



Quecksilber - der lange Abschied vom Grenzwert

Chemiker in aller Welt trauern um ihre geschätzte Kollegin, Prof. Karen Wetterhahn. Sie starb unlängst an einer Vergiftung. Während sie unter einem Abzug mit Dimethylquecksilber hantierte, gelangte ein Tropfen davon auf ihre Gummihandschuhe. Sie maß dem Vorfall keine weitere Bedeutung zu. Wenige Monate später war sie tot. Nachforschungen ergaben, daß Gummi für giftiges Dimethylquecksilber durchlässig ist. Warum kam es dann in der Vergangenheit nicht zu Massenvergiftungen in den Labors? Quecksilber und seine Verbindungen sind dem Chemiker so vertraut wie dem Koch die Spaghetti. Arabische Edelleute, wie Abd-ar-Rahman III., König von Grenada (950 n. Chr.), unterhielten in ihren Gärten sogar Quecksilberbrunnen als Lustbarkeit. In der medizinischen Welt galt es Jahrhunderte als ehrbare Arznei, die sogar zum Zähneputzen empfohlen wurde. Hat es den Menschen damals nicht geschadet?

DIE AKRODYNIE-LEKTION

Es hat geschadet. Die mittlerweile vergessene Akrodynie des Kindes ist lehrreich: Die Kinder litten unter Gliederschmerzen und Kreislaufproblemen, an Händen und Füßen pellte sich die Haut, manche verloren Finger und Zehen, anderen fielen die Zähne aus. Dazu kamen Magen-Darm-Beschwerden, Muskelschwäche, Veitstanz und Kiefernekrosen. Mancherorts nahm die Krankheit epidemische Ausmaße an, Tausende starben. Typische Diagnosen waren Neurosen, Allergien, Infekte und Vitaminmangel. Es dauerte über 100 Jahre bis ein Arzt 1945 zeigen konnte, daß allen Fällen eine Quecksilbervergiftung zugrunde lag: Ursache war Zahnpulver mit Calomel (Hg_2Cl). Aber: Es waren immer nur wenige betroffen, etwa jedes 500ste Kind. Das verstellte den Blick. 1980 wurden in Brasilien wieder Fälle von Akrodynie diagnostiziert. Ursache: Baumwollwindeln waren von einem Waschservice

wie üblich mit Phenylquecksilber „desinfiziert“ worden. Insgesamt waren 12.000 Kinder betroffen, aber nur jedes 1.000ste erkrankte. 1990 folgte in den USA der nächste Fall, ausgelöst durch Latexfarben, die zur Schimmelverhütung Phenylquecksilber enthielten. Erst als Ärzte bei einem Kind eine Akrodynie erkannten und den Zusatz in der Farbe entdeckten, wurde die jahrzehntelang geübte Praxis aufgegeben. Wieviele weitere Fälle dieser Art mag es geben?

GRENZWERT-DISKUSSION WERTLOS

Die Frage bleibt: Warum sind es nur so wenige, und warum sind es immer Kinder, nie Erwachsene? Leiden die vielleicht an anderen Symptomen? Fehleinschätzungen sind für die toxikologische Einschätzung von Quecksilber charakteristisch. So wurde bis vor kurzen behauptet, im Zahnamalgam sei es „immobil“. Heute gilt Amalgam als wichtigster Belastungspfad des Menschen. Dennoch: Die meisten kommen gut damit zurecht. Beruflich exponierte Menschen leiden nicht häufiger an Erkrankungen, die dem Quecksilber zugeschrieben werden, als der Durchschnitt. Andererseits gibt es genug Fälle, die zeigen, daß manche Patienten bereits auf unauffällige Dosen reagieren. Vielleicht bewirkt Quecksilber ein Umdenken in der Bewertung von Rückständen. Strebte man bisher nach möglichst niedrigen Grenzwerten, so ist diese Strategie hier wenig sinnvoll: Den Empfindlichen schützen auch strenge Grenzwerte nicht.

Andernorts weiß man das: Deutsche Arzneimittel werden vor dem Verkauf in Japan erneut getestet, weil bekannt ist, daß der andere genetische Hintergrund die Wirkung verändert. Polymorphismen in der enzymatischen Ausstattung des Menschen legen bei einem chemisch so variablen Stoff wie Quecksilber wechselnde Symptome nahe. Es gibt keine „sichere“ Höchstmenge.

Udo Pollmer

Inhalt

Editorial	1
Schwerpunkt:	
Quecksilber	2 - 6, 15
• Globale Belastung sinkt	
• Kinder: Spiel mit den Daten	
• Ökoallergiker und Ökochonder	
• Hyperaktiv durch Synergismen	
• Spielverderber	
• Zahnarthelferinnen: gestörte Regel	
• Zahnärzte: Hg im Kopf	
Von Arzt zu Arzt	4
Dossier	7 - 14
Welternährung	
Facts & Artefacts	16 - 18
• Probiotische Joghurts: Vorzüge unauffindbar	
• Sellerie gegen AIDS	
• Bier: kaum Östrogene	
• Abort durch Folsäure	
• Krank durch Appetitzügler Fenfluramin	
• Gensoja: Greenpeace-Zeitungsente	
Aus dem Institut	19
• Forum	
• Impressum	
In aller Kürze	20
Die besondere Erkenntnis	20

QUECKSILBER

Quecksilber

Quecksilber (Symbol Hg, Ordnungszahl 80, Atomgewicht 200,59) gehört zu den seltenen Elementen der Erde. Es steht an 62. Stelle des Periodensystems zwischen Thallium und Jod. Die chemische Verwandtschaft mit den darüber angeordneten Metallen Cadmium und Zink ist nicht sehr ausgeprägt. Es ist das einzige Metall, das bei Zimmertemperatur flüssig ist (Schmelzpunkt $-38,89^{\circ}\text{C}$, Siedepunkt $357,3^{\circ}\text{C}$) und weist dabei bereits einen beträchtlichen Dampfdruck auf.

Vorkommen und Gewinnung

Quecksilber gehört zu den sieben Metallen, die bereits im Altertum bekannt waren. Seine Gewinnung aus Zinnober (HgS) wurde von Theophrastus schon 315 v. Chr. beschrieben. Zinnober ist bis heute der wichtigste Rohstoff, das darin enthaltene Hg wird durch Erhitzen von HgS im Luftstrom bei über 400°C freigesetzt.

Wichtige Lagerstätten befinden sich in Almadén in Südspanien, Monte Amiata in der Toscana und bei Idrija in Slovenien. Auch in Deutschland gibt es ein kleines Quecksilber-Vorkommen: in Moschellandsberg bei Bad Kreuznach.

Geschichte und Mythologie

Das chemische Symbol Hg ist eine Abkürzung für *Hydrargyrum*, der latinisierten Bezeichnung der Griechen für das Quecksilber. Es wurde gebildet aus den bei den griechischen Worten *hydor* = Wasser und *argyros* = Silber.

Das deutsche „Quecksilber“ kommt vom althochdeutschen *quecsilabar* = lebendiges Silber, was wiederum eine wörtliche Übersetzung des lateinischen *argentum vivum* darstellt.

Die Bezeichnungen in anderen Sprachen leiten sich vom Planeten Merkur (z.B. *mercury*) ab und dem ihm zugeordneten geschäftigen Handelsgott Mercurius. Mercurius ist der römische Name von Hermes, dem griechischen Götterboten. Hermes entspricht dem altägyptischen Gott Thot, einst zuständig für Schrift und Gelehrsamkeit. Deshalb wurde nach ihm auch die „Hermetik“ benannt - ein anderer Name für die Alchemie.

Globale Umweltbelastung sinkt seit 20.000 Jahren

Vandal, GM et al: Variations in mercury deposition to Antarctica over the past 34.000 years.

Nature 1993/362/S.621-623

Die natürlichen Gehalte von Umweltgiften in der Biosphäre werden gewöhnlich in industriefernen Regionen wie Grönland oder der Antarktis analysiert. Das „ewige Eis“ erlaubt zusätzlich eine Untersuchung „historischer“ Proben, da sich der Schnee jahrgangsweise schichtet. Die Bestimmung von Quecksilber in einem 905 m langen Bohrkern aus dem antarktischen Eis, der eine Zeitspanne von fast 40.000 Jahren umfaßt, brachte eine Überraschung: Die Belastung erreichte während des Höhepunktes der letzten Eiszeit vor etwa 20.000 Jahren ihr Maximum. Sie lag mit über 2 ppt deutlich höher als in den letzten 10.000 Jahren mit 0,4 ppt.

Die Autoren vermuten eine erhöhte ozeanische Aktivität während der Eiszeit. Das Oberflächenwasser des Pazifiks am Äquator ist heute im Vergleich zur Luft stark mit Hg übersättigt und gilt als die wichtigste Quecksilber-Quelle. Daneben setzen auch Vulkane und biologische Prozesse das Schwermetall frei. Elementares, gasförmiges HgO wird in der Atmosphäre oxidiert und kondensiert leicht. Leider wurde die Quecksilberfracht der letzten 2.000 Jahre nicht untersucht. Der heutige Eintrag aus natürlichen Quellen ist nach Meinung der Autoren etwa so groß wie durch menschliche Aktivitäten.

Anmerkung: Die Meßwerte aus dem jüngeren Eis sind widersprüchlich. So stieg die Hg-Belastung des Schnees der Antarktis vor 200 Jahren jäh an und verblieb bis heute auf diesem Niveau. Das Eis in Grönland hingegen zeigt im gleichen Zeitraum stark schwankende Gehalte. Spitzenwerte gab es 1964 (16 ppt), 1913 (15 ppt) und 1772 (19 ppt). Die Daten bieten breiten Raum zur Interpretation. Einigen Berechnungen zufolge soll die heutige Belastung zum „größten Teil“ anthropogenen Ursprungs sein, während andere weniger als 1 % ergaben. Aufgrund seiner Flüchtigkeit und seiner chemischen Reaktivität ist das Quecksilber schwerer zu verfolgen als andere Schwermetalle. Die komplexen physikalischen Prozesse in massiven Eisschichten stellen eine zusätzliche Unsicherheit dar. Beim Blei sind die Probleme mit Meßwerten aus dem Eis offensichtlich: Mit zunehmender Tiefe steigen sie um mehr als das Tausendfache an. (*Nature* 1985/313/S.535-540, *Nature* 1978/273/ S.657-659, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1981/45/S.2185-2199, *Environmental Science and Pollution Research* 1994/1/S.162-172)

Die Verteilung von Hg in der Umwelt hängt erheblich von atmosphärischen Einflüssen ab. So variieren über geologische Zeiträume die Luftströmungen, was Hg-Ablagerungen verändern kann. Wie wenig über das Verhalten von Hg bekannt ist, ließ eine Konferenz im Juni 1997 in Tromsø erkennen: Die Werte aus der Arktis schwankten so stark, daß die Untersucher glaubten, ihre Meßgeräte seien kaputt. Nach ihren Angaben geht dort „jedes Frühjahr ein Gifftregen von Quecksilber nieder“, und zwar genau dann, wenn das Ozonloch entsteht. Das gasförmige, metallische Hg reagiert mit Chlor zu HgCl₂, das kondensiert und als Fallout den Schnee der Arktis erreicht. Quecksilber wird nun als wichtige Ursache für das Ozonloch diskutiert. (*New Scientist* 21.6.1997/S.17)

Belastung bei Kindern: das Spiel mit den Daten

Kaiser, U, Roßkamp, E: Gesamtbelastung des kindlichen Organismus mit Schwermetallen.

Bundesgesundheitsblatt 1992/35/S.197-203

Mitarbeiter des einstigen Bundesgesundheitsamtes bilanzierten die Belastung von Kindern mit Quecksilber durch Wasser, Nahrung, Luft und Erde. Nach ihren Berechnungen verschlucken Kinder auf Spielplätzen jährlich 75 g „Dreck“. Das bedeute eine wöchentliche Hg-Aufnahme von 0,03 µg/kg Körper-

gewicht. Die Autoren bleiben aber vorsichtig: „Auf Grund extremer Unterschiede der Resorptionsfaktoren unterschiedlicher Quecksilberverbindungen ist eine exakte Abschätzung der Gesamtbelastung des Körpers sehr schwierig.“ Die Belastung durch Trinkwasser sei mit wöchentlich 0,004 µg/kg Körpergewicht zu vernachlässigen. Auf eine Berechnung der Aufnahme durch Luft wurde verzichtet, da ihr Hg-Gehalt „unbedeutend“ sei. Für Nahrung werden 4 µg/kg in der Woche veranschlagt. Letzteres steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Duplikatstudien aus der Schweiz und Belgien. Damit liegt die Gesamtbelastung unter den 5 µg/kg pro Woche, die die WHO für Erwachsene empfiehlt.

Anmerkung: Bei der Berechnung durch die Bundesbehörde fehlt der wichtigste orale Belastungspfad: die Zufuhr durch Amalgam. Auch täuschen die 4 µg Hg/kg KG pro Woche durch Nahrung eine Exaktheit vor, die so nicht gegeben ist. Die Hg-Belastung hängt fast ausschließlich vom Verzehr von Fischprodukten und Wildpilzen ab. Angesichts der recht unterschiedlichen Verzehrsgewohnheiten ist hier ein Mittelwert wenig geeignet, um Risiken abzuschätzen. Die *a priori* vorgenommene Vernachlässigung des Aufnahmepfades Luft ist ebenfalls nicht ganz einsichtig. Legt man die Daten der Autoren zugrunde, liegt bei der eingeatmeten Luftmenge und der fast vollständigen Resorption von gasförmigem Hg die Aufnahme zwar sehr niedrig aber höher als beim Trinkwasser.

Öko-Allergiker und Ökochonder

Lübbe, J, Wüthrich, B: Amalgamallergie und Amalgamkontroverse.
Schweizer Medizinische Wochenschrift 1996/126/S.661-665

Quecksilber gehört aufgrund seiner breiten Verwendung als Desinfektions- und Konservierungsmittel zu den häufigsten Kontaktallergenen mit Sensibilisierungsraten zwischen 3 und 15 %. Die Amalgamallergie ist mit 1 % seltener, ihre klinische Symptomatik variabel. Charakteristisch sind Entzündungen der Mundschleimhaut und juckende Knötchen (rezidivierende Aphthen bzw. *Lichen planus*). Daneben sind durch Amalgam auch unspezifische Reaktionen bekannt, wie Handekzeme, Metallgeschmack, Bindehautentzündung, Anstrengungsasthma und Kopfschmerzen. Der Verdacht auf eine Allergie läßt sich mit epikutanen Patchtests objektivieren. Allerdings erfordert die Interpretation des Testergebnisses einige klinische Erfahrung. Darüber hinaus scheiden Amalgamträger etwas mehr N-Acetyl-β-Glucosaminidase aus, einen empfindlichen Marker für die Nierentoxizität. Auch führt die Hg-Freisetzung aus Zahnamalgam zur Bildung antibiotikaresistenter Stämme in der Mikroflora.

Abzugrenzen von dieser Symptomatik ist nach Ansicht der Autoren die „Amalgamkrankheit“: „Die typische Amalgamkranke ist weiblich, klagt über schwer objektivierbare Symptome und hat ihre Diagnose selbst gestellt.“ Betroffene leiden unter unspezifischen chronischen Beschwerden, „deren Genese trotz des typischerweise langen Weges durch die medizinischen Institutionen ungeklärt ist“. Eine psychosomatische Komponente liegt nahe. Die von Fachlaboratorien angebotenen Hg-Tests sind nach Ansicht der Autoren ohne besonderen diagnostischen Wert. Sowohl der Kaugummitest als auch der DMPS-Mobilisationstest mit einem Chelatbildner erlauben lediglich die allgemeine Feststellung einer erhöhten Quecksilberbelastung, wie man sie bei Amalgamträgern ohnehin erwartet. Mit derartigen Tests ist es nicht möglich, empfindliche Personen herauszufiltern.

Dennoch mahnen die Allergologen zur Vorsicht: Aus dem Fehlen einer klinischen Relevanz „kann nicht auf eine toxikologische Unbedenklichkeit geschlossen werden.“ Dieser scheinbare Widerspruch „bezeichnet lediglich die bestehende Wissenslücke“. Der Tatbestand, daß es nur wenige fundierte Beobachtungen über Heilungen nach Amalgamentfernungen gibt, „kann auch bedeuten, daß man diesen Fällen bisher zuwenig Bedeutung schenkt.“

Anmerkung: Die Zunahme von Antibiotika-Resistenzen der Intestinalflora beruht darauf, daß Quecksilber-Resistenzen auf denselben Genen lokalisiert sind. Die Quecksilber-Resistenz selbst basiert auf der Fähigkeit der Mikroorganismen, das reaktive und dadurch antimikrobiell wirksame Hg²⁺ in das harmlosere Hg⁰ zu entgiften. (*Clinical Infectious Diseases 1996/22/S.944-950*)

Die Alchimisten beherrschte zeitweise die Idee, aus billigeren Materialien Geld, d.h. Edelmetall zu gewinnen. Ihr wichtigster Rohstoff war Quecksilber. Durch Zugabe von z.B. Schwefel oder Urin versuchten sie, Gold herzustellen.

Amalgame

Mit vielen Metallen bildet Hg flüssige, teigige oder feste Legierungen, sogenannte Amalgame (vom arabischen *amal al-gima*: Akt der körperlichen Vereinigung). Aufgrund dieser Eigenschaft wurden in Europa vom 16. bis 19. Jahrhundert durch Amalgamation Edelmetalle gewonnen: Hg löst Silber aus Erzen leicht heraus und reduziert die Silberverbindungen zu Silber. Goldführender Sand wird mit Wasser angeteigt und über amalgamierte Kupferplatten geleitet. Anschließend wird das „Lösungsmittel“ Quecksilber abgedampft bzw. zur Wiederverwendung destilliert. In Ländern der Dritten Welt ist dieses Verfahren noch heute üblich.

Die leichte Verdampfbarkeit bildet auch die Grundlage der Feuervergoldung: Der zu veredelnde Gegenstand wird mit Amalgam bestrichen und anschließend erhitzt.

Verwendung

Neben der Gewinnung von Edelmetallen nutzt die chemische Industrie Quecksilber heute als Kathode bei der Elektrolyse von Kochsalz zur Herstellung von Natrium und Chlorgas.

Daneben dient es zur Füllung von Thermometern, Barometern, Blutdruckmeßgeräten, als Sperrflüssigkeit zum Auffangen von Gasen sowie als Zusatz in Quecksilberdampflampen bzw. Neonröhren, die zur Korrektur des Edelgaspektrums etwas Hg-Dampf enthalten.

Früher wurde Hg auch zur Herstellung von Zündern (Knallquecksilber) und Papier sowie als Beizmitteln für Saatgut eingesetzt. Nachdem es im Irak zu Massenvergiftungen und 500 Todesfällen gekommen war, ausgelöst durch den verheerlichen Verzehr von Quecksilbergebeiztem Weizen, wurden derartige Pflanzenschutzmittel 1982 auch in Deutschland verboten.

(Fortsetzung S. 5)