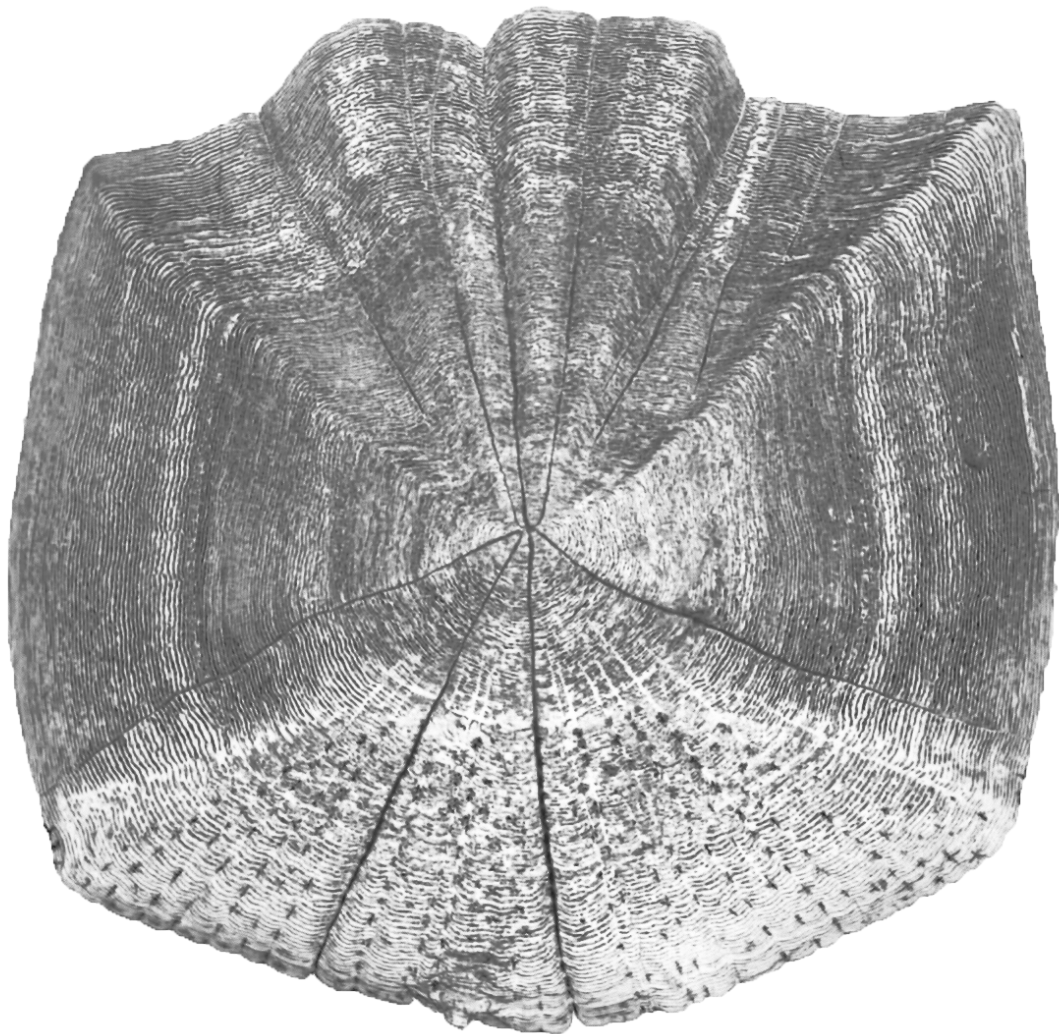


Maturitätsarbeit | Samuel Schönholzer | Klasse 4eW | 14.12.2020
Kantonsschule Büelrain Winterthur | Betreut durch Nils Waespe



Entwicklung von Schwermetallen in Rhein-Fischen

Untersuchung der Kontamination von Hochrhein-Fischen mit Cadmium, Quecksilber und Blei am Beispiel von Rotaugen

Titelbild: Fischechuppe, Samuel Schönholzer 2020

Abstract

In dieser Arbeit wird die Entwicklung der Kontamination mit ausgewählten Schwermetallen in Rotaugen aus dem Hochrhein über die letzten 35 Jahre untersucht. Dafür wurden aktuelle Daten zur Fischbelastung erhoben und NADUF Wasserdaten ausgewertet. Als Kontrollgruppe wurden Rotaugen aus dem Brienersee untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl im Wasser des Hochrheins als auch in den Rotaugen die Schwermetallbelastung deutlich zurückgegangen ist. Die Abnahme in den Rotaugen ist teilweise geringfügiger als im Wasser. Dies ist vermutlich der Persistenz der Schwermetalle in den Sedimenten geschuldet. Die höchsten Belastungen sind mit Quecksilber zu finden. Die Kontamination mit Cadmium und Blei ist gering. Die Belastung der Kontrollgruppe aus dem Brienersee ist wider Erwarten ähnlich wie im Rhein bei Basel. Alle gemessenen Werte im Hochrhein und im Brienersee liegen weit unter den gesetzlichen Höchstgehalten für Metalle im Muskelfleisch von Fischen.

Inhalt

1	Vorwort	6
2	Einleitung	7
2.1	Hintergrund und Stand der Forschung	7
2.2	Fragestellung und Aufbau der Maturitätsarbeit	8
3	Schwermetalle	9
3.1	Cadmium	10
3.1.1	Verwendung und Umwelteinträge	10
3.1.2	Beurteilungswerte	10
3.2	Quecksilber	11
3.2.1	Verwendung	11
3.2.2	Umwelteinträge und Vorkommen in der Umwelt.....	11
3.2.3	Beurteilungswerte	12
3.3	Blei	13
3.3.1	Verwendung	13
3.3.2	Umwelteinträge und Vorkommen in der Umwelt.....	13
3.3.3	Beurteilungswerte	14
4	Historische Daten	16
4.1	Schwermetallkonzentration im Hochrhein.....	16
4.1.1	Methodik	16
4.1.2	Cadmium	17
4.1.3	Quecksilber	18
4.1.4	Blei	19
4.1.5	Zusammenfassung und Interpretation	20
4.2	Schwermetallgehalte in Fischen.....	20
4.2.1	Alter, Frischgewicht und Totallänge der Rotaugen	23
4.2.2	Fettanteil von Filet	24
4.2.3	Rückstände an Schwermetallen.....	25
4.2.4	Beziehung zwischen Schwermetallgehalt und Alter bzw. Fettanteil der Rotaugen.....	27

5	Aktuelle Daten	28
5.1	Untersuchungsgebiet	28
5.2	Fischart	30
5.3	Elemente	32
5.4	Material und Methode	32
5.4.1	Fischartentnahme, Totalgewicht, Totallänge	32
5.4.2	Schuppen- und Filetproben	32
5.4.3	Altersbestimmung der Rotaugen	33
5.4.4	Messung der Konzentration von Blei, Cadmium und Quecksilber.....	33
5.5	Ergebnisse des Untersuchs	35
5.5.1	Totalgewicht, Totallänge, Alter der Rotaugen	35
5.5.2	Schwermetall Konzentration	39
6	Diskussion	46
7	Schlusswort	49
A.	Quellenverzeichnis	I
B.	Verzeichnis der Gesetzesgrundlagen	III
C.	Abbildungsverzeichnis.....	III
D.	Tabellenverzeichnis	IV
E.	Anhang	V

1 Vorwort

Es ist schon lange bekannt, dass Schwermetalle sehr schädlich für die Umwelt und den Menschen sein können. Dieses Thema wurde zum Beispiel durch die Umweltvergiftung mit Quecksilber in Minamata, Japan, in den 1950er Jahren weltbekannt. Es wird geschätzt, dass etwa 3'000 Menschen an der Vergiftung gestorben sind und rund 17'000 mehr oder weniger stark geschädigt wurden. In den folgenden Jahrzehnten wurde intensiv an den Folgen und Auswirkungen von Schwermetallen auf die Umwelt geforscht.¹

Besondere Aufmerksamkeit hat dieses Thema über die letzten zwei Jahrzehnte auch in der Schweiz gefunden, als hohe Schwermetallkonzentrationen in Meerfischen, welche im Detailhandel verkauft werden, gemessen wurden.

Als ich davon gelesen habe, fragte ich mich, wie es bezüglich der Schwermetalle in unseren heimischen Fischen steht. Dies, weil ich selbst angeln gehe und den Fang auch konsumiere. Nach intensiver Recherche wurde klar, dass weder Wissenschaft noch Bund oder Kantone dazu in der Schweiz flächendeckende oder grossangelegte Analysen gemacht haben. Lediglich aus dem Rhein gibt es vereinzelte Untersuchungen. Die letzte grössere Arbeit im Rahmen einer Dissertation ist jedoch bereits mehr als 30 Jahre alt. Wie sieht also der heutige Stand aus? Wie hat sich die Situation entwickelt? Im Rahmen meiner Maturitätsarbeit bin ich dieser Frage nachgegangen.

¹ (Bundesamt für Umwelt Kampf gegen Quecksilber, 2017, Internet) (Environmental Health Department/Ministry of the Environment Japan, 2002, Internet)

2 Einleitung

Die Einleitung wird in zwei Teile gegliedert. Zuerst wird der Hintergrund des Themas und der heutige Stand der Forschung erläutert. In einem zweiten Teil werden die Fragestellung und der Aufbau erklärt.

2.1 Hintergrund und Stand der Forschung

Der Untersuch von Fischen auf die Kontamination mit Schwermetallen ist von Bedeutung, da dieses Thema einen grossen Teil der Bevölkerung betrifft.

Einerseits birgt eine Belastung von Fischen mit Schwermetallen die Gefahr, dass man nach dem Konsum eines solcher Fische einen gesundheitlichen Schaden erleiden kann. Die Ernsthaftigkeit davon wurde durch mehrere tragische Unfälle rund um die Welt bewiesen. Der wohl bekannteste Vorfall einer Schwermetallvergiftung von Menschen ereignete sich in den 1950er Jahren in der Stadt Minamata, Japan. Aus zuerst unerklärlichen Gründen erlitten damals aussergewöhnlich viele Personen schwere Schäden am zentralen Nervensystem. Später wurde die Ursache bei einem Chemiekonzern gefunden, welcher über Jahre quecksilberhaltige Abwasser in die Umwelt geleitet hatte. Diese Abwasser sind anschliessend in das Meer vor Minamata geflossen. Dort wurde das toxische Schwermetall von Algen, Meerestieren und Fischen aufgenommen. Da Fisch ein wichtiges Nahrungsmittel für die Bewohner war, nahm auch die Belastung von Menschen im Verlaufe der Zeit zu. Es wird geschätzt, dass ca. 3000 Menschen aus Minamata an den Folgen einer Quecksilbervergiftung gestorben sind.²

Andererseits kann die Kontamination von Fischen als Indikator für die Schwermetallbelastung der gesamten Umwelt in Luft, Wasser und Boden gesehen werden.

Die Auswirkungen von Schwermetallen auf die Umwelt, Mensch und Fisch sind heute weitgehend und im Detail erforscht. Über die Schwermetallbelastung von Schweizer Fischen gibt es kein Monitoring Programm und keine grösseren Studien. Der letzte systematische Untersuch ist eine Dissertation von Klaus Parey aus dem Jahr 1988. Es wurde die Belastung von Rhein-Fischen auf Cadmium, Quecksilber und Blei analysiert. Heute forscht die Eawag (Wasserforschungsinstitut der ETH) punktuell über die Aufnahme und die Auswirkung von Schwermetallen auf die Entwicklung von Fischembryonen.

² (Bundesamt für Umwelt Kampf gegen Quecksilber, 2017, Internet) (Environmental Health Department/Ministry of the Environment Japan, 2002, Internet)

2.2 Fragestellung und Aufbau der Maturitätsarbeit

Da Schweizer Fische über die letzten Jahre nicht mehr auf Schwermetalle untersucht wurden, stellt sich die Frage, wie es um deren Belastung heute und Entwicklung über die Jahre steht. Dafür werden neue Daten von Schwermetallgehalten in Fischen erhoben und mit alten Daten verglichen. Da ein direkter Zusammenhang zwischen der Belastung in Fischen und der Belastung im Oberflächengewässer erwartet werden kann, werden zusätzlich Wasserdaten ausgewertet.

Zum besseren Verständnis dieser Maturitätsarbeit dient folgende Aufstellung:

Die **Ziele der Maturitätsarbeit** sind:

- Vergleich von Schwermetallgehalt in Fischen heute und gestern.
- Vergleich von Schwermetallgehalt in Wasser heute und gestern.

Der **Umfang der Maturitätsarbeit** ist wie folgt:

- Untersuchungsgebiet: Hochrhein Bodensee bis Basel (Kapitel 5.1).
- Fischart: Rotaugen (Kapitel 5.2).
- Schwermetalle: Cadmium, Quecksilber, Blei (Kapitel 5.3).

Das **Vorgehen und der Aufbau dieser Arbeit** ist wie folgt:

- Kapitel 3: Relevante **Informationen zu Schwermetallen** und deren Wirkung auf die Umwelt.
- Kapitel 4: Strukturierte Darstellung **historischer** Wasser- und Fischbelastungsdaten.
- Kapitel 5: Messung und Resultate **aktueller, selbst erhobener** Fischbelastungsdaten.
- Kapitel 6: **Vergleich** historischer und aktueller Belastungsdaten.

3 Schwermetalle

Als Schwermetalle werden Metalle mit einer Dichte von mehr als 5 g/cm^3 bezeichnet. Sie sind natürlich in der Umwelt zu finden. Freigesetzt werden sie sowohl natürlich als auch durch den Menschen. Dabei können sie in die Luft, den Boden oder Gewässer emittiert werden.³

Metalle können in zwei Gruppen aufgeteilt werden: essentielle und nicht-essentielle Metalle. Nicht-essentielle Metalle werden von einem Organismus nicht zum Leben benötigt. Sie können bereits in kleinsten Mengen den Metabolismus des Organismus stören. Sie wirken, abgesehen von geringsten Mengen, meist toxisch.⁴

Für diese Untersuchung wurden die drei Schwermetalle Cadmium (Cd), Quecksilber (Hg) und Blei (Pb) untersucht. Sie sind nicht-essentiell. Die Toxizität eines Elements in der Umwelt hängt vor allem von seiner Verbindung und dessen Löslichkeit ab. Die ausgewählten Schwermetalle gelten als besonders toxisch.⁵

In der Natur kommen Metalle als Ionen, in anorganischen oder organischen Verbindungen vor. Metallverbindungen werden teils erst durch eine Umwandlung in eine dieser Formen richtig toxisch z.B. bei der Methylierung von Quecksilber. Dies ist eine organische Verbindung von Quecksilber und kann einfacher von Organismen aufgenommen werden und ist in der Folge toxischer.⁶

Das Bestehenbleiben (*Persistenz*) und die schwierige Ausscheidbarkeit von Metallen kann in Organismen zu einer Akkumulation führen, welche die Konzentration ihres Umfeldes übersteigt. Dieser Prozess wird *Bioakkumulation* genannt. Einige Metalle reichern sich zudem in der Nahrungskette an. Das wird *Biomagnifikation* genannt. Am Ende einer Nahrungskette können daher Belastungen um ein Vielfaches höher als im Wasser, dem Boden oder in der Luft sein.⁷

Metalle können, anders als organische Schadstoffe, in der Umwelt weder biologisch noch chemisch abgebaut werden. Dies führt dazu, dass sie oft unverändert weit transportiert und deponiert werden. In abgelegenen Gebieten, wo nebst den natürlichen Quellen keine weiteren Emissionen vorhanden sind, kann es also zu höheren Depositionen als Emissionen kommen.⁸

Schwermetalle werden im Boden und in Sedimenten stark angereichert, da sie hier so festgebunden werden, dass fast keine Auswaschung möglich ist.⁹

Als nächstes wird auf die ausgewählten Schwermetalle Cadmium, Quecksilber und Blei ausführlicher eingegangen. Sie sind nach ihrer Stellung im Periodensystem der Elemente geordnet. Alle Dichten sind für 20° Celsius angegeben.

³ (Bliefert, 2002, S. 360)

⁴ (Bliefert, 2002, S. 354)

⁵ (Bliefert, 2002, S. 355)

⁶ (Bliefert, 2002, S. 356, 358)

⁷ (Bliefert, 2002, S. 53, 359) (Wood/Farrell/Brauner, 2012, S. 261)

⁸ (Bliefert, 2002, S. 358, 360)

⁹ (Bliefert, 2002, S. 358)

3.1 Cadmium

Cadmium (Cd) steht im Periodensystem der Elemente an der 48. Stelle und hat eine Dichte von 8.64 g/cm³.

3.1.1 Verwendung und Umwelteinträge

Cadmium wird aufgrund seiner Toxizität nur in wenigen Bereichen verwendet. Die Hauptverwendungen waren als Farbpigmente, in Legierungen und elektronischen Teilen.¹⁰

Die Cadmiumemissionen sind rückläufig. Für die Emission und Deposition von Cadmium in der Schweiz liegen keine Zahlen vor. Messungen zufolge betragen die Cadmiumemissionen noch etwa ein Fünftel derjenigen vor 40 Jahren. Die Emissionen sind zum grössten Teil auf den Menschen zurückzuführen. Als Hauptquellen gelten Verbrennungen, Feuerungen und Produkte, in welchen Cadmium verarbeitet wurde. Natürliche Quellen sind Gesteine, aus welchen Cadmium freigesetzt wird.¹¹

Cadmium gelangt vor allem in die Luft. Durch die Deposition aus der Luft gelangt es in den Boden und die Oberflächengewässer. Es akkumuliert in der Nahrungskette und hat bei chronischer Belastung schon in geringer Menge eine toxische Wirkung auf Menschen und Tiere. Einige Formen von Cadmium gelten als krebserzeugend. Fische nehmen Cadmium hauptsächlich über die Kiemen und den Verdauungstrakt auf.¹²

3.1.2 Beurteilungswerte

Beurteilungswerte für Cadmium dienen dem Schutz der Umwelt und der Gesundheit des Menschen. In Tabelle 1 sind die Beurteilungswerte der Schweiz für Oberflächengewässer und Muskelfleisch von Fischen aufgeführt.

Tab. 1 Beurteilungswerte Cadmium

Art des Beurteilungswerts	Parameter	Wert	Quelle
Anforderung an die Wasserqualität oberirdischer Gewässer	Cadmium (Cd)	0,05 µg/l (gelöst)	Gewässerschutzverordnung (GSchV 814.201 Anhang 2) Stand 01.04.2020
Höchstgehalte für Metalle im Muskelfleisch von Fischen	Cadmium (Cd)	0,05 mg/kg	Verordnung des EDI über die Höchstgehalte für Kontaminanten (VHK 817.022.15 Höchstgehalte für Metalle und Metalloide Teil B) Stand 01.07.2020

¹⁰ (Bundesamt für Umwelt Cadmium, o. D., Internet)

¹¹ (Bliefert, 2002, S. 369) (Bundesamt für Umwelt Cadmium, o. D., Internet)

¹² (Bliefert, 2002, S. 369) (Bundesamt für Umwelt Cadmium, o. D., Internet) (Wood/Farrell/Brauner, 2012, S. 148)

3.2 Quecksilber

Quecksilber (Hg) steht an der 80. Stelle im Periodensystem der Elemente und besitzt eine Dichte von 13.55 g/cm^3 .

«Wegen des weiträumigen Transports in der Atmosphäre, seiner Persistenz in der Umwelt und seiner Fähigkeit zur Bioakkumulation in Ökosystemen sowie aufgrund seiner toxischen Eigenschaften ist Quecksilber eine besonders besorgniserregende Chemikalie.»¹³

3.2.1 Verwendung

Aufgrund von Einschränkungen und Verboten für die Verwendung von Quecksilber in der Schweiz seit über 30 Jahren wird Quecksilber bei uns heute nur noch in überschaubaren Mengen und Anzahl Verwendungen eingesetzt. Mit den Verboten in den letzten Jahren, fällt die Schätzung für den Verbrauch von Quecksilber im Jahr 2020 auf einen Fünftel der Menge von 2016. Bis 2016 wurde Quecksilber in folgenden Gebieten eingesetzt, geordnet nach Mengen; Hilfsstoffe in industriellen Prozessen, Kunststoffadditive, Messgeräte und Messzwecke, Entladungslampen, Batterien, Dentalamalgam. Schätzungen zufolge wird im Jahr 2020 Quecksilber nur noch zu Forschungs- und Messzwecken benötigt.¹⁴

3.2.2 Umwelteinträge und Vorkommen in der Umwelt

Luft

Quecksilber wird in die Luft, in Gewässer und in Böden eingetragen. Die Luftemissionen von Quecksilber wurden von ca. 6600 kg im Jahr 1990 auf ca. 720 kg bis zum Jahr 2005 um 90% gesenkt. Seither ist der Trend weiterhin abnehmend, jedoch weniger stark. In der Schweiz wurde im Jahr 2015 rund 660 kg Quecksilber in die Luft eingetragen. Die wichtigsten Emissionsquellen waren Feuerungen für die Energieerzeugung (inkl. Kehrichtverbrennung) und Industrie sowie industrielle Prozesse. Sie machten einen Anteil von 79% der Emissionen aus. Bei den restlichen Emissionsquellen handelt es sich primär um Gebäudebrände und andere Feuerungen.¹⁵

Es wurde berechnet, dass die Deposition von Quecksilber aus der Luft im Jahr 1990 1400 kg betrug und bis 2015 auf 710 kg sank. Der Grund für die Differenz von Emission und Deposition liegt darin, dass die Quecksilber-Emissionen in der Atmosphäre über den gesamten Globus verteilt werden können.¹⁶

¹³ (Ritscher et al., 2018, S. 8)

¹⁴ (Ritscher et al., 2018, S. 9, 12-15)

¹⁵ (Ritscher et al., 2018, S. 20, 21)

¹⁶ (Ritscher et al., 2018, S. 20, 22)

Gewässer und Boden

Es wird geschätzt, dass 70 kg Quecksilber im Jahr 2015 in Oberflächengewässer gelangte. Rund 15% der Emissionen entfielen auf Punktquellen, welche von Abläufen kommunaler Abwasserreinigungsanlagen und Abläufen der Industrie und des Gewerbes stammen. 85% stammt aus diffusen Quellen, welche hauptsächlich die Deposition aus der Luft, Drainage und Grundwasserzufluss sowie der Erosion der Böden ausmacht.¹⁷

Wie auch andere Schwermetalle, bilden einige Formen von Quecksilber im Boden starke Komplexe, welche eine Auswaschung hemmen und somit zu einer Anreicherung führt.¹⁸

In Böden und in Sedimenten auf dem Gewässergrund kann Quecksilber durch Mikroorganismen unter anaeroben respektive anoxischen Bedingungen zu organischem Quecksilber in der Form von Methylquecksilber umgewandelt werden.¹⁹

Fische

In Fischen kommt es zu einer Bioakkumulation von anorganischem als auch organischem Quecksilber. Organisches Quecksilber ist eines von wenigen Metallen, von welchem bekannt ist, dass es sich in Nahrungsketten anreichert. Fische nehmen organisches Quecksilber hauptsächlich über die Nahrung auf und anorganisches Quecksilber über das Wasser in die Kiemen. Die Aufnahme von Quecksilber aus der Nahrung ist bedeutender als aus dem Wasser. Diese Biomagnifikation führt dazu, dass entlang der Nahrungskette höhere Quecksilbergehalte festgestellt werden können.²⁰

3.2.3 Beurteilungswerte

Im In- und Ausland wurden Beurteilungs- und Schwellenwerte für Quecksilbergehalte in der Umwelt und Biota festgelegt. Sie dienen zum Schutz der Umwelt und der Gesundheit des Menschen.²¹ In Tabelle 2 sind die Beurteilungswerte der Schweiz für Oberflächengewässer und Muskelfleisch von Fischen angegeben.

Tab. 2 Beurteilungswerte Quecksilber

Art des Beurteilungswerts	Parameter	Wert	Quelle
Anforderung an die Wasserqualität oberirdischer Gewässer	Quecksilber (Hg)	0,01 µg/l (gelöst)	Gewässerschutzverordnung (GSchV 814.201 Anhang 2) Stand 01.04.2020

¹⁷ (Ritscher et al., 2018, S. 23, 24)

¹⁸ (Ritscher et al., 2018, S. 28)

¹⁹ (Ritscher et al., 2018, S. 23, 28, 29)

²⁰ (Ritscher et al., 2018, S. 32) (Wood/Farrell/Brauner, 2012, S. 240, 261, 262, 267)

²¹ (Ritscher et al., 2018, S. 36)

Höchstgehalte für Metalle im Muskelfleisch von Fischen	Quecksilber (Hg)	0,5 mg/kg	Verordnung des EDI über die Höchstgehalte für Kontaminanten (VHK 817.022.15 Höchstgehalte für Metalle und Metalloide Teil B) Stand 01.07.2020
--	------------------	-----------	--

Da sich Quecksilber auch in Fischen aus Gewässern, welche nicht von urbanen Räumen beeinflusst werden, angereichert hat, ist heute ein Quecksilbergehalt in Fischen von 0.02 mg/kg als *ubiquitäre Grundbelastung* anzusehen.²²

Die Schweizer Bevölkerung nimmt Quecksilber hauptsächlich über die Nahrung auf. Durch Abschätzungen der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit sind die grössten Quecksilbergehalte aus allen Nahrungsmitteln in Fischen und Meeresfrüchten vorhanden. Methylquecksilber kann im menschlichen Körper besonders gut resorbiert werden und verteilt sich gleichmässig. Es können Schäden am zentralen Nervensystem entstehen, welche auch als Minamata-Krankheit bekannt ist.²³

3.3 Blei

Blei (Pb) steht im Periodensystem der Elemente an der 82. Stelle. Die Dichte beträgt 11.34 g/cm³.

3.3.1 Verwendung

Schätzungen zufolge entfällt 85% der genutzten Bleimengen in der Schweiz auf Batterien. Der restliche Anteil ist aufgeteilt auf Bauanwendungen, Verzinkung und Legierungen, Munition, Chemikalien und andere Verwendungen beispielsweise in Keramik, Glas oder als Gewichte. Blei ist national und international stark reglementiert. Eine Abnahme der Verwendung kann in den letzten Jahren nur geringfügig beobachtet werden.²⁴

3.3.2 Umwelteinträge und Vorkommen in der Umwelt

Luft

Die meisten Bleiemissionen werden in der Schweiz in die Luft abgegeben. 1980 betrug die Emissionen rund 1.3 Mio. kg, im Jahr 2005 noch ca. 19'700 kg. Diese drastische Reduktion ist hauptsächlich auf die kontinuierliche Minderung des Bleigehalts im Benzin und dem darauffolgenden Verbot von bleihaltigem Benzin im Jahr 2000 zurückzuführen. Auch dank der weiterentwickelten Technologie der Abluftbehandlung konnten Bleiemissionen reduziert werden. Der Trend ist weiterhin abnehmend, wenn auch in weitaus geringerem Ausmass. Im Jahr 2017 betrug die Bleiemissionen in die Luft noch rund

²² (Ritscher et al., 2018, S. 33, 39)

²³ (Ritscher et al., 2018, S. 40) (Environmental Health Department/Ministry of the Environment Japan, 2002, Internet)

²⁴ (Taverna et al., 2020, S. 16)

14'800 kg. Die wichtigsten Emissionsquellen neben den Abgasen des Verkehrs sind Gebäudebrände, Verbrennungen und Feuerungen.²⁵

Die Bleideposition aus der Luft auf dem Gebiet der Schweiz hat sich Berechnungen zufolge von 340 t im Jahr 1990 auf heute 30 t reduziert. Die Depositionen aus dem Jahr 2015 stammen Grossteils aus anthropogenen Emissionsquellen.²⁶

Gewässer und Boden

Die Bleieinträge in Gewässer werden zwischen punktuellen und diffusen Quellen unterschieden. Punktuelle Quellen umfassen Abwasserreinigungsanlagen und Direkteinträge wie Abläufe der Industrie und des Gewerbes. Diffuse Quellen beinhalten hauptsächlich die Deposition aus der Luft, die Erosion aus Böden und Wasserdrainage. Es wird geschätzt, dass im Jahr 2015 12'000 kg Blei in die Gewässer eingetragen wurde. Der Hauptteil stammt aus diffusen Quellen. Fischereigewichte sind problematisch, wenn sie in Gewässer verloren gehen. Denn sie können von Tieren verschluckt und im Verdauungstrakt bioverfügbar gemacht werden, dies kann für die Tiere eine ernsthafte Gesundheitsgefahr darstellen.²⁷

Die Hauptquelle der Bleieinträge in Böden ist die Deposition aus der Luft. Auf Schiessplätzen können aufgrund der Munition auffällig hohe Bleigehalte gemessen werden.²⁸

Fische

Es ist bekannt, dass es bei Blei in verschiedenen Organen der Fische zu einer Bioakkumulation kommen kann. Blei reichert sich nicht entlang der Nahrungskette an, da es vor allem in calciumhaltigen Strukturen des Fisches gebunden wird und nur spärlich im Muskelgewebe. Somit findet keine Biomagnifikation statt. Blei wird über den gleichen Weg wie Calcium aufgenommen. Dies geschieht vor allem über die Kiemen.²⁹

3.3.3 Beurteilungswerte

In der Tabelle 3 sind Beurteilungswerte für die Anforderung der Oberflächengewässer und der Höchstgehalte für Blei im Muskelfleisch von Fischen in der Schweiz angegeben.

Blei wird vor allem in anorganischer Form von Organismen aufgenommen und kann zu Vergiftungen führen.³⁰

²⁵ (Bliefert, 2002, S. 366) (Taverna et al., 2020, S. 63, 64)

²⁶ (Taverna et al., 2020, S. 64)

²⁷ (Taverna et al., 2020, S. 31, 66, 67)

²⁸ (Taverna et al., 2020, S. 65, 66)

²⁹ (Wood/Farrell/Brauner, 2012, S. 204-209)

³⁰ (Bliefert, 2002, S. 367)

Tab. 3 Beurteilungswerte Blei

Art des Beurteilungswerts	Parameter	Wert	Quelle
Anforderung an die Wasserqualität oberirdischer Gewässer	Blei (Pb)	0,001 mg/l (gelöst)	Gewässerschutzverordnung (GSchV 814.201 Anhang 2) Stand 01.04.2020
Höchstgehalte für Metalle im Muskelfleisch von Fischen	Blei (Pb)	0,3 mg/kg	Verordnung des EDI über die Höchstgehalte für Kontaminanten (VHK 817.022.15 Höchstgehalte für Metalle und Metalloide Teil B) Stand 01.07.2020

4 Historische Daten

Im Kapitel Historische Daten werden zuerst die Wasserdaten des Hochrheins der letzten 40 Jahre ausgewertet und grafisch dargestellt. Anschliessend werden die Ergebnisse der Dissertation von Klaus Parey aus dem Jahr 1988 zu den Schwermetallbelastungen in Rotaugen aus dem Hochrhein gezeigt.

4.1 Schwermetallkonzentration im Hochrhein

Schwermetalle werden grundsätzlich in das Wasser, in die Luft und in den Boden abgegeben. Aus der Luft setzen sie sich früher oder später und werden teilweise weggeschwemmt. Im Boden werden sie zu einem kleinen Teil ausgewaschen.³¹ Deswegen ist die Schwermetallkonzentration im Fliesswasser ein guter Indikator für die Umweltbelastung. Die Wasserdaten sind zudem interessant, da erwartet werden kann, dass es eine gewisse Korrelation zwischen dem Schwermetallgehalt im Wasser und in den Fischen gibt.

Die Nationale Daueruntersuchung Fliessgewässer (NADUF) wurde 1972 gegründet und umfasst ein Messnetz aus 24 Stationen, welche an Fliessgewässern in der ganzen Schweiz verteilt sind. NADUF ist ein gemeinsames Projekt des Bundesamts für Umwelt, der Eawag und seit 2003 der Eidg. Forschungsanstalt für Wald, Schnee und Landschaft. Die Dauer und der Umfang der Untersuchungen variieren an den verschiedenen NADUF-Stationen. Sie hängen von wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Interessen ab. Unter den erhobenen Parametern befinden sich auch die Konzentrationen von Cadmium, Quecksilber und Blei.³² Von Vorteil und Interesse ist der sehr lange Beobachtungszeitraum von über 40 Jahren der NADUF-Messungen.

Am Hochrhein in der Schweiz befinden sich zwei Messstationen: Rekingen (Rkm 91) und Weil (Village-Neuf) (Rkm 172). Alle angegebenen Rheinkilometer (Rkm) beziehen sich auf die internationale Rheinkilometrierung, welche an der alten Rheinbrücke in Konstanz beginnt (siehe Abbildung 4).

Bei der Entnahmestelle Weil fliesst das Wasser von rund zwei Drittel der Fläche der Schweiz vorbei. Dieses Einzugsgebiet umfasst einen Grossteil der industriellen Produktionskapazität der Schweiz.

4.1.1 Methodik

Die NADUF Messdaten stehen auf dem Internet zur Verfügung.³³ Diese Daten wurden in dieser Arbeit analysiert und in den nachstehenden Grafiken dargestellt. Dabei wurde für beide Stationen aus allen

³¹ (Bliefert, 2002, S. 358, 360)

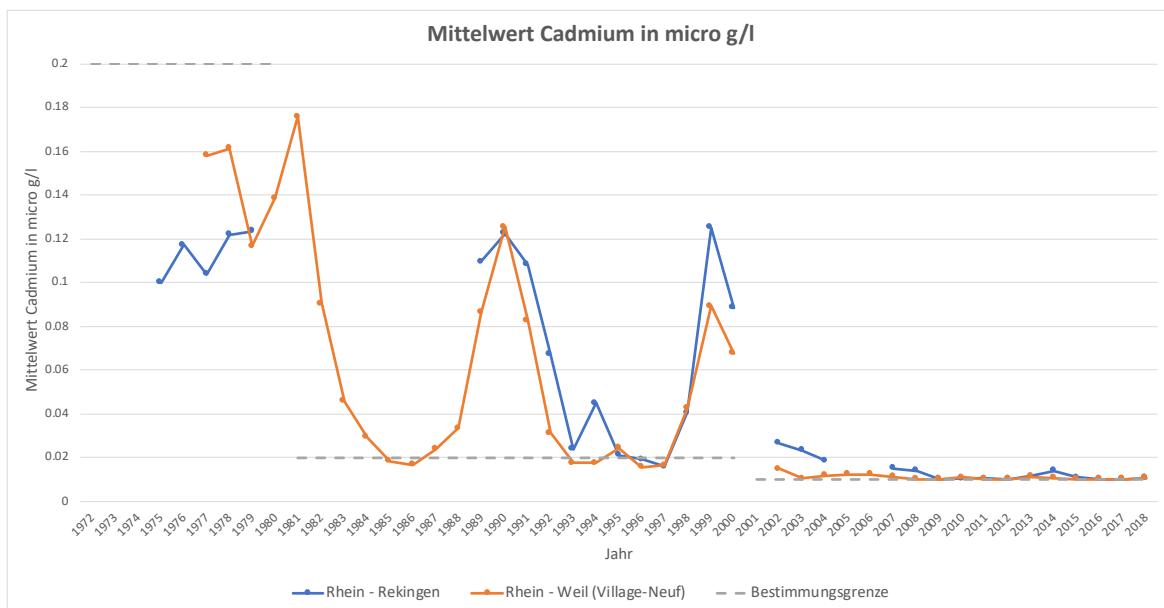
³² (Bundesamt für Umwelt NADUF, o. D., Internet), Internet

³³ (BAFU/Eawag/WSL, o. D., Internet)

vorhandenen Tages-Messungen ein Jahres-Mittelwert errechnet. Für Werte, welche unter der Bestimmungsgrenze lagen, wurde vom Bundesamt für Umwelt der halbe Bestimmungsgrenzwert eingetragen und damit gerechnet. Die Bestimmungsgrenze ist die kleinste Menge Gehalt des Analyten, welcher quantitativ bestimmt werden kann. Über die Jahre haben sich die Messmethoden verändert und wurden genauer. Die Bestimmungsgrenzen sind also tiefer geworden. Sie wurden ebenfalls in die Diagramme eingefügt.

4.1.2 Cadmium

Abb. 1 Mittelwert Cadmiumgehalt Rhein

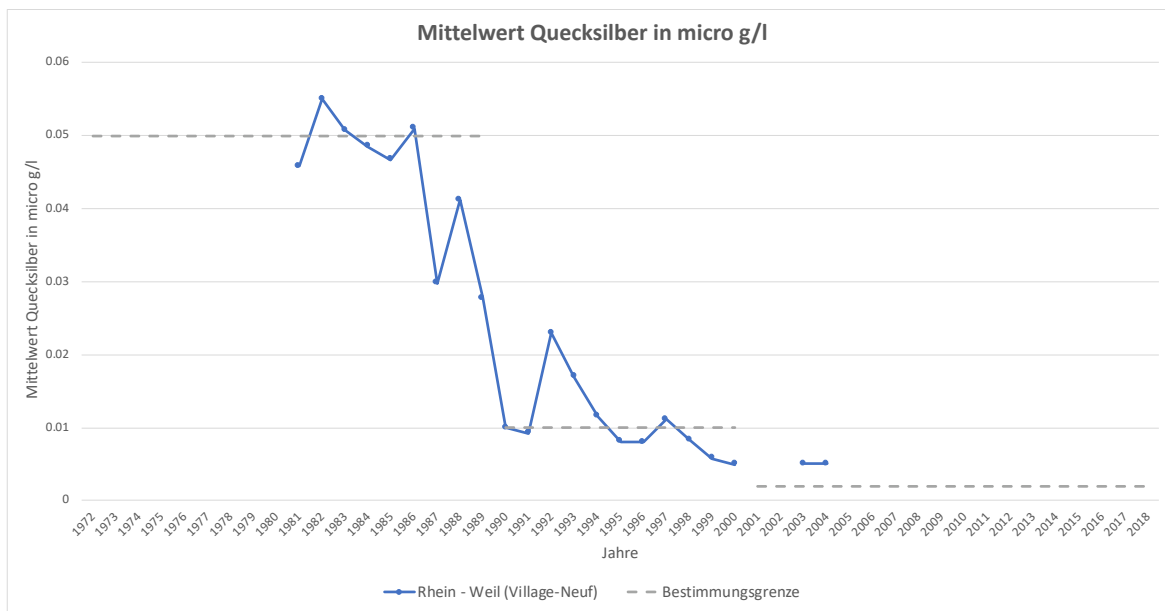


Quelle: Eigene Darstellung, Daten: (BAFU/Eawag/WSL, o. D., Internet)

Abbildung 1 zeigt die gemessenen Cadmiumkonzentrationen von 1975 bis 2018 der beiden Stationen Rekingen und Weil (Village-Neuf). Es liegen nicht von allen Jahren für beide Stationen Messwerte vor. Die gemessenen Werte befinden sich allesamt zwischen 0.01 und 0.18 micro g/l. Die Messwerte befinden sich ab 1980 mehrheitlich über der Bestimmungsgrenze. Es ist zu erkennen, dass die Messpunkte beider Stationen grundsätzlich synchron und nahe beieinander verlaufen. Der höchste Jahresmittelwert hat das Jahr 1981 mit knapp 0.18 micro g/l bei Weil (Village-Neuf). Die Cadmiumkonzentration nahmen in den darauffolgenden Jahren stark bis unter die Bestimmungsgrenze von 0.02 micro g/l ab. Um 1990 gab es bei beiden Stationen einen rasanten Anstieg der Konzentration. Nach einer schnellen Abnahme gab es knapp 10 Jahre später um 1999 nochmals einen vergleichbaren Anstieg. Dabei wurde in Rekingen etwa gleich viel Cadmium gemessen wie beim Peak von 1990. Nach diesem Anstieg ist zu sehen, dass sich der Cadmiumgehalt des Wassers sowohl in Rekingen als auch in Weil schnell auf ein tiefes Niveau um die Bestimmungsgrenze bei 0.01 micro g/l senkte. Dieses tiefe Niveau wurde seit knapp 20 Jahren nicht mehr verlassen.

4.1.3 Quecksilber

Abb. 2 Mittelwert Quecksilbergehalt Rhein



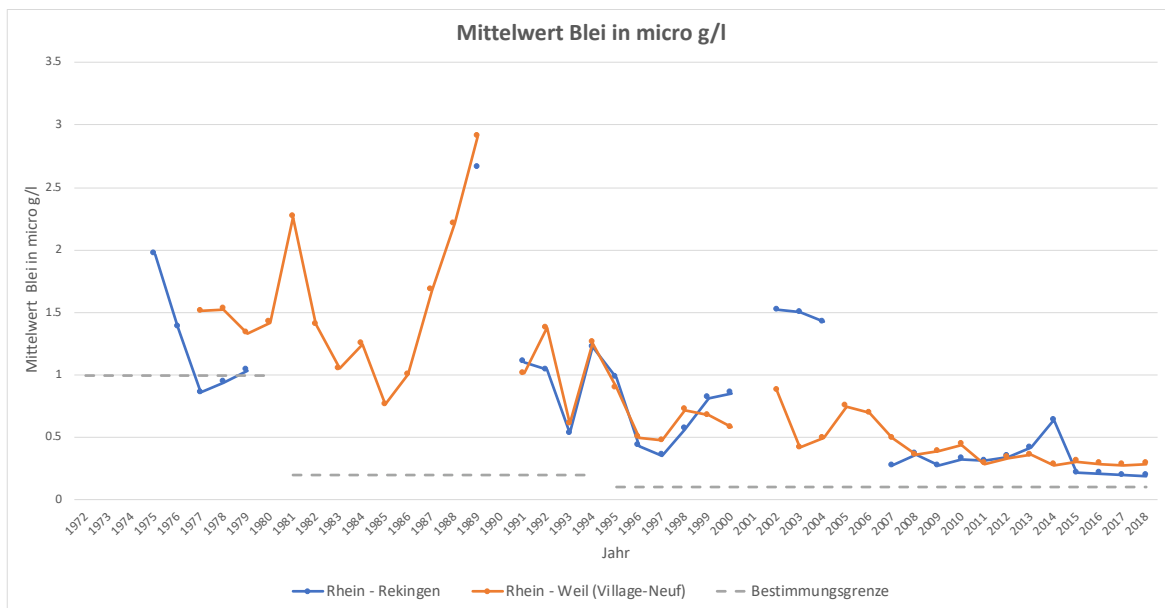
Quelle: Eigene Darstellung, Daten: (BAFU/Eawag/WSL, o. D., Internet)

Im Abbildung 2 sind die im Rhein bei Weil (Village-Neuf) festgestellten Quecksilberkonzentrationen im Zeitraum 1972 bis 2018 dargestellt. Die Quecksilberkonzentration wurde nicht in jedem Jahr gemessen. An der Station Rekingen wurden keine Werte zur Quecksilberkonzentration erhoben. Alle Werte befinden sich zwischen 0.055 und 0.005 micro g/l. Mehr als die Hälfte der Messpunkte liegen unter der Bestimmungsgrenze. Bis 1986 konnten Werte über der Bestimmungsgrenze von 0.05 micro g/l festgestellt werden. Die Messwerte bis 1991 liegen unter der Bestimmungsgrenze. 1992 wurde ein Wert von ca. 0.023 micro g/l gemessen. Es ist also eine deutliche Abnahme auszumachen. Die folgenden Werte zeigen eine weiterführende Abnahme auf. Die letzten gemessenen Werte aus den Jahren 2003/04 liegen bei 0.005 micro g/l über der Bestimmungsgrenze.

Insgesamt hat sich also die Konzentration von Quecksilber im Rheinwasser bei Weil über die letzten 40 Jahre im Trend um einen Faktor von über 10 reduziert. Deswegen wird heute wahrscheinlich Quecksilber im Wasser durch NADUF nicht mehr häufig gemessen.

4.1.4 Blei

Abb. 3 Mittelwert Bleigehalt Rhein



Quelle: Eigene Darstellung, Daten: (BAFU/Eawag/WSL, o. D., Internet)

Abbildung 3 zeigt die Mittelwerte der gemessenen Konzentrationen von Blei zwischen 1972 und 2018. Die Bleikonzentration des Rheinwasser wurde nicht in allen Jahren an beiden Stationen am Hochrhein gemessen. Die Werte liegen zwischen 3.00 und 0.01 micro g/l. Es liegen alle Mittelwerte, ausser in den Jahren 1977/87, über der Bestimmungsgrenze. Wie bei der Cadmiumkonzentration aus Abbildung 1 verlaufen auch die Bleikonzentrationen der beiden Stationen mit zwei Ausnahmen zwischen 1975 bis 1979 und 2002 bis 2004 bei der Station Rekingen synchron. Auch die Werte liegen nahe beieinander. Es ist im gesamten Zeitraum zu erkennen, dass die Bleikonzentrationen im Trend rückläufig sind. Die gemessenen jährlichen Werte schwanken allerdings deutlich. In den Jahren 1986 bis 1989 ist ein starker Anstieg der Bleikonzentration zu erkennen, welcher jedoch danach wieder ähnlich stark rückläufig ist. Somit zeigt 1991 bereits wieder ähnliche Konzentrationen wie vor diesem Anstieg gemessen wurden. Seit rund 10 Jahren liegen die Bleikonzentrationen mehrheitlich bei 0.3 micro g/l.

4.1.5 Zusammenfassung und Interpretation

Die Konzentrationen dieser drei Schwermetalle im Wasser des Rheins sind in den letzten 40 Jahren deutlich rückläufig. In den letzten Jahren stellen sie lediglich einen Bruchteil derjenigen vor 40 Jahren dar.

Trotz des allgemeinen Trends gab es zwischenzeitlich vor allem bei Cadmium aber auch Blei deutliche Ausschläge der Konzentrationen. Diese haben sich nach kurzer Zeit auf einen ähnlichen Wert wie vor dem Ausschlag normalisiert. Diese Ausschläge sind möglicherweise durch punktuelle Verunreinigungen zu erklären wie zum Beispiel der Brand von Schweizerhalle vom 01. November 1986.³⁴

Die Konzentrationen von Cadmium und Blei befinden sich seit einigen Jahren bis heute auf einem tiefen Niveau um die jeweilige Bestimmungsgrenze. Anhand der Grafik ist anzunehmen, dass dies auch für Quecksilber gilt; allerdings sind dazu keine neuen Daten von NADUF erhältlich.

Dass der Trend abnehmend ist und die Belastung über die letzten 20 Jahre klein geblieben ist, kann durch neue Technologien (z.B. Einsatz von Katalysatoren) und durch Verbote beim Einsatz der Schwermetalle erklärt werden. Weiter hat der Grad der Industrialisierung mit dem Wachstum des tertiären Sektors abgenommen.

4.2 Schwermetallgehalte in Fischen

Im Rahmen der Dissertation von Klaus Parey zum Thema «Kontamination von Rhein-Fischen mit Schwermetallen und Organochlorverbindungen» aus dem Jahr 1988 wurde der Gehalt an Schwermetallen in 56 Hechten (*Esox lucius*) und 46 Rotaugen (*Rutilus rutilus*) untersucht. Dabei standen Cadmium, Quecksilber und Blei im Fokus. Das Untersuchungsgebiet umfasste den Hoch- und Oberrhein zwischen Schaffhausen und Strassburg. An acht Stellen in diesem Rheinabschnitt wurden Fische entnommen. Davon zwei am Hochrhein; in Rheinau (km 57) und in Grenzach-Wyhlen (km 155). In Rheinau wurden nur Hechte, aber keine Rotaugen gefangen. Die Fische wurden in den Jahren 1984/85 gefangen.³⁵

Die Fischentnahmestellen und die NADUF Stationen sind in Abbildung 4 ersichtlich. Dabei sind die Stationen wie folgt in Tabelle 4 zu vergleichen.

³⁴ (Bundesamt für Umwelt Schweizerhalle, o. D., Internet)

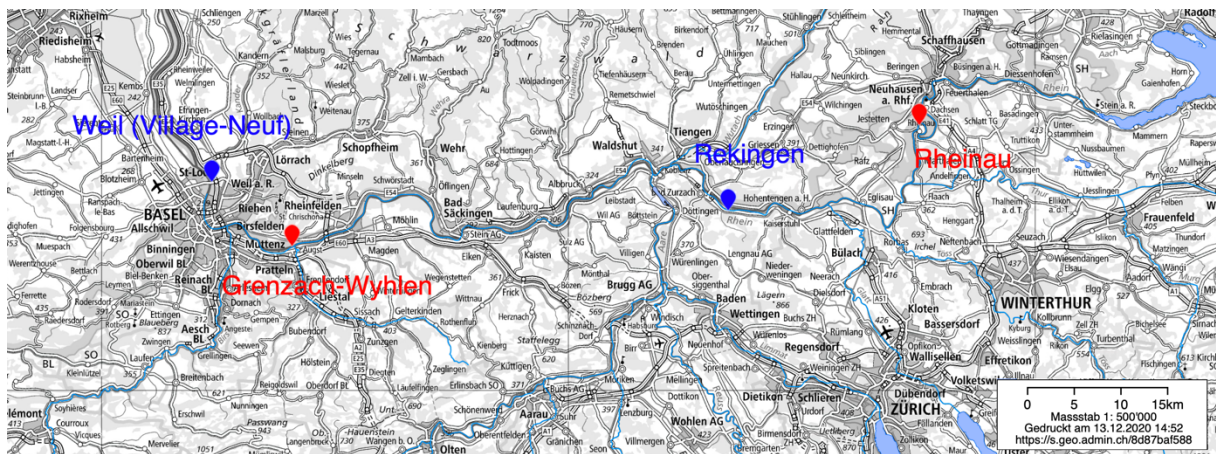
³⁵ (Parey, 1988, S. 4, 5)

Tab. 4 NADUF Stationen und Fischentnahmestellen

	Oberer Hochrhein	Niederer Hochrhein
NADUF Station	Rekingen (Rkm 91)	Weil (Village-Neuf) (Rkm 172)
Fischentnahmestelle	Rheinau (Rkm 57)	Grenzach-Wyhlen (Rkm 155)
Distanz	34 km	17 km

Quelle: (BAFU/Eawag/WSL, o. D., Internet), (Parey, 1988)

Abb. 4 Übersicht NADUF Stationen und Fischentnahmestelle



Quelle: (Swisstopo/Bundesamt für Umwelt, 2020, Internet)

Die Nachweisgrenze in der Arbeit von Parey beschreibt die kleinste Menge Gehalt des Analyten, welche quantitativ bestimmt werden kann. Die Bestimmung des Gehalts von Cadmium und Blei fand mittels Inversvoltametrischer Messung statt. Alle Konzentrationen beziehen sich auf das Frischgewicht. Die Nachweisgrenze von Cadmium liegt bei 0.005 mg/kg Frischgewicht und von Blei bei 0.008 mg/kg Frischgewicht. Der Gehalt von Quecksilber wurde mittels Atomabsorptionsspektrometrie gemessen. Die Nachweisgrenze von Quecksilber liegt bei 0.02 mg/kg Frischgewicht.³⁶

Eigene Nachrechnungen lassen darauf schliessen, dass Parey für die Schwermetallkonzentrationen, welche unter der Nachweisgrenze lagen, mit Null weitergerechnet hat. Sie sind auch in den Diagrammen mit Null angegeben.

Die Altersbestimmung bei den Hechten fand mittels eines speziellen Verfahrens statt, welches die Flossenstrahlen der Rückenflossen betrachtet. Bei den Rotaugen wurde das Alter anhand der Schuppen unter dem Binokular bestimmt. Der Fettanteil des Fischmaterials wurde ebenfalls erhoben.³⁷

³⁶ (Parey, 1988, S. 12, 13)

³⁷ (Parey, 1988, S. 14, 15)

Da für diese Maturitätsarbeit der Gehalt an Schwermetallen in Fischen nur im Muskelgewebe gemessen wurde, werden auch nur die erhobenen Gehalte von Schwermetallen im Muskelgewebe aus der Dissertation von Klaus Parey betrachtet. Auf die Gehalte von Schwermetallen, welche ausserhalb des Muskelgewebes in anderen Teilen des Fisches bestimmt wurden, wird nicht weiter eingegangen.

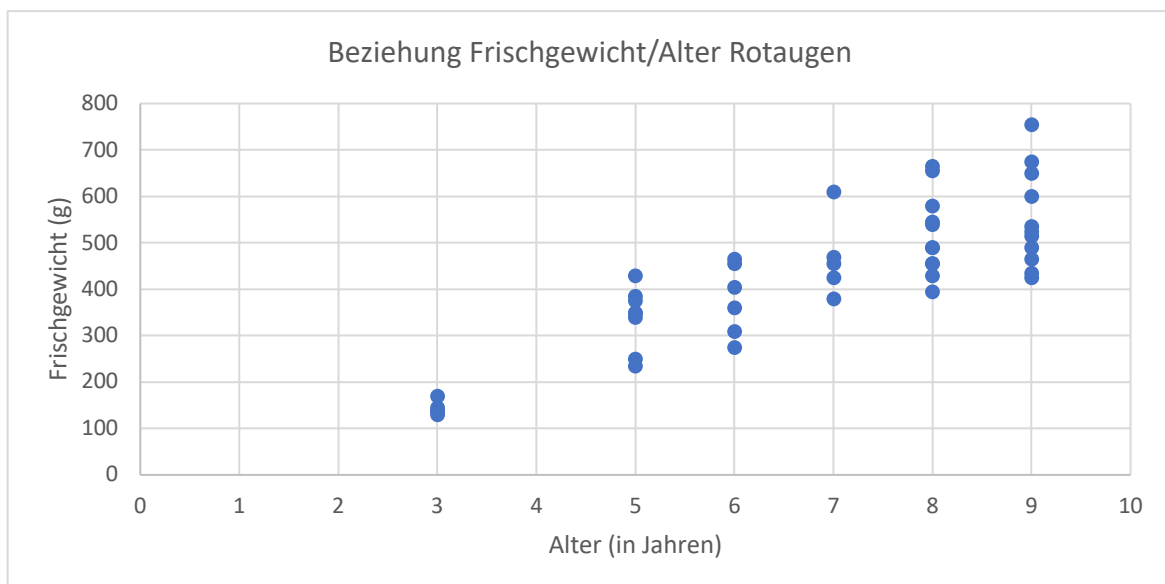
4.2.1 Alter, Frischgewicht und Totallänge der Rotaugen

Die Rotaugen von Grenzach-Wyhlen aus den Jahren 1984/85 haben ein Gewicht von 250 bis 580 g und eine Totallänge von 265 bis 340 mm.³⁸

Da im Rahmen der Dissertation auch Erbrütungsversuche durchgeführt wurden, war es notwendig überwiegend grössere, fünf bis neunjährige Rotaugen zu berücksichtigen. Diese gewährleisteten die benötigte Mindestmenge an Fischeiern.³⁹ Der Mittelwert des Alters der zehn Rotaugen von Grenzach-Wyhlen aus den Jahren 1984/85 beträgt sieben Jahre.

Die Abbildungen 5, 6 und 7 zeigen die Beziehung von Totallänge zum Frischgewicht sowie dieser beiden Parameter zum Alter der untersuchten Rotaugen des Rheins.⁴⁰ Dafür wurden die Daten aller Rotaugen aus der Arbeit von Parey dargestellt, um den Trend aufzuzeigen.

Abb. 5 Beziehung Frischgewicht/Alter Rotaugen 1984/85



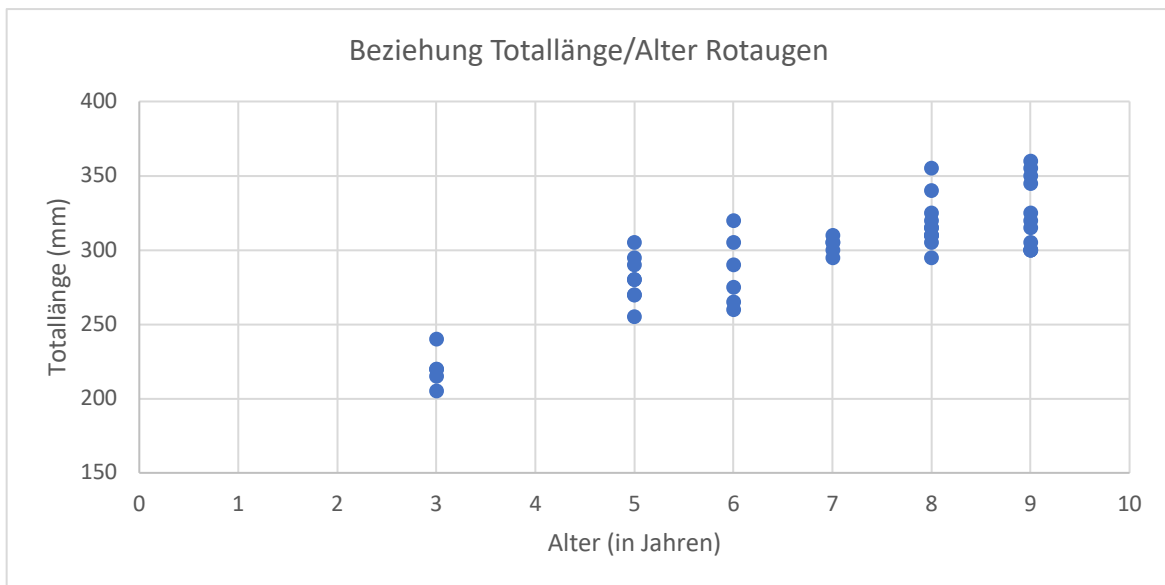
Quelle: In Anlehnung an (Parey, 1988, S. 56)

³⁸ (Parey, 1988, S. 169)

³⁹ (Parey, 1988, S. 55)

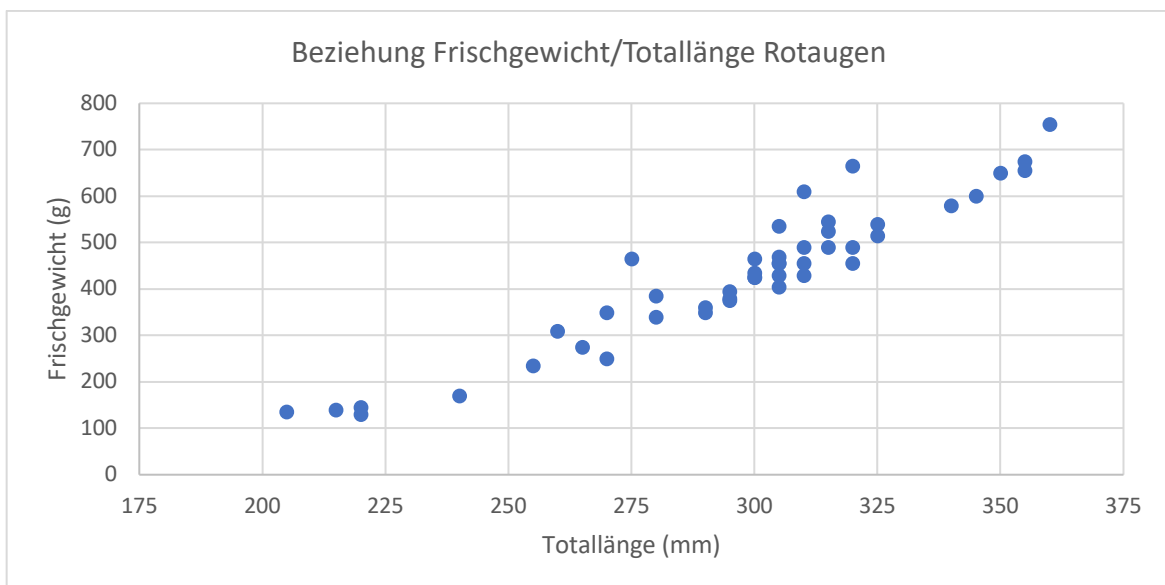
⁴⁰ (Parey, 1988, S. 55)

Abb. 6 Beziehung Totallänge/Alter Rotaugen 1984/85



Quelle: In Anlehnung an (Parey, 1988, S. 56)

Abb. 7 Beziehung Frischgewicht/Totallänge Rotaugen 1984/85



Quelle: In Anlehnung an (Parey, 1988, S. 56)

4.2.2 Fettanteil von Filet

«Zwischen dem Alter der Rotaugen und ihrem Fettanteil im Filet besteht nur eine geringe Korrelation. [...] [Es] wird jedoch eine grosse, individuelle Variabilität auch unter gleichaltrigen Rotaugen deutlich.»⁴¹

⁴¹ (Parey, 1988, S. 57)

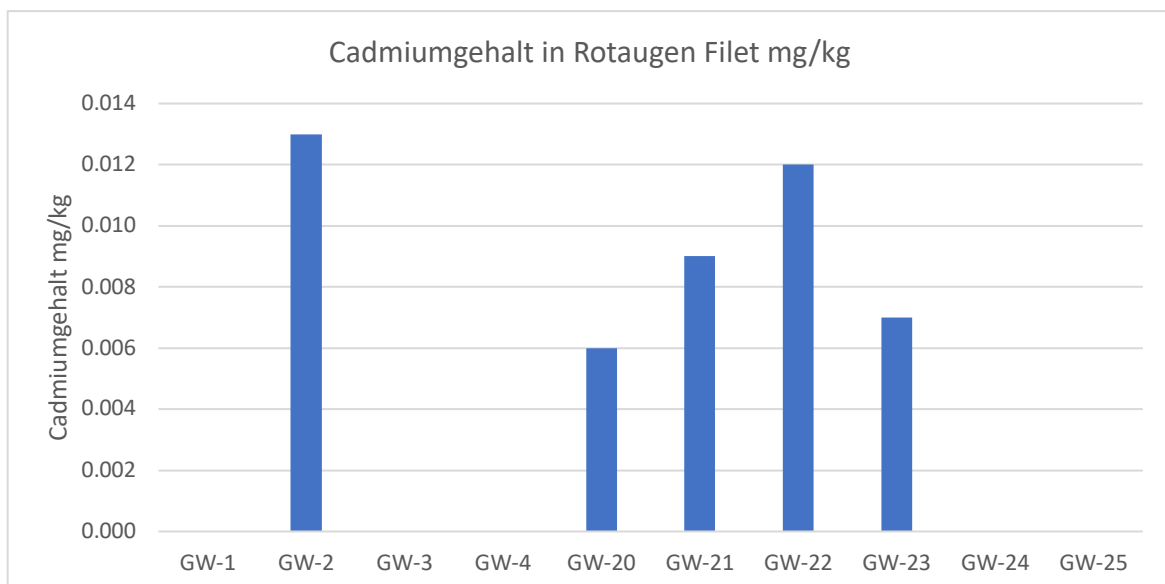
4.2.3 Rückstände an Schwermetallen

Cadmium

«[Die] Filet [...] der untersuchten Rotaugen aus [dem] Hoch- [...] rhein sind nur gering mit Cadmium belastet [...]. [...] Überschreitungen des Cadmiumrichtwertes für Fische [...] liegen im Filet nicht vor.»⁴²

In Abbildung 8 sind die Cadmiumgehalte in Rotaugenfilet abgebildet. Es konnte in fünf von zehn Rotaugen aus dem Hochrhein bei Grenzach-Wyhlen der Jahre 1984/85 Cadmiumkonzentrationen über der Nachweisgrenze festgestellt werden. Die Werte liegen zwischen 0.006 und 0.013 mg/kg. Der Mittelwert liegt bei 0.005 mg/kg.

Abb. 8 Cadmiumgehalt Rotaugen Grenzach-Wyhlen 1984/85



Quelle: Eigene Darstellung, Daten: (Parey, 1988, S. 173)

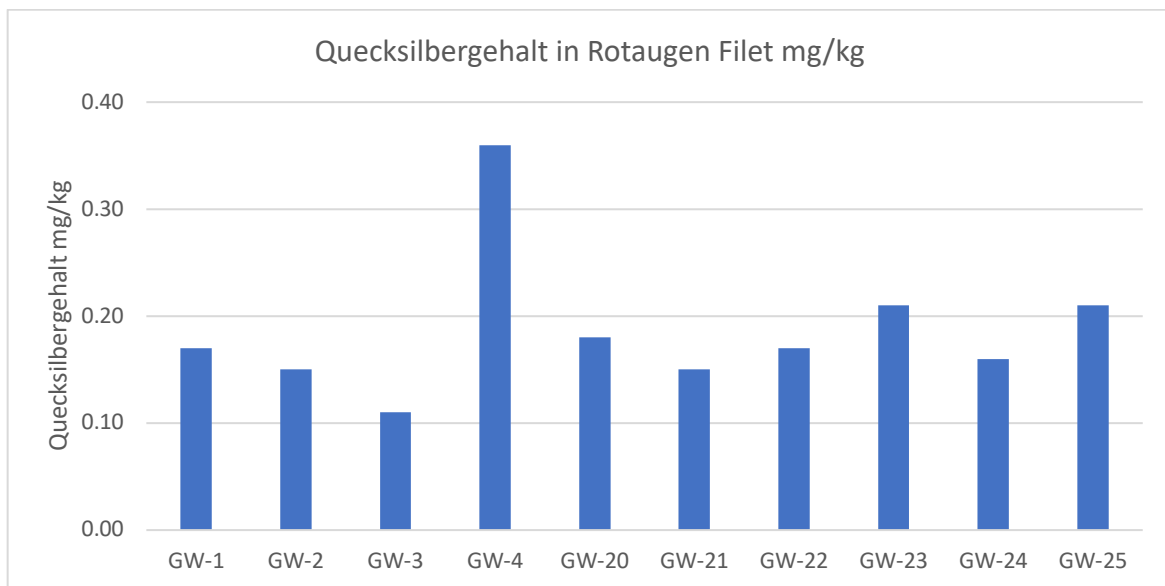
⁴² (Parey, 1988, S. 59)

Quecksilber

«Quecksilberrückstände waren in allen untersuchten Filet- [...] Proben nachweisbar. [...] Die gesetzliche Höchstmenge an Quecksilber in Fischen [...] wurde in keiner der Proben überschritten.»⁴³

Wie aus Abbildung 9 ersichtlich wird, konnte in allen zehn Rotaugen aus dem Hochrhein bei Grenzach-Wyhlen der Jahre 1984/85 Quecksilberkonzentrationen über der Nachweisgrenze festgestellt werden. Die Werte liegen zwischen 0.11 und 0.36 mg/kg. Der Mittelwert liegt bei 0.187 mg/kg.

Abb. 9 Quecksilbergehalt Rotaugen Grenzach-Wyhlen 1984/85



Quelle: Eigene Darstellung, Daten: (Parey, 1988, S. 173)

Blei

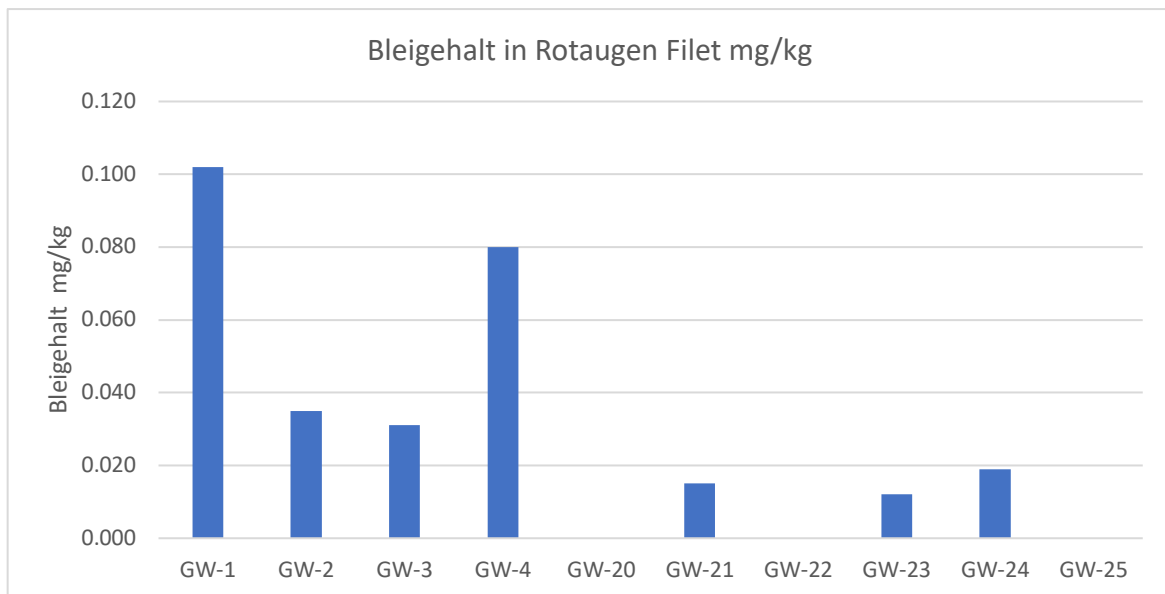
Abbildung 10 stellt die Bleigehalte in Rotaugenfilet dar. Es konnte in sieben von zehn Rotaugen aus dem Hochrhein bei Grenzach-Wyhlen der Jahre 1984/85 Bleikonzentrationen über der Nachweisgrenze festgestellt werden. Die Werte liegen zwischen 0.012 und 0.102 mg/kg. Der Mittelwert liegt bei 0.029 mg/kg.

«Die Gehalte liegen jedoch weit unterhalb des Richtwertes für Blei in Fischen von 0.5 mg/kg Frischgewicht [...]»⁴⁴

⁴³ (Parey, 1988, S. 59)

⁴⁴ (Parey, 1988, S. 58)

Abb. 10 Bleigehalt Rotaugen Grenzach-Wyhlen 1984/85



Quelle: Eigene Darstellung, Daten: (Parey, 1988, S. 173)

4.2.4 Beziehung zwischen Schwermetallgehalt und Alter bzw. Fettanteil der Rotaugen

Parey konnte in seinem Untersuch keine Korrelation zwischen der Höhe der Rückstände an Blei und Quecksilber im Filet und dem Alter der untersuchen Rotaugen feststellen. Cadmium wurde aufgrund der sehr geringen gemessenen Mengen nicht berücksichtigt.⁴⁵

«Auch zwischen dem Fettanteil der Filetproben und dem Gehalt an Blei bzw. Quecksilber besteht keine Korrelation.»⁴⁶

⁴⁵ (Parey, 1988, S. 60)

⁴⁶ (Parey, 1988, S. 60)

5 Aktuelle Daten

5.1 Untersuchungsgebiet

Als Ort des Untersuchs wurde der Hochrhein ausgewählt. Dies ist der Abschnitt des Rheins zwischen dem Bodensee und Basel. Dies aus drei Gründen:

- Erstens umfasst das Einzugsgebiet des Hochrheins über zwei Drittel der Fläche der Schweiz.
- Zweitens befinden sich eine Mehrheit der Schweizer Bevölkerung im Einzugsgebiet.
- Drittens hat auch Parey in seiner Dissertation Fische aus dem Hochrhein untersucht.

Damit sollte ein zeitlicher Vergleich der Daten möglich sein.

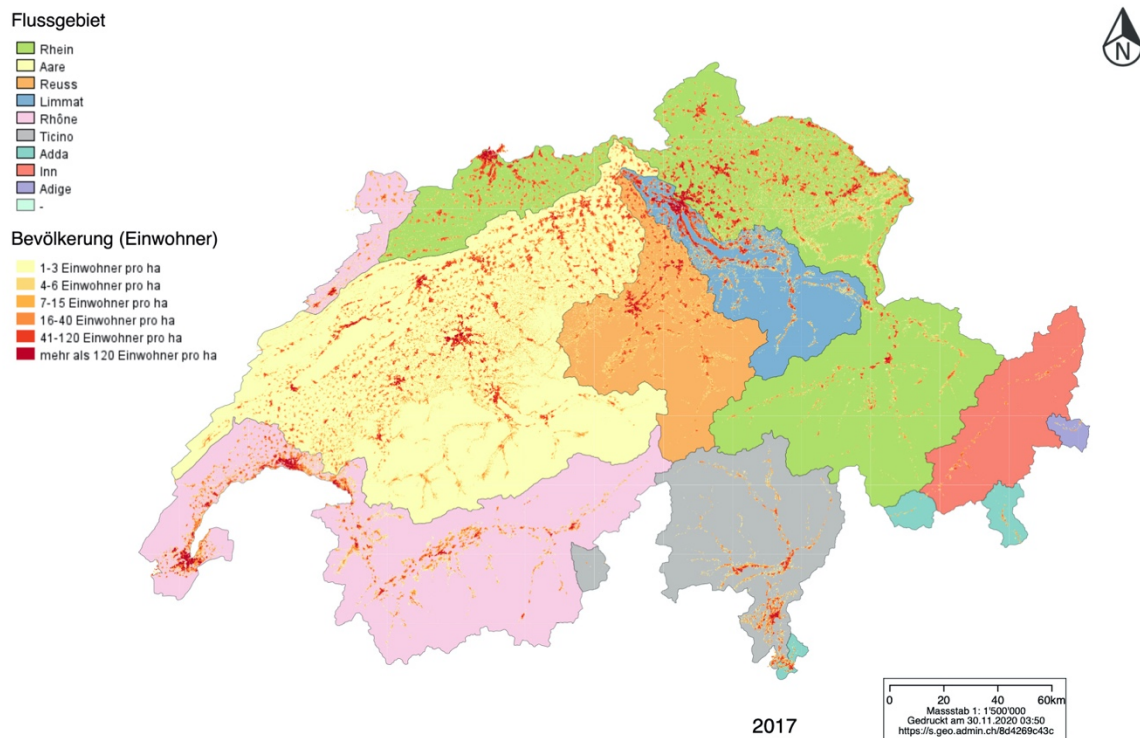
Das Einzugsgebiet des Hochrheins auf Schweizer Boden beträgt 28'039 km². Das direkte Einzugsgebiet des Hochrheins auf deutschem Boden beträgt insgesamt 2339 km². Weil der Hochrhein nur einen Abschnitt des Rheins darstellt, gehören weitere Gebiete in Deutschland, Österreich und Lichtenstein zum Einzugsgebiet.⁴⁷

In Abbildung 11 sind die Einzugsgebiete ausgewählter Flüsse der Schweiz eingetragen. Das Wasser der Einzugsgebiete von Limmat, Reuss und Aare münden bei Koblenz, unterhalb der NADUF Messstation Rekingen, in den Hochrhein. Die Fläche des Einzugsgebiets des Hochrheins in der Schweiz deckt 68 % der ganzen Schweiz ab. Darunter das Mittelland, grosse Teile des Jura und der Alpen. Neben den Einzugsgebieten ist auch die Bevölkerungsdichte eingezeichnet. Es wird ersichtlich, dass ein grosser Teil der Schweizer Bevölkerung im Einzugsgebiet des Rheins lebt. Auch ein Grossteil der Industrie und des Gewerbes befindet sich auf diesem Gebiet.⁴⁸ Hier kann also eine grössere Schwermetallbelastung erwartet werden.

⁴⁷ (Bundesamt für Umwelt/Bundesamt für Statistik, o. D., Internet) (Daten- und Kartendienst der LUBW, o. D., Internet)

⁴⁸ (Hurni et al., 2010, S. 27)

Abb. 11 Einzugsgebiet Schweizer Flüsse und Bevölkerungsdichte



Quelle: (Bundesamt für Umwelt/Bundesamt für Statistik, 2020, Internet)

Als Kontrollgruppe zum Hochrhein wurden Fische aus dem Brienzersee gewählt. Er wird vor allem durch eine Vielzahl kleiner Bäche aus den umliegenden Bergen gespeisen. Sein Einzugsgebiet beinhaltet also eine geringe Anzahl an Einwohner und wird industriell kaum genutzt. Es wird somit eine kleinere Belastung mit Schwermetallen erwartet.

5.2 Fischart

Das Rotauge wurde als Untersuchungsfisch gewählt. Dies aus vier Gründen:

- Erstens ist es weit verbreitet.
- Zweitens hat es eine erhebliche Bedeutung in der Fischerei in der Schweiz.
- Drittens repräsentiert es einen Vertreter oberhalb der Mitte der Nahrungskette.
- Viertens hat auch Parey in seiner Dissertation Rotaugen untersucht.
Damit sollte ein zeitlicher Vergleich der Daten möglich sein.

Das Rotauge (*Rutilus rutilus*) ist in stehenden und langsam fliessenden Gewässern in ganz Europa, mit Ausnahme südlich der Alpen, weit verbreitet. Rotaugen können ein Alter von bis zu 14 Jahren erreichen. Als Friedfische ernähren sie sich von Wasserpflanzen und Kleintieren. Sie stehen damit oberhalb der Mitte der Nahrungskette. Rotaugen gehören ausserdem zu den Karpfenartigen, zu welchen ein Grossteil der Süsswasserfische angehören.⁴⁹

Das Rotauge gehört zu den am meisten gefangenen Fischarten in der Schweiz. Wie in Abbildung 12 zu erkennen ist, nahm die Fangmenge von rund 3 Mio. Fischen pro Jahr bis ca. 1990 auf rund 500'000 Fische pro Jahr in den letzten Jahren ab.⁵⁰

Die Rotaugen werden zum allergrössten Teil in Gross-Seen von Berufsfischern gefangen. In Fliessgewässern wurden alle Rotaugen in allen Jahren durch die Angelfischerei gefangen. Auch in Fliessgewässern nehmen die Fangerträge kontinuierlich ab, wie in Abbildung 13 zu erkennen ist. Auch wenn die Fangerträge von Rotaugen in Fliessgewässern nur einige Tausend Tiere umfassen, gehören die Rotaugen zu den meist gefangenen Fischarten in ihrer beheimateten Fliessgewässer-Region. Das Rotauge kommt primär in der Barbenregion der Fliessgewässer vor.⁵¹

Die weite Verbreitung und relative Häufigkeit erleichtern zudem den Fang. Trotz allen Bemühungen gelang es allerdings nicht, Rotaugen oder Hechte aus dem oberen Teil des Hochrheins zu fangen. Zum Vergleich mit der Arbeit von Parey wären Hechte aus Rheinau von Vorteil gewesen. Viele Pächter von Fischerei-Revieren im oberen Teil des Hochrheins wurden kontaktiert und waren sehr kooperativ. So haben sie in Rheinau gar Netze für diese Arbeit ausgelegt. Mehrere Fischer beklagten sich über die immer kleiner werdende Anzahl Fische und nennen die Sauberkeit der Gewässer sowie die wachsende Kormoranpopulation als Gründe dafür.

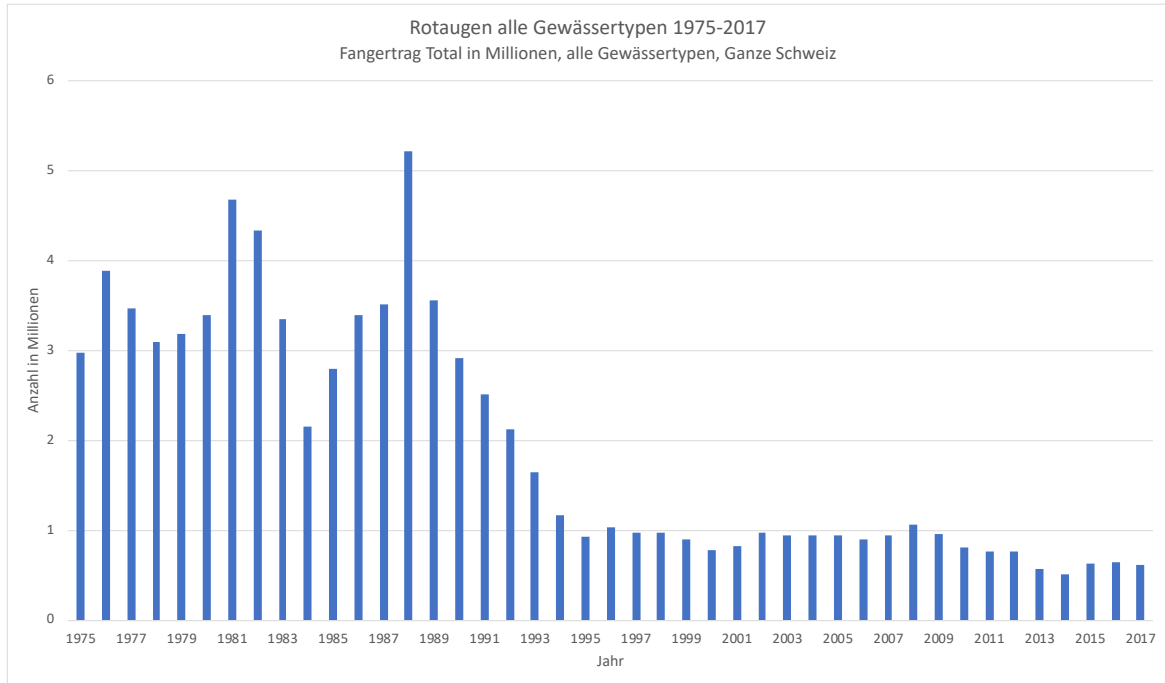
⁴⁹ (Fischlexikon.eu, o. D., Internet) (Wirtschafts-, Energie- und Umweltdirektion Kanton Bern, o. D., Internet)

⁵⁰ (Fischereistatistik, o. D., Internet)

⁵¹ (Dietiker et al., 2018, S. 20, 26) (Fischereistatistik, o. D., Internet)

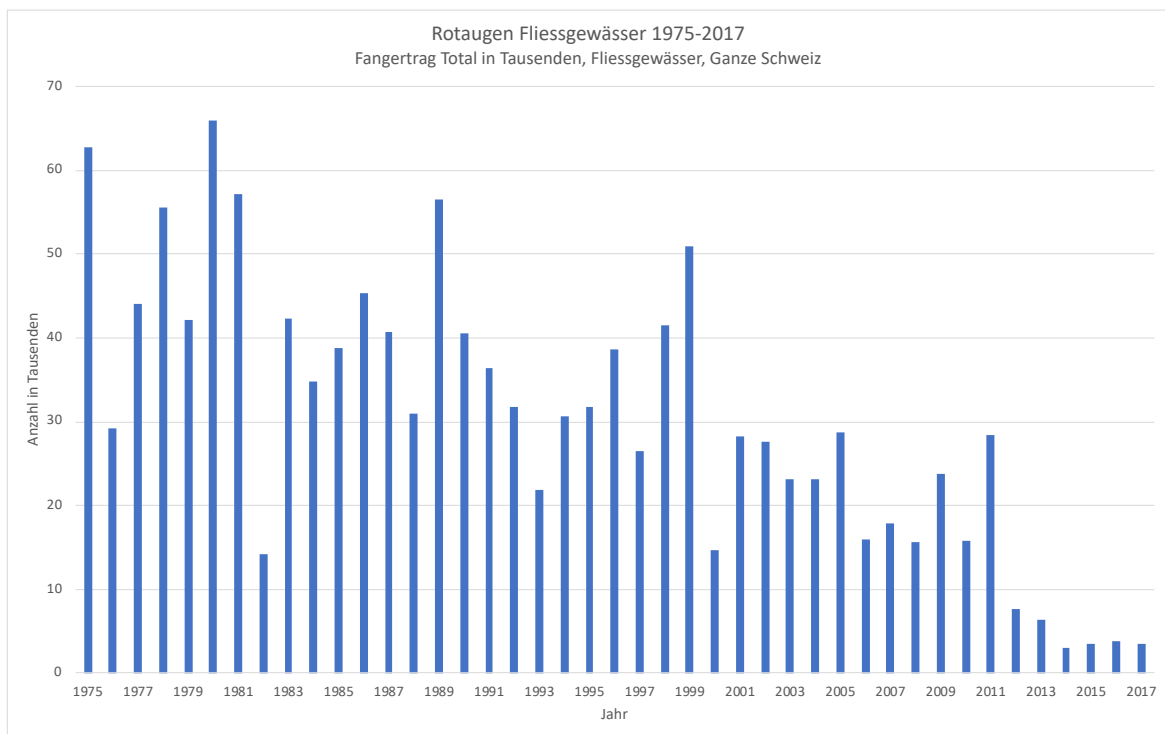
Es wurde auch versucht, Hechte zu fangen. Sie repräsentieren als Raubfische das Ende der Nahrungskette. Auch dies blieb jedoch aus denselben Gründen erfolglos.

Abb. 12 Fangertag Rotaugen alle Gewässertypen 1975-2017



Quelle: In Anlehnung an (Fischereistatistik, 2020, Internet)

Abb. 13 Fangertag Rotaugen Fließgewässer 1975-2017



Quelle: In Anlehnung an (Fischereistatistik, 2020, Internet)

5.3 Elemente

Die Rotaugen wurden im Rahmen des Untersuchs auf mehr als 20 chemische Elemente untersucht. Diese Arbeit beschränkt sich auf die Auswertung der Belastung durch Cadmium, Quecksilber und Blei. Dies sind nicht-essentielle Schwermetalle, welche bereits in geringen Mengen eine toxische Wirkung auf Organismen haben. Diese Auswahl von Schwermetallen ermöglicht zudem den Vergleich zur Dissertation von Parey. Auf die Schwermetalle und ihren Kontext wird in Kapitel 3 eingegangen.

5.4 Material und Methode

Im Folgenden werden der genaue Ablauf und die angewandten Methoden des Untersuchs beschrieben.

5.4.1 Fischentnahme, Totalgewicht, Totallänge

Es wurden fünf Rotaugen am 26.09.2020 aus dem Fischzählbecken beim Wasserkraftwerk Wyhlen (Rkm 156) durch den Fischereiverein Grenzach-Wyhlen entnommen. Zudem wurden zehn Rotaugen am 10.10.2020 aus dem Brienersee bei Iseltwald durch den Berufsfischer Herr Abeggeln mittels Stellnetzen entnommen.

Jedem Rotauge wurde zur Identifikation eine Kennziffer zufällig zugeteilt. Die Rotaugen aus **Grenzach-Wyhlen (D)** haben die Kennziffern GR-1 bis GR-5 und die Rotaugen aus dem Brienersee bei **Iseltwald** die Kennziffern IW-1 bis IW-10.

Alle Rotaugen wurden nach der Entnahme durch einen Kopfschlag betäubt und mit einem Kiemenschnitt getötet. Anschliessend wurde von jedem Rotauge das Totalgewicht und die Totallänge gemessen. Bis zur Schuppen- und Filetprobe wurden die Rotaugen luftdicht verpackt bei -20° Celsius gelagert.

5.4.2 Schuppen- und Filetproben

Zur Entnahme der Schuppen und Filetstücke wurden die Rotaugen während 12 Stunden bei 5° Celsius aufgetaut.

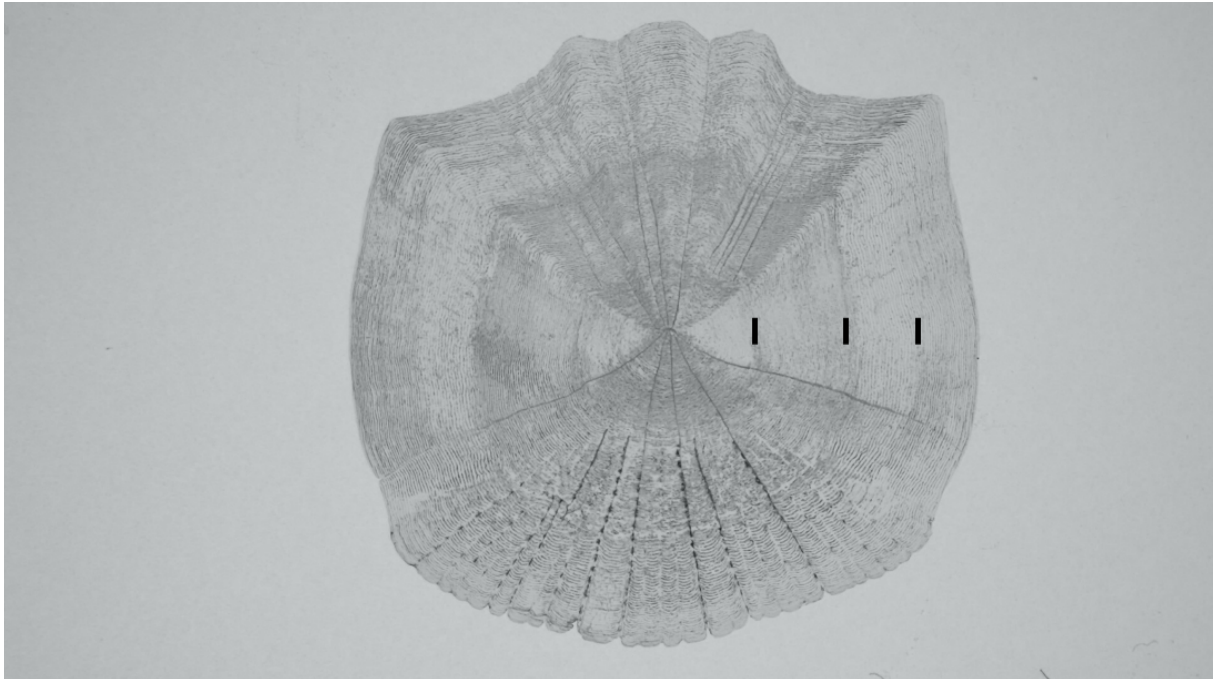
Es wurde eine Probe des Muskelgewebes vom vorderen Rücken (Filet) der Rotaugen herausgeschnitten und enthäutet. Bis zur Probenaufarbeitung am nächsten Tag wurden die Proben bei 5° Celsius gekühlt. Zur Altersbestimmung wurden Schuppen unterhalb der Seitenlinie zwischen Bauch- und Afterflossen entnommen und auf Objektträgern fixiert.

5.4.3 Altersbestimmung der Rotaugen

Die Altersbestimmung erfolgte anhand der Jahrringe der Schuppen. Die Schuppen wurden oberhalb der Seitenlinie auf Höhe der Rückenflosse entnommen. Sie wurden mit Wasser gesäubert, getrocknet und auf einem Objektträger fixiert. Anschliessend erfolgten die Betrachtung und Auszählung der Jahrringe unter dem Binokular.⁵²

In Abbildung 14 ist die Schuppe des GR-5 abgebildet. Es können vier Jahre gezählt werden.

Abb. 14 Beispiel Altersbestimmung Rotauge anhand der Schuppen



Quelle: Anhang 2, S. XV

5.4.4 Messung der Konzentration von Blei, Cadmium und Quecksilber

Die Konzentration von Blei, Cadmium und Quecksilber wurde mittels Massenspektrometrie (ICP-MS) bei der Eawag bestimmt. Heute ist das eine standardisierte Methode zur Messung von chemischen Elementen. Dazu waren folgende Schritte notwendig:

1. Es wurde von jedem Filet zwei Stücke Muskelgewebe abgetrennt und auf einer METTLER TOLEDO XS205 DualRange Waage eingewogen. Die Waage hat eine Genauigkeit von 0.1 mg. Die zwei Filetproben wurden anhand einer Nachkommastelle an der Kennziffer eines jeden Rotauges unterschieden. Anschliessend wurden die Filetproben in Petrischalen eingefroren und über Nacht in einem STERIS LYOVAC GT 2-E gefriergetrocknet. Nach der Gefrierdrying wurden die Filetproben auf derselben Waage nochmals gewogen, um das Trockengewicht zu bestimmen.

⁵² (Steinmetz/Müller, 1991)

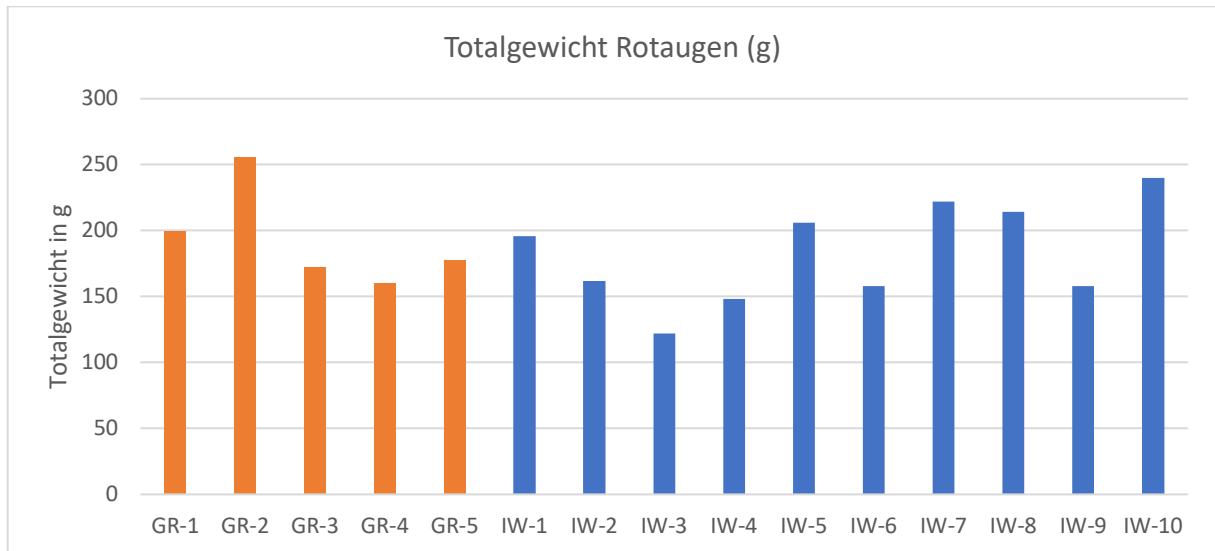
2. Die Proben wurden in Teflontubes mit 3 ml 69% Salpetersäure (HNO_3) und 1 ml 30% Wasserstoffperoxid (H_2O_2) vermengt. Die Proben wurden anschliessend in einem MLS ultraCLAVE aufgeschlossen.
3. Nach dem Aufschluss wurden die Proben in Zentrifugenröhrchen gegeben und mit 46 ml deionisiertem Wasser aufgefüllt. Die Proben wurden anschliessend mit deionisiertem Wasser 1:10 verdünnt.
4. Die verdünnten Proben wurden in einem Agilent 8900 ICP-MS Triple Quad auf ihren Pb und Cd Gehalt gemessen. Die Kalibration erfolgte mit einfachen Standards der Marke Merck XXI in einer Verdünnungsreihe.
5. Der Hg Gehalt wurde mit der gleichen Methode ohne Verdünnung gemessen.

5.5 Ergebnisse des Untersuchs

5.5.1 Totalgewicht, Totallänge, Alter der Rotaugen

In Abbildung 15 ist das Totalgewicht der Rotaugen abgebildet. Die Werte liegen insgesamt zwischen 122 und 256 g. Das Totalgewicht der Rotaugen von Grenzach-Wyhlen liegt zwischen 160 und 256 g, jenes der Rotaugen von Iseltwald zwischen 122 und 240 g.

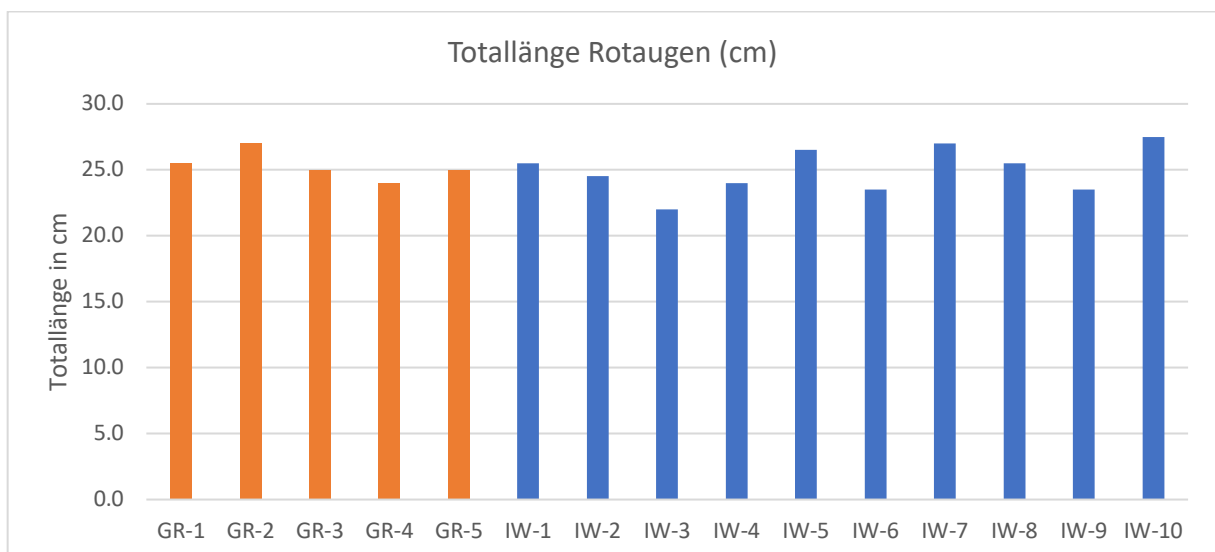
Abb. 15 Totalgewicht Rotaugen 2020



Quelle: Eigene Darstellung; Daten: Anhang 3, S. XXI

Abbildung 16 bildet die Totallänge der Rotaugen ab. Die Werte liegen zwischen 22.0 und 27.5 cm. Die Totallänge der Rotaugen von Grenzach-Wyhlen liegt zwischen 24.0 und 27.0 cm, jene von Iseltwald zwischen 22.0 und 27.5 cm.

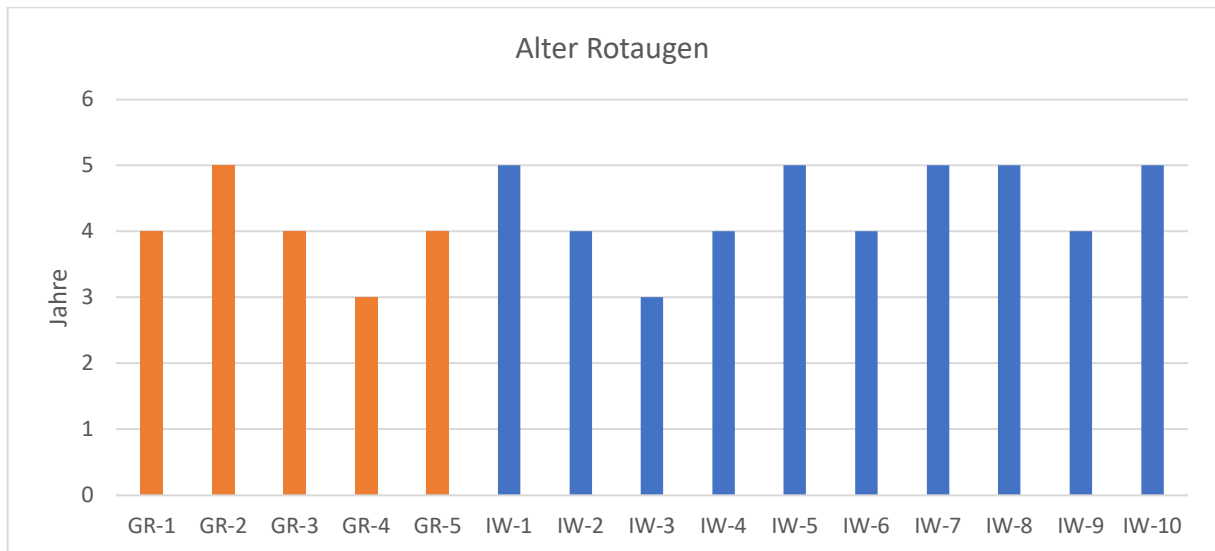
Abb. 16 Totallänge Rotaugen 2020



Quelle: Eigene Darstellung; Daten: Anhang 3, S. XXI

Die Abbildung 17 zeigt das Alter der Rotaugen. In Grenzach-Wyhlen und im Brienersee sind die Rotaugen zwischen drei und fünf Jahre alt. Der Mittelwert des Alters der fünf Rotaugen aus Grenzach-Wyhlen beträgt vier Jahre. Die zehn Rotaugen aus dem Brienersee haben einen Mittelwert von rund viereinhalb Jahren.

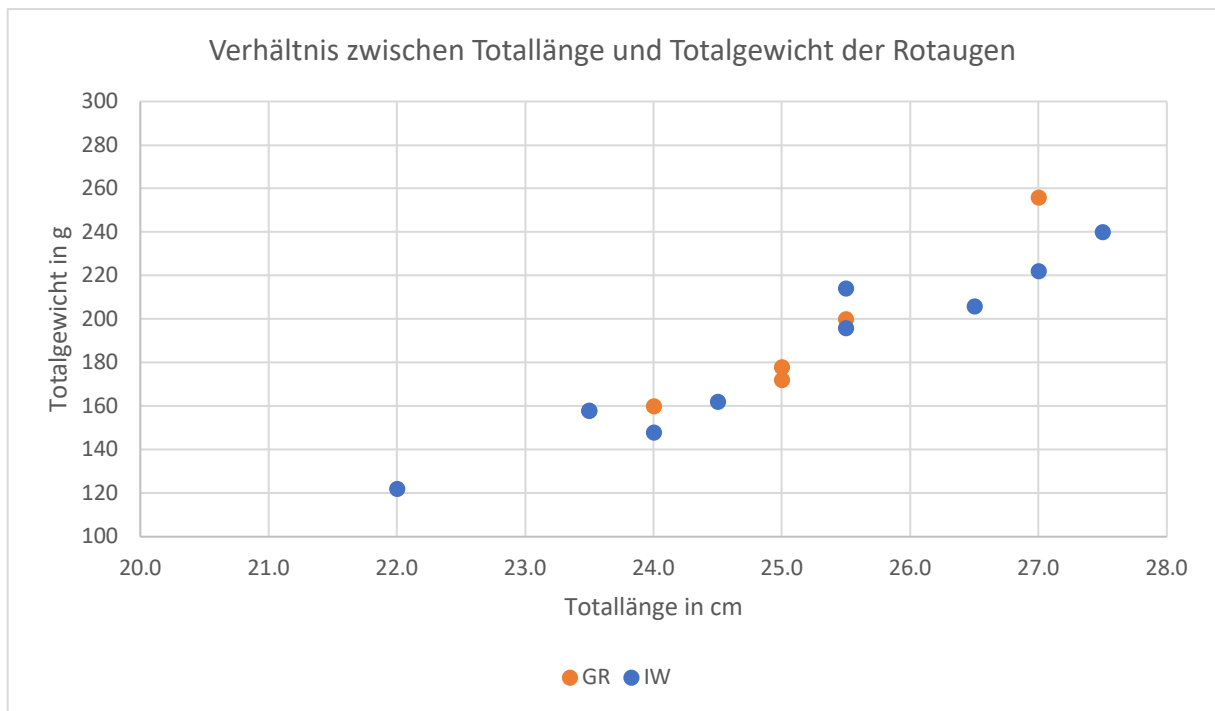
Abb. 17 Alter Rotaugen 2020



Quelle: Eigene Darstellung; Daten: Anhang 3, S. XXI

In Abbildung 18 ist das Verhältnis zwischen Totallänge und Totalgewicht der Rotaugen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das Totalgewicht mit zunehmender Totallänge steigt.

Abb. 18 Verhältnis zwischen Totallänge und Totalgewicht der Rotaugen 2020

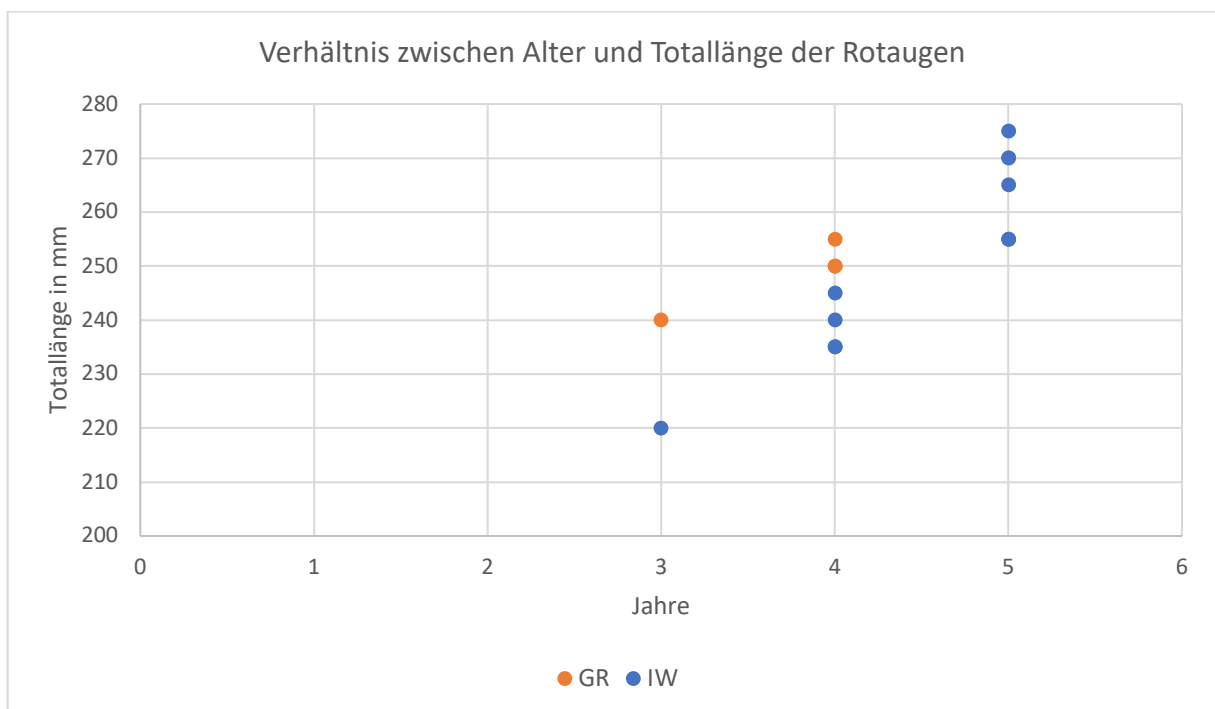


Quelle: Eigene Darstellung; Daten: Anhang 3, S. XXI

Abbildung 19 zeigt das Verhältnis zwischen Alter und Totallänge der Rotaugen. Es ist erkennbar, dass die Länge mit zunehmendem Alter steigt.

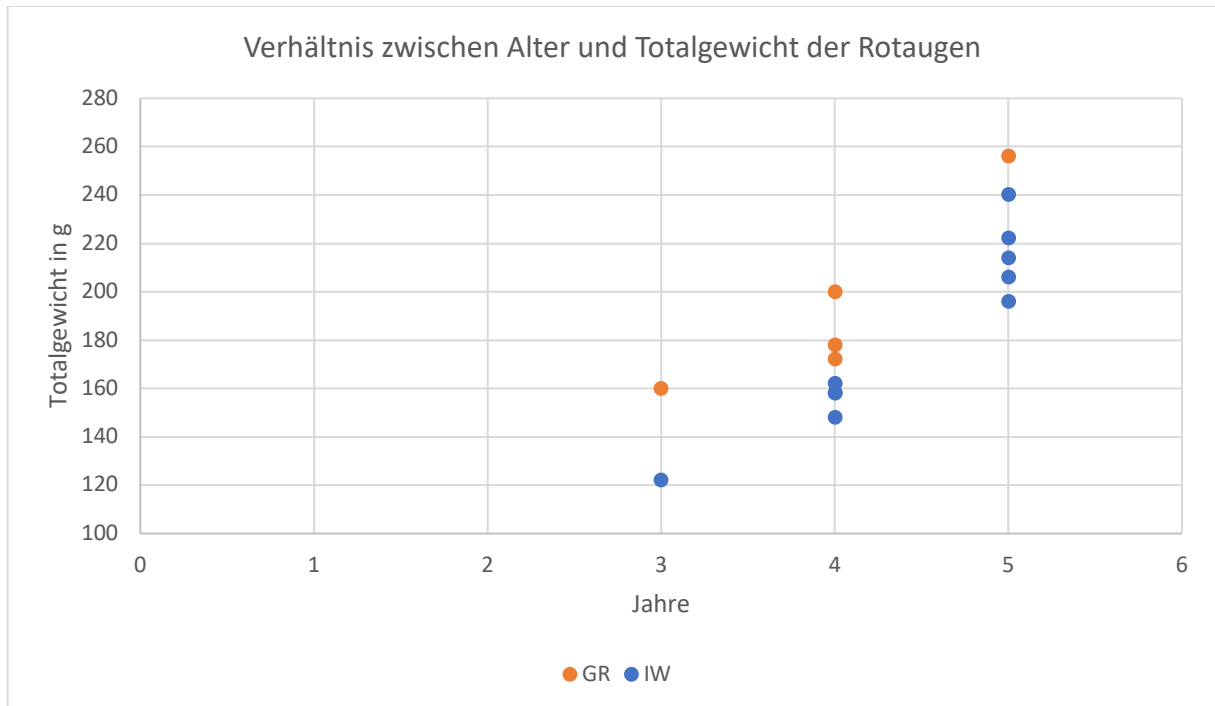
Das Verhältnis zwischen Alter und Totalgewicht ist in Abbildung 20 dargestellt. Mit zunehmendem Alter steigt das Totalgewicht.

Abb. 19 Verhältnis zwischen Alter und Totallänge der Rotaugen 2020



Quelle: Eigene Darstellung; Daten: Anhang 3, S. XXI

Abb. 20 Verhältnis zwischen Alter und Totalgewicht der Rotaugen 2020



Quelle: Eigene Darstellung; Daten: Anhang 3, S. XXI

Bei der Einwaage des Frischgewichts der Filetstücke lagen alle Werte zwischen 190.7 und 362.7 mg. Nach der Trocknung lagen alle Werte zwischen 39.4 und 84.1 mg.

Das Restgewicht der Filetstücke nach der Trocknung der Rotaugen von Grenzach-Wyhlen betrug noch zwischen 23.2 und 23.9 % des Frischgewichts. Dasjenige der Rotaugen von Iseltwald lag zwischen 20.2 und 22.5 %.

5.5.2 Schwermetall Konzentration

Der Massenspektrometer misst in counts per second (cps). Jede Probe wird dreimal gemessen. Als gemessener Wert wird der Mittelwert der drei Messungen angegeben. Die relative Standardabweichung (relative standard deviation; RSD) wird ebenfalls berechnet und in Prozent angegeben.

Die Kalibrationspunkte, welche nicht um die gemessenen Schwermetallkonzentrationen liegen, wurden nicht berücksichtigt. Sie würden die Kalibrierungsgerade ungenauer machen.

Um die gemessenen counts per second in eine Konzentration (conc.) umzurechnen, müssen sie als y-Wert in die Geradengleichung der dazugehörigen Kalibrationsgerade eingesetzt und nach x aufgelöst werden. Diese Konzentration bezieht sich auf die Konzentration in der verdünnten Lösung, und nicht auf die Konzentration im Filetstücken.

$$\text{Kalibrationsgeradengleichung: } y = a * x + b$$

$$\text{Auflösung nach x: } x = \frac{y-b}{a}$$

wobei: y = counts per second ; x = concentration

a: Steigung der Kalibrationsgerade, b: shift in y-Achse

Die Nachweisgrenze (NG) beschreibt die kleinste Menge Gehalt des Analyten, dessen Vorhandensein mit einer Sicherheit von 95% festgestellt werden kann. Sie wird mittels Kalibriergeradenmethode erhoben und im Anhang bei den Kalibrationen als DL (detection limit) angegeben.

Die Bestimmungsgrenze (BG) beschreibt die kleinste Menge Gehalt des Analyten, die mit einer Sicherheit von 95% quantitativ bestimmt werden kann. Üblich ist, dass die BG das Dreifache der NG ist.

$$BG = 3 * NG$$

Die Schwermetallkonzentration in den Filetstücken wird aus der gemessenen Schwermetallkonzentration in den Proben errechnet.

$c(\text{Metall})$ ist die Konzentration an Schwermetall in der Probe

$c(\text{Fisch})$ ist die Konzentration an Filet in der Probe

Cadmium und Blei wird wie folgt in drei Schritten gerechnet:

Schritt 1: Konzentration Schwermetall in der (unverdünnten) Probe von 50 ml:

$$c(\text{Metall}) = x \frac{\mu\text{g Metall}}{\text{l}} * 10 \quad \text{Multiplikation 10 um Probenverdünnung auszugleichen}$$

Schritt 2: Konzentration Muskelgewebe in der (unverdünnten) Probe von 50 ml:

$$c(\text{Fisch}) = z \frac{\text{mg Muskelgewebe}}{50 \text{ ml}} = 20 * z \frac{\text{mg Muskelgewebe}}{\text{l}}$$

Schritt 3: Konzentration Schwermetall im Filetstück

$$\frac{c(\text{Metall})}{c(\text{Fisch})} = c(\text{Metall in Filetstück}) \frac{\mu\text{g/l}}{\text{mg/l}} = \frac{\mu\text{g}}{\text{mg}} \quad \rightarrow \quad \frac{\text{g}}{\text{kg}} \quad \rightarrow \quad \frac{\text{mg}}{\text{g}}$$

$$\rightarrow \frac{\text{mg}}{\text{g}} * 1000 = \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$$

Quecksilber wird gleich gerechnet ohne die $c(\text{Fisch})$ mit 10 zu multiplizieren, da die Hg Proben unverdünnt gemessen wurden.

Die Schwermetallkonzentrationen in den Filetstücken wurden nur berechnet und grafisch dargestellt, wenn die Schwermetallkonzentration in den Proben über der Bestimmungsgrenze lag, sprich die Probe quantitativ bestimmt werden konnte. Alle berechneten Konzentrationen beziehen sich auf das Frischgewicht.

Für den Mittelwert der Schwermetallkonzentration eines Standortes wurde wie folgt gerechnet:

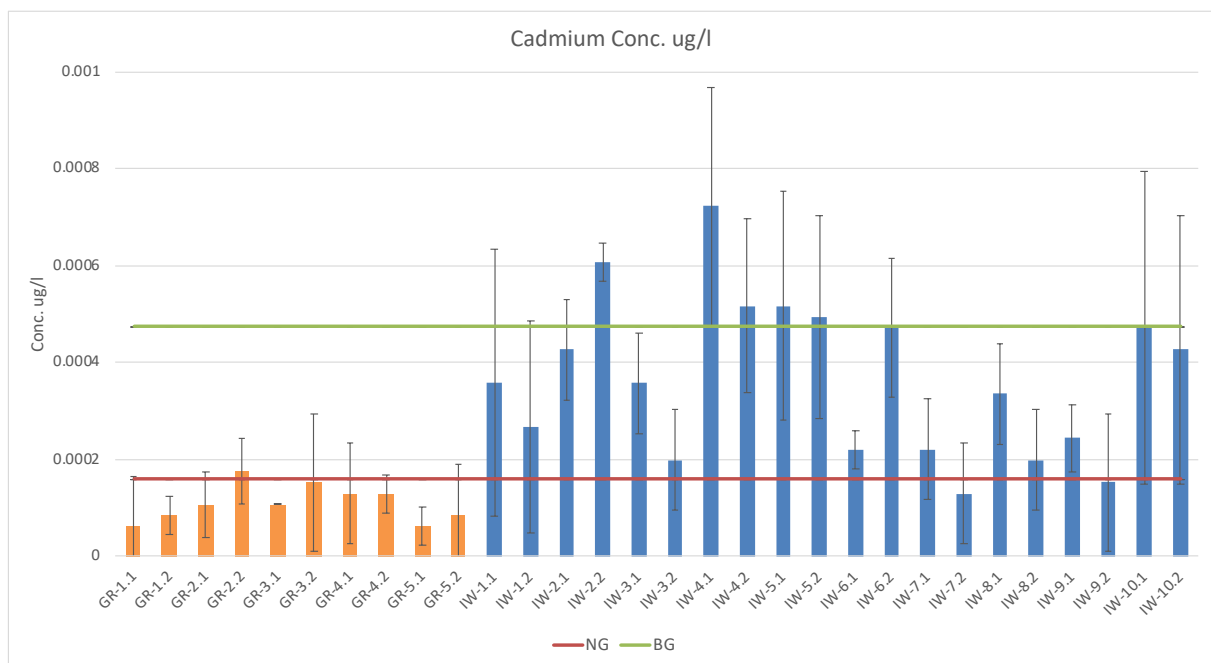
- Werte über BG: mit errechnetem Wert
- Werte zwischen BG und NG: mit halbem Bestimmungsgrenzwert
- Werte unter NG: mit 0

Cadmium

Nachweisgrenze (NG): 0.000158 ug/l
 Bestimmungsgrenze (BG): 0.000474 ug/l

In Abbildung 21 sind die Cadmiumkonzentrationen in der verdünnten Probe zusammen mit der Nachweis- und Bestimmungsgrenze abgebildet. In keiner Probe der fünf Rotaugen aus Grenzach-Wyhlen des Jahres 2020 konnte eine Cadmiumkonzentration gefunden werden, welche über der Bestimmungsgrenze liegt. Nur eine der zehn Proben liegt über der Nachweisgrenze. Die meist hohen Standardabweichungen überschreiten die Nachweisgrenze teils, nicht aber die Bestimmungsgrenze. Der Cadmiumgehalt kann somit in keiner Probe quantitativ bestimmt und das Vorhandensein Cadmiums nur teils nachgewiesen werden. Fünf Proben der zehn Rotaugen aus dem Brienersee haben eine Cadmiumkonzentration über der Bestimmungsgrenze. In zwei Proben konnte kein Cadmium nachgewiesen werden. Die Restlichen befinden sich zwischen der Nachweis- und Bestimmungsgrenze. Die Standardabweichungen sind sehr hoch.

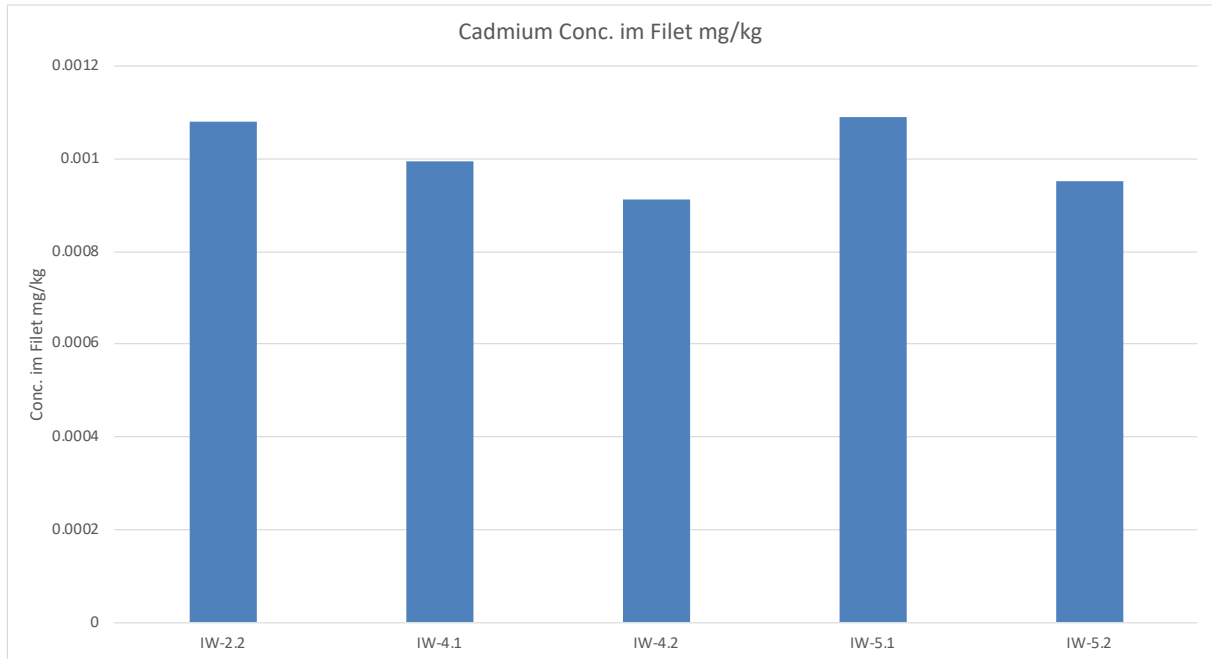
Abb. 21 Konzentration Cadmium in der verdünnten Probe



Quelle: Eigene Darstellung; Daten: Anhang 5, 7, S. XXIII, XXV

Die Cadmiumkonzentrationen, welche in der verdünnten Probe quantitativ bestimmt werden konnten, sind in der Abbildung 22 für die Filetstücken dargestellt. Der Mittelwert des Cadmiumgehalts in den Filetstücken der Rotaugen aus Grenzach-Wyhlen liegt bei 0.0000 mg/kg. Derjenige der Rotaugen des Brienersees beträgt 0.0005 mg/kg.

Abb. 22 Konzentration Cadmium in Filetstück



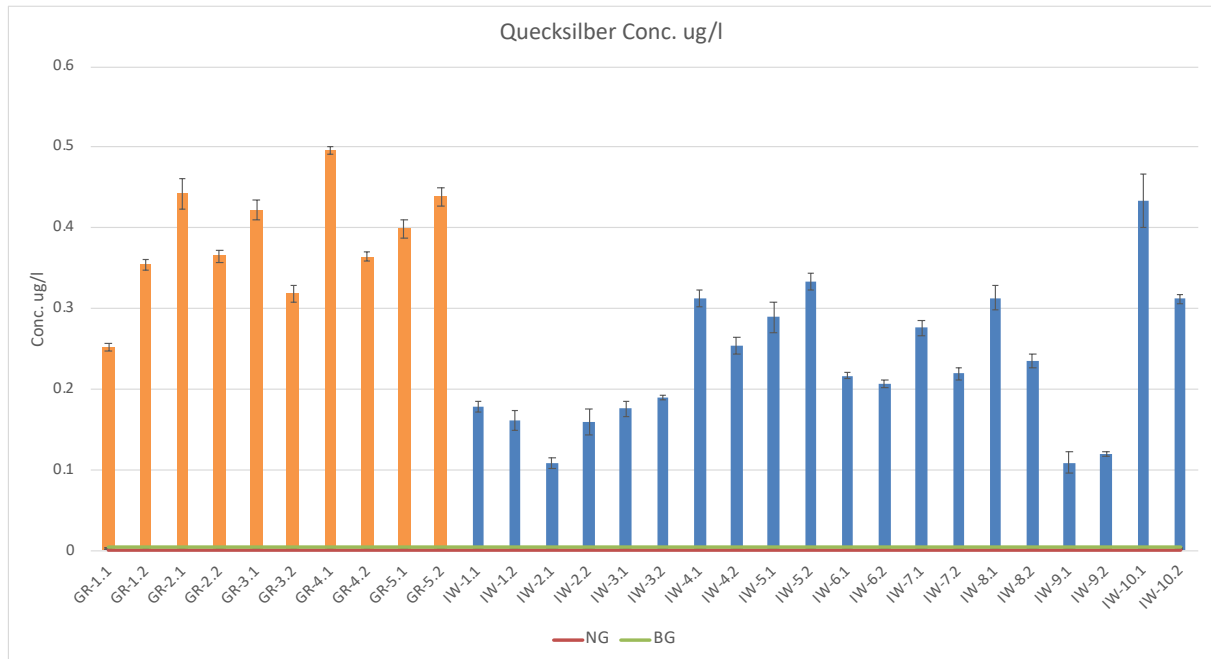
Quelle: Eigene Darstellung; Daten: Anhang 4, 7, S. XXII, XXV

Quecksilber

Nachweisgrenze (NG): 0.001265 ug/l

Bestimmungsgrenze (BG): 0.003795 ug/l

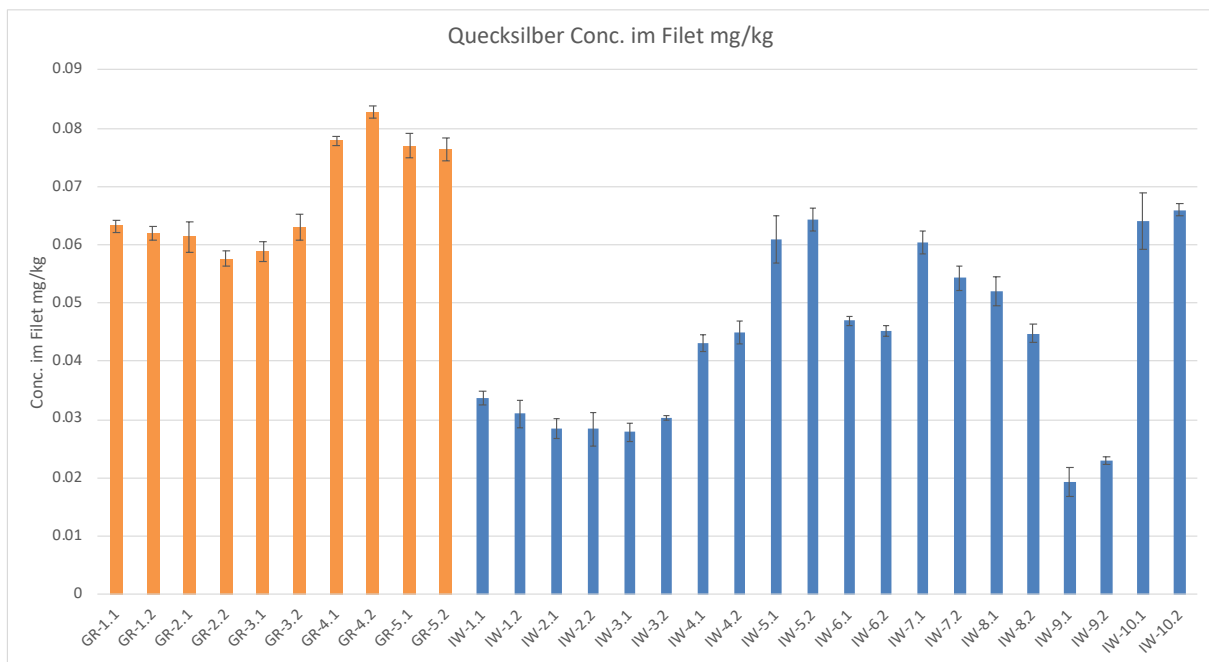
Abb. 23 Konzentration Quecksilber in der verdünnten Probe



Quelle: Eigene Darstellung; Daten: Anhang 8, 10, S. XXVI, XXVIII

Abbildung 23 zeigt die Quecksilberkonzentrationen der verdünnten Proben. In allen zehn Proben der fünf Rotaugen aus Grenzach-Wyhlen des Jahres 2020 konnten Quecksilberkonzentrationen über der Bestimmungsgrenze gemessen werden. Dasselbe gilt für die zwanzig Proben der zehn Rotaugen aus dem Brienersee. Die Standardabweichungen sind sehr gering.

Abb. 24 Konzentration Quecksilber in Filetstück



Quelle: Eigene Darstellung; Daten: Anhang 4, 10, S. XXII, XXVIII

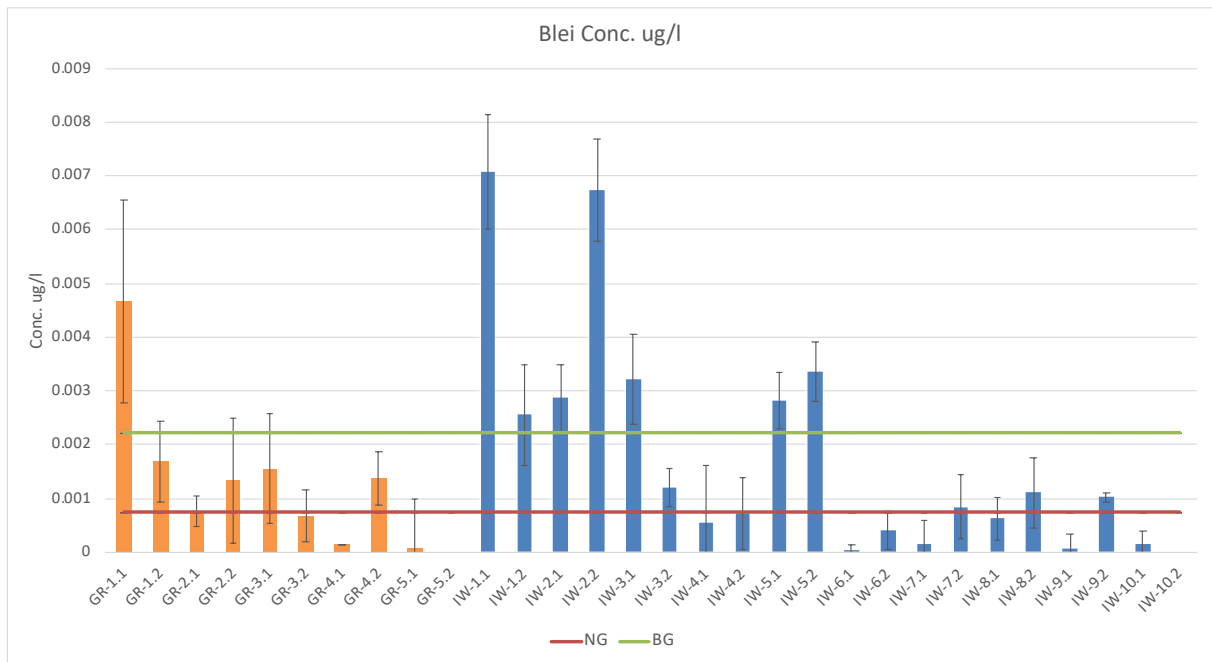
Die Werte der Quecksilbergehalte in den Filetstücken der Rotaugen ist in der Abbildung 24 ersichtlich. Diejenige aus Grenzach-Wyhlen liegen zwischen 0.058 und 0.083 mg/kg. Der Mittelwert liegt bei 0.068 mg/kg. In den Filetstücken der Rotaugen aus dem Brienzensee betragen die Quecksilbergehalte zwischen 0.019 und 0.066 mg/kg. Der Mittelwert liegt bei 0.043 mg/kg.

Blei

Nachweisgrenze (NG): 0.0007396 ug/l
Bestimmungsgrenze (BG): 0.0022188 ug/l

Abbildung 25 stellt die Bleikonzentrationen in den verdünnten Proben dar. In einer von zehn Proben der fünf Rotaugen aus Grenzach-Wyhlen konnte eine Bleikonzentration über der Bestimmungsgrenze gemessen werden. Fünf Proben liegen über der Nachweisgrenze, aber unter der Bestimmungsgrenze. Die restlichen vier Proben liegen unter der Nachweisgrenze. Die meist hohen Standardabweichungen überschreiten teils die Bestimmungsgrenze und unterschreiten bei einigen Proben die Nachweisgrenze. Sieben Proben der zehn Rotaugen aus dem Brienzensee beinhalten Bleikonzentrationen über der Bestimmungsgrenze. Vier Proben liegen zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze. Die restlichen neun liegen unter der Nachweisgrenze.

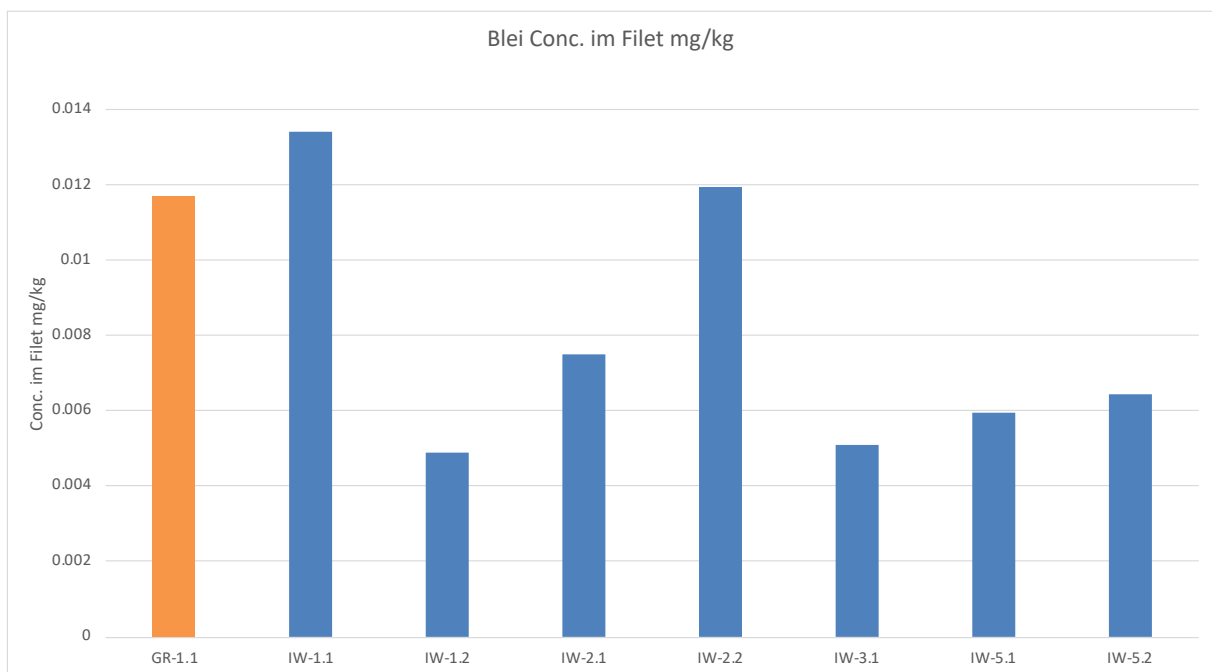
Abb. 25 Konzentration Blei in der verdünnten Probe



Quelle: Eigene Darstellung; Daten: Anhang 11, 13, S. XXIX, XXXI

Bleikonzentrationen, welche in der verdünnten Probe quantitativ bestimmt werden konnten, sind in Abbildung 26 für die Filetstücke abgebildet. Der Mittelwert des Bleigehalts liegt in den Filetstücken der Rotaugen aus Grenzach-Wyhlen bei 0.0021 mg/kg, derjenige von den Filetstücken aus dem Brienersee beträgt 0.0032 mg/kg.

Abb. 26 Konzentration Blei in Filetstück



Quelle: Eigene Darstellung; Daten: Anhang 4, 13, S. XXII, XXXI

6 Diskussion

In der Diskussion wird zuerst die Vergleichbarkeit der historischen und aktuellen Daten betrachtet. Anschliessend werden die Ergebnisse verglichen.

Vergleichbarkeit Rotaugen

Das Verhältnis des Totalgewichts und der Totallänge der Rotaugen aus dem Jahr 2020 folgt demselben Trend wie der der Rotaugen aus den Jahren 1984/85 und ist somit vergleichbar. Dasselbe kann für das Verhältnis des Alters und der Totallänge und des Alters und des Totalgewichts festgestellt werden. Dies zeigt, dass sich das Wachstum der Rotaugen noch gleich wie vor 35 Jahren verhält.

Da sich die drei Schwermetalle in Organismen akkumulieren, ist anzunehmen, dass bei älteren Rotaugen eine höhere Konzentration auftritt. Betrachtet man die Mittelwerte des Alters der Rotaugen aus Grenzach-Wyhlen von 1984/85 mit denjenigen von 2020, ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Der Grund dafür liegt darin, dass Parey bewusst ältere Rotaugen entnommen hat, da er ihre Eier ausbrütete. Wie der Untersuch von Parey zeigte, kann keine Korrelation zwischen dem Alter und dem Schwermetallgehalt festgestellt werden. Die Differenz des Alters ist also, anders als erwartet, nicht von Bedeutung. Die Rotaugen aus dem Brienersee sind im Mittelwert ähnlich alt wie die aus Grenzach-Wyhlen des Jahres 2020.

Die Genauigkeit der Altersbestimmung anhand der Fischschuppen ist fraglich. Mit der angewandten Methode konnte das Alter im eigenen Versuch nicht immer eindeutig bestimmt werden und stellte eine Herausforderung dar.

Der Fettanteil wurde in den Rotaugen aus dem Jahr 2020 nicht erhoben. Es kann angenommen werden, dass wie Parey in seiner Arbeit beschrieben hat, keine Korrelation zwischen dem Fettanteil und dem Gehalt an Schwermetallen besteht.

Die Mittelwerte der Schwermetallkonzentrationen der Rotaugen von damals und heute können verglichen werden, da sie grundsätzlich gleich berechnet werden. Anders wie bei Parey, werden die Mittelwerte von heute genauer angegeben. Denn die nicht quantitativ bestimmbar Konzentrationen werden in der Arbeit von heute nicht per se mit Null gerechnet, sondern mit dem halben Bestimmungsgrenzwert, wenn das Vorhandensein des Schwermetalls im Filetstück nachgewiesen werden kann.

Generell ist heute dank des Fortschrittes in der Technologie eine genauere Messung möglich als vor 35 Jahren bei Parey.

Cadmium Belastung

In den Rotaugen von Grenzach-Wyhlen aus dem Jahr 2020 konnte das Vorhandensein von Cadmium nicht festgestellt werden. Im Vergleich zu den Rotaugen aus 1984/85 ist eine Abnahme ersichtlich. Auch

in den NADUF Gewässerdaten kann eine Abnahme erkannt werden. In den Rotaugen aus dem Brienersee wurde eine minim höhere Cadmiumkonzentration als im Hochrhein gefunden. Wir sprechen hier jedoch von geringsten Werten. Die Werte des Cadmiumgehalts liegen weit unter dem gesetzlichen Höchstgehalt.

Quecksilber Belastung

Der Mittelwert der Quecksilberkonzentration in den Rotaugen aus Grenzach-Wyhlen liegt heute bei 36.4% des Wertes der Rotaugen von 1984/85. Eine deutliche Abnahme der Quecksilbergehalte ist auch im Wasser des Hochrhein bei Weil (Village-Neuf) festzustellen. Der letzte Jahresmittelwert beträgt noch rund 10% dessen vor 35 Jahren.

Im Wasser hat die Belastung also stärker abgenommen als im Fisch. Die wahrscheinlichste Ursache für die prozentual höhere Belastung in den Rotaugen als im Wasser im Vergleich vor 35 Jahren, ist die Persistenz von Schwermetallen in den Sedimenten auf dem Gewässergrund. In diesen Sedimenten kann Quecksilber zu organischem Quecksilber, welches einfach von Organismen aufgenommen wird, umgewandelt werden. Die Organismen, welche Quecksilber direkt aus dem Sediment oder indirekt über die Nahrungskette aufgenommen haben, sinken am Ende ihres Lebens wieder auf den Gewässergrund und bringen damit ein Teil des aufgenommenen Quecksilbers zurück in die Sedimente. Aus diesem Grund kann auch in den nächsten Jahrzehnten mit prozentual höheren Belastungen in der Biota als im Wasser im Vergleich zur Vergangenheit gerechnet werden.

Wie erwartet liegt der Mittelwert der Quecksilberkonzentration im Filet der Rotaugen aus dem Brienersee unter dem des Hochrheins bei Grenzach-Wyhlen. Der Unterschied ist quantitativ jedoch ziemlich gering. Die Mittelwerte beider Entnahmestellen liegen rund bei einem Zehntel des gesetzlichen Höchstwerts von 0.5 mg/kg.

Blei Belastung

Die Bleikonzentration der Rotaugen aus dem Hochrhein bei Grenzach-Wyhlen beträgt heute weniger als einen Zehntel des Werts von 1984/85. Eine etwas stärkere Abnahme ist in den Wasserdaten ersichtlich. Es ist anzunehmen, dass der Unterschied in der Abnahme auf die gleichen Gründe zurückzuführen sind wie beim Quecksilber.

In den Rotaugen des Brienersees ist widererwarten mehr Blei gefunden worden als in denjenigen aus dem Hochrhein, wenn auch sehr wenig. Gründe dafür können versenkte Munition oder die Nähe zum Gebirge sein, aus welchem möglicherweise Blei ausgewaschen wird. Die heutigen Werte unterschreiten den gesetzlichen Höchstwert um ein Hundertfaches.

Die um ein Vielfaches tiefere Schwermetallbelastung der Rotaugen heutzutage als vor 35 Jahren, ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass Cd, Hg und Pb aufgrund von Reglementierungen,

Verboten und technologischen Fortschrittes lediglich noch in sehr geringen Mengen verwendet werden und somit viel weniger emittiert wird. Die Persistenz der Metalle in der Umwelt und insbesondere die mögliche globale Verschleppung führen jedoch noch heute zu Belastungen in Fischen, welche höher als die allgemein angenommenen ubiquitären Werte sind.

Schwachpunkte des Untersuchs

Die kleine Anzahl der untersuchten Fische könnte einen Schwachpunkt darstellen. Jedoch ist die Wahrscheinlichkeit klein, dass die Befunde bei einer grösseren Anzahl anders ausfallen würden. Alle Indikatoren weisen auf eine deutliche Abnahme der Schwermetallkonzentration in Schweizer Fischen hin.

Die Schwankungen zwischen den Schwermetallbelastungen der Filetstücke des gleichen Fisches geben einen Hinweis darauf, dass die Beschaffenheit des Muskelgewebes gerade in solch kleinen Mengen wie untersucht wurde, variieren kann. Dies könnte durch eine Homogenisierung des Filets oder grössere Filetmengen in weiterführenden Versuchen verringert werden. In diesem Unterersuch sind die Unterschiede in absoluten Zahlen jedoch äusserst gering.

Messungen in solch kleinen Grössen können sind immer mit einer Ungenauigkeit behaftet. Es kann aber mit Sicherheit eine Tendenz aufgezeigt werden.

Weitere Untersuchungen in naheliegender Zeit werden kaum andere Ergebnisse hervorbringen. Ein grösserer Zeitabstand könnte sinnvoll sein für weitere Untersuchungen. Fische anderer Stufen der Nahrungskette könnten zur weiteren Überprüfung dieser Ergebnisse untersucht werden. Es wird erwartet, dass auch ihre Schwermetallbelastung zurückgegangen ist.

7 Schlusswort

In dieser Arbeit wurden alle wesentlichen Schwermetallmessungen der Dissertation von Klaus Parey für die Schweiz mit dem heutigen Stand der Technik aktualisiert.

Die NADUF Gewässerdaten Daten wurden zum Zweck der Visualisierung der Entwicklung von Schwermetallkonzentration im Hochrhein über die letzten 35 Jahren ausgewertet.

Die wichtigsten und interessantesten Erkenntnisse können in folgenden fünf Punkten zusammengefasst werden:

- Die Konzentrationen von Cd und Pb in den Fischen von heute liegen meist unter der Bestimmungsgrenze, oft sogar unter der Nachweisgrenze. Die Konzentration von Hg liegt bei allen Proben um ein Vielfaches über der Bestimmungsgrenze. Alle Werte liegen weit unter den gesetzlichen Höchstwerten.
- Es wurde wider Erwarten im Brienersee ähnlich hohe Konzentrationen wie im Rhein gefunden.
- Im Vergleich zu den Rotaugen aus den Jahren 1984/85 kann eine deutliche Abnahme der Schwermetallgehalte festgestellt werden.
- Auch im Wasser des Hochrheins wird über die letzten 35 Jahre eine starke Abnahme ersichtlich. Die Konzentrationen befinden sich in den letzten Jahren konstant auf einem tiefen Niveau.
- Diese Entwicklung kann als Beispiel für die Umweltbelastung mit Cd, Hg und Pb in der Schweiz angesehen werden. Es ist weiterhin mit stabilen oder abnehmenden Werten zu rechnen.

Danksagung

Besonderen Dank gilt Severin Ammann und Marc Suter, welche mir den Zugang zum Labor an der Eawag ermöglichten und mich bei den Labortätigkeiten unterstützt haben. Des Weiteren gebührt Dank an Markus Braun vom Fischerverein Grenzach-Wyhlen, Beat Abegglen Fischerei Iseltwald und Michael Riedo vom Fischerverein Rheinau. Meinem Betreuer Nils Waespe danke ich für die Begleitung des Prozesses und die wertvollen Inputs. Auch meinen Eltern, welche mich stets moralisch unterstützt haben, danke ich.

A. Quellenverzeichnis

BAFU / Eawag / WSL (o. D.): NADUF – National long-term surveillance of Swiss rivers (2020-1)

<https://opendata.eawag.ch/dataset/naduf-national-long-term-surveillance-of-swiss-rivers-2020-1>

Abfragedatum: 29.08.2020

Briefert, Claus (2002): Umweltchemie, 3. Auflage, Weinheim

Bundesamt für Umwelt / Bundesamt für Statistik (o. D.): Bevölkerung (Einwohner) – Flussgebiet

https://map.geo.admin.ch/?topic=ech&lang=de&bgLayer=voidLayer&layers=ch.bafu.hydrologischer-atlas_flussgebiete_ch.bfs.volkszaehlung-bevoelkerungsstatistik_einwohner&layers_opa-city=0.75.1&layers_timestamp=.2017&E=2606084.73&N=1154316.33&zoom=1.0166666666666666

Abfragedatum: 13.12.2020

Bundesamt für Umwelt Cadmium (o. D.): Thema Chemikalien – Cadmium (Cd)

<https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/chemikalien/schadstoffglossar/cadmium.html>

Abfragedatum: 24.11.2020

Bundesamt für Umwelt Kampf gegen Quecksilber (30.09.2017): Kampf gegen Quecksilber: Erste Konferenz der Minamata-Konvention in Genf

<https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/internationales/dossiers/kampf-gegen-quecksilber.html#756149333>

Abfragedatum: 12.12.2020

Bundesamt für Umwelt NADUF (o. D.): Thema Wasser – Messnetze – Nationale Daueruntersuchung Fließgewässer (NADUF)

<https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/wasser/zustand/wasser--messnetze/nationale-beobachtung-oberflaechengewaesserqualitaet--nawa-/nationale-daueruntersuchung-fliessgewaesser--naduf-.html>

Abfragedatum: 20.11.2020

Bundesamt für Umwelt Schweizerhalle (o. D.): Schweizerhalle: Ein Brand gibt die Initialzündung zur Störfallvorsorge

<https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/stoerfallvorsorge/dossiers/chemieunfall-schweizerhalle/brand-initialzuendung-stoerfallvorsorge.html>

Abfragedatum 11.12.2020

Daten- und Kartendienst der LUBW (o. D.): Wasser – Oberflächengewässer – Gewässereinzugsgebiete

<https://udo.lubw.baden-wuerttemberg.de/public/pages/home/welcome.xhtml>

Abfragedatum: 27.11.2020

Dietiker, Hansjörg et al. (2018): Schweizer Sportfischer Brevet, 22. Auflage, Pfäffikon

Environmental Health Department / Ministry of the Environment Japan (2002): Minamata Disease
The History and Measures

<http://www.env.go.jp/en/chemi/hs/minamata2002/index.html>

Abfragedatum: 12.12.2020

Fischereistatistik (o. D.): Rotaugen

<https://www.fischereistatistik.ch/de/statistics?tt=0&dt=0&at=0&st=1&dp=0&ar=CH&wt=0&th=10&%20un=0&in=0&yr%5Bfrom%5D=1975&yr%5Bto%5D=2017&sp=%2070055>

Abfragedatum: 15.11.2020

Fischlexikon.eu (o. D.): Rotaugen

https://www.fischlexikon.eu/fischlexikon/fische-suchen.php?fisch_id=0000000015

Abfragedatum: 12.11.2020

Hurni, Lorenz et al. (2010): Schweizer Weltatlas, 3. Auflage, Zürich

Parey, Klaus (1988): Kontamination von Rhein-Fischen mit Schwermetallen und Organochlorverbindungen. Auswirkungen auf die Reproduktion und deren weitere Gefährdung durch «virale hämorrhagische Septikämie (VHS)», Rheinfelden

Ritscher, Amélie et al. (2018): Verwendung, Entsorgung und Umwelteinträge von Quecksilber. Übersicht über die Situation in der Schweiz, Bern

Steinmetz, B. / Müller R. (1991): An atlas of fish scales and other bony structures used for age determination. Non-salmonid species found in European fresh waters, Cardigan

Swisstopo / Bundesamt für Umwelt (o. D.): Zeichnung – Seen – Gewässernetz 1:2 Mio.

https://map.geo.admin.ch/?lang=de&topic=e&bgLayer=ch.swisstopo.pixelkarte-grau&layers=ch.bafu.vec25-gewaessernetz_2000.ch.bafu.vec25-seen.KML%7C%7Chttps:%2F%2Fpublic.geo.admin.ch%2F4RRYJDPkSPWW-R5AUdnnDg&E=2648756.54&N=1278234.25&zoom=2.9632394819794055

Abfragedatum: 13.12.2020

Taverna, Ruedi et al. (2020): Verwendung, Entsorgung und Umwelteinträge von Blei. Übersicht über die Situation in der Schweiz, Zürich

Wirtschafts-, Energie- und Umweltdirektion Kanton Bern (o. D.): Fischerei – Fischarten

https://www.vol.be.ch/vol/de/index/natur/fischerei/artenfoerderung/fischarten/rotauge_rotfeder_hasel.html

Abfragedatum: 12.11.2020

Wood, Chris M. / Farrell, Anthony P. / Brauner, Colin J. (2012): Homeostasis and Toxicology of Non-Essential Metals, London

B. Verzeichnis der Gesetzesgrundlagen

Gewässerschutzverordnung (01. April 2020)

<https://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/19983281/202004010000/814.201.pdf>

Abfragedatum: 8.12.2020

Verordnung des EDI über die Höchstgehalte für Kontaminanten (01. Juli 2020)

<https://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/20143406/202007010000/817.022.15.pdf>

Abfragedatum: 8.12.2020

C. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Mittelwert Cadmiumgehalt Rhein	17
Abb. 2 Mittelwert Quecksilbergehalt Rhein	18
Abb. 3 Mittelwert Bleigehalt Rhein	19
Abb. 4 Übersicht NADUF Stationen und Fischentnahmestelle.....	21
Abb. 5 Beziehung Frischgewicht/Alter Rotaugen 1984/85	23
Abb. 6 Beziehung Totallänge/Alter Rotaugen 1984/85	24
Abb. 7 Beziehung Frischgewicht/Totallänge Rotaugen 1984/85	24
Abb. 8 Cadmiumgehalt Rotaugen Grenzach-Wyhlen 1984/85.....	25
Abb. 9 Quecksilbergehalt Rotaugen Grenzach-Wyhlen 1984/85	26
Abb. 10 Bleigehalt Rotaugen Grenzach-Wyhlen 1984/85.....	27
Abb. 11 Einzugsgebiet Schweizer Flüsse und Bevölkerungsdichte	29
Abb. 12 Fangertag Rotaugen alle Gewässertypen 1975-2017	31
Abb. 13 Fangertag Rotaugen Fliessgewässer 1975-2017	31
Abb. 14 Beispiel Altersbestimmung Rotauge anhand der Schuppen	33
Abb. 15 Totalgewicht Rotaugen 2020	35
Abb. 16 Totallänge Rotaugen 2020	35
Abb. 17 Alter Rotaugen 2020	36
Abb. 18 Verhältnis zwischen Totallänge und Totalgewicht der Rotaugen 2020.....	37
Abb. 19 Verhältnis zwischen Alter und Totallänge der Rotaugen 2020.....	37
Abb. 20 Verhältnis zwischen Alter und Totalgewicht der Rotaugen 2020.....	38
Abb. 21 Konzentration Cadmium in der verdünnten Probe.....	41
Abb. 22 Konzentration Cadmium in Filetstück	42

Abb. 23 Konzentration Quecksilber in der verdünnten Probe43
 Abb. 24 Konzentration Quecksilber in Filetstück.....44
 Abb. 25 Konzentration Blei in der verdünnten Probe.....45
 Abb. 26 Konzentration Blei in Filetstück45

D. Tabellenverzeichnis

Tab. 1 Beurteilungswerte Cadmium 10
 Tab. 2 Beurteilungswerte Quecksilber 12
 Tab. 3 Beurteilungswerte Blei..... 15
 Tab. 4 NADUF Stationen und Fischentnahmestellen 21

E. Anhang

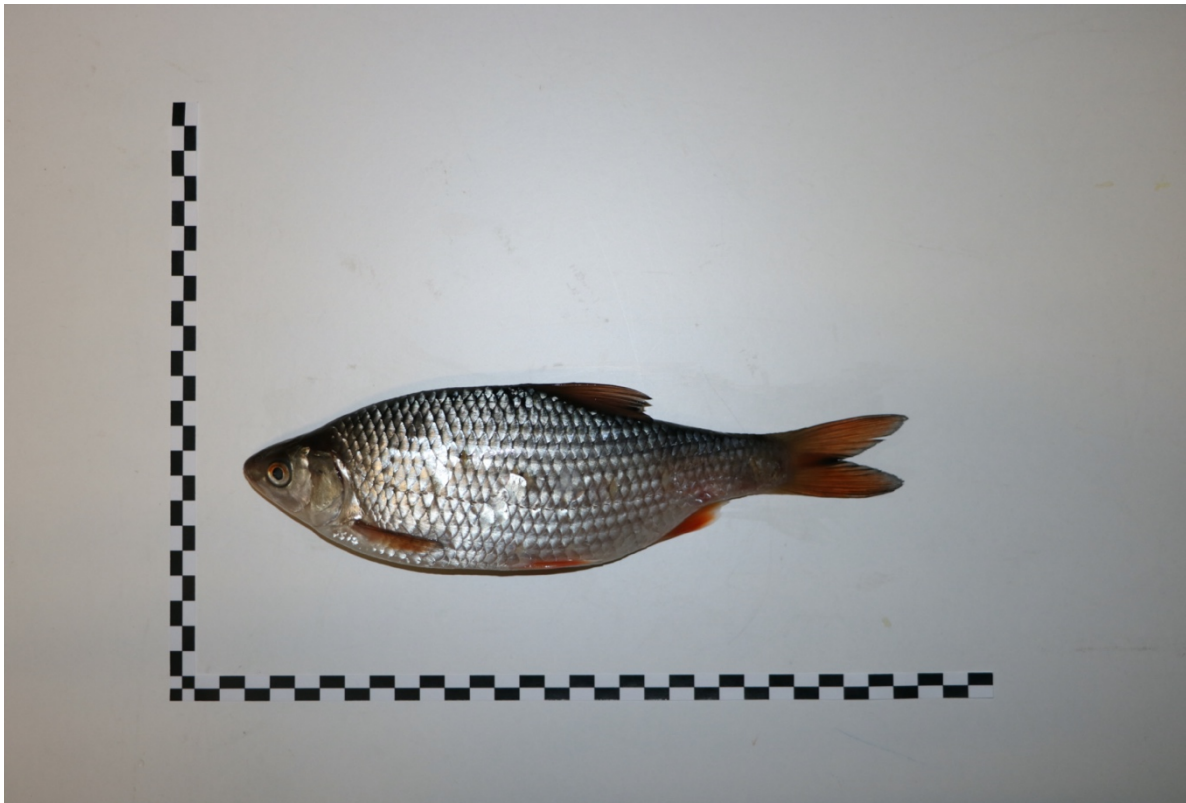
Anhang 1: Rotaugen.....	VI
Anhang 2: Schuppen	XIV
Anhang 3: Totalgewicht, Totallänge, Alter Rotaugen	XXII
Anhang 4: Filestücke Gewicht	XXIII
Anhang 5: Kalibration Cadmium	XXIV
Anhang 6: CPS Cadmium	XXV
Anhang 7: Conc. Cadmium	XXVI
Anhang 8: Kalibration Quecksilber	XXVII
Anhang 9: CPS Quecksilber.....	XXVIII
Anhang 10: Conc. Quecksilber	XXIX
Anhang 11: Kalibration Blei	XXX
Anhang 12: CPS Blei	XXXI
Anhang 13: Conc. Blei	XXXII

Anhang 1: Rotaugen

GR-1



GR-2



GR-3



GR-4



GR-5



IW-1



IW-2



IW-3



IW-4



IW-5



IW-6



IW-7



IW-8



IW-9

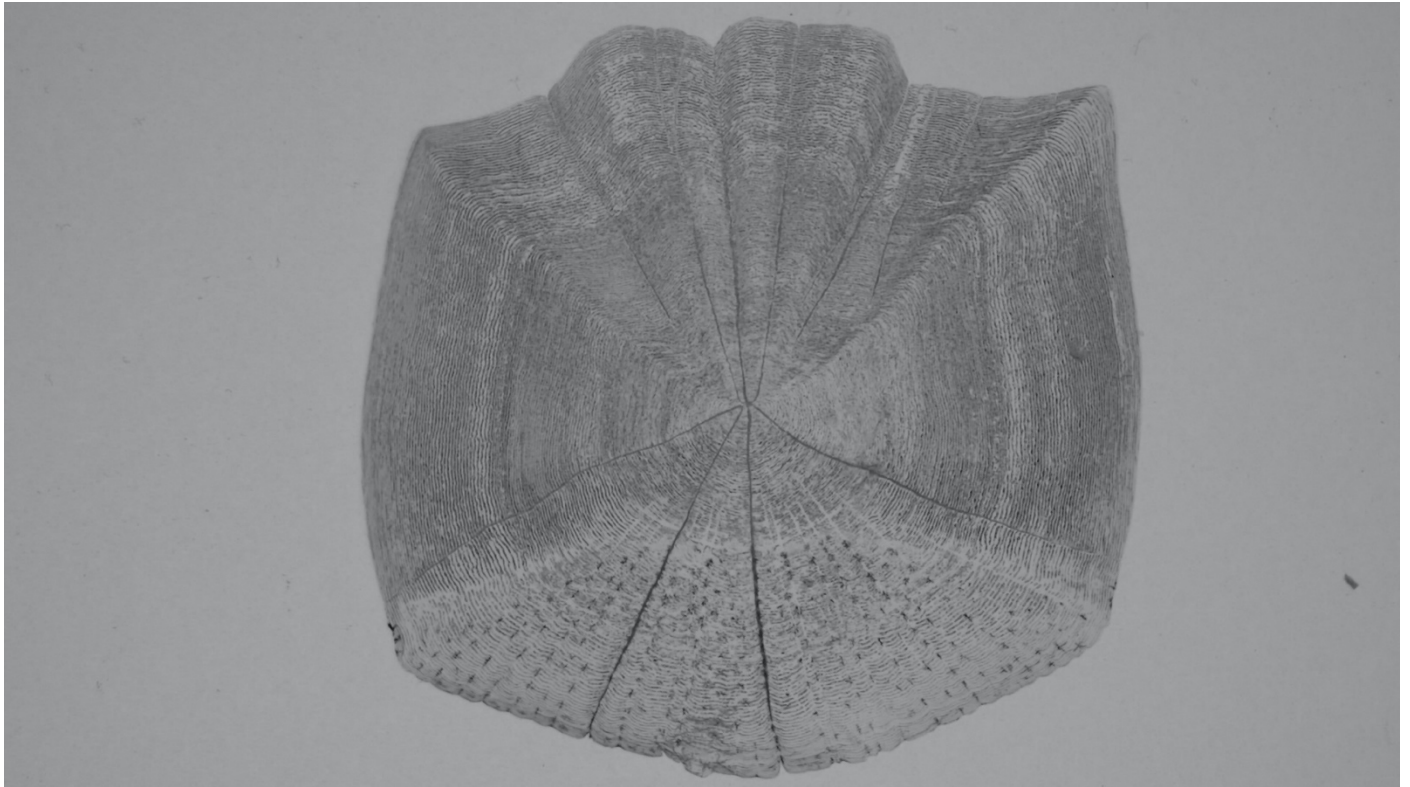


IW-10



Anhang 2: Schuppen

GR-1



GR-2

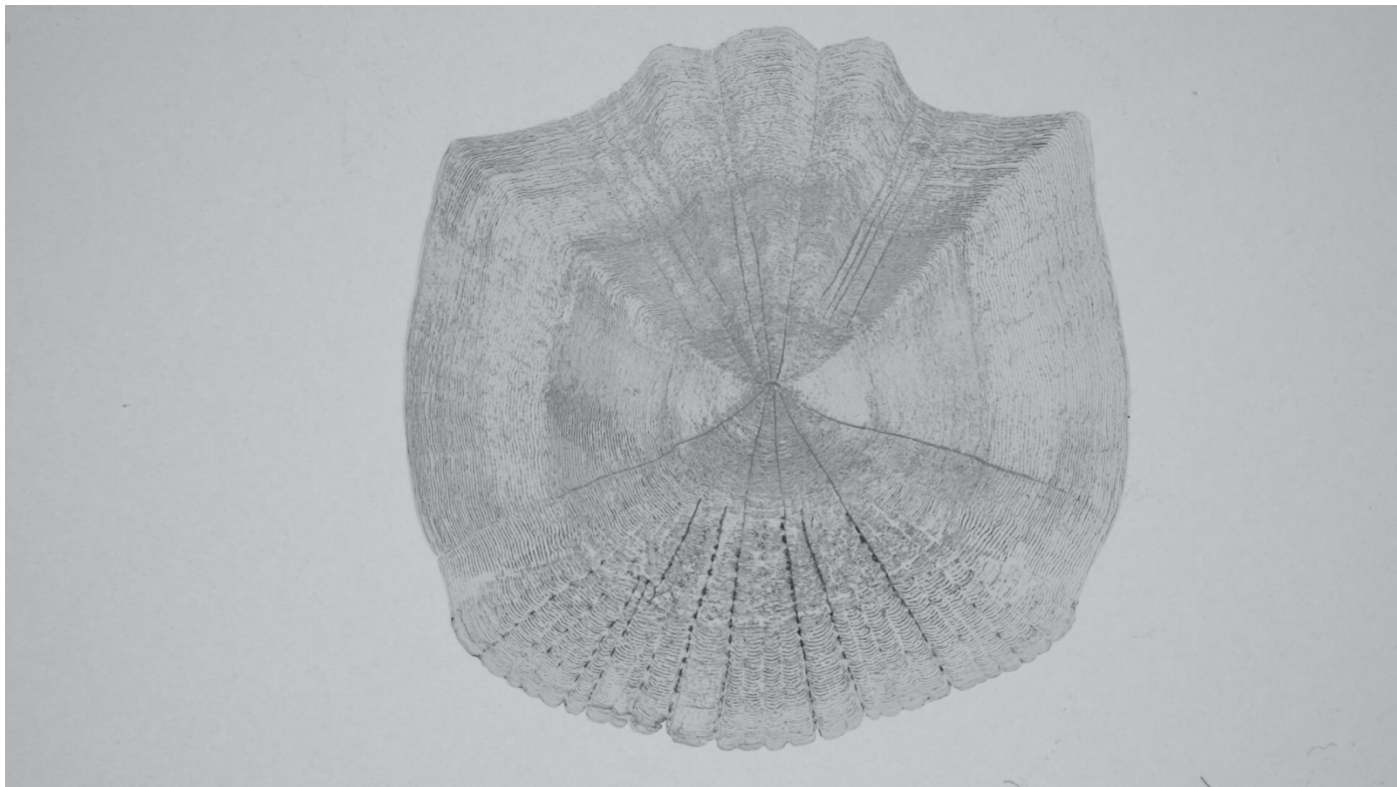


GR-3

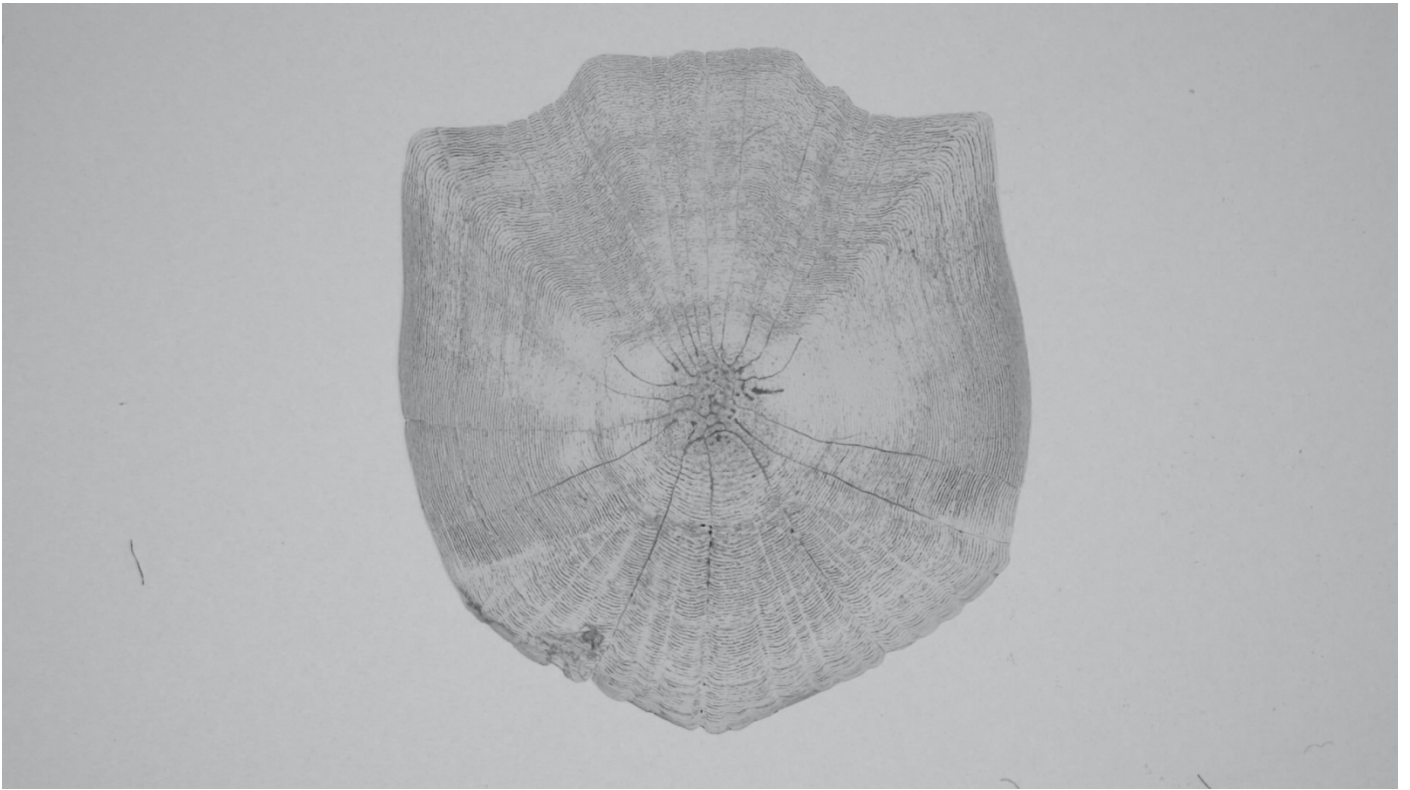


GR-4





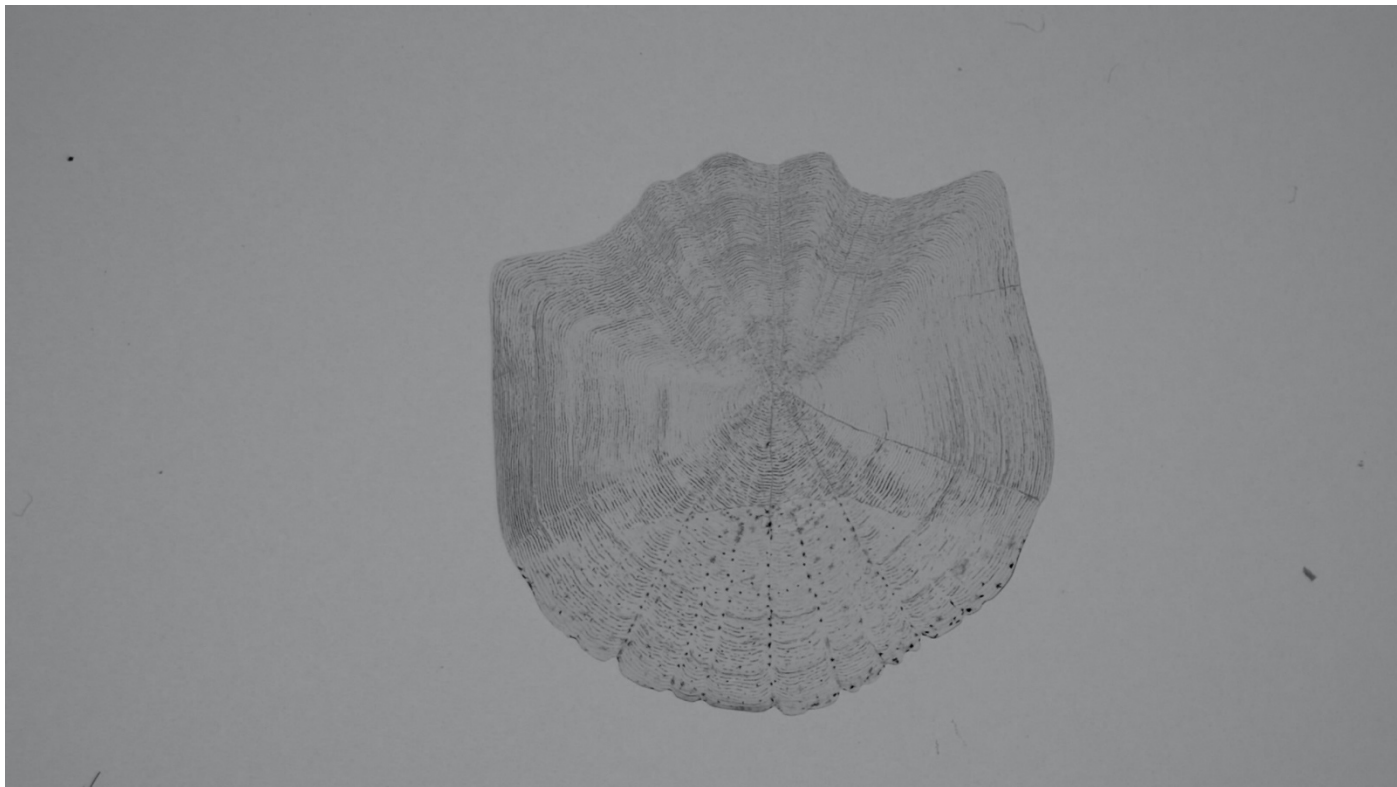
IW-1



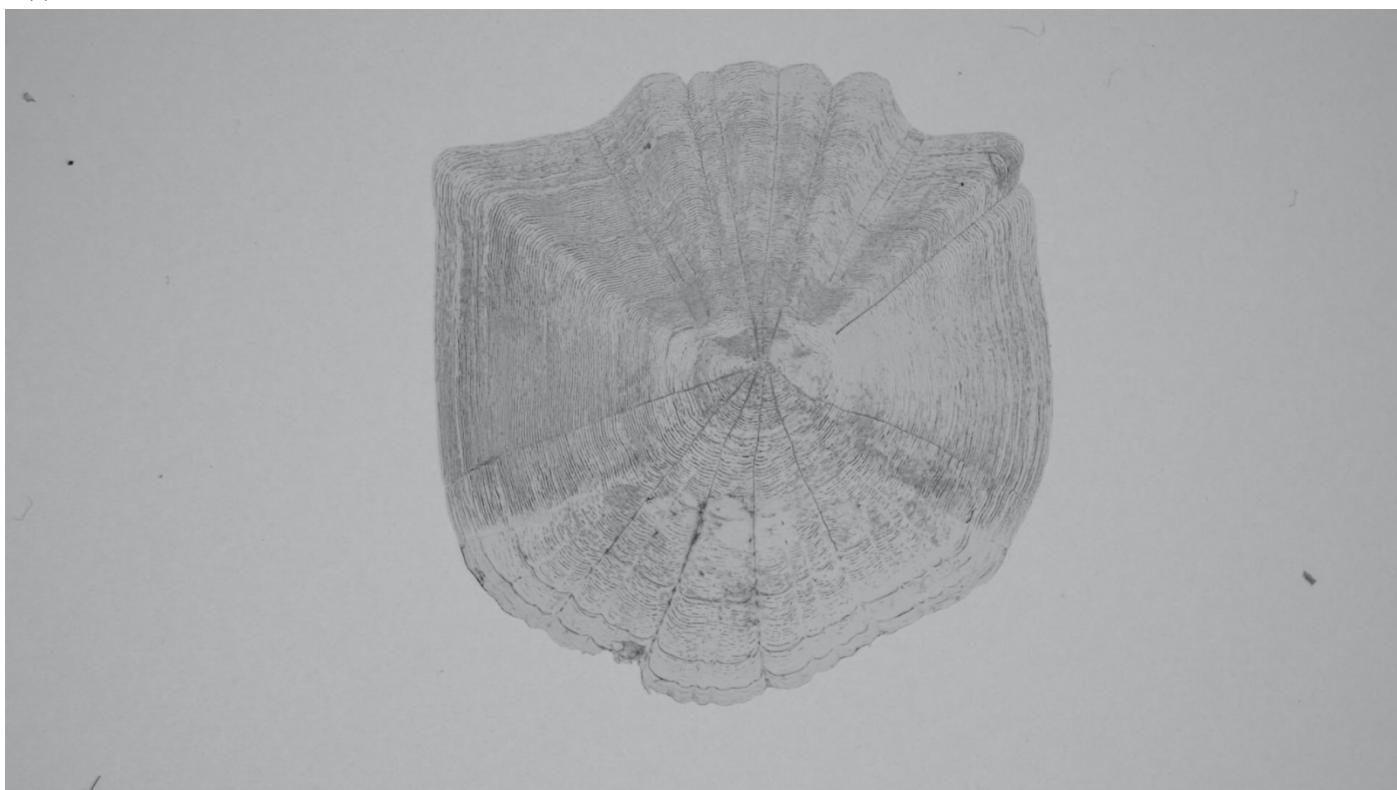
IW-2



IW-3



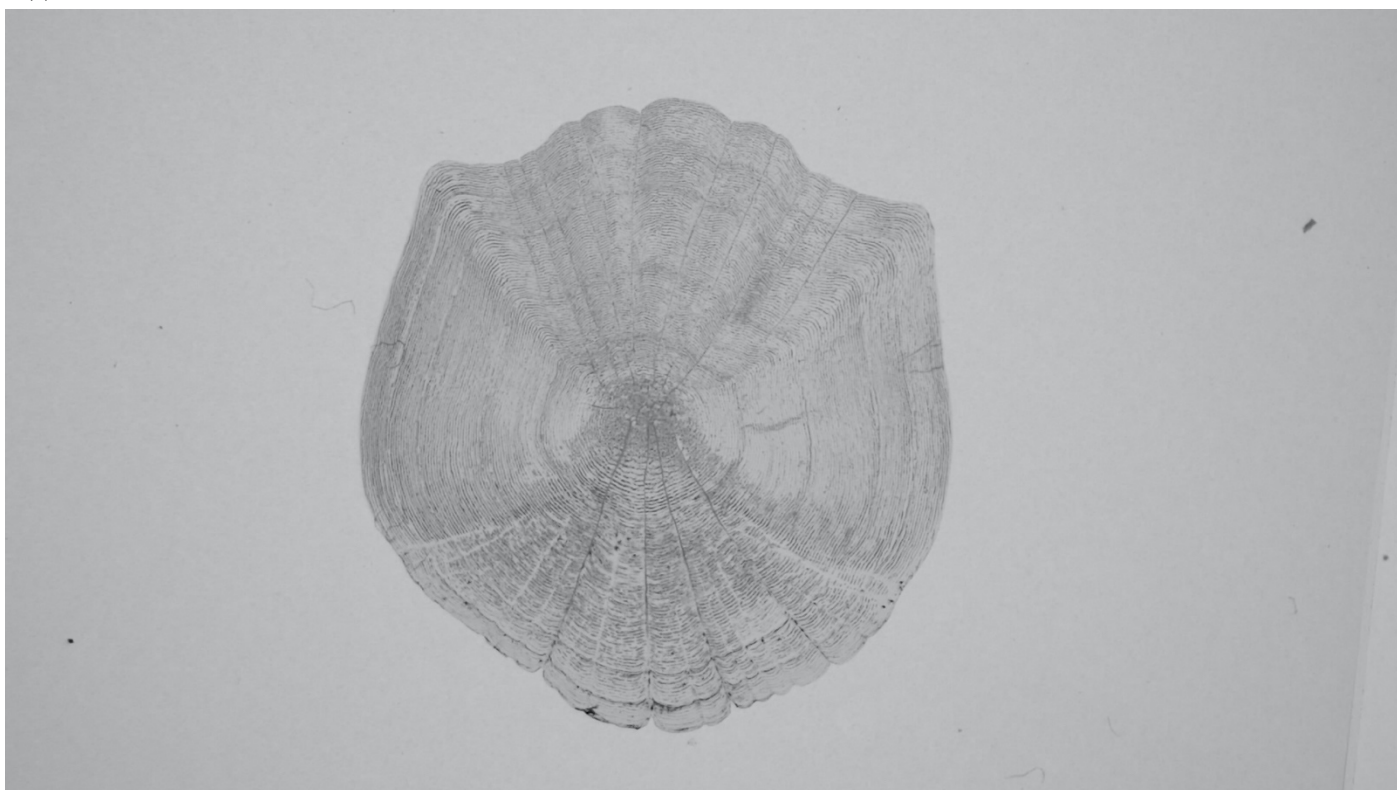
IW-4



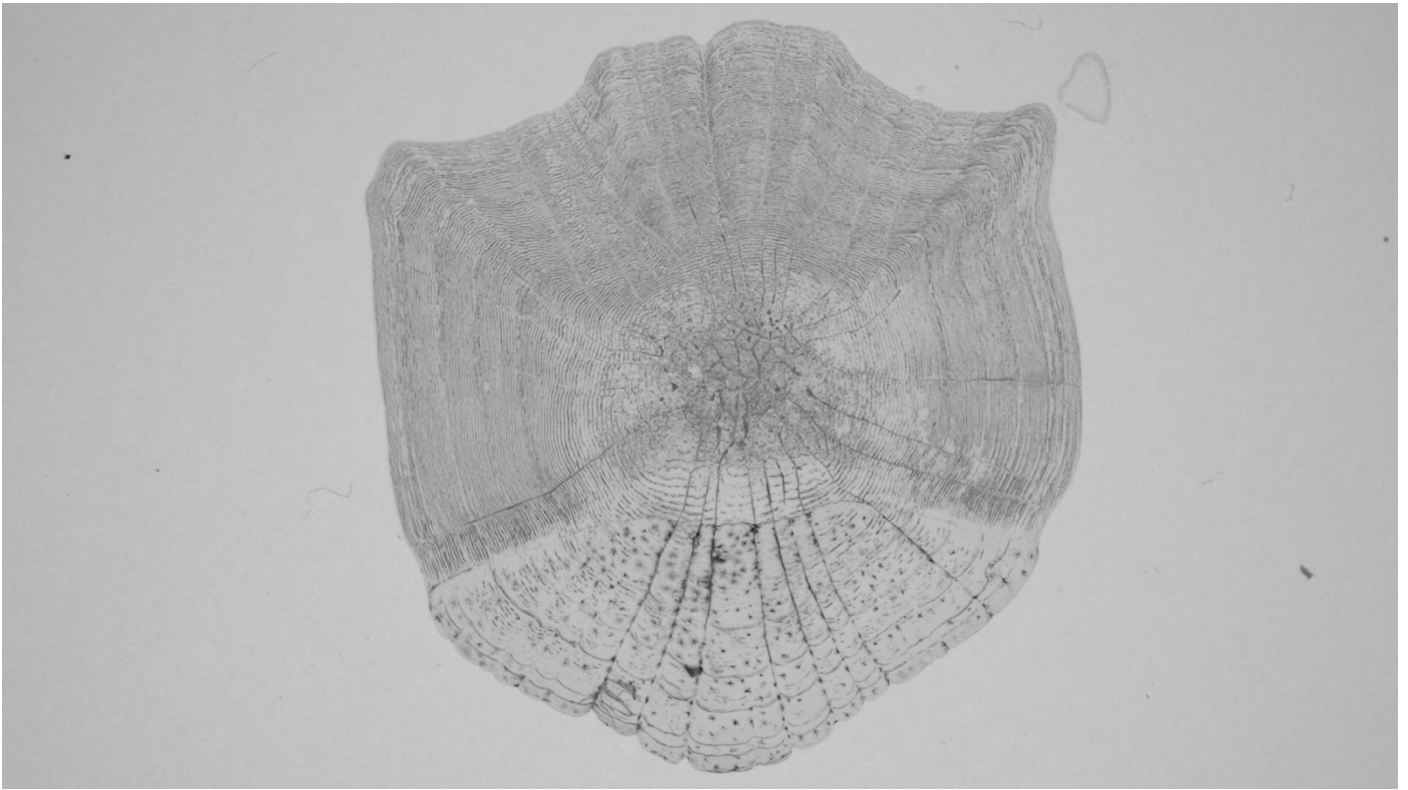
IW-5



IW-6



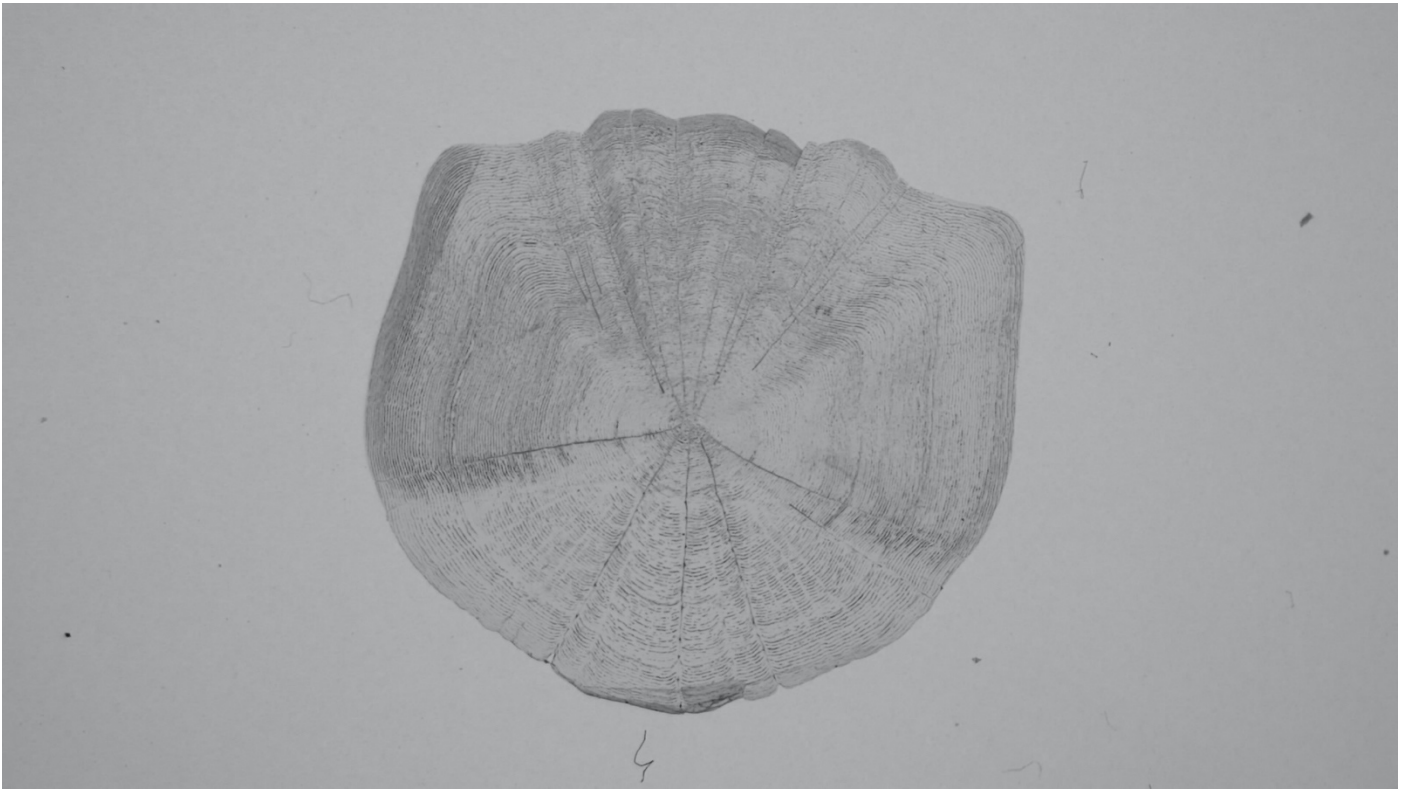
IW-7



IW-8



IW-9



IW-10



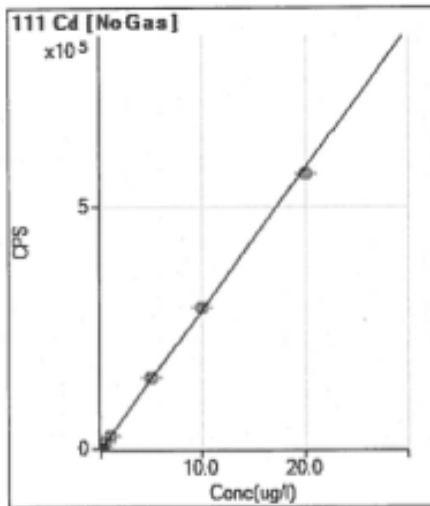
Anhang 3: Totalgewicht, Totallänge, Alter Rotaugen

Kennziffer	Totalgewicht (g)	Totallänge (cm)	Alter Jahre
GR-1	200	25.5	4
GR-2	256	27.0	5
GR-3	172	25.0	4
GR-4	160	24.0	3
GR-5	178	25.0	4
IW-1	196	25.5	5
IW-2	162	24.5	4
IW-3	122	22.0	3
IW-4	148	24.0	4
IW-5	206	26.5	5
IW-6	158	23.5	4
IW-7	222	27.0	5
IW-8	214	25.5	5
IW-9	158	23.5	4
IW-10	240	27.5	5

Anhang 4: Filetstücke Gewicht

Kennziffer	Filetstücke frisch (mg)	Filetstücke nach Trocknung (mg)
GR-1.1	199.5	46.6
GR-1.2	286.6	66.5
GR-2.1	360.7	83.7
GR-2.2	316.6	74.1
GR-3.1	358.8	84.1
GR-3.2	253.0	59.5
GR-4.1	319.1	74.0
GR-4.2	220.1	52.7
GR-5.1	259.5	61.5
GR-5.2	287.3	68.6
IW-1.1	263.7	54.5
IW-1.2	261.3	53.3
IW-2.1	190.7	39.4
IW-2.2	281.4	58.2
IW-3.1	315.4	64.3
IW-3.2	313.6	64.5
IW-4.1	362.7	76.0
IW-4.2	283.6	59.7
IW-5.1	237.3	53.4
IW-5.2	259.5	58.1
IW-6.1	231.2	51.2
IW-6.2	228.4	51.1
IW-7.1	228.5	47.5
IW-7.2	201.9	42.1
IW-8.1	300.8	65.0
IW-8.2	262.7	55.8
IW-9.1	281.8	57.0
IW-9.2	261.2	54.2
IW-10.1	338.6	70.5
IW-10.2	236.6	50.4

Anhang 5: Kalibration Cadmium



$$y = 29226.1235 * x + 0.8889$$

$$R = 0.9999$$

$$DL = 0.000158 \text{ ug/l}$$

$$BEC = 3.041E-05 \text{ ug/l}$$

Weight: <None>

Min Conc: 0

	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD	%RE
1	<input type="checkbox"/>	0.000	0.000	1.33		P	173.2	
2	<input type="checkbox"/>	0.000	0.000	0.00		P		
3	<input type="checkbox"/>	0.000	0.000	1.33		P	173.2	
4	<input type="checkbox"/>	0.005	0.005	148.64		P	17.1	1.1
5	<input type="checkbox"/>	0.010	0.011	321.28		P	12.8	9.6
6	<input type="checkbox"/>	0.020	0.021	619.23		P	0.2	5.8
7	<input type="checkbox"/>	0.040	0.041	1202.50		P	1.8	2.8
8	<input type="checkbox"/>	0.060	0.061	1774.45		P	6.8	1.1
9	<input type="checkbox"/>	0.080	0.079	2317.77		P	1.6	-0.9
10	<input type="checkbox"/>	0.100	0.099	2905.79		P	1.9	-0.6
11	<input checked="" type="checkbox"/>	0.500		14173.24		P	0.1	
12	<input checked="" type="checkbox"/>	1.000		28370.99		P	0.4	
13	<input checked="" type="checkbox"/>	5.000		147258.13		P	0.5	
14	<input checked="" type="checkbox"/>	10.000		291875.06		P	0.9	
15	<input checked="" type="checkbox"/>	20.000		569688.39		P	0.5	

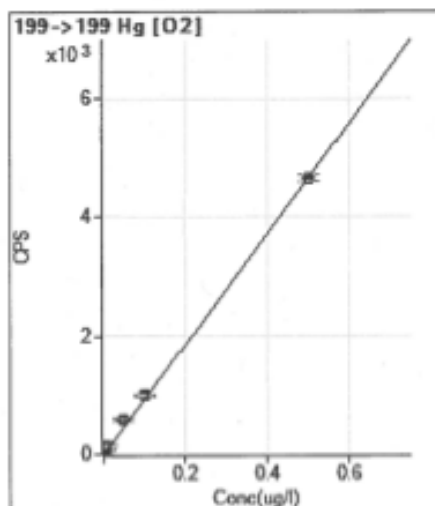
Anhang 6: CPS Cadmium

Sample						111 Cd [No Gas]	
Rjct	Data File	Acq. Date-Time	Type	Level	Sample Name	CPS	CPS RSD
####	001SMPL.d	29.10.20 12:07	Sample		Nanopure	0.666666667	173.20508
####	002SMPL.d	29.10.20 12:09	Sample		wash 2% HNO3	2	100
####	003SMPL.d	29.10.20 12:11	Sample		wash 1% HNO3	4.666666667	65.465367
####	004CALB.d	29.10.20 12:14	CalBlk	1	Blank 1	1.333333333	173.20508
####	005CALB.d	29.10.20 12:16	CalStd	2	Blank 2	0	N/A
####	006CALB.d	29.10.20 12:19	CalStd	3	Blank 3	1.333333333	173.20508
####	007CALB.d	29.10.20 12:21	CalStd	4	STD 0.005 ug/L	148.6433333	17.139191
####	008CALB.d	29.10.20 12:24	CalStd	5	STD 0.01 ug/L	321.2766667	12.761055
####	009CALB.d	29.10.20 12:27	CalStd	6	STD 0.02 ug/L	619.2333333	0.1864726
####	010CALB.d	29.10.20 12:29	CalStd	7	STD 0.04 ug/L	1202.496667	1.7784127
####	011CALB.d	29.10.20 12:32	CalStd	8	STD 0.06 ug/L	1774.453333	6.8420729
####	012CALB.d	29.10.20 12:34	CalStd	9	STD 0.08 ug/L	2317.77	1.5817189
####	013CALB.d	29.10.20 12:37	CalStd	10	STD 0.1 ug/L	2905.786667	1.9013839
####	014CALB.d	29.10.20 12:40	CalStd	11	STD 0.5 ug/L	14173.23667	0.0510056
####	015CALB.d	29.10.20 12:42	CalStd	12	STD 1 ug/L	28370.99333	0.4194773
####	016CALB.d	29.10.20 12:45	CalStd	13	STD 5 ug/L	147258.1333	0.5144826
####	017CALB.d	29.10.20 12:47	CalStd	14	STD 10 ug/L	291875.0567	0.9039376
####	018CALB.d	29.10.20 12:50	CalStd	15	STD 20 ug/L	569688.3867	0.4761043
####	019SMPL.d	29.10.20 12:52	Sample		Wash1.1	55.32333333	15.050908
####	020SMPL.d	29.10.20 12:55	Sample		Wash1.2	13.33333333	52.678269
####	021SMPL.d	29.10.20 12:57	Sample		Wash1.3	3.333333333	34.641016
####	022SMPL.d	29.10.20 12:59	Sample		IW-1.1	11.33333333	71.319739
####	023SMPL.d	29.10.20 13:02	Sample		IW-1.2	8.666666667	74.181929
####	024SMPL.d	29.10.20 13:04	Sample		IW-2.1	13.33333333	22.912878
####	025SMPL.d	29.10.20 13:07	Sample		IW-2.2	18.66666667	6.1858957
####	026SMPL.d	29.10.20 13:09	Sample		IW-3.1	11.33333333	26.956328
####	027SMPL.d	29.10.20 13:11	Sample		IW-3.2	6.666666667	45.825757
####	028SMPL.d	29.10.20 13:14	Sample		IW-4.1	21.99666667	32.763798
####	029SMPL.d	29.10.20 13:16	Sample		IW-4.2	16	33.071891
####	030SMPL.d	29.10.20 13:18	Sample		IW-5.1	16	43.30127
####	031SMPL.d	29.10.20 13:21	Sample		IW-5.2	15.33333333	39.848484
####	032SMPL.d	29.10.20 13:23	Sample		IW-6.1	7.333333333	15.745916
####	033SMPL.d	29.10.20 13:26	Sample		IW-6.2	14.66666667	28.386355
####	034SMPL.d	29.10.20 13:28	Sample		IW-7.1	7.333333333	41.659779
####	035SMPL.d	29.10.20 13:30	Sample		IW-7.2	4.666666667	65.465367
####	036SMPL.d	29.10.20 13:33	Sample		IW-8.1	10.66666667	28.641098
####	037SMPL.d	29.10.20 13:35	Sample		IW-8.2	6.666666667	45.825757
####	038SMPL.d	29.10.20 13:37	Sample		IW-9.1	8	25
####	039SMPL.d	29.10.20 13:40	Sample		IW-9.2	5.333333333	78.062475
####	040SMPL.d	29.10.20 13:42	Sample		IW-10.1	14.66666667	64.44294
####	041SMPL.d	29.10.20 13:44	Sample		IW-10.2	13.33333333	60.621778
####	042SMPL.d	29.10.20 13:47	Sample		GR-1.1	2.666666667	114.56439
####	043SMPL.d	29.10.20 13:49	Sample		GR-1.2	3.333333333	34.641016
####	044SMPL.d	29.10.20 13:52	Sample		GR-2.1	4	50
####	045SMPL.d	29.10.20 13:54	Sample		GR-2.2	6	33.333333
####	046SMPL.d	29.10.20 13:56	Sample		GR-3.1	4	0
####	047SMPL.d	29.10.20 13:59	Sample		GR-3.2	5.333333333	78.062475
####	048SMPL.d	29.10.20 14:01	Sample		GR-4.1	4.666666667	65.465367
####	049SMPL.d	29.10.20 14:03	Sample		GR-4.2	4.666666667	24.743583
####	050SMPL.d	29.10.20 14:06	Sample		GR-5.1	2.666666667	43.30127
####	051SMPL.d	29.10.20 14:08	Sample		GR-5.2	3.333333333	91.651514
####	052SMPL.d	29.10.20 14:11	Sample		Wash1.4	2.666666667	114.56439
####	053SMPL.d	29.10.20 14:13	Sample		Wash1.5	1.333333333	86.60254

Anhang 7: Conc. Cadmium

Sample						111 Cd [No Gas]	
Rjct	Data File	Acq. Date-Time	Type	Level	Sample Name	Conc. [ug/l]	Conc. RSD
####	001SMPL.d	29.10.20 12:07	Sample		Nanopure		
####	002SMPL.d	29.10.20 12:09	Sample		wash 2% HNO3		
####	003SMPL.d	29.10.20 12:11	Sample		wash 1% HNO3		
####	004CALB.d	29.10.20 12:14	CalBlk	1	Blank 1	1.52071E-05	519.6152423
####	005CAL.S.d	29.10.20 12:16	CalStd	2	Blank 2	<0.000	N/A
####	006CAL.S.d	29.10.20 12:19	CalStd	3	Blank 3	1.52071E-05	519.6152423
####	007CAL.S.d	29.10.20 12:21	CalStd	4	STD 0.005 ug/L	0.005055561	17.24229969
####	008CAL.S.d	29.10.20 12:24	CalStd	5	STD 0.01 ug/L	0.010962377	12.79645976
####	009CAL.S.d	29.10.20 12:27	CalStd	6	STD 0.02 ug/L	0.021157251	0.186740667
####	010CAL.S.d	29.10.20 12:29	CalStd	7	STD 0.04 ug/L	0.041114169	1.779728264
####	011CAL.S.d	29.10.20 12:32	CalStd	8	STD 0.06 ug/L	0.060684218	6.84550204
####	012CAL.S.d	29.10.20 12:34	CalStd	9	STD 0.08 ug/L	0.079274321	1.582325713
####	013CAL.S.d	29.10.20 12:37	CalStd	10	STD 0.1 ug/L	0.099393879	1.901965677
####	014CAL.S.d	29.10.20 12:40	CalStd	11	STD 0.5 ug/L	0.484920546	0.051008752
####	015CAL.S.d	29.10.20 12:42	CalStd	12	STD 1 ug/L	0.970710481	0.419490402
####	016CAL.S.d	29.10.20 12:45	CalStd	13	STD 5 ug/L	5.03854862	0.514485707
####	017CAL.S.d	29.10.20 12:47	CalStd	14	STD 10 ug/L	9.986756108	0.903940376
####	018CAL.S.d	29.10.20 12:50	CalStd	15	STD 20 ug/L	19.49240709	0.47610501
####	019SMPL.d	29.10.20 12:52	Sample		Wash1.1	0.001862527	15.29668224
####	020SMPL.d	29.10.20 12:55	Sample		Wash1.2	0.000425799	56.44100225
####	021SMPL.d	29.10.20 12:57	Sample		Wash1.3	8.3639E-05	47.2377493
####	022SMPL.d	29.10.20 12:59	Sample		IW-1.1	0.000357367	77.38950417
####	023SMPL.d	29.10.20 13:02	Sample		IW-1.2	0.000266124	82.65986367
####	024SMPL.d	29.10.20 13:04	Sample		IW-2.1	0.000425799	24.54951265
####	025SMPL.d	29.10.20 13:07	Sample		IW-2.2	0.000608284	6.495190528
####	026SMPL.d	29.10.20 13:09	Sample		IW-3.1	0.000357367	29.25048316
####	027SMPL.d	29.10.20 13:11	Sample		IW-3.2	0.000197692	52.8758734
####	028SMPL.d	29.10.20 13:14	Sample		IW-4.1	0.000722223	34.14354409
####	029SMPL.d	29.10.20 13:16	Sample		IW-4.2	0.000517041	35.01729676
####	030SMPL.d	29.10.20 13:18	Sample		IW-5.1	0.000517041	45.84840373
####	031SMPL.d	29.10.20 13:21	Sample		IW-5.2	0.000494231	42.30069872
####	032SMPL.d	29.10.20 13:23	Sample		IW-6.1	0.000220503	17.91776697
####	033SMPL.d	29.10.20 13:26	Sample		IW-6.2	0.00047142	30.21773225
####	034SMPL.d	29.10.20 13:28	Sample		IW-7.1	0.000220503	47.40595547
####	035SMPL.d	29.10.20 13:30	Sample		IW-7.2	0.00012926	80.86898285
####	036SMPL.d	29.10.20 13:33	Sample		IW-8.1	0.000334556	31.24483428
####	037SMPL.d	29.10.20 13:35	Sample		IW-8.2	0.000197692	52.8758734
####	038SMPL.d	29.10.20 13:37	Sample		IW-9.1	0.000243314	28.125
####	039SMPL.d	29.10.20 13:40	Sample		IW-9.2	0.000152071	93.67496998
####	040SMPL.d	29.10.20 13:42	Sample		IW-10.1	0.00047142	68.60054941
####	041SMPL.d	29.10.20 13:44	Sample		IW-10.2	0.000425799	64.95190528
####	042SMPL.d	29.10.20 13:47	Sample		GR-1.1	6.08284E-05	171.8465886
####	043SMPL.d	29.10.20 13:49	Sample		GR-1.2	8.3639E-05	47.2377493
####	044SMPL.d	29.10.20 13:52	Sample		GR-2.1	0.00010645	64.28571429
####	045SMPL.d	29.10.20 13:54	Sample		GR-2.2	0.000174882	39.13043478
####	046SMPL.d	29.10.20 13:56	Sample		GR-3.1	0.00010645	0
####	047SMPL.d	29.10.20 13:59	Sample		GR-3.2	0.000152071	93.67496998
####	048SMPL.d	29.10.20 14:01	Sample		GR-4.1	0.00012926	80.86898285
####	049SMPL.d	29.10.20 14:03	Sample		GR-4.2	0.00012926	30.56560249
####	050SMPL.d	29.10.20 14:06	Sample		GR-5.1	6.08284E-05	64.95190528
####	051SMPL.d	29.10.20 14:08	Sample		GR-5.2	8.3639E-05	124.9793371
####	052SMPL.d	29.10.20 14:11	Sample		Wash1.4	6.08284E-05	171.8465886
####	053SMPL.d	29.10.20 14:13	Sample		Wash1.5	1.52071E-05	259.8076211

Anhang 8: Kalibration Quecksilber



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD	%RE
1	<input type="checkbox"/>	0.000	0.000	10.00		P	50.0	
2	<input type="checkbox"/>	0.000	0.000	1.67		P	173.2	
3	<input type="checkbox"/>	0.005	0.006	59.97		P	36.3	15.9
4	<input type="checkbox"/>	0.010	0.014	138.28		P	29.4	41.7
5	<input type="checkbox"/>	0.050	0.061	579.77		P	8.5	22.8
6	<input type="checkbox"/>	0.100	0.106	997.96		P	5.1	6.2
7	<input type="checkbox"/>	0.500	0.498	4655.61		P	2.9	-0.5

$$y = 9345.6154 * x + 5.8317$$

$$R = 0.9997$$

$$DL = 0.001265 \text{ ug/l}$$

$$BEC = 0.000624 \text{ ug/l}$$

Weight: <None>

Min Conc: 0

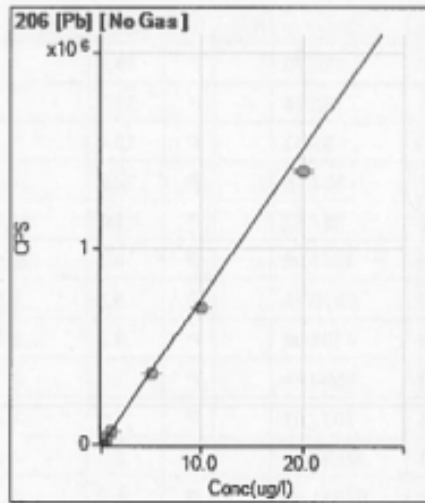
Anhang 9: CPS Quecksilber

Sample							199 -> 199 Hg [O2]	
Rjct	Data File	Acq. Date-Time	Type	Level	Sample Name	CPS	CPS RSD	
####	001CALB.d	06.11.20 12:27	CalBik	1	Blank	9.9966667	49.9666639	
####	002CALB.d	06.11.20 12:29	CalBik	2	Blank	1.6666667	173.205081	
####	003CALB.d	06.11.20 12:30	CalStd	3	Std1_0.005 ug/L	59.973333	36.3211827	
####	004CALB.d	06.11.20 12:32	CalStd	4	Std2_0.01 ug/L	138.27667	29.4418288	
####	005CALB.d	06.11.20 12:34	CalStd	5	Std3_0.05 ug/L	579.77333	8.49012391	
####	006CALB.d	06.11.20 12:36	CalStd	6	Std4_0.1 ug/L	997.95667	5.1400256	
####	007CALB.d	06.11.20 12:38	CalStd	7	Std5_0.5 ug/L	4655.6067	2.86023548	
####	008SMPL.d	06.11.20 12:39	Sample		Wash1	36.653333	47.8925138	
####	009SMPL.d	06.11.20 12:41	Sample		Wash2	8.33	124.88266	
####	010SMPL.d	06.11.20 12:43	Sample		Wash3	16.66	62.4413302	
####	011SMPL.d	06.11.20 12:45	Sample		IW-1.1	1666.0867	3.75170562	
####	012SMPL.d	06.11.20 12:47	Sample		IW-1.2	1521.1333	7.56736659	
####	013SMPL.d	06.11.20 12:49	Sample		IW-2.1	1019.6167	5.94404953	
####	014SMPL.d	06.11.20 12:50	Sample		IW-2.2	1499.4667	9.95622846	
####	015SMPL.d	06.11.20 12:52	Sample		IW-3.1	1647.75	5.7257956	
####	016SMPL.d	06.11.20 12:54	Sample		IW-3.2	1781.0567	1.13380184	
####	017SMPL.d	06.11.20 12:56	Sample		IW-4.1	2929.13	3.57587632	
####	018SMPL.d	06.11.20 12:58	Sample		IW-4.2	2384.24	4.24002148	
####	019SMPL.d	06.11.20 12:59	Sample		IW-5.1	2707.49	6.75933741	
####	020SMPL.d	06.11.20 13:01	Sample		IW-5.2	3129.1	3.08480677	
####	021SMPL.d	06.11.20 13:03	Sample		IW-6.1	2034.3133	1.5347187	
####	022SMPL.d	06.11.20 13:05	Sample		IW-6.2	1936.0167	2.00554119	
####	023SMPL.d	06.11.20 13:07	Sample		IW-7.1	2584.18	3.40013181	
####	024SMPL.d	06.11.20 13:08	Sample		IW-7.2	2054.3167	3.77695413	
####	025SMPL.d	06.11.20 13:10	Sample		IW-8.1	2932.4667	4.6754864	
####	026SMPL.d	06.11.20 13:12	Sample		IW-8.2	2202.62	3.54675316	
####	027SMPL.d	06.11.20 13:14	Sample		IW-9.1	1024.6133	12.4560948	
####	028SMPL.d	06.11.20 13:16	Sample		IW-9.2	1122.9167	2.68301853	
####	029SMPL.d	06.11.20 13:17	Sample		IW-10.1	4062.31	7.50902066	
####	030SMPL.d	06.11.20 13:19	Sample		IW-10.2	2920.7967	1.58164663	
####	031SMPL.d	06.11.20 13:21	Sample		GR-1.1	2360.9167	1.64489896	
####	032SMPL.d	06.11.20 13:23	Sample		GR-1.2	3320.7433	1.87070323	
####	033SMPL.d	06.11.20 13:25	Sample		GR-2.1	4145.6267	4.2368929	
####	034SMPL.d	06.11.20 13:26	Sample		GR-2.2	3415.7	2.19634189	
####	035SMPL.d	06.11.20 13:28	Sample		GR-3.1	3950.6633	3.03314793	
####	036SMPL.d	06.11.20 13:30	Sample		GR-3.2	2984.09	3.36298081	
####	037SMPL.d	06.11.20 13:32	Sample		GR-4.1	4650.6067	0.96306173	
####	038SMPL.d	06.11.20 13:34	Sample		GR-4.2	3410.7333	1.40861938	
####	039SMPL.d	06.11.20 13:35	Sample		GR-5.1	3738.9933	2.80744017	
####	040SMPL.d	06.11.20 13:37	Sample		GR-5.2	4103.96	2.56670643	
####	041SMPL.d	06.11.20 13:39	Sample		SAC1	199.91667	28.8308462	
####	042SMPL.d	06.11.20 13:41	Sample		SAC2	161.6	18.6406939	
####	043SMPL.d	06.11.20 13:43	Sample		Wash1	31.65	45.586045	
####	044SMPL.d	06.11.20 13:44	Sample		Wash2	33.32	56.7946326	
####	045SMPL.d	06.11.20 13:46	Sample		Wash3	13.326667	21.6181429	

Anhang 10: Conc. Quecksilber

Sample						199 -> 199 Hg [O2]	
Rjct	Data File	Acq. Date-Time	Type	Level	Sample Name	Conc. [ug/l]	Conc. RSD
####	001CALB.d	06.11.20 12:27	CalBlk	1	Blank	0.000445664	119.9279912
####	002CALB.d	06.11.20 12:29	CalBlk	2	Blank	<0.000	N/A
####	003CAL.S.d	06.11.20 12:30	CalStd	3	Std1_0.005 ug/L	0.005793269	40.23338274
####	004CAL.S.d	06.11.20 12:32	CalStd	4	Std2_0.01 ug/L	0.014171886	30.73817771
####	005CAL.S.d	06.11.20 12:34	CalStd	5	Std3_0.05 ug/L	0.061412935	8.576389775
####	006CAL.S.d	06.11.20 12:36	CalStd	6	Std4_0.1 ug/L	0.106159408	5.170238445
####	007CAL.S.d	06.11.20 12:38	CalStd	7	Std5_0.5 ug/L	0.497535454	2.863822735
####	008SMPL.d	06.11.20 12:39	Sample		Wash1	0.003297982	56.95409958
####	009SMPL.d	06.11.20 12:41	Sample		Wash2	0.000267327	416.3866153
####	010SMPL.d	06.11.20 12:43	Sample		Wash3	0.001158654	96.06949919
####	011SMPL.d	06.11.20 12:45	Sample		Samuel1	0.177650688	3.764883534
####	012SMPL.d	06.11.20 12:47	Sample		Samuel2	0.162140384	7.596489738
####	013SMPL.d	06.11.20 12:49	Sample		Samuel3	0.108477073	5.978241908
####	014SMPL.d	06.11.20 12:50	Sample		Samuel4	0.159822006	9.995101011
####	015SMPL.d	06.11.20 12:52	Sample		Samuel5	0.175688627	5.746132135
####	016SMPL.d	06.11.20 12:54	Sample		Samuel6	0.189952713	1.137526415
####	017SMPL.d	06.11.20 12:56	Sample		Samuel7	0.312798913	3.58300981
####	018SMPL.d	06.11.20 12:58	Sample		Samuel8	0.254494566	4.250417669
####	019SMPL.d	06.11.20 12:59	Sample		Samuel9	0.289082979	6.773927785
####	020SMPL.d	06.11.20 13:01	Sample		Samuel10	0.334196113	3.090566619
####	021SMPL.d	06.11.20 13:03	Sample		Samuel11	0.217051696	1.539130847
####	022SMPL.d	06.11.20 13:05	Sample		Samuel12	0.206533751	2.011600533
####	023SMPL.d	06.11.20 13:07	Sample		Samuel13	0.275888556	3.407822174
####	024SMPL.d	06.11.20 13:08	Sample		Samuel14	0.219192093	3.787706438
####	025SMPL.d	06.11.20 13:10	Sample		Samuel15	0.313155943	4.68480286
####	026SMPL.d	06.11.20 13:12	Sample		Samuel16	0.235060854	3.556168489
####	027SMPL.d	06.11.20 13:14	Sample		Samuel17	0.109011726	12.5273954
####	028SMPL.d	06.11.20 13:16	Sample		Samuel18	0.119530384	2.697025045
####	029SMPL.d	06.11.20 13:17	Sample		Samuel19	0.434051495	7.519815766
####	030SMPL.d	06.11.20 13:19	Sample		Samuel20	0.311907229	1.584810866
####	031SMPL.d	06.11.20 13:21	Sample		Samuel21	0.251998922	1.648972062
####	032SMPL.d	06.11.20 13:23	Sample		Samuel22	0.354702342	1.873994209
####	033SMPL.d	06.11.20 13:25	Sample		Samuel23	0.442966549	4.242861351
####	034SMPL.d	06.11.20 13:26	Sample		Samuel24	0.3648629	2.200098143
####	035SMPL.d	06.11.20 13:28	Sample		Samuel25	0.422105073	3.03763185
####	036SMPL.d	06.11.20 13:30	Sample		Samuel26	0.318679745	3.369565795
####	037SMPL.d	06.11.20 13:32	Sample		Samuel27	0.497000444	0.964270887
####	038SMPL.d	06.11.20 13:34	Sample		Samuel28	0.364331456	1.411031962
####	039SMPL.d	06.11.20 13:35	Sample		Samuel29	0.399455949	2.811825739
####	040SMPL.d	06.11.20 13:37	Sample		Samuel30	0.438508131	2.570358873
####	041SMPL.d	06.11.20 13:39	Sample		SAC1	0.020767493	29.69712589
####	042SMPL.d	06.11.20 13:41	Sample		SAC2	0.016667531	19.33856563
####	043SMPL.d	06.11.20 13:43	Sample		Wash1	0.002762615	55.88270568
####	044SMPL.d	06.11.20 13:44	Sample		Wash2	0.002941308	68.84364847
####	045SMPL.d	06.11.20 13:46	Sample		Wash3	0.00080198	38.43866369

Anhang 11: Kalibration Blei



$y = 75939.0934 * x + 98.9956$
 $R = 0.9997$
 $DL = 0.0007396 \text{ ug/l}$
 $BEC = 0.001304 \text{ ug/l}$
 Weight: <None>
 Min Conc: 0

	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD	%RE
1	<input type="checkbox"/>	0.000	0.000	106.78		P	23.6	
2	<input type="checkbox"/>	0.000	0.000	83.42		P	30.2	
3	<input type="checkbox"/>	0.000	0.000	106.78		P	5.4	
4	<input type="checkbox"/>	0.005	0.007	600.65		P	15.0	32.1
5	<input type="checkbox"/>	0.010	0.010	840.91		P	19.8	-2.3
6	<input type="checkbox"/>	0.020	0.021	1675.22		P	3.0	3.8
7	<input type="checkbox"/>	0.040	0.038	3016.88		P	2.6	-3.9
8	<input type="checkbox"/>	0.060	0.060	4629.11		P	3.2	-0.6
9	<input checked="" type="checkbox"/>	0.080		5597.21		P	4.7	
10	<input type="checkbox"/>	0.100	0.101	7740.68		P	3.4	0.6
11	<input checked="" type="checkbox"/>	0.500		34506.14		P	0.5	
12	<input checked="" type="checkbox"/>	1.000		68259.61		P	1.1	
13	<input checked="" type="checkbox"/>	5.000		358477.17		P	0.4	
14	<input checked="" type="checkbox"/>	10.000		698068.64		P	1.0	
15	<input checked="" type="checkbox"/>	20.000		1397362.14		P	0.8	

Anhang 12: CPS Blei

Sample							206 [Pb] [No Gas]	
Rjct	Data File	Acq. Date-Time	Type	Level	Sample Name	CPS	CPS RSD	
####	001SMPL.d	29.10.20 12:07	Sample		Nanopure	140.15	18.896875	
####	002SMPL.d	29.10.20 12:09	Sample		wash 2% HNO3	86.76	40.524649	
####	003SMPL.d	29.10.20 12:11	Sample		wash 1% HNO3	403.7666667	7.5739425	
####	004CALB.d	29.10.20 12:14	CalBlk	1	Blank 1	106.7833333	23.591023	
####	005CALS.d	29.10.20 12:16	CalStd	2	Blank 2	83.42	30.204482	
####	006CALS.d	29.10.20 12:19	CalStd	3	Blank 3	106.7833333	5.4121519	
####	007CALS.d	29.10.20 12:21	CalStd	4	STD 0.005 ug/L	600.6533333	15.001165	
####	008CALS.d	29.10.20 12:24	CalStd	5	STD 0.01 ug/L	840.9133333	19.814639	
####	009CALS.d	29.10.20 12:27	CalStd	6	STD 0.02 ug/L	1675.22	3.0075587	
####	010CALS.d	29.10.20 12:29	CalStd	7	STD 0.04 ug/L	3016.883333	2.5777555	
####	011CALS.d	29.10.20 12:32	CalStd	8	STD 0.06 ug/L	4629.106667	3.1522724	
####	012CALS.d	29.10.20 12:34	CalStd	9	STD 0.08 ug/L	5597.206667	4.6619357	
####	013CALS.d	29.10.20 12:37	CalStd	10	STD 0.1 ug/L	7740.676667	3.3720729	
####	014CALS.d	29.10.20 12:40	CalStd	11	STD 0.5 ug/L	34506.13667	0.496631	
####	015CALS.d	29.10.20 12:42	CalStd	12	STD 1 ug/L	68259.61333	1.0531589	
####	016CALS.d	29.10.20 12:45	CalStd	13	STD 5 ug/L	358477.1667	0.3981232	
####	017CALS.d	29.10.20 12:47	CalStd	14	STD 10 ug/L	698068.6433	1.0089961	
####	018CALS.d	29.10.20 12:50	CalStd	15	STD 20 ug/L	1397362.143	0.7952649	
####	019SMPL.d	29.10.20 12:52	Sample		Wash1.1	310.3333333	45.733898	
####	020SMPL.d	29.10.20 12:55	Sample		Wash1.2	210.22	12.598216	
####	021SMPL.d	29.10.20 12:57	Sample		Wash1.3	156.8333333	13.286383	
####	022SMPL.d	29.10.20 12:59	Sample		IW-1.1	637.3566667	12.69628	
####	023SMPL.d	29.10.20 13:02	Sample		IW-1.2	293.65	24.183891	
####	024SMPL.d	29.10.20 13:04	Sample		IW-2.1	317.0066667	14.92431	
####	025SMPL.d	29.10.20 13:07	Sample		IW-2.2	610.6633333	11.821356	
####	026SMPL.d	29.10.20 13:09	Sample		IW-3.1	343.7033333	18.725742	
####	027SMPL.d	29.10.20 13:11	Sample		IW-3.2	190.2	13.924275	
####	028SMPL.d	29.10.20 13:14	Sample		IW-4.1	140.1466667	58.467075	
####	029SMPL.d	29.10.20 13:16	Sample		IW-4.2	153.4966667	32.823229	
####	030SMPL.d	29.10.20 13:18	Sample		IW-5.1	313.67	12.898737	
####	031SMPL.d	29.10.20 13:21	Sample		IW-5.2	353.71	11.783822	
####	032SMPL.d	29.10.20 13:23	Sample		IW-6.1	100.1066667	10.004329	
####	033SMPL.d	29.10.20 13:26	Sample		IW-6.2	130.14	20.350369	
####	034SMPL.d	29.10.20 13:28	Sample		IW-7.1	110.1166667	31.495169	
####	035SMPL.d	29.10.20 13:30	Sample		IW-7.2	163.5066667	27.605963	
####	036SMPL.d	29.10.20 13:33	Sample		IW-8.1	146.8233333	20.828471	
####	037SMPL.d	29.10.20 13:35	Sample		IW-8.2	183.53	26.907809	
####	038SMPL.d	29.10.20 13:37	Sample		IW-9.1	103.4433333	20.149275	
####	039SMPL.d	29.10.20 13:40	Sample		IW-9.2	176.8533333	3.2678356	
####	040SMPL.d	29.10.20 13:42	Sample		IW-10.1	110.1166667	18.185258	
####	041SMPL.d	29.10.20 13:44	Sample		IW-10.2	93.43	52.856578	
####	042SMPL.d	29.10.20 13:47	Sample		GR-1.1	453.82	31.533081	
####	043SMPL.d	29.10.20 13:49	Sample		GR-1.2	226.9066667	25.471111	
####	044SMPL.d	29.10.20 13:52	Sample		GR-2.1	156.8333333	13.286383	
####	045SMPL.d	29.10.20 13:54	Sample		GR-2.2	200.2133333	43.588951	
####	046SMPL.d	29.10.20 13:56	Sample		GR-3.1	216.9	35.849603	
####	047SMPL.d	29.10.20 13:59	Sample		GR-3.2	150.16	24.035408	
####	048SMPL.d	29.10.20 14:01	Sample		GR-4.1	110.12	0	
####	049SMPL.d	29.10.20 14:03	Sample		GR-4.2	203.5533333	18.620659	
####	050SMPL.d	29.10.20 14:06	Sample		GR-5.1	103.4433333	67.972626	
####	051SMPL.d	29.10.20 14:08	Sample		GR-5.2	90.09333333	22.22695	
####	052SMPL.d	29.10.20 14:11	Sample		Wash1.4	103.4433333	31.108551	
####	053SMPL.d	29.10.20 14:13	Sample		Wash1.5	100.11	9.9990011	

Anhang 13: Conc. Blei

Sample						206 [Pb] [No Gas]	
Rjct	Data File	Acq. Date-Time	Type	Level	Sample Name	Conc. [ug/l]	Conc. RSD
####	001SMPL.d	29.10.20 12:07	Sample		Nanopure		
####	002SMPL.d	29.10.20 12:09	Sample		wash 2% HNO3		
####	003SMPL.d	29.10.20 12:11	Sample		wash 1% HNO3		
####	004CALB.d	29.10.20 12:14	CalBlk	1	Blank 1	0.000102553	323.4720047
####	005CALS.d	29.10.20 12:16	CalStd	2	Blank 2	<0.000	N/A
####	006CALS.d	29.10.20 12:19	CalStd	3	Blank 3	0.000102553	74.20956734
####	007CALS.d	29.10.20 12:21	CalStd	4	STD 0.005 ug/L	0.006606054	17.96144783
####	008CALS.d	29.10.20 12:24	CalStd	5	STD 0.01 ug/L	0.009769906	22.45854489
####	009CALS.d	29.10.20 12:27	CalStd	6	STD 0.02 ug/L	0.02075643	3.196449882
####	010CALS.d	29.10.20 12:29	CalStd	7	STD 0.04 ug/L	0.038424053	2.665211319
####	011CALS.d	29.10.20 12:32	CalStd	8	STD 0.06 ug/L	0.059654532	3.221158318
####	012CALS.d	29.10.20 12:34	CalStd	9	STD 0.08 ug/L	0.072402907	4.745874064
####	013CALS.d	29.10.20 12:37	CalStd	10	STD 0.1 ug/L	0.10062908	3.415757035
####	014CALS.d	29.10.20 12:40	CalStd	11	STD 0.5 ug/L	0.453088647	0.498059887
####	015CALS.d	29.10.20 12:42	CalStd	12	STD 1 ug/L	0.897569548	1.054688483
####	016CALS.d	29.10.20 12:45	CalStd	13	STD 5 ug/L	4.719284295	0.398233163
####	017CALS.d	29.10.20 12:47	CalStd	14	STD 10 ug/L	9.191176983	1.00913925
####	018CALS.d	29.10.20 12:50	CalStd	15	STD 20 ug/L	18.39978704	0.795321209
####	019SMPL.d	29.10.20 12:52	Sample		Wash1.1	0.002782991	67.15672432
####	020SMPL.d	29.10.20 12:55	Sample		Wash1.2	0.001464653	23.81128605
####	021SMPL.d	29.10.20 12:57	Sample		Wash1.3	0.000761634	36.02745032
####	022SMPL.d	29.10.20 12:59	Sample		IW-1.1	0.00708938	15.03091278
####	023SMPL.d	29.10.20 13:02	Sample		IW-1.2	0.002563297	36.48311015
####	024SMPL.d	29.10.20 13:04	Sample		IW-2.1	0.002870868	21.70121374
####	025SMPL.d	29.10.20 13:07	Sample		IW-2.2	0.006737871	14.10850687
####	026SMPL.d	29.10.20 13:09	Sample		IW-3.1	0.003222422	26.30116619
####	027SMPL.d	29.10.20 13:11	Sample		IW-3.2	0.001201021	29.03802636
####	028SMPL.d	29.10.20 13:14	Sample		IW-4.1	0.000541896	199.1189425
####	029SMPL.d	29.10.20 13:16	Sample		IW-4.2	0.000717695	92.44318285
####	030SMPL.d	29.10.20 13:18	Sample		IW-5.1	0.002826929	18.84689626
####	031SMPL.d	29.10.20 13:21	Sample		IW-5.2	0.003354194	16.36364122
####	032SMPL.d	29.10.20 13:23	Sample		IW-6.1	1.46316E-05	901.3500374
####	033SMPL.d	29.10.20 13:26	Sample		IW-6.2	0.000410124	85.0359385
####	034SMPL.d	29.10.20 13:28	Sample		IW-7.1	0.000146448	311.852209
####	035SMPL.d	29.10.20 13:30	Sample		IW-7.2	0.000849511	69.96870655
####	036SMPL.d	29.10.20 13:33	Sample		IW-8.1	0.000629818	63.93994569
####	037SMPL.d	29.10.20 13:35	Sample		IW-8.2	0.001113187	58.41867365
####	038SMPL.d	29.10.20 13:37	Sample		IW-9.1	5.85703E-05	468.6178633
####	039SMPL.d	29.10.20 13:40	Sample		IW-9.2	0.001025266	7.42286302
####	040SMPL.d	29.10.20 13:42	Sample		IW-10.1	0.000146448	180.0629452
####	041SMPL.d	29.10.20 13:44	Sample		IW-10.2	<0.000	N/A
####	042SMPL.d	29.10.20 13:47	Sample		GR-1.1	0.004672487	40.33076985
####	043SMPL.d	29.10.20 13:49	Sample		GR-1.2	0.001684391	45.18422865
####	044SMPL.d	29.10.20 13:52	Sample		GR-2.1	0.000761634	36.02745032
####	045SMPL.d	29.10.20 13:54	Sample		GR-2.2	0.001332881	86.22091313
####	046SMPL.d	29.10.20 13:56	Sample		GR-3.1	0.001552619	65.94983624
####	047SMPL.d	29.10.20 13:59	Sample		GR-3.2	0.000673756	70.54033061
####	048SMPL.d	29.10.20 14:01	Sample		GR-4.1	0.000146492	1.75603E-06
####	049SMPL.d	29.10.20 14:03	Sample		GR-4.2	0.001376864	36.25074299
####	050SMPL.d	29.10.20 14:06	Sample		GR-5.1	5.85703E-05	1580.860225
####	051SMPL.d	29.10.20 14:08	Sample		GR-5.2	<0.000	N/A
####	052SMPL.d	29.10.20 14:11	Sample		Wash1.4	5.85703E-05	723.501128
####	053SMPL.d	29.10.20 14:13	Sample		Wash1.5	1.46755E-05	898.2053838