Schwermetalle (Hg, Cd, Cu, Pb, Zn) in Lebern und Muskulatur des Flussbarsches (*Perca fluviatilis*) aus Bielersee und Walensee

Von Hans-Rudolf Hegi und Wolfgang Geiger

Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG),
CH-8600 Dübendorf

Manuskript eingegangen am 12. Dezember 1978

ABSTRACT

Heavy metals (Hg, Cd, Cu, Pb, Zn) in liver and muscle tissue of fresh-water perch (Perca fluviatilis) of the Lake of Biel and the Walensee

The concentrations of the heavy metals Hg, Cd, Cu, Pb and Zn were determined in liver and muscle tissue of fish from two Swiss lakes, the Lake of Biel and the Walensee. The metal concentrations were compared with regard to both lakes and to the examined organs.

1. Einleitung

Von der OECD wurde im Jahre 1972 ein internationales Überwachungsprogramm zur Ermittlung von Quecksilber sowie von chlorierten Kohlenwasserstoffen (DDT, polychlorierten Biphenylen usw.) in Fischen und Vögeln festgelegt. Im OECD-Programm wurde verlangt, dass von jedem der beteiligten Länder Fische aus je zwei Gewässern zu untersuchen seien. Die Auswahl der Fischarten wurde auf einige wenige beschränkt¹⁾.

In der vorliegenden Publikation wird über die an der EAWAG ausgeführten Schwermetallbestimmungen an Fischen aus Seen der Schweiz berichtet. Die Schweiz hat unter Koordination durch Herrn Dr. E. Bovay, Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene, Liebefeld-Bern, mitgewirkt. Die im OECD-Programm vorgesehene Ermittlung von Quecksilber wurde auf Cadmium, Kupfer, Blei und Zink ausgedehnt, da über Schwermetallgehalte in Süßwasserfischen, vor allem aus der Schweiz, noch wenig Daten vorliegen. Für schweizerische Verhältnisse erschien unter den von der OECD zur Auswahl vorgesehenen Fischarten *Perca fluviatilis* (Flussbarsch) als am besten geeignet. Die zur Untersuchung herangezogenen Fische wurden im Bielersee und im Walensee in den Jahren 1973, 1974 und 1975 gefangen.

1) Ein diesbezüglicher OECD-Bericht wird demnächst veröffentlicht werden.

2. Wahl der Fischart und der Herkunftsgewässer

2.1 Fischart

Vom Auftrag der OECD her war die Zahl der zur Auswahl stehenden Fischarten beschränkt auf

Rutilus rutilus (Rotaugen) aus der Familie der Cypriniden,

Perca fluviatilis (Barsch) aus der Familie der Perciden,

Esox lucius (Hecht) aus der Familie der Esociden.

Folgende Überlegungen führten uns zur Wahl des Barsches: In bezug auf die Materialbeschaffung hätten beim Rotaugen die geringsten Schwierigkeiten bestanden. Das Rotaugen ist jedoch ein ausgesprochener Friedfisch mit breitem Nahrungsspektrum (Wasserpflanzen, Zooplankton, Kleintieren des Benthos). Es nimmt infolgedessen in der Nahrungskette eine relativ tiefe und schlecht definierbare Stellung ein. Dazu kommt, dass die Rotaugen zwar in ungeheuren Mengen in unseren eutrophierten Seen vorkommen, aber als sogenannte minderwertige Fischart für die menschliche Ernährung im Verhältnis zu Hecht und Barsch nur eine untergeordnete Bedeutung aufweisen.

Weitaus günstigstes Untersuchungsobjekt für die Anreicherung von Schwermetallen wäre der Hecht gewesen. Nach Abschluss der frühen Jugendstadien ernährt er sich ausschliesslich von Fischen und kann als wirkliches Endglied der Nahrungskette in einem See betrachtet werden. Da aber der Hecht nur gelegentlich als Beifang erbeutet wird, war ein regelmässiger Anfall von vergleichbarem Probenmaterial über mehrere Jahre hinweg nicht gewährleistet. Beim Barsch dauert zwar die Phase, während der er sich von Zooplankton und Organismen der Bodenfauna ernährt, wesentlich länger als beim Hecht, nämlich 1-2 Jahre. Erst danach geht er zu einer mehr oder weniger reinen ichthyophagen Lebensweise über, wobei er sich im wesentlichen auf Jungfische der eigenen Art beschränkt. Hingegen schienen beim Barsch keine Schwierigkeiten in bezug auf die Verfügbarkeit des notwendigen Probenmaterials zu bestehen.

2.2 Herkunftsgewässer

Bezüglich der Fangorte hatte die Auftraggeberin ebenfalls Weisungen erlassen: die Fische sollten aus zwei verschiedenen, weit auseinanderliegenden, nicht demselben Gewässersystem angehörenden Seen stammen. Ferner sollten die Fangstellen möglichst nicht in der Nähe von lokalen Verschmutzungsstellen liegen.

Wir erachteten es als wünschenswert, zwei Seen verschieden starken Eutrophierungsgrades zu wählen. Dabei sollte der Vertreter des eutrophen Typs im Mittelland bzw. am Jurasüdfuss liegen, während der nahrungsarme See eher am Alpenrand zu suchen war. Der Brienersee als ausgesprochen oligotrophes Gewässer schied von vornherein aus, da er nur einen unwesentlichen Barschertrag aufweist. In Bergseen kommt der Barsch nicht oder nur selten vor.

Das günstigste Seenpaar in bezug auf die gewünschten Randbedingungen schien uns schliesslich der Bieler- und der Walensee zu sein.

3. Charakterisierung der Seen und ihrer Einzugsgebiete

3.1 Einzugsgebiete

Kennzahlen für die Einzugsgebiete von Bieler- und Walensee sind in der Tabelle 1 enthalten. Als oberliegende Seen im Bielersee-Einzugsgebiet gelten dabei Brienzer-, Thuner-, Neuenburger- und Murtensee, hingegen nicht die Staubecken.

Die Belastung der Seen durch Schwermetalle ist zahlenmässig am ehesten durch Daten über Schwermetallfrachten in Zuflüssen erfassbar. Nach Schindler [9] betrug die durchschnittliche Jahresfracht der Jahre 1973/74 in den Zuflüssen des Bielersees an Kupfer $25,6 \cdot 10^3$ kg und an Zink $60,8 \cdot 10^3$ kg (Summe der gelösten und partikulären Anteile). Für den Walensee liegen keine Daten vor.

Tabelle 1. Einzugsgebiete: Ausdehnung, Einwohnerzahlen.
Table 1. Drainage areas: surface area, number of inhabitants.

	Ausdehnung km ²	Einwohner 1970	Einwohner/km ² 1970
<i>Bielersee</i>			
In oberliegende Seen einmündend	4935	351 000	71
Restliches Einzugsgebiet	3117	610 000	196
Insgesamt	8052	961 000	119
<i>Walensee</i>			
Insgesamt (grössere oberliegende Seen fehlen)	990	46 100	47

3.2 Seen

3.2.1 Orographie und Hydrologie

Der Bielersee liegt am Südfuss des Jura im schweizerischen Mittelland, der Walensee ist ein Alpenrandsee. Die hydrologischen Daten sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Hydrologische Charakteristika der Seen.
Table 2. Hydrological characteristics of the lakes.

	Mittlere Pegel (m ü. M.)	Ober- fläche (km ²)	Mittlere Tiefe (m)	Volumen- inhalt (km ³)	Abfluss- mengen* (m ³ /s)	Mittlere Auf- enthaltszeit (Jahre)
Bielersee	429	39,3	28,5	1,0	246	0,12
Walensee	419	24,2	103	2,4	57	1,33

* Mittlere Abflussmengen von 36 Jahren.

3.2.2 Chemie und Limnologie

Der Bielersee ist heute eindeutig eutroph; der Sauerstoffgehalt kann gegen Ende der Sommerstagnation auf Null absinken [11]. Der Walensee kann nach Zimmermann [18] nicht mehr länger als oligotrophes Gewässer bezeichnet werden; die Sauerstoffkonzentrationen liegen indessen zu allen Jahreszeiten und im ganzen Wasserkörper recht hoch.

3.23 Fischereiverhältnisse

Der Unterschied der beiden Seen im Eutrophierungsgrad spiegelt sich deutlich in den Fischereierträgen der Berufsfischer wieder (Tab.3). Bei ungefähr gleicher Befischungsintensität sind die Gesamterträge im Bielersee bedeutend höher als im Walensee. Während im Walensee mehr als drei Viertel des Gesamtertrags auf Edelfische (Salmoniden) entfallen, beträgt der Anteil dieser Gruppe mit hohen Ansprüchen an die Wasserqualität im Bielersee nur etwa die Hälfte. Dazu kommt, dass die Felchenerträge im Bielersee nur dank massiven Jungfischeinsätzen aufrechterhalten werden können. Der Anteil an Seeforellen, Seesaiblingen und Äschen, der im Walensee noch etwa 10% ausmacht, ist im Bielersee auf fast Null abgesunken. Dagegen hat sich im Bielersee, im Gegensatz zum Walensee, ein hoher Bestand an Weissfischen (Cypriniden) entwickelt, dessen Ausmass in der Fangstatistik nur mangelhaft zum Ausdruck kommt (Absatzschwierigkeiten, ungenügende, eher unfreiwillige Befischung).

Tabelle 3. Fischerträge (Berufsfischer) in kg/ha, Mittel 1972-1975.

Table 3. Fish yield (commercial fishermen) expressed in kg/ha, average between 1972 and 1975.

	Bielersee (3920 ha)	Walensee (2423 ha)
Felchen	18,80	16,70
Seeforellen	0,07	0,21
Seesaiblinge	-	2,47
Äschen	<0,01	0,04
Edelfische total	18,88	19,42
Hechte	1,02	0,26
Barsche	0,74	2,65
Trübschen	0,09	0,76
Schleien	0,03	<0,01
Brachsmen	3,46	<0,01
Andere Weissfische	13,43	1,34
Weissfische total	16,92	1,43
Andere Arten	-	-
Total	37,63	24,44

4. Probenmaterial

4.1 Fische

In den beiden Seen wurde je ein zuverlässiger Berufsfischer mit der Beschaffung des Materials betraut. Die Fischer waren angewiesen, aus ihren Aprilfängen jeweils 55 männliche, reife, aber noch nicht verlaichte Barsche mit einer Durchschnittslänge von etwa 20 cm und einem mittleren Gewicht von etwa 100 g (voraussichtlich 3jährige Fische) auszusortieren. Die Fische waren in möglichst frischem Zustand einzufrieren und in Plastiksäcken bei -20 °C aufzubewahren, bis sie abgeholt wurden.

Die Fische aus dem Walensee wurden in der Gegend von Unterterzen, jene des Bielersees am Nordufer bei Twann und Ligerz in Grundnetzen gefangen.

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, bot die Beschaffung des gewünschten Materials im Walensee keine Schwierigkeiten. Dagegen war es im Bielersee schwierig, im April jeweils genügend Männchen der verlangten Grösse zu bekommen. Im Jahre 1975 blieben die Barsche im Frühjahr auf den gewohnten Fangplätzen überhaupt aus, so dass ein Teil des Materials im Herbst gefangen und partiell mit Weibchen ergänzt werden musste.

Es ist uns nicht gelungen, ein in allen Teilen homogenes Untersuchungsmaterial zu sammeln, das Quervergleiche in bezug auf Alter, Geschlecht, Gewicht und Länge sowohl von Jahr zu Jahr als auch von See zu See zulies. Bei der Beurteilung der Analysenresultate ist diesen Umständen Rechnung zu tragen.

4.2 *Verwendete Organe*

Für die Metallbestimmungen wurden Lebern und Muskulatur der Fische aus jedem der beiden Seen in der Weise eingesetzt, wie es in der Tabelle 5 dargestellt ist. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass seit 1974 das Quecksilber in beiden Organen von den gleichen Individuen bestimmt wurde, während die übrigen Metalle in Lebern und Muskulatur von verschiedenen Individuen bestimmt wurden, da von der Leber der einzelnen Individuen zuwenig Material vorhanden war, um darin sowohl das Quecksilber als auch die übrigen Metalle bestimmen zu können. Im Jahre 1973 wurde die Bestimmung der übrigen Metalle in den Lebern nicht ausgeführt. Vom Bielersee waren 1975 13 Individuen der Gruppe I und 13 Individuen der Gruppe II erst im Herbst gefangen worden.

4.3 *Vorbereitung der Proben*

Nach dem Auftauen wurden die Fische gewogen, gemessen und ihnen zur Altersbestimmung einige Schuppen entnommen. Sodann wurden sie gehäutet, von anhaftendem Unterhautbindegewebe und roter Muskulatur befreit und schliesslich mit dem Skalpell filetiert. Verwendet wurden die zwischen Rückenflosse und Seitenlinie gelegenen Rückenfilets (epaxionische, weisse Muskulatur). Diese wurden auf einer Glasplatte mit zwei Rasierklingen zerkleinert, die Stückchen vermischt und in hermetisch verschliessbare Plastiksäckchen abgefüllt. Sodann wurde die Leibeshöhle geöffnet, das Geschlecht des Fisches bestimmt und die Leber herausgenommen. Nach Entfernung der Gallenblase wurde die Leber als Ganzes in ein Plastiksäckchen gegeben. Muskelgewebe und Leber wurden wieder eingefroren und bis zur Analyse bei -20°C aufbewahrt.

5. *Analysenmethoden*

5.1 *Cadmium, Blei, Kupfer, Zink*

Vom tiefgefrorenen Organmaterial wurden je 0,5 g zur Veraschung in Quarzkästchen eingewogen, grob zerkleinert und ausgebreitet. Hierauf wurde die Kalttempe-

Tabelle 4. Untersuchungsmaterial.

Table 4. Test material.

Jahr	1973		1974		1975		1975		1975	
Gewässer	Walensee	Bielersee	Walensee		Bielersee		Walensee		Bielersee	
Individuengruppe			I	II	I	II	I	II	I	II
Anz. unters. Individuen	25	25	25	24	25	24	25	25	25	23
Fangmonat	April	April	April	April	April	April	April	April	April/Mai: 12 Okt.: 13	Mai: 10 Okt.: 13
Geschlechtsverhältnis M: W	25:0	20:5	25:0	24:0	20:5	23:1	25:0	25:0	13:12	10:13
Alter (Jahre):										
Min. Wert	2	2	3	3	2	3	2	2	1,5	1,5
Mittel $\pm$ SD	3,1 $\pm$ 0,49	2,8 $\pm$ 0,62	3,16 $\pm$ 0,47	3,04 $\pm$ 0,20	3,16 $\pm$ 0,69	3,6 $\pm$ 0,58	2,6 $\pm$ 0,58	3,0 $\pm$ 0,65	2,4 $\pm$ 0,64	1,98 $\pm$ 0,38
Max. Wert	4	4	5	4	4	5	4	4	4	2,5
Länge (mm):										
Min. Wert	186	134	189	177	179	196	172	180	141	141
Mittel $\pm$ SD	204,6 $\pm$ 9,3	169,8 $\pm$ 23,2	198,6 $\pm$ 9,6	197,6 $\pm$ 10,3	213,0 $\pm$ 11,8	217,0 $\pm$ 11,2	203,6 $\pm$ 13,8	205,4 $\pm$ 22,5	171,5 $\pm$ 20,9	160,8 $\pm$ 16,9
Max. Wert	227	237	227	222	236	244	226	263	211	198
Gewicht (g):										
Min. Wert	72	29	75	60	55	83	76	54	32	28
Mittel $\pm$ SD	100,0 $\pm$ 15,8	55,1 $\pm$ 30,5	89,8 $\pm$ 14,7	90,1 $\pm$ 15,8	113,4 $\pm$ 20,4	121,8 $\pm$ 24,5	99,4 $\pm$ 20,8	99,1 $\pm$ 38,9	54,7 $\pm$ 21,8	45,2 $\pm$ 21,1
Max. Wert	136	158	137	129	153	187	143	206	110	105

Tabelle 5. Einsatz der Organe zur Metallbestimmung.

Table 5. Metal determination in the organs.

Proben- erhebung (Jahr)	Individuen- gruppe	Organ	Cd, Cu, Pb, Zn		Hg	
			Anzahl Wa	Bestimmungen Bi	Anzahl Wa	Bestimmungen Bi
1973		Leber	–	–	25	25
		Muskulatur	25	25	25	25
1974	I	Leber	–	–	25	25
		Muskulatur	25	25	25	25
	II	Leber	24	24	–	–
		Muskulatur	–	–	–	–
1975	I	Leber	–	–	25	25
		Muskulatur	25	25	25	25
	II	Leber	25	23	–	–
		Muskulatur	–	–	–	–

raturveraschung mit aktiviertem Sauerstoff [2] ausgeführt. Als Veraschungsgerät diente der Kalttemperaturverascher LTA 505, Hersteller Fa. Tracerlab. Nach Beendigung der Veraschung wurde der Veraschungsrückstand vorerst in 0,5 ml konz. Salpetersäure aufgenommen und hernach die Salpetersäure durch Erwärmen auf einer Heizplatte vollständig abgedampft. Der Rückstand wurde in 0,5 ml 2n Salpetersäure aufgenommen und die Lösung unter Umgießen in ein verschliessbares Reagenzglas mit destilliertem Wasser auf 10 ml ergänzt. Die Messungen der Metalle erfolgten mit der Atomabsorptionsspektrometrie mit Perkin-Elmer-Geräten; wobei Zink mit der Flamme, Cadmium, Kupfer und Blei mit der Graphitrohrküvette Perkin-Elmer HGA-70 gemessen wurden. Zur Kontrolle des Veraschungsvorganges auf Metallverluste wurden auch Organproben, die mit bekannten Mengen der zu bestimmenden Metalle in Form anorganischer Testlösungen versetzt worden waren, verascht. Die zugesetzten Metalle wurden quantitativ wiedergefunden.

5.2 Quecksilber

Vom tiefgefrorenen Organmaterial wurden je 0,5 g in ein Glaskölbchen zur Mineralisierung eingewogen. Die Mineralisierung erfolgte nach einer von Sjöstrand [10] übernommenen, etwas abgeänderten Vorschrift in einem Aufschlussgerät. Nach Zugabe von 8 ml einer Mischung von 1 Volumenteil konz. Schwefelsäure und 4 Volumenteilen konz. Salpetersäure wurde der Inhalt des Kölbchens erhitzt. Die verdampfte Salpetersäure kondensierte in einem Kühler und wurde in einem Auffanggefäß gesammelt. Nach Erreichen einer Temperatur von etwa 320 °C wurde das Erhitzen unterbrochen und die Salpetersäure aus dem Auffanggefäß tropfenweise in das Kölbchen zurückgegeben. Unter Anwendung dieser Aufschlussbedingungen wurde nach Abkühlen, Zugabe der restlichen kondensierten Salpetersäure und Verdünnen mit destilliertem Wasser eine beinahe klare und farblose Lösung

erhalten. Nach Zerstören der Stickstoffoxide durch Erhitzen mit Kaliumpermanganat, Reduktion des überschüssigen Kaliumpermanganats mit Hydroxylamin und Überführen des Quecksilbers durch Zinn(II)-chlorid in den atomaren Zustand erfolgte die Messung mit flammenloser Atomabsorptionsspektrometrie nach dem Kaltdampfverfahren [3]. Als Messgerät wurde der Atomabsorber Perkin-Elmer 306 mit dem Hg-Zusatz von Perkin-Elmer verwendet.

Bei der Mineralisierung von Testlösungen mit Methylquecksilberchlorid und Phenylquecksilberchlorid wurde das Quecksilber quantitativ erfasst.

6. Ergebnisse der Schwermetallbestimmungen

6.1 Datenbekanntgabe

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 6 bis 10 zusammengefasst. Wie aus Tabelle 5 ersichtlich, betrug die Anzahl der je Gruppe untersuchten Organproben 25. Für die Angabe der niedrigsten Extremwerte (min.) in den Tabellen 6 bis 10 sowie für die Berechnung der arithmetischen Mittelwerte wurden unter der Erfassungsgrenze der Bestimmungsmethode liegende Werte als die Hälfte des Wertes der jeweiligen Erfassungsgrenze angenommen.

Als Erfassungsgrenzen wurden ermittelt: Cd 0,002, Cu 0,02, Pb 0,02, Zn 0,2, Hg 0,02 mg/kg Organmaterial.

Tabelle 6. Quecksilber (Hg). Durchschnittswerte mit Streuungen und Extremwerten in mg/kg ungetrocknetem Material.

Table 6. Mercury (Hg). Mean values with deviations and range, expressed in mg/kg undried material.

		Bielersee			Walensee		
		$\bar{x} \pm s$	Min.	Max.	$\bar{x} \pm s$	Min.	Max.
Leber	1973	0,085 ± 0,037	0,043	0,224	0,043 ± 0,021	0,010	0,100
	1974	0,135 ± 0,059	0,084	0,340	0,031 ± 0,007	0,018	0,048
	1975	0,141 ± 0,053	0,053	0,234	0,044 ± 0,019	0,010	0,070
Muskulatur	1973	0,176 ± 0,051	0,120	0,366	0,080 ± 0,039	0,028	0,200
	1974	0,169 ± 0,040	0,100	0,280	0,060 ± 0,011	0,044	0,094
	1975	0,207 ± 0,069	0,080	0,386	0,070 ± 0,021	0,028	0,104

Tabelle 7. Cadmium (Cd). Durchschnittswerte mit Streuungen und Extremwerten in mg/kg ungetrocknetem Material.

Table 7. Cadmium (Cd). Mean values with deviations and range, expressed in mg/kg undried material.

		Bielersee			Walensee		
		$\bar{x} \pm s$	Min.	Max.	$\bar{x} \pm S$	Min.	Max.
Leber	1973	-	-	-	-	-	-
	1974	0,050 ± 0,035	0,010	0,160	0,101 ± 0,046	0,030	0,240
	1975	0,120 ± 0,029	0,06	0,17	0,175 ± 0,068	0,08	0,39
Muskulatur	1973	0,006 ± 0,007	0,001	0,030	0,004 ± 0,004	0,001	0,020
	1974	0,0014 ± 0,0007	0,001	0,004	0,0054 ± 0,0139	0,001	0,060
	1975	0,0027 ± 0,0025	0,001	0,012	0,0037 ± 0,0033	0,001	0,014

Tabelle 8. Kupfer (Cu). Durchschnittswerte mit Streuungen und Extremwerten in mg/kg ungetrocknetem Material.

Table 8. Copper (Cu). Mean values with deviations and range, expressed in mg/kg undried material.

		Bielersee $\bar{x} \pm s$	Min.	Max.	Walensee $\bar{x} \pm s$	Min.	Max.
Leber	1973	–	–	–	–	–	–
	1974	12,68 $\pm$ 7,51	2,2	26	2,41 $\pm$ 0,82	1,0	4,0
	1975	7,88 $\pm$ 6,44	1,6	24	1,28 $\pm$ 0,40	0,6	2,2
Muskulatur	1973	0,142 $\pm$ 0,223	0,01	1,06	0,242 $\pm$ 0,290	0,01	1,26
	1974	0,118 $\pm$ 0,065	0,01	0,26	0,137 $\pm$ 0,046	0,04	0,26
	1975	0,118 $\pm$ 0,070	0,04	0,32	0,129 $\pm$ 0,066	0,02	0,28

Tabelle 9. Blei (Pb). Durchschnittswerte mit Streuungen und Extremwerten in mg/kg ungetrocknetem Material.

Table 9. Lead (Pb). Mean values with deviations and range, expressed in mg/kg undried material.

		Bielersee $\bar{x} \pm s$	Min.	Max.	Walensee $\bar{x} \pm s$	Min.	Max.
Leber	1973	–	–	–	–	–	–
	1974	0,037 $\pm$ 0,016	0,02	0,08	0,032 $\pm$ 0,020	0,01	0,10
	1975	0,065 $\pm$ 0,022	0,04	0,10	0,069 $\pm$ 0,031	0,02	0,18
Muskulatur	1973	0,017 $\pm$ 0,014	0,01	0,06	0,012 $\pm$ 0,006	0,01	0,03
	1974	0,020 $\pm$ 0,016	0,01	0,08	0,014 $\pm$ 0,007	0,01	0,04
	1975	0,041 $\pm$ 0,021	0,01	0,08	0,058 $\pm$ 0,019	0,02	0,10

Tabelle 10. Zink (Zn). Durchschnittswerte mit Streuungen und Extremwerten in mg/kg ungetrocknetem Material.

Table 10. Zinc (Zn). Mean values with deviations and range, expressed in mg/kg undried material.

		Bielersee $\bar{x} \pm s$	Min.	Max.	Walensee $\bar{x} \pm s$	Min.	Max.
Leber	1973	–	–	–	–	–	–
	1974	29,20 $\pm$ 7,14	17	48	23,29 $\pm$ 5,41	16	40
	1975	22,69 $\pm$ 4,16	12	32	18,52 $\pm$ 2,40	13	24
Muskulatur	1973	4,90 $\pm$ 1,55	2,6	8,4	6,41 $\pm$ 1,50	4,4	10,2
	1974	5,21 $\pm$ 1,35	2,8	7,8	5,11 $\pm$ 1,38	3,2	8,4
	1975	4,90 $\pm$ 1,20	2,6	8,4	6,44 $\pm$ 1,25	4,4	10,2

6.2 Vergleich der Stichproben

Die Unterschiede der Metallgehalte – von Lebern und Muskulatur, von Bieler- und Walensee, in den Jahren 1973, 1974 und 1975 – wurden mit Hilfe des Student-Tests (t-Test) auf Signifikanz geprüft. Die Auswertung führte zu den Ergebnissen, die in den Tabellen 11 und 12 zusammengefasst sind. Der Vergleich der Ergebnisse nach Probenahmejahren (1973, 1974, 1975) lässt keine eindeutigen Tendenzen im Sinne einer Zu- bzw. Abnahme bestimmter Metalle in Lebern bzw. Muskulatur erkennen, weshalb wir auf die Darstellung in einer Tabelle verzichtet haben.

Tabelle 11. Vergleich nach Herkunftsgewässern.

Table 11. Comparison of the lakes.

Metall	Speichergewebe	1973	1974	1975
Cd	Leber	-	W	W
	Muskulatur	0	0	0
Cu	Leber	-	B	B
	Muskulatur	0	0	0
Pb	Leber	-	0	0
	Muskulatur	0	0	W
Zn	Leber	-	B	B
	Muskulatur	W	0	W
Hg	Leber	B	B	B
	Muskulatur	B	B	B

B: Gehalt im Bielersee signifikant ($P=95\%$) höher als im Walensee.W: Gehalt im Walensee signifikant ($P=95\%$) höher als im Bielersee.

0: Kein signifikanter Unterschied.

Tabelle 12. Vergleich nach Speichergeweben.

Table 12. Comparison of the tissues.

Metall	Herkunftsgewässer	1973	1974	1975
Cd	Bielersee		L	L
	Walensee		L	L
Cu	Bielersee		L	L
	Walensee		L	L
Pb	Bielersee		L	L
	Walensee		L	0
Zn	Bielersee		L	L
	Walensee		L	L
Hg	Bielersee	M	M	M
	Walensee	M	M	M

L: Lebergehalt signifikant ($P=95\%$) höher als Muskulaturgehalt.M: Muskulaturgehalt signifikant ($P=95\%$) höher als Lebergehalt.

0: Kein signifikanter Unterschied.

7. Diskussion

Der Vergleich der Metallgehalte in bezug auf die beiden Herkunftsgewässer der Fische ergibt beim Bielersee für Quecksilber durchwegs höhere, für Zink und vor allem für Kupfer in den Lebern höhere Werte, hingegen beim Walensee für Cadmium in den Lebern höhere Werte; für Blei sind keine eindeutigen Unterschiede erkennbar. Eine Erklärung für erhebliche Unterschiede wäre vor allem in einer allfälligen erhöhten Belastung des einen oder des anderen Sees mit Schwermetallen

zu suchen. Im Einzugsgebiet beider Seen bestehen von seiten der Industrie hinsichtlich Metalle keine sehr bedeutenden Emissionsquellen; Einleitungen von seiten der Uhrenindustrie könnten beim Bielersee ins Gewicht fallen. An den Hängen oberhalb des linken Ufers des Bielersees wird Weinbau betrieben unter der üblichen Anwendung kupferhaltiger Spritzmittel; die in den Lebern der Bielerseefische deutlich höheren Kupfergehalte sind möglicherweise damit in Zusammenhang zu bringen. Die in den Bielerseefischen ermittelten höheren Quecksilbergehalte sind vielleicht auf gewerbliche bzw. industrielle Abwassereinleitungen zurückzuführen.

Die von uns ermittelten Ergebnisse sind im weiteren bereits publizierten Ergebnissen betreffend Schwermetalle in Fischen gegenüberzustellen. Am meisten Unterlagen sind hinsichtlich des Quecksilbers zu finden. Über Quecksilbergehalte in Fischen aus schweizerischen Gewässern liegen Veröffentlichungen von [4] und [13–15] vor. Der Vergleich mit den von Vernet [13] in der Muskulatur von Flussbarsch und weiteren Fischarten aus dem Genfersee ermittelten Werten ergibt, dass die Mittelwerte unserer Ergebnisse bei Fischen aus dem Bielersee denjenigen aus dem Genfersee sehr nahe liegen. Von Vernet [14] wurden für Fische aus weiteren Seen der Westschweiz (Lac de Joux, Murten- und Neuenburgersee) merklich niedrigere Werte als für den Genfersee gefunden. Viehl et al. [15] fanden in Fischen des Bielersees etwa gleich hohe Werte für Quecksilber wie wir; beim Briener- und Thunersee lagen sie tiefer. Hauser und Mohadjerani [4] führten Quecksilberbestimmungen in Filets von mehreren Fischarten aus Schweizer Seen durch; anhand der Häufigkeitsverteilung liegen ebenfalls die Werte für den Bielersee etwas höher als für den Walensee und für weitere Schweizer Seen. Berner [1] machte für Genferseefische ausser für Quecksilber auch Angaben für Cadmium und Blei. Über Schwermetallgehalte von Fischen in ausländischen Binnengewässern wird in [5, 7, 12, 17] berichtet.

Insofern sich die Ergebnisse mit den von uns ermittelten vergleichen lassen, liegen sie für die einzelnen Metalle grössenordnungsmässig gleich hoch, ausser bei extrem hoher Metallbelastung der Gewässer, vgl. Müller [7].

Die Gegenüberstellung der von uns gefundenen Schwermetallgehalte in bezug auf die untersuchten Organe (Leber und Muskulatur) hat ergeben, dass beim Quecksilber die Gehalte in der Muskulatur signifikant höher liegen als in den Lebern, während bei Cadmium, Kupfer, Blei und Zink gerade das Gegenteil der Fall ist. Auch in diesem Belange sind in der Zeitschriftenliteratur erheblich mehr Unterlagen über das Quecksilber als über weitere Schwermetalle zu finden. Ergebnisse von Untersuchungen an Fischmaterial aus Gewässern bzw. Versuche mit Quecksilberverbindungen an gehälterten Fischen [6, 8, 16] lassen darauf schliessen, dass der Quotient der Quecksilberkonzentrationen Leber/Muskulatur vor allem von der Quecksilberbelastung in dem Sinne abhängig ist, dass bei erhöhten Quecksilberbelastungen auch der erwähnte Quotient höher liegt.

Über die Abhängigkeit der Schwermetallgehalte von Alter, Gewicht und Länge sowie vom Geschlecht der Fische kann anhand unserer Untersuchung nichts ausgesagt werden, da gemäss dem OECD-Programm in bezug auf Alter und Geschlecht einheitliches Fischmaterial beschafft werden musste. Durch die Festlegung des Alters waren auch Gewicht und Grösse in ziemlich engen Grenzen limitiert.

Die Zeitspanne der Untersuchung – Erhebung des Fischmaterials in drei aufeinanderfolgenden Jahren – war kurz. Signifikante Tendenzen im Sinne einer Zu- oder Abnahme der Schwermetallgehalte wären nur zu erwarten gewesen, wenn sich im Laufe der Probenahmejahre oder unmittelbar vorher die Belastung der Herkunftsgewässer mit Schwermetallen ganz erheblich verändert hätte, was aber unseres Wissens nicht der Fall war. Dass die Probenerhebung während einiger Jahre erfolgte, lässt indessen unsere Aussagen über die Unterschiede der Schwermetallgehalte nach Herkunftsgewässer sowie nach Speichergewebe als bestimmter erscheinen, als wenn sie nur einmal erfolgt wäre, indem zumeist bei allen drei Probenahmejahren dieselben signifikanten Unterschiede gefunden wurden.

Bei keiner einzigen Fischprobe wurde die für die Schweiz vom Eidg. Veterinäramt festgelegte Toleranzgrenze für Quecksilber, nämlich 0,5 mg/kg Hg im Fischfleisch [19], überschritten. Zurzeit für die Schweiz rechtskräftige Toleranzgrenzen für die übrigen Schwermetalle existieren nicht.

8. Zusammenfassung

Von Fischen aus zwei Schweizer Seen, nämlich dem Bielersee und dem Walensee, die in den Jahren 1973, 1974 und 1975 gefangen worden waren, wurden Lebern und Muskulatur zur Bestimmung der Schwermetalle Hg sowie Cd, Cu, Pb und Zn verwendet. Die Untersuchung erfolgte im Rahmen eines internationalen, von der OECD aufgestellten Programms. Die Mittelwerte der Schwermetallgehalte in mg/kg ungetrocknetem Material lagen in folgenden Bereichen:

	Lebern		Muskulatur	
	Bielersee	Walensee	Bielersee	Walensee
Hg	0,08–0,14	0,03–0,04	0,17–0,21	0,06–0,08
Cd	0,05–0,12	0,10–0,17	0,001–0,006	0,004–0,006
Cu	7,9–12,7	1,3–2,4	0,12–0,14	0,14–0,24
Pb	0,04–0,06	0,03–0,07	0,02–0,04	0,01–0,06
Zn	23–29	19–23	4,9–5,2	5,1–6,4

Der Vergleich der Metallgehalte in bezug auf die beiden Herkunftsgewässer ergab beim Bielersee für Hg durchwegs höhere, für Cu und Zn in den Lebern höhere, beim Walensee für Cd in den Lebern höhere Werte. Für Pb waren keine Unterschiede erkennbar.

In bezug auf die untersuchten Organe (Lebern und Muskulatur) hat die Gegenüberstellung der ermittelten Metallgehalte ergeben, dass beim Hg die Gehalte in der Muskulatur höher liegen als in den Lebern, während bei Cd, Cu, Pb, Zn die Gehalte in den Lebern höher liegen.

Die für die Schweiz festgelegte Toleranzgrenze für Hg, nämlich 0,5 mg/kg im Fischfleisch, wurde bei keiner einzigen Fischprobe überschritten.

SUMMARY

Heavy metals (Hg, Cd, Cu, Pb, Zn) in liver and muscle tissue of fresh-water perch (Perca fluviatilis) of the Lake of Biel and the Walensee

Liver and muscle tissue from fish caught between 1973 and 1975 in two Swiss lakes, namely the Lake of Biel and the Walensee, were analyzed for the heavy metals Hg, Cd, Cu, Pb and Zn. The research project was carried out within the framework of an international OECD programme.

The mean of the heavy metal concentrations in mg/kg undried material lay within the following ranges:

	Liver		Muscle	
	Lake of Biel	Walensee	Lake of Biel	Walensee
Hg	0.08-0.14	0.03-0.04	0.17-0.21	0.06-0.08
Cd	0.05-0.12	0.10-0.17	0.001-0.006	0.004-0.006
Cu	7.9-12.7	1.3-2.4	0.12-0.14	0.14-0.24
Pb	0.04-0.06	0.03-0.07	0.02-0.04	0.01-0.06
Zn	23-29	19-23	4.9-5.2	5.1-6.4

The comparison of metal concentrations in fish originating from the two lakes revealed for the Lake of Biel higher Hg values throughout and higher Cu and Zn values in the livers, whereas for the Walensee the Cd values were found to be higher in the livers. The Pb concentrations did not differ significantly.

With regard to the examined organs (livers and muscles) the comparison showed higher Hg concentrations in the muscles than in the livers. The Cd, Cu, Pb and Zn concentrations, however, were found to be higher in the livers.

Not a single fish sample exceeded Switzerland's admissible tolerance level for Hg, namely 0.5 mg/kg in fish meat.

RÉSUMÉ

Métaux lourds (Hg, Cd, Cu, Pb, Zn) contenus dans les foies et les muscles de la perche (Perca fluviatilis) des lacs de Bienne et de Walenstadt

Les métaux lourds Hg, Cd, Cu, Pb et Zn ont été déterminés dans les foies et les muscles de poissons pêchés entre 1973 et 1975 dans deux lacs suisses, à savoir, les lacs de Bienne et de Walenstadt. Le projet de recherche a été effectué dans le cadre d'un programme international établi par l'OECD.

Les valeurs moyennes des teneurs en métaux lourds en mg/kg de matière non séchée se situaient dans les limites suivantes:

	Foies		Muscles	
	Lac de Bienne	Lac de Walenstadt	Lac de Bienne	Lac de Walenstadt
Hg	0.08-0.14	0.03-0.04	0.17-0.21	0.06-0.08
Cd	0.05-0.12	0.10-0.17	0.001-0.006	0.004-0.006
Cu	7.9-12.7	1.3-2.4	0.12-0.14	0.14-0.24
Pb	0.04-0.06	0.03-0.07	0.02-0.04	0.01-0.06
Zn	23-29	19-23	4.9-5.2	5.1-6.4

En comparant les teneurs en métaux en provenance des deux lacs, on a observé que les valeurs pour le Hg étaient toujours plus élevées pour le lac de Bienne, quant au Cu et Zn, les valeurs les plus élevées ont été décelées dans les foies. Pour le lac de Walenstadt cependant, les foies présentaient des teneurs en Cd plus élevées. Les teneurs en Pb ne montraient pas de divergences sensibles. En considérant les organes examinés (foies et muscles), la comparaison des teneurs en métaux déterminées a révélé que celles en Hg étaient plus élevées dans les muscles que dans les foies, tandis que les teneurs en Cd, Cu, Pb et Zn plus élevées ont été observées dans les foies.

En ce qui concerne le Hg, aucun échantillon de poisson n'a dépassé la limite de tolérance admissible en Suisse, à savoir 0.5 mg/kg par poisson.

VERDANKUNG

Den Herren Berufsfischern A. Martin und H. Pilloud, Ligerz, und E. Walser, Unterterzen, danken wir für die Beschaffung der Fische, Frl. C. Kühn für die Präparation der zu untersuchenden Organe, Herrn J. Bel für die Altersbestimmungen und Frau W. Kempa für die Schwermetallbestimmungen.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 Berner, C.: Pollution mercurielle dans le bassin Lémanique. Bull. ARPEA, 79, 34-37 (1976).
- 2 Gleit, C.E., und Holland, W.D.: Use of electrically excited oxygen for the low temperature decomposition of organic substances. Analyt. Chem. 34, 1454-1457 (1962).
- 3 Hatch, W.R., und Ott, W.L.: Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. Analyt. Chem. 40, 2085-2087 (1968).
- 4 Hauser, E., und Mohadjerani, H.: Zur Quecksilberbelastung tierischer Lebensmittel. I. Mitt. Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg. 67, 389-401 (1976).
- 5 Lovett, R.J.: A survey of the total Cadmium content of 406 fish from 49 New York State fresh waters. J. Fish. Res. Bd Can. 29, 1283-1290 (1972).
- 6 Middaugh, D.P., und Rose, C.L.: Retention of two mercurials by Striped Mullet, *Mugil cephalus*. Water Res. 8, 173-177 (1974).
- 7 Müller, G., und Förstner, F.: Cadmium-Anreicherung in Neckar-Fischen. Naturwissenschaften 60, 258-259 (1973).
- 8 Potter, L., Kidd, D., und Standiford, D.: Mercury levels in Lake Powell. Bioamplification of mercury in man-made reservoir. Envir. Sci. technol. 9, 41-46 (1975).
- 9 Schindler, P.W., und Santschi, P.H.: Unsere Seen aus der Sicht des Chemikers - Probleme der Chemischen Limnologie. Chimia 32, 1-9 (1978).
- 10 Sjöstrand, B.: Simultaneous determination of mercury and arsenic in biological and organic materials by activation analysis. Analyt. Chem. 36, 814-819 (1964).
- 11 Tschumi, P.A.: Eutrophierung, Primärproduktion und Sauerstoffverhältnisse im Bielersee. Gas, Wasser, Abwasser 57, 245-252 (1977).
- 12 Uthe, J.F., und Bligh, E.G.: Preliminary survey of heavy metal contamination of Canadian freshwater fish. J. Fish. Res. Bd Can. 28, 786-788 (1971).
- 13 Vernet, J.P., Chappuis, A., Favarger, P.Y., und Davaud, E.: Teneur en mercure des poissons du Léman. Campagne 1975. Bull. ARPEA 74, 23-44 (1976).
- 14 Vernet, J.P., Davaud, E., Favarger, P.Y., und Chappuis, A.: Teneur en mercure des poissons des Lacs de Joux, Neuchâtel et Morat. Campagne 1976. Bull. ARPEA 86, 19-30 (1978).
- 15 Viehl, M., Favarger, P.-Y., Davaud, E., und Vernet, J.P.: Teneur en mercure des poissons des lacs de Brienz, Thoune et Bienne. Campagne 1977. Université de Genève, laboratoire de limnologie, 10, Route Suisse, CH-1290 Versoix.
- 16 Wagner, H.: Quecksilbergehalt in Gewässern. Ein akutes Problem? Münchn. Beitr. Abwass.-, Fisch.- u. Flussbiol., Wasser für die Erholungslandschaft 26, 263-270 (1975).
- 17 Yediler, A.: Die Akkumulation von Zink in Pflanzen, Sediment und Fischen. Z. Wass.- u. Abwasserforsch. 11, 11-13 (1978).
- 18 Zimmermann, U., und Suter, P.: Beiträge zur Limnologie des Walen-, Zürich-Ober- und Zürichsees. Schweiz. Z. Hydrol. 38, 71-96 (1976).
- 19 Kreisschreiben des Eidg. Veterinäramtes betr. Quecksilbergehalt von Fischen und Fischprodukten vom 20. Mai 1972.

Adressen der Autoren: Dr. H.-R. Hegi, EAWAG, CH-8600 Dübendorf, Schweiz - Dr. W. Geiger, Seeforschungslaboratorium der EAWAG/ETH, CH-6047 Kastanienbaum, Schweiz.