

# Quecksilbergehalte von Futtermittelproben in Österreich

M. Sager, G. Reichel, M. Grüner und H. Würzner

## Mercury contents of animal feedstuffs in Austria

### 1. Grundlagen der amtlichen Futtermittelkontrolle

Die FAO/WHO empfahl bereits 1972, die vom Menschen aufgenommene tolerierbare Quecksilbermenge mit wöchentlich 300 µg Gesamt-Hg zu begrenzen, wovon nicht

mehr als 200 µg als Methylquecksilber vorliegen sollten (WHO, 1972).

Deshalb ist auch in Österreich in der Futtermittelverordnung, BGBl. 273/1994, Anlage 4, sowie in der Richtlinie 79/63/EWG, Quecksilber als unerwünschter Stoff angeführt und der Höchstgehalt wie folgt beschränkt (vgl. Tab. 1):

### Summary

For reasons of health and sanitary control, 327 samples of various feedstuffs utilized in Austria, were investigated over a period from January to October 1996 for their Hg contents. As a method, combustion in oxygen, amalgamation, and atomic absorption measurement was used within a closed system. As the only manipulation was weighing the sample, low blanks of the entire procedure and sufficient sensitivity enabled us to achieve detection limits of 0,01 ng absolute. The validity was checked by international standard reference materials, and the precision of the method within the range 1-10 µg/kg was  $\pm 7.6\%$ .

Most samples contained 0,2-10 µg/kg Hg. In comparison with data from crops and vegetables from the Netherlands, distributed among various labs within the international plant exchange program to improve the quality of trace analytical results, the Hg-contents utilized for animal farming in Austria was at a significantly lower level. Generally, feed for pigs was at a higher Hg-level than feed for cattle and horses, for poultry it was intermediate. Correlation and factor analysis between Hg contents and the components of the feed mixture clearly revealed processed fish as a significant source for Hg, whereas the total contents of Cu, Zn, and P was of no influence. This is in accordance with earlier studies of humans and animals of high fish consumption, which has been outlined within a brief review about occurrence and metabolic pathways of Hg in animals.

**Key words:** mercury, trace analysis, feed, nutritional level, processed fish.

### Zusammenfassung

Im Zuge der amtlichen Futtermittelkontrolle wurden 327 unterschiedliche innerhalb eines Zeitraums von Jänner bis Oktober 1996 in Österreich eingesetzte Futtermittel auf ihren Quecksilbergehalt untersucht. Als Methode wurde Verbrennung in Sauerstoff, Amalgamierung und atomabsorptionsspektrometrische Bestimmung in einer geschlossenen Apparatur verwendet. Da der einzige Arbeitsgang die Einwaage ist, erlaubten niedrige Blindwerte des Gesamtverfahrens und dessen ausreichende Empfindlichkeit, eine Nachweisgrenze von 0,01 ng absolut zu erreichen, und so den Bereich des Allgegenwartsniveaus zu erfassen. Die Richtigkeit wurde mit international zertifizierten Standardreferenzmaterialien überprüft, die Präzision lag für Gehalte von 1-10 µg/kg bei  $\pm 7,6\%$ .

Die meisten Proben enthielten 0,2-10 µg/kg Hg. Im Vergleich mit Daten von Feldfrüchten und Futterpflanzen aus den Niederlanden, die im Rahmen des Internationalen Pflanzenaustauschprogramms zur Verbesserung der Analysenqualität spurenelement-analytischer Verfahren als Ringversuchsproben an verschiedene Laboratorien versandt wurden, lag der Hg-Gehalt der in Österreich verwendeten Futtermittel deutlich niedriger. Im allgemeinen wies Schweinefutter höhere Gehalte als Futter für Rinder und Pferde auf, während die Werte für Geflügel dazwischen lagen. Korrelations- und Faktorenanalyse zwischen den Hg-Gehalten und Komponenten aus der Rezeptur zeigten eindeutig Fischmehl als bedeutende Hg-Quelle auf, wohingegen der Gesamtgehalt an Cu, Zn und P damit keinen Zusammenhang hatte. Dies stimmt mit früheren Studien über Menschen und Tiere mit hohem Fischanteil in ihrer Nahrung überein, was in einer kurzen Übersicht über Vorkommen und Stoffwechsel von Hg im tierischen Organismus dargestellt wurde.

**Schlagworte:** Quecksilber, Spurenanalyse, Futtermittel, Gehalte in Nahrungsmitteln, Fischprodukte.

Tabelle 1: Derzeitige gesetzliche Grenzwerte für Futtermittel in Österreich und der EU  
 Table 1: Present maximum tolerable level of Hg in feedstuffs in Austria and the EU

Einzelfuttermittel aus der Verarbeitung von Fischen oder anderen Meerestieren	500 µg/kg
andere Einzelfuttermittel	100 µg/kg
Alleinfuttermittel für Hunde und Katzen	400 µg/kg
andere Alleinfuttermittel	100 µg/kg
Ergänzungsfuttermittel, ausgenommen Ergänzungsfuttermittel für Hunde und Katzen	200 µg/kg

Die Überwachung dieses Grenzwertes obliegt u. a. dem hierortigen Bundesamt. Weitere Quecksilbergrenzwerte gibt es für Düngemittel und Komposte, Klärschlämme, sowie für landwirtschaftlich und gärtnerisch genutzte Böden auf Grund einiger Bodenschutzgesetze Österreichischer Bundesländer, für Abwässer, Rauch- und Abgase u. a.

Durch den Einsatz einer für uns neuen Analysenmethode, nämlich der Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrom (siehe unten), konnte die Nachweisgrenze soweit gesenkt werden, daß die nur im µg/kg-Bereich liegenden Normalgehalte rasch und ausreichend genau bestimmt werden können. Dadurch konnte erstmalig eine Erhebung der Hg-Gehalte einer repräsentativen Anzahl von Futtermittelkontrollproben, die über einen Zeitraum von Jänner bis Oktober 1996 amtlich gezogen wurden, erstellt werden. Ziel war es, aus einer großen Anzahl unterschiedlicher Proben mit bekannten Rezepturen und Spurenelementgehalten voraussetzungslos mit statistischen Methoden eventuelle Quecksilberkontaminationen feststellen zu können. Das Datenmaterial soll die Grundlage für eine gezielte Kontrolle bilden, d. h. die Kontrollanalyse vor allem dort einzusetzen, wo eine Kontamination wahrscheinlicher ist.

Aus den mittleren Gehalten läßt sich auch die Aufnahme unserer Nutztiere durch die Nahrung für verschiedene Fütterungsvarianten abschätzen sowie auch auf die Menge in den daraus hergestellten Verzehrprodukten (Milch, Fleisch und entsprechende Produkte) schließen,

was aber einer veterinärwissenschaftlichen Arbeit vorbehalten bleiben sollte. Die Analyse von Innereien (Leber, Niere), wo viele Schadstoffe bevorzugt angereichert werden, ist jedoch Gegenstand eines derzeit laufenden Folgeprojektes.

## 2. Ausgewählter gegenwärtiger Wissensstand

### 2.1 Zur Quecksilberbelastung von Mensch und Tier

Neben der Verhüttung sulfidischer Erze und der Verbrennung von Kohle kann Quecksilber aus der Elektroindustrie, der Chloralkalielektrolyse, sowie aus der Kunststoffproduktion in unsere Umwelt gelangen (HARRE, 1980).

Auf die Symptome und die Therapie von Quecksilbervergiftungen kann hier nicht eingegangen werden. Die Toxizität für den Menschen, insbesondere von Methylquecksilber, wurde in Minamata/Japan klar unter Beweis gestellt.

Der Verzehr von Fisch und anderen Meeresprodukten kann als die Hauptquelle der Quecksilberbelastung für den Menschen betrachtet werden (vgl. Tab. 2; DERMEIJ et al., 1987).

Dies äußert sich auch in der Verteilung zwischen verschiedenen Fraktionen im Blut (vgl. Tab. 3).

Die Bevölkerungsgruppe mit dem höchsten Fischverzehr fing ihren Fisch auf hoher See, und nicht in küstennahen Gewässern oder in Süßwasserseen.

Tabelle 2: Hg und CH<sub>3</sub>Hg in menschlichem Kopfhair (nach DERMEIJ et al., 1987), µg/kg

Table 2: Hg and CH<sub>3</sub>Hg in human scalp hair (after DERMEIJ et al., 1987), µg/kg

		µg/kg Hg	µg/kg CH <sub>3</sub> Hg
ländl. Bevölkerung	Fischverzehr vernachlässigbar	0.35	0.01
urbane Bevölkerung	Fischverzehr mäßig	0.62 ± 0.30	0.24 ± 0.19
ländliche Küste	hoher Fischverzehr	2.06 ± 0.99	1.66 ± 0.69
ländl Küste + Industrie	Fisch + Emission	3.07 ± 1.85	2.70 ± 1.75

Tabelle 3: Mittlere Hg-Gehalte in Blutfraktionen (nach SVENSSON et al., 1992)  
 Table 3: Mean Hg contents in various fractions of blood (after SVENSSON et al., 1992)

	Vollblut µg/kg	Plasma µg/kg	Erythrocyten µg/kg	Urin µg/g Creatinin
ländlich/im Landesinneren < 1 Fischgericht/Woche	1,8	1,0	2,1	1,8
Küstenbewohner 2 Fischgerichte/Woche	5,1	1,2	8,3	1,3
Fischer > 3 Fischgerichte/Woche	6,7	2,6	11,9	2,7

In Schweden werden Seen und Küstengewässer auf eine schwarze Liste gesetzt, wenn die Gehalte an Methylquecksilber in Fischen 1 mg/kg übersteigen – es wird empfohlen, davon keine Fische zu essen (SVENSSON et al., 1992).

Beim Menschen gibt es auch eine Beziehung zwischen der Zahl der Zähne mit Amalgamplomben und dem Quecksilbergehalt im Blutplasma und im Harn (SVENSSON et al., 1992).

In Österreich wurden in den 70er Jahren im Rahmen einer Studie 500 Lebensmittelproben auf ihren Quecksilbergehalt analysiert. In Fischkonserven wurden bei Hai und Thunfisch Spitzenwerte bis zu 1,17 µg/g gefunden. Die Mittelwerte für Sardinen, Makrelen, Lachs und Krabben, verpackt in Konserven, lagen im Bereich 8–40 µg/kg. Aus dem damals zur Verfügung stehenden Datenmaterial wurde die durch die Nahrung aufgenommene Quecksilbermenge für den Menschen im Bereich 0,11–0,18 mg/Person und Monat geschätzt (PFANNHAUSER und WOIDICH, 1980).

Vor mehr als 10 Jahren wurde erstmals eine umfassende Studie von Quecksilbergehalten in österreichischen Futtermitteln durchgeführt (WOIDICH und PFANNHAUSER, 1985). Da in der Verbrennungsmethode tiefere Nachweisgrenzen als damals erreicht werden können, und auch keine Reagenzienblindwerte auftreten, lag es nahe, mit dem bei uns vorhandenen Probenmaterial eine ähnliche Studie zu verfassen.

## 2.2 Indikatoren der Quecksilberbelastung in Mensch und Landtieren

Beim Menschen kann Kopfhair leicht als Indikator für den Spurenelementstatus in seiner Ernährung herangezogen werden. Die leicht zu beprobenden und lagernden Haare integrieren die Exposition über Wochen und Monate. Die Quecksilbergehalte in Haar und Blut verhalten sich ziem-

lich konstant mit 200 bis 300:1 (DERMELJ et al., 1987). Während verschiedener Waschvorgänge wird Hg größtenteils im Haar zurückgehalten.

Fischfressende Zugvögel, die in der Arktis brüten und in Afrika überwintern, können bei einem Zwischenaufenthalt im europäischen Wattenmeer einer hohen Belastung mit Hg, As, Cd und Pb ausgesetzt sein. In den Federn wurden Hg-Gehalte im Bereich 1,6–7,1 mg/kg gefunden, mit lokalen Unterschieden. Im Wattenmeer waren Winterkleid und Sommerkleid nicht unterschiedlich belastet. Das im Körper gespeicherte Quecksilber wird zuerst in den ersten Federn eingelagert, der Quecksilbergehalt bleibt hernach in den Federn stabil. Die später wachsenden Federn zeigen die Nahrungsaufnahme zur Zeit des Federnwachstums. In den Nieren wurde ein mittlerer Gehalt von 1,6–6,6 mg/kg Trockensubstanz gefunden, wobei er in der Arktis signifikant niedriger lag. Die Quecksilbergehalte in den Nieren erreichten Höchstwerte bei Adulten im November, und bei Jungtieren im September. Nach dem Wechsel des Federkleids vor der Paarung sank die Konzentration in den Nieren und blieb dann während der Brutzeit konstant niedrig (GOEDE et al., 1989).

Anreicherungen bis 500 µg/kg Frischgewicht treten in Leber und Niere von Wild auf (HARRE, 1980).

## 2.3 Quecksilber in Meerestieren

In Meerestieren waren sowohl die Gesamtgehalte als auch die relativen Anteile organischer und anorganischer Formen vom Trophiegrad, dem analysierten Gewebe und der zoologischen Gruppe abhängig (NIGRO und LEONZIO, 1996).

Quecksilber reichert sich in den meisten aquatischen Lebewesen an, wobei die höchsten Gehalte in großen Raubfischen, sowie fischfressenden Meeresvögeln und Meeres-

Tabelle 4: Quecksilbergehalte in Feldfrüchten und Gemüse (nach HOUBA und UIJTENBOOGART, 1994)  
 Table 4: Mercury contents in crops and vegetables (after HOUBA and UIJTENBOOGART, 1994)

		Median µg/kg	Mittelwert µg/kg
Körner	Weizen	6,0	7,2
	Weizen	10,5	*
	Sommergerste	6,0	8,5
	Sommergerste	8,0	9,4
	Erbsen	3,0	9,1
Blattgemüse	Grüner Salat	23,4	29,4
	Grüner Salat	19,0	22,9
	Grüner Salat	28,5	29,8
	Spinat	24,0	23,8
	Weißkraut	6,0	8,0
	Endivien	15,0	15,1
Grünfütter	Luzerne	37,0	39,0
	Löwenzahnblätter	22,0	20,8
	Sonnenblumenpflanze	23,0	25,7
Früchte	Gurken	3,8	4,8

säugern auftreten. Fische in sauren Seen enthalten höhere Anteile Methylquecksilber (SVENSSON et al., 1992) als in alkalischen.

Methylquecksilber kann durch Methylierung mit Methylcobalamin, z. B. bakteriell, aber auch in der Fischleber gebildet werden. In Muskeln von Meeres- und Süßwasserfischen kamen 60–95% des gesamten Quecksilbers als Methylquecksilber vor. Für nicht verarbeitete marine Proben sind etwa 25–45% des Gesamtgehalts wasserextrahierbar, das anorganische stärker als das Methylquecksilber (CAPPON und SMITH, 1981). Das Braten und Dünsten von Fischfilets sowie das Einlegen in Öl (z. B. Ölsardinen) verringert den Gehalt an Methylquecksilber im Gewebe kaum. In den untersuchten Süßwasserfischen war der Anteil an Methylquecksilber noch höher als in Meeresfischen. Raubfische enthielten höhere Anteile an Methylquecksilber als Friedfische (CAPPON und SMITH, 1981).

In der Leber von fischfressenden Meeressäugern und Seevögeln macht hingegen Methylquecksilber üblicherweise nur unter 10% aus. Sowohl Hg als auch CH<sub>3</sub>Hg waren in Leberproben von Delphinen (891–13270 mg/kg) viel höher als in Leberproben von Kormoranen (131 mg/kg) und Fischen (etwa 3 mg/kg). Alle untersuchten Spezies lebten weit weg von anthropogenen Verschmutzungsquellen (NIGRO und LEONZIO, 1996). Der Anteil an Methylquecksilber war 1–2% in Säugetieren, etwa 13% in Kormoranen und mehr als 30% in Thunfisch und Schwertfisch.

Fischkiemen halten einen konstanten und direkten Kontakt zwischen Blut und Meerwasser aufrecht. Vögel können Quecksilber und Methylquecksilber über ihre Federn aus dem Stoffwechsel ausscheiden. Seelöwen entgiften ihr Quecksilber durch Bindung an Metallothioneine. Für Delphine wird die tägliche Hg-Aufnahme mit 1mg/Tag geschätzt, ihre Ausscheidung ist aber geringfügig. Deshalb lagern sie überschüssiges Quecksilber in Körnchen ab (NIGRO und LEONZIO, 1996).

#### 2.4 Quecksilber in Futter- und Nutzpflanzen

In den letzten Jahren wurden Pflanzen aus den östlichen Niederlanden sauber aufbereitet und weltweit verschickt, um Qualität und Vergleichbarkeit spurenanalytischer Verfahren zu verbessern. Tabelle 4 enthält Ergebnisse aus diversen Ringuntersuchungen, wobei nur jene Proben ausgewählt wurden, für die mindestens 5 Einzelwerte zur Verfügung standen, und die Mensch und/oder Tieren zur Nahrung dienen (nach HOUBA und UIJTENBOOGAART, 1994).

#### 2.5 Verteilung im Organismus

In Fischen lautet die Reihenfolge der Anreicherung von Quecksilber für gewöhnlich Kiemen > Niere > Leber > Muskel. Die Verteilung einer aufgenommenen Quecksilberfracht auf verschiedene Organe hängt jedoch vom Sau-

erstoffgehalt des Wassers und von der Temperatur ab. Die Anreicherung ist bei niedrigem Sauerstoffgehalt höher. Mit steigender Temperatur steigen die Gehalte in Leber und Niere, während jene in den Kiemen sinken; für Muskeln wurde kein Einfluß der Temperatur beobachtet (YEDILER und JACOBS, 1995).

Bei Ratten waren schon 16h nach Verabreichung von 3 Mikromol Quecksilber die Quecksilbergehalte in allen Geweben signifikant erhöht. Gleichzeitige Gabe von Selen erhöhte Hg in sämtlichen Geweben mit Ausnahme der Niere. Selenomethionin und Selenocystein waren hierbei effizienter als Selenit und Selenat. Die Gabe von Selen erhöht die Aufnahme von Hg in Fraktionen des Zellkerns und der Mitochondrien und senkte folglich Hg in löslichen Fraktionen (FANG, 1977).

Im Menschen verteilt sich anorganisches Quecksilber etwa gleichermaßen zwischen Erythrozyten und Plasma, während Belastung mit Methylquecksilber zu höheren Gehalten in Erythrozyten führt (SVENSSON et al., 1992).

## 2.6 Antagonismus Hg-Se

In Meeressäugern und Kormoranen kamen Hg und Se etwa im molaren Verhältnis 1:1 vor, hingegen war bei Thunfisch und Schwertfisch ein großer molarer Überschuß bei Selen zu verzeichnen. Ultrastrukturuntersuchungen an Leberschnittpräparaten zeigten irregulär geformte dichte Körnchen bei Delphinen, Seelöwen und Kormoranen, nicht aber bei Thunfisch und Schwertfisch. Die gleichzeitige Aufnahme von Selen und Quecksilber ist ein Schutzmechanismus in Meeressäugern, Vögeln und Fischen. Die Entgiftung des Hg könnte über die Bildung des ungiftigen schwerlöslichen Minerals HgSe (= Tiemannit) verlaufen, welches sich in Körnchenform abscheidet. Derartige Körnchen wurden in Leber und Atemtrakt von Delphinen, Walen, Seelöwen und Kormoranen gefunden. Während bei der Gesamtgehaltsbestimmung in den Leberproben ein molares Verhältnis Hg:Se von etwa 1 gefunden wurde, betrug es in bei den in der Leber abgelagerten Körnchen in Delphinen etwa 1, in Kormoranen aber nur etwa 1:0.6, was einen Hg-Überschuß bedeutet (NIGRO und LEONZIO, 1996).

In Muskeln des Fisches „striped mullet“ war entweder Hg hoch und Se tief, oder umgekehrt. Die Summe aus Hg+Se korrelierte hoch signifikant mit dem Alter der Fische an 5 verschiedenen Stationen. Dies kann durch Wettbewerb zwischen Hg und Se um die gleichen Rezeptoren erklärt werden (LEONZIO et al., 1982).

In Ratten war 16 Stunden nach Verabreichung einer sublethalen Dosis Quecksilber das Quecksilber in allen Organen mit Ausnahme von Niere und Muskeln erhöht. Gleichzeitige Gabe von Selenverbindungen verringerte Quecksilber in der Niere, aber erhöhte Hg in allen anderen Geweben. Auf intrazellulärer Ebene betrachtet, senkte Selen die löslichen Anteile von Quecksilber und bewirkte verstärkte Inkorporation in Nuklein- und Mitochondrialfraktionen. Dabei waren Selenomethionin und Selenocystein wirksamer als Selenat, und dieses wirksamer als Selenit (FANG, 1977).

## 2.7 Tiermehl – Fischmehl

Wegen der Nahrungskonkurrenz mit dem Menschen werden an Fleischfresser (Katzen, Hunde) eher Innereien verfüttert, welche ihrerseits schon natürlicherweise höhere Quecksilbergehalte aufweisen als Muskelgewebe. In einer Studie über den Quecksilbergehalt von Futtermitteln in Deutschland wurde in Schlachtabfällen, bestehend aus 1/3 Pansen, 1/3 Euter von Rindern, 1/3 Lunge von Schweinen, ein Gesamtgehalt von etwa 10 ng/g Frischgewicht gefunden. Als höchster Wert wurde 841 ng/g in einer als Ergänzungsfutter eingestufteten Trockenfischprobe angegeben (HARRE, 1980).

## 3. Material und Methodik

### 3.1 Probenahme

Die Probenahme erfolgte aufgrund des Futtermittelgesetzes 1993, BGBl. Nr. 905 und der daraus folgenden Futtermittelprobenahmeverordnung, BGBl. Nr. 274/1994, und umfaßte eine repräsentative Auswahl der in Ostösterreich im Handel befindlichen Futtermittel sowie deren Komponenten und Vormischungen aus dem Zeitraum Jänner bis Oktober 1996. Die Proben wurden in Papiersäcken mit Innenbeschichtung transportiert und zwischengelagert, schließlich bei Bedarf vermahlen und in Kunststofffläschchen abgefüllt.

### 3.2 Prinzip des Verfahrens

Als Analysengerät wurde ein AMA-254 (Fa. LECO) verwendet. Etwa 100 mg (Bereich 50–200mg) feste Probe wer-

den in ein Nickelprobenschiffchen eingewogen und in ein geschlossenes System eingeführt, wo sie bei etwa 150°C getrocknet und schließlich im Sauerstoffstrom verbrannt werden. Die Verbrennungsgase werden bei etwa 550°C katalytisch an  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  zersetzt, und der Quecksilberdampf quantitativ an einem Goldamalgamator aufgefangen. Durch pulsartiges Aufheizen des Amalgamators auf etwa 750°C wird das angereicherte Quecksilber in ein aus zwei verschiedenen Küvettenlängen bestehendes Meßzellensystem gebracht und atomabsorptionsspektrometrisch gemessen. Das Zeitprogramm (Trockenzeit – Reaktionszeit – Wartezeit) wurde mit verschiedenen biologischen Materialien sowie getrocknetem Klärschlamm zu 60/140/40 sec optimiert.

### 3.3 Verfahrenskenndaten

Durch die geringe Manipulation mit der Probe sowie den Entfall des Zusatzes sämtlicher Reagenzien werden die Blindwerte und deren Schwankungen, über mehr als einen Monat gemittelt, auf  $0.010 \pm 0.004$  ng absolut pro Bestimmung gehalten (Wägung und Einsetzen des Probeschiffchens), was die Bestimmung im ng/g Bereich wesentlich sicherer macht als die bisherigen mehrstufigen Verfahren. Als Nachweisgrenze kann daher 0.01 ng abs. angegeben werden. Es wurde die werkseitig installierte Kalibration verwendet, und bei jeder Meßserie mit Standardmaterialien überprüft. Die Obergrenze dieser Kalibration mit 500 ng wurde in keinem Falle erreicht.

Zum Beweis der Richtigkeit erfolgten die Teilnahme an Ringanalysen und der Einsatz zertifizierter Standardreferenzmaterialien (vgl. Tab. 5). Deren Konzentrationen bewegten sich im Zeitraum gegenständlicher Untersuchung im Bereich 1.5–3260 ng/g. Insbesondere wurde pflanzliches Material, aber auch Kohle, Milchpulver, Komposte, Böden und Klärschlämme eingesetzt.

Da die zur Verfügung stehenden Referenzwerte (vgl. Tab. 5) durchwegs mit Hydridmethoden erhalten wurden, bei denen oft an der Nachweisgrenze und unter Berücksichtigung eines Reagenzienblindwertes gemessen wird, könnten die von uns gefundenen etwas tieferen Werte die richtigen sein, zumal wir noch weit von der Nachweisgrenze entfernt liegen. Auch Phenylquecksilberborat in alkoholischer Lösung wurde fast vollständig wiedererhalten.

Die Genauigkeit der Methode liegt im Bereich 1–10 ng/g gleich  $\pm 7.6$  %, ausgedrückt als Variationskoeffizient aus 40 aufeinanderfolgenden Mehrfachbestimmungen.

Tabelle 5: Liste analysierter Standardreferenzmaterialien

Table 5: List of analyzed reference materials

Organisation - Bezeichnung	Sollgehalt µg/kg	gefunden µg/kg	Standard- abweichung
ALVA 89 Klee	15	11,6	± 1,7
IAEA V10 Luzerneheu	13 ± 3,5	9,78	±0,58
IAEA 155 Molkepulver	2,6 ± 1,1	0,77	±0,27
IAEA A11 Milchpulver	3,2 ± 0,6	3,6	±0,41
NBS 1632 Aktivkohle	130	85	±0,45
BCR 062 Olivenblätter	280 ± 20	276	±5,9
BCR 180 Kohle	123 ± 9	101	±9,5

## 4. Auswertung und Ergebnisse

### 4.1 Beschreibende Statistik

Alle Bestimmungen wurden mindestens doppelt durchgeführt, und der Mittelwert zur weiteren Bearbeitung verwendet. Die Probenhomogenität der Einwaage von etwa 100 mg war in vielen Fällen nach dem Mischen und Mahlen gegeben. Zur Ermittlung der beschreibenden Statistik wurden die Proben zuerst nach dem Futtermitteltyp sortiert. Es wurden Alleinfutter, Ergänzungsfutter und Mineralfutter unterschieden. Zusätzlich wurden noch einige Fischmehle als Einzelfutter gezielt beprobt.

Innerhalb der Alleinfutter und der Ergänzungsfutter wurde nach jenen Tierarten sortiert, für die das Futtermittel bestimmt war. Ergab sich hieraus eine repräsentative Probenzahl, so konnte die beschreibende Statistik nach einzelnen Tierarten getrennt durchgeführt werden.

Die Häufigkeitsverteilung der Quecksilbergehalte war, nimmt man alle Alleinfutter, Ergänzungsfutter und Mineralfutter jeweils zusammen, stark asymmetrisch, mit vielen sehr geringen Gehalten (1 µg/kg und darunter), und wenigen hohen (Tab. 6; Abb. 1, 2, 3). In der Tabelle 6 enthaltene Extremabweichungen wurden in den Graphiken nicht berücksichtigt.

Sämtliche in Tabelle 6 zusammengefaßte Werte beziehen sich auf die Futtermittel im Anlieferungszustand. Die Wassergehalte (= Differenz zur bei 105°C getrockneten Probe) bewegen sich im Bereich 4–10 %, bei reinen Mineralmischungen auch darunter. Wassergehalte über 14 % sind schon deshalb unwahrscheinlich, da dann die Haltbarkeit durch Pilzbefall (Schimmel u. a.) bekanntlich herabgesetzt ist.

Tabelle 6: Beschreibende Statistik des Hg-Gehalts in Futtermitteln, beprobt Jan.-Okt. 1996  
 Table 6: Descriptive statistics of Hg-contents in feedstuffs, samples Jan.-Oct. 1996

Type	Mittel	Median	Min	Max	Quartile	Anzahl
	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	
Alleinfutter für Ferkel	1,01	0,70	0,19	2,77	0,47 / 0,71 / 1,44	24
Alleinfutter für Hühner	0,95	0,47	0,13	13,15	0,32 / 0,47 / 0,64	30
Alleinfutter für Kaninchen	2,49	1,96	0,98	4,61	1,57 / 1,96 / 3,51	7
Alleinfutter für Schweine	0,84	0,65	0,23	3,10	0,34 / 0,65 / 0,81	14
Ergänzungsfutter für Kälber	1,13	0,915	0,30	4,5	0,66 / 0,92 / 1,13	14
Ergänzungsfutter für Ferkel	8,32	3,49	0,34	38,5	1,53 / 3,49 / 9,55	18
Ergänzungsfutter für Hühner	2,03	1,34	0,55	7,10	0,7 / 1,34 / 2,11	11
Ergänzungsfutter für Rinder	2,78	0,75	0,24	24,17	0,44 / 0,75 / 1,19	25
Ergänzungsfutter für Schweine	5,36	3,07	0,24	19,32	1,52 / 3,07 / 8,96	64
Ergänzungsfutter für Pferde	1,32	1,22	0,27	3,19	0,64 / 1,22 / 1,83	9
Alle Alleinfutter	1,52	0,64	0,13	44,2	0,345 / 0,64 / 1,32	114
Alle Ergänzungsfutter	4,48	1,75	0,24	38,5	0,73 / 1,75 / 4,04	150
Mineralfutter mit organ. Anteil	17,55	12,76	1,07	53,3	10,3 / 12,8 / 15,5	13
Mineralfutter ohne organ. Anteil	2,90	2,09	0,17	17,4	1,21 / 2,09 / 3,47	130
Fischmehl	33,65	32,9	22,2	46,6		4
Alles	4,22	1,56	0,13	109,6	0,69 / 1,56 / 3,43	327

#### 4.2 Zusammenhang mit Komponenten aus der Rezeptur

Um auf quecksilberhältige Komponenten schließen zu können, wurde für die etwa 25 Werte > 10 µg/kg nach potentiellen Hg-Quellen gesucht. Dabei kamen Tiermehl, Blutmehl, Fischmehl und Knochenmehl ziemlich häufig vor, Getreide- und Milchprodukte eher selten. Schließlich wurden die Gehalte von Fischmehl, Tiermehl, Knochenmehl und Fleischmehl (inklusive Blutmehl) zusammen mit dem ermittelten Quecksilbergehalt in eine Tabelle gefaßt, und einer Multivariatenanalyse zugeführt. Bei Allein- und Ergänzungsfutter zeigen sowohl Korrelationsmatrix (Tab. 7) als auch Faktorenanalyse (Tab. 8) eindeutige Beziehungen zwischen Fischmehlgehalt und Quecksilbergehalt, während Tiermehl und Knochenmehl keinen signifikanten Einfluß auf den Quecksilbergehalt zu haben scheinen.

Auf Grund dieser Erkenntnisse wurden die Mineralfutter unterteilt in solche mit Anteilen an Fischmehl/Tiermehl/Knochenmehl, und in solche ohne derartige Beimengungen. Während sich die beiden Gruppen signifikant im

Quecksilbergehalt unterschieden (vgl. Tab. 6), traten keine signifikanten Korrelationen auf (Tab. 9).

Zum Beweis, daß das Fischmehl als signifikante Quelle von Quecksilber dient, wurden gezielt einige Fischmehle beprobt, die sämtliche im Vergleich mit anderen Futtermittelkomponenten erhöhte, jedoch unterschiedliche Quecksilbergehalte enthielten (vgl. Tab. 6). Ein Hinweis auf die Herkunft der Fische, sowie auf die Art der verarbeiteten Fische kann jedoch nicht gegeben werden.

#### 4.3 Zusammenhang mit anderen Gesamtelementgehalten

Um eine Erklärung für die Quecksilbergehalte der rein anorganischen Proben, die als Mineralkomponenten dem Futtermittelendprodukt beigegeben werden, zu erhalten, wurden diese mit den Gesamtgehalten an Phosphor, Kupfer und Zink verknüpft, wobei jedoch keine signifikanten Beziehungen erhalten wurden. Dies gilt auch für die Gesamtmenge aller untersuchten Alleinfutter und Ergänzungsfutter.

Tabelle 7: Korrelationskoeffizienten zwischen Hg-Gehalt und Rezepturkomponenten für Allein- und Ergänzungsfutter  
 Table 7: Correlation coefficients between Hg-contents and composition of complete and supplementary feedstuffs

	Fischmehl %	Tiermehl %	Knochenmehl	Fleischmehl
Quecksilber ng/g	0,6382	0,1067	0,0481	0,1499
Fischmehl %	X	0,2876	0,1468	0,2077
Tiermehl %		X	-0,0622	0,0721
Knochenmehl %			X	-0,0440

Tabelle 8: Faktorenanalyse zwischen Hg-Gehalt und Rezepturkomponenten für Allein- und Ergänzungsfutter  
 Table 8: Factor analysis between Hg-contents and composition of complete and supplementary feedstuffs

	Faktor 1 / 36,8% Var	Faktor 2 / 21,5% Var.	Faktor 3 / 18,7% Var.
Quecksilber ng/g	<b>0,81675</b>	0,13066	0,07171
Fischmehl %	<b>0,89558</b>	0,10834	- 0,06525
Tiermehl %	0,43421	- 0,43995	- 0,64190
Knochenmehl %	0,15050	<b>0,85312</b>	- 0,03609
Fleischmehl %	0,39741	- 0,35527	<b>0,71468</b>

Tabelle 9: Korrelationskoeffizienten zwischen Hg-Gehalt und Rezepturkomponenten für Mineralfutter mit organischen Anteilen  
 Table 9: Correlation coefficients between Hg-contents and composition for mixtures of mineral and organic components

	Fischmehl %	Tiermehl %	Knochenmehl %	Fleischmehl %
Quecksilber ng/g	0,3039	-0,1026	-0,3621	X
Fischmehl %	X	-0,3110	0,4421	X
Tiermehl %		X	-0,3732	X

#### 4.4 Schlußfolgerungen und Diskussion

Die durch Verordnung festgelegten Grenzwerte wurden in keinem Fall auch nur annähernd erreicht. Die Werte für Allein- und Ergänzungsfutter liegen großteils unterhalb jenen, die in Futter- und Nahrungspflanzen (Herkunft: östliche Niederlande) in internationalen Vergleichsuntersuchungen gefunden wurden.

Da keine weitere Quecksilberquelle außer dem Fischmehl gefunden wurde, müssen die geringen sonstigen Gehalte

aus zufälligen diffusen Quellen stammen, die die Allgegenwartskonzentration repräsentieren.

Eine Reduktion des Fischmehlanteils im Fertigfutter würde zu einer Reduktion des vom Nutztier über die Nahrung aufgenommenen Quecksilbers führen. Es wird daher empfohlen, im Zuge der Kontrolle vor allem Fischmehle und entsprechende Zubereitungen auf ihren Quecksilbergehalt zu untersuchen, da in anderen Proben hauptsächlich vermutlich nur das Rauschen der im Sub- $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich liegenden Allgegenwartskonzentration erfaßt wird.

Tabelle 10: Korrelationskoeffizienten zwischen den Gesamtgehalten an Hg, P, Cu und Zn für Alleinfutter  
 Table 10: Correlation coefficients between total contents of Hg, P, Cu and Zn for complete feedstuffs

	Kupfer	Zink	Phosphor
Quecksilber	0,0345	0,0128	ND
Kupfer	X	0,3759	ND
Zink		X	ND

ND: zu wenig Wertepaare, nicht bestimmt

Tabelle 11: Korrelationskoeffizienten zwischen den Gesamtgehalten an Hg, P, Cu und Zn für Ergänzungsfutter  
 Table 11: Correlation coefficients between total contents of Hg, P, Cu and Zn for supplementary feedstuffs

	Kupfer	Zink	Phosphor
Quecksilber	0,4353	0,4101	0,1303
Kupfer	X	0,7706	0,8039
Zink		X	0,2947

Tabelle 12: Korrelationskoeffizienten zwischen den Gesamtgehalten an Hg, P, Cu und Zn für Mineralstoffmischungen  
 Table 12: Correlation coefficients between total contents of Hg, P, Cu and Zn for mineral feed

	Kupfer	Zink	Phosphor
Quecksilber	- 0,009	0,0372	0,0263
Kupfer	X	0,2339	- 0,1497
Zink		X	- 0,0845

Tabelle 13: Faktorenanalyse zwischen Hg-Gehalt und Rezepturkomponenten für Mineralstoffmischungen  
 Table 13: Factor analysis between Hg-contents and composition of mineral feed

	Faktor 1/ 33,5% Var.	Faktor 2/ 25,1% Var.	Faktor 3/ 23,1% Var.
Hg	0,14705	0,97618	0,07424
P	- 0,53178	- 0,05032	0,81723
Cu	0,74538	- 0,21610	0,11501
Zn	0,69333	- 0,01332	0,48742

Abbildung 1: Quecksilbergehalt in Alleinfutter  
 Figure 1: Mercury contents in complete feedstuffs

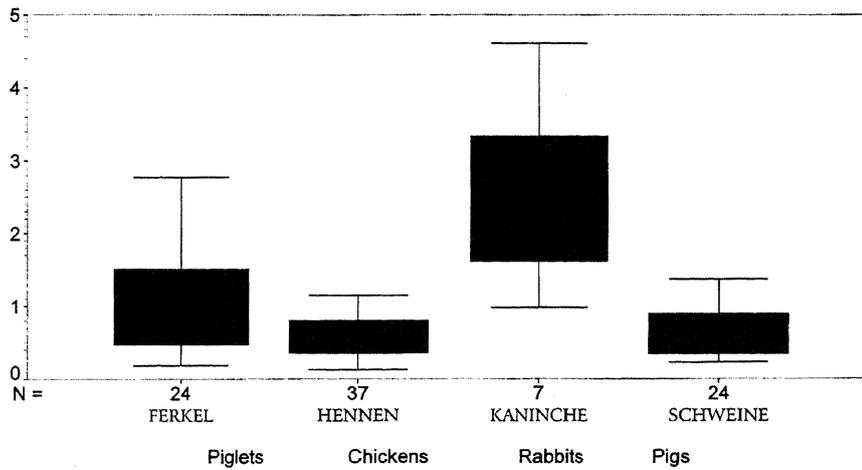


Abbildung 2: Quecksilbergehalt in Ergänzungsfutter  
 Figure 2: Mercury contents in complementary feedstuffs

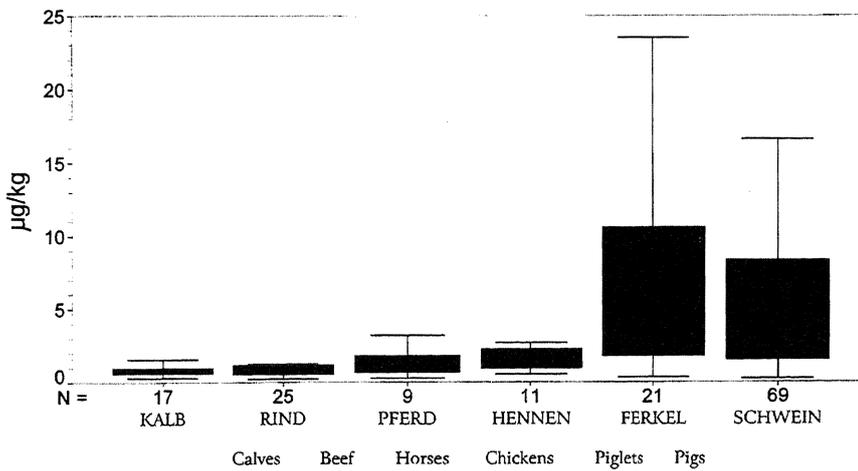
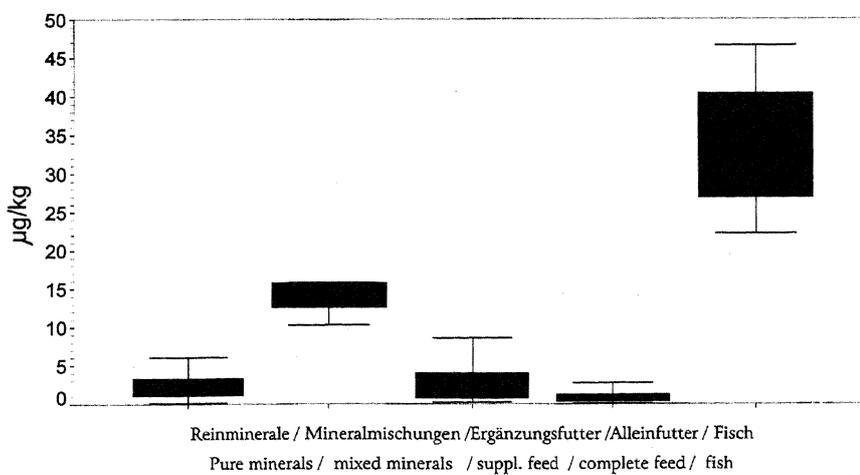


Abbildung 3: Quecksilbergehalte verschiedener Futtermitteltypen  
 Figure 3: Mercury contents of different types of animal feedstuffs



## Literatur

- CAPPON, C. J. and J. C. SMITH (1981): Mercury and Selenium Content and Chemical Form in Fish Muscle. *Arch. Envir. Contam. Toxicol.*, 10, 305–319.
- DERMELJ, M., M. HORVAT, A. R. BYRNE and P. STEGNAR (1987): Mercury; Methyl-Mercury And Selenium In Scalp Hair Of Inhabitants From Mediterranean Areas. *Chemosphere*, 16, 877–886.
- FANG, S.C. (1977): Interaction of Selenium and Mercury in the Rat. *Chem.-Biol. Interactions*, 17, 25–40.
- GOEDE, A., T. NYGARD, M. DE BRUIN and E. STEINNES (1989): Selenium, Mercury, Arsenic and Cadmium in the Lifecycle of the Dunlin, *Calidris Alpina*, a migrant wader. *Sci. Total Environ.*, 78, 205–218.
- HARRE, N. (1980): Quecksilber in Fleischfressernahrung. *Dtsch. Tierärztl. Wschr.*, 87, 379–381.
- HOUBA, V. J. G. and J. UIJTENBOOGART (1994): Chemical Composition of Various Plant Species, Dep Soil Science Plant Nutrition. Wageningen Agric. Univ., Niederlande.
- LEONZIO, C., S. FOCARDI and E. BACCI (1982): Complementary Accumulation of Selenium and Mercury in Fish Muscle. *Sci. Total Environ.*, 24, 249–254.
- NIGRO, M. and C. LEONZIO (1996): Intracellular Storage of Mercury and Selenium in different Marine Vertebrates. *Marine Ecology Progress Series*, 135, 137–143.
- PFANNHAUSER, W. and H. WÖIDICH (1980): Source and Distribution of Heavy Metals in Food. *Tox. Env. Chem. Rev.*, 3, 131–144.
- SVENSSON, B. G., A. SCHÜTZ, A. NILSSON, I. AKESSON, B. AKESSON and S. SKERFVING (1992): Fish as a source of exposure to mercury and selenium. *Sci. Total Environ.*, 126, 61–74.
- WHO (1972): Food Additives. Series No. 4, Geneva.
- WÖIDICH, H. und W. PFANNHAUSER (1985): Monitoring – Untersuchung bei Futtermitteln, Lebensmittel und Ernährung. In: BMGuU (Hrsg.): Beiträge Umweltschutz, Lebensmittelangelegenheiten, Veterinärverwaltung 5/1985.
- YEDILER, A. and J. JACOBS (1995): Synergistic Effects of Temperature; Oxygen and Water Flow on the Accumulation and Tissue of Mercury in Carp. *Chemosphere*, 31, 4437–4453.

## Anschrift der Verfasser

Doz. Dr. Manfred Sager, Ing. G. Reichel., Ing. M. Grüner, Doz. Dr. Herbert Würzner Bundesamt und Forschungszentrum für Landwirtschaft, Spargelfeldstraße 191, A-1226 Wien.

Eingelangt am 22. November 1996

Angenommen am 30. Jänner 1997