gründen an.

nen bei 70°C ist diese für eine neue Amalgamierung in der Umwälzapparatur einsatzbereit*.

Folgende Abbildung zeigt nacheinander alle während eines kompletten Analysenganges einer Probe von 50 ng Hg²⁺ aufgenommenen Voltammogramme in einem Meßgefäß mit 20 ml Grundelektrolytlösung:

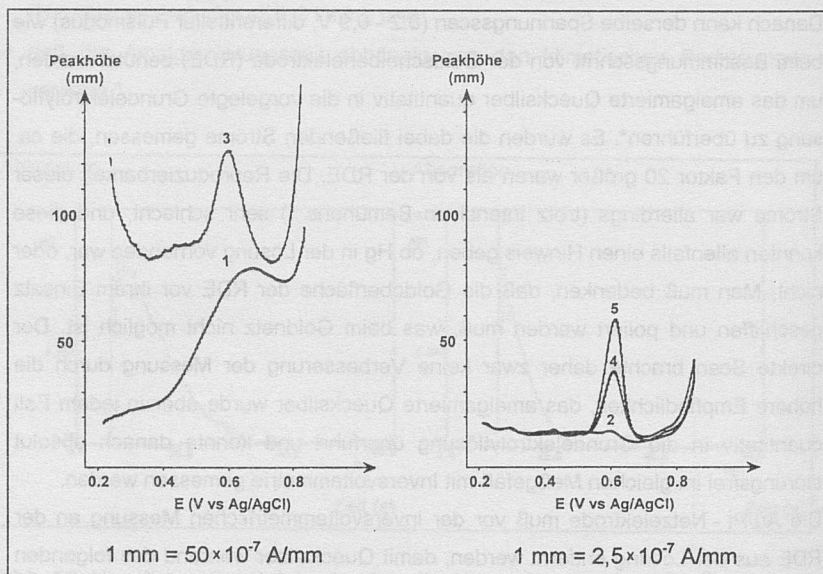


Abb.20: Vergleich der Ablöseströme von der Au/Pt - Netzelektrode (links 1 u.3) mit Ablöseströmen von der Au - RDE (rechts 2,4 u. 5). Die Nummern bezeichnen die zeitliche Reihenfolge der Scans.

- 1 = Voltammogramm von der Au/Pt - Netzelektrode ohne Quecksilber
- 2 = Voltammogramm von der RDE nach 5 min elektrolytischer Anreicherung ohne Quecksilber
- 3 = wie 1 nach Amalgamierung von 50 ng Quecksilber
- 4 = Voltammogramm von der RDE nach 5 min elektrolytischer Anreicherung
- 5 = Voltammogramm von der RDE nach direktem Zudosieren von 50 ng Hg²⁺ und 5 min elektrolytischer Anreicherung

* Es konnte mit einer Elektrode ohne Glaskörper gezeigt werden, daß die Reinigungsspannung für die quantitative Oxidation des Quecksilbers nicht notwendig ist, beim Arbeiten mit der wesentlich besser handhabbaren Elektrode mit Glaskörper ist der Flüssigkeitsaustausch an der Elektrodenoberfläche verlangsamt, wurde aber mit 10 s Rühren gewährleistet.

Das Voltammogramm (1) zeigt den Blindwert der Au/Pt - Netzelektrode. Dieser stieg nach mehreren Stunden Lagerung in Laborluft deutlich an, war aber auch nach Ausglühen des Au/Pt - Netzes nicht geringer. Die übertragene Quecksilbermenge ist jedoch im Empfindlichkeitsbereich der Au - RDE ohne Bedeutung, wie das Voltammogramm (2) zeigt. Nach Amalgamierung von 50 ng Quecksilber in der Umwälzapparatur ist beim anschließenden Scan (3) in die Grundelektrolytlösung im Mittel ein deutlich großer Peak zu erkennen, wobei die Ablöseströme bis um den Faktor 50 größer waren als solche, die nach anschließender 5 minütiger elektrolytischer Anreicherung von der Au - RDE gewonnen wurden. Es wurden aber auch Voltammogramme aufgezeichnet (wesentlich seltener!), die sich kaum vom Blindwertvoltammogramm (1) unterschieden, so daß die Auswertung dieser Ströme für die quantitative Bestimmung nicht geeignet ist.

Die quantitative Überführung des Quecksilbers vom Au/Pt - Netz war allerdings in jedem Fall immer gewährleistet. Dies wurde durch erneute elektrolytische Anreicherung und Scan (4) von der Au - RDE (außerdem direkte Aufstockung derselben Hg - Menge, Scan (5)) zuverlässig nachgewiesen. Zusätzlich konnte es mit AAS verifiziert werden. Nach 10 Scans von der Au - Pt - Netzelektrode (nach jeweils Amalgamierung von 20 ng Quecksilber) konnten anschließend mit AAS insgesamt 192 ng (= 96%) gefunden werden.

Die Voltammogramme von der RDE nach elektrolytischer Anreicherung unterscheiden sich nicht, egal ob man das Quecksilber direkt zupipettiert, oder den Umweg über die Amalgamierung an der Au/Pt - Netzelektrode mit anschließender Elektrolyse wählt. Damit wird die Dauer einer inversvoltametrischen Bestimmung nur unwesentlich verlängert (um 2 min bei einer normalen Analysendauer von 7 min entsprechend Metrohm - Vorschrift Nr.96), es sind aber zum ersten Mal völlig störungsfreie Messungen in schwierigen Matrices (z.B. unvollständige Pflanzenaufschlüsse) möglich geworden.

Die „saubere“ Überführung mit Elektrolyse kann auch in andere Grundelektrolyte erfolgen und es sind andere voltametrische Meßverfahren anwendbar, wie das von MEYER und SCHOLZ (1994) entwickelte deutlich nachweisstärkere Verfahren mit Anreicherung an einer speziell vorbehandelten Glaskarbonelektrode.

3.2.2.2.2. Nachweisgrenze und Validierung der Methode für Pflanzenaufschlüsse

Die Nachweisgrenze des voltammetrischen Meßverfahrens wird durch die in 3.2.2.2. beschriebene Separationstechnik mit Anreicherung an einer Au/Pt-Netzelektrode und anschließender Elektrolyse in den für das voltammetrische Meßverfahren optimalen Grundelektrolyten nicht negativ beeinflusst. Es konnten, im Vergleich zu direkt zudosierten Hg^{2+} -Standards, keine negativen Einflüsse auf die Voltammogramme, weder optisch noch in den gemessenen Peakhöhen gefunden werden. Die Korrelation von 16 Meßwertpaaren ist in folgender Abbildung dargestellt.

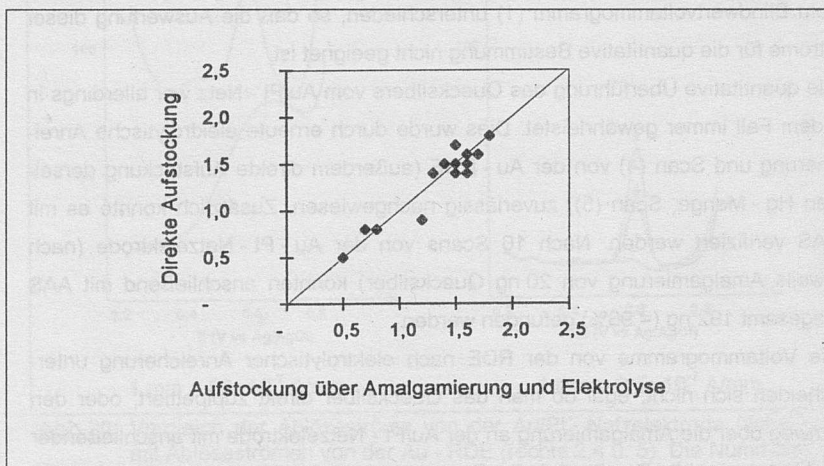


Abb. 21: Korrelation von 16 Meßwerten (Peakhöhen in cm) bei direkter Zugabe von Hg^{2+} und über die Amalgamierung/Elektrolyse (das Meßwertepaar (1,3/1,4) kam 3mal vor und ist im Diagramm übereinandergedruckt)

Damit beträgt die Nachweisgrenze in Pflanzen mit dem hier beschriebenen Verfahren (nach der Berechnung in 3.2.1.2. auf S.59 und bei einer Einwaage von 500 mg) 20 ng/g. Theoretisch kann man allerdings auch aus größeren Einwaagen und größeren Volumina das Quecksilber auf dem Au/Pt-Netz anreichern und so prinzipiell niederere Nachweisgrenzen erreichen. Die hier beschriebene Methode wurde mit Referenzmaterial Olivenblätter BCR Nr.62 mit 280 ng/g zertifiziertem Hg-Gehalt an Quecksilber auf Richtigkeit (Definition siehe S.96) überprüft.

Weitere Validierungsbestimmungen wurden unter Kombination dieser Separationstechnik mit einer von MEYER und SCHOLZ (1994) entwickelten empfindlicheren voltammetrischen Meßmethode durchgeführt*. Als Aufschlußmethode wurde ein einfacher Salpetersäuredruckaufschluß, wie in 7.1. beschrieben, durchgeführt.

Tab. 11: Meßergebnisse (Zertifizierte Gehalte mit 95% Konfidenzintervallen)

Drogeneinwaage pro Aufschluß	gefunden absolut	berechneter Gehalt(ng/g)	zertifizierter Gehalt(ng/g)
61 mg Olivenblätter (BCR Nr.62)	15,2 ng	249	280 +/- 30
79 mg Olivenblätter (BCR Nr.62)	22,5 ng	285	280 +/- 30
267 mg Apfelblätter (NBS Nr.1515)	10,5 ng	39	44 +/- 4
248 mg Apfelblätter (NBS Nr.1515)	10,0 ng	40	44 +/- 4

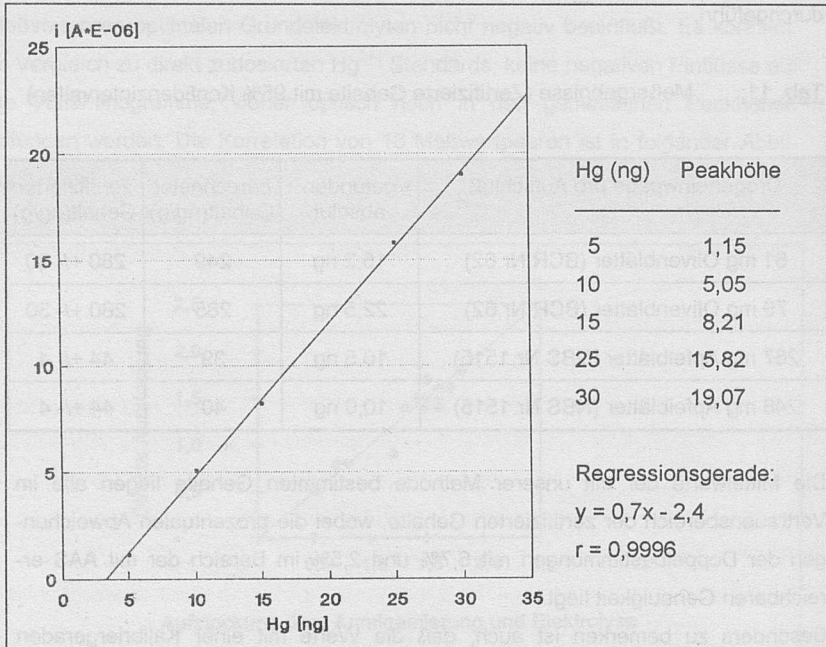
Die Mittelwerte der mit unserer Methode bestimmten Gehalte liegen alle im Vertrauensbereich der zertifizierten Gehalte, wobei die prozentualen Abweichungen der Doppelbestimmungen mit 6,7% und 2,5% im Bereich der mit AAS erreichbaren Genauigkeit liegt.

Besonders zu bemerken ist auch, daß die Werte mit einer Kalibriergeraden gewonnen werden konnten, da dies im allgemeinen bei voltammetrischen Bestimmungen nicht möglich ist. Wegen der guten Korrelation der gemessenen

* Die Amalgamierung erfolgte an einer Golddrahtelektrode in einem offenen System mit NaBH_4 als Reduktionsmittel, da die Au/Pt - Netzelektrode zum Zeitpunkt der Messungen nicht zur Verfügung stand. Durch die Wahl einer langen Amalgamierungszeit (2 h) konnte aber mit Sicherheit quantitativ amalgamiert werden. Als Ablösescan wurde eine Dauerspannung von +300 mV gegen Ag/AgCl verwendet. Danach wurde die Bestimmungsmethode von MEYER und SCHOLZ (1994) angewendet: 1800 s Anreicherung an einer speziell vorbehandelten Glascarbon - RDE und ein Spannungsscan von -350 mV bis +200 mV zur Bestimmung verwendet. Der hier verwendete Grundelektrolyt unterscheidet sich ebenfalls von dem, der bei der Au - RDE verwendet wurde. Diese Methode hat bei Anreicherungszeiten von 1800 s (statt 300 s bei der Au - RDE) eine um den Faktor 100, bei 2400 s um den Faktor 10000 niedrigere Nachweisgrenze.

Ablöseströme dieses Verfahrens mit den Ablöseströmen bei direkter Zugabe anorganischer Standards ist dieses Vorgehen möglich.

Die folgende Abbildung zeigt die für die Messungen verwendete Kalibriergerade.



• **Abb. 22:** Kalibriergerade zur Richtigkeitsbestimmung der inversvoltammetrischen Hg - Bestimmung in Pflanzen

3.2.3. Zusammenfassende Diskussion der voltammetrischen Bestimmungsmöglichkeiten für Pflanzen und pharmazeutische Zubereitungen.

Zusammenfassend kann aufgrund der eigenen experimentellen Untersuchungen sowie den analytischen Bemühungen anderer Arbeitskreise folgendes festgehalten werden:

1. Die Empfindlichkeit des am häufigsten angewendeten inversvoltammetrischen Bestimmungsverfahrens mit elektrolytischer Anreicherung an einer Gold - RDE nach HEIGL (1978) reicht zwar prinzipiell für die Hg - Spurenbestimmung in Pflanzen aus, es eignet sich aber nicht für die Vermessung von unvollständigen Pflanzenaufschlüssen oder solchen, die durch Anwendung von Perchlorsäure, Chlorsäure oder Wasserstoffperoxidlösung erhalten wurden*. In beiden Fällen wurde die Bestimmungsmethode gestört.
2. Die Verbesserung der Selektivität durch Verlegung des Anreicherungsschrittes der inversvoltammetrischen Messung nach SCHOLZ, NITSCHKE und HENRION (1987) in die Gasphase wird von 2 Nachteilen begleitet:
 - a) Die an der Gold - RDE erreichte Präzision ist schlechter als bei elektrolytischer Anreicherung.
 - b) Die Robustheit der Methode (nach RÜCKER, NEUGEBAUER und WILLEMS 1992) ist schlechter (störanfällig wegen Klimaveränderungen, Konzentrationsspitzen).
3. Apparaturen zur Vermeidung der unter 2. genannten Nachteile müssen eine während des gesamten Anreicherungszeitraumes gleichbleibende Hg - Konzentration gewährleisten, außerdem muß die Beeinträchtigung der Amalgamierung durch Feuchtigkeitseinflüsse vermieden werden. Eine vollständige statt aliquoter Amalgamierung des aus einer Lösung ausgeblasenen Quecksilbers ist wesentlich weniger störanfällig und daher (nicht nur zur Empfindlichkeitsverbesserung!) anzustreben.

* *Meiner Meinung nach könnte höchstens der Hochtemperaturverascher nach KÜRNER (1990) die Bedingungen erfüllen, diesen allein wegen der voltammetrischen Hg -Bestimmung anzuschaffen würde sich aber wegen der hohen Kosten (ca. DM 50.000) nicht lohnen.*

4. Durch Anwendung einer Au/Pt - Netzelektrode kann Quecksilber unter den in der Amalgam - AAS üblichen Bedingungen angereichert werden. Damit sinken die Ansprüche an Aufschlußqualität auf das für AAS übliche Niveau. Mit der Elektrode durchgeführte Ablösescans eigneten sich nicht zur quantitativen Auswertung. Das Quecksilber konnte jedoch innerhalb von einer Minute quantitativ in Lösung gebracht werden. Ist diese Lösung eine für eine voltammetrische Bestimmung geeignete Grundelektrolytlösung, korrelieren die Ergebnisse sehr gut mit solchen, die mit anorganischen Hg - Standards erzielt werden, d.h. es ist eine vollkommen störungsfreie Messung in sonst für die Voltammetrie nicht zugänglichen Matrices möglich.
5. Prinzipiell ermöglicht das in Ziffer 4 genannte Verfahren auch eine Verbesserung der Nachweisgrenze zur Vermessung sehr kleiner Konzentrationen (wie z.B. pharmazeutische Zubereitungen), da auch aus größeren Volumina angereichert werden kann.
6. Im Zeitraum der eigenen Bemühungen um eine Verbesserung der Hg-Spurenbestimmung in Pflanzen sind 2 weitere voltammetrische Methoden (1994) publiziert worden, die nach unserer Meinung allerdings Nachteile gegenüber der eigenen Analysenmethode aufweisen. Dies ist erstens die Methode nach MEYER und SCHOLZ (1994), die mit einer speziell vorbehandelten Glascarbon - RDE und Anreicherungszeiten von 45 min eine 100fache Empfindlichkeitserhöhung erreichen und daher so kleine Mengen Aufschlußlösung vermessen werden können, daß Störungen vernachlässigbar sind und auch eigene unvollständige Pflanzenaufschlüsse vermessbar waren. Zweitens wurde von LO und LEE (1994) eine Separationsmethode beschrieben, die auf einer Dithiocarbamatextraktion und einer Au(III) - Rückextraktion beruht. Beide Methoden sind mit erheblich höherem Zeitaufwand verbunden, außerdem müssen sie noch für viele Matrices getestet werden, während unsere Methode auf die breite Anwendungserfahrung in der Amalgam - AAS zurückgreifen kann.

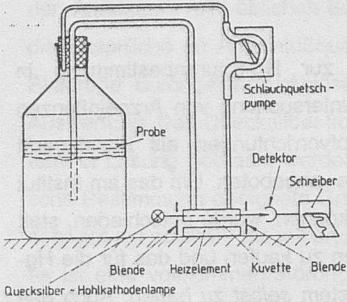
3.2.4. Atomabsorptionsspektrometrische Untersuchungen

Die Kaltdampf-AAS, das Standardverfahren zur Hg-Spurenbestimmung in Lebensmitteln, sollte auch hier in der Routineuntersuchung von Arzneipflanzen und Zubereitungen erprobt werden. Kaltdampfvorrichtungen als Zusatzgerät werden praktisch von jedem AAS-Gerätehersteller angeboten. Um das am Institut angeschaffte AAS-Gerät universeller nutzen zu können, wurde entschieden, statt einer Kaltdampfvorrichtung einen Graphitrohrföfen zu kaufen und das für die Hg-Bestimmung in Pflanzen benötigte Kaltdampfsystem *selbst zu bauen*. Auch das anschließend für die Bestimmung des Hg in pharmazeutischen Zubereitungen benötigte Kaltdampf-Amalgamsystem konnte unter Verwendung des Graphitrohrföfens als Ausheizereinheit *selbst gebaut* werden.

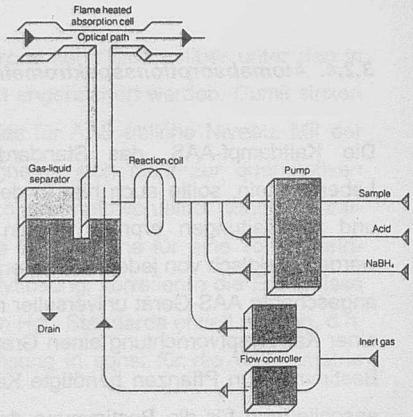
Für die Konstruktion einer eigenen Anlage wurden zunächst die kommerziell angebotenen Kaltdampfsysteme überprüft. Diese lassen sich prinzipiell in 2 Gruppen einteilen:

1. Kontinuierliche Systeme, bei denen die Probe eine kontinuierliche Absorption im Spektrometer erzeugt, dies wird entweder
 - a) durch ein geschlossenes Umpumpsystem, wie die Methode nach DIN 338406 Teil 12 oder
 - b) durch kontinuierliches Zusammenpumpen der Reduktionslösung mit der Blindlösung, den Standards oder den Proben in einen Gas-Flüssigkeitsseparator erreicht (z.B. Varian VGA-76).

2. Diskontinuierliche Systeme, bei denen das Quecksilber aus der Probe nur kurzzeitig eine Absorption im Spektrometer erzeugt. Dies wird erreicht
 - a) bei einem offenen System (z.B. Aufbau nach §35 LMBG), wobei das Quecksilber zunächst reduziert wird und dann die Quecksilberdampf Wolke nur einmal die Absorptionsküvette durchläuft.
 - b) bei der Fließinjektionstechnik, die über eine Schleife einen Teil der Probenlösung in ein System wie 1b) eingibt.
 - c) bei der Kaltdampf-Amalgamtechnik

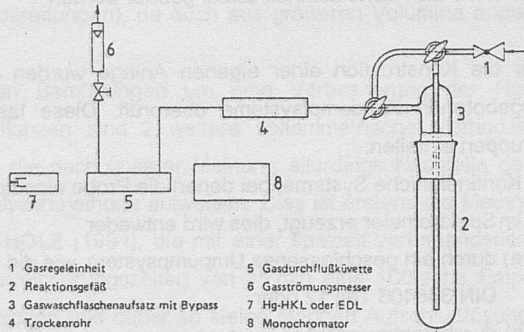


1a) Methode nach DIN 338406



1b) VARIAN VGA-76

2a) Aufbau nach §35 LMBG



- 1 Gasregeleneinheit
- 2 Reaktionsgefäß
- 3 Gaswaschflaschenaufsatz mit Bypass
- 4 Trockenrohr
- 5 Gasdurchflußküvette
- 6 Gasströmungsmesser
- 7 Hg-HKL oder EDL
- 8 Monochromator

2b) Fließinjektionssystem (PERKIN ELMER)

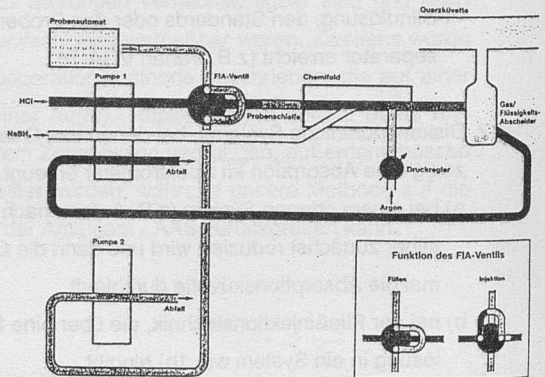


Abb. 23: Verschiedene Prinzipien der Kaldampftechnik

Die selektivste und nachweisstärkste Methode ist die Kaltdampf-Amalgamtechnik. Da die Amalgamierung nicht für alle Proben notwendig ist, sie aber zusätzlichen apparativen und zeitlichen Aufwand bedeutet, wurden zur Pflanzenanalytik zunächst die einfachen Techniken überprüft. Die höchsten absoluten Empfindlichkeiten werden im allgemeinen mit den diskontinuierlichen Systemen erreicht, da sie das gesamte Quecksilber aus einer Probe auf einmal in den Strahlengang bringen. Die kontinuierlichen Systeme sind etwas robuster, das Umpumpverfahren 1a) ist neben der Amalgamtechnik das einzige Verfahren, das unabhängig von matrixbedingten Schwankungen der Reduktionsgeschwindigkeit arbeitet. Die Methoden 1b) und vor allem 2b) sind die modernsten Methoden, vor allem weil sie sich am besten automatisieren lassen. Außerdem kann die automatisierte Fließinjektionstechnik auch für andere Anwendungen als Baukastenteil dienen (z.B. für die Flammen-AAS).

Tab. 12: Vergleich der verschiedenen apparativen Kaltdampf-AAS Methoden:

- 1a) =geschlossenes Umpumpverfahren (z.B. DIN 338406)
- 1b) =kontinuierliches System mit Gas/Flüssigkeitsseparator (z.B. Varian VGA 76)
- 2a) =Ausblasen »auf einen Schlag« (z.B. §35 LMBG)
- 2b) =Fließinjektionstechnik
- 2c) =Amalgamtechniken

Beurteilung von + (schlechteste im Vergleich) bis ++++ (beste im Vergleich)
 Zeichnungen zu den Methoden siehe S.88.

System \ Eigenschaften	1a)	1b)	2a)	2b)	2c)
Nachweisgrenze(abs.)	+	++	+++	++	++++
Nachweisgrenze (rel.)	++	++	+	++	++++
unterschiedl. Matrices	+++	++	++	++	++++
Probendurchsatz	++	++	++	++++	++

Als Vorbild für das erste eigene System diente eine Variante der Methode 2a) nach BAUDISCH (1990), die sich durch hohe absolute Empfindlichkeit und Schnelligkeit auszeichnet.

Die wichtigsten Details des Systems sind:

- a) es wird mit einem Hydrogencarbonatpuffer gearbeitet. Bei Zugabe von NaBH_4 -Lösung kann in diesem Milieu aus einem definierten Gefäß nach einer genauen Wartezeit das reduzierte Hg^0 »auf einen Schlag« quantitativ aus Lösungen oder Suspensionen von bis zu ca. 10 ml mit einem Stickstoffstrom ausgetrieben werden.
- b) das Problem des Schäumens mancher Proben (z.B. nicht aufgeschlossene Blut- und Urinproben) wurde durch eine geeignete Geometrie der Ausblaseinheit in Kombination mit der Anwendung eines Vortex-Schüttlers und dem Zusatz von n-Oktanol optimal gelöst.
- c) das Problem der Befeuchtung der Küvette nach mehreren Analysen wurde durch eine automatisierte Umkehrung des Gasstromes nach dem Passieren der Hg-Wolke durch die Küvette gelöst. Damit ist auch im Dauerbetrieb eine optimale Sauberkeit der Küvette gewährleistet.

Das Verfahren wird hauptsächlich für Blut- und Urinuntersuchungen verwendet, bei denen man ohne Aufschluß möglichst schnell zu Informationen für Entscheidungen bei Vergiftungsfällen kommen muß. Da Vergleichsanalysen mit aufgeschlossenen Urin- und Blutproben ähnliche Werte ergaben (BAUDISCH 1990), erschien es interessant, die Methode ebenfalls zur Vororientierung bei Pflanzenproben anzuwenden. Außerdem sollten, da die AAS prinzipiell auch zur getrennten Bestimmung verschiedener Bindungsarten des Hg geeignet ist, und dies ebenfalls nur mit nicht aufgeschlossenem Pflanzenmaterial möglich ist, auch allgemein Erfahrungen mit der direkten Analyse von Pflanzenpulvern gewonnen werden.

3.2.4.1. Screeningverfahren für Pflanzen

Die Punkte a) und b) wurden im Rahmen einer kooperativen Zusammenarbeit von BAUDISCH übernommen. Statt des automatischen Rückspülverfahrens wurde zur Vermeidung von Störungen durch Feuchtigkeit eine zweiseitig geöffnete Küvette an den Strahlengang des Philips PU9100X AAS-Gerätes angepaßt. Mit dieser Anordnung wurde eine Nachweisgrenze (3faches Grundrauschen nach

DIN 51401) von 5 ng absolut erreicht (Empfindlichkeit ca. 0,06 Absorption für 10 ng Hg). Bei der Originalapparatur von BAUDISCH, der ein Perkin Elmer AAS-5000 verwendet, sind es ca. 1 ng absolut. Der Unterschied ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf die Optik der AAS-Geräte zurückzuführen. Alle Angaben sind auf reine Quecksilbernitratlösungen bezogen.

Die Methode wurde zunächst mit dem Referenzmaterial olive leaves BCR No.62 mit Einwaagen bis 100 mg geprüft. Die Erhöhung der gemessenen Absorption bei Zuaddieren von Hg^{2+} -Standard zum Drogenpulver war ca. 70% niedriger als die Absorption der gleichen Hg-Menge auf der Kalibrierkurve (mit reiner NaHCO_3 -Lösung). Dies zeigt, daß die mit der Kalibrierkurve berechneten Werte falsch sein müssen. Die Werte mit der Standardaddition waren allerdings auch trotz D_2 -Untergrundkompensation zu hoch. Der systematische Fehler war größer erwartet worden. Die Präzision der Werte war ebenfalls erstaunlich gut, wie folgende Tabelle zeigt:

Tab. 13: Messungen von Referenzmaterial »olive leaves BCR No.62« ohne Aufschluß (zertifizierter Wert 280 ng/g)

Auswertung mit Kalibriergerade	% gefunden	Auswertung mit Standardaddition	% gefunden
233 ng/g	83%	362 ng/g	129%
228 ng/g	81%	319 ng/g	113%
196 ng/g	70%	318 ng/g	113%
202 ng/g	72%	354 ng/g	126%
211 ng/g	75%	314 ng/g	112%
225 ng/g	80%	312 ng/g	111%
Mittelwert: 216 ng/g	im Mittel	Mittelwert: 329 ng/g	im Mittel
RSD 7%	77%	RSD 7%	118%

Die Methode wurde im weiteren Verlauf der Promotionsarbeit noch zur groben Orientierung bei Blatt- und Krautdrogen eingesetzt. Hierbei wurden ebenfalls erstaunlich gute Übereinstimmungen mit den Werten erzielt, die später über Druckaufschluß gemessen wurden. Da Schaumbildung erhebliche Probleme bereitete, war diese Methode trotzdem nicht optimal. N-Oktanol und Silikonent-

schäumer lösten das Problem nicht befriedigend. Die jedesmal erforderliche Reinigungsprozedur der Apparatur wog den Zeitgewinn durch den Verzicht auf einen Aufschluß nicht auf.

Die direkte Anwendung dieser Methode auf Druckaufschlüsse war nicht möglich, da die Aufschlußsäuren so heftig mit dem NaBH_4 reagierten, daß der entstehende Wasserstoff das Quecksilber schon vor Einschalten des Stickstoffstromes unkontrolliert aus der Lösung blies. Eine Auswertung der Absorptionssignale über die Peakflächen brachte keine befriedigenden Ergebnisse, bzw. sie lagen völlig daneben. Die Peakhöhen sind stark vom Gasfluß abhängig. Das Problem läßt sich durch Neutralisation der Aufschlußlösung mit 10-15% NaOH gegen Phenolphthalein lösen, da der Hg-Eintrag hierbei vernachlässigbar ist. Da dieser zusätzliche Arbeitsschritt vermeidbar ist wurde die Vermessung von Druckaufschlüssen mit der nach DIN 338406 Teil 12 nachgebauten Methode durchgeführt.

3.2.4.2. Methode zur Bestimmung von Hg in Pflanzen nach Druckaufschluß

SnCl_2 als Reduktionsmittel hat gegenüber NaBH_4 , das beim Screeningverfahren angewendet wurde, nicht nur eine schwächere Reduktionskraft, sondern die Reduktion verläuft auch langsamer. Die Möglichkeit, reduziertes Hg »auf einen Schlag« aus einer Lösung auszublasen, gestaltet sich damit schwieriger. Da mit SnCl_2 aber keine störende Wasserstoffentwicklung auftritt, kann im geschlossenen Umpumpsystem nach DIN 338406 Teil 12 gearbeitet werden. Diese Methode ist unabhängig von matrixbedingten Schwankungen der Reduktionsgeschwindigkeit. Maßgeblich ist die gemessene konstante Absorption, die sich ungefähr nach 10 s einstellt. Fehler durch Konzentrationsspitzen kurz nach Einschalten der Pumpe (vgl. auch Abb. 16) sind damit ausgeschlossen. Probleme mit einer Feuchtigkeitsbelastung der Apparatur können durch Weiterlaufenlassen der Pumpe zwischen den Messungen und durch D_2 -Untergrundkompensation beherrscht werden. Eine mittels Fön erwärmte Küvette vermindert ebenfalls die Feuchtigkeitsbelastung und verhindert das Beschlagen der Küvette. Meist kann allerdings auf den Fön verzichtet werden. Nitrose Gase können die Messung stören und müssen daher entfernt werden.

Eine Apparatur in Anlehnung an die DIN 338406 Teil 12 wurde mit einem PU 9100X (UNICAM) Atomabsorptionsspektrometer, einer Membranpumpe (Typ 1.200.002 REGLERWERK DRESDEN, Leistung ca. 3,2 l/min) und Satorius Probenröhrchen aus Polyethylen (Gesamtvolumen 40 ml, Durchmesser 2 cm) selbst gebaut. Mit jeweils vorgelegten 2 ml HNO₃ (65%), 1 ml NH₃(OH)Cl (10%) nach Zugabe von 2 ml SnCl₂ (10%) in 2% H₂SO₄ wurden damit folgende Meßwerte erhalten:

Tab. 14: Meßwerte mit dem Umpumpverfahren

	Absorption (× 1000)		
BLANK	6	5	$\bar{x}=5,4$ $\sigma=1,3$
	6	7	
	5	6	
	6	5	
	2	6	

	Absorption (× 1000)		
10 ng	32	$\bar{x}=31$ $\sigma=1,3$ RSD=4,2%	
"	29		
"	32		
"	31		
"	30		

	Absorption (× 1000)		
20 ng	60	$\bar{x}=60$ $\sigma=2,2$ RSD=3,8%	
"	58		
"	64		
"	62		
"	60		

	Absorption (× 1000)		
40 ng	111	$\bar{x}=110$ $\sigma=2,8$ RSD=2,5%	
"	115		
"	109		
"	108		
"	109		

	Absorption (× 1000)		
100 ng	267	$\bar{x}=261$ $\sigma=4,2$ RSD=1,6%	
"	262		
"	257		
"	257		
"	262		

	Absorption (× 1000)		
120 ng	302	$\bar{x}=314$ $\sigma=9,1$ RSD=2,9%	
"	322		
"	308		
"	316		
"	323		

	Absorption (× 1000)		
150 ng	397	$\bar{x}=392$ $\sigma=5,2$ RSD=1,3%	
"	386		
"	390		
"	389		
"	398		

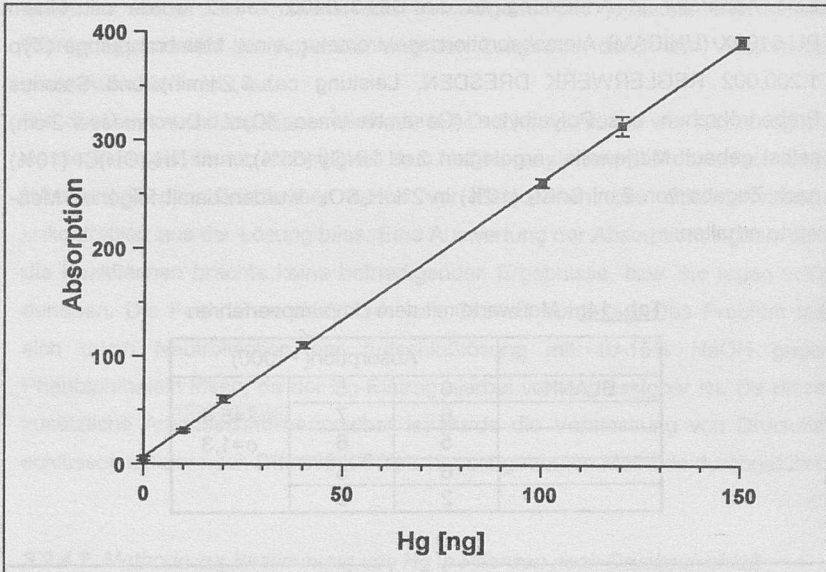


Abb. 24: Regressionsgerade durch mit dem Umpumpverfahren erhaltenen Kalibrierwerten: $y = 2,6x + 6,4$ (Regressionskoeffizient $r = 0,99995$)

Berechnung der Nachweisgrenze nach DIN 51401 Teil1:

Aus $\sigma = 1,3$ der Blanks* errechnet sich $3\sigma_{BL} = 3,9$

Daraus ergibt sich die kleinste akzeptierte Absorption an der Nachweisgrenze mit

$$\bar{x}_{BL} + 3\sigma_{BL} = 5,4 + 3,9 = 9,3$$

Aus der Regressionsgeraden ergibt sich eine **Nachweisgrenze von 1 ng**.

Die Bestimmungsgrenze kann nach RÜCKER, NEUGEBAUER und WILLEMS (1992) laut Bekanntmachung des Leitfadens einer guten Herstellungspraxis für pharmazeutische Produkte der Pharmazeutischen Inspektionskommission (PIC) vom 10.08.1990 als 10fache Standardabweichung des Blindwertauschens an-

* Nach dem Ausreißertest nach NALIMOV (aus KAISER und GOTTSCHALK 1972) dürfte man den Blankwert von 2 als hochsignifikanten Ausreißer entfernen. Dies wurde bewußt nicht gemacht, da sich dann eine unrealistisch kleine Nachweisgrenze ergeben hätte und solche »Ausreißer« durch die NullwertEinstellung am Gerät durchaus typisch sind.

gegeben werden, damit ergibt sich das kleinste akzeptierte Signal an der Bestimmungsgrenze mit

$$\bar{x}_{BL} + 10\sigma_{BL} = 5,4 + 13 = 18,4$$

Aus der Regressionsgeraden ergibt sich eine **Bestimmungsgrenze** von **5 ng**.

Diese Bestimmungsgrenze ist mit reiner Aufschlußsäure (65% HNO_3) realistisch. Bei Messungen mit Aufschlußsäure, die Druckaufschlußbedingungen unterworfen war (Erhitzen auf 170°C), konnte erst ab 10 ng vernünftig gemessen werden, da ohne Pflanzenmaterial ein falscher Blindwert von ca. 5 ng durch die gekochte Aufschlußsäure entstand, der wahrscheinlich durch nitrose Gase verursacht wurde. Bei der Routineaufschlußaufbereitung (Ausblasen, Zusatz von $\text{NH}_3(\text{OH})\text{Cl}$) konnten die nitrosen Gase nicht quantitativ entfernt werden*. Dieser Blindwert trat nicht auf bei Zusatz von Pflanzenmaterial, das weniger als 5 ng Hg enthielt, außerdem ergaben spätere Untersuchungen mit dem Amalgamverfahren einen deutlich kleineren Blindwert in der verwendeten Aufschlußsäure (ca. 0,7 ng/ml, d.h. hier 1,4 ng). Offensichtlich wurden nitrose Komponenten beim Aufschluß verbraucht. Störungen durch Reste nitroser Gase in Pflanzenaufschlüssen konnten mit der D2-Untergrundkompensation befriedigend ausgeschaltet werden. Da im unteren Bereich diese Unsicherheit auftritt, wurde die Kalibrierung für die Pflanzenanalytik erst ab 10 ng begonnen und der mit Aufschlußsäure ohne Pflanzenmaterial (nach Druckaufschlußbedingungen) gemessene Blindwert vernachlässigt.

Präzision über den ganzen Meßbereich

Die Präzision (=relative Standardabweichung) unterschreitet über den gesamten Meßbereich 5%.

Einfluß von salpetersauren Pflanzenaufschlüssen auf die Empfindlichkeit:

Die Kalibriergerade wurde mit reiner Aufschlußsäure (HNO_3 65%) erstellt. Es mußte noch überprüft werden, ob in realen Pflanzenaufschlüssen die bei der

* Nach Entfernen der nitrosen Gase und mehrstündigem Stehenlassen der Probe bildeten sich diese wieder neu, so daß eine quantitative Entfernung schwer realisierbar ist.

Kalibration ermittelte Empfindlichkeit und Präzision ebenfalls erreicht wird. Bekannte Ursachen zur Verminderung der Empfindlichkeit sind Reste organischen Materials an denen das Quecksilber gebunden ist und hohe Sulfidgehalte. Die Reduktion mit SnCl_2 kann außerdem schon mit geringen Jodidmengen vollständig verhindert werden.

Zur Kontrolle, ob die Pflanzenaufschlüsse Störsubstanzen enthalten, die Einfluß auf die Empfindlichkeit haben, wurde jeder Aufschluß nach erfolgter Messung nochmals mit einer bekannten Menge Hg^{2+} -Standard aufgestockt und die erzielte Absorption mit der bei der Kalibrierung erzielten verglichen. Obwohl Salpetersäuredruckaufschlüsse nachweislich unvollständig sind, außerdem Knoblauch untersucht wurde, der bekanntlich eine schwefelhaltige Aminosäure bzw. Polysulfide enthält, konnte keine Beeinträchtigung der Empfindlichkeit (innerhalb einer Fehlergrenze von 10% Abweichung und bei gleicher Säurekonzentration) in den verschiedensten Pflanzenaufschlüssen gefunden werden. Die Präzision der zuaddierten Werte unterschied sich ebenfalls nicht signifikant von der bei der Kalibration erzielten. Tabelle 15 zeigt vergleichend die zu Pflanzenaufschlüssen zuaddierten 40 ng-Werte.

Tab. 15: Vergleich gemessener Absorptionen für jeweils 40 ng Hg^{2+} , links bei der Kalibrierung in reiner Aufschlußsäure, rechts Additionen zu realen Pflanzenaufschlüssen:

	Absorption ($\times 1000$)	
40 ng	111	$\bar{x}=110$ $\sigma=2,8$ RSD=2,5%
"	115	
"	109	
"	108	
"	109	

	Absorption ($\times 1000$)	
40 ng	108	$\bar{x}=108$ $\sigma=3,2$ RSD=3,0%
"	109	
"	108	
"	112	
"	103	

Bestimmung der Richtigkeit der Methode :

Unter der Richtigkeit eines Analysenverfahrens versteht man das Ausmaß der Übereinstimmung zwischen den ermittelten und den wahren Werten der gemessenen Proben, wobei die Richtigkeit von systematischen Fehlern beeinflusst wird. Ein gut reproduzierbares Ergebnis muß nicht unbedingt richtig sein, da eventuell der wahre Wert nicht getroffen wird.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Richtigkeit ist die Wiederfindung von hinzugegebenen Quecksilbermengen. Bei der Pflanzenanalytik stehen außerdem internationale Referenzmaterialien mit zertifiziertem bzw. akzeptiertem Quecksilbergehalt zur Verfügung. Diese werden z.B. vom Community Bureau of Reference (BCR) der Europäischen Gemeinschaft und vom National Institute of Standards and Technology (NIST) (früher National Bureau of Standards) der USA angeboten. Es wurden Olivenblätter (BCR Nr.62) mit einem zertifizierten Gehalt von 280 ng/g +/- 20 ng/g Hg, die durch ihre fetthaltige Matrix besondere Anforderungen an das Aufschlußverfahren stellen, und für den unteren Bereich Apfelblätter (NIST Nr.1515) mit einem zertifizierten Gehalt von 44 ng/g +/- 4 ng/g Hg als Referenzmaterial ausgewählt. Beide Referenzmaterialien wurden in unregelmäßigen Abständen zur Kontrolle der Routinemessungen mitgemessen. Dies ist von besonderer Bedeutung, da die Hg-Standards schwieriger als das Referenzmaterial konstant zu halten sind.

Tab. 16: Auflistung und statistische Auswertung der im September 1992 routinemäßig durchgeführten Bestimmungen der Referenzmaterialien BCR Nr.62 und NIST Nr.1515 (in ng/g)

Datum	BCR Nr.62	NIST Nr.1515	Datum	BCR Nr.62	NIST Nr.1515
02.09.92	276		11.09.92	296	
	292		16.09.92	285	44
03.09.92	266	48	22.09.92	288	46
		43			
07.09.92	291	42	25.09.92	320	47
08.09.92	300	46		287	
10.09.92	270	41		305	
Auswertung BCR Nr.62 (zertifiziert mit 280 ng/g +/- 20 ng/g)			Auswertung NIST Nr.1515 (zertifiziert mit 44 ng/g +/- 4 ng/g)		
$\bar{x} = 289,7$	$\sigma = 15,0$	RSD = 5,1%	$\bar{x} = 44,7$	$\sigma = 2,3$	RSD = 5,3%
95% Konfidenzintervall $a = 1,96 \times \sigma / n^{0,5} = 8,5$			95% Konfidenzintervall $a = 1,96 \times \sigma / n^{0,5} = 1,5$		

Diese Werte sind jeweils das Ergebnis der Vermessung eines Aufschlusses.

Vergleicht man die eigenen Messungen mit dem Zertifikat des Referenzmaterials, so kann eine sehr gute Übereinstimmung mit den dort angegebenen Werten

festgestellt werden. Auch der gefundene Mittelwert von 289,7 ng/g im Referenzmaterial BCR Nr.62 liegt sehr gut im Vertrauensbereich des Zertifikates.

Mit realen Proben war die erreichte Präzision deutlich schlechter. Es wurden in der Routine immer Doppelbestimmungen mit 2 Aufschlüssen vermessen. Der Mittelwert wurde als Ergebnis angegeben, wenn beide Werte nicht mehr als 10% voneinander abwichen. Dies traf beim überwiegenden Teil der Proben zu. Im anderen Fall wurden weitere Doppelbestimmungen durchgeführt, so lange bis nach Entfernen von signifikanten Ausreißern nach NALIMOV (aus KAISER und GOTTSCHALK 1972) eine Präzision kleiner oder gleich 10% erreicht wurde. Die bessere Präzision bei den Referenzmaterialien hängt wahrscheinlich mit der besseren Homogenität des Probenmaterials zusammen.

Überprüfung der Richtigkeit für organische Hg-Verbindungen:

Aus den Zertifikaten der Referenzmaterialien kann man die Bindungsform des Quecksilbers nicht entnehmen. Um sicher zu gehen, daß nach Salpetersäuredruckaufschluß mit dem beschriebenen Verfahren auch organische Quecksilberverbindungen vollständig erfaßt werden, können daher nur Wiederfindungsraten mit zudotiertem Methylquecksilberchlorid Aufschluß geben.

Es wurde mit Methylquecksilberchlorid (rein, Fa. FERAk Ch.B. 14092) ein wäßriger Standard hergestellt. Zur Berechnung des Hg-Gehalts wurde eine Molmasse von 251 g für Methylquecksilberchlorid und 200 g für Quecksilber zugrundegelegt, d.h. für den der Standard mit 100 mg/l Hg betrug die Einwaage 125 mg/l. Der tatsächliche Gehalt wurde anschließend mit unterschiedlichen Verfahren bestimmt. Tabelle 17 zeigt die Ergebnisse.

Tab. 17: Ergebnisse der Gehaltsbestimmungen in wäßrigem Methylquecksilberchloridstandard von theoretisch 100 mg/l Hg.

Aufschluß-/Meßmethode	gefundener Gehalt	=% vom ber. Wert
Salpetersäuredruckaufschluß/AAS	66 mg/l	66%
Königswasseraufschluß/AAS*	67 mg/l	67%
Salpetersäuredruckaufschluß/ Inversvoltammetrie	72 mg/l	72%
Inversvoltammetrie ohne Aufschluß	60 mg/l	60%

Diese in sich sehr gut übereinstimmenden, aber offensichtlich zu niedrigen Werte könnten theoretisch mehrere Ursachen haben:

- Es könnte sich nicht alles Methylquecksilberchlorid gelöst haben (tatsächlich dauerte es mehrere Stunden im Ultraschallbad, bis die letzten sichtbaren Krümel verschwanden).
- Das gekaufte Methylquecksilberchlorid war verunreinigt und hatte einen Gehalt < 100%.
- Beide angewandte Aufschlußverfahren zerstören das Methylquecksilberchlorid nicht vollständig oder es gibt Verluste durch Überdruck.

Die erste unter a) genannte Ursache läßt sich nicht zu 100% ausschließen, obwohl in der Literatur wäßrige Standards in diesem Konzentrationsbereich beschrieben sind (JÖRISSEN 1974). Die wäßrige Stammlösung war über mehrere Monate im Kühlschrank stabil, so daß die Lösungsgeschwindigkeit als Fehlerquelle wegfällt. Die zweite unter b) genannte Ursache wurde mittels Massenspektroskopie geprüft. Auf dem Massenspektrum war deutlich eine Verunreinigung mit Methylquecksilberbromid (Molmasse 296 g), ferner auch etwas Methylquecksilberjodid (Molmasse 327 g) zu erkennen. Das Massenspektrum (siehe Abb. 25) gibt hierzu leider keine quantitative Information. Ein wahrer Gehalt von 90% ist allerdings danach wahrscheinlicher als 100%). Rechnerisch wäre der theoretische Gehalt bei 100% Methylquecksilberbromid 85% (bei 100% Methylquecksilberjodid wären es 77%).

* Diese Bestimmung wurde von Frau Stendel an der Biologischen Bundesanstalt durchgeführt.

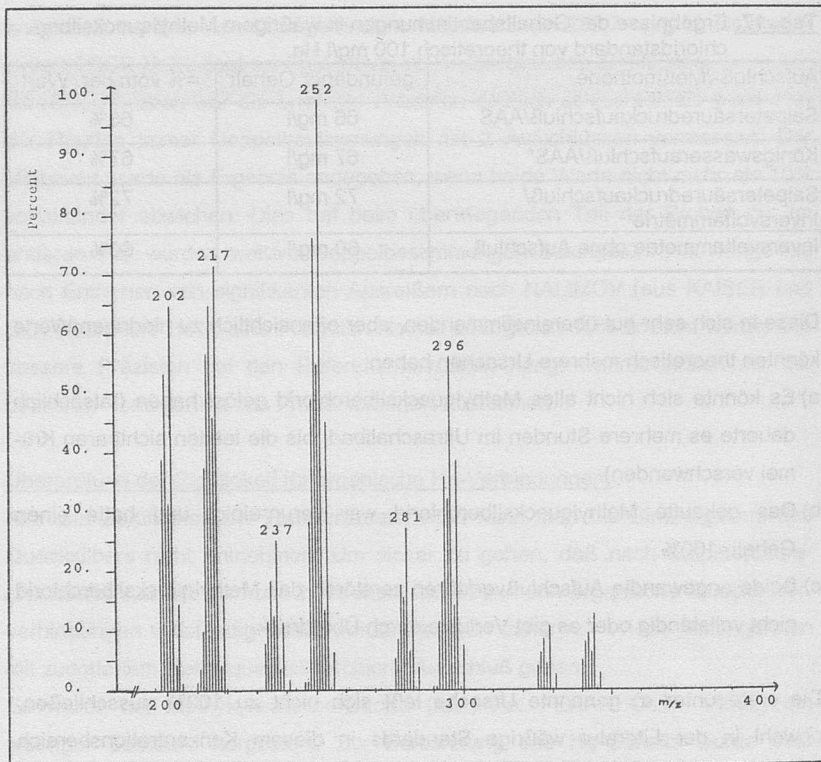


Abb. 25: Massenspektrum des verwendeten Methylquecksilberchlorids

202 = Hg	252 = CH ₃ HgCl	327 = HgJ
217 = CH ₃ Hg	281 = HgBr	342 = CH ₃ HgJ
237 = HgCl	296 = CH ₃ HgBr	

Die Ursache c), daß der Druckaufschluß Methylquecksilber nur unvollständig zerstört, ist relativ unwahrscheinlich, denn Salpetersäuredruckaufschlüsse werden routinemäßig auch zur Gesamtquecksilberbestimmung in Fischen eingesetzt (§35 LMBG), deren durchschnittlicher Methylquecksilberanteil 90% beträgt (JÖRISSEN 1974). Die Dichtigkeit der Druckaufschlüsse konnte mit anorganischem Hg einwandfrei nachgewiesen werden.

Betrachtet man die Ergebnisse der später durchgeführten GC-AAS-Messungen zum Methylquecksilbergehalt in Pflanzen, so war der höchste prozentuale Anteil

des Methylquecksilbers am Gesamtquecksilber 0,7%. Bei einer Fehlergrenze von 10% bei den Gesamtquecksilberbestimmungen ist die Differenz daher in jedem Fall unerheblich.

Das Umpumpverfahren in der hier beschriebenen Variante mit Satorius Proberöhrchen (Volumen 40 ml, Durchmesser 2 cm) ist für ein Probenvolumen von bis ca. 10 ml (incl. SnCl_2 -Lösung, d.h. bis maximal 4 ml Aufschlußlösung*) geeignet. Bei einer Bestimmungsgrenze von 10 ng ist demnach eine quantitative Bestimmung von Quecksilber ab einer Konzentration von 25 ng/g in der Pflanze bei max. 400 mg Drogeneinwaage (hierfür werden 4 ml Aufschlußsäure benötigt) möglich. Organische Quecksilberverbindungen werden ebenfalls erfaßt. Dies wurde mit Methylquecksilberchlorid überprüft.

Nicht geeignet ist das Umpumpverfahren zur Bestimmung der Grundbelastung von Pflanzen, ebensowenig zur Bestimmung von Hg in pharmazeutischen Zubereitungen im Bereich der Trinkwasserverordnung (um 1 ng/ml). Für diese Zwecke muß die Nachweisgrenze des Verfahrens noch verbessert werden, was am besten durch die Amalgamtechnik erreicht werden kann.

* Hierfür muß neu kalibriert werden, da die Säurekonzentration Einfluß auf die Absorption hat.

3.2.4.3. Kaltdampf-Amalgamverfahren für pharmazeutische Zubereitungen

Bei allen Kaltdampftechniken läßt sich die Nachweisgrenze durch die Amalgamierung nochmals um etwa den Faktor 10 verbessern. Dies ist durch die bei der Amalgamierung stattfindenden Konzentrierung und schlagartigen "trockenen" Freisetzung durch eine leistungsfähige Heizung zu erklären. Ein weiterer positiver Effekt ist die Steigerung der Selektivität, da Feuchtigkeit und nitrose Gase, die bei der einfachen Kaltdampftechnik die Messung stören können, an einer Edelmetallfalle wie z.B. einem Au/Pt-Netz nicht amalgamiert werden. Diesen Vorteilen steht entgegen, daß

- a) die **Analysenzeit signifikant verlängert** wird: Alle im Handel erhältlichen Amalgamsysteme benötigen mindestens 2 min für die Amalgamierung.
- b) die **Kosten** der im Handel erhältlichen Amalgamsysteme beträchtlich sind und zwischen 17.000 und 22.000 DM betragen.

Beide Nachteile konnten vermieden werden, denn aus den Amalgamierungsversuchen mit der Au/Pt-Netzelektrode und der leistungsstarken Membranpumpe (Typ 1.200.002 REGLERWERK DRESDEN, Leistung ca. 3,2 l/min) war schon bekannt, daß die quantitative Amalgamierung aus bis zu 10 ml Probenvolumen (incl. Reduktionsmittel) in weniger als 20 s abläuft. Für 100 ml Probenvolumen wurden quantitative Amalgamierungen innerhalb einer Minute erreicht.

Außerdem werden die Kosten handelsüblicher Amalgamsysteme hauptsächlich durch die elektrische Ausheizereinheit mit automatischer Steuerung verursacht. Das für die Amalgamierung erforderliche Au/Pt-Netz ist bereits für ca. 200 DM erhältlich. Da an jedem Graphitofen eine automatisch gesteuerte elektrische Heizeinheit schon vorhanden ist, lag es nahe, an unserem Graphitrohrföfen zu überprüfen, ob dieser sich als Ausheizereinheit für die Amalgamtechnik eignet.

Erste Voraussetzung hierfür war, daß sich die beiden Quarzfenster an den Graphitrohrenden entfernen ließen. Als zweites mußte die automatische Temperatursteuerung auch dann funktionieren, wenn sich das Graphitrohr außerhalb des Strahlenganges befindet. Beide Voraussetzungen waren beim UNICAM PU 9100X erfüllt, bei mehreren Graphitöfen anderer Hersteller ist gleiches möglich.

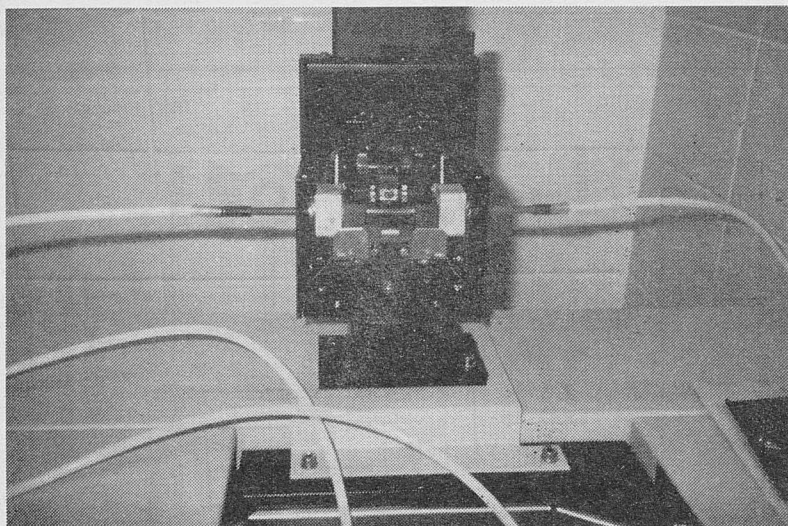


Abb. 26: Der geöffnete Graphitofen des UNICAM PU 9100X mit eingebautem Quarzrohr und Au/Pt-Netz (PERKIN ELMER)

Die Gesamtapparatur ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Links die Einstellung während der Reduktion und Amalgamierung, rechts während des Trocknens und beim Ausheizen. Der genaue Zeitverlauf ist in Tab. 18 dargestellt.

Tab. 18: Zeitlicher Verlauf einer Messung (nach Zugabe der SnCl_2 -Lösung)

Zeit (Sek.)	Pumpe	Temperatur Graphitrohr	Einstellung (siehe Abb. 27)	Bemerkungen
0 - 10	aus	20°C	1	Reduktion (Schütteln)
10 - 30	an	20°C	1	Amalgamierung
30 - 40	aus	20°C	2	Trocknung des Au/Pt-Netz
40 - 70	aus	900°C	2	Messung
70 - 80	aus	600/300°C	2	schonende Abkühlphase

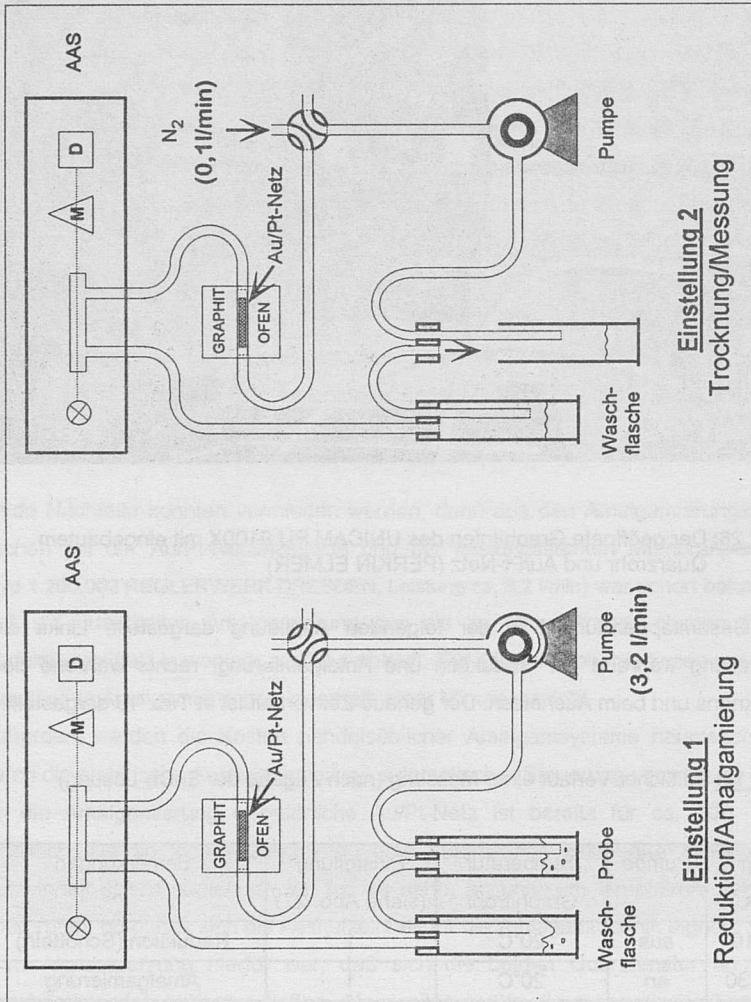


Abb. 27: Skizze der neu entwickelten Kaltdampf-Amalgammethode

Alle in Tab. 18 angegebenen Phasen lassen sich am Bildschirm kontrollieren. Ab ca. 10 ng ist auch die Absorption während der Amalgamierungsphase sichtbar.

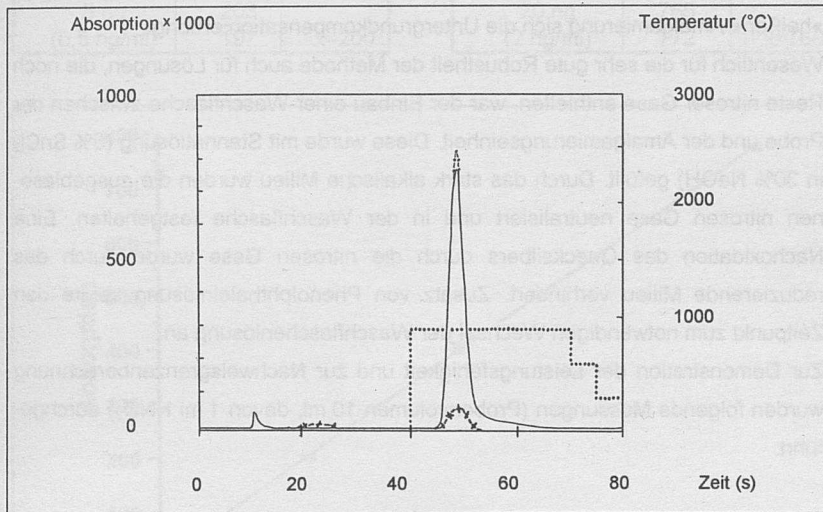


Abb. 28: Amalgamierungs- und Freisetzungssignal von 20 ng/g Quecksilber

- = korrigierte Absorption
- - - = Absorption (Hohlkathodenlampe)
- x-x-x- = Absorption (Deuteriumlampe)
- = Temperaturprogramm

20 ng ist die Obergrenze des linearen Bereiches, man sieht deutlich, daß der größte Teil des Quecksilbers schon nach 10 Sekunden amalgamiert ist. Zur Überprüfung der quantitativen Amalgamierung wurde dieselbe Probe nach 5 min Ruhezeit nochmal mit 2 ml SnCl_2 versetzt und nochmals vermessen. Es wurde dann nur der Blindwert des Systems gemessen, so daß von einer quantitativen Amalgamierung ausgegangen werden kann. Der Vorteil der schnellen Amalgamierung liegt nicht nur in der Zeitersparnis, auch die Belastung des Au/Pt-Netzes mit Feuchtigkeit sowie mit anderen Störsubstanzen wird damit wesentlich verringert. Über Störungen der Amalgamierung berichtete ausführlich SINEMUS und MAIER (1984). Man sieht am Untergrundsignal (gelb), daß die 10 Sekunden Trocknungszeit vor der Freisetzung nicht ausreichen, um das Au/Pt-Netz voll-

ständig zu trocknen. Die D_2 -Untergrundkompensation beseitigt aber diese Störabsorption vollständig. Nach SINEMUS (1995) sind auch Amalgamierungen bei höheren Temperaturen (bis 140°C) möglich. Es ist denkbar, daß nach einer »heißen« Amalgamierung sich die Untergrundkompensation erübrigt.

Wesentlich für die sehr gute Robustheit der Methode auch für Lösungen, die noch Reste nitroser Gase enthielten, war der Einbau einer Waschflasche zwischen der Probe und der Amalgamierungseinheit. Diese wurde mit Stannatlösung (5% SnCl_2 in 30% NaOH) gefüllt. Durch das stark alkalische Milieu wurden die ausgeblasenen nitrosen Gase neutralisiert und in der Waschflasche festgehalten. Eine Nachoxidation des Quecksilbers durch die nitrosen Gase wurde durch das reduzierende Milieu verhindert. Zusatz von Phenolphthaleinlösung zeigte den Zeitpunkt zum notwendigen Wechsel der Waschflaschenlösung an.

Zur Demonstration der Leistungsfähigkeit und zur Nachweisgrenzenberechnung wurden folgende Messungen (Probenvolumen 10 ml, davon 1 ml HNO_3) durchgeführt:

Tab. 19: Meßwerte des Amalgamverfahrens

	Absorption ($\times 1000$)		
BLANK	15	13	$\bar{x}=14,6$ $\sigma=4,8$
	11	14	
	19	19	
	27	12	
	9	9	
	11	16	
	16	14	

	Absorption ($\times 1000$)		
1 ng(=0,1 ng/ml)	51	50	$\bar{x}=50,4$ $\sigma=3,7$ RSD=7,4%
	53	44	
	51	47	
	51	48	
	54	49	
	59	46	
	51	51	

		Absorption (x 1000)				Absorption (x 1000)	
2 ng (0,2 ng/ml)	82	x=86	10 ng (1 ng/ml)	391	x=398	20 ng (2 ng/ml)	765
	89			406			772
5 ng (0,5 ng/ml)	203	x=200					
	197						

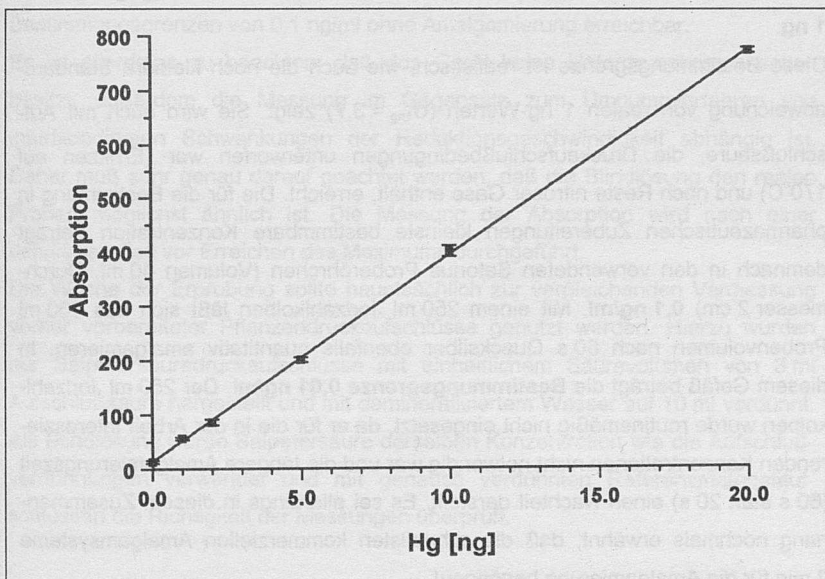


Abb. 29: Regressionsgerade durch mit dem Amalgamverfahren erhaltenen Kalibrierwerten: $y = 37,8x + 14,0$ (Regressionskoeffizient $r = 0,99995$)

Berechnung der Nachweisgrenze nach DIN 51401 (Teil1):

Aus $\sigma = 4,8$ der Blanks errechnet sich $3\sigma_{BL} = 14,3$

Daraus ergibt sich die kleinste akzeptierte Absorption an der Nachweisgrenze mit

$$x_{BL} + 3\sigma_{BL} = 14,6 + 14,3 = 28,9$$

Aus der Regressionsgeraden ergibt sich eine Nachweisgrenze von **0,4 ng**.

Die Bestimmungsgrenze wird nach RÜCKER, NEUGEBAUER und WILLEMS (1992) laut Bekanntmachung des Leitfadens einer guten Herstellungspraxis für pharmazeutische Produkte der Pharmazeutischen Inspektionskommission (PIC)

vom 10.08.1990 als 10fache Standardabweichung des Blindwertauschens angegeben, damit ergibt sich das kleinste akzeptierte Signal an der Bestimmungsgrenze mit

$$x_{BL} + 10\sigma_{BL} = 14,6 + 48 = 62$$

Aus der Regressionsgeraden ergibt sich eine **absolute Bestimmungsgrenze** von **1 ng**.

Diese Bestimmungsgrenze ist realistisch, wie auch die noch kleinere Standardabweichung von realen 1 ng-Werten ($\sigma_{1ng} = 3,7$) zeigt. Sie wird auch mit Aufschlußsäure, die Druckaufschlußbedingungen unterworfen war (Erhitzen auf 170°C) und noch Reste nitroser Gase enthält, erreicht. Die für die Bestimmung in pharmazeutischen Zubereitungen kleinste bestimmbare Konzentration beträgt demnach in den verwendeten Satorius Proberöhrchen (Volumen 40 ml, Durchmesser 2 cm) **0,1 ng/ml**. Mit einem 250 ml Jodzahlkolben läßt sich aus 100 ml Probenvolumen nach 60 s Quecksilber ebenfalls quantitativ amalgamieren. In diesem Gefäß beträgt die **Bestimmungsgrenze 0,01 ng/ml**. Der 250 ml Jodzahlkolben wurde routinemäßig nicht eingesetzt, da er für die in der Arbeit interessierenden Konzentrationen nicht notwendig war und die längere Amalgamierungszeit (60 s statt 20 s) einen Nachteil darstellt. Es sei allerdings in diesem Zusammenhang nochmals erwähnt, daß die schnellsten kommerziellen Amalgamsysteme 2 min für die Amalgamierung benötigen!

3.2.4.4. Fließinjektionstechnik

Für eine Woche stellte die Firma LEEMANN LABS ein Fließinjektionssystem PS 200 zur Verfügung. Das Gerät ist nur für die Quecksilberanalytik ausgerichtet und kann daher auf einen Monochromator verzichten. Dadurch wird die absolute Empfindlichkeit im Vergleich zur herkömmlichen AAS deutlich erhöht und es sind Bestimmungsgrenzen von 0,1 ng/ml ohne Amalgamierung erreichbar.

Es ist allerdings zu beachten, daß das Gerät keine Untergrundkompensation besitzt, außerdem die Messung im Gegensatz zum Umpumpverfahren von matrixbedingten Schwankungen der Reduktionsgeschwindigkeit abhängig ist. Daher muß sehr genau darauf geachtet werden, daß die Blindlösung den realen Proben möglichst ähnlich ist. Die Messung der Absorption wird nach einer definierten Zeit vor Erreichen des Maximums durchgeführt.

Die Woche der Erprobung sollte hauptsächlich zur vergleichenden Vermessung vorher vorbereiteter Pflanzendruckaufschlüsse genutzt werden. Hierzu wurden nur Salpetersäuredruckaufschlüsse mit einheitlichem Säurevolumen von 3 ml Aufschlußsäure hergestellt und mit demineralisiertem Wasser auf 10 ml verdünnt. Als Blindlösung wurde Salpetersäure derselben Konzentration wie die Aufschlußverdünnungen verwendet und mit genauso verdünnten Referenzmaterialaufschlüssen die Richtigkeit der Messungen überprüft.

Probenname	Referenzwert (ng/ml)	Messwert (ng/ml)	Abweichung (%)
Blindlösung	0,1	0,1	0
Referenzstandard 1	1,0	1,0	0
Referenzstandard 2	2,0	2,0	0
Referenzstandard 3	3,0	3,0	0
Referenzstandard 4	4,0	4,0	0

3.2.5. Atomfluoreszenzspektrometrie

Die Atomfluoreszenz ist fast um den Faktor 1000 empfindlicher als die AAS, und es sollte daher getestet werden, ob sich dieser Vorteil auch bei der Bestimmung von Pflanzenaufschlüssen einsetzen läßt. Gleichzeitig mußte geprüft werden, ob Quenchingeffekte durch Feuchtigkeit oder nitrose Gase Probleme bereiten. Das Atomfluoreszenz-Meßsystem des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz, das normalerweise zur Luftanalytik (z.B. auch in Marktredwitz) eingesetzt wird, enthält ein Amalgamierungssystem mit goldbedampftem Quarzsand. Dieses ist für die pg-Mengen, die damit in der Luft nachgewiesen werden, günstiger als ein Au/Pt-Netz, das für die Pflanzen und Trinkwasseranalytik ausreichend ist. Zur Quecksilberanreicherung wurde ebenfalls ein bestimmter Teil der Aufschlußlösung mit SnCl_2 reduziert, das gebildete Hg^0 aber durch den Luftstrom des kontinuierlich ansaugenden Probenahmesystems ausgetrieben und in den Anreicherungsröhrchen mit goldbedampften Quarzsand amalgamiert. Die Analyse erfolgte durch Zersetzen des in dem Anreicherungsröhrchen gebildeten Amalgams bei 700°C und Messung des freigesetzten Quecksilbers im Fluoreszenzspektrometer.

Tab. 20: Ergebnisse der Vergleichsmessungen gleicher Volumina frisch reduzierter salpetersauren Lösungen aufgeschlossener Drogen

Analysen Nr.	Hg-Menge LfU-Meßsystem (Amalgam-AFS)	Hg-Menge FU-Meßsystem (Amalgam-AAS)
1	1,2 ng	1,6 ng
2	1,5 ng	1,5 ng
3	2,9 ng	2,8 ng
4	2,3 ng	2,4 ng
5	2,2 ng	2,3 ng

Die Meßergebnisse zeigen, daß die beiden Meßverfahren gleichwertig sind, den Quecksilbergehalt in salpetersauren Pflanzendruckaufschlüssen zu bestimmen. In diesem Konzentrationsbereich ist auch das Au/Pt-Netz (PERKIN ELMER) und der goldbedampfte Quarzsand gleichwertig.

Da bei der AFS in Kombination mit Amalgamtechnik keine Nachteile erkennbar sind, wird diese wahrscheinlich in nächster Zeit die Methode der Wahl zur Quecksilberbestimmung sein.

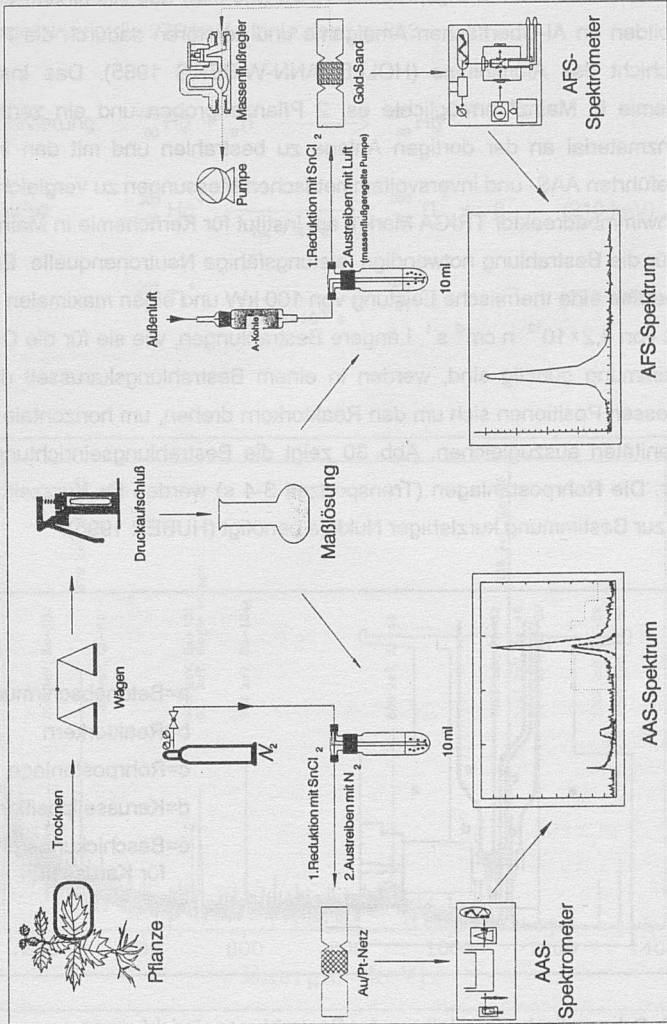


Abb. 29: Schema zur Bestimmung von Quecksilber in Pflanzendruckaufschlüssen mit der Atomfluoreszenzspektrometrie

3.2.6. Neutronenaktivierungsanalyse

Bestrahlungen quecksilberhaltiger Proben werden in Deutschland nur von wenigen Reaktoren durchgeführt, da viele Bauteile im Reaktor wegen der kurzen Halbwertszeit des Aktivierungsprodukts Al-28 (2,3 min) aus Aluminium sind. Hg-Salze bilden an Al-Oberflächen Amalgame und zerstören dadurch die Passivierungsschicht des Aluminiums (HOLLEMANN-WIBERG 1985). Das Institut für Kernchemie in Mainz* ermöglichte es, 2 Pflanzenproben und ein zertifiziertes Referenzmaterial an der dortigen Anlage zu bestrahlen und mit den in Berlin durchgeführten AAS- und inversvoltammetrischen Messungen zu vergleichen.

Der Schwimmbadreaktor TRIGA Mark II am Institut für Kernchemie in Mainz lieferte die für die Bestrahlung notwendige leistungsfähige Neutronenquelle. Er hat im Dauerbetrieb eine thermische Leistung von 100 kW und einen maximalen Neutronenfluß von $4,2 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Längere Bestrahlungen, wie sie für die Quecksilberbestimmung günstig sind, werden in einem Bestrahlungskarussell durchgeführt, dessen Positionen sich um den Reaktorkern drehen, um horizontale Flußinhomogenitäten auszugleichen. Abb. 30 zeigt die Bestrahlungseinrichtungen am Reaktor. Die Rohrpostanlagen (Transportzeit 3-4 s) werden für Kurzzeitbestrahlungen zur Bestimmung kurzlebiger Nuklide benötigt (HUBER 1995).

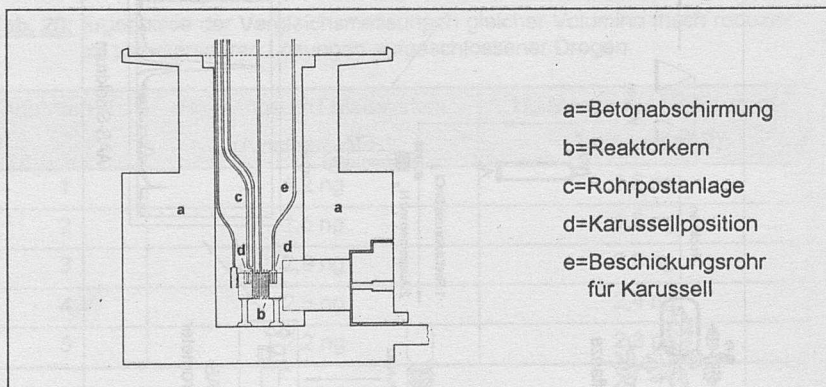


Abb. 30: Schematische Darstellung der Bestrahlungseinrichtungen am Forschungsreaktor TRIGA Mark II, Mainz (aus HUBER et al. 1994)

* Die Messungen wurden freundlicherweise von Günter Huber durchgeführt.

Es wurden jeweils 500 mg der gepulverten Drogen in Polyethylenkapseln eingewogen und diese im Bestrahlungskarussell 6 h mit 7×10^{11} Neutronen/cm² x s. bestrahlt. Nach einer Abklingzeit von 6 Wochen wurden die Aktivitäten mittels HP-Germaniumdetektor (HP=high purity) gemessen.

Ausgewertet wurde die 279 keV - Linie des Hg-203.

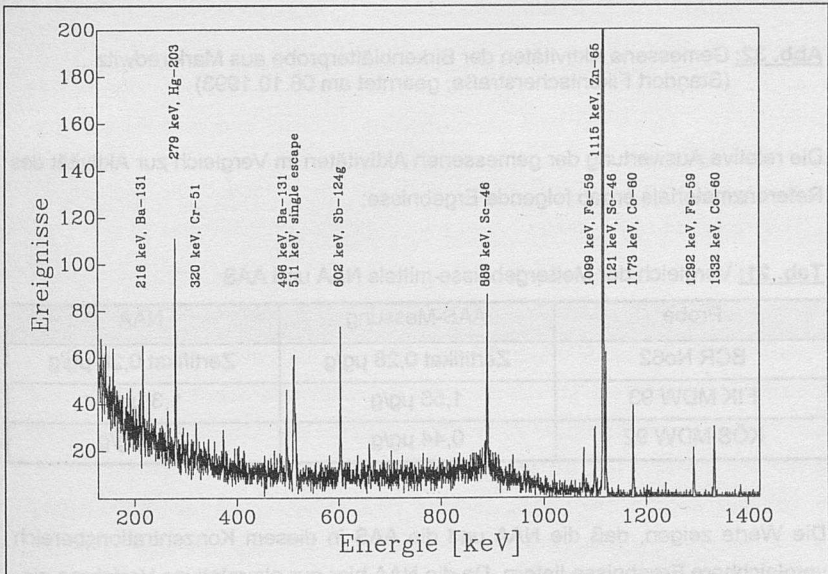
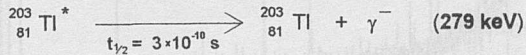
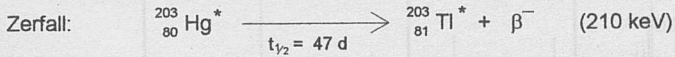
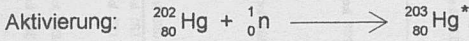


Abb. 31: Gemessene Aktivitäten der Birkenblätterprobe aus Marktredwitz (Standort Kösseinestraße, geerntet am 03.10.1992)

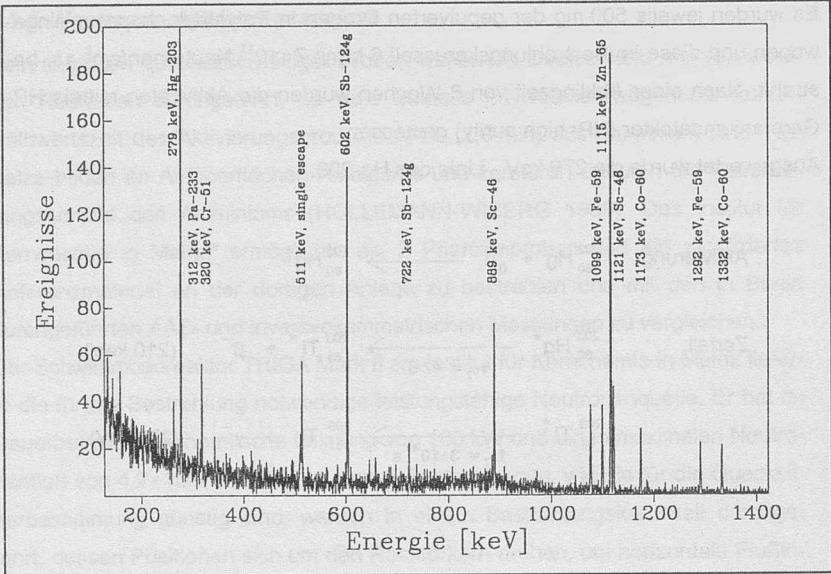


Abb. 32: Gemessene Aktivitäten der Birkenblätterprobe aus Marktredwitz (Standort Fikentscherstraße, geerntet am 06.10.1993)

Die relative Auswertung der gemessenen Aktivitäten im Vergleich zur Aktivität des Referenzmaterials ergab folgende Ergebnisse:

Tab. 21: Vergleich der Meßergebnisse mittels NAA und AAS

Probe	AAS-Messung	NAA
BCR No62	Zertifikat 0,28 µg/g	Zertifikat 0,28 µg/g
FIK MDW 93	1,56 µg/g	1,3 µg/g
KÖS MDW 92	0,44 µg/g	0,42µg/g

Die Werte zeigen, daß die NAA und die AAS in diesem Konzentrationsbereich vergleichbare Ergebnisse liefern. Da die NAA hier nur als relatives Verfahren eingesetzt werden konnte, sind beide Methoden als gleichwertig zu betrachten. Weder der NAA- noch der AAS-Wert kann als der absolut richtige Wert bezeichnet

werden. Um genauere Aussagen machen zu können, müßte die Zahl der Messungen bzw. Proben erhöht werden, dies war allerdings nicht möglich. Da jedoch die NAA und die AAS zwei völlig unabhängige Methoden sind und bei der NAA außerdem kein Aufschluß erforderlich ist, vervollständigt dieser Vergleich im wissenschaftlichen Sinne die Validierung des kompletten AAS-Verfahrens zur Gesamtquecksilberbestimmung in Pflanzen.

3.3. Vergleichende Diskussion der Methoden zur Gesamtquecksilberbestimmung in Pflanzen

Die Zahl der Einzelschritte eines kompletten Analysenverfahrens bestimmt auch entscheidend die Zahl der Fehlerquellen. Andererseits sinkt die Qualität hochempfindlicher Analysemethoden erheblich durch komplexe Probenmatrices.

Der zentrale Punkt ist hier im Probenaufschluß zu sehen. **Aufschlußlose Methoden** reduzieren die Zahl der Einzelschritte. Hier ist vor allem die **Neutronenaktivierungsanalyse** zu nennen, deren Meßqualität durch Pflanzenmatrix nicht beeinträchtigt wird. Ihr wird daher in der Literatur die größte Richtigkeit zugesprochen. Sie ist aber wegen der notwendigen Nähe zu einem Reaktor und wegen der langen Abklingzeit bis zur Messung (6 Wochen) für Routinemessungen nicht geeignet.

Die **Kaltdampf-AAS** liefert mit nicht aufgeschlossenen Proben nur sehr unsichere Werte und kann nur bei stärker belasteten Pflanzen angewendet werden. Mit den anderen Methoden ist eine aufschlußlose Messung grundsätzlich nicht möglich.

Daher ist im allgemeinen ein **Probenaufschluß** nicht zu vermeiden. Da mit Quecksilber als flüchtigem Element vollständige, verlustfreie Aufschlüsse technisch sehr aufwendig sind, unvollständige einfache Druckaufschlüsse sich aber in Kombination mit der **Kaltdampftechnik** richtig vermessen lassen, ist dieses Verfahren als valide **Schlüsseltechnik** zu sehen. Dies gilt insbesondere, wenn die Methode mit einer Amalgamierung kombiniert wird.

Die Kaltdampftechnik verbessert ohne Amalgamierung die Nachweisgrenze der AAS (im Vergleich zur Flammentchnik), ICP und ICP-MS (im Vergleich zum direkten Ansaugen der Analysenlösung) um etwa den Faktor 1000. Mit beiden Meßmethoden sind durch die Kaltdampftechnik quecksilberbelastete Pflanzen mit guter Präzision und Richtigkeit zu bestimmen, wobei die AAS deutlich billiger ist, die ICP den Vorteil eines Multielementverfahrens hat.

Mit der **Kaltdampf-Amalgamtechnik** wird eine weitere deutliche Verbesserung der Nachweisgrenze erreicht. Außerdem sind praktisch alle Analyseverfahren, seit den Ergebnissen dieser Arbeit auch die Inversvoltammetrie, ohne Störung benutzbar. In Kombination mit AAS, AFS oder mit Inversvoltammetrie sind auch Pflanzen (<20 ng/g) und pharmazeutische Zubereitungen im Bereich der Trink-

wasserverordnung (um 1 ng/ml) mit guter Präzision meßbar. Mit der AFS sind mit der Amalgamtechnik auch Ultraspurenbestimmungen um den Faktor 1000 empfindlicher möglich. Ebenso ist eine praktische Nutzung der empfindlicheren 189 nm Linie in der AAS nur mit Amalgamierung denkbar.

Der Amalgamierungsschritt wird trotzdem aus verschiedenen Gründen in vielen Labors gerne vermieden. Als Gründe werden der zusätzliche Zeitaufwand, die zusätzlichen Kosten und der Aufwand zum Schutz der Amalgamierungseinheit (Trocknungsrohr) genannt. Beim kompletten Analysenverfahren kann er - muß jedoch nicht - auch eine zusätzliche Fehlerquelle darstellen, wobei jedoch meist das Gegenteil der Fall ist, denn der Amalgamierungsschritt stellt einen Separationsschritt dar, der nach Ausheizen (AAS, AFS) oder Elektrolyse (Inversvoltammetrie) praktisch reines Quecksilber zum Analysenverfahren liefert.

Mit AAS können auch mit D₂-Untergrundkompensation durch nitrose Gase falsche Absorptionen gemessen werden. Die AFS, für die im Handel noch keine Untergrundkompensationstechniken erhältlich sind, wird schon durch Wasser empfindlich gestört (Quenching).

Die in dieser Arbeit erstmals vorgestellte kostensparende und derzeit schnellste Amalgamierungstechnik reduziert die aufgeführten Nachteile (Zeit, Kosten, Aufwand zum Schutz der Amalgamierungseinheit) so erheblich, daß sie zuletzt aufgrund ihrer guten Handhabbarkeit und der höheren Richtigkeit auch für Analysen eingesetzt wurde, für die sie wegen der Empfindlichkeit gar nicht notwendig gewesen wäre.

Ein weiteres wichtiges Kriterium zur Auswahl eines Analysenverfahrens für Routinebestimmungen ist die **Automatisierbarkeit** und der **Probendurchsatz**. Kommerziell vollautomatische Systeme arbeiten heute hauptsächlich mit der für unterschiedlichste Anwendungen einsetzbaren **Fließinjektionstechnik**. Bei der AAS ohne Amalgamierung ist ein Empfindlichkeitsverlust von ca. 20% zu verzeichnen. Dies schränkt jedoch den Anwendungsbereich bei den modernen AAS-Geräten mit sehr empfindlicher Optik kaum ein. Die Messungen sind allerdings abhängig von der matrixabhängigen Reduktionsgeschwindigkeit, daher muß für jede Probenmatrix extra geeicht werden. Dies wird aber bei einer großen Zahl ähnlicher Proben (z.B. Pflanzenaufschlüsse mit gleicher Aufschlußsäure) für den

Vorteil des vollautomatischen Betriebs im allgemeinen gerne in Kauf genommen. Wird für die Analytik die Amalgamierung benötigt, ist dies ebenfalls mit der Fließinjektionstechnik möglich, der Zeitbedarf ist jedoch mit derzeit 6 min/Einzelmessung (BAASNER 1995) im Vergleich zur hier vorgestellten Amalgammethode (2 min/Einzelmessung) deutlich länger, außerdem bleibt die Fehlerquelle »matrixbedingte Reduktionsgeschwindigkeit« bestehen (JANSSEN 1995).

Bei der **Inversvoltammetrie** werden ebenfalls Prototypen von Durchflußsystemen zum Einsatz von automatischen Probenzufuhreinrichtungen entwickelt. Der Nachteil der langen Anreicherungszeiten macht sie bei der Pflanzenanalytik nicht konkurrenzfähig. Sie wurde daher in dieser Arbeit nur zur Validierung des AAS-Verfahrens und aus wissenschaftlichen Gründen eingesetzt.

3.4. GC - AAS - Methode zur Bestimmung von organischen Hg-Verbindungen in Pflanzen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Methoden auf ihre Eignung zur Bestimmung von organischen Quecksilberverbindungen geprüft. Die bekanntesten Methoden zur Spezifizierung sind:

1. Variation der Reduktionsbedingungen bei der Kaltdampf AAS (siehe S.35):

In eigenen Versuchen wurde während der Entwicklung des Screeningverfahrens (siehe 3.2.4.1.) die getrennte Bestimmung von Phenylquecksilberacetat neben Hg^{2+} getestet. In alkalischer Lösung (1,5% NaOH) wurde mit der Methode nur anorganisches Quecksilber erfaßt, während in NaHCO_3 -Pufferlösung auch Phenylquecksilberacetat mitreduziert wurde. Wegen der schlechten Nachweisgrenze und den Problemen mit Schaumbildung ist das Verfahren für Pflanzen nicht geeignet. Es wurde auch die bekannteste AAS-Methode zur Spezifizierung von MAGOS (1971) in der verbesserten Version von JÖRRISSON (1974), die als Reduktionsmittel Stannatlösung mit Cu^{2+} -Katalysator verwendet, mit Methylquecksilberchlorid und Phenylquecksilberacetat getestet. Die erzielten Trennungen waren sehr gut, jedoch ist die Nachweisgrenze für Pflanzen nicht ausreichend.

2. Gaschromatographische Bestimmungsmethoden

Hierzu wurde die von FISCHER, RAPSOMANIKIS und ANDREAE (1993) veröffentlichte Methode angewendet, da mit dieser Methode, im Gegensatz zu den auf S.43 beschriebenen Methoden, aufwendige und fehlerbehaftete Aufreinigungsschritte durch eine Derivatisierung mit $\text{NaB}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$ entfallen. Durch Ausfrieren der flüchtigen ethylierten Hg-Derivate in einer gepackten Kieselgelsäule werden diese von aller nichtflüchtiger Matrix abgetrennt und können durch anschließendes Ausheizen der Säule bis 150°C mit AAS in einer auf 830°C beheizten Küvette detektiert werden. Der apparative Aufbau ist in Abb. 33 dargestellt.

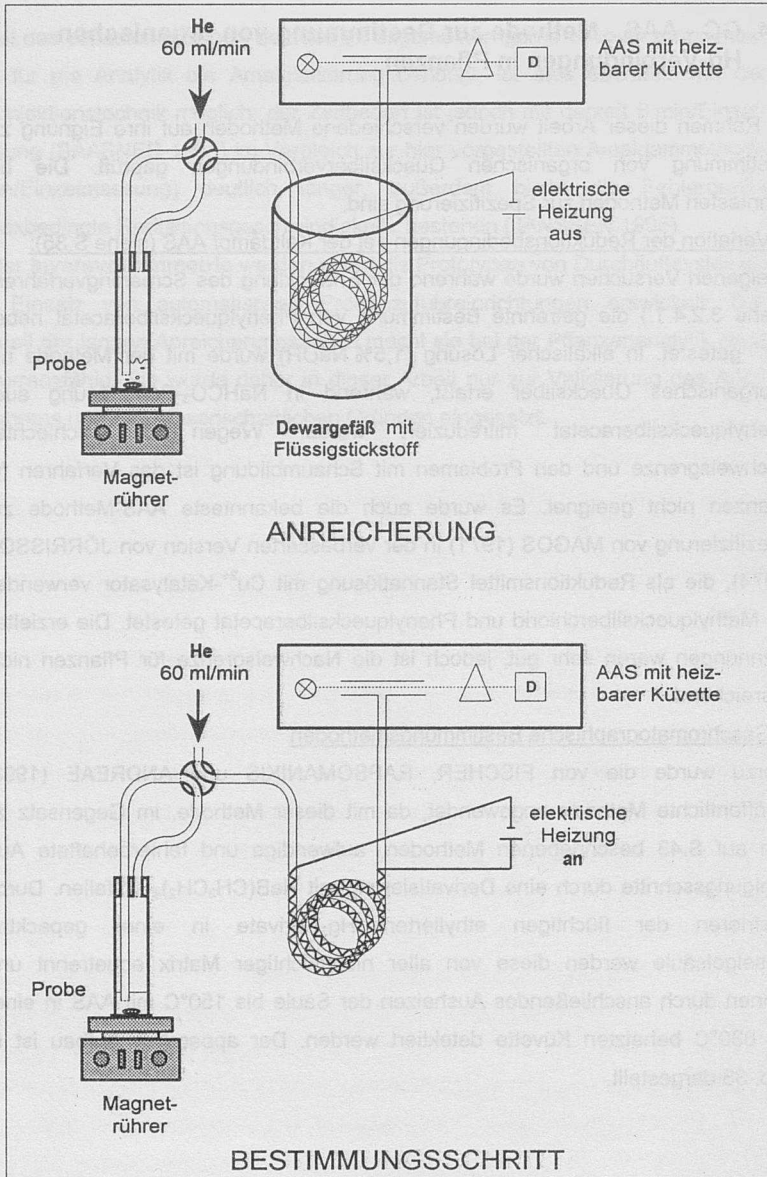


Abb. 33: Aufbau der GC-AAS Methode von FISCHER, RAPSOMANIKIS und ANDREAIE (1993) zur Spezifizierung der Hg-Verbindungen nach Derivatisierung mit $\text{NaB}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$

Mit dieser Methode wurde Methylquecksilber in Birken- und Brennesselblättern, in Brennesselwurzeln und in Bodenproben quantifiziert. Die Auswertung erfolgte mit der Standardadditionsmethode (2 Additionen mit Methylquecksilberchlorid). Neben der Quantifizierung des Methylquecksilbers konnte qualitativ auch elementares Quecksilber erkannt werden. Abb. 34 zeigt die Chromatogramme der Birkenblattprobe aus Marktredwitz.

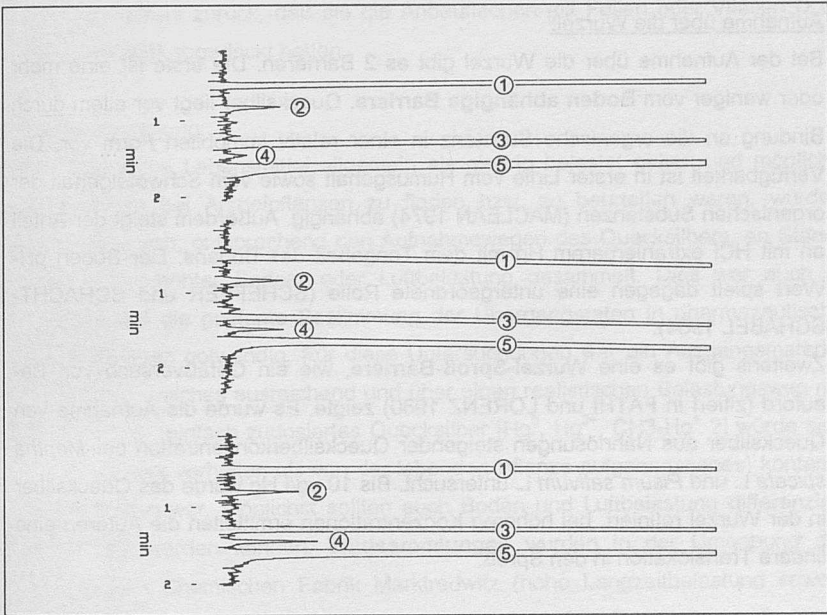


Abb. 34: Chromatogramme zur Bestimmung des Methylquecksilberanteils in Birkenblättern aus Marktredwitz.

Peak 4 ist jeweils das Signal des Methylethylquecksilbers, das nach der Ethylierungsreaktion aus $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$ entsteht. Beim mittleren Chromatogramm wurde die Probe mit 125 pg, beim unteren mit insgesamt 250 pg Methylquecksilberchloridstandard (berechnet als Hg) aufgestockt.

Peak 2 ist jeweils das Signal von metallischem Quecksilber, das nicht mit $\text{NaB}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$ reagiert. **Peak 5** ist das Signal des Diethylquecksilbers, das aus Hg^{2+} während der Ethylierungsreaktion entsteht.

Die Peaks 1 und 3 sind unspezifische Signale aus dem Ethylierungsreagenz.

4. PFLANZENPHYSIOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR ABKLÄRUNG DER Hg - AUFNAHME UND ZUR EMPFEHLUNG VON SAMMELSTANDORTEN

Da die Quecksilberaufnahme der Pflanzen entsprechend den Kontaminationsmöglichkeiten über den Boden/Wurzel/Sproß oder über die Luft gehen kann, ist es sinnvoll, beide Aufnahmewege getrennt zu betrachten.

Aufnahme über die Wurzel:

Bei der Aufnahme über die Wurzel gibt es 2 Barrieren. Die erste ist eine mehr oder weniger vom **Boden abhängige Barriere**. Quecksilber liegt vor allem durch Bindung an die organische Substanz in einer relativ immobilen Form vor. Die Verfügbarkeit ist in erster Linie vom Humusgehalt sowie vom Schwefelgehalt der organischen Substanzen (MACLEAN 1974) abhängig. Außerdem steigt der Anteil an mit HCl extrahierbarem Hg mit dem Tongehalt des Bodens. Der Boden pH-Wert spielt dagegen eine untergeordnete Rolle (SCHEFFER und SCHACHT-SCHABEL 1984).

Zweitens gibt es eine **Wurzel-Sproß-Barriere**, wie ein Gefäßversuch von Beauford (zitiert in FATHI und LORENZ 1980) zeigte. Es wurde die Aufnahme von Quecksilber aus Nährlösungen steigender Quecksilberkonzentration bei *Mentha spicata* L. und *Pisum sativum* L. untersucht. Bis 10 µg/l Hg wurde das Quecksilber in der Wurzel retiniert, bei höheren Konzentrationen ermittelten die Autoren eine lineare Translokation in den Sproß.

Aufnahme nicht über die Wurzel:

Nicht immer ist der in der Wurzel gefundene Gehalt am höchsten. Bei Anbauversuchen von Karotten und Kartoffeln waren die Gehalte im Kraut wesentlich höher als in den unterirdischen Teilen (MACLEAN 1974), was durch **Ausgasung von Quecksilber aus dem Boden** erklärt wird. Diese Ausgasung ließ sich durch dem Boden zugesetzten Schwefel bremsen. Ausführlich berichtet auch KOTHNY (1973) über die Ausgasung. Er konnte unter anderem zeigen, daß bei höherer Luftfeuchtigkeit eine erhöhte Quecksilber-Ausgasung erfolgt.

Die **Aufnahme von Quecksilber aus der Luft von anderen Luft-Emittenten** wird von RAUTER (1976) beschrieben. Er vergleicht die Gehalte von Pflanzen in

relativ unbelastetem Boden mit denen von Pflanzen, die auf hochbelastetem Boden neben einer stillgelegten Chloralkalielektrolyse wuchsen. Es ergaben sich deutlich höhere Werte bei der laufenden Anlage. Diese stiegen im Laufe des Jahres analog der Photosynthesedauer an.

Die **Kontamination durch aufgewirbelte Bodenteilchen**, trocken als Staub oder bei Regen als Schlammspritzer, muß ebenfalls genannt werden. SEITZ und BIBO (1985) führen die »beträchtliche Reduzierung« der Quecksilbergehalte in Kulturpflanzen darauf zurück, daß sie die Anbauflächen mit Folien oder Vliesen (z.B. bei Kopfsalat) abgedeckt hatten.

Versuchsplanung:

Da pflanzliche Lebensmittel allgemein als niedrig belastet gelten und mögliche Ausnahmen bei Arzneipflanzen zu finden bzw. zu beurteilen waren, wurden Arzneipflanzen, entsprechend den Aufnahmewegen des Quecksilbers, an Standorten mit erhöhter Boden- oder Luftbelastung gesammelt. Dies war auch in Hinblick auf die geplante Bestimmung der Übergangsraten in pharmazeutische Zubereitungen notwendig. Für diese Untersuchungen war ein Ausgangsmaterial notwendig, welches ausreichend und über einen realistischen Belastungsweg mit Quecksilber (einfach zudosiertes Quecksilber $[\text{Hg}^0, \text{Hg}^{2+}, \text{CH}_3\text{-Hg}^+ ?]$ würde sich sicher anders verhalten als von der lebenden Pflanze aufgenommenes) kontaminiert worden war. Möglichst sollten auch Boden und Luftbelastung differenziert betrachtet werden können. **Wildsammlungen** wurden in der Umgebung der ehemaligen Chemischen Fabrik Marktredwitz (hohe Langzeitbelastung sowohl über Luft als auch über das Abwasser, Abbrucharbeiten innerhalb des Sammelzeitraumes mit höherer Luftbelastung), in Frankfurt/Griesheim in der Umgebung einer 1989 abgerissenen Quecksilberrecyclinganlage (hohe Luftbelastung während des Abbruchs), in Berlin in der Umgebung der Müllverbrennungsanlage Ruhleben (kontinuierliche Luftbelastung ohne besondere Bodenbelastung), auf den ehemaligen Rieselfeldern in der Umgebung von Berlin (höher belastete Böden ohne besondere Luftbelastung) und in geringem Umfang im Überschwemmungsgebiet der Elbe durchgeführt. Alle Proben wurden jeweils in der ersten Oktoberwoche geerntet, da zu diesem Zeitpunkt aufgrund der Hinweise, die RAUTER (1976) erwähnte, die höchsten Hg-Gehalte erwartet wurden.

Anbauversuche wurden mit Pflanzen durchgeführt, die in der Apotheke häufig als Drogen gehandelt werden, außerdem mit *Fagopyrum esculentum* MOENCH. Die Anbauversuche wurden auf einem Rieselfeldboden sowie einem hochbelasteten Boden, auf dem Quecksilber-Vergleichswerte von Lebensmittelpflanzen vorlagen, durchgeführt.

Die Situation der **Handelsdrogen** wurde beispielhaft an 20 verschiedenen Chargen Brennesselwurzeln und Birkenblättern die wir vom Drogengroßhandel erhalten hatten, sowie an den vorrätigen Drogen einer Berliner Apotheke untersucht.

4.1. Wildgesammelte Drogen

4.1.1. Marktredwitz

4.1.1.1. Standortbeschreibung

Die Chemische Fabrik Marktredwitz (CFM) wurde im Jahre 1788 vom Apotheker Wolfgang Caspar Fikentscher gegründet und war damit der älteste chemische Betrieb Deutschlands. Anfangs wurde vor allem Glaubersalz produziert, das sich als besseres Schmelzmittel für die Glasproduktion erwies als das bis dahin übliche Soda. Doch schon 1837 wurden über 150 Zentner Quecksilberpräparate hergestellt. Die Produktion, die sich bis 1938 hauptsächlich auf anorganische Hg-Verbindungen wie vor allem Zinnober (qualitativ besser als der echte chinesische!) beschränkte, wurde später auf überwiegend organische Hg-Verbindungen ausgedehnt und daraus Schädlingsbekämpfungsmittel, wie Hg-haltige Saatbeizmittel, Holzschutzmittel (z.B. »Quexi«) und Ätzmittel hergestellt. 1973 wurden insgesamt ca. 100 t Quecksilber verarbeitet.

Da man offensichtlich nicht verantwortungsvoll mit dem Element umging, drangen große Mengen Quecksilber und Quecksilberverbindungen ins Erdreich des Betriebsgeländes ein, setzten sich im Mauerwerk fest und verseuchten das Grundwasser. Aufgrund fehlender Umweltschutzbestimmungen war es möglich und üblich, die Abwässer unbehandelt in die Flüsse einzuleiten. So gelangte über das Wasser der Kösseine Quecksilber auch in die weitere Umgebung des Werksgeländes. Überschwemmungsböden in der näheren Umgebung enthielten

bis zu 170 mg/kg Hg. Steine des Kamins enthielten über 4% Quecksilber (TÜGEL und PFLAUM 1990). Die Verbrennung von Rückständen war ebenfalls gängige Praxis und führte zu Schadstoffverfrachtungen auf dem Luftweg.

1985 wurde der Betrieb aufgrund eines Urteils des Bayerischen Verwaltungsgerichtes stillgelegt und Abbrucharbeiten unter Folie begonnen. Da für die endgültige Sanierung erst eine Bodenreinigungsanlage im nahen Ortsteil Wölsau gebaut werden sollte, ruhten die Abbrucharbeiten zunächst und wurden erst kurz vor der Inbetriebnahme dieser Anlage im Oktober 1993 wieder aufgenommen. Seit 1988 wurden die Sanierungsarbeiten auf dem CFM-Gelände durch regelmäßige Quecksilbermessungen im Staubbiederschlag überwacht. Diese Werte wurden mir freundlicherweise vom Landratsamt Wunsiedel zur Verfügung gestellt.

Ziel der eigenen Untersuchungen war, an diesem Standort mit kontinuierlichen Hg-Immissionen über mehrere Jahre quecksilberbelastete Arzneipflanzen zu sammeln. Es sollte das Hg-Aufnahmeverhalten der einzelnen Pflanzenarten verglichen werden, wenn möglich unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Belastungssituation (Luftbelastung durch Abbrucharbeiten und Ausgasung, Belastung über das Abwasser im Überschwemmungsgebiet der Kösseine).

Probenahme:

In der näheren Umgebung der CFM wurden von 1989 bis 1993, schwerpunktmäßig an 3 verschiedenen Standorten (siehe Abb. 35), dort wachsende Arzneipflanzen gesammelt und deren Hg-Gehalte bestimmt. 1993 wurde noch eine Einzelprobe auf dem CFM-Gelände genommen (Standort siehe Abb. 36, bei Meßstelle E)*.

1. Standort Kösseinestraße:

Südlich des Geländes fließt die Kösseine, parallel dazu verläuft die Kösseinestraße. Auf der südlichen Seite der Straße befindet sich eine Birke, in deren 5 m-Umkreis mehrere verschiedene krautige Arzneipflanzen, wie Ackerschachtelhalme (*Equisetum arvense* L.), Brennessel (*Urtica dioica* L.), Frauenmantelkraut (*Alchemilla vulgaris* L.), Hundsrose (*Rosa canina* L.), Löwenzahn (*Taraxacum officinale* WIGGERS) wachsen. Außerdem wachsen im Windschatten der Birke eine

* Zum Betreten des Geländes wurde eine Geldstrafe von DM 1000.- riskiert!

kleinere Fichte (*Picea abies* (L.) KARSTEN) und eine Kiefer (wahrscheinlich *Pinus sylvestris* L.). Beide Baumarten werden wie die Birke auch arzneilich verwendet, und sie wurden daher ebenfalls auf ihren Hg-Gehalt untersucht.

2. Standort Mühlbrücke:

Ca. 50 m Kösseineabwärts befindet sich die Mühlbrücke. Um den mittleren Brückenpfeiler bildet sich zeitweise eine Insel, auf der größere Mengen Brennesseln (*Urtica dioica* L.), Huflattich (*Tussilago farfara* L.), Löwenzahn (*Taraxacum officinale* WIGGERS) und Bachbunze (*Veronica beccabunga* L.) wachsen. Hier wurde mit einer höheren Hg-Belastung durch das Flußsediment gerechnet. Eine Bodenprobe vom Oktober 1993 enthielt dementsprechend auch 1,7 mg/kg Hg (nach DIN).

3. Standort Fikentscherstraße:

Schräg gegenüber dem Haupteingang der CFM auf der Nordseite, Ecke Hirschmannstraße befindet sich ebenfalls eine Birke, deren nähere Umgebung allerdings asphaltiert ist. Es konnten nur einzelne Exemplare von Brennesseln und Löwenzahn zusätzlich zu den Birkenblättern gesammelt werden.

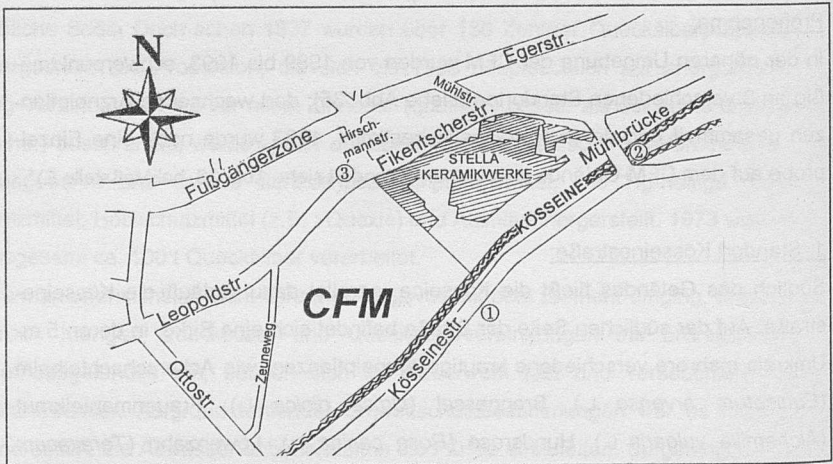


Abb. 35: Lage der Pflanzensammelorte in der Umgebung der ehemaligen Chemischen Fabrik Marktredwitz (CFM)

ERGEBNISTEIL

Die genaue Lage der Staubniederschlagsmeßstellen des Landratsamts Wunsiedel auf dem CFM-Gelände und der Pflanzensammelorte Kösseinstr. und Fikentscherstr. sind in Abb. 36 dargestellt.

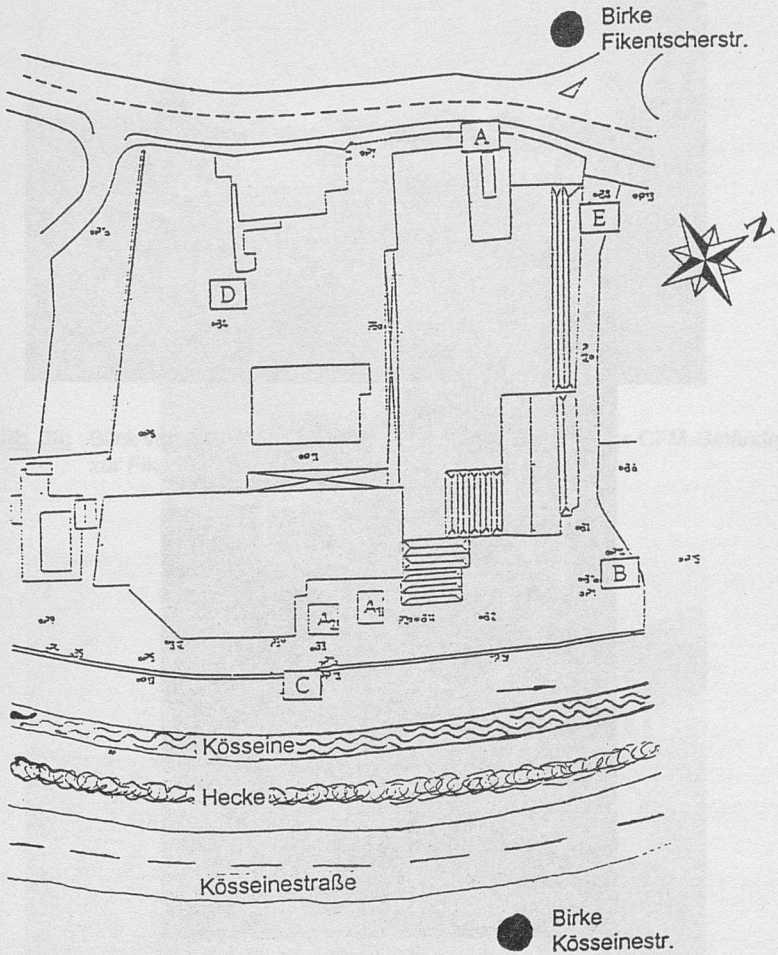


Abb. 36: Lage der Bergerhoff-Staubniederschlagsmeßstellen (Landratsamt Wunsiedel) und der Pflanzensammelorte Fikentscherstr. und Kösseinstr.

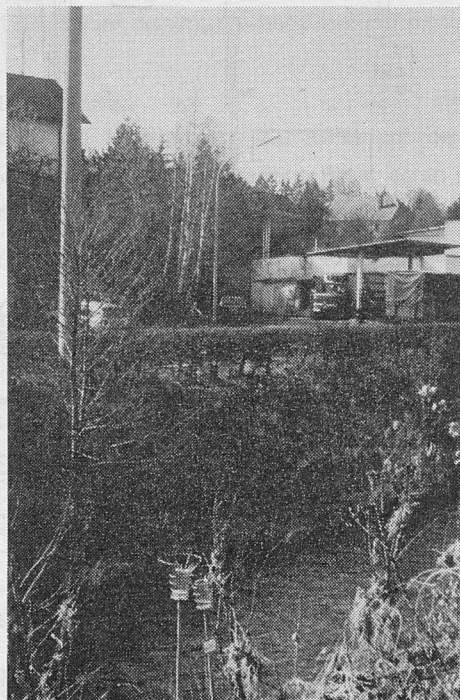


Abb. 37: Blick von Staubniederschlagsmesstelle B zur Birke an der Kösseinestraße im April 1994. Das Gefäß mit der (gelben) Kaliumdichromatlösung dient als Sammelgefäß für Hg im Staubniederschlag.



Abb. 38: Blick vom Pflanzensammelort »Kösseinstr.« über das CFM-Gelände zur Fikentscherstr. im Oktober 1993



Abb. 39: Pflanzensammelort »Fikentscherstr.« im Oktober 1993

4.1.1.2. Belastung der Pflanzen im Vergleich zur Umweltbelastung

1. Kösseinestraße/ Mühlbrücke:

Sowohl am Pflanzensammelort Kösseinestr. als auch an der Mühlbrücke konnten durch eigene Analysen erhöhte Hg-Gehalte in den gesammelten Arzneipflanzen ermittelt werden. Die einzelnen Pflanzenarten unterscheiden sich nicht signifikant in ihrer Hg-Aufnahme, wie aus folgenden Tabellen ersichtlich wird:

Tab. 22: Meßwerte: Standort Kösseinestr.

	1991
Birkenblätter	158 ng/g
Brennesselblätter	154 ng/g
Löwenzahnblätter	120 ng/g
Schachtelhalmkraut	180 ng/g

Tab. 23: Meßwerte: Standort Mühlbrücke

	1991	1992	1993
Brennesselblätter	170 ng/g	194 ng/g	563 ng/g
Huflattichblätter		284 ng/g	488 ng/g
Löwenzahnblätter	167 ng/g	245 ng/g	460 ng/g

Dagegen kann man die Unterbrechung der Abbrucharbeiten von 1990 bis 1992 an den Hg-Gehalten der Brennesselblätter an beiden Sammelorten und an den Hg-Gehalten der Staubniederschläge gut verfolgen, wie Tab. 24, sowie die Diagramme der Abb. 40 zeigen.

Tab. 24: Quecksilber im Staubniederschlag in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ (monatlicher Durchschnittswert im entsprechenden Jahr, gemessen vom Landratsamt Wunsiedel)

	1989	1990	1991	1992	1993
Staubniederschlag Meßstelle C	3,1	2,1 (ohne Juli)	2,1	3,3	6,3
Staubniederschlag Meßstelle B	6,5	3,2	1,3	2,4	10,4

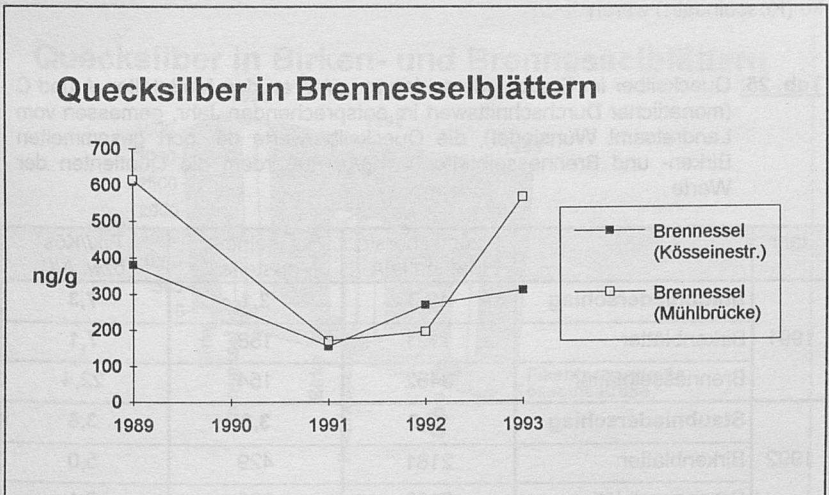
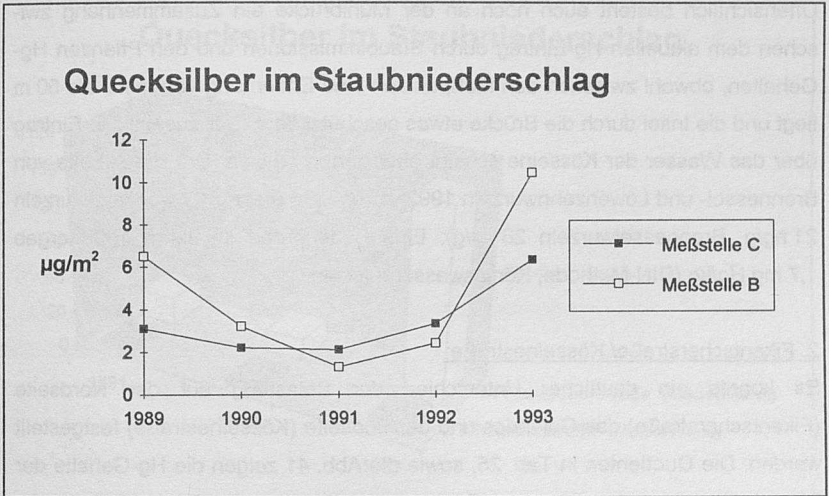


Abb. 40: Vergleich der Hg-Werte im Staubniederschlag an den Meßstellen B und C mit Hg-Gehalten von Brennesselblättern am Standort Kösseinestr. und Mühlbrücke

Offensichtlich besteht auch noch an der Mühlbrücke ein Zusammenhang zwischen dem aktuellen Hg-Eintrag durch Staubimmissionen und den Pflanzen Hg-Gehalten, obwohl zwischen den Meßpunkten eine Entfernung von mehr als 50 m liegt und die Insel durch die Brücke etwas geschützt liegt. Der zusätzliche Eintrag über das Wasser der Kösseine scheint eher gering zu sein. Die Hg-Gehalte von Brennessel- und Löwenzahnwurzeln 1992 waren sehr niedrig (Löwenzahnwurzeln 21 ng/g, Brennesselwurzeln 28 ng/g). Eine Bodenprobe im Jahre 1993 ergab 1,7 mg Hg/kg (DIN-Methode, Königswasseraufschluß).

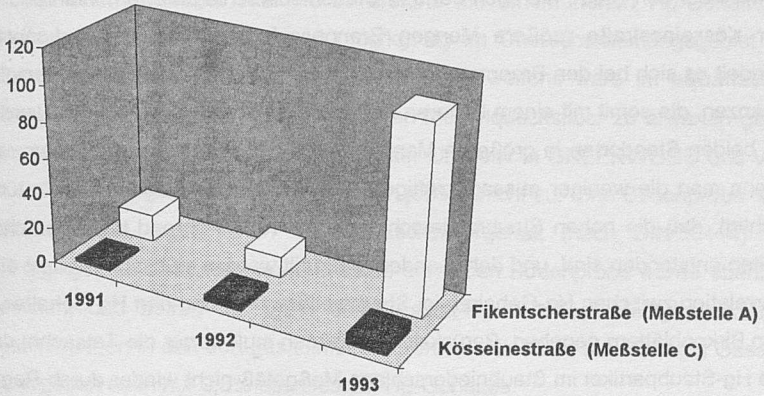
2. Fikentscherstraße/ Kösseinestraße:

Es konnte ein deutlicher Unterschied der Belastung auf der Nordseite (Fikentscherstraße) des Geländes und der Südseite (Kösseinestraße) festgestellt werden. Die Quotienten in Tab. 25, sowie die Abb. 41 zeigen die Hg-Gehalte der Birkenblätter und der Brennesselblätter, die ebenso wie die Hg-Gehalte im Staubbiederschlag der Meßstelle A jedes Jahr deutlich höher als an der Südflanke (Kösseinestr.) waren:

Tab. 25: Quecksilber im Staubbiederschlag in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ an den Meßstellen A und C (monatlicher Durchschnittswert im entsprechenden Jahr, gemessen vom Landratsamt Wunsiedel), die Quecksilberwerte der dort gesammelten Birken- und Brennesselblätter in ng/g, außerdem die Quotienten der Werte

Jahr		Fikentscherstr. Meßstelle A	Kösseinestr. Meßstelle C.	Fik//Kös bzw. A/C
1991	Staubbiederschlag	15,3	2,1	7,3
	Birkenblätter	1121	158	7,1
	Brennesselblätter	3462	154	22,4
1992	Staubbiederschlag	12,0	3,3	3,6
	Birkenblätter	2181	429	5,0
	Brennesselblätter	2160	268	8,1
1993	Staubbiederschlag	105,5	6,3	16,7
	Birkenblätter	1563	255	8,1

Quecksilber im Staubniederschlag



Quecksilber in Birken- und Brennesselblättern

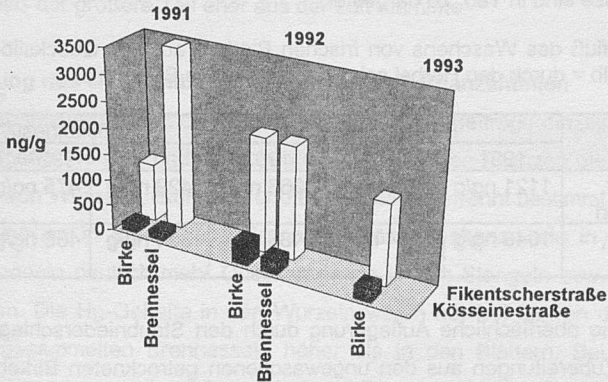


Abb. 41: Vergleich der Hg-Werte im Staubniederschlag (in µg/m²) an den Meßstellen A und C mit Hg-Gehalten von Birken- und Brennesselblättern am Standort Fikentscherstr. und Kösseinestr.

Eine zeitliche Korrelation ist nicht ersichtlich. Eine unterschiedliche Belastung der beiden Standorte zeigt sich deutlich während des Untersuchungszeitraumes sowohl bei den Blatt-, als auch bei den Staubniederschlagswerten. Während an der Kösseinestraße größere Mengen Brennesseln geerntet werden konnten, handelt es sich bei den Brennesselproben an der Fikentscherstraße um einzelne Pflanzen, die somit mit einem höheren Fehler behaftet sind. Birkenblätter wurden an beiden Standorten in größeren Mengen (>300 g Trockengewicht) gesammelt. Wenn man die weniger aussagekräftigen Brennesselwerte wegläßt und berücksichtigt, daß die hohen Staubniederschlagswerte 1993 während der Abrucharbeiten entstanden sind, und daher anders beurteilt werden müssen, dann ist eine Korrelation zwischen Hg-Gehalten im Staubniederschlag und den Hg-Gehalten in den Birkenblättern gegeben. Berücksichtigt werden muß ferner die Tatsache, daß die Hg-Staubpartikel im Staubniederschlags-Meßgefäß nicht wieder durch Regen abgewaschen werden können, während dies bei den Birkenblättern denkbar ist. Um zu testen, ob das Quecksilber nur oberflächlich aufgelagert oder von den Blättern richtig aufgenommen wurde, wurde von den geernteten Birkenblättern ein kleinerer Teil mit sauberem Leitungswasser gewaschen und getrennt bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 26 dargestellt.

Tab. 26: Einfluß des Waschens von frischen Blättern auf den Quecksilbergehalt (gelb = durch den Herbst schon gelb verfärbte Blätter)

	Fikentscherstr.			Kösseinestr.	
	1991	1992	1993	1992	
Birkenblätter, ungewaschen	1121 ng/g	2181 ng/g	1563 ng/g	429 ng/g	475 ng/g (gelb)
Birkenblätter, gewaschen	1040 ng/g	1994 ng/g	1438 ng/g	354 ng/g	468 ng/g (gelb)

Damit ist eine oberflächliche Auflagerung durch den Staubniederschlag ausgeschlossen. Zubereitungen aus den ungewaschenen getrockneten Birkenblättern von 1992 und 1993 hatten auch nur Übergangsraten <10%, was diese These ebenfalls absichert. Die Gehalte in schon angegilbten Blättern waren immer (vgl. Griesheim, BBA, Berlin) signifikant höher als in grünen Pflanzenteilen (alle Meßwerte bezogen auf das Trockengewicht!). Für die Bestimmung der Hg-Werte wurde das Sammelmaterial streng in grüne und gelbe Blätter getrennt.

3. Mühlbrücke:

Ein besonderes Interesse galt den auf der Kösseineinsel neben der Mühlbrücke gesammelten Pflanzen. Hier wurde erstens mit einem hohen Hg-Gehalt des Sediments gerechnet (bis zu 160 mg/kg Hg im Überschwemmungsgebiet der Kösseine, nach TÜGEL und PFLAUM 1990). Zweitens wäre im **aquatischen Bereich** am ehesten ein höherer Anteil an Methylquecksilber zu erwarten gewesen (siehe z.B. Kapitel: »Verbreitung in der Umwelt« in GREENWOOD und VON BURG, 1984). Beide Möglichkeiten trafen jedoch nicht zu: Eine Bodenprobe vom Oktober 1993 ergab einen Gesamtquecksilbergehalt (nach DIN 38414) von 1,7 mg/kg. Der **Methylquecksilberanteil** derselben Bodenprobe wurde ebenfalls bestimmt und betrug nur 0,2% des Gesamt-Hg-Gehaltes. Methylquecksilberbestimmungen in den dort gesammelten Brennesselblättern mit 563 ng/g Gesamt-Hg ergaben auch nur 0,5% des Gesamt-Hg-Gehaltes.

Die Frage, welcher Anteil des in den Pflanzen gefundenen Quecksilbers aus dem Boden und wieviel aus der Luft kommt, läßt sich ohne Kontrollpflanzen mit unkontaminiertem Boden nicht beantworten. Die relativ niedrigen Gehalte in den Wurzeln und die Korrelationen mit den Staubniederschlagsmessungen sprechen dafür, daß der größere Teil eher aus der Luft stammte.

Verteilung des Quecksilbers in verschiedenen Pflanzenteilen

Zur Abschätzung der Art der Hg-Aufnahme und der Beiträge einzelner Teile zum Gesamtgehalt von Herbadrogen wurden von mehreren Pflanzen die Quecksilbergehalte von Wurzeln-, Stengeln- und Blattanteilen getrennt bestimmt.

Dabei wurden in Birken- und Brennesselblättern, ebenso wie in Fichten- und Kiefernadeln deutlich mehr Quecksilber als in den Stengeln bzw. Holzanteilen gefunden. Die Hg-Gehalte in den Wurzeln waren nur bei den an der Kösseinestraße gesammelten Brennesseln höher als in den Blättern. Bei den an der Mühlbrücke gesammelten Löwenzahn- und Brennesselproben lagen die Blattwerte weit über den Wurzelwerten. Dies traf auch auf die direkt auf dem CFM-Gelände gesammelten Brennesseln zu. Abb. 42 zeigt die Verhältnisse Blätter/Wurzelgehalte an der Mühlbrücke, Abb. 43 die Verteilung des Quecksilbers bei Brennesselproben unterschiedlicher Standorte in Marktredwitz.

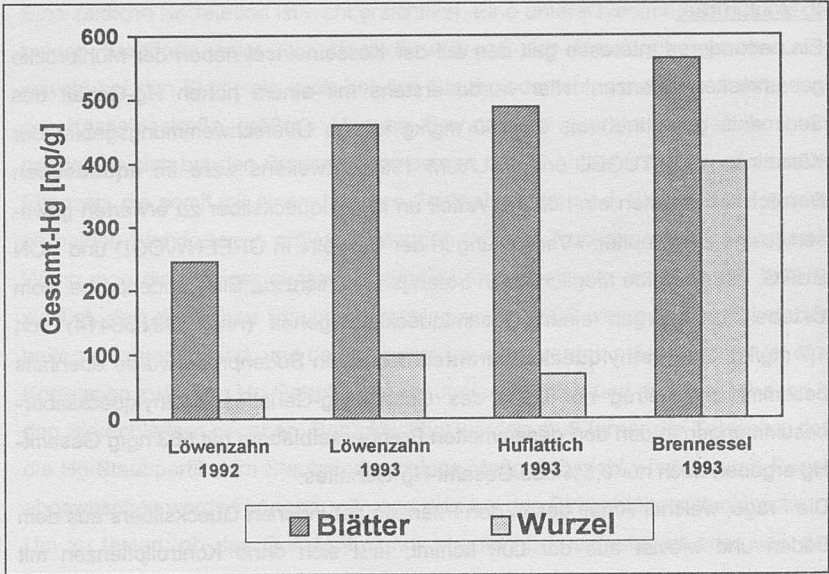


Abb. 42: Vergleich der Hg-Gehalte in Blättern und Wurzeln von verschiedenen an der Mühlbrücke gesammelten Pflanzen

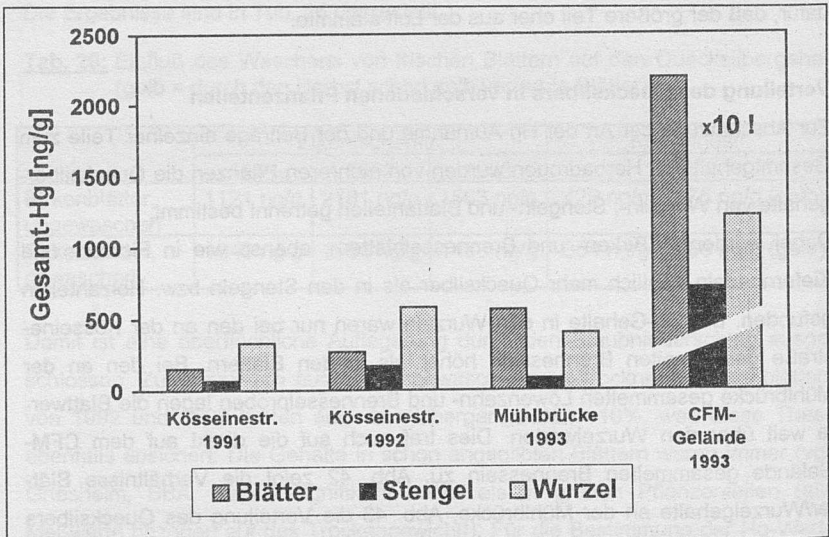


Abb. 43: Vergleich der Hg-Verteilung in Brennesselproben an verschiedenen Sammelpunkten in Marktredwitz

Zusammenfassung:

Die Untersuchungen zeigen, daß

- ein Zusammenhang zwischen Quecksilbergehalten im Staubbiederschlag und Quecksilbergehalten in Blättern der in der Nähe der Staubbiederschlagsmeßstellen gesammelten Arzneipflanzen bestand.
- die Hg-Gehalte von Blattdrogen der verschiedenen untersuchten Pflanzenarten sich nur geringfügig am gleichen Sammelort und Erntezeitpunkt unterschieden.
- trotz des Zusammenhangs zwischen dem Hg-Gehalt im Staubbiederschlag und den Hg-Werten von Blättern verschiedener Pflanzen in allen Fällen nur maximal 10% des Quecksilbers mit Wasser abgewaschen werden konnte.
- innerhalb der Pflanzen Quecksilber erwartungsgemäß am wenigsten in den Stengelanteilen zu finden war. Wurzeln oder Blätter hatten je nach Standort höhere Werte. In Hagebuttenfrüchten allerdings wurden für den Standort sehr niedrige Werte gefunden.
- die Hg-Gehalte von »Herbstblättern« (gelblich verfärbt) deutlich höher waren als die von grünen Blättern.
- der Anteil von Methylquecksilber auch an der zeitweise überspülten Kösseinsel kleiner 1 Prozent des Gesamt-Hg-Gehalts war.

ERGEBNISTEIL

4.1.1.3. Tabellarische Übersicht aller in Marktredwitz gemessenen Pflanzen

Tab. 27: Gesamtquecksilberwerte in Marktredwitz

Ernte	Stammpflanze	Pflanzenteil	Hg (ng/g)
SAMMELORT 1 (KÖSSEINESTRASSE)			
05.09.1989	<i>Calluna vulgaris</i> (L.) HULL	Kraut	571
	<i>Plantago major</i> L.	Blätter	379
	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	380
10.10.1991	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter	158
	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter, vergilbt	334
	<i>Equisetum arvense</i> L.	Kraut	180
	<i>Equisetum arvense</i> L.	Stengel, alt	91
	<i>Rosa canina</i> L.	Frucht	30
	<i>Rosa canina</i> L.	Samen	n.n.
	<i>Taraxacum officinale</i> WIGGERS	Blätter	120
	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	154
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	68
	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzel	333
03.10.1992	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter	429
	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter, gewaschen	354
	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter, vergilbt	475
	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter, vergilbt, gewaschen	468
	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	154
	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzel > 1mm	407
	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzel < 1mm	578
06.10.1993	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter	255
	<i>Betula pendula</i> ROTH	Zweige ohne Blätter	68
	<i>Picea abies</i> (L.) KARSTEN	Nadeln	180
	<i>Picea abies</i> (L.) KARSTEN	Zweige ohne Blätter	138
	<i>Pinus sylvestris</i> L.	Nadeln	180
	<i>Pinus sylvestris</i> L.	Zweige ohne Blätter	160

ERGEBNISTEIL

Ernte	Stammpflanze	Pflanzenteil	Hg (ng/g)
SAMMELORT 2 (INSEL, MÜHLBRÜCKE)			
05.09.1989	<i>Urtica dioica</i> L.	Kraut	614
10.10.1991	<i>Taraxacum officinale</i> WIGGERS	Blätter	167
10.10.1991	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	170
03.10.1992	<i>Tussilago farfara</i> L.	Blätter	284
03.10.1992	<i>Taraxacum officinale</i> WIGGERS	Blätter	245
03.10.1992	<i>Taraxacum officinale</i> WIGGERS	Wurzel > 5mm	13
03.10.1992	<i>Taraxacum officinale</i> WIGGERS	Wurzel < 5mm	30
03.10.1992	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	194
03.10.1992	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter, gewaschen	135
03.10.1992	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	114
06.10.1993	BODENPROBE		1708
06.10.1993	<i>Taraxacum officinale</i> WIGGERS	Blätter	460
06.10.1993	<i>Taraxacum officinale</i> WIGGERS	Wurzel	98
06.10.1993	<i>Tussilago farfara</i> L.	Blätter	488
06.10.1993	<i>Tussilago farfara</i> L.	Wurzel	68
06.10.1993	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	563
06.10.1993	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	85
06.10.1993	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzel	400
SAMMELORT 3 (FIKENTSCHERSTRASSE)			
10.10.1991	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter	1121
	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter, gewaschen	1040
	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	3462
03.10.1992	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter	2181
	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter, gewaschen	1994
	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	2160
06.10.1993	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter	1563
	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter, gewaschen	1438

Tab. 28: Meßergebnisse CFM-Gelände

Ernte	Stammpflanze	Pflanzenteil	Hg (ng/g)
06.10.1993	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	21875
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	7125
	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzel	12125

4.1.2. Griesheim

4.1.2.1. Standortbeschreibung

In Griesheim, einem Stadtteil von Frankfurt am Main, wurden durch den unsachgemäßen Betrieb einer Quecksilberrecyclinganlage (ehem. Fa. Ellwenn & Frankenbach) erhebliche Mengen an Quecksilber in die Umgebung des Firmengeländes freigesetzt. Der »Entsorgungsbetrieb« für quecksilberhaltige Batterien wurde 1972 aufgebaut, es wurden die Batterien zerhackt und bei 600°C »gebacken«, das abdestillierte Quecksilber wurde allerdings nur teilweise zurückgewonnen, denn in Bodenproben auf dem Betriebsgelände wurden nach dem Abbruch bis zu 10% (Prozent !) Quecksilber gefunden. In der Umgebung wurden bis 300 mg/kg im Boden gemessen (TÜGEL und PFLAUM 1990). Seit dem Abbruch im Frühsommer 1989 wurde das Gelände vollständig zuasphaltiert, und es wird seit 1993 als Parkplatz genutzt. Im Herbst 1989 wurde die oberste Schicht des kontaminierten Bodens in den Vorgärten der gegenüberliegenden Häuser abgetragen. Es wurden von 1989 bis 1993 Arzneipflanzen direkt an den zugänglichen Stellen neben dem Gelände und an weiter entfernten Standorten gesammelt. Zwischen der Asphaltdecke des Geländes und dem Steinplattenweg zum Sanitärfachgeschäft Kämpf war ein schmaler bewachsener Streifen, auf dem verschiedene Ruderalpflanzen wie Franzosenkraut (*Galinsoga parviflora* CAV.), Schwarzer Nachtschatten (*Solanum nigrum* L.), Breitwegerich (*Plantago major* L.), Großblütige Königskerze (*Verbascum densiflorum* BERTOL.), Stinkrauke (*Diploaxis tenuifolium* (L.) DC.) und Schachtelhalm (*Equisetum arvense* L.) wuchsen (Standort 1). Südlich des Geländes (im Abstand von etwa 5 m) konnten am Vorgarten des Nachbargrundstücks Blätter von *Hedera helix* L. gesammelt werden (Standort 2).

Auf der gegenüberliegenden Straßenseite, wo 1989 die oberste Bodenschicht entfernt wurde, befindet sich eine Rasenfläche. Hinter den Gebäuden wuchsen an einem Zaun (Standort 3) Brennnesseln (*Urtica dioica* L.) und Schafgarbe (*Achillea millefolium* L. (s.L.)). Diese waren durch die Gebäude mehr oder weniger gut vom Staubbiederschlag während der Abbrucharbeiten verschont, dafür wurde dort die oberste Bodenschicht nicht entfernt. Südlich dieses Standorts an der Abzweigung zur Eichenstraße stehen mehrere Birken (*Betula pendula* ROTH) auf einem verwilderten Grundstück, wo vor allem kanadische Goldrute (*Solidago canadensis* L.), Brennnesseln (*Urtica dioica* L.) und Schafgarben (*Achillea millefolium* L. (s.L.)) wuchsen.

Eine Übersicht über die Lage der Sammelorte gibt Abb. 44:

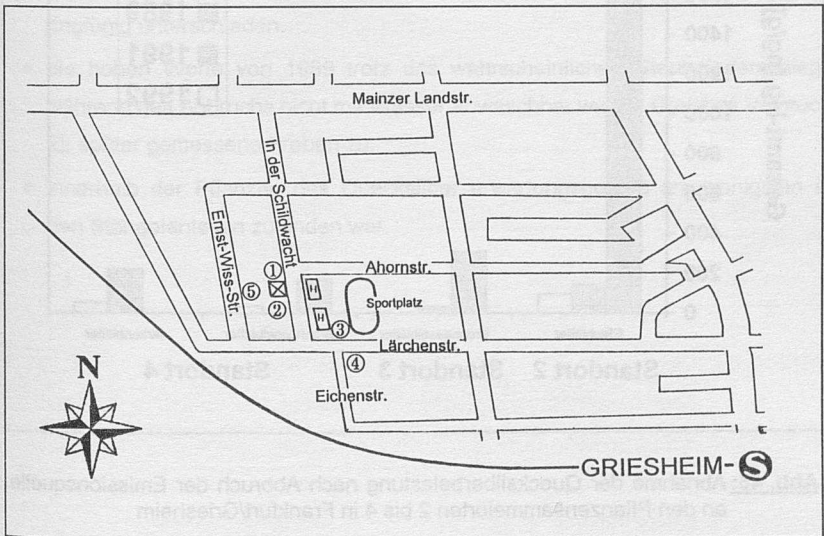


Abb. 44: Lage der Pflanzensammelorte in der Umgebung der ehemaligen Quecksilberrecyclinganlage Ellwenn & Frankenbach

4.1.2.2. Belastung der Pflanzen im Vergleich zur Umweltbelastung

Es ist zu vermuten, daß nach dem Abbruch der Gebäude und der Asphaltierung keine besondere Quecksilberimmission erfolgte, denn die Quecksilbergehalte gingen in den Pflanzen an allen Standorten stark zurück. Das vorrangige Ziel war, hochbelastete Drogen für Extraktionsversuche zu gewinnen, und da aus dem Jahr 1989 nur geringe Erntemengen zur Verfügung standen, wurden nur wenige ausgewählte Proben vermessen. Die Abnahme der Quecksilbergehalte an den Meßpunkten 2 bis 4 ist in Abb. 45 dargestellt.

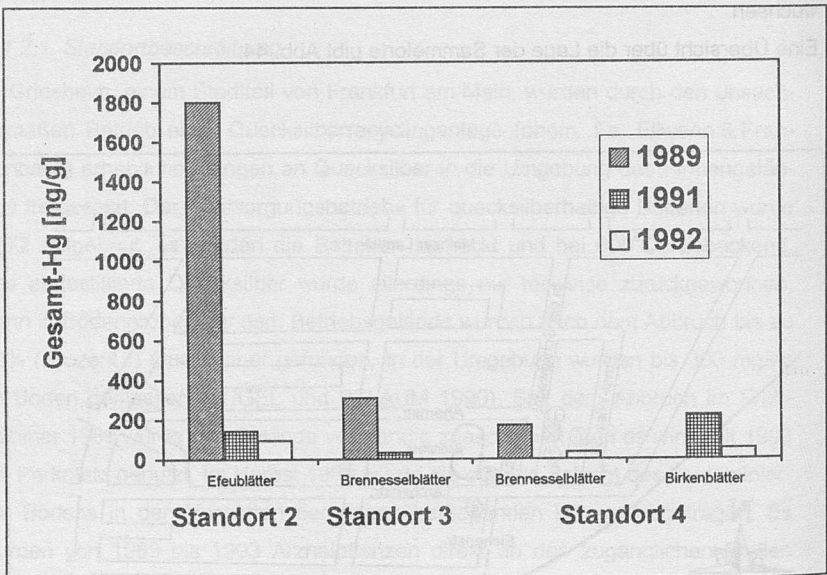


Abb. 45: Abnahme der Quecksilberbelastung nach Abbruch der Emissionsquelle an den Pflanzensammelorten 2 bis 4 in Frankfurt/Griesheim

Bemerkenswert ist der absolute Gehalt von 54 ng/g in den Birkenblättern in der Eichenstraße (Standort 4). Vergleicht man diesen Wert mit den Werten von Birkenblättern, die zur gleichen Zeit im Berliner Ruhwaldpark geerntet worden und die größer als 100 ng/g waren, fällt auf, wie effektiv der Wegfall einer Emissionsquelle sein kann, denn 1991 betrug der Gehalt der Birkenblätter in Griesheim

noch über 200 ng/g. Leider fehlen die Werte für 1989 (keine Ernte durchgeführt). Selbst bei immergrünen Pflanzen wie dem Efeu konnte ein sehr starker Rückgang vor allem von den sehr hohen Werten von 1989 festgestellt werden.

An Standort 1, wo auch 1992 noch in Schachtelhalmkraut hohe Werte gefunden wurden, waren in den vorhergehenden Jahren keine für Extraktionsversuche ausreichende Erntemengen möglich.

Zusammenfassung:

Die Untersuchungen zeigen, daß

- die Sanierung eines Hg-Emittenten zu einem schnellen Rückgang der Hg-Gehalte auch bei mehrjährigen Pflanzen führen kann.
- die Hg-Gehalte der Blattdrogen aller untersuchten Pflanzenarten sich nur geringfügig unterschieden.
- die hohen Werte von 1989 trotz des wahrscheinlichen Staubbiederschlags während des Abbruchs nicht mit Wasser abwaschbar waren. Gleiches traf auch für später gemessene Proben zu.
- innerhalb der Pflanzen das Quecksilber erwartungsgemäß am wenigsten in den Stengelanteilen zu finden war.

ERGEBNISTEIL

4.1.2.3. Tabellarische Übersicht aller in Griesheim gemessenen Pflanzen

Tab. 29: Gesamtquecksilberwerte in Griesheim

Ernte	Stammpflanze	Pflanzenteil	Hg (ng/g)
STANDORT 1 (ZAUN NÖRDLICH)			
02.10.1992	<i>Equisetum arvense</i> L.	Kraut	732
STANDORT 2 (NACHBARGRUNDSTÜCK SÜDLICH)			
04.09.1989	<i>Hedera helix</i> L.	Blätter	1800
	<i>Hedera helix</i> L.	Blätter, gewaschen	1450
06.10.1991	<i>Hedera helix</i> L.	Blätter	165
	<i>Hedera helix</i> L.	Blätter, gewaschen	144
02.10.1992	<i>Hedera helix</i> L.	Blätter	95
	<i>Hedera helix</i> L.	Blätter, gewaschen	91
STANDORT 3 (ZAUN, AHORNSTRASSE)			
04.09.1989	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	310
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	92
06.10.1991	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	116
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	34
	<i>Achillea millefolium</i> L. (s.L.)	Kraut	146
STANDORT 4 (EICHENSTRASSE)			
04.09.1989	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	172
	<i>Achillea millefolium</i> L. (s.L.)	Kraut	293
06.10.1991	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter	222
02.10.1992	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter	54
	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter, gewaschen	54
	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	36
STANDORT 5 (ERNST WISS STRASSE)			
04.09.1989	<i>Equisetum arvense</i> L.	Kraut	567
	<i>Equisetum arvense</i> L.	Kraut, gewaschen	474

4.1.3. Berlin: Ruhwaldpark und Spreebogen

4.1.3.1. Standortbeschreibung

In Untersuchungen zur Hg-Bodenbelastung im ehemaligen West-Berlin von KAZEMI (1989) wird von einer »schleichenden Quecksilberkontamination im Berliner Raum« gesprochen. Diese Feststellung bezieht sich auf den Vergleich von Bodenwerten, die in Berlin gemessen worden waren, mit den »Normalgehalten« nach KLOKE (1985) von 0,05 bis 0,1 mg Hg/kg Boden. Die Werte sind allerdings nur punktuell deutlich erhöht, der höchste Wert (Meßpunkt 14) befindet sich im Berliner Ruhwaldpark, wie die Ergebnisse von KAZEMI (1989) zeigen.

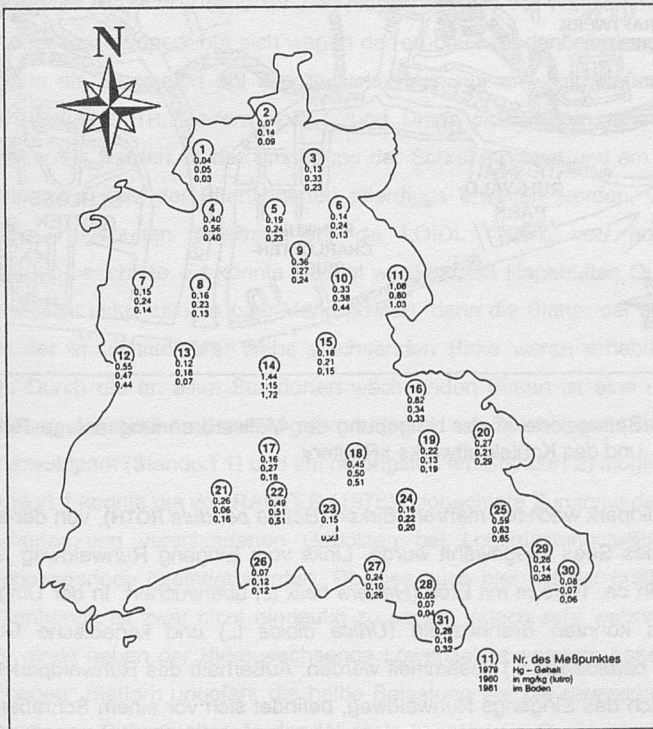


Abb. 46: Räumliche Verteilung der Hg-Gehalte von Berliner Böden 1979 bis 1981 (Untersuchungen der Biologischen Bundesanstalt für Land und Forstwirtschaft, zitiert von KAZEMI (1989))

Der Ruhwaldpark liegt im Windschatten sowohl des Kohlekraftwerks »Reuter« als auch der Müllverbrennungsanlage Ruhleben. Es ist denkbar, daß die erhöhten Bodengehalte durch die jahrelangen Immissionen beider Einrichtungen verursacht wurden. Am nahegelegenen Spreebogen wurden ebenfalls erhöhte Boden-Hg-Werte gefunden (KAZEMI 1990). Abb. 47 zeigt die drei Sammelorte in der Umgebung der beiden Emittenten.

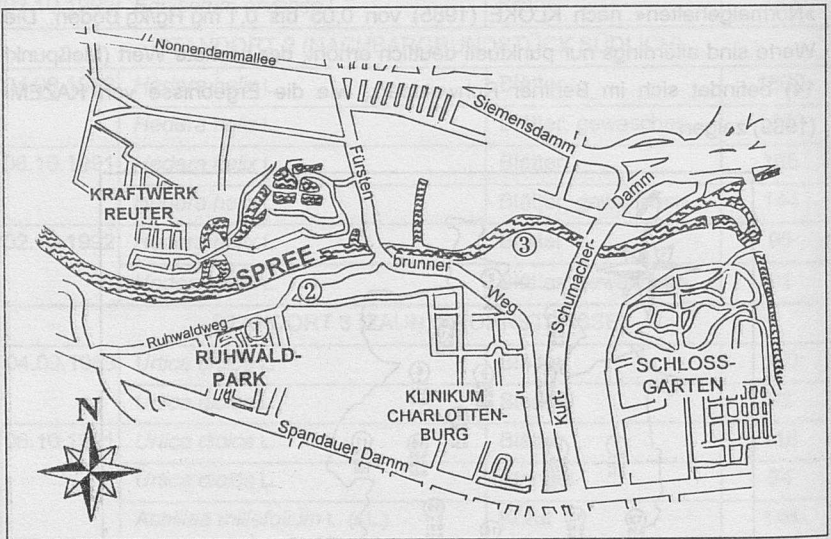


Abb. 47: Sammelorte in der Umgebung der Müllverbrennungsanlage Ruhleben und des Kohlekraftwerks »Reuter«

Im Ruhwaldpark wachsen mehrere Birken (*Betula pendula* ROTH), von denen eine westlich des Sees ausgewählt wurde. Links vom Eingang Ruhwaldweg ist eine Fläche von ca. 10×5 m mit Efeu (*Hedera helix* L.) überwuchert. In der Umgebung des Sees konnten Brennnesseln (*Urtica dioica* L.) und kanadische Goldrute (*Solidago canadensis* L.) gesammelt werden. Außerhalb des Ruhwaldparks, etwa 50 m östlich des Eingangs Ruhwaldweg, befindet sich vor einem Schrebergarten eine von Hopfen (*Humulus lupulus* L.) überwucherte Mauer, davor konnten

größere Mengen Schöllkraut (*Chelidonium majus* L.) und in unmittelbarer Nähe nochmals Birkenblätter geerntet werden.

Am Spreebogen (Standort 3) konnten Früchte der Heckenrose (*Rosa canina* L.) gesammelt werden. In unmittelbarer Nähe wurden zum Vergleich nochmals Birkenblätter und Brennesseln geerntet.

4.1.3.2. Belastung der Pflanzen im Vergleich zur Umweltbelastung

Da keine Luftquecksilberwerte zur Verfügung standen, wurde nicht auf den Vergleich der Standorte Wert gelegt. Ziel war es, innerhalb Berlins zu prüfen, ob stärker belastete Arzneipflanzen vorkommen, um das Risiko bei Wildsammlungen im Berliner Raum abzuschätzen und möglicherweise vor Wildsammlungen zu warnen. Der Ruhwaldpark bot sich wegen der erhöhten Bodenbelastung und den Emissionen als Sammelort an, allerdings konnten nur drei Arzneipflanzenarten (*Betula pendula* ROTH, *Hedera helix* L. und *Urtica dioica* L.) in ausreichender Menge geerntet werden. In der Umgebung der Schrebergärten und am Spreebogen konnte die Zahl der Pflanzenarten allerdings erweitert werden, wobei vor allem die Hagebutten interessierten, da LOIDL (1984) von hohen Hg-Rückständen berichtete. Es konnte gezeigt werden, daß Hagebutten Quecksilber auch hier nicht akkumulieren (vgl. Marktredwitz), denn die Blätter der Hundsrose und die der in unmittelbarer Nähe wachsenden Birke waren erheblich höher belastet. Durch die an allen Standorten wachsenden Birken ist eine ungefähre Abschätzung der relativen Belastung (am höchsten am Spreebogen (Standort 3), dann Ruhwaldpark (Standort 1) und am niedrigsten am Standort 2) möglich.

Am Standort 1 konnte die von RAUTER (1976) beobachtete Zunahme des Quecksilbergehaltes von verschiedenen Gehölzen bei Luftbelastung während der Assimilationsperiode bestätigt werden. Ob dies auch hier mit der Luftbelastung zusammenhängt, ist zwar nicht eindeutig zu sagen, jedoch sehr wahrscheinlich. Mehrere direkt neben der Birke wachsende Löwenzahnexemplare hatten in den gewaschenen* Blättern ungefähr die halbe Belastung wie die gewaschenen und ungewaschenen Birkenblätter. In den Wurzeln konnte kein Quecksilber nachge-

* Die Blätter waren mit Erde verschmutzt, daher wurde auf eine Messung der ungewaschenen Blätter verzichtet.

wiesen werden. Eine Messung des Quecksilbergehalts im Boden (beim ausgegrabenen Löwenzahn unter der Birke) ergab einen Gehalt von (nur) 0,1 mg/kg (nach DIN 38414). Abb. 48 zeigt den Anstieg der Hg-Gehalte der untersuchten Birkenblätter im Laufe des Jahres 1993.

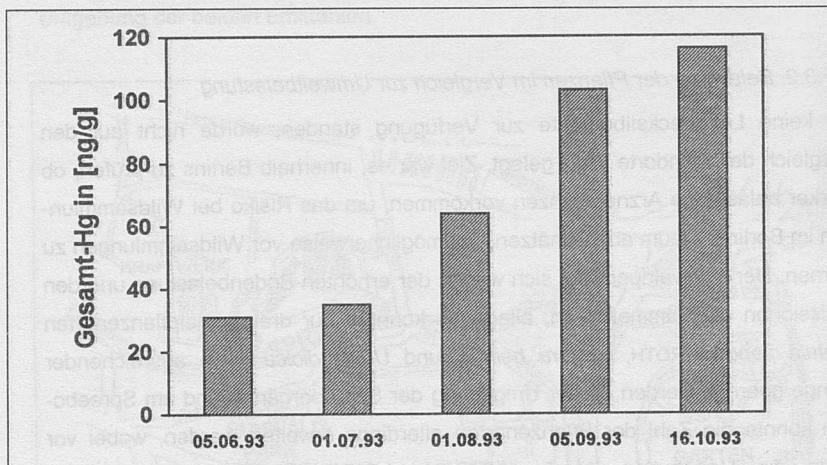


Abb. 48: Anstieg der Quecksilberwerte in Birkenblättern im Berliner Ruhwaldpark

Bemerkenswert sind die relativ hohen Werte, die hier im Herbst erreicht wurden, im Vergleich zu den Hg-Werten der Birkenblätter an der Eichenstraße in Griesheim, die nach Wegfall der Emissionsquelle von 222 ng/g auf 54 ng/g zurückgingen.

Zusammenfassung und Hypothesen:

Die Ergebnisse zeigen, daß

- in der Nähe eines Kohlekraftwerkes und einer Müllverbrennungsanlage mit deutlich erhöhten Hg-Gehalten bei in der Umgebung wachsenden Pflanzen gerechnet werden muß.
- der Hg-Gehalt in Birkenblättern im Laufe des Jahres 1993 zunahm, was wahrscheinlich auf die kontinuierliche Luftbelastung zurückzuführen war (vgl. Anbauversuch BBA).

- die Hg-Gehalte von Blattdrogen verschiedener untersuchter Pflanzenarten sich nur geringfügig am gleichen Sammelort und Erntezeitpunkt unterschieden.
- das Quecksilber nicht nur oberflächlich aufgelagert war, denn die Gehalte sanken nur geringfügig nach dem Waschen der frisch geernteten Pflanzen.
- innerhalb der Pflanzen das Quecksilber erwartungsgemäß am wenigsten in den Stengelanteilen zu finden war.
- die Hg-Gehalte von gelb verfärbten Herbstblättern deutlich höher waren als die von grünen Blättern.

4.1.3.3. Tabellarische Übersicht aller im Ruhwaldpark und am Spreebogen gemessenen Pflanzen

Tab. 30: Gesamtquecksilberwerte in Berlin, Ruhleben

Ernte	Stammpflanze	Pflanzenteil	Hg (ng/g)
SAMMELORT 1 (RUHWALDPARK)			
03.11.1991	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter	171
	<i>Hedera helix</i> L.	Blätter	106
	<i>Hedera helix</i> L.	Blätter, gewaschen	69
11.11.1992	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter	118
	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter, gewaschen	103
	<i>Hedera helix</i> L.	Blätter	95
	<i>Hedera helix</i> L.	Blätter, gewaschen	81
	<i>Lavandula officinalis</i> CHAIX	Kraut	89
	<i>Plantago major</i> L.	Blätter	42
	<i>Solidago canadensis</i> L.	Blätter	115
	<i>Solidago canadensis</i> L.	Blüten	59
	<i>Taraxacum officinale</i> WIGGERS	Blätter	72

ERGEBNISTEIL

SAMMELORT 1 (RUHWALDPARK) - FORTSETZUNG			
Ernte	Stammpflanze	Pflanzenteil	Hg (ng/g)
	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	74
	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter, gewaschen	68
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	16
	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzel >1mm	35
	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzel <1mm	56
05.06.1993	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter	31
01.07.1993	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter	35
01.08.1993	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter	64
05.09.1993	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter	103
16.10.1993	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter	116
	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter, gewaschen	103
	<i>Taraxacum officinale</i> WIGGERS	Blätter, gewaschen	45
	<i>Taraxacum officinale</i> WIGGERS	Wurzel	<10
16.10.1993	<i>Hedera helix</i> L.	Blätter	72
	<i>Hedera helix</i> L.	Blätter, gewaschen	59
SAMMELORT 2 (30 m östl. RUHWALDPARK)			
11.11.1992	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter	80
	<i>Chelidonium majus</i> L.	Blätter	34
	<i>Humulus lupulus</i> L.	Zapfen	32
SAMMELORT 3 (AM SPREEBOGEN)			
03.11.1991	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter	211
	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter, vergilbt	316
	<i>Rosa canina</i> L.	Blätter	69
	<i>Rosa canina</i> L.	Fruchtschalen	28
	<i>Rosa canina</i> L.	Samen	<10
	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	101
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	33
	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzel	105

4.1.4. Berlin, Rieselfelder bei Hobrechtsfelde und Großbeeren

4.1.4.1. Standortbeschreibung

Die Berliner Rieselfelder wurden Ende des letzten Jahrhunderts um ganz Berlin angelegt, um eine einfache Entsorgung des aus der Stadt anfallenden Abwassers und gleichzeitig eine billige Düngung der Felder des Berliner Umlands zu bewerkstelligen. Nachdem die Abwässer immer mehr mit Schadstoffen (unter anderem auch mit Quecksilber!) angereichert waren, schloß sich eine landwirtschaftliche Nutzung bald aus, und die Rieselfelder mußten nach und nach als landwirtschaftlich genutzte Flächen geschlossen werden.

1985 wurden am Nordrand Berlins, in der ehemaligen DDR, nach Fertigstellung des Klärwerks Schönerlinde ca. 1400 ha Rieselfeldflächen stillgelegt. Anlässlich der 750 Jahrfeier Berlins sollte ein Erholungswald für die benachbarten großen Wohngebiete geschaffen werden. Unter Zeitdruck und ohne jegliches biologisches bzw. ökologisches Konzept wurde die ganze Fläche planiert und überwiegend maschinell mit ca. 50 willkürlich ausgewählten Baum- und Straucharten bepflanzt, von denen verständlicherweise nur 40% überlebten. Die Ursachen für das Mißlingen der Aufforstung lagen vermutlich hauptsächlich an den durch die Planierung gestörten Oberflächen- und Grundwasserverhältnissen, der Verdichtung und Umschichtung der Rieselfeldböden, aber auch an den in hohem Maße schwermetallbelasteten Klärschlammrückständen. Im Rahmen von bodenökologischen Untersuchungen des Instituts für Ökologie der Technischen Universität Berlin wurden umfangreiche Schwermetalluntersuchungen in den Rieselfeldböden dieses Gebiets durchgeführt. Da diese Werte uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden, konnten Arzneipflanzen gezielt an den Stellen mit den höchsten Hg-Konzentrationen gesammelt werden. Die Bodenuntersuchungen zeigen deutlich, daß punktförmige Quecksilberbelastungen vorliegen und die Bodenhorizonte mit den höchsten Humusgehalten die höchsten Schwermetallkonzentrationen aufweisen. Tab. 31 zeigt einen Teil der Bodenmeßwerte der Untersuchungen von RENGGER et al. (1992). Die Lagen der Meßstellen sind in Abb. 49, die Bodenprofile, an denen Pflanzen gemessen wurden, in Abb. 50 dargestellt.

Tab. 31: Boden Hg Werte (HNO₃-Druckaufschluß) im Untersuchungsgebiet
Hobrechtsfelde in den 2 obersten Bodenhorizonten
(von RENGEL et al. 1992)

Leitprofil-standort Nr.	Tiefe des Horizonts	Hg (mg/kg)	Leitprofil-standort	Tiefe des Horizonts	Hg (mg/kg)
1	0-37 cm	1,37	6	0-30 cm	3,47
	37-75 cm	0,2		30-36 cm	2,57
2	0-38 cm	1,18	7	0-30 cm	2,54
	38-60 cm	0,58		30-48 cm	0,28
3	0-25 cm	0,67	8	0-21 cm	0,22
	25-40 cm	0,27		21-37 cm	0,02
4	0-4 cm	5,09	9	0-38 cm	5,35
	4-25 cm	0,12		38-45 cm	9,3
5	0-11 cm	0,04	10	0-20 cm	0,82
	11-26 cm	0,02		20-46 cm	0,68

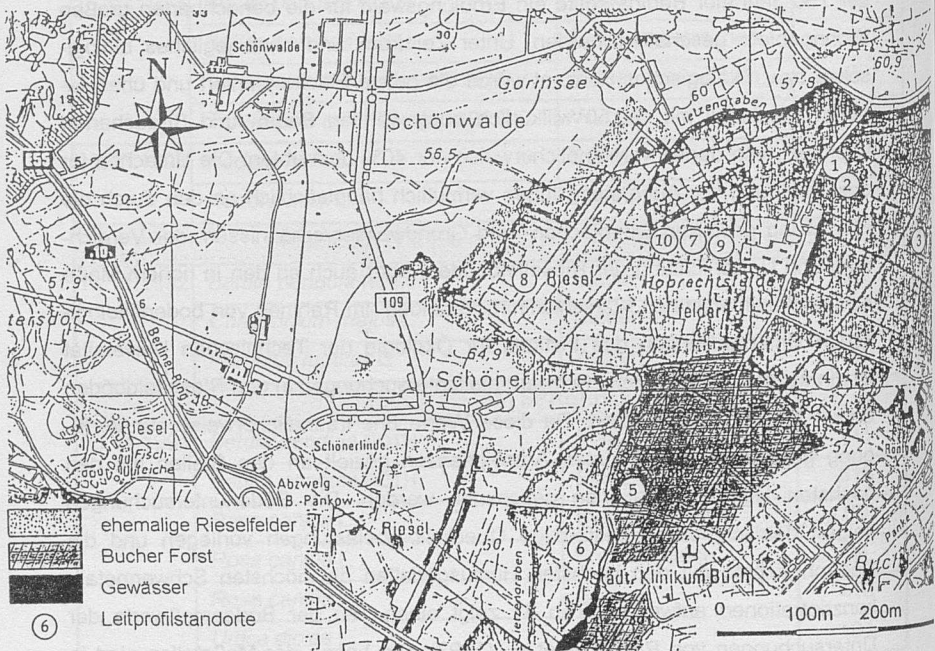


Abb. 49: Lage der Leitprofilstandorte im Untersuchungsgebiet Hobrechtsfelde
aus RENGEL et al. (1992)

Profil 1 "Hobrechtsfelde ohne Kiefer"

Lage:
Abt. 609 b⁵

Vegetation:
Quecke

Standortsform:
Hobrechtsfelder Rieselschubsand über flachem Kersdorfer Sandranker

Bodentyp:
Auftragsboden-Regosol

Grundwasser-Abstand:

April 92: 235 cm

Juni 92: 260 cm

Besonderheiten:
mehrmals geschichtete Aufforstungen, 30 m entfernt von P 2



Profil 4 "Erhaltene Galerie, Einlaß"

Lage:
Abt. 601

Vegetation:
Birkennaturverjüngung, Landschilf

Standortsform:
nicht kartiert

Bodentyp:
Auftragsboden-Regosol

Grundwasser-Abstand:

Juli 92: 390 cm

Besonderheiten:
a: bedeutet hoher Anteil an organischer Substanz



Profil 7 "Intensivbeprobungsfläche 160, Mitte"

Lage:
Abt. 709 b¹ / b²

Vegetation:
Schwarzpappel-Hyb.

Standortsform:
Hobrechtsfelder Rieselschubsand über flachem Kersdorfer Sandranker

Bodentyp:
Auftragsboden-Braun-erde

Grundwasser-Abstand:
Juni 92: 270 cm

Besonderheiten:
Y_{fa} im Y_{Ah} vorhanden; a: bedeutet hoher Anteil an organischer Substanz



Profil 9 "Intensivbeprobungsfläche 160, Einlaß"

Lage:
Abt. 709 b¹ / b²

Vegetation:
Windhalm, Quecke

Standortsform:
Hobrechtsfelder Rieselschubsand über flachem Kersdorfer-Sandranker

Bodentyp:
Auftragsboden-Regosol

Grundwasser-Abstand:
Juni 92: 370 cm

Besonderheiten:
C₃, C₄ könnten aufgrund der Farbe (Eisenanreicherung) reliktsche Go-Horizonte sein



Abb. 50: Bodenprofile, an denen der Hg-Gehalt von Arzneipflanzen bestimmt wurde, aus RENGGER et al. (1992)

4.1.4.2. Belastung der Pflanzen im Vergleich zur Umweltbelastung

Aus den Untersuchungen von RENGGER et al. (1992) geht hervor, daß sich die einzelnen Profilstandorte innerhalb des Untersuchungsgebiets erheblich unterscheiden. Innerhalb eines Profils schwanken die Quecksilbergehalte ganz beträchtlich. Im Freiland sind also Durchschnittsbodenwerte, wie z.B. die gesetzlichen Grenzwerte nach der Klärschlammverordnung, sehr kritisch zu sehen. Trotzdem sind im Gegensatz zu den Differenzen im Boden die Gehalte der Pflanzenproben, auch der unterirdisch verwendeten Teile (Queckenrhizom, Brennesselwurzel), einheitlich relativ niedrig. Der höchste Hg-Wert wurde am Profil 7 mit 125 ng/g gefunden. Zu den unterirdischen Proben aus Hobrechtsfelde muß angemerkt werden, daß diese ausnahmsweise vor der Analyse nicht gewaschen wurden, da sich der sandige Rieselfeldboden trocken optisch sehr gut entfernen lies und die feinen Wurzelanteile schon beim Transport anfangen zu trocknen.

Da im Anbauversuch bei der BBA ebenfalls ein Berliner Rieselfeldboden verwendet wurde, war es naheliegend, die Werte aus der Wildsammlung zur Zeit der Bodenprobenahme aus den südlich Berlins gelegenen Rieselfeldern (bei Großbeeren) mitzudiskutieren. Der Boden des obersten Horizonts (bis ca. 30 cm Tiefe) wurde abgetragen und die dort wachsenden Pflanzen, sowie der Boden (nach gründlicher Homogenisierung für den Topfversuch) auf den Quecksilbergehalt untersucht. Der Boden enthielt 8 mg/kg Quecksilber und lag damit über den Werten in Hobrechtsfelde. Trotzdem waren auch dort die geernteten Pflanzen nur relativ niedrig belastet.

Zusammenfassung und Hypothesen:

- An den mit Quecksilber hoch belasteten Stellen der Berliner Rieselfelder wurde trotz hoher Boden-Hg-Gehalte von den Pflanzen nur wenig Hg aufgenommen. In den Rieselfeldböden waren die höchsten Hg-Gehalte dort zu finden, wo auch der Humusgehalt am größten war. Dadurch ist die Verfügbarkeit des dort vorkommenden Quecksilbers relativ gering, was auch von anderen Arbeitskreisen nachgewiesen worden ist (siehe S.122).

4.1.4.3. Tabellarische Übersicht aller aus Berliner Rieselfeldern gemessenen Pflanzen

Tab. 32: Gesamtquecksilberwerte in Hobrechtsfelde

HOBRECHTSFELDE - SAMMELORT 1 (Leitprofilstandort 1)			
Ernte	Stammpflanze	Pflanzenteil	Hg (ng/g)
21.06.1992	<i>Agropyron repens</i> (L.) P.B.	Rhizom	58
	<i>Agropyron repens</i> (L.) P.B.	Blätter	33
HOBRECHTSFELDE - SAMMELORT 2 (Leitprofilstandort 4)			
21.06.1992	<i>Agropyron repens</i> (L.) P.B.	Rhizom	60
	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter	32
HOBRECHTSFELDE - SAMMELORT 3 (Leitprofilstandort 7)			
21.06.1992	<i>Agropyron repens</i> (L.) P.B.	Rhizom	125
HOBRECHTSFELDE - SAMMELORT 4 (Leitprofilstandort 9)			
21.06.1992	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	71
	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzel	86
	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Kraut	24
GROSSBEEREN			
Ernte	Stammpflanze	Pflanzenteil	Hg (ng/g)
24.05.1993	<i>Artemisia vulgaris</i> L.	Blätter	32
24.05.1993	<i>Raphanus raphanistrum</i> L.	Stengel	21
24.05.1993	<i>Raphanus raphanistrum</i> L.	Blätter	50
24.05.1993	<i>Tripleurospermum inodorum</i> (L.) SCHULZ-BIP.	Blüte	31
24.05.1993	<i>Tripleurospermum inodorum</i> (L.) SCHULZ-BIP.	Blätter	70

4.1.5. Elbe

4.1.5.1. Standortbeschreibung

Nach MÜLLER und FURRER (1994) wurde die Elbe bereits 1971 als dasjenige Gewässer der Bundesrepublik mit insgesamt der höchsten Schwermetallbelastung, insbesondere mit Hg und Cd, beschrieben. Im Gegensatz zu anderen westdeutschen Flüssen, bei denen 1985 ein starker Rückgang der Schwermetallbelastung festgestellt werden konnte, hatte die Elbe unverändert die hohen Werte von 1971. Da aus der ehemaligen DDR keine publizierten Daten über die Belastung der Gewässer mit Schadstoffen existierten, wurde von Müller vermutet, daß die hohen Quecksilberwerte zu einem großen Teil aus den in der DDR betriebenen Chloralkalielektrolyse-Unternehmen stammten. Im Oktober 1992 wurde erstmalig der gesamte Flußlauf der Elbe vom Riesengebirge (Tschechische Republik) bis zur Nordsee beprobt. In dieser von Müller und Mitarbeitern des GKSS-Forschungszentrums Geesthacht durchgeführten Beprobungen wurden insgesamt 34 linkselbische und 36 rechtselbische Sedimentproben gezogen, mit dem Ergebnis, daß die Elbsedimente über den gesamten Flußlauf in Deutschland mit mindestens 5 mg/kg Hg belastet sind. Abb. 51 zeigt die Analysenergebnisse:

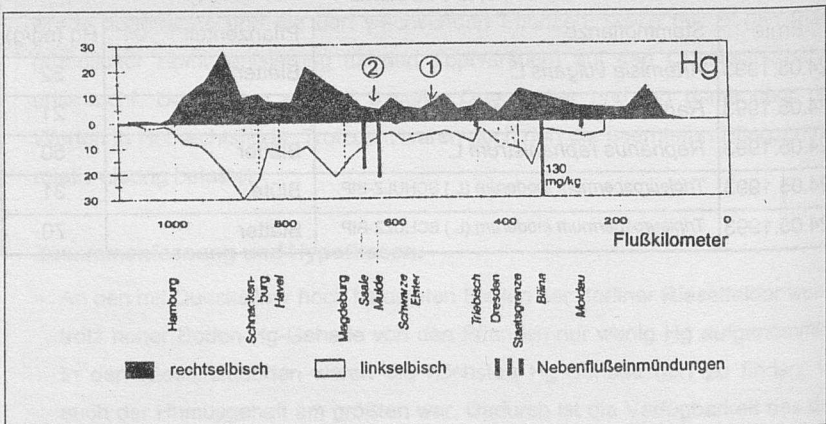


Abb. 51: Hg-Gehalte in Sedimenten der Elbe, 1992 (Kornfraktion < 20 µm) (nach MÜLLER und FURRER 1994)

①= Sammelstandort Coswig

②= Sammelstandort vor Dessau

4.1.5.2. Belastung der Pflanzen im Vergleich zur Umweltbelastung

Zusammenfassung und Hypothesen

- Die an drei ausgewählten Sammelorten direkt am Elbufer geernteten Pflanzen wiesen nur geringfügig erhöhte Hg-Gehalte auf, obwohl der Boden in Coswig am Elbufer immerhin 1,5 mg/kg Hg (Salpetersäuredruckaufschluß) enthielt.
- Die Werte waren an allen Standorten niedriger als die im Emissionsgebiet der Müllverbrennungsanlage und des Kohlekraftwerks in Ruhleben gemessenen Werte (Bodenwert 0,1 mg/kg nach DIN 38414).
- Der Hg-Gehalt von direkt am Ufer gesammelten Proben unterschied sich nur geringfügig von den Kontrollproben, die in größerer Entfernung vom Ufer geerntet wurden.
- Die Hg-Gehalte von Blattdrogen der untersuchten Pflanzenarten unterschieden sich nur geringfügig am gleichen Sammelort und Erntezeitpunkt.

4.1.5.3. Tabellarische Übersicht der an der Elbe gemessenen Pflanzen.

Tab. 33: Gesamtquecksilberwerte an der Elbe

ELBE - COSWIG BEI ELBFÄHRE (Ufer)			
Ernte	Stammpflanze	Pflanzenteil	Hg (ng/g)
13.07.1992	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	55
	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzel	90
ELBE - COSWIG BEI ELBFÄHRE (50 m vom Ufer entfernt)			
13.07.1992	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	32
	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzel	38
ELBE - VOR DESSAU			
06.10.1992	<i>Lycopus europaeus</i> L.	Blätter	48
	<i>Polygonum lapathifolium</i> L.	Blätter	42
	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	31
ELBE - VOR DESSAU (50 m vom Ufer entfernt)			
06.10.1992	<i>Achillea millefolium</i> L.	Blätter und Blüten	13
	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	22

4.2. Anbauversuche in der Biologischen Bundesanstalt für Land und Forstwirtschaft (BBA)

Die Anbauversuche von Arzneipflanzen auf quecksilberkontaminierten Böden der BBA hatten die Erforschung folgender wichtiger Detailfragen zur Quecksilberbelastung der Arzneipflanzen zum Ziel:

- Es sollte die Hg-Aufnahme von wichtigen Arzneipflanzen mit Lebensmittelpflanzen verglichen werden, die auf demselben Boden wachsen.
- Im Gefäßversuch sollten die Aufnahmemöglichkeiten untersucht werden. Um die Luftbelastung, bzw. Aufnahme von Quecksilber über die Luft zu erkennen, wurden Kontrollpflanzen auf unbelastetem Boden in unmittelbarer Nähe angebaut und deren Hg-Gehalt ebenfalls untersucht. Die Verteilung des Quecksilbers in den Pflanzen und die Bindungsform sollte gleichermaßen untersucht und mit den Wildsammlungen verglichen werden.
- Es sollten neue Erkenntnisse mit einem von der BBA entwickelten Verfahren zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Anteils an Schwermetallen (Saugkerzenverfahren) für Quecksilber gewonnen werden. Diesbezüglich sollte überprüft werden, ob die für Quecksilber vorhandenen gesetzlichen Vorschriften für landwirtschaftlich genutzte Flächen* auch für Arzneipflanzen ausreichend sind, oder ob die mit Saugkerzen gewonnenen Bodenlösungen eine bessere Vorhersage erlauben.
- Zur Bestimmung von Übergangsraten in pharmazeutische Zubereitungen sollten durch den Anbau von Pflanzen auf dem am höchsten belasteten Boden der BBA höher belastete Arzneipflanzen als Ausgangsmaterial erzeugt werden.

In der BBA werden seit 1976 Freilandversuche mit verschiedenen stark quecksilberkontaminierten Böden durchgeführt. Für den Anbauversuch in Mitscherlichgefäßen, der zunächst (1992) nur mit 4 Arzneipflanzen möglich war, wurde der Boden (**HG160**) mit der höchsten Belastungsstufe (fast das 100fache des gesetzlich zulässigen Wertes) ausgewählt.

* Nach der Klärschlammverordnung von 1982 (zitiert in KLEIN und WEIGERT 1987), der einzigen bundesweit geltenden Richtlinie für Bodengrenzwerte darf landwirtschaftlich genutzter Boden mit Klärschlamm von max. 25 mg/kg Hg bis zu einem Gesamtgehalt von 2 mg/kg Hg angereichert werden.

4.2.1. Gefäßversuch mit HG160 - Boden

4.2.1.1. Bodenbeschreibung

Der **HG160**-Boden wurde 1975 von der BBA mit Quecksilber(II)chlorid auf einen Hg-Gehalt von 200 mg/kg eingestellt und seit 1976 für Anbauversuche verwendet. Er enthielt zu Versuchsbeginn 1992 allerdings nur noch 160 mg/kg. Bis zum Ende des Versuchs 1994 sank der Hg-Gehalt weiter auf 130 mg/kg (nach DIN 38414). Die Abnahme ist durch die Entfernung von belastetem Pflanzenmaterial, sowie Ausgasung von metallischem Hg⁰ zu begründen. Der Methylquecksilbergehalt wurde im April 1994 bestimmt und betrug 0,6% des Gesamtquecksilbergehalts. Außerdem wurde zu diesem Zeitpunkt eine nicht quantifizierte Menge an Hg⁰ gefunden. Abb. 52 zeigt das Gaschromatogramm des **HG160**-Bodens. Dieses zeigt neben dem Methylquecksilber auch die nicht quantifizierte Menge Hg⁰.

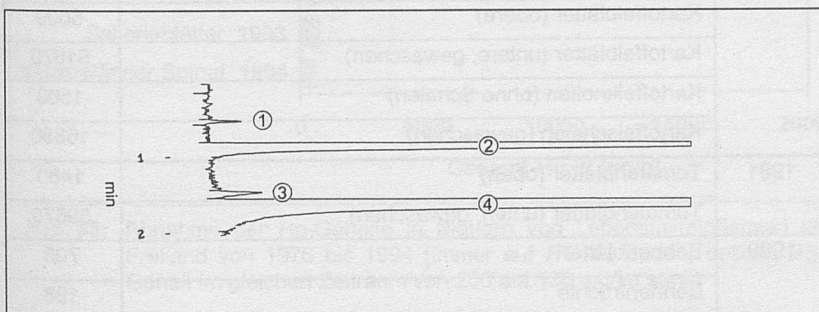


Abb. 52: Gaschromatogramm des **HG160**-Bodens,
Peak 2 ist das Signal des metallischen Quecksilbers, dieses reagiert nicht mit dem Ethylierungsreagenz
Peak 3 ist das Signal des Methylquecksilbers (114 pg als Hg)
Peak 4 ist das Signal des ionischen Quecksilbers
Peak 1 ist ein unspezifisches Signal aus dem Ethylierungsreagenz (da bei der Bodenprobe weniger Ethylierungsmittel eingesetzt werden mußte, fehlt der zweite unspezifische Peak zwischen dem Hg⁰-Peak (2) und dem Methylquecksilberpeak (3), vgl. Abb. 34, S.121)

Bei dem zur Verfügung stehenden Boden handelte es sich um einen schluffigen Sand mit 6% Ton, 21% Schluff und 73% Sand. Der Anteil an organischer Substanz betrug 2,4% (Glühverlust), was als schwach bis mittel humos gilt. Der pH-

Wert lag im Mittel bei pH 6,5 (Schwankungsbreite von pH 6,1-6,9, n=10), 1994 wurde er durch mehrfaches Gießen mit verdünnter HCl (pH 3,3) auf pH 5,8 abgesenkt (Schwankungsbreite von pH 5,3 bis pH 6,3).

Die Hg-Messungen der BBA von verschiedenen Lebensmittelpflanzen, die auf diesem Boden in den vergangenen Jahren angebaut wurden, ergaben:

Tab. 34: Hg - Gehalte von Lebensmittelpflanzen, die von der BBA auf dem **HG160**-Boden im Freiland angebaut und gemessen wurden

Jahr	Stammpflanzen	Hg in ng/g
1976	Bohnenblätter	20000
1979	Weizenstroh (Stroh = Blätter + Stengel)	4600
	Weizenfrüchte	170
1980	Gerstenstroh	3450
	Gerstenfrüchte	50
	Kartoffelblätter (obere)	5009
	Kartoffelblätter (untere, gewaschen)	51870
	Kartoffelknollen (ohne Schalen)	1500
	Kartoffelschalen (gewaschen)	16850
1981	Tomatenblätter (oben)	1480
	Tomatenblätter (unten, gewaschen)	59670
1989	Bohnenblätter	705
	Bohnenfrüchte	198
1990	Maisfrüchte	3
1991	Maisfrüchte	10
1992	Tomaten	10
	Sellerieknollen	340
1993	Sellerieblätter	750
	Sellerieknollen	303
	Lollo Rosso Blätter	3450
	Tomaten	3
1994	Neuseeländer Spinatblätter	600
	Lollo Rosso Blätter	1100

Während sich der Hg-Gesamtgehalt des Bodens von 1975-1992 um 20% verringerte, sank die Hg-Belastung der Bohnenblätter von 1976 und 1989 um fast zwei Zehnerpotenzen. Die Quecksilberverfügbarkeit scheint seit der Herstellung des Bodens stark abzunehmen. Abb. 53 zeigt die Abnahme des Quecksilbergehalts in den von der BBA geernteten Blättern. Die hohen Werte des untersten Blattkreises bei Tomaten und Kartoffeln und die bei Lollo Rosso Blättern (Lollo Rosso reichert nach Ergebnissen der BBA Schwermetalle überdurchschnittlich an) wurden nicht berücksichtigt.

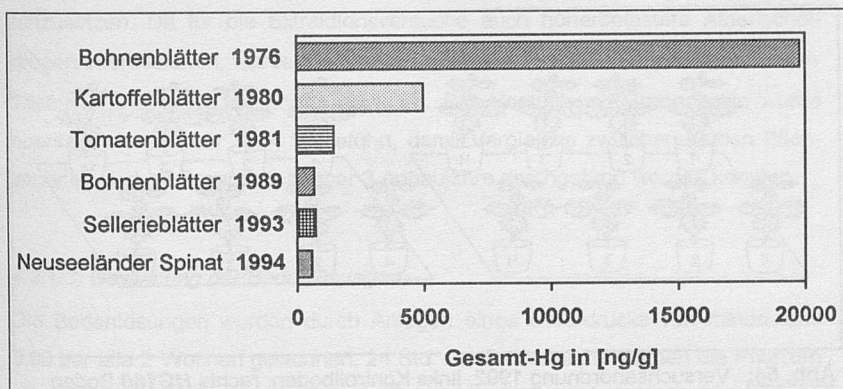


Abb. 53: Abnahme der Hg-Gehalte in Blättern von Lebensmittelpflanzen im Freiland von 1976 bis 1994 (immer auf **HG160**-Boden, dessen Hg-Gehalt im gleichen Zeitraum von 200 auf 130 mg/kg sank)

4.2.1.2. Versuchsaufbau

1992 konnten insgesamt 16 Mitscherlichgefäße der BBA für den Versuch im offenen Gewächshaus verwendet werden. Davon wurden 8 Gefäße mit gut homogenisiertem **HG160**-Boden und 8 Gefäße mit relativ unbelasteter »Einheitserde« (Fruhstorfer Typ T, Gesamt-Hg-Gehalt 0,2 mg/kg) gefüllt. In jedes Gefäß wurde eine Saugkerze aus Aluminiumoxid (SKA 100FF, Haldenwanger, Berlin) zur Gewinnung der Bodenlösungen eingegraben.

Als Arzneipflanzen wurden Brennesseln (*Urtica dioica* L.), Schafgarbe (*Achillea millefolium* L. ssp. *collina*), Johanniskraut (*Hypericum perforatum* L.) und Buchweizen (*Fagopyrum esculentum* MOENCH) ausgewählt, wobei die ersten drei zu den

häufig in der Apotheke verkauften Drogen nach WICHTL (1984) gehören. Buchweizen wurde als Vertreter der Polygonaceae dazugenommen, da mit anderen Vertretern dieser Familie (z.B. *Reynoutria sachalinense* HOUTT.) Versuche zur Dekontaminierung schwermetallbelasteter Flächen durchgeführt wurden (HAASE 1992). Außerdem existieren von Buchweizenkraut Tabletten mit je 500 mg Kraut im Handel und eine eventuelle Schwermetallbelastung bei der Kultivierung kann bei der Herstellung des Arzneimittels nicht entfernt werden.

Die Versuchsanordnung ist in Abb. 54 dargestellt:

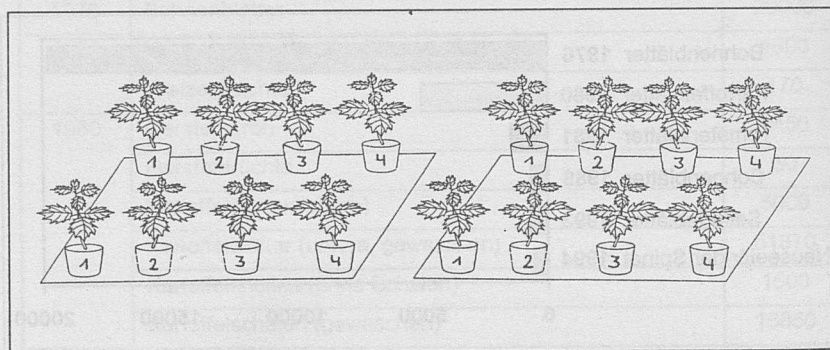


Abb. 54: Versuchsanordnung 1992, links Kontrollboden, rechts **HG160**-Boden
 1 = *Urtica dioica* L. 2 = *Fagopyrum esculentum* MOENCH
 3 = *Achillea millefolium* L. 4 = *Hypericum perforatum* L.

Die Versuchsanordnung befand sich in einem offenen Bereich der Gewächshausanlagen der BBA freistehend auf einem Tisch, d.h. die Pflanzen waren gut durchlüftet und den äußeren Umweltbedingungen (Regen, Sonne, Wind) ausgesetzt. Brennnesseln, Schafgarbe und Buchweizen wurden am 27.05.1992 ausgesät. Johanniskraut wurde am gleichen Tag gepflanzt, wobei die Pflanzen aus dem Grunewald in der Nähe des Teufelssees stammten. Der Hg-Gehalt dieser Ausgangspflanzen war kleiner 10 ng/g. Bei Buchweizen wurde am 08.07.1992 eine zweite Aussaat durchgeführt. Alle Pflanzen wurden nach jedem Schnitt, bzw. immer wenn Nährstoffmangel erkennbar war, gleichermaßen mit 5 g Blaukorn je Gefäß gedüngt. Insgesamt wurde die Nährstoffversorgung an der unteren Grenze gehalten, um nicht durch ein Überangebot an Nährstoffen die Schwermetallaufnahme eventuell ungünstig zu beeinflussen.

Der Anbau wurde 1993 nach einer Winterruhe an einer anderen Stelle, ebenfalls im offenen Bereich der Gewächshausanlagen der BBA, fortgesetzt. Die Tische, auf denen die Pflanzen aufgestellt wurden, waren im Gegensatz zu 1992 an zwei Seiten von einer Glaswand begrenzt (Versuchsordnung siehe Abb. 57, S.169). Alle mehrjährigen Pflanzen (Brennnesseln, Schafgarbe und Johanniskraut) überstanden den Winter gut und trieben im Frühjahr 1993 neu aus. Buchweizen wurde 1993 zweimal (am 07.06.93 und 04.08.93) neu ausgesät.

Ende 1993 ergab sich die Möglichkeit, auch über den Winter den Anbauversuch im Gewächshausbereich unter künstlicher Beleuchtung und Temperaturregelung fortzusetzen. Da für die Extraktionsversuche auch höherbelastete Ätherischöldrögen interessierten, wurde Pfefferminze (*Mentha x piperita* L.) in insgesamt vier Töpfen auf dem **HG160**-Boden gezogen. Der Versuch mit Brennnesseln wurde ebenfalls bis Oktober 1994 fortgeführt, damit Vergleiche zwischen beiden Pflanzenarten und mit Brennnesseln über 3 Anbaujahre durchgeführt werden konnten.

4.2.1.3. Gewinnung der Bodenlösungen

Die Bodenlösungen wurden durch Anlegen eines Unterdrucks von mindestens 0,95 bar alle 2 Wochen gewonnen. 24 Std. vor Probenahme wurden die Pflanzen ein letztes Mal gegossen, so daß der Feuchtigkeitsgehalt bei der Gewinnung der Lösungen in bestimmten Grenzen einheitlich war. Trotz der Standardisierung gab es mehr oder weniger große Schwankungen im gewonnenen Volumen. Diese Volumenschwankungen wurden bei der Auswertung allerdings nicht berücksichtigt, dafür wurden die Lösungen bei einheitlichem Druck immer bis zur Erschöpfung gewonnen. Die Hg- Konzentrationen der Bodenlösungen wurden sowohl von der BBA als auch von mir vermessen und miteinander verglichen. Da die BBA die Lösungen nur als Konventionmethode ohne Aufschluß vermißt, wurde von mir noch zusätzlich der Gehalt nach Salpetersäuredruckaufschluß bestimmt. Es wurden zwei Ansätze von 6 ml der oft trüben Bodenlösungen mit je 2 ml 65% HNO₃ versetzt. Der erste Ansatz wurde direkt mit AAS (siehe 7.3.2.) vermessen, der zweite Ansatz wurde vor der Messung 4 Std. in Druckaufschlußgefäßen aufgeschlossen. Die absolut klaren Lösungen zeigten erwartungsgemäß deutlich höhere Hg-Werte.

Tab. 35: Ergebnisse aus den mit Saugkerzen gezogenen Bodenlösungen (ng/ml)
 A = Druckaufschluß o.A. = ohne Aufschluß
 BBA = Meßwerte der BBA ohne Aufschluß

Gefäß	Verfahren	10.06.	16.06.	23.06.	07.07.	14.07.	19.08.	01.09
Brennessel- gefäß HG160	A.	30	22	8	3	5		17
	o.A.		3	3	2	2		6
	BBA	5	25	1	2	1	7	5
Buchweizen- gefäß HG160	A		10	10	3	3		8
	o.A.	1	1		2	2		3
	BBA	1	2	1	1	1	3	3
Schafgarben- gefäß HG160	A		1	2	2	5		4
	o.A.	1	<1		1	3		1
	BBA	1	1	1	1	2	5	1
Johanniskraut- gefäß HG160	A		1	2	1	2		6
	o.A.	1	<1		1	1		2
	BBA	<1	<1	<1	1	<1	8	2

Die zur gleichen Zeit auf dem quecksilberarmen Kontrollboden gezogenen Bodenlösungen enthielten stets weniger als 1 ng/ml Hg. Auch hier wurden die Hg-Gehalte nach drei verschiedenen Methoden ermittelt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind etwas überraschend, da sich keine Zusammenhänge zwischen Bodenlösungs-Hg-Gehalten und Pflanzen-Hg-Gehalten gefunden ergaben. Weder die Konventionmethode der BBA, noch die Gesamtgehalte nach Druckaufschluß zeigten eine Korrelation. Auch wenn 1992 bei Brennesseln am Anfang des Jahres, ebenso wie in den Bodenlösungen, die höchsten Gehalte gefunden wurden, kann man von keiner Korrelation ausgehen, denn bei der Wiederholung des Versuches 1993 enthielten alle (auch die vom **HG160**-Boden) gezogenen Bodenlösungen weniger als 1 ng/ml, während die Pflanzen ähnlich wie 1993 belastet waren.

1994 wurden nochmals Brennesseln und erstmals Pfefferminze auf dem **HG160**-Boden angebaut. Dabei wurde versucht, den pH Wert des Bodens mittels künstlichem saurem Regen herabzusetzen, um höhere Ausbeuten in den Bodenlösungen zu erhalten. Die pH-Werte der Bodenlösungen sanken vom üblichen pH 6,5 auf pH 5,8 (Meßzeitraum vom 07.12.1993 bis 25.01.1994). Die Hg-Gehalte der Bodenlösungen stiegen dadurch jedoch nicht an. Sie betragen ebenfalls immer weniger als 1 ng/ml. Die Bodenlösungen sind daher für eine Vorhersage der Pflanzen-Hg-Gehalte nicht geeignet.

4.2.1.4. Hg-Belastung der Pflanzen auf dem **HG160**-Boden

4.2.1.4.1. Vergleich der verschiedenen Pflanzenarten

Die vier, in den Jahren 1992 und 1993 angebauten Arzneipflanzen werden in der Regel als Krautdroge pharmazeutisch verwendet. Ein Vergleich der Kraut-Hg-Gehalte ist jedoch wenig aussagekräftig, da der Hg-Gehalt einer Krautdroge erheblich durch deren Blattanteil bestimmt wird. Dies liegt zum einen daran, daß in der Regel in den Blättern wesentlich mehr Hg gefunden wurde, was vor allem 1992 bei den Anbauversuchen und praktisch bei allen Wildsammlungen (vgl. 4.1.) zutraf und zum anderen die Gewichtsanteile zu verschiedenen Erntezeitpunkten und bei verschiedenen Pflanzenarten erheblich schwanken. Der Stengel/Blattanteil (g/g) der geernteten Krautdrogen schwankte bei Brennesseln zwischen 1:1,6 bis 1:5,3, bei Buchweizen allerdings nur von 1:0,4 bis 1:0,9. Bei Schafgarbe war die Ausbeute von Blüten auf dem Kontrollboden wesentlich höher als auf dem **HG160**-Boden, auf dem belasteten Boden konnten mengenmäßig fast nur Blätter geerntet werden. Daher wurden zum Vergleich der verschiedenen Arten die Hg-Gehalte in den Blättern getrennt bestimmt und die Blatt-Hg-Gehalte miteinander verglichen. Leider war dies bei Johanniskraut wegen der geringen Ernteerträge nicht möglich. Die folgenden Diagramme (Abb. 55) zeigen die Blattgehalte der drei aufeinanderfolgenden Jahre.

Vergleicht man die Blatt-Hg-Werte der Arzneipflanzen mit den im Freilandversuch gleichzeitig gewonnenen Blatt-Hg-Werten der BBA von Lebensmittelpflanzen (Abb. 53, S.161), so stimmen sie tendentiell mit den Werten seit 1989 überein. Das bedeutet, daß die hohen Hg-Werte der BBA-Freilandversuche von 1976 bis 1981 weder von den Lebensmittelpflanzen, noch von den ausgewählten Arzneipflanzen erreicht wurden. Im allgemeinen werden in Gefäßversuchen eher höhere Gehalte erzielt, da die Durchwurzelung größer ist.

Unter den Arzneipflanzen erreichten Brennesseln in allen 3 Jahren die höchsten Blatt-Hg-Werte, während Buchweizenblätter eher weniger belastet waren. Schafgarbe lag 1992 und 1993 dazwischen. (Johanniskraut war 1992 höher als Schafgarbenblätter, 1993 deutlich niedriger belastet). Die höchsten Werte wurden meist zwischen April und Juni erreicht, bei Buchweizen, der immer frisch aus den Samen gezogen wurde, war die 2. Ernte stets höher belastet. Wegen der großen Schwankungen sind keine klaren Interpretationen der Ergebnisse möglich.

ERGEBNISTEIL

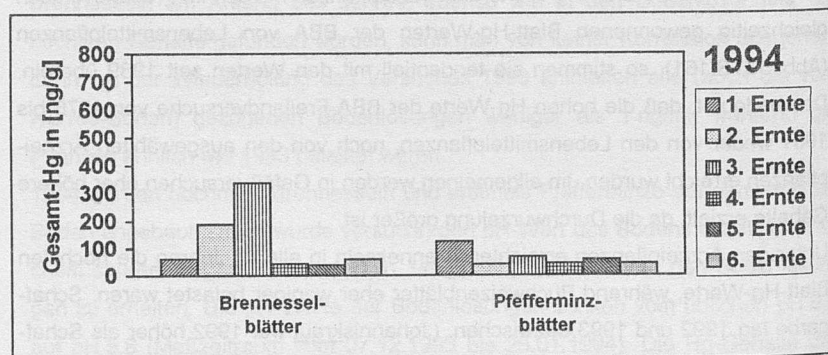
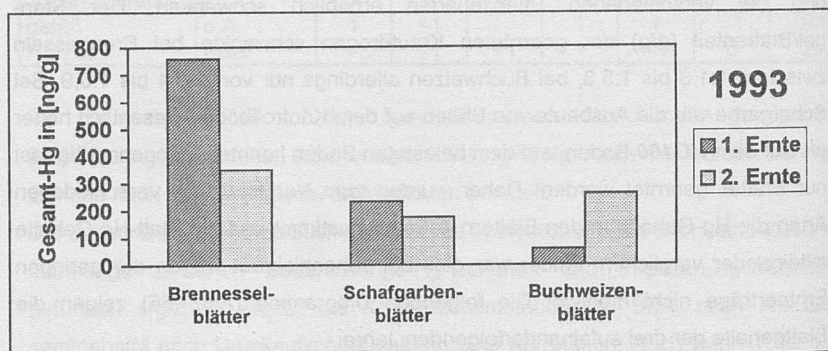
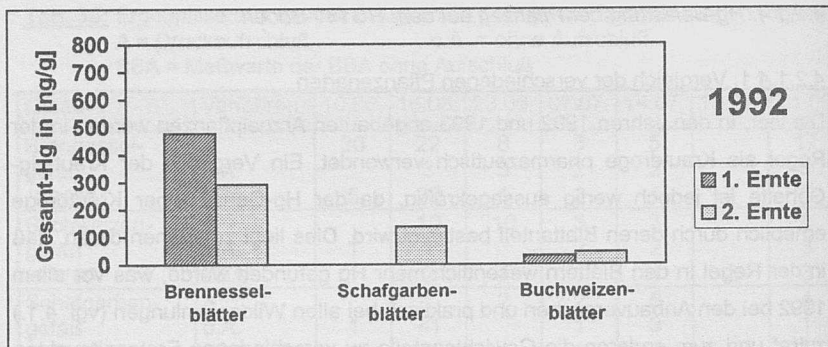


Abb. 55: Hg-Gehalte in Blättern des Anbauversuchs auf *HG160*-Boden

4.2.1.4.2. Vergleich der verschiedenen Pflanzenteile

Alle Wurzeln von auf **HG160**-Boden gewachsenen Pflanzen waren im mg/kg-Bereich mit Quecksilber belastet, während alle anderen Pflanzenteile deutlich weniger belastet waren. Vergleichbar hohe Werte wurden nur noch direkt auf dem Gelände der CFM in Marktredwitz gefunden, dort waren allerdings die andern Pflanzenteile wesentlich höher belastet.

Die Blattanteile der Krautdrogen waren fast immer höher belastet als Blüten und Stengelanteile. Je nach Größe des Stengel- und Blütenanteils wird der Hg-Gehalt von Krautdrogen im Verhältnis zur Blattdroge vermindert. Die praktischen Auswirkungen sind in der Wertetabelle Tab. 36 der 1994 auf dem **HG160**-Boden geernteten Pflanzen ersichtlich.

Die Verhältnisse bei vollständig analysierten Pflanzen sind in folgender Abb. 56 dargestellt:

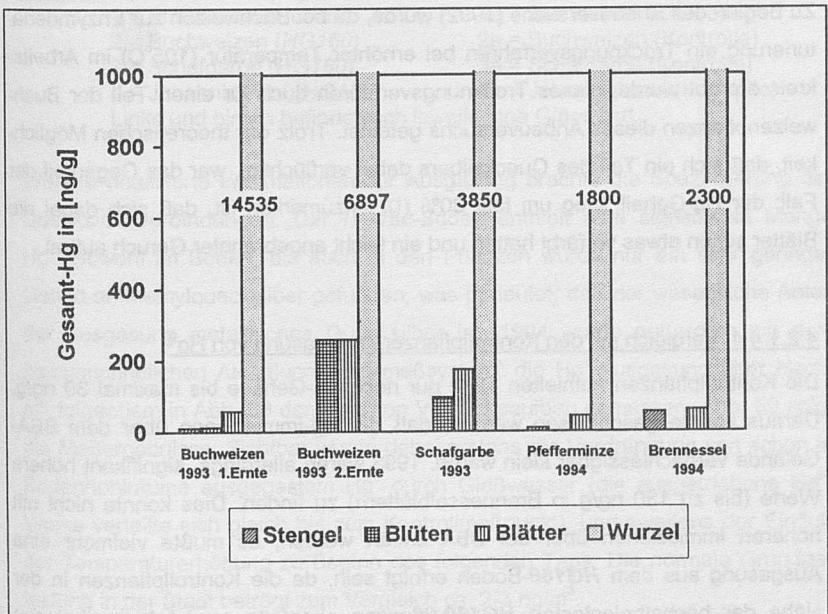


Abb. 56: Verteilung des Quecksilbers in den einzelnen Pflanzenteilen von auf dem **HG160**-Boden vollständig analysierten Pflanzen

4.2.1.4.3. Einfluß von Trocknung und Zustand der Pflanzen

Da beim Absterben von Blättern durch den Abbau der organischen Substanz und durch Mineralstoffmangel eine Verminderung des Blatttrockengewichts auftritt (FIEDLER 1973), muß dies auch die Hg-Gehalte beeinflussen. Es wurden auch auf dem **HG160**-Boden, ebenso wie bei allen anderen Böden des Anbauversuchs und bei den Wildsammlungen immer wesentlich höhere Gehalte in Blättern gefunden, die aus verschiedenen Gründen (Herbst, Krankheiten) gelb verfärbt waren. 1993 stieg der Gehalt bei Schafgarbenblättern auf dem **HG160**-Boden von 174 ng/g (grün) auf 625 ng/g (gelb), auf dem Kontrollboden von 63 ng/g (grün) auf 120 ng/g (gelb). Bei Brennesselblättern wurde 1994 bei bräunlichen Blättern 50 ng/g gemessen, während die grünen Blätter derselben Pflanzen nur 38 ng/g enthielten. Im Herbst 1993 wurde in rötlich verfärbtem Johanniskraut 1888 ng/g gemessen. Da es ein Einzelwert ist, kann ein unbekannter Fehler nicht ausgeschlossen werden.

Zu Beginn des Anbauversuchs (1992) wurde, da bei Buchweizen zur Enzymdenaturierung ein Trocknungsverfahren bei erhöhter Temperatur (105°C) im Arbeitskreis erprobt wurde, dieses Trocknungsverfahren auch für einen Teil der Buchweizenpflanzen dieses Anbauversuchs getestet. Trotz der theoretischen Möglichkeit, daß sich ein Teil des Quecksilbers dabei verflüchtigt, war das Gegenteil der Fall: der Hg-Gehalt stieg um fast 30% (!). Anzumerken ist, daß sich dabei die Blätter schon etwas verfärbt hatten und ein leicht angebrannter Geruch auftrat.

4.2.1.4.4. Vergleich mit den Kontrollpflanzen, Ausgasung von Hg⁰

Die Kontrollpflanzen enthielten 1992 nur noch Hg-Gehalte bis maximal 30 ng/g. Daraus konnte geschlossen werden, daß die Hg-Immissionen über dem BBA-Gelände vernachlässigbar klein waren. 1993 waren allerdings signifikant höhere Werte (bis zu 130 ng/g in Brennesselblättern) zu finden. Dies konnte nicht mit höheren Immissionen über der BBA erklärt werden, es mußte vielmehr eine Ausgasung aus dem **HG160**-Boden erfolgt sein, da die Kontrollpflanzen in der Nähe der höchstbelasteten **HG160**-Pflanzen ebenfalls am höchsten belastet waren. Die Auswirkungen der Ausgasung aus dem **HG160**-Boden war sogar am benachbart angeordneten **HG8**-Boden noch meßbar (siehe 4.2.2. Abb. 61).

Daß die Ausgasung eindeutig erkannt werden konnte, war einer zweiten Versuchsanordnung in den Jahren 1993 und 1994 zu verdanken. Bei diesen Gefäßversuchen wurden, wie Abb. 57 zeigt, die Töpfe mit den Kontrollpflanzen direkt zwischen die *HG160*-Pflanzen gestellt.

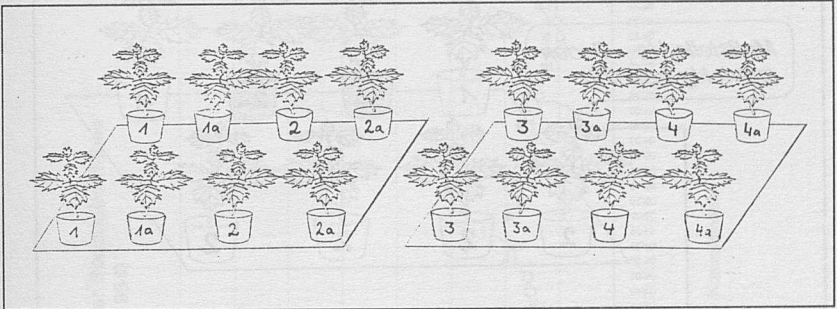


Abb. 57: Versuchsanordnung *HG160*-Boden/Kontrollboden 1993

- | | |
|------------------------------------|--------------------------------|
| 1 = Brennessel (<i>HG160</i>) | 1a = Brennessel (Kontrolle) |
| 2 = Buchweizen (<i>HG160</i>) | 2a = Buchweizen (Kontrolle) |
| 3 = Schafgarbe (<i>HG160</i>) | 3a = Schafgarbe (Kontrolle) |
| 4 = Johanniskraut (<i>HG160</i>) | 4a = Johanniskraut (Kontrolle) |
- Links und hinten befindet sich jeweils eine Glaswand.

Weitere detaillierte Informationen zur Ausgasung brachte die Spezifizierung der Quecksilberverbindungen. Der *HG160*-Boden enthielt eine signifikante Menge Hg^0 . Sowohl im Boden, als auch in den Pflanzen wurde nur ein sehr geringer Gehalt an Methylquecksilber gefunden, was bedeutet, daß der wesentliche Anteil der Ausgasung metallisches Quecksilber ist. 1994 wurde außerdem mit dem hochempfindlichen Atomfluoreszenzmeßsystem* die Hg^0 -Ausgasung über Nacht mit folgendem in Abb. 58 dargestellten Versuchsaufbau gemessen. Abb. 59 zeigt die Meßergebnisse. Sichtbar wurde dabei erstens die Verdrängung von schon in Bodenhohlräume ausgegastem Hg^0 durch Gießwasser (die ausgetriebene Hg^0 -Wolke verteilte sich gleich bis zum Kontrollmeßpunkt), und zweitens der Einfluß der Temperaturerhöhung zu Beginn des folgenden Tags. Die normale Grundbelastung in der Stadt beträgt zum Vergleich ca. 2-3 ng/m^3 .

* Die Messungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Kretschmann vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz, München durchgeführt.

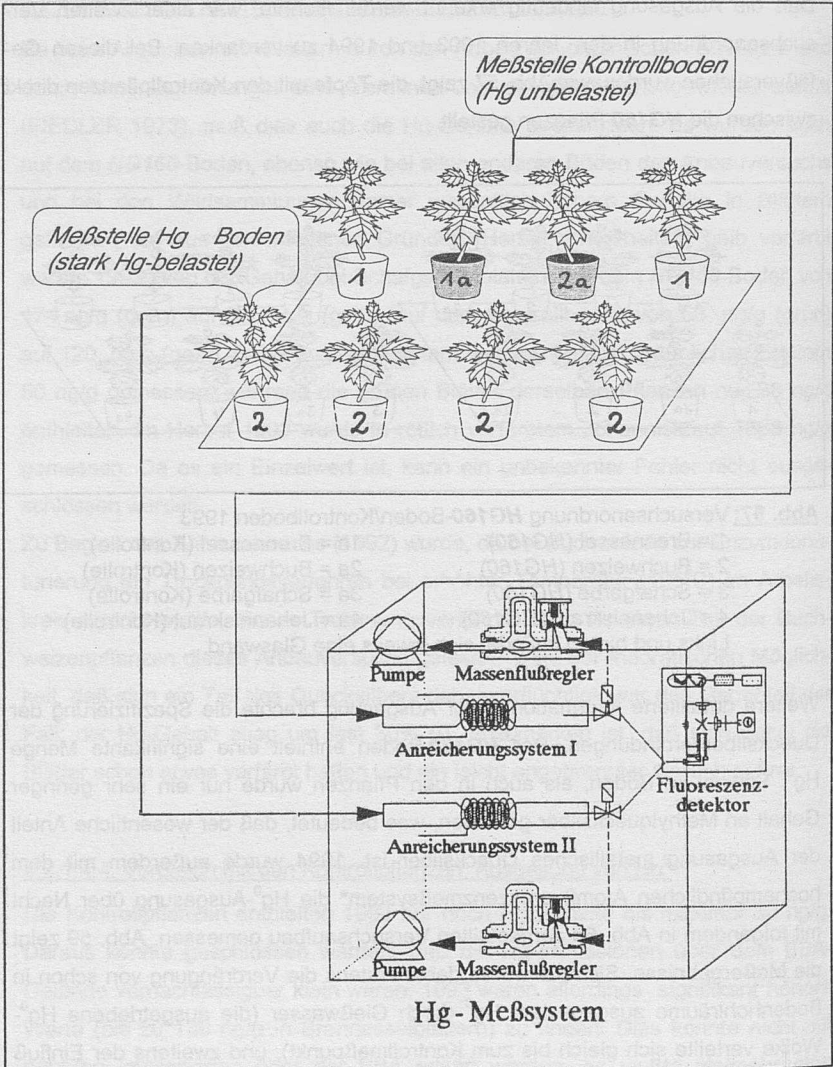


Abb. 58: Versuchsanordnung **HG160**-Boden/Kontrollboden 1994 und Lage der Meßstellen zur Hg-Luftmessung mittels AFS

1 = Brennessel (HG160)

1a = Brennessel (Kontrolle)

2 = Pfefferminze (HG160)

2a = Pfefferminze (Kontrolle)

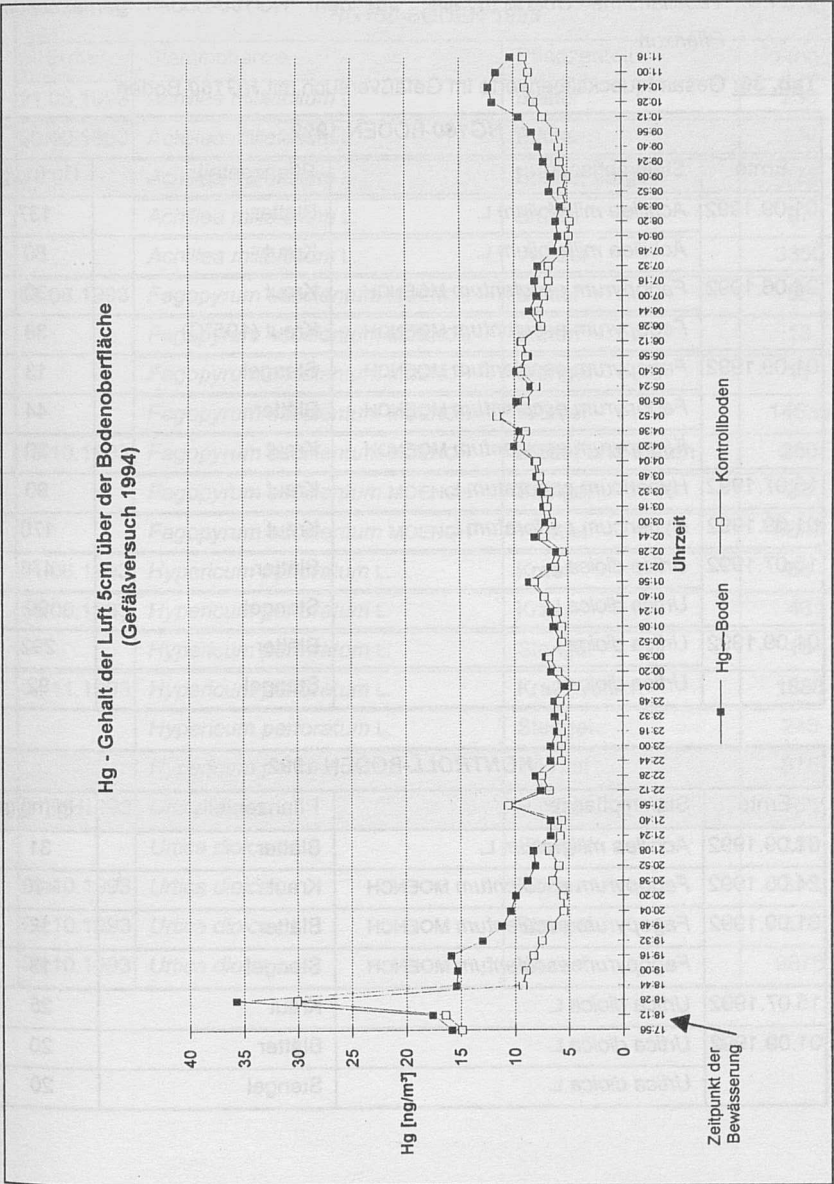


Abb. 59: Ergebnisse der Hg-Luftmessungen mittels AFS

4.2.1.5. Tabellarische Übersicht aller auf dem **HG160**-Boden gemessenen Pflanzen

Tab. 36: Gesamtquecksilberwerte im Gefäßversuch mit **HG160**-Boden

HG160-BODEN 1992			
Ernte	Stammpflanze	Pflanzenteil	Hg (ng/g)
01.09.1992	<i>Achillea millefolium</i> L.	Blätter	137
	<i>Achillea millefolium</i> L.	Kraut	80
24.06.1992	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Kraut	30
	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Kraut (105°C)	38
01.09.1992	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Stengel	13
	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Blätter	44
	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Kraut	30
15.07.1992	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Kraut	90
01.09.1992	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Kraut	170
15.07.1992	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	478
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	90
01.09.1992	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	292
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	92

KONTROLL-BODEN 1992			
Ernte	Stammpflanze	Pflanzenteil	Hg (ng/g)
01.09.1992	<i>Achillea millefolium</i> L.	Blätter	31
24.06.1992	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Kraut	<10
01.09.1992	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Blätter	18
	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Stengel	13
15.07.1992	<i>Urtica dioica</i> L.	Kraut	25
01.09.1992	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	20
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	20

ERGEBNISTEIL

HG160-BODEN 1993			
Ernte	Stammpflanze	Pflanzenteil	Hg (ng/g)
21.06.1993	<i>Achillea millefolium</i> L.	Blätter	233
20.10.1993	<i>Achillea millefolium</i> L.	Blätter	174
	<i>Achillea millefolium</i> L.	Blätter, vergilbt	625
	<i>Achillea millefolium</i> L.	Blüten	97
	<i>Achillea millefolium</i> L.	Wurzel	3850
03.08.1993	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Blätter	58
	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Blüten	13
	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Stengel	11
	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Wurzel	14535
13.10.1993	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Blätter und Blüten	260
	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Stengel	33
	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Wurzel	6897
21.06.1993	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Kraut	65
05.08.1993	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Kraut	46
	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Stengel	18
02.11.1993	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Kraut, rötlich	1888
	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Stengel	248
	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Wurzel	875
21.06.1993	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	758
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	157
29.10.1993	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	350
29.10.1993	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	378
29.10.1993	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzel	9875

ERGEBNISTEIL

KONTROLL-BODEN (zwischen HG160) 1993			
Ernte	Stammpflanze	Pflanzenteil	Hg (ng/g)
21.06.1993	<i>Achillea millefolium</i> L.	Kraut	77
20.10.1993	<i>Achillea millefolium</i> L.	Blätter	63
	<i>Achillea millefolium</i> L.	Blätter, gelb	120
	<i>Achillea millefolium</i> L.	Stengel	<10
	<i>Achillea millefolium</i> L.	Wurzel	83
03.08.1993	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Blätter	58
13.10.1993	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Blätter und Blüten	20
	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Stengel	<10
	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Wurzel	63
21.06.1993	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Kraut	30
02.11.1993	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Kraut	28
02.11.1993	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Wurzel	28
21.06.1993	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	124
10.09.1993	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	130
29.10.1993	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	33
29.10.1993	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	20
29.10.1993	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzel	63

ERGEBNISTEIL

HG160-BODEN 1994			
Ernte	Stammpflanze	Pflanzenteil	Hg (ng/g)
07.01.1994	<i>Mentha × piperita</i> L.	Blätter/Kraut*	123/84*
	<i>Mentha × piperita</i> L.	Stengel	23
11.03.1994	<i>Mentha × piperita</i> L.	Blätter/Kraut*	40/37*
	<i>Mentha × piperita</i> L.	Stengel	30
15.06.1994	<i>Mentha × piperita</i> L.	Blätter/Kraut*	43/41*
	<i>Mentha × piperita</i> L.	Stengel	28
25.08.1994	<i>Mentha × piperita</i> L.	Blätter/Kraut*	58/33*
	<i>Mentha × piperita</i> L.	Blüten	20
	<i>Mentha × piperita</i> L.	Stengel	10
17.10.1994	<i>Mentha × piperita</i> L.	Blätter/Kraut*	43/30*
	<i>Mentha × piperita</i> L.	Stengel	10
	<i>Mentha × piperita</i> L.	Wurzel	1800
07.01.1994	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter/Kraut*	63/58*
	<i>Urtica dioica</i> L.	Blüten	17
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	58
11.03.1994	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter/Kraut*	188/170*
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	128
21.04.1994	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter/Kraut*	338/287*
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	135
15.06.1994	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter/Kraut*	43/34*
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	23
25.08.1994	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter/Kraut*	38/30*
	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter, gelb	50
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	20
17.10.1994	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter/Kraut*	60/59*
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	55
	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzel	2300

* Krautwerte wurden anhand der Erntemengen der einzelnen Fraktionen berechnet.

ERGEBNISTEIL

KONTROLL-BODEN 1994

Ernte	Stammpflanze	Pflanzenteil	Hg (ng/g)
07.01.1994	<i>Mentha × piperita</i> L.	Blätter	45
11.03.1994	<i>Mentha × piperita</i> L.	Blätter	30
	<i>Mentha × piperita</i> L.	Stengel	31
15.06.1994	<i>Mentha × piperita</i> L.	Blätter	28
	<i>Mentha × piperita</i> L.	Stengel	10
25.08.1994	<i>Mentha × piperita</i> L.	Blätter	25
	<i>Mentha × piperita</i> L.	Blüten	10
	<i>Mentha × piperita</i> L.	Stengel	<10
17.10.1994	<i>Mentha × piperita</i> L.	Blätter	45
	<i>Mentha × piperita</i> L.	Stengel	10
	<i>Mentha × piperita</i> L.	Wurzel	10
07.01.1994	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	28
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	<10
11.03.1994	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	25
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	10
21.04.1994	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	28
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	<10
15.06.1994	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	25
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	10
25.08.1994	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	20
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	10
17.10.1994	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	30
	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzeln	55

4.2.2. Gefäßversuch mit Rieselfeldboden Hg8 (1993)

4.2.2.1. Bodenbeschreibung und Versuchsaufbau

Der Rieselfeldboden **HG8** stammte von einem Rieselfeld südlich von Großbeeren. Im Vorjahr (1992) wurde dort Buchweizen angebaut, welcher nach Messungen der BBA im Kraut über 300 ng/g Hg (ungefähr das 10fache als das Buchweizenkraut im Gefäßversuch **HG160**) enthielt, obwohl im Boden nur 8 mg/kg Hg (**HG160**-Boden zum Vergleich 160 mg/kg) gemessen wurden. Diese hohe Pflanzenverfügbarkeit sollte im Gefäßversuch reproduziert, sowie die Saugkerzen-**HG8**-Bodenlösungen mit denen des **HG160**-Bodens verglichen werden. Außerdem wurde erwartet, daß Arzneipflanzen gewonnen werden könnten, die weit höhere Hg-Werte aufweisen, als solche, die auf dem **HG160**-Boden wachsen.

Am 24.05.1993 wuchsen auf der 10×10 m großen Parzelle des Rieselfelds *Raphanus raphanistrum* L. (Hederich), *Tripleurospermum inodorum* (L.) SCHULTZ-BIP. (Geruchlose Kamille) und *Artemisia vulgaris* L. (Gemeiner Beifuß). Es wurden Pflanzen geerntet und der oberste Bodenhorizont (ca. 30 cm tief) für den Gefäßversuch in die BBA gebracht.

Der Boden ist als sandig und humos einzustufen.

Seit 09.03.1993 wurde *Valeriana officinalis* L. (s.L.) (Baldrian) für den Versuch auf Kontrollboden vorgezogen. Die Gefäße wurden nach gründlicher Homogenisierung des Bodens am 07.06.1993 befüllt und *Fagopyrum esculentum* MOENCH (Buchweizen), *Urtica dioica* L. (Brennnessel) und *Chamomilla recutita* (L.) RAUSCHERT (Kamille) gesät. *Hypericum perforatum* L. (Johanniskraut) wurde am selben Tag, wie im Vorjahr beim **HG160**-Versuch, aus dem Grunewald (nähe Teufelssee) ausgegraben und gepflanzt. *Mentha × piperita* L. (Pfefferminze) wurde nur kurze Zeit später am 11.06.1993 gesät.

Am 25.06.1993 wurden die Saugkerzen installiert und ab 06.07.1993 Bodenlösungen gezogen (siehe 4.2.1.3.). Alle Bodenlösungen, die bis Oktober untersucht wurden, enthielten immer weniger als 1 ng/ml Hg.

Die Anordnung der Mitscherlichgefäße ist in folgender Abbildung dargestellt:

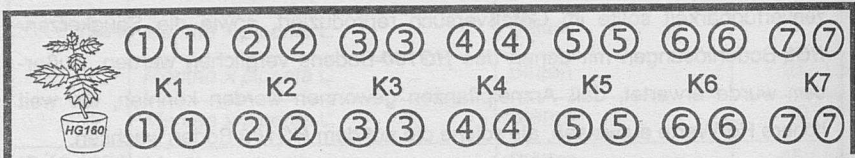
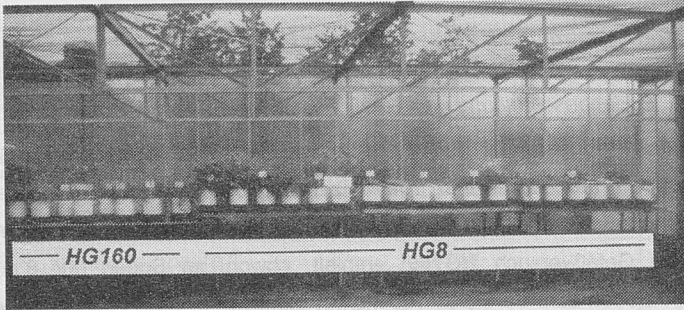


Abb. 60: Anordnung der *Hg8*-Mitscherlichgefäße (jede Nr. bezeichnet ein Gefäß bei Kamille und Pfefferminze (Nr. 6 und 7) je 2 Gefäße) links standen die *HG160*-Pflanzen (siehe Abb. 57, S.169, symbolisiert durch ein einziges Gefäß), der schwarze Balken bezeichnet die Gewächshauswand

1 = Baldrian *HG8*

2 = Schafgarbe *HG8*

3 = Johanniskraut *HG8*

4 = Brennessel *HG8*

5 = Buchweizen *HG8*

6 = Kamille *HG8*

7 = Pfefferminze *HG8*

K1 = Baldrian (Kontrolle)

K2 = Schafgarbe (Kontrolle)

K3 = Johanniskraut (Kontrolle)

K4 = Brennessel (Kontrolle)

K5 = Buchweizen (Kontrolle)

K6 = Kamille (Kontrolle)

K7 = Pfefferminze (Kontrolle)

4.2.2.2. *Hg*-Belastung der Pflanzen auf dem *Hg8*-Rieselfeldboden

Die Blatt-*Hg*-Werte der auf dem *HG8*-Boden angebauten Pflanzen lagen alle unter 50 ng/g. Sie unterschieden sich nicht signifikant von den jeweils auf dem Kontrollboden angebauten Pflanzen. Abb. 61 zeigt die Blatt-*Hg*-Gehalte der ersten Ernte 1993 von allen angebauten Pflanzen.

Der Quecksilbergehalt der Blätter war mehr durch den Abstand der Pflanzen vom *Hg160*-Boden beeinflusst, als vom Boden auf dem sie wuchsen, denn die Blatt-*Hg*-Gehalte der einzelnen Arten nahmen mit steigendem Abstand vom *HG160*-Boden nicht nur bei den *HG8*-Pflanzen, sondern auch bei den Kontrollpflanzen ab, wie die folgende Abb. 61 zeigt:

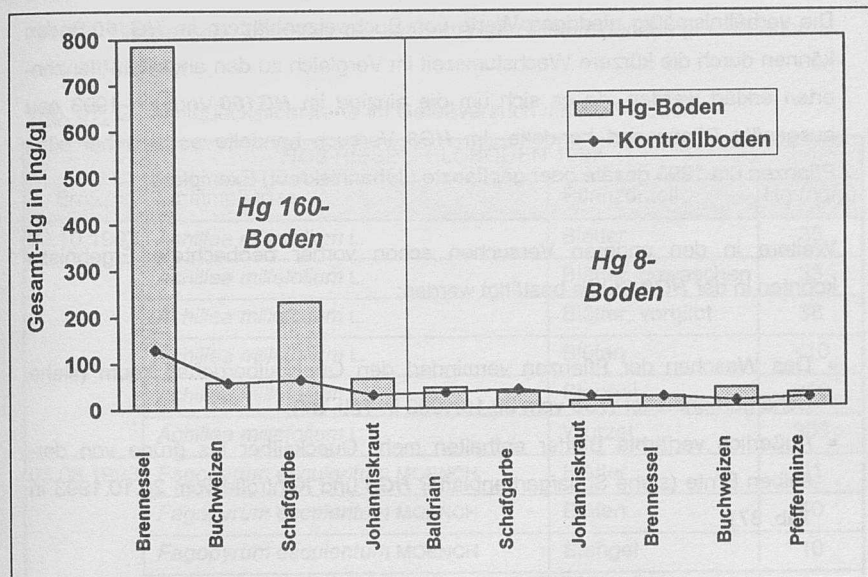


Abb. 61: Blatt-Hg-Werte der ersten Ernte 1993, entsprechend der Anordnung der Pflanzen

Anders sah es bei den Wurzeln aus: Während in den Kontrollpflanzenwurzeln immer weniger als 20 ng/g gefunden wurde, wurden in Schafgarben-, Buchweizen-, Johanniskraut-, und Kamillenwurzeln des **HG8**-Bodens zwischen 206 und 361 ng/g gefunden. In den arzneilich verwendeten Baldrian- und Brennesselwurzeln wurde, ebenso wie in Pfefferminzwurzeln nur zwischen 20 und 60 ng/g gefunden. Da dies allerdings nur Einzelwerte sind und die Versuche mehrmals wiederholt werden müssten, können aus den Ergebnissen keine abschließenden Aussagen gemacht werden, ob die ermittelten Unterschiede artspezifisch sind. Die Werte für Brennesselwurzeln sind geringfügig niedriger als die im Freiland geernteten Brennesselwurzeln auf dem Rieselfeldboden in Hobrechtsfelde.

Die verhältnismäßig niedrigen Werte von Buchweizenblättern im **HG160**-Boden können durch die kürzere Wachstumszeit im Vergleich zu den anderen Pflanzenarten erklärt werden, da es sich um die einzige im **HG160**-Versuch 1993 neu ausgesäte Pflanzenart handelte. Im **HG8** Versuch handelte es sich bei allen Pflanzen um 1993 gesäte oder gepflanzte (Johanniskraut) Exemplare.

Weitere in den anderen Versuchen schon vorher beobachtete Ergebnisse konnten in der **HG8**-Studie bestätigt werden:

- Das Waschen der Pflanzen vermindert den Quecksilbergehalt kaum (siehe Schafgarbenblätter **HG8** vom 20.10.1993 in Tab. 37).
- Äußerlich verfärbte Blätter enthalten mehr Quecksilber als grüne von derselben Ernte (siehe Schafgarbenblätter **HG8** und Kontrolle vom 20.10.1993 in Tab. 37).

4.2.2.3. Tabellarische Übersicht der auf dem Hg8-Rieselfeldboden gemessenen Pflanzen

Tab. 37: Gesamtquecksilberwerte im Gefäßversuch mit **HG8**-Boden

HG8-RIESELFELDBODEN 1993			
Ernte	Stammpflanze	Pflanzenteil	Hg (ng/g)
20.10.1993	<i>Achillea millefolium</i> L.	Blätter	35
	<i>Achillea millefolium</i> L.	Blätter, gewaschen	33
	<i>Achillea millefolium</i> L.	Blätter, vergilbt	38
	<i>Achillea millefolium</i> L.	Blüten	<10
	<i>Achillea millefolium</i> L.	Stengel	<10
	<i>Achillea millefolium</i> L.	Wurzel	206
03.08.1993	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Blätter	41
	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Blüten	10
	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Stengel	10
	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Wurzel	361
13.10.1993	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Blätter und Blüten	30
	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Stengel	23
05.08.1993	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Kraut	14
	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Stengel	11
02.11.1993	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Kraut	23
	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Wurzel	223
27.08.1993	<i>Chamomilla recutita</i> (L.) RAUSCHERT	Blüten	29
	<i>Chamomilla recutita</i> (L.) RAUSCHERT	Stengel	16
01.11.1993	<i>Chamomilla recutita</i> (L.) RAUSCHERT	Wurzel	266
17.09.1993	<i>Mentha × piperita</i> L.	Blätter	29
02.11.1993	<i>Mentha × piperita</i> L.	Blätter	118
	<i>Mentha × piperita</i> L.	Stengel	10
	<i>Mentha × piperita</i> L.	Wurzel	23

ERGEBNISTEIL

HG8-RIESELFELDBODEN 1993 (FORTSETZUNG)			
Ernte	Stammpflanze	Pflanzenteil	Hg (ng/g)
04.08.1993	<i>Tripleurospermum inodorum</i> (L.) SCHULTZ-BIP.	Blätter	39
	<i>Tripleurospermum inodorum</i> (L.) SCHULTZ-BIP.	Stengel	10
27.08.1993	<i>Tripleurospermum inodorum</i> (L.) SCHULTZ-BIP.	Stengel	<10
10.09.1993	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter und Blüten	23
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	13
28.10.1993	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	28
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	21
	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzel	60
26.10.1993	<i>Valeriana officinalis</i> L.	Blätter	45
	<i>Valeriana officinalis</i> L.	Wurzeln	30
KONTROLL-BODEN (zwischen HG8) 1993			
20.10.1993	<i>Achillea millefolium</i> L.	Blätter	40
	<i>Achillea millefolium</i> L.	Blätter, vergilbt	63
	<i>Achillea millefolium</i> L.	Blüten	13
	<i>Achillea millefolium</i> L.	Stengel	<10
	<i>Achillea millefolium</i> L.	Wurzel	15
03.08.1993	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Blätter	27
13.10.1993	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Blätter und Blüten	13
	<i>Fagopyrum esculentum</i> MOENCH	Wurzel	<10
02.11.1993	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Kraut	25
	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Wurzel	<10
02.11.1993	<i>Mentha × piperita</i> L.	Blätter	20
	<i>Mentha × piperita</i> L.	Stengel	<10
	<i>Mentha × piperita</i> L.	Wurzel	<10
13.10.1993	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	23
	<i>Urtica dioica</i> L.	Stengel	<10
	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzel	<10
26.10.1993	<i>Valeriana officinalis</i> L.	Blätter	30
	<i>Valeriana officinalis</i> L.	Wurzeln	13

4.2.3. Zusammenfassung des BBA Anbauversuchs

Die in der BBA in Mitscherlichgefäßen angebauten **Arzneipflanzenarten** unterschieden sich bezüglich des Quecksilberaufnahmeverhaltens nicht signifikant von Lebensmittelpflanzen, die im Freiland auf demselben Boden angebaut wurden. Ebenso konnten keine, unter allen Versuchsbedingungen reproduzierbaren, Unterschiede zwischen den Arzneipflanzenarten gefunden werden.

Die genauere Untersuchung der **Verteilung des Quecksilbers in den verschiedenen Pflanzenorganen** ergab im allgemeinen eine deutlich niedrigere Belastung der Stengel- und Blütenanteile im Vergleich mit den Blättern oder Wurzeln. In den Pflanzen vom Rieselfeldboden **HG8** wurden nur in Wurzeln signifikant erhöhte Gehalte im Vergleich zu den Kontrollpflanzenwurzeln gefunden.

Die relativ hohe Belastung der Wurzeln im Vergleich zu oberirdischen Teilen auf beiden belasteten Böden zeigt das offensichtliche Vorhandensein einer **Wurzel-Sproßbarriere** bei den untersuchten Arzneipflanzen. Für die oberirdischen Pflanzenteile war der bedeutendste Aufnahmepfad die Aufnahme von metallischem Quecksilber über die Spaltöffnungen der Blätter. Daß es sich dabei um eine flüchtige Quecksilberverbindung handeln mußte, konnte durch die Belastung von im gleichen Raum auf unbelastetem Boden gewachsenen Kontrollpflanzen erkannt werden. Durch GC-AAS-Messungen von Boden- und Pflanzenproben konnte qualitativ gezeigt werden, daß auch metallisches Quecksilber in diesen Proben vorhanden war. Die Quantifizierung des ebenfalls flüchtigen Methylquecksilbers (siehe auch Hg-Kreislauf Abb. 2, S.22) ergab, daß es sich hierbei nur um einen unwesentlichen Anteil handelt. Die Ausgasung und die Verteilung der »Hg-Wolke« bis zu den Kontrollpflanzen konnte durch AFS-Messungen nachgewiesen und sichtbar gemacht werden.

Durch **Waschen** der frischen Pflanzen wurde der Quecksilbergehalt der Drogen nur geringfügig verringert. Ebenso enthielten **vergilbte Blätter** deutlich mehr Hg als grüne Blätter derselben Pflanzen. Beides war auch schon bei den wildgesammelten Pflanzen festgestellt worden und erhärtet somit die bereits vorher gemachten Hypothesen (siehe S.137, 143, 148f.)

Das **Saugkerzenverfahren** zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Anteils von verschiedenen Stoffen, das z.B. für Blei, Cadmium und Zink gute Korrelationen

zum Pflanzengehalt zeigt, ist für Quecksilber offensichtlich aufgrund von Absorptionseffekten nicht geeignet. Die Gehalte der meisten Bodenlösungen waren kleiner 1 ng/ml und lagen damit unterhalb des Grenzwertes der Trinkwasserverordnung. Eine Korrelation zwischen den Hg-Gehalten in den Bodenlösungen und in den Pflanzen konnte nicht festgestellt werden.

Die **Ausbeute an hochbelasteten Drogen** für Extraktionsversuche war leider gering. Keine der Pflanzenteile (Ausnahme Wurzeln vom **HG160**-Boden) enthielt Quecksilber im mg/kg-Bereich.

4.3. Handelsdrogen

Um einen Überblick zu bekommen und um eventuell Problemdrogen zu erkennen, wurden 1992 mehrere Drogen einer Berliner öffentlichen Apotheke auf ihre Hg-Gehalte untersucht. Die Werte lagen alle unter 30 ng/g:

Tab 38: Gesamtquecksilberwerte von Handelsdrogen

Jahr	Droge	Hg in ng/g
1992	Absinthii herba	25
	Chamomillae aegypt. flos	<20
	Condurango Cortex	<20
	Crataegi folium cum flore	<20
	Graminis rhizoma	<20
	Menthae piperitae folium	25
	Plantaginis lanceolatae herba	30
	Helichrysi stoechados flos	<20
	Violae tricoloris herba	<20

Desweiteren wurden 8 verschiedene Chargen von Birkenblättern und 10 Brennesselblätterchargen auf ihren Hg-Gehalt untersucht. Diese Drogen wurden ausgewählt, weil es sich zum einen um zwei typische wildgesammelte Drogen handelt und weil zum anderen Hinweise existieren, daß beide Drogen zu den höchstbelasteten Drogen zählen sollen. Alle Werte lagen aber unter 20 ng/g.

4.4. Ergebnisse der Methylquecksilberbestimmungen

Die folgende Tabelle zeigt die Drogen, deren Methylquecksilbergehalt bestimmt wurde. Die Standorte, an denen die Pflanzen gesammelt wurden, repräsentieren ein sehr breites Spektrum unterschiedlichster Belastungsquellen. Dementsprechend waren die Pflanzen unterschiedlich stark belastet. Gemeinsam ist aber, daß der Anteil an Methylquecksilber in allen Proben gleich niedrig (<1% des Gesamtquecksilbergehalts) war. Dies traf selbst für das Überschwemmungsgebiet Mühlbrücke (Marktredwitz) zu. Dort hätte man aufgrund des ständigen Kontakts der Pflanzen mit dem belasteten aquatischen Bereich höhere Gehalte an Methylquecksilber erwarten dürfen.

Tab. 39: Ergebnisse der Methylquecksilberbestimmungen

Ernte	Stammpflanze	Pflanzenteil	Hg (ng/g)	davon CH ₃ Hg ⁺
MARKTREDWITZ - MÜHLBRÜCKE				
06.10.1993	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	563	0,5%
	Bodenprobe		1708	0,2%
MARKTREDWITZ - FIKENTSCHERSTRASSE				
06.10.1993	<i>Betula pendula</i> ROTH	Blätter	1563	0,5%
	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzel	12125	0,4%
MARKTREDWITZ - CFM-Gelände				
06.10.1993	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	21875	0,1%
	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzel	12125	0,4%
GRIESHEIM - ERNST WISS STRASSE				
06.10.1993	<i>Equisetum arvense</i> L.	Kraut	731	0,06%
BBA - GEFÄSSVERSUCH HG160				
29.10.93	<i>Urtica dioica</i> L.	Blätter	350	0,7%
	<i>Urtica dioica</i> L.	Wurzel	9875	0,1%
	Bodenprobe		160000	0,05%

4.5. Diskussion der Ergebnisse mit Hypothesen, bzw. Thesen zur Hg-Aufnahme der Arzneipflanzen an verschiedenen Standorten

Sämtliche untersuchten Arzneipflanzen nahmen Quecksilber, ähnlich wie Lebensmittelpflanzen, relativ schlecht auf. Bei keiner der untersuchten Arzneipflanzen handelt es sich um Hg-Akkumulatorpflanzen.

Teilt man die Drogen nach ihren Hg-Werten in 4 große Gruppen:

- a) Drogen ohne besondere Hg-Rückstände (bis 30 ng/g)
- b) Drogen mit geringer Hg-Belastung (30 bis 100 ng/g)
- c) Drogen mit hoher Hg-Belastung (100 bis 1000 ng/g)
- d) sehr hoch belastete Drogen (>1000 ng/g)

so sind Drogen der Gruppe a) in dieser Arbeit:

- alle Pflanzenbestandteile von allen unbelasteten Standorten, wie z.B. Berlin-Grünwald, BBA-Kontrollpflanzen und alle Handelsdrogen,
- oberirdische Pflanzenteile, auch von nur über den Boden belasteten Standorten wie einem Teil der Proben der Berliner Rieselfelder, des BBA-Anbauversuchs **HG8** und des Elbufers,
- Früchte und Samen und teilweise auch Blüten von allen (auch den stark belasteten) Standorten.

Drogen der Gruppe b):

- alle Pflanzenbestandteile an mäßig belasteten Gebieten, wie Berlin Spreebogen und Ruhwaldpark, Elbe, Griesheim 1993, Rieselfelder und BBA-Anbauversuch **HG8**,
- oberirdischen Teile von Kontrollpflanzen im Anbauversuch, die durch die Nähe zum BBA-Anbauversuch **HG160** über die Luft belastet wurden sowie teilweise von Pflanzen des **Hg160**-Versuchs.

Drogen der Gruppe c):

- oberirdische Teile von Standorten mit hoher Hg-Luftbelastung oder Bodenbelastung, wie vom **HG160**-Boden, Marktredwitz und Griesheim 1989,
- unterirdische Teile von Standorten mit belastetem Boden, wie teilweise vom **HG8**-Versuch und teilweise vom Standort Marktredwitz-Mühlbrücke.

Drogen der Gruppe d):

- alle Pflanzenbestandteile von mehreren Proben aus Marktredwitz,
- alle Wurzeln des **HG160**-Versuchs.

Die oben genannte Einteilung sowie die graphische Darstellung in Abb. 62 zeigen deutlich, daß Drogen der Gruppe c) und d) nur an extrem belasteten Stellen zu finden waren. In dieser Arbeit handelte es sich um die Standorte Marktredwitz und Griesheim (Griesheim nur Muster von 1989) oder um den **HG160**-Versuch, also von einem Boden mit einer fast 100fachen für landwirtschaftlich genutzte Flächen zugelassenen Hg-Belastung. Diese Bodenbelastung war im übrigen auch um das 10fache höher als der höchste Hg-Wert der Berliner Rieselfelder. Wurzeldrogen aus Rieselfeldboden, bzw. im Überschwemmungsgebiet der Elbe können auch Werte der Gruppe c) erreichen.

Betrachtet man die Häufigkeitsverteilung aller in dieser Arbeit vermessenen Proben (Abb. 62) und berücksichtigt, daß das Pflanzensammeln darauf angelegt war,

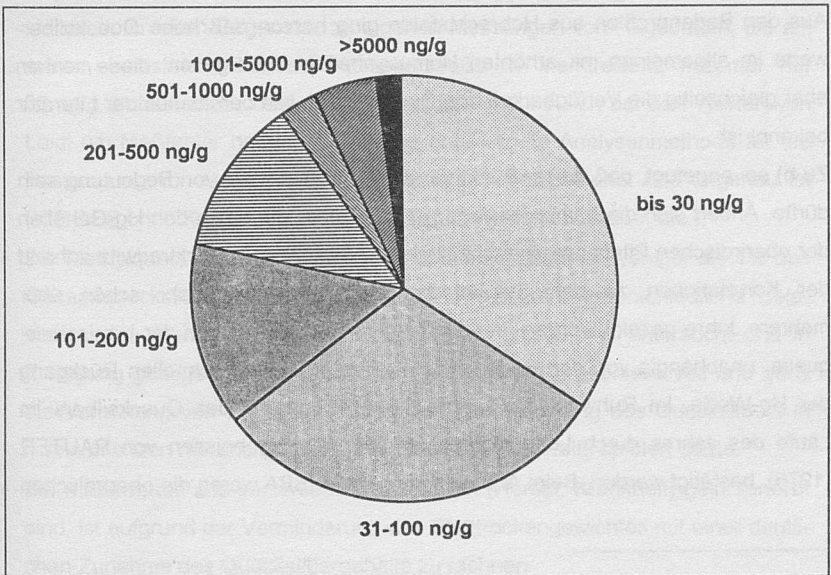


Abb. 62: Häufigkeitsverteilung der Hg-Gehalte aller gemessenen Drogen (n=395)

möglichst hochbelastete Pflanzen als Ausgangsmaterial für Extraktionsversuche zu erhalten, dann wird deutlich, daß die Wahrscheinlichkeit, unter »Normalbedingungen« Drogen über 100 ng/g Hg zu bekommen, sehr gering ist.

Unter »Normalbedingungen« sei hier verstanden:

- a) Anbau und Sammlung auf Böden, die dem allgemein gültigen Bodengrenzwert für landwirtschaftlich genutzte Flächen von 2 mg/kg Hg entsprechen.
- b) Anbau, bzw. Wildsammlungen nicht in der Nähe von extremen Großemittenten, wie die in dieser Arbeit aufgesuchten Standorte »Marktredwitz« und »Griesheim«. Als Großemittent seien hier nicht die häufiger anzutreffenden Emittenten wie Großkraftwerke oder Müllverbrennungsanlagen gemeint*.

Die Aussage zu a) trifft nur dann zu, wenn die Wurzel drogen vor dem Trocknen gründlich mit Wasser gereinigt worden sind. Bei Krautdrogen ist jedoch noch ein deutlicher Sicherheitsabstand vorhanden. Unterstützt wird diese Feststellung vor allem durch die Ergebnisse, die von höher belasteten Rieselfeldböden erhalten worden waren und besonders vom **HG8**-Anbauversuch, der selbst bei 8 mg/kg Hg deutlich niedrigere Pflanzenwerte ergab.

Aus den Bodenprofilen aus Hobrechtsfelde ging hervor, daß hohe Quecksilberwerte im allgemeinen mit erhöhten Humusgehalten einhergehen, diese senken aber gleichzeitig die Verfügbarkeit des Quecksilbers, wie bereits aus der Literatur bekannt ist.

Zu b) sei angefügt, daß dieser Punkt vor allem für die Praxis von Bedeutung sein dürfte. Ändert sich die Immissionslage, ist dies sehr schnell an den Hg-Gehalten der oberirdischen Pflanzenteile festzustellen. Dies konnte in Marktredwitz anhand der Korrelationen zu den Staubbiederschlagsmessungen sehr schön über mehrere Jahre gezeigt werden. In Griesheim führte der Abbruch der Immissionsquelle, unabhängig von den Boden-Hg-Gehalten, zu einem schnellen Rückgang der Hg-Werte. Im Ruhwaldpark konnte die Anreicherung des Quecksilbers im Laufe des Jahres durch Luftbelastung, analog den Ergebnissen von RAUTER (1976), bestätigt werden. Beim Anbauversuch in der BBA waren die oberirdischen

* Bei den Meßergebnissen am Standort Ruhwaldpark und Spreebogen, die 100 ng/g überschritten, sollte berücksichtigt werden, daß es sich mit Oktober um ein ungewöhnliches Erntedatum handelte und die Werte bei früherem Erntezeitpunkt niedriger waren.

Teile von Kontrollpflanzen auf unbelastetem Boden, die näher an einer Emissionsquelle (Gefäßversuch **HG160**-Boden) wuchsen, höher belastet als oberirdische Teile von Pflanzen, die auf **HG8**-Rieselfeldboden (belastet mit 8 mg/kg Hg) angezogen wurden und die vom **HG160**-Boden weiter entfernt standen.

Die vielen Einzelergebnisse, die zum Teil durch Wiederholungen abgesichert sind und sowohl aus der Wildsammlung als auch aus den Anbauversuchen in der BBA stammen, können wie folgt zusammengefaßt und interpretiert werden:

- Beim Vergleich der insgesamt **27** verschiedenen Pflanzenarten an den unterschiedlichen Standorten konnten keine reproduzierbaren signifikanten Unterschiede in der Hg-Aufnahme gefunden werden.
- Blüten-, Frucht- und Stengelanteile waren sowohl bei allen Wildsammlungen als auch in allen Anbauversuchen auf den verschiedenen Böden deutlich weniger belastet als Blätter oder Wurzeln. Die von LOIDL (1984) veröffentlichten hohen Werte in Kamillenblüten und Hagebutten (20% von Routineproben unbekannter Herkunft sollen zwischen 1,6 und 1,8 mg/kg Hg enthalten haben?) stehen im krassen Gegensatz zu eigenen Messungen von Hagebutten, die am extrem belasteten Standort Kösseinestraße in Marktredwitz maximal nur 30 ng/g enthielten. Es darf vermutet werden, daß es sich bei den Werten von Loidl um Meßfehler handelt, zumal die angewandte Analysenmethode für die Bestimmung von Quecksilber in Pflanzen schlecht geeignet und ungenau ist (ICP-AES ohne Kaltdampfvorrichtung, Teflon-Aufschlußgefäße, etc.).
- Die Methylquecksilberwerte betragen bei allen Standorten weniger als 1% des Gesamtquecksilbergehalts. Da in dieser Arbeit sehr unterschiedliche Belastungsarten, darunter auch ein Überschwemmungsgebiet, untersucht und in Erwägung gezogen wurden, bestätigen die eigenen Ergebnisse voll und ganz die Vermutung von DRASCH (1991), daß zur Bewertung des Quecksilbers in Arzneipflanzen nur anorganisches Quecksilber eine Rolle spielen dürfte.
- Bei Blättern, die aus verschiedenen Gründen (Herbst, Krankheit) gelb verfärbt sind, ist aufgrund der Verminderung des Blattrockengewichtes mit einer deutlichen Zunahme des Quecksilbergehalts zu rechnen.

ERGEBNISTEIL

- Unabhängig von der Belastungsart, selbst bei größtenteils durch Staubbiederschlag verursachter Belastung (Marktredwitz), konnten bei allen nach der Ernte gewaschenen oberirdischen Drogen nur bis maximal 20% abgewaschen werden.

In Tab. 40 sind die Meßwerte gewaschener im Vergleich zu ungewaschenen Drogen zusammengestellt:

Tab. 40: Gewaschene und ungewaschene Drogen

Ernte	Ausgangsmaterial	Hg-Gehalt ungewaschen	Hg-Gehalt gewaschen	% abge- waschen
SAMMELGEBIET GRIESHEIM				
02.10.1992	Birkenblätter	54 ng/g	54 ng/g	0%
06.10.1991	Efeublätter	165 ng/g	144 ng/g	13%
02.10.1992	Efeublätter	95 ng/g	91 ng/g	4%
04.09.1989	Schachtelhalmkraut	567 ng/g	474 ng/g	16%
SAMMELGEBIET MARKTREDWITZ				
10.10.1991	Birkenblätter	1121 ng/g	1040 ng/g	7%
03.10.1992	Birkenblätter	2181 ng/g	1994 ng/g	9%
03.10.1992	Birkenblätter, vergilbt	475 ng/g	468 ng/g	1%
03.10.1992	Birkenblätter	429 ng/g	354 ng/g	17%
06.10.1993	Birkenblätter	1563 ng/g	1438 ng/g	8%
SAMMELGEBIET RUHWALDPARK				
11.11.1992	Efeublätter	95 ng/g	81 ng/g	15%
11.11.1992	Brennesselblätter	74 ng/g	68 ng/g	8%
16.10.1993	Birkenblätter	116 ng/g	103 ng/g	11%
16.10.1993	Efeublätter	72 ng/g	59 ng/g	18%
BBA (HG8)				
20.10.1993	Schafgarbenblätter	35 ng/g	33 ng/g	6%

Im Gegensatz dazu können durch gründliches Waschen durchschnittlich 50% des Bleis aus Kfz-Abgasen entfernt werden (SCHMIDT, ROSOPULO und WEIGELT 1975). Quecksilber aus Luftbelastungen durch Hg-haltige Industrieabgase und

sogar durch nachgewiesene Hg-haltige Staubbiederschläge (Markredwitz) dagegen sind offensichtlich wesentlich fester an den Pflanzen gebunden. Das Waschen von Arzneipflanzen, wie dies z.B. bei der Herstellung von Frischpflanzenpresssäften praktiziert wird, ist also keine überzeugende Abreicherungsmaßnahme für Quecksilber.

Für den Arzneipflanzenanbauer bzw. -sammler kann, wegen der geringen Mobilität des Quecksilbers, folgende Faustregel formuliert werden:

Bei oberirdischen Pflanzenteilen ist auf ausreichenden Abstand von Hg-Emittenten (siehe 1.2.1.) zu achten, und bei unterirdischen Pflanzenteilen sind Böden >2 mg/kg Hg-Gesamtgehalt zu meiden.

Eine pflanzenbelastende Hg-Ausgasung dürfte wahrscheinlich erst bei extrem hochkontaminierten Böden (>10 mg/kg Hg) stattfinden.

5. UNTERSUCHUNGEN ZU FREISETZUNGS- UND ÜBERGANGS-RATEN

Die letztlich in der Therapie verwendete Arzneiform ist nur in den seltensten Fällen die Arzneidroge selbst. Daher interessierten für eine toxikologische Abschätzung die Übergangsrate des Quecksilbers aus der Ausgangsdroge in die jeweilige galenische Zubereitung. Erst aus den absoluten Hg-Mengen, die mit therapeutisch angewendeten Arzneipflanzenzubereitungen verabreicht werden, lassen sich toxikologische Rückschlüsse ziehen und eine realistische Risikoabschätzung durchführen.

Die Übergangsraten sind im allgemeinen von 3 Hauptparametern abhängig:

- a) von der Droge (Begleitinhaltstoffe, Art der Exposition, Zerkleinerungsgrad)
- b) von der Art des Extraktionsmittels (Polarität, pH-Wert, Anwesenheit von Komplexbildnern)
- c) von den Extraktionsbedingungen (Extraktionszeit, Temperatur, Extraktionsverfahren, Filtration...)

Zu a) wurde von PETERS (1989) im Arbeitskreis Schilcher die Herabsetzung der Übergangsraten von *Blei* und *Cadmium* durch Gerbstoffe, Flavonoide und Proteine in entsprechenden Drogen und durch Zusatz solcher Stoffe beschrieben. Durch saure Begleitinhaltstoffe (z.B. durch die organischen Säuren in Hibiskusblüten) wurden die Übergangsraten dagegen erhöht. Außerdem wurden bei *Blei* und *Cadmium* höhere Übergangsraten festgestellt, wenn die Kontamination über die Luft erfolgt ist (PETERS 1989, S.142,143). Für Quecksilber fehlen bisher adaequate Untersuchungen.

Zu b) sind für den einzelnen Verbraucher/Anwender zunächst Infuse interessant, während bei der industriellen Verarbeitung von Arzneidrogen meist Auszüge mit Alkohol/Wasser-Gemischen oder seltener mit Chloroform bzw. Dichlormethan hergestellt werden. *Blei* und *Cadmium* wurden mit 70%igem Methanol zu 22-75% extrahiert (wäßriger Extrakt = 100%). Mit Dichlormethan wurden beide Elemente nur noch zu 5-16% (wäßriger Extrakt ebenfalls = 100%) extrahiert (PETERS 1989, S.130). Diese Ergebnisse erscheinen entsprechend der Löslichkeit von *Blei* und

Cadmium logisch. Da die in Frage kommenden Konzentrationen für Quecksilber jedoch deutlich unter denen von Blei und Cadmium (Trinkwassergrenzwerte für Blei 40 ng/ml, Cadmium 5 ng/ml, Quecksilber 1 ng/ml) liegen, außerdem Quecksilber(II)chlorid sowie metallisches und Methylquecksilber in diesem Konzentrationsbereich auch in organischen Lösungsmitteln löslich sind*, können die Ergebnisse diesbezüglich nicht ohne weiteres auf Quecksilber übertragen werden. Zu prüfen war ferner, ob relevante Mengen an Hg eventuell auch in ätherischem Öl gelöst sein könnten.

zu c) wurde von PETERS (1989) festgestellt, daß sich Extraktionsdauer und Extraktionstemperatur auf die Freisetzungsraten von Blei und Cadmium unterschiedlich auswirken. Für Quecksilber ist aus praktischen Gründen interessant, ob bei der Herstellung von Infusen mit kochendem Wasser nennenswerte Hg-Verluste auftreten (Hg⁰ und der Großteil der Hg-Verbindungen sind wasserdampf-flüchtig).

Die Ausbeute an hochbelasteten Drogen für Extraktionsversuche war für systematische vergleichende Untersuchungen, wie sie von PETERS (1989) mit Blei und Cadmium durchgeführt wurden, zu gering. Belastete Drogen, deren Extrakte Gehalte im Bereich des Grenzwerts der Trinkwasserverordnung erwarten ließen, standen nur aus dem BBA Anbauversuch *HG160* (mit insgesamt 5 Arzneipflanzen) und von den Extremstandorten Marktredwitz und Griesheim, wo hauptsächlich Brennesseln und Birkenblätter gesammelt worden waren, zur Verfügung. Beim BBA-Anbauversuch konnten allerdings größtenteils nur für die Bestimmung des Gesamtquecksilbergehaltes ausreichende Erntemengen gewonnen werden. Für die Untersuchungen wurden zunächst 2 Drogen ausgesucht, die einen möglichst hohen Hg-Gehalt aufwiesen und die gleichzeitig in größeren Mengen zur Verfügung standen:

* Nach MUTSCHLER (1991) kann Quecksilber(II)chlorid mit Diethylether aus wäßriger Lösung ausgeschüttelt werden. Eigene Untersuchungen ergaben für gesättigte Lösungen von metallischem Quecksilber in H₂O 200 bis 1200 ng/ml, in MeOH von 180 bis 1000 ng/ml und in CH₂Cl₂ von 100 bis 1000 ng/ml. Die großen Schwankungen sind damit zu erklären, daß die Löslichkeit stark von Begleitstoffen abhängig ist, außerdem leicht Mikroemulsionen entstehen, die eine erhöhte Löslichkeit vortäuschen. Beurteilt man diese Ergebnisse aus der Sicht der Praxis, dann lagen die gefundenen Werte weit über dem Trinkwassergrenzwert von 0,001mg Hg/l (=1 ng/ml).

1. Birkenblätter aus Marktredwitz, Standort Fikentscherstraße (Ernte 03.10.1992, Hg-Gesamtgehalt 2181 ng/g). Die Belastung am Sammelort korrelierte mit Staubbiederschlagsmessungen über mehrere Jahre, daher ist die Quecksilberbelastung mit hoher Wahrscheinlichkeit über die Luft verursacht worden. Bei Birkenblättern handelt es sich um eine Flavonoiddroge.
2. Brennesselblätter vom BBA-Anbauversuch *HG160* (Ernte 01.09.1992, Hg-Gesamtgehalt 292 ng/g). Die Belastung wurde wahrscheinlich teils über die Wurzeln und teils über eine Ausgasung von Hg⁰ aus dem Boden verursacht.

Zwecks Vergleichbarkeit mit den Untersuchungsergebnissen von PETERS (1989) wurden dessen Versuchsbedingungen übernommen.

Zur Erforschung des Einflusses der Polarität der Lösungsmittel auf die Übergangsraten wurden dementsprechend die Extraktionsmittel Wasser, Methanol (70%) und Dichlormethan verwendet. Zur Variation des pH-Wertes wurden Infuse mit 0,3 ml und 0,9 ml 2N HNO₃ angesäuert. Als Temperaturparameter wurden beim wäßrigen Extrakt kochendes Wasser sowie Wasser bei Raumtemperatur verglichen. Um die Abhängigkeit von der Extraktionszeit prüfen zu können, wurden nach 10, 30 und 60 min Proben gezogen.

Alle Auszüge wurden in 250 ml Bechergläsern aus jeweils 2 g grob geschnittener Droge hergestellt. Nach dem Übergießen mit 150 g Wasser wurden die Bechergläser mit einem Uhrglas abgedeckt und nach der entsprechenden Extraktionszeit jeweils Proben aus der überstehenden Lösung gezogen. Vor der Probenahme wurde eventuell verdunstetes Wasser ersetzt. Für jede Extraktionszeit wurde ein eigener Ansatz gekocht. Zusätzliche Extrakte wurden bei Raumtemperatur mit 132 g (=150 ml) 70%igem Methanol, bzw. 199 g (=150 ml) Dichlormethan hergestellt. Da beim Abpipettieren aus der überstehenden Lösung schwebende Partikel miterfaßt hätten werden können, wurden die gezogenen Proben vor dem Aufschluß noch zentrifugiert.

Ergänzend wurden von allen in größerer Menge zur Verfügung stehenden und hinreichend mit Hg belasteten Drogen wäßrige Auszüge mit kochendem Wasser hergestellt und analysiert.

Am Beispiel von pulverisierten Birkenblättern wurde außerdem versucht, die Übergangsraten durch Schütteln, bzw. Ultraschall zu erhöhen.

5.1. Optimierung der Analytik für Arzneipflanzenzubereitungen

Als Analysenverfahren wurde das **neu entwickelte** Amalgam-AAS-System bis zu einem Probenvolumen von 10 ml eingesetzt. Damit war eine Bestimmungsgrenze von 0,1 ng/ml (siehe 3.2.4.3) möglich. Ein Teil der Messungen wurde auch mit dem Fließinjektionssystem (LEEMANN LABS PS200, siehe 3.2.4.4) vermessen. Dieses System bietet ebenfalls eine Nachweisgrenze von 0,1 ng/ml. Allerdings sind damit, im Gegensatz zum eigenen Amalgamsystem, die Messungen von der matrixabhängigen Reduktionsgeschwindigkeit abhängig. Daher mußten beim Fließinjektionssystem die Blindlösungen, je nach Probenart immer neu angepaßt werden. Somit war es möglich, in zwei verschiedenen Labors mit zwei unabhängigen Analysemethoden die Hg-Gehalte in den Pflanzenextrakten zu bestimmen.

Als Aufschlußmethoden wurden ebenfalls zwei unabhängige Methoden miteinander verglichen: Zuerst wurde der Druckaufschluß mit HNO_3 , mit dem bei Bodenlösungen des BBA-Anbauversuchs gute Ergebnisse erzielt worden waren, auch für die Drogenextrakte angewendet. 5 ml BBA-Bodenlösung ergaben, auch wenn sie stark getrübt waren, mit 1 ml HNO_3 nach 4 h Druckaufschlußbedingungen (160°C) immer eine völlig klare Lösung. Im Mittel wurden damit 40% mehr Quecksilber als ohne Aufschluß gefunden. Im Gegensatz dazu ergaben 5 ml Birkenblätterttee unter gleichen Bedingungen eine noch leicht gefärbte Lösung. Mit der doppelten Menge HNO_3 -Menge (2 ml) ergaben sich klare Lösungen. Die ermittelten Hg-Werte unterschieden sich jedoch nicht voneinander. Auch unterschieden sich die Analyseergebnisse nicht signifikant von UV-Aufschlüssen, die mit einem LAR Photolyser (700W)* durchgeführt wurden. Hierzu wurden 5 ml Tee mit 0,1 ml HNO_3 + 0,5 ml H_2O_2 (30%) versetzt und 3 h bestrahlt. Es ergaben sich absolut klare Lösungen. Zugegebenes Quecksilber wurde in allen Fällen mit einer Fehlergrenze von 10% wiedergefunden. Das Verfahren war also schneller und hatte einen erheblich geringeren Reagentienverbrauch.

Beide Aufschlußverfahren lassen sich jedoch nicht ohne weiteres auf methanolische und dichlormethanhaltige Extrakte übertragen:

* Ich danke Frau Schwanke vom Labor für Umweltmedizin im Gesundheitszentrum Hellersdorf für die Überlassung des LAR Photolysers zur Hg-Messung in den hergestellten Pflanzenextrakten.

Dichlormethanextrakte werden von Salpetersäure unter den angegebenen Druckaufschlußbedingungen nicht vollständig zersetzt. Es entstehen unterschiedlich braun gefärbte Flüssigkeiten, die sich nur zum Teil analysieren ließen. Wenn man den Dichlormethanauszug mit einem sehr schwachen Luftstrom (ca. 100 ml/min) bis fast zur Trockene eindampfte und erst anschließend die Salpetersäure zugab, konnten die Proben analysiert werden. Mit zuaddiertem Methylquecksilberchlorid konnte diese Methode absolut verlustfrei durchgeführt werden. Der UV-Aufschluß war für Dichlormethanauszüge ebenfalls ungeeignet, da das Dichlormethan offensichtlich radikalisch polymerisiert und eine weiße, kunststoffartige Masse während des Aufschlusses ausfiel.

Methanolextrakte konnten mit allen Verfahren zwar gut vermessen werden, es wurden aber nur mittlere Wiederfindungsraten von ca. 70% erreicht. Mit Eindampfen, analog wie bei den UV-Aufschlüssen, wurden zwar 100%ige Wiederfindungsraten erzielt, das Verfahren war jedoch äußerst unpraktikabel, da das Eindampfen ca. 24 h dauerte und ein nicht kalkulierbares Verlustrisiko bestand, wenn der Luftstrom nicht zuverlässig kurz vor dem Eintrocknen abgestellt wurde. Daher wurden die meisten methanolischen Proben direkt nach HNO₃-Druckaufschluß und UV-Aufschluß gemessen. Es konnte jedoch in mehreren Fällen kein Quecksilber gefunden werden, obwohl parallel dazu hergestellte wäßrige und Dichlormethanextrakte gut meßbare Konzentrationen enthielten. Die mit Methanol erzielten Meßwerte erscheinen in den folgenden Tabellen daher nicht und werden auch nicht diskutiert, da die Analytik nicht optimiert werden konnte.

5.2. Ergebnisse zum Einfluß der Extraktionsbedingungen

Tab. 41: Vergleichende Untersuchungen zum Einfluß der Extraktionstemperatur, der Extraktionszeit, Filtration (Teefilter Fa. Cilia) sowie unterschiedlicher Extraktionsmittel (Variation des pH-Wertes, unterschiedliche Polarität) mit 3 verschiedenen Analysemethoden

1. HNO₃-Druckaufschluß/AAS mit Fließinjektionstechnik (DA/FI)
2. HNO₃-Druckaufschluß/Amalgam-AAS (DA/AM)
3. UV-Aufschluß/Amalgam-AAS (UV/AM)

Birkenblätter, Marktredwitz 1992 (Gesamt-Hg-Gehalt 2181 ng/g)			
Extraktionsart (jeweils 2 g Droge/150 ml Wasser)	DA/FI (ng/ml)	DA/AM (ng/ml)	UV/AM (ng/ml)
Tee (100 °C) 10 min (pH 5,9)	1,4 (5%)*	1,7 (6%)	1,0 (3%)
Tee (100 °C) 30 min	1,2 (4%)	0,9 (3%)	1,1 (4%)
Tee (100 °C) 60 min		1,1 (4%)	1,2 (4%)
Tee (100 °C) 10 min, filtriert	1,4 (5%)		
Tee (100 °C) 30 min, filtriert	1,9 (6%)		
Tee (100 °C) 10 min, + 0,3 ml HNO ₃ (pH 4,1)		0,8 (3%)	
Tee (100 °C) 60 min, + 0,3 ml HNO ₃ (pH 4,1)		0,7 (2%)	
Tee (100 °C) 10 min, + 0,9 ml HNO ₃ (pH 3,6)	0,7 (2%)	0,3 (1%)	
Tee (100 °C) 60 min, + 0,9 ml HNO ₃ (pH 3,6)	0,6 (2%)	0,3 (1%)	
Tee (kalt) 10 min	0,6 (2%)		
Tee (kalt) 30 min	0,8 (3%)		
Tee (kalt) 60 min	0,9 (3%)		
Brennesselblätter, BBA HG160-Boden 1992 (Gesamt-Hg-Gehalt 292 ng/g)			
Extraktionsart (jeweils 2 g Droge/150 ml Wasser)	DA/FI (ng/ml)	DA/AM (ng/ml)	UV/AM (ng/ml)
Tee (100 °C) 10 min (pH 7,1)	0,4 (10%)	0,1 (3%)	0,2 (5%)
Tee (100 °C) 30 min	0,3 (8%)	0,2 (5%)	0,2 (5%)
Tee (100 °C) 10 min, + 0,9 ml HNO ₃ (pH 5,5)	0,3 (8%)		
Tee (100 °C) 30 min, + 0,9 ml HNO ₃ (pH 5,5)	0,3 (8%)		
Tee (kalt) 10 min	0,6 (15%)		
Tee (kalt) 30 min	0,7 (18%)		

* in Klammern steht die prozentuale Übergangsrate

Die Ergebnisse der Tabelle 41 zeigen, daß die unterschiedlichen Extraktionsbedingungen offensichtlich keinen großen Einfluß auf die Übergangsraten ausgeübt haben. In diesem niedrigen Konzentrationsbereich ist allerdings auch mit großen Streuungen der Analysenergebnisse zu rechnen. Anzumerken ist, daß sowohl die Bestimmungen der UV-Aufschlüsse, als auch die Fließinjektionsmessungen in fremden Labors von mir persönlich durchgeführt wurden. Die Streuungen liegen meines Erachtens hauptsächlich an der Inhomogenität des grob geschnittenen Drogenmaterials, da die Analysenergebnisse eines jeden Auszugs, die auf Mittelwerten von mindestens zwei Aufschlüssen beruhen, nur um maximal 10% differieren. Die Streuungen bewegten sich bei sämtlichen Auszügen in etwa gleichen Grenzen.

Die sich anschließenden Versuche berücksichtigen die Extraktion mit einem lipophilen Lösungsmittel, sowie den Einfluß des Schüttelns und der Ultraschallextraktion.

Tab. 42: Einfluß der Extraktionsbedingungen auf die Übergangsraten verschiedener Extrakte aus gepulverten (<1 mm) Birkenblättern (Marktrechwitz, Fikentscherstr. 1993 mit Gesamt-Hg-Gehalt 1563 ng/g)
Es wurden jeweils 333 mg Droge in einen 25 ml Meßkolben eingewogen (Extraktionsverhältnis 1:75)

Extraktionsverfahren	Hg-Gehalt des Extrakts (ng/ml)	Übergangsrate
wäßrig, kurz Schütteln, 1 h Ruhe	0,5	2%
wäßrig, 1 h Schütteln	0,8	3%
wäßrig, 1 h Ultraschall	2,8	12%
Dichlormethan, kurz Schütteln, 1 h Ruhe	1,2	6%
Dichlormethan, 1 h Schütteln	1,5	7%
Dichlormethan, 1 h Ultraschall	2,9	14%

Erwartungsgemäß erhöhte eine Ultraschalleinwirkung die Übergangsraten deutlich gegenüber Schütteln im gleichen Zeitraum. Die etwas höheren Dichlormethan-Übergangsraten konnten nicht bei allen Drogen beobachtet werden. Bei gepulverten Brennesselwurzeln waren die Übergangsraten im Kaltwasserextrakt deutlich höher als im Dichlormethanextrakt, wie folgende Tabelle zeigt:

Tab. 43: Übergangsraten von Hg aus gepulverten Brennesselwurzeln in wäßrige und Dichlormethan-Extrakte

Droge	Sammelort	Ernte- datum	Hg Droge (ng/g)	Hg Extrakt (ng/ml) H ₂ O/CH ₂ Cl ₂	Übergangs- rate %
Urticae radix	BBA Hg160-Boden	29.10.93	9875	22/9,6	17%/7%
Urticae radix	Marktredwitz Mühlbrücke	06.10.93	400	0,8/0,5	15%/9%

Die Ergebnisse zeigen ferner, daß die mit Dichlormethan extrahierten Hg-Mengen, im Unterschied zu Ergebnissen mit Blei und Cadmium (PETERS 1989), nicht deutlich unter den mit Wasser extrahierten Mengen liegen.

Von drei kontaminierten Ätherischöldrogen wurde mittels Wasserdampfdestillation das ätherische Öl gewonnen und die Hg-Gehalte im ätherischen Öl bestimmt. Dazu wurden mehrfach je 10 g Pfefferminzblätter, bzw. 25 g Fichten- oder Kiefernadeln auf 300 ml Wasser eingewogen und die Destillationen mit der Wasserdampfdestillationsapparatur (DAB10) jeweils über 4 h durchgeführt. So konnten von jeder Droge mindestens 1 ml ätherisches Öl zur Hg-Analytik gewonnen werden. Der HNO₃-Druckaufschluß für Pflanzen (siehe S.208) ist mit Einwaagen von bis 200 µg ätherischem Öl und 4 ml HNO₃ (65%) auch für ätherische Öle geeignet, was durch die Bestimmung von Wiederfindungsraten von zuaddiertem Hg in Pfefferminzöl geprüft wurde. Die Meßergebnisse zeigt Tab. 44:

Tab. 44: Hg-Gehalte in ätherischem Öl

Droge	Sammelort	Erntedatum	Hg Droge (ng/g)	Hg Äth.Öl (ng/ml)
Pfefferminzblätter	BBA Hg8-Boden	02.11.93	118	116
Fichtennadeln	Marktredwitz Kösseinstr.	06.10.93	180	157
Kiefernadeln	Marktredwitz Kösseinstr.	06.10.93	180	103

Sowohl in den ätherischen Ölen als auch in den Destillationsrückständen wurden unerwartet hohe Quecksilberkonzentrationen gefunden. Im ätherischen Öl war in 2 Fällen fast die gleiche Hg-Konzentration wie in der Ausgangsdroge vorhanden.

5.3. Übergangsraten in Infuse

Tab. 45: Ergebnisse mit Infusen (jeweils 2 g Droge wurden mit 150 ml kochendem Wasser versetzt, Probennahme nach 10 min)

Droge	Sammelort	Erntedatum	Hg Droge (ng/g)	Hg Tee (ng/ml)	Übergangsrate %
Urticae folium	Marktredwitz CFM-Gelände	06.10.93	21875	9,4	3,2
Urticae folium	Marktredwitz Mühlbrücke	06.10.93	563	0,6	8,0
Urticae folium	BBA HG160-Boden	10.09.93	508	<0,1	<1,5
Urticae folium	BBA HG160-Boden	01.09.92	292	0,1	2,5
Betulae folium	Marktredwitz Fikentscherstr.	03.10.92	2181	1,4	5,8
Betulae folium	Marktredwitz Fikentscherstr.	03.10.92	1994	1,1	4,1
Betulae folium	Marktredwitz Fikentscherstr.	06.10.92	1563	1,4	6,7
Betulae folium	Marktredwitz Kösseinestr.	03.10.92	429	0,1	1,4
Betulae folium	Berlin Ruhwaldweg	11.10.92	118	<0,1	<6,3
Equiseti herba	Griesheim Zaun, nördlich	02.10.92	731	0,1	4,1
Equiseti herba	Marktredwitz Kösseinestr.	10.10.92	180	0,2	2,0
Menthae pip. fol.	BBA Hg8-Boden	02.11.93	118	0,1	4,4

5.4. Diskussion

Die Übergangsraten sind im Vergleich zu den von PETERS (1989) ermittelten Blei- und Cadmiumübergangsraten eher niedrig und auch weniger von den Extraktionsbedingungen abhängig. Letzteres deutet auf eine festere Bindung im Pflanzenmaterial hin. Die vergleichsweise auffallend hohen Übergangsraten mit Dichlormethan sowie die hohen Gehalte im ätherischen Öl sind wahrscheinlich auf die bekannten lipophilen Eigenschaften des Quecksilbers als Quecksilberchlorid (wegen der geringen Elektronegativität des Quecksilbers liegt keine

reine Ionenbindung vor), Hg^0 (Edelgaskonfiguration) und Methylquecksilber (unpolare Methylgruppe) zurückzuführen.

Für die Praxis ist interessant, daß sich aus Drogen mit extrem hohen Hg-Gehalten, wie z.B. die Birkenblätter aus Marktredwitz mit 2181 ng/g (2 ppm!), keine Zubereitungen ergaben, deren Quecksilbergehalte deutlich über dem Trinkwassergrenzwert liegen, da die Übergangsraten in sämtliche Extraktionsmittel relativ niedrig waren.

5.5. Vorschläge für gesetzliche Regelungen

Für Arzneidrogen existieren derzeit (1995) keine direkten gesetzlichen Vorschriften für erlaubte bzw. nicht erlaubte Quecksilberrückstände. Vom Bundesministerium für Gesundheit wurde 1991 für Quecksilber ein **Grenzwert** von 0,1 ppm (darunter versteht man in der rechtlichen Bewertung Rückstände bis 149 ng/g) für Arzneidrogen lediglich vorgeschlagen.

Nach unseren Analysen und den Untersuchungen anderer Arbeitskreise würde dieser Grenzwert sicher keine wertvollen Arzneipflanzen von der Anwendung ausschließen, da die Grundbelastung der Arzneipflanzen deutlich geringer ist (ca. 5 bis 30 ng/g) und höher belastete Arzneipflanzen nur an extrem mit Quecksilber kontaminierten Standorten vorhanden waren. Daher könnte dieser Grenzwert (im Gegensatz zu dem für Cadmium geforderten Grenzwert von 0,2 ppm, d.h. bis 249 ng/g) von den Drogenlieferanten gut eingehalten werden. Aus humantoxikologischer Sicht bietet dieser Wert auch ausreichenden Schutz, denn selbst pharmazeutische Zubereitungen aus Drogen, die stark belastet sind, würden die Gesamtbelastung des Menschen mit Quecksilber durch die Nahrung nur minimal erhöhen. Dies gilt selbst für Arzneipflanzen, die direkt als Ganzdroge (z.B. Leinsamen oder Kürbissamen*) oder lediglich in zerkleinerter Form (z.B. pulverisiertes Buchweizenkraut) eingenommen werden und den vorgeschlagenen Höchstwert von 0,1 ppm bzw. 149 ng/g Hg voll auslasten.

Bei der derzeit durchschnittlichen täglichen Hg-Aufnahme von ca. 7 µg durch die Ernährung, wären eine mehrmals tägliche Zufuhr von Drogen mit 149 ng/g

* Eine Quecksilberbelastung von Samen und Früchten über 100 ng/g kommt im Vergleich zu anderen Pflanzenteilen höchst selten vor.

Quecksilber (Mengen im Grammbereich) zwar nicht wünschenswert, dennoch weit unter der von der WHO (zuletzt 1991) erlaubten Hg-Zufuhr von 50 µg (davon max. 33 µg Methylquecksilber) und daher toxikologisch unbedenklich.

Die Ergebnisse dieser Arbeit a) daß die Methylquecksilberwerte in der Regel nur bis 1% des Gesamtquecksilbergehaltes ausmachen und b) daß die Übergangsraten auch unter optimalen Extraktionsbedingungen (Pulver, Ultraschall) 20% nicht überschreiten, unterstützen diese toxikologische Einschätzung. Außerdem ist ein um den Faktor 10 höherer Grenzwert für Fische mit 1 mg/kg erlaubt. Die Verzehrmenge von Fischen dürfte in manchen Gegenden deutlich über der von Arzneidrogen liegen. Außerdem liegt bei Fisch der Hauptteil des Quecksilbers als Methylquecksilber vor.

Dennoch muß es ein wichtiges gesundheitspolitisches Anliegen sein, die zusätzliche Quecksilber-Aufnahme des Menschen möglichst gering zu halten, insbesondere weil auch die Auslastung des WHO-Grenzwertes individuell durch Amalgamfüllungen (Hauptfaktor für die Belastung des Menschen mit anorganischen Quecksilber) sehr unterschiedlich sein kann.

Eine Alternative zu Grenzwerten wären Richtwerte, wie sie vom früheren BGA (Quecksilber zuletzt 1986) für Lebensmittel festgelegt wurden (vgl. Tab. 1, in 1.1.3.). Diese Werte haben lediglich Empfehlungscharakter und orientieren sich an den durchschnittlichen Belastungen von Handelsmustern, sowie an der Verzehrmenge (Anteil am Lebensmittelkorb). Ein Richtwert von 50 ng/g, bzw. nach alter Nomenklatur 0,05 ppm, hätte gegenüber dem Grenzwert von 0,1 ppm (d.h. 149 ng/g) den Vorteil, daß einerseits schon bei Drogen mit vermeidbarer Belastung (>50 ng/g) Handlungsbedarf signalisiert wird, daß sich jedoch andererseits bei Überschreitung keine zwingenden strafrechtlichen Konsequenzen ergeben würden, die unter Umständen im Einzelfall schwierig zu begründen wären, denn auch eine pharmazeutische Zubereitung aus einer Droge mit einem Hg-Gehalt über 1 µg/g (10fache Überschreitung des vom BMG vorgeschlagenen Grenzwerts) wird mit hoher Wahrscheinlichkeit nur eine Hg-Konzentration erreichen, die unterhalb des Trinkwassergrenzwertes liegt. Da nach dem derzeit gültigen Arzneibuch, dem DAB10, eine Verunreinigung, für die kein Grenzwert existiert, trotzdem nicht erlaubt ist, »wenn die Vernunft und eine gute pharmazeutische Praxis ihre Abwesenheit erfordern«, sind rechtliche Konsequenzen den-

noch möglich. Bei mehrfacher Überschreitung ist auch im Lebensmittelbereich eine rechtliche Ahndung im LMBG vorgesehen (SCHENKER 1993).

Zu diskutieren ist schließlich noch der Vorschlag des BAH (Bundesverband der Arzneimittelhersteller), auf Grenz- bzw. Richtwerte für Quecksilber ganz zu verzichten. Eine generelle Quecksilberbestimmung im Bereich der Grenz- bzw. Richtwerte sollte für Drogen - so die Meinung des BAH - nicht gefordert werden, da die Analysenergebnisse verschiedener Arbeitskreise keine Notwendigkeit für die doch recht kostenintensive Quecksilberanalytik im Spurenbereich signalisieren. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit kann durch eine genaue Abgrenzung der Herkunft der Arzneipflanzen eine recht sichere Vorhersage über die Quecksilberkontamination getroffen werden. Es könnte daher auf die aufwendige Quecksilberspurenanalytik verzichtet werden, wenn gleichzeitig der Nachweis gebracht wird, daß a) sich keine Hg-Emittentent in der Nähe des Anbau- bzw. Sammelortes befinden und b) der für landwirtschaftliche Flächen gültige Bodengrenzwert eingehalten wird.

6. ZUSAMMENFASSUNG

6.1. Analytik

In der vorliegenden Arbeit wurde die Eignung der üblichen inversvoltammetrischen Quecksilber-Bestimmungsmethode an der rotierenden Goldelektrode zur Hg-Analytik bei *Arzneipflanzen* erstmals systematisch untersucht. Veranlassung war die gute Erfahrung bei der Bestimmung von Blei und Cadmium in Drogen und Drogenzubereitungen im Arbeitskreis Schilcher (Dissertation PETERS, 1989) mit Hilfe der Inversvoltammetrie. Die intensiven Untersuchungen konnten durch die Entwicklung einer neuen Separationstechnik erfolgreich abgeschlossen werden.

Dazu wurde eigens eine Au/Pt-Netzelektrode konstruiert und in Kombination mit der Kaltdampftechnik angewendet. Das Verfahren bietet den entscheidenden Vorteil, daß die Anforderungen an die Probenvorbereitung auf das in der AAS übliche Niveau angeglichen werden konnten.

Das bedeutet, daß erstmals einfache* salpetersaure Druckaufschlüsse im interessierenden Konzentrationsbereich störungsfrei inversvoltammetrisch vermessen werden konnten. Die Validierung der Methode wurde durch Überprüfung sowohl der einzelnen Meßschritte als auch des Gesamtverfahrens mit Hilfe der AAS vorgenommen. Zur Validierung wurde auch zertifiziertes Referenzmaterial hinzugezogen.

Aufgrund eines gewünschten höheren Probendurchsatzes wurde zusätzlich zur Routinebestimmung ein aus dem Lebensmittelbereich bekanntes atomspektrometrisches Verfahren für die Arzneipflanzenanalytik optimiert und erfolgreich angewendet.

Für die Hg-Bestimmung in Arzneipflanzenzubereitungen mußte ein neues geeignetes **AAS-Amalgamsystem** entwickelt werden. Dieses Verfahren bietet alle Vorteile der herkömmlichen Amalgamsysteme, d.h. höhere Selektivität und kleinere Nachweisgrenze, vermeidet aber zwei wichtige Nachteile:

* *Druckaufschlüsse bis 170 °C. Druckaufschlüsse über 170 °C können nur mit dem Hochdruckverascher (KÜRNER 1990) durchgeführt werden. Die Kosten von über 50000 DM stellen den Vorteil der Inversvoltammetrie als kostengünstige Methode allerdings in Frage.*

a) durch die erstmalige Nutzung eines im AAS-Spurenanalytiklabor zur Grundausstattung zählenden Grafitrohrfens als Ausheizsystem wurden die **Kosten** von üblicherweise fast 20.000 DM auf die Kosten des Au/Pt-Netzes von ca. 200 DM **reduziert**.

b) Die **Amalgamierungszeit** von üblicherweise zwei bis fünf Minuten konnte durch die Verwendung einer leistungsfähigen Pumpe **auf 20 s reduziert** werden.

Die Kaltdampf-Amalgamtechnik ist zwar eine schon seit längerer Zeit bekannte Schlüsseltechnik in der Quecksilberanalytik. Wegen der genannten Nachteile wird sie dennoch relativ wenig eingesetzt, obwohl durch die erhöhte Selektivität aufgrund der Amalgamierung auch die Gefahr von Fehlern bei unterschiedlicher Probenmatrix verringert wird. Außerdem können speziell hochempfindliche, erst neuerdings in der Quecksilberanalytik angewandte Meßmethoden (beispielsweise die um den Faktor 1000 empfindlichere AFS oder die AAS auf der 189 nm-Linie) nur in Kombination mit der Amalgamtechnik Anwendung finden. Daher ist das von uns verbesserte Amalgamsystem hochaktuell. Aufgrund ihrer guten Handhabbarkeit und der höheren Richtigkeit wurde in dieser Arbeit die Methode auch für Analysen eingesetzt, für die eine derartige Empfindlichkeit gar nicht notwendig gewesen wäre.

Die **Richtigkeit** der eigenen Messungen konnte durch 3 verschiedene zertifizierte pflanzliche Referenzmaterialien, ferner durch AAS-Vergleichsmessungen in anderen Labors und durch weitere **unabhängige Meßmethoden**, wie die AFS und die Inversvoltammetrie, abgesichert werden. Auch die aufschlußlose und auf völlig anderen Prinzipien beruhende **Neutronenaktivierungsanalyse** bestätigte die Richtigkeit der Werte, die mittels AAS-Analytik und Inversvoltammetrie erhalten worden waren.

Weiterhin wurden verschiedene Methoden zur separaten Bestimmung von *organisch gebundenem* Quecksilber auch in Arzneipflanzen getestet. Als geeignetstes Verfahren erwies sich die GC-AAS-Methode nach vorausgehender Ethylierung nach FISCHER, RAPSOMANIKIS und ANDREAE (1993). Mit dieser

Methode konnte **Methylquecksilber** in Bodenproben, Birkenblättern, Brenneselblättern und -wurzeln eindeutig **quantifiziert** werden, obwohl die Proben weniger als 1% des Gesamtquecksilbergehaltes an Methylquecksilber enthielten.

6.2. Belastung der Arzneipflanzen

In dieser Arbeit wurden **über 27 verschiedene Arzneipflanzen (insgesamt 395 Proben) systematisch** auf ihren Quecksilbergehalt untersucht. Um für weiterführende Versuche ausreichend kontaminiertes Material zur Verfügung zu haben, wurden die **Wildsammlungen** hauptsächlich an ausgewiesenen, mit Quecksilber kontaminierten Standorten durchgeführt. Zusätzlich wurden in Zusammenarbeit mit der BBA **Anbauversuche** auf zwei unterschiedlich stark mit Quecksilber kontaminierten Böden durchgeführt. Durch Vergleiche der Arzneipflanzen a) untereinander und b) mit Lebensmittelpflanzen konnte festgestellt werden, daß keine der untersuchten Arzneipflanzenarten überdurchschnittlich Quecksilber anreichterte (**keine Akkumulatorpflanzen**). Ferner konnte festgestellt werden, daß keine der angebauten Pflanzen durch die hohe Hg-Belastung des Bodens in ihrem Wachstum sichtbar beeinträchtigt wurde.

Durch den gleichzeitigen, räumlich benachbarten Anbau von Kontrollpflanzen auf nicht kontaminierten Böden konnte eindeutig ermittelt werden, daß die Quecksilberaufnahme der Pflanzen hauptsächlich durch **Ausgasung von metallischem Quecksilber aus dem Boden** stattgefunden haben muß. Die Kontrollpflanzen waren entsprechend ihres Abstandes vom kontaminierten Boden ebenfalls belastet. Die Ausgasung konnte schließlich auch mittels AFS-Messungen sichtbar gemacht werden.

Da sich Quecksilberniederschläge mit H_2O nur wenig abwaschen ließen, und auch bei späteren Extraktionsversuchen mit Wasser sich keine hohen Extraktausbeuten ergaben, muß von einer Aufnahme des Quecksilbers über die Spaltöffnungen ausgegangen werden. Diese These wird weiterhin durch die ähnlich niedrig liegenden Extraktionsausbeuten mit Dichlormethan unterstützt, denn bei der Dichlormethanextraktion löst sich die äußerste Blattschicht (Kutikula) weitgehend in dem Extraktionsmittel. Aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit wird gegenwärtig in einem weiterführenden Anbauversuch in der BBA untersucht, ob

sich der Quecksilbergehalt in Lebensmittelpflanzen mittels Folienabdeckung und der damit reduzierten Aufnahme von Quecksilber über die Luft verringern läßt.

Obwohl die untersuchten Pflanzen vorwiegend auf hochkontaminierten Böden wuchsen, waren 2/3 der Pflanzen mit weniger als 100 ng/g Hg belastet. Die untersuchten **Handelsdrogen** enthielten alle weniger als 30 ng/g Hg. Alle oberirdischen Pflanzenteile mit einem Quecksilbergehalt über 200 ng/g Hg stammten entweder vom Anbauversuch auf dem **HG160**-Boden (Gehalt an Quecksilber über das 100fache des gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwertes) oder von Extremstandorten wie Marktrechwitz.

Aufgrund der zahlreichen Pflanzenproben von sehr unterschiedlichen Standorten konnten **Empfehlungen** für Arzneipflanzensammler sowie -anbauer gegeben werden.

6.3. Toxikologische Relevanz

Anhand der eigenen Untersuchungen konnte die zusätzliche Hg-Zufuhr durch Arzneipflanzenzubereitungen mit anderen Hg-Quellen verglichen werden. Die Hypothesen von DRASCH (1991), daß erstens vermutlich der toxikologisch in erster Linie relevante **Methylquecksilberanteil** in Arzneipflanzen vernachlässigbar gering ist, zweitens üblicherweise im Vergleich zu anderen Hg-Quellen keine relevante Erhöhung der Gesamt-Hg-Zufuhr durch Arzneipflanzenzubereitungen erfolgt, konnten bestätigt werden. Für letztere Aussage mußten die **Übergangsraten** in die verschiedenen pharmazeutischen Zubereitungen berücksichtigt werden. Hierbei zeigten sich im allgemeinen eher niedrigere Übergangsraten im Vergleich zu den Werten für Blei und Cadmium, die von PETERS (1989) ermittelt worden waren. Erstmals wurde Quecksilber im **ätherischen Öl** nachgewiesen, das aus Hg-kontaminierten Pflanzen durch Destillation gewonnen worden war. Interessant war dabei, daß in 2 Fällen der Hg-Gehalt im destillierten ätherischen Öl nahezu identisch mit dem Gehalt in der Ausgangsdroge war.

Aufgrund der eigenen Untersuchungen konnte eine Empfehlung für einen Richtwert von 50 ng/g für Arzneidrogen ausgesprochen werden. Diese Empfehlung berücksichtigte sowohl die ökologischen Gegebenheiten (Drogen über 100 ng/g kommen eindeutig nur an überdurchschnittlich kontaminierten Standorten vor) als auch die toxikologische Seite bezogen auf die Zubereitung.

7. EXPERIMENTELLER TEIL

7.1. Probenvorbereitung

Ernte:

Sofern nicht anders angegeben, wurden ausschließlich optisch saubere und im Wuchs gesunde Pflanzen (bei Blättern nur grüne) geerntet. Falls ein längerer Transport notwendig war, wurden die Pflanzen in Zeitungspapier eingewickelt und dieses spätestens nach 12 h gewechselt (Fäulnis beginnt sehr schnell!).

Reinigung:

Routinemäßig wurden unterirdische Pflanzenteile mittels kräftigem Wasserstrahl gründlich von anhaftenden Bodenteilen gereinigt. Oberirdische Pflanzenteile wurden, nur wenn »gewaschen« angegeben ist, gründlich mit fließendem Leitungswasser von anhaftenden Staub- oder Schmutzpartikeln befreit.

Trocknung:

Die Pflanzenteile wurden auf Papier ausgebreitet und bei ausreichender Durchlüftung und Raumtemperatur getrocknet. In den ersten 3 Tagen wurden die Pflanzen 1mal täglich gewendet.

Zerkleinerung:

Nach erfolgter Trocknung (ca. 1 Woche) wurden die Drogen mit einer Schlagmühle (Culatti, Typ DCFH, 6000 U/min, Lochgröße 1 mm) zerkleinert. Die Mühle mußte nach jeder Probe gründlich gereinigt werden.

Aufschluß:

Sofern nicht anders angegeben wurde der Druckaufschluß einheitlich mit dem Seif-Druckaufschlußsystem für 100 mg Einwaage, dem Seif-Druckaufschlußsystem für 500 mg Einwaage und dem Berghof-Druckaufschlußsystem für 200 mg Einwaage mit Drogeneinwaagen von 200 bis 290 mg und 3 ml HNO_3 65% durchgeführt. Vor der erstmaligen Benutzung mußte sichergestellt werden, daß die Aufschlußgefäße sauber waren. Dies geschah durch einen Testlauf mit Aufschlußsäure. Im Routinebetrieb war eine gründliche Reinigung mit Spülmittellösung, mindestens 3fachem Ausschwenken mit demineralisiertem Wasser und an-

schließendem Trocknen bei 170°C ausreichend. Wichtig war das Verhältnis Probeeinwaage zu Aufschlußsäure, daher konnten die Seif Druckaufschlußsysteme für 100 mg Einwaage problemlos auch mit fetthaltigen Proben bis zur angegebenen Menge verwendet werden. Waren größere Einwaagen erforderlich, so wurde in den Seif Aufschlußgeräten bis 500 mg mit Drogeneinwaagen bis 500 mg und 5,5 ml HNO₃ gearbeitet.

Nach Zugabe der Salpetersäure wurden die Druckaufschlußgefäße verschlossen und in den Trockenschrank (MEMMERT/Schwabach, 1500 W) gestellt. Der Trockenschrank war auf eine Temperatur von 170°C eingestellt, wurde aber durch eine Zeitschaltuhr erst eine Stunde später angeschaltet. Dies verminderte entscheidend das Risiko eines eventuell auftretenden Überdrucks. Der Ofen wurde 4 h bei 170 °C gehalten, bei längerer Aufschlußzeit war keine Verbesserung der Aufschlußqualität mehr erkennbar. Nach dem Abkühlen wurden die Aufschlußgefäße geöffnet. Es lagen tief grün gefärbte Lösungen vor, aus denen die braunen Stickoxidämpfe aufstiegen. Diese Dämpfe wurden unter dem Abzug mit einem schwachen Luftstrom entfernt. Nach ca. 30 min lag eine völlig farblose klare Flüssigkeit vor, bei Aufschlüssen von kieselensäurehaltigen Pflanzen wie Brennnesseln oder Schachtelhalm enthielt dieser noch einen Bodensatz, der die Messungen allerdings nicht störte.

7.2 Inverse Voltammetrie

7.2.1. Geräte und Einstellungen

Meßeinrichtung:

Polarecord E506 (METROHM AG, CH-Herisau)
VA-Controller E608 (METROHM AG, CH-Herisau)
VA-Stand 663 E506 (METROHM AG, CH-Herisau)
Au/Pt-Netzelektrode (entsprechend Abb. 17)
Arbeitselektrode (WE): Rotierende Goldelektrode
Bezugselektrode (RE): Ag/AgCl/c(NaCl) = 3 mol/l
Hilfselektrode (AE): Glassy-Carbon-Stift

Geräteeinstellung E 506:

Methode	: DP	lcomp	: +40
U _{start}	: +0,2 V	mm/tdrop	: +0,5
ΔU	: +2	run, transp., rapid	: ein
t _{drop}	: 0,4	reset	: aus
A/mm	: $2,5 \times 10^{-7}$		

Geräteeinstellung VA608:

deaeration	: 1 (= 10 s)
HMDE	: 0
deposition	: 30 (= 300 s) mit Rühren/ 01(= 10 s) ohne Rühren
determination	: 075 (= 75 s)
pause	: 06 (= 60 s)
cycles	: 1
replications	: 1
Udep/mV	: +170 (daraus resultiert eine Anreicherungsspannung von 0,37V)
Upause/mV	: +960 (daraus resultiert eine Reinigungsspannung von ca. 1,86 V)

Grundelektrolyt:

NaCl	: 0,351 g
Na ₂ EDTA	: 0,372 g
HClO ₄ (70 %)	: 22 ml
H ₂ O demin.	: ad 1000 ml

Zugabe der Perchlorsäure, erst nachdem die anderen Teile in 500 ml H₂O demin. gelöst sind

7.2.2. Arbeitsvorschrift für einen HNO₃-Pflanzendruckaufschluß

Die Messung gliedert sich in 3 Teile:

1. Amalgamierung:

2 ml eines Salpetersäuredruckaufschlusses, der nach Ausblasen der nitrosen Gase als klare Flüssigkeit vorliegt, wird mit 2 ml 5% Hydroxylammoniumchloridlösung in die Amalgamierungsapparatur (Abb. 18) überführt. Anschließend wird 2 ml 10% Zinn(II)chloridlösung dazugegeben und die Pumpe für 30 s eingeschaltet.

2. Elektrolyse:

Die Au/Pt-Netzelektrode wird in den Polarografierstand überführt und anstatt der RDE als Arbeitselektrode geschaltet. Hierbei ist auf ausreichende Benetzung mit dem Grundelektrolyten zu achten. Es kann der gleiche Spannungsdurchlauf wie bei der anschließenden Bestimmung gewählt werden (0,2 - 0,9V), anschließend 10 s 1,8 V, d.h. entsprechend oben angegebenen Geräteeinstellungen. Falls der Elektrolysestrom aufgezeichnet werden soll, ist die Empfindlichkeit auf 50×10^{-7} A/mm umzustellen. Während der Elektrolyse muß die Lösung mit einem Magnetrührer gerührt werden, damit sich beim Herausnehmen der Elektrode nach der Elektrolyse keine höhere Hg-Konzentration in der Nähe der Elektrode befindet.

3. Bestimmung mit rotierender Au-Scheibenelektrode (RDE)

Die Bestimmung wird analog der METROHM Applikation Nr.96 mit oben angegebenen Geräteeinstellungen (Ausnahme: 2 min Entlüftung erwies sich als unnötig!) durchgeführt. Das bedeutet 5 min anreichern bei +0,37 V (Rührgeschwindigkeit 3600U/min) und Stripping von +0,2 - +0,9 V ohne Rühren. Der Hg Peak kommt bei ca. 0,6 V. Die Reinigungsspannung zwischen den Bestimmungen beträgt +1,86 V und wird 1 min angelegt. Die Auswertung kann über die Standardadditionsmethode oder Kalibriergerade erfolgen.

7.3. Atomabsorptionsspektrometrie

Es wurde mit einem PU 9100X (UNICAM) mit Graphitrohr und D2-Untergrundkompensation gearbeitet. Alle Messungen wurden auf der 253,6 nm-Linie des Quecksilbers (Lampenstrom 0,5 mA) durchgeführt.

7.3.1. Arbeitsvorschrift für einen HNO₃-Pflanzendruckaufschluß

2 ml eines Salpetersäuredruckaufschlusses, der nach Ausblasen der nitrosen Gase als klare Flüssigkeit vorliegt, wird mit 2 ml 5% Hydroxylammoniumchloridlösung in das Satorius Proberöhrchen (Volumen 40 ml, Durchmesser 2 cm) überführt. Anschließend wird 2 ml 10% Zinn(II)chloridlösung in 3% H₂SO₄ dazugegeben und das Röhrchen mit dem Umpumpverfahren nach 3.2.4.2. oder dem Amalgamverfahren nach 3.2.4.3. vermessen. Der Anteil des Aufschlusses kann

entsprechend der Hg-Gehalte der Pflanzen beliebig verringert werden, da sich die Empfindlichkeit beim angegebenen Überschuß an Reduktionsmittel nicht ändert. Der Volumenunterschied ist beim Amalgamverfahren prinzipiell ohne Bedeutung, beim Umpumpverfahren ist der Einfluß geringer als das Rauschen der Meßwerte. Bei einer Erhöhung der Aufschlußmenge (diese ist in den angegebenen Röhrchen bis zu 4 ml möglich) müssen die anderen Komponenten entsprechend vergrößert werden. Beim Umpumpverfahren ist dann allerdings eine Kalibrierung mit der gleichen Probenmenge erforderlich.

Die Kalibrierung wird mit mindestens 3 Meßwerten durchgeführt, jeder Meßwert ist der Mittelwert von fünf Einzelmessungen (beim Umpumpverfahren), bzw. von zwei Einzelmessungen (beim Amalgamverfahren). Die Auswertung erfolgt über diese Kalibriergerade, zur Kontrolle wird jede Probe nach der Messung nochmals mit einer bekannten Menge Quecksilber aufgestockt und die Absorption mit der auf der Kalibriergeraden verglichen. Die Abweichung darf nicht mehr als 10% betragen, bei größerer Abweichung ist ein zweiter Versuch zulässig um Ausreißer auszuschalten. Da in keinem Fall eine durch die Matrix verursachte Signaldepression auftrat, ist eine Auswertung über die Standardadditionsmethode nicht angezeigt. Ein Meßwert, bei dem die Kontrollaufstockung nicht funktioniert muß daher verworfen werden und vor weiteren Messungen eine neue Kalibration durchgeführt werden.

7.3.2. Arbeitsvorschrift für aufgeschlossene Extrakte

Druckaufschlüsse mit 5 ml Extrakt+1 ml 65% HNO_3 , Druckaufschlüsse mit 5 ml Extrakt+2 ml 65% HNO_3 und UV-Aufschlüsse mit 5 ml Extrakt + 0,1 ml 65% HNO_3 + 0,5 ml H_2O_2 werden alle nach Überführung mit 2 ml demineralisiertem Wasser mit 2 ml 10 % SnCl_2 -Lösung versetzt und anschließend entsprechend der Arbeitsvorschrift 7.3.1. für Pflanzendruckaufschlüsse verfahren.

7.4. GC-AAS zur Methylquecksilberbestimmung

7.4.1. Verwendete Geräte

Die Teile der in Abb. 33 dargestellten Apparatur sind:

- Reaktionsgefäß mit 50 ml Fassungsvermögen
- Vier-Wege-Ventil (Rheodyne)
- gepackte Säule mit 10% OV-101 auf Chromosorb W AW-DMCS (45-60 mesh), an beiden Enden gesichert mit silanisierter Glaswolle (Sigma)
- AAS (Modell 3030B, PERKIN ELMER) mit elektrisch heizbaren Quarzofen
- Integrator (Chromatopac C-R3A, Shimadzu) als Auswerteeinheit
- alle Verbindungen mit Teflon[®]-Schläuchen (PFA; Innendurchmesser 2,25 mm)

7.4.2. Arbeitsvorschrift für Pflanzen- und Bodenproben

Zur Extraktion werden 50-100 mg gepulverte Droge, bzw. 50-100 mg mit Hilfe eines Mörsers zerriebener, lufttrockener Boden zunächst mit 10 ml 25%iger methanolischer KOH und anschließend mit weiteren 10 ml MeOH versetzt. Danach wird 4 Std. mit Ultraschall behandelt und die Suspension bis zur Messung bei 4°C im Kühlschrank aufbewahrt.

Von der abgesetzten Lösung werden zur Derivatisierung bis zu 250 µl abpipettiert und in ein mit 20 ml H₂O und 2 ml Acetatpufferlösung (pH 4,5) gefüllte Reaktionsgefäß gegeben. Anschließend muß die Säule mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Vor dem Beginn des 15 minütigen Ausblasens mit 60 ml/min Argon muß die Lösung mit 50 µl Natriumtetraethylboratlösung versetzt werden. Diese muß vorher, da Natriumtetraethylborat eine sich bei Kontakt mit Luftsauerstoff selbst entzündende und stark hygroskopische Verbindung darstellt, unter kontinuierlichem Argonstrom hergestellt werden.

Zur anschließenden Messung wird das 4-Wege-Ventil umgestellt und die Säule kontinuierlich bis auf 110°C erhitzt und die Absorptionen mit dem Integrator ausgewertet.

7.5. Verwendete Materialien

7.5.1. Chemikalien

Hydroxylammoniumchlorid Hg arm, MERCK Art. 4619
Methylquecksilberchlorid FERAK M-9284 ChB. 14092
Natriumborhydrid 98% JANSSEN Art. 19807
Natriumtetraethylborat STREM CHEMICALS, INC.
Perchlorsäure 70% suprapur, MERCK Art. 441
Salpetersäure 65% Hg arm, MERCK Art. 452
Schwefelsäure 95 - 97%, MERCK Art. 100731
Wasserstoffperoxid 30%, med. reinst, stabilisiert nach DAB, MERCK Art. 8597
Zinn - (II) - chlorid.Dihydrat, MERCK Art. 8597

7.5.2. Saatgut

Achillea millefolium L.(s.L.) ssp. *collina** und *Urtica dioica* L. (BIOFORCE AG, CH-Roggwil)
Chamomilla recutita (L.) RAUSCH. (Sorte Manzana, ASTA MEDICA AG, Frankfurt)
Fagopyrum esculentum MOENCH (Sorte Prego, FINK GmbH, Herrenberg)
Mentha piperita L. (CARL PABST, Berlin)
Valeriana officinalis L. (s.L.) (BERGHOF KRÄUTER GmbH, Heilsbronn)

* Die von der BIOFORCE AG so bezeichnete tetraploide Subspezies ist wahrscheinlich identisch mit *Achillea collina* J.BECKER ex RCHB.

8. LITERATUR**BAASNER, J. (1995)**

Automatische Quecksilberbestimmung im unteren ng/l Bereich
Vortrag auf dem Colloquium Analytische Atomspektroskopie (CANAS'95), Konstanz
Bodenseewerk Perkin Elmer GmbH: Programm, Vortragskurzfassungen CANAS'95, Konstanz

BADER, H. (1985)

Lehrbuch der Pharmakologie und Toxikologie
2. Neub. Auflage, VCH, Weinheim

BAUDISCH (1990, 1994)

persönliche Mitteilungen
Landesuntersuchungsinstitut (LAT) FB IA Toxikologie, Berlin

BAYER AG (1992)

Umweltschutz, Erfolge, Projekte, Ausblick 2 S.106

BAYER AG (1995)

Chemie mit Chlor S.31

BGA (1986)

Richtwerte '86 für Blei, Cadmium und Quecksilber
Bundesgesundheitsblatt 29 (1) S.22-23

BGA (1992)

Amalgame in der zahnärztlichen Praxis
Druckerei Schlesener, Berlin

BLOOM, N.S. (1994)

Less mercury?
Nature 367 S.694

BOS, U.; JUNKER, A. (1983)

Nachweis- und Bestimmungsgrenze als kritische Verfahrenskenngrößen vollständiger Meßverfahren in der Umweltanalytik
Fresenius Z. Anal. Chem. 316 S.135-141

BUNDESINSTITUT FÜR ARZNEIMITTEL UND MEDIZINPRODUKTE (1994)

Weitere Einschränkungen in der Amalgam-Anwendung geplant
Pressedienst Nr.1/94

CAMARGO, J.A. (1993)

Which source of mercury pollution?
Nature 365 S.302

CHILOV, S. (1975)

Determination of small amounts of mercury
Talanta 22 S.205-232

DAUNDERER, M. (1994)

Handbuch der Amalgamvergiftung
Ecomed Verlagsgesellschaft mbH, Landsberg

DEKANT, W. (1994)

Toxikologie für Chemiker und Biologen
Spektrum Akademischer Verlag, Berlin

DGE (1988)

Erährungsbericht 1988
Deutsche Gesellschaft für Ernährung, Eigenverlag Frankfurt

DIN 38406, TEIL 12 (1991)

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung
Beuth Verlag, Berlin

DIN 38414 (1983)

Schlamm und Sedimente, Aufschluß mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen
Beuth Verlag, Berlin

DIN 51401, TEIL 1 (1983)

Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), Begriffe
Beuth Verlag, Berlin

DRASCH, G. (1991)

Toxikologie und Bewertung von Schwermetallrückständen, Entscheidungskriterien zur Festlegung von Richt- und Grenzwerten
in: Schwermetalle im Kräutertee, Dokumentation des Salus Phytoworkshops 1991
Eigenverlag Salushaus, 8206 Bruckmühl

EBEL, S.; KAMM, K. (1983)

Statistische Definition der Bestimmungsgrenze
Fresenius Z. Anal. Chem. 316 S.382-385

FATHI, M.; LORENZ, H. (1980)

Bindungsformen von Hg, Cd, Pb in Biotopen, Verhalten in der Nahrungskette und Vorkommen in Nahrungsmitteln, Metabolismus in Pflanze, Tier, Mensch
ZEBS-Bericht 1/1980

FELDHEIM, W.; STELTE, W. (1975)

Gehalt an Quecksilber, Blei und Cadmium in Teeblättern und in Teeaufgüssen
Z. Lebensm. Unters.-Forsch. 159 S.293-296

FIEDLER, H.; NEBE, W.; HOFFMANN, F. (1973)

Forstliche Pflanzenernährung und Düngung
Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, S.45

FISCHER, R.; RAPSOMANIKIS, S.; ANDRAE, M.O. (1993)

Determination of Methylmercury in Fish Samples using GC/AA and Sodium Tetraethylborate Derivatisation
Anal. Chem. 65 S.763-766

FUKUZAKI, N.; TAMURA, R.; HIRANO, Y.; MIZUSHIMA, Y. (1986)

Mercury emission from cement factory and its influence on the environment
Atmospheric Environm. 20 S.2291-2299

GÖTZ, D. (1977)

Dissertation, Universität Stuttgart

GREENWOOD, M.; VON BURG, R. (1984)

Quecksilber
in Merian, E.(Hrsg.): Metalle in der Umwelt, Verlag Chemie, Weinheim

HAASE, E. (1992)

Biotechnische Optimierung von *Reynautia sachalinense* zum Pflanzenentzug von Schwermetallen aus kontaminierten Böden
Vortrag auf der UTECH im ICC, Berlin

HALBACH, S. (1994)

Fakten und Zahlen: Quecksilber aus Amalgamfüllungen
Pharmazeutische Zeitung 12 S.9-13

HARMS, U.; LUCKAS, B. (1984)

Atompektrometrische Methoden zur differenzierten Bestimmung von anorganisch und organisch gebundenem Quecksilber in biologischen Materialien
in Welz, B. (Hrsg.): Fortschritte in der AAS, Verlag Chemie, Weinheim

HATCH, W.R.; OTT, W.L. (1968)

Determination of Sub-Microgram Quantities of Mercury by Atomic Absorption Spectrophotometry
Analytical Chemistry 14 S.2086-2087

HATLE, M. (1987)

Determination of mercury by DPASV with various working electrodes
Talanta 34 S.1001-1007

HEIGL, A. (1978)

Inversvoltammetrische Bestimmung von Silber und Quecksilber in Abwasser
Chimia 32 (8) S.297-302

HENTSCHLER, D. (1984)

Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten
Hentschler (Hrsg.), Vorsitzender der Arbeitsstoff-Kommission der DFG,
VCH Weinheim

HERRMANN, D.; LUDERSCHMIDT, CHR. (1984)

Allergien auf Amalgam aus Sicht des Zahnarztes und des Allergologen
Mineraloskop 3 S.9

HEYROVSKI, J. (1922)

Elektrolysa se rtutovou kapkovou kathodou
Chem. Listy 16 S.256-264

HINTELMANN, H. (1993)

Speziesanalytik von organischen Quecksilberverbindungen zur Aufklärung ihrer Biopfade an kontaminierten Standorten

Dissertation, Universität Hamburg, Fachbereich Chemie (GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH)

HOFFMANN, S. (1993)

Wasser, Luft und Boden
Pharmazeutische Zeitung 50 S.28

HOLLEMANN, A.F.; WIBERG, E. (1985)

Lehrbuch der Anorganischen Chemie, de Gruyter 91.-100.Aufl., Berlin, S.869

HUBER, G.; LENZ, S.; PFEIFFER, B.; KRATZ, K.-L. (1994)

Bestimmung von Uran und Thorium mittels Neutronenaktivierungsanalyse am Forschungsreaktor TRIGA Mark II in Mainz

Vortrag auf der 43. Sitzung des Arbeitskreises Inkorporationsüberwachung (AKI) des Fachverbandes Strahlenschutz, Gießen-Rauischholzhausen

HUBER, G. (1995)

persönliche Mitteilungen

JANSSEN, E. (1995)

Bestimmung von Quecksilber mit Fließinjektion - Probleme und Lösungsmöglichkeiten

Vortrag auf dem Colloquium Analytische Atomspektroskopie (CANAS '95), Konstanz
Bodenseewerk Perkin Elmer GmbH: Programm, Vortragskurzfassungen CANAS '95, Konstanz

JÖRISSEN, U. (1974)

Analytik und Vorkommen des Gesamt- und Methylquecksilbers in Lebensmitteln
Dissertation, Universität Münster

KÄFERSTEIN, F.K.; ALTMANN, H.-J.; KALLISCHNIGG, G.; KLEIN, H.; KOSSEN, M.-T.; LORENZ, H.; MÜLLER, J.; SCHMIDT, E.; ZUFELDE, K. (1979)

Pb, Cd und Hg in und auf Lebensmitteln

ZEBS-Berichte des BGA, Dietrich Reimer Verlag, Berlin

- KAISER, G.; GÖTZ, D.; TÖLG, G.; KNAPP, G.; MAICHIN, B.; SPITZY, H. (1978)**
Untersuchung von systematischen Fehlern bei der Bestimmung von Hg-Gesamtgehalten im Bereich $<10^{-5}$ % in anorganischen und organischen Matrices mit 2 unabhängigen Verbundverfahren
Fresenius Z. Anal. Chem. 291 S.278-291
- KAISER, G.; TÖLG, G. (1986)**
Reliable determination of elemental traces in the ng/g range in biotic materials and in coal by inverse voltammetry and atomic absorption spectrometry after combustion of the sample in a stream of oxygen
Fresenius Z. Anal. Chem. 325 S.32-40
- KAISER, R.; GOTTSCHALK, G. (1972)**
Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten
Bibliographisches Institut AG, Mannheim
- KAZEMI, A. (1989)**
Vergleichende Untersuchung zur Belastung von Böden und Bodenverbesserungsmitteln mit Schwermetallen und Arsen in Berlin (West)
Abfallwirtschaftsjournal 1 S.63-70
- KAZEMI, A. (1990)**
Persönliche Mitteilung
- KENT, J.T. (1993)**
Kents Arzneimittelbilder
Haug Verlag, 9. Auflage, Heidelberg
- KITZEROW, H.-G. (1989)**
Berlin - vorläufiger Erfahrungsbericht mit einer Aufbereitungsanlage
Abfallwirtschaftsjournal 1 S.23-25
- KLEIN, H.; WEIGERT, P. (1987)**
Schwermetalle in Lebensmitteln
Schriftenreihe Verein WaBoLu 74, Stuttgart
- KLOKE, A. (1985)**
Richt- und Grenzwerte zum Schutz des Bodens vor Überlastungen mit Schwermetallen
Forschungen zur Raumentwicklung 14
Biologische Bundesanstalt für Land und Forstwirtschaft, Berlin
- KOLB, M.; JÖCHLE, M.; SCHÄFER, J. (1987)**
Voltammetrische Bestimmung von Quecksilber in einer Klärschlammprobe
Z. Wasser - Abwasser - Forschung 20 S.210-211
- KOLLER, L.D.; ROAN, J.D. (1980)**
J. Environ. Pathol. Toxicol. 4 S.47-52
zitiert in GREENWOOD und VON BURG (1984)
- KOIRTYOHANN, S.R. (1965)**
Background Corrections in Long Path Atomic Absorption Spectrometry
Anal. Chem. 37 S.601-603
- KOLB, M.; RACH, P.; SCHÄFER, J.; WILD, A. (1992)**
Investigations of oxidative UV photolysis
Fresenius J. Anal. Chem. 344 S.283-285
- KOTHNY, E.L. (1973)**
The Three-Phase Equilibrium of Mercury in Nature
in Kothny, E.L. (ed.): Trace Elements in the Environment
American Chemical Society, Washington, S.48-80

- KOTZ, L.; KAISER, G.; TSCHÖPEL, P.; TÖLG, G. (1972)**
Aufschluß biologischer Matrices für die Bestimmung sehr niedriger Spurengehalte bei begrenzter Einwaage mit Salpetersäure unter Druck in einem Teflongefäß
Z. Anal. Chem. 260 S.207-209
- KREISLER, M. (1978)**
Untersuchungen zur normalen Belastung des Menschen mit Quecksilber durch die Nahrung
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg
- KRETSCHMANN, M. (1995)**
Quecksilberemissionsmessungen in Allstengebieten
Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, München
- KRUSE, R. (1979)**
Ein verlustfreier offener Aufschluß mit $\text{HNO}_3/\text{HClO}_3/\text{HClO}_4$ für die Bestimmung von Gesamtquecksilber in Fischen
Z. Lebensm. Unters. Forsch. 169 S.259-262
- KÜLLMER, G.; MORTON, S.F.N. (1983)**
Quecksilberbestimmung durch Atomabsorptionsspektralphotometrie unter Verwendung des Grafitrohrs
CLB Chemie für Labor und Betrieb, 34 (6) S.243-248
- KÜRNER, H. (1990)**
Druckaufschluß in der Voltammetrie - Probleme und Lösungen
in Bruttel, P.A.; Schäfer, J. (Hrsg.): Metrohm Monografie Probenvorbereitungstechniken in der voltammetrischen Spurenanalyse, Metrohm AG, Herisau, S.47
- LEE, S.H.; JUNG, K.-H.; LEE, D.S. (1989)**
Determination of mercury in environmental samples by cold vapour generation and atomic absorption spectrometry with a gold-coated graphite furnace
Talanta 36 S.999-1003
- LESKY, E. (1959)**
Von Schmier- und Räucherkerzen zur modernen Syphilistherapie
CIBA Zeitschrift 59 (8) S.3202
- LEU, M. (1987)**
Probenvorbereitung zur Bestimmung von Spurenelementen in biologischem Material
Sonderdruck von Büchi Laboratoriumstechnik AG, CH-9230 Flawil
- LO, J.-M.; LEE, J.D. (1994)**
Dithiocarbamate Extraction and Au(III) Back Extraction for Determination of Mercury in Water and Biological Samples by Anodic Stripping Voltammetry
Anal. Chem. 66 S.1242-1248
- LOIDL, A. (1984)**
Routine-Überprüfung auf toxische Mineralstoffe an Arzneipflanzen in der Industrie
in Welz, B. (Hrsg.): Fortschritte in der Atomabsorptionsspektroskopie, Band 1
Verlag Chemie, Weinheim
- LONG, G.L.; WINEFORDNER, J.D. (1983)**
Limit of Detection - A closer look at the IUPAC Definition
Anal. Chem. 55 S.712
- LUX, F. (1971)**
Physikalische Methoden der Chemie: Aktivierungsanalyse
Chemie in unserer Zeit 5 S.33-40
- L'VOV, B.V. (1961)**
The analytical use of atomic absorption spectra
Spectrochim. Acta 17 S.761

MACLEAN, A.J. (1974)

Mercury in plants and retention of mercury by soils in relation to properties and added sulfur
Can. J. Soil Sci. **54** S.287-292

MAGOS, L. (1971)

Selective Atomic-absorption Determination of Inorganic Mercury and Methylmercury in Undigested Biological Samples
Analyst **96** S.847-853

MALLE, K.-G. (1991)

Was bedeutet Chlor für die chemische Industrie heute und in Zukunft?
GIT Fachz. Lab. **7** S.757-765

MASSMANN, H. (1968)

Vergleich der Atomabsorption und der Atomfluoreszenz in der Graphitküvette
Spectrochim. Acta **23B** S.215

MASSMANN, H. (1990)

Vom Werden der Grafitrohrtechnik, Interview am 05.04.1991
in Bodenseewerk Perkin Elmer GmbH (Hrsg.): 20 Jahre Perkin Elmer Grafitrohren-AAS, Überlingen

MAURER, H.H. (1993)

Amalgamplomben unschädlich
Deutsche Apothekerzeitung **28** S.2594

MAY, K.; REISINGER, K.; TORRES, B.; STOEPLER, M. (1985)

Bestimmung von Methylquecksilber im µg/kg-Bereich in biologischem Material und Umweltproben
Fresenius Z. Anal. Chem. **320** S.646

MEYER, S.; SCHOLZ, F. (1994)

The Nature of Mercury in Tap Water
Naturwissenschaften **81** S.450

MIZUNUMA, H.; MORITA, H.; SAKURAI, H.; SHIMOMURA, S. (1979)

Jpn. Analyst **28** S.695
zitiert in HARMS und LUKAS (1984)

MÜLLER, G.; FURRER, R. (1994)

Die Belastung der Elbe mit Schwermetallen, erste Ergebnisse von Sedimentuntersuchungen
Naturwissenschaften **81** S.401

MÜLLER, L.; KAISER, B.; OHNESORGE, F.K. (1991)

Enhancement effect of iron addition for Quicksilber
Vorkommen und Bedeutung von Quicksilber
in Aurand, K.; Hässelbarth, U.; Lange Asschenfeldt, H.; Steuer, W. (Hrsg.): Die Trinkwasserverordnung, 3. Aufl., S.259-274

MUNAF, E.; TAKEUCHI, T.; HARAGUCHI, H. (1992)

Enhancement effect of iron addition for the decomposition of organic mercury as studied by continuous flow analysis with cold vapor atomic absorption spectrometric detection
Fresenius J. Anal. Chem. **342** S.154-156

NITSCHKE, L. (1986)

Inversvoltammetrische Quicksilberspurenbestimmung mit einer Dünnschichtgolddelektrode nach Anreicherung aus der Gasphase
Diplomarbeit, Humboldt Universität Berlin

NITSCHKE, L. (1988)

Neue Methoden in der voltammetrischen Analytik
Dissertation, Humboldt Universität Berlin

NITSCHKE, L.; SCHOLZ, F.; HENRION, G. (1984)

Stand und Trends der Quecksilberspurenanalytik
Zeitschrift für Chemie **29** S.157-165

OHNESORGE, F.K. (1992)

Grundlagen zur humantoxikologischen Beurteilung von Blei-, Cadmium-, und Quecksilberverbindungen
Vortrag auf dem Atrium Seminar in Bonn

PETERS, H. (1989)

Untersuchungen zur Blei- und Cadmiumbelastung von Arzneipflanzen und deren pharmazeutischen Zubereitungen
Dissertation, Freie Universität Berlin

RAUHUT, A.; WILD, L. (1973)

Metall **27** S.993
zitiert in TÖLG und LORENZ (1977)

RAUTER, W. (1976)

Aufnahme von Quecksilber aus der Umgebungsluft durch Pflanzen und seine Speicherung im pflanzlichen Gewebe
Z. Lebensm. Unters.-Forsch. **102** S.1-6

RENGER, M.; MARSCHNER, B.; SCHLENTHER, L.; EGGERT, T.; HOFFMANN, CH. (1992)

Bodenökologische Untersuchungen auf den Rieselfeldflächen Buch
Forschungsgutachten des Instituts für Ökologie der Technischen Universität, Berlin

ROHBOCK, E. (1984)

Gemeinsames Vorkommen und Kombinationswirkungen
in Merian, E.(Hrsg.): Metalle in der Umwelt, Verlag Chemie, Weinheim

ROSOPULO, A. (1985)

Schwermetallbestimmung direkt aus dem Feststoff und nach chemischem Aufschluß - ein Methodenvergleich
Fresenius Z. Anal. Chem. **322** S.669-672

RÜCKER, G.; NEUGEBAUER, M.; WILLEMS, G.G. (1988)

Instrumentelle pharmazeutische Analytik, Lehrbuch zu spektroskopischen, chromatographischen und elektrochemischen Analysemethoden,
Wiss. Verlagsges. mbH, Stuttgart

RÜCKER, G.; NEUGEBAUER, M.; WILLEMS, G.G. (1992)

Validierung und Kalibrierung
Instrumentelle pharmazeutische Analytik, Lehrbuch zu spektroskopischen, chromatographischen und elektrochemischen Analysemethoden, 2.Auflage
Wiss. Verlagsges. mbH, Stuttgart

SAUR, D.(1990)

Aufschlußtechniken in der voltammetrischen Spurenanalyse
in Bruttel, P.A.; Schäfer, J. (Hrsg.): Metrohm Monographie Probenvorbereitungstechniken in der voltammetrischen Spurenanalyse, Metrohm AG, Herisau, S.47

SCHEFFER, F.; SCHACHTSCHABEL, P. (1984)

Lehrbuch der Bodenkunde, 11. Auflage
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart

SCHÄFER-KORTING, M. (1988)

DAB 9 Kommentar, Govi Verlag, Frankfurt, S.2915, S.2923 u. S.2926

SCHENKER, D. (1993)

Untersuchungsmethoden und Höchstmengenregelungen bei pflanzlichen Lebensmitteln
Vortrag auf dem Kongress »Ungewöhnliche Verunreinigungen pflanzlicher Arzneimittel der Arbeitsgemeinschaft für pharmazeutische Verfahrenstechnik«, Darmstadt

- SCHILCHER, H. (1978)**
Influence of herbicides and some heavy metals on growth of *Matricaria chamomilla* L. and the biosynthesis of the essential oils
Acta horticulturae **73** S.339-341
- SCHILCHER, H. (1982)**
Rückstände und Verunreinigungen bei Drogen und Drogenzubereitungen
Planta medica **44** S.65-77
- SCHILCHER, H. (1985)**
Rückstandsanalytik bei Drogen und Drogenzubereitungen
Fresenius Z. Anal. Chem. **321** S.342-352
- SCHILCHER, H.; PETERS, H. (1990)**
Empfehlung von Richt- und Grenzwerten für den maximalen Blei- und Cadmium-Gehalt von Arzneidrogen und daraus hergestellter pharmazeutischer Zubereitungen
Pharm. Ind. **52** (7) S.916-921
- SCHMID, G.; ROSOPULO, A.; WEIGELT, H. (1975)**
Schwermetallgehalte von Gemüse - Ursachen und Möglichkeiten zur Reduzierung der Belastungen
Landwirtsch. Forschung, Sonderh. **32** S.59-69
- SCHMITT, R. (1995)**
Dissertation in Vorbereitung, Freie Universität Berlin
- SCHOLZ, F. (1993)**
Elektrochemische Methoden der Festkörperanalytik
Vortrag auf der ELACH 1 (1. Vortragstagung des Arbeitskreises Elektrochemische Analysemethoden), Feldberg
- SCHOLZ, F.; NITSCHKE, L.; HENRION, G. (1985)**
Sorption aus der Gasphase - eine neue Anreicherungs-methode für die Inversvoltammetrie von Quecksilber
Zeitschrift für Chemie **25** S.441
- SCHOLZ, F.; NITSCHKE, L.; HENRION, G. (1987)**
Determination of mercury traces by differential pulse stripping voltammetry after sorption of mercury vapour on a gold plated electrode
Analytica Chimica Acta **99** S.167-171
- SCHROETER, J. (1959)**
Quecksilber und Quecksilberverbindungen im Wandel der Zeit
CIBA Zeitschrift **59** (8) S.3202
- SEEGER, R.; NEUMANN, H.G. (1990)**
Quecksilber
Giftlexikon, Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart
- SEITZ, P.; BIBO, J. (1985)**
Schwermetalluntersuchungen 1981-1985, Bereich Erwerbsgemüsebau
Hrsg.: Hessisches Landesamt für Ernährung, Landwirtschaft und Landentwicklung, Kassel ISSN 0174-013X
- SHAHRISTANI, R.; SHIHAB, L. (1974)**
Arch. Environ. Health **28** S.342-344
zitiert in GREENWOOD und VON BURG (1984)
- SINEMUS, H.W.; MAIER, D. (1984)**
Quecksilberbestimmung im ng/l-Bereich
in Welz, B. (Hrsg.): Fortschritte in der Atomabsorptionsspektroskopie, Band 1
Verlag Chemie, Weinheim

- SINEMUS, H.W. (1995)**
persönliche Mitteilung auf dem Colloquium Analytische Atomspektroskopie (CANAS '95) in Konstanz
- SMITH, B.W.; GLICK, M.R.; SPEARS, K.N.; WINEFORDER, D. (1995)**
A Comprehensive Table of Atomic Fluorescence Detection Limits and Experimental Conditions
Applied Spectroscopy 43 S.376-414
- STEBING, L.; GROBECKER K.-H.; HANECKE, J. (1991)**
Quecksilber in Boden und Pflanzen aus geologischer Sicht
UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 3 (6) S.332-334
- STOCKWELL, P.B.; CORNS, W.T. (1991)**
Environmental Sensors based on Atomic Fluorescence
Analyst 119 S.1641-1645
- STÖPPLER, M.; NÜRNBERG, H.W. (1984)**
Analytik von Metallen und ihren Verbindungen
in Merian, E. (Hrsg.): Metalle in der Umwelt, Verlag Chemie, Weinheim
- SUDHOFF, K. (1912)**
Aus der Frühgeschichte der Syphilis
Stud. Gesch. Med. 9 Leipzig
- SUMINO, K. (1968)**
Analysis of Organic Mercury Compounds by Gas Chromatography
Kobe. J. Med. Sci. 14 S.115-130
- THORWALD, J. (1962)**
Macht und Geheimnis der frühen Ärzte
zitiert von SCHMIDT, G. in »Mercur und der mercurielle Prozess«, herausgegeben von der
Medizinischen Sektion der Freien Hochschule für Geisteswissenschaft am Goetheanum Dornach/
Schweiz (1964)
- TÖLG, G. (1975)**
Pure and Applied Chemistry 44
zitiert in KAISER et al. (1978)
- TÖLG, G.; LORENZ, I. (1977)**
Quecksilber - ein Problemelement für den Menschen
Chemie in unserer Zeit 5 S.150-155
- TRAULSEN, B. (1992-1995)**
persönliche Mitteilungen
Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin
- TRITTLER, R.; SCHILCHER, H. (1994)**
DPASV determination of mercury in plant material after a preliminary separation via gas phase
and gold trap
Fresenius J. Anal. Chem. 349 S.659-660
- TRITTLER, R.; SCHILCHER, H. (1995)**
Kostensparnis durch Nutzung einer Graphitrohreinheit zur Quecksilberbestimmung mittels
Kältdampf-Amalgamtechnik
Poster auf dem Colloquium Analytische Atomspektroskopie (CANAS '95), Konstanz
Bodenseewerk Perkin Elmer GmbH: Programm, Vortragskurzfassungen CANAS '95, Konstanz
- TÜGEL, H.; PFLAUM T. (1990)**
Die Erblast des Fortschritts
Geo 1 S.60-82
- WALSH, A. (1955)**
The application of atomic absorption spectra to chemical analysis
Spectrochim. Acta 7 S.108

WELZ, B. (1972)

Grundlagen und Leistungsfähigkeit der Atomabsorptionsspektroskopie
Chemie Technik 1 S.373-380

WESTHÖÖ, G. (1967)

Determination of Methylmercury Compounds in Foodstuffs
Acta Chem. Scand. 21 S.1790

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION) (1972)

Evaluation of Certain Food Additives and the Contaminants Mercury, Lead and Cadmium
16th Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Genf

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION) (1972)

Mercury - Environmental Aspects
Technical Report Series 505, Genf

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION) (1989)

Technical Report Series 776, Genf

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION) (1990)

Environmental Health Criteria 101, Genf

WICHTL, M. (1984)

Welche Drogen spielen in unseren Apotheken noch eine Rolle ?
Deutsche Apothekerzeitung 2

WÜRFELS, M.; JACKWERTH, E. (1985)

Untersuchungen zur Kohlenstoffbilanz beim Aufschluß biologischer Probenmaterialien mit Salpetersäure
Fresenius Z. Anal. Chem. 322 S.354-358

WÜRFELS, M.; JACKWERTH, E.; STOEPLER, M. (1987)

Probenvorbehandlungsstudien mit biologischen und Umweltmaterialien; Zum Problem der Störung inversvoltammetrischer Spurenanalysen nach Druckaufschluß biologischer Probenmaterialien
Fresenius Z. Anal. Chem. 329 S.459-461

ZHANG, H.; YANG, Y.; JIN, Q.; (1986)

Determination of Mercury by Gaseous Enrichment
Chem. J. Chinese Universities 7 S.677

ZIEGLER, E.; ZIEGLER, B. (1984)

Apparativ einfache Hg-Bestimmung in Urin mittels Atomabsorptionsspektrometrie in Grafitrohr-ofentechnik
in Welz, B. (Hrsg.): Fortschritte in der Atomabsorptionsspektroskopie, Band 1
Verlag Chemie, Weinheim

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

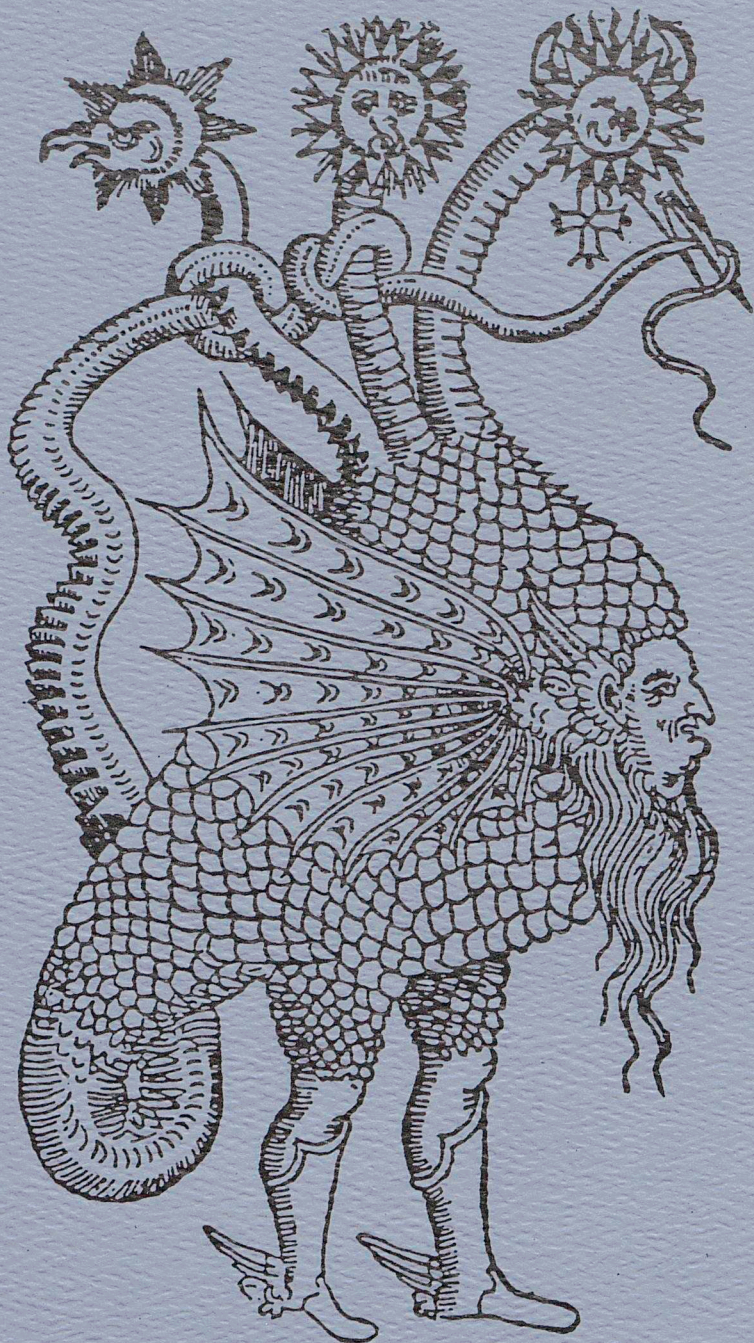
880/96/60156(8)

Freie Universität Berlin



5533062/188

00018



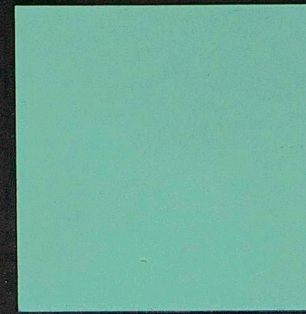
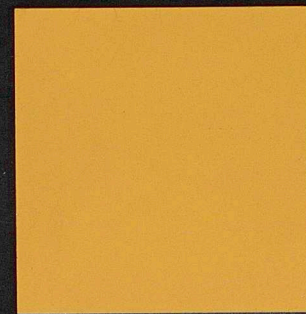
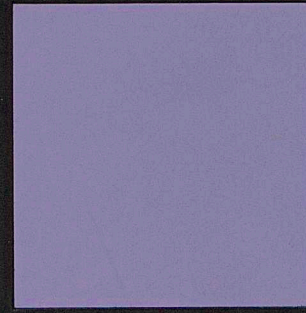
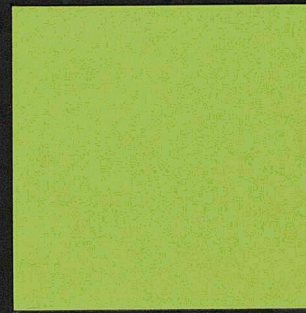
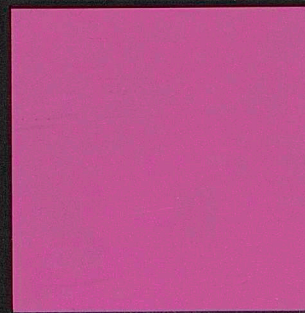
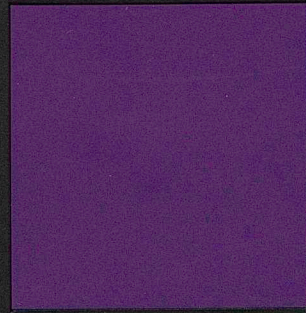
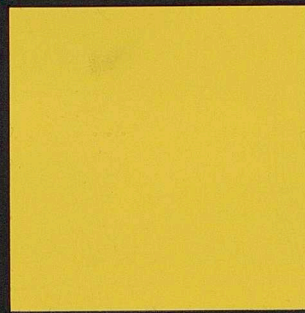
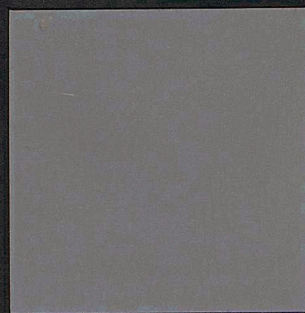
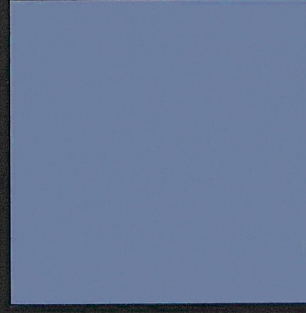
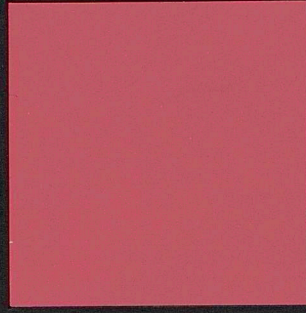
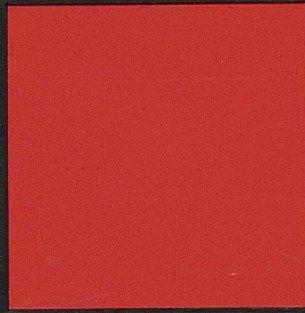
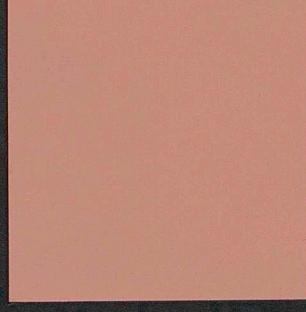
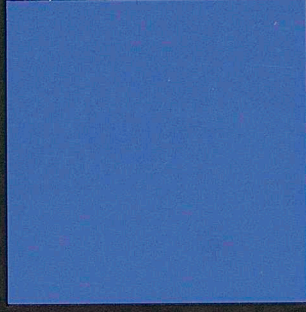
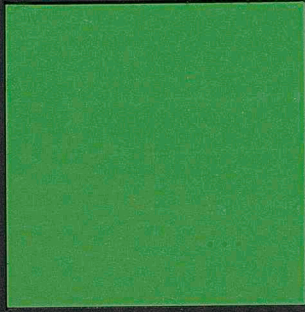
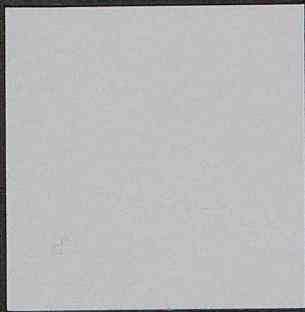
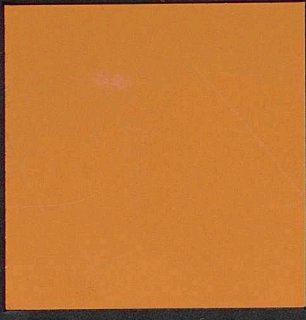
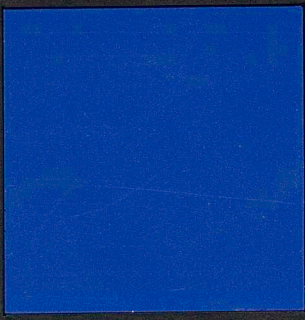
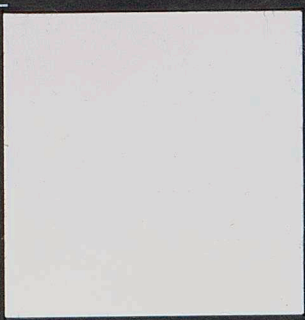


Freie Universität



Berlin

x-rite



colorchecker CLASSIC

100mm