

Abschlussbericht des Projektes

Globale Destillation

-

„Belastung von Heringen im Nordatlantik, der Nordsee und der Ostsee mit PBT- und vPvB-Substanzen“

Thorsten Stiehl
Diplom-Umweltwissenschaftler

Niedersächsisches Landesamt
für Verbraucherschutz und
Lebensmittelsicherheit

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Auswahl der zu untersuchenden organischen Schadstoffe	7
3	Material und Methoden	8
3.1	Material	8
3.2	Bestimmung von Pentachloranisol, Octachlorstyrol, Pentachlorbenzol und Hexabrom-1,1'-biphenyl.....	11
3.3	Bestimmung von Perfluoroctansulfonsäure und Perfluoroctansäure.....	11
3.4	Bestimmung von Trifluralin und Pendimethalin	11
3.5	Bestimmung der Siloxane	12
3.6	Bestimmung der Trichlorbenzole.....	12
3.7	Screening	12
4	Ergebnisse und Diskussion	14
4.1	Pentachlorphenol und Pentachloranisol	14
4.2	Octachlorstyrol	16
4.3	Pentachlorbenzol	18
4.4	Hexabrom-1,1'-biphenyl.....	19
4.5	Perfluoroctansulfonsäure und Perfluoroctansäure	19
4.6	Trifluralin und Pendimethalin.....	20
4.7	Octamethylcyclotetrasiloxan und Decamethylcyclopentasiloxan	21
4.8	Trichlorbenzole.....	25
4.9	Screening	29
5	Zusammenfassung	35
6	Literatur	39
7	Anhang	42
7.1	Einzelübersicht der Schadstoffe in Heringen aus der Ostsee	42
7.2	Einzelübersicht der Schadstoffe in Heringen aus dem Atlantik	44
7.3	Einzelübersicht der Schadstoffe in Heringen aus der Nordsee	46
7.4	Schadstoffe in Robben und Eisbären	48
7.4.1	Robben	48
7.4.2	Eisbären	49

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AMAP	Arctic Monitoring and Assessment Programme
BG	Bestimmungsgrenze
BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
D4	Octamethylcyclotetrasiloxan
D5	Decamethylcyclopentasiloxan
DDE	Dichlordiphenyl-dichlorethen
DDT	Dichlordiphenyl-trichlorethan
Frs.	Frischgewicht
GC	Gaschromatograph/ Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HCH	Hexachlorcyclohexan
HSDB	Hazardous substances data base
LAVES	Nds. Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
MS	Massenspektrometrie/ Massenspektrometer
NCI	negative chemische Ionisation
NG	Nachweisgrenze
OCS	Octachlorstyrol
PBB	polybromierte Biphenyle
PBDE	polybromierte Diphenylether
PBT	persistent, bioaccumulative, toxic
PCA	Pentachloranisol
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCP	Pentachlorphenol
PFOA	Perfluorooctansäure
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure
POP	persistent organic pollutant
SIM	single ion monitoring/ selected ion monitoring
Tab.	Tabelle
TCB	Trichlorbenzol
TCDMB	Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol
THF	Tetrahydrofuran
vPvB	very persistent, very bioaccumulative

Abbildungsverzeichnis

Abb. 4.1: Pentachloranisol in Heringen aus der Ostsee	15
Abb. 4.2: Octachlorstyrolkonzentrationen in Heringen aus der Ostsee	17
Abb. 4.3: Pentachlorbenzol in Heringen aus der Ostsee	18
Abb. 4.4: Belastungen von Heringen aus der Nordsee mit D5	23
Abb. 4.5: Belastungen von Heringen aus dem Nordatlantik mit D5.....	23
Abb. 4.6: 1,2,4-TCB in Heringsproben aus der Ostsee.....	26
Abb. 4.7: Belastungen von Heringen mit TCBs im Nordatlantik (a) und der Nordsee (b)	27
Abb. 4.8: 2,4,6-Tribromanisol	32
Abb. 4.9: Strukturvorschläge für MHC-1.....	33
Abb. 4.10: Heptachlor-1'-methyl-1,2'-bipyrrol	34

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: Ausgewählte organische Schadstoffe	7
Tab. 3.1: Probenbezeichnung der Heringe aus dem Nordatlantik und der Nordsee.....	9
Tab. 3.2: Probenbezeichnung Ostseeheringe	9
Tab. 3.3: Poolproben	10
Tab. 4.1: Pentachloranisolgehalte in Heringen der drei Fanggebieten.....	15
Tab. 4.2: Octachlorstyrolgehalte in Heringen aus den drei Fanggebieten	16
Tab. 4.3: Pentachlorbenzol in Heringen aus den drei Fanggebieten	18
Tab. 4.4: Hexambrom-1,1'-biphenyl in Heringen aus den drei Fanggebieten.....	19
Tab. 4.5: Octamethylcyclotetrasiloxan-Gehalte in Heringen aus den drei Fanggebieten	22
Tab. 4.6: Decamethylcyclopentasiloxan-Gehalte in Heringen aus den drei Fanggebieten.....	22
Tab. 4.7: 1,2,4-TCB in Heringen aus den drei Fanggebieten	25
Tab. 4.8: 1,2,3-TCB in Heringen aus den drei Fanggebieten	26

1 Einleitung

Im Rahmen eines Forschungsprojektes des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) und des Niedersächsischen Landesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (LAVES) sollten Heringe aus den Fangregionen Nordatlantik, Nordsee und Ostsee auf ihre Belastung mit persistenten, bioakkumulierenden und toxischen Substanzen (PBT) oder sehr persistenten und sehr bioakkumulierenden Verbindungen (vPvB) getestet werden. Gleichzeitig sollte die Belastungssituation von Robben und Eisbären als Endglieder der Nahrungskette anhand von Literaturdaten dokumentiert werden. Die vorliegenden Informationen können dem Anhang (Kapitel 7.4) entnommen werden. An dem Forschungsprojekt beteiligt waren das Lebensmittelinstitut Oldenburg, das Institut für Fischkunde Cuxhaven und das Landesamt für Landwirtschaft, Lebensmittelsicherheit und Fischerei Mecklenburg-Vorpommern in Rostock.

PBT- und vPvB-Substanzen werden meist in landwirtschaftlich und industriell geprägten, dicht besiedelten Regionen der mittleren Breiten und Tropen bewusst (Beispiel Pestizide) oder unbewusst (Beispiel Octachlorstyrol) in den Umweltkreislauf eingebracht. Aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften gelangen sie über die Atmosphäre (globale Destillation) oder durch Wassermassenbewegung in entlegene Regionen, die eigentlich unbelastet sein sollten. Im Umkehrschluss dient das Auffinden dieser Substanzen in arktischen Organismen als Beweis für diese Phänomene. Kalte Temperaturen und ausbleibende photolytische Reaktionen in der Troposphäre erhöhen zudem das Bioakkumulationspotential.

Die Auswahl der untersuchten Substanzen erfolgte anhand der Ergebnisse des vorliegenden Zwischenberichtes. Da der zeitliche Rahmen eng begrenzt war oder die methodische Aufbereitung zu umfangreich gewesen wäre, konnten nicht alle in Frage kommenden Substanzen in das Projekt einbezogen werden. Dies gilt insbesondere für Hexabromocyclododecan. Diese Substanz soll in einem Projekt des Umweltbundesamtes in menschlichen Proben untersucht werden. Ein Nachweis im Hering hätte Hinweise auf eine Quelle der Belastung liefern können.

Sofern vorhanden, werden den ermittelten Ergebnissen Literaturdaten gegenüber gestellt. In den meisten Fällen liegen zur konkreten Belastung von Heringen mit diesen Schadstoffen aber keine Daten vor. Ein Vergleich zwischen verschiedenen Spezies ist nur bedingt aussagekräftig. Belastungen anderer Fischarten können gegebenenfalls dem Zwischenbericht entnommen werden.

2 Auswahl der zu untersuchenden organischen Schadstoffe

In einer Vorstudie zu den Untersuchungen wurde anhand nationaler und internationaler Bemühungen zum Meeresschutz eine Projektliste mit 75 Substanzen erstellt, die die PBT- und vPvB-Kriterien nach dem *Technical Guidance Document on Risk Assessment, Part 2* der EU erfüllten. Aus diesen Schadstoffen wurde in Zusammenarbeit mit dem BVL eine Reihe von Substanzen ausgewählt, deren Konzentrationen in Heringsproben der drei Fangregionen bestimmt werden sollten. Ausschlusskriterien waren beispielsweise eine vorhandene Datenbasis, Untersuchungen im Rahmen der Routineüberprüfung oder ermittelte Belastungen, die im Rahmen des Lebensmittel-Monitorings 2004 bestimmt worden waren. Eine Erarbeitung neuer oder die Etablierung aufwendiger Analysemethoden war aufgrund des zeitlichen Rahmens des Projektes ebenfalls ausgeschlossen.

Folgende Substanzen oder Substanzklassen wurden daher zur Bestimmung im Projekt „Globale Destillation“ ausgewählt:

Tab. 2.1: Ausgewählte organische Schadstoffe

Verbindung	CAS-Nr.
Pentachlorphenol	87-86-5
Octachlorstyrol	29082-74-4
Pentachlorbenzol	608-93-5
Hexabrom-1,1'-biphenyl	36355-01-8
Perfluoroctansulfonsäure	1763-23-1
Trifluralin	1582-09-8
Pendimethalin	40487-42-1
Octamethylcyclotetrasiloxan	556-67-2
1,2,3-Trichlorbenzol	87-61-6
1,2,4-Trichlorbenzol	120-82-1

Perfluoroctansäure (CAS-Nr. 335-67-1), Decamethylcyclopentasiloxan (D5, CAS-Nr. 541-02-6) und 1,3,5-Trichlorbenzol (CAS-Nr. 108-70-3) erfüllten zwar nicht die PBT-Kriterien, wurden aber auf Grund ihrer ähnlichen chemischen Eigenschaften zu den Zielsubstanzen und der einfachen Zugänglichkeit während der Analyse mitbestimmt.

Neben der quantitativen Bestimmung ausgewählter Substanzen sollte eine Heringsprobe exemplarisch auf ein breites Stoffspektrum untersucht werden um abzuschätzen, welche Kontaminanten in der Matrix Hering vorzufinden sind.

3 Material und Methoden

3.1 Material

Aufgrund der zu erwartenden Eintragssituation und der Bedeutung der Fanggebiete wurden die Nordsee, der Nordatlantik und die Ostsee als beispielhafte Regionen ausgewählt. Die größten Heringsschwärme im Nordatlantik sind um Neufundland, Island und in der norwegischen See zu finden. Letzterer wird als der größte der Welt betrachtet. Er reicht von der Westküste Norwegens bis in die Barentssee, wo die jüngeren Fische (0-3 Jahre) zu finden sind. Ältere Artgenossen wandern zur Nahrungssuche in die offene See. Sie nutzen dazu die Hochproduktionszone entlang der Küste, werden aber auch im gesamten Dreieck zwischen Färöer-Inseln, Island und Grönland in großer Zahl gefunden (AMAP, 1998). Die Heringsschwärme spielen innerhalb des Ökosystems eine große Rolle. Sie bilden unter anderem die Nahrungsgrundlage für viele Beutetiere, darunter Eisbären und verschiedene Robbenarten (AMAP, 1998).

Für die Ostsee als Untersuchungsgebiet spricht neben ihrer lokalen Bedeutung für den Fischfang der Umstand, dass hier der Haupteintrag an Schadstoffen über die Flussfracht erfolgt, während im Nordatlantik die Hauptlast auf atmosphärischen Transport zurückzuführen ist. So können diese beiden unterschiedlichen Eintragsarten gegenüber gestellt werden. Eine ausführliche Diskussion hierzu kann dem Zwischenbericht entnommen werden.

Insgesamt wurden 15 Heringe aus der Ostsee, 22 Heringe aus dem Nordatlantik und 20 Heringe aus der Nordsee auf die festgelegten Substanzen hin untersucht. Einzelne Proben wurden zusätzlich einem *Screening* unterzogen. Die Ostseeheringe stammen aus den Untersuchungsprogrammen der Jahre 2005 und 2006 des LALLF M-V, Rostock. Die ausgewählten Heringsproben der beiden anderen Fangregionen stammen alle aus dem Programm des Lebensmittel-Monitorings 2004. Sie sind bereits auf Belastungen mit anderen organischen Schadstoffen überprüft worden (BVL, 2004). Die Proben aus der Nordsee wurden im Lebensmittel-Monitoring größtenteils der Verarbeitung in Cuxhavener und Bremerhavener Betrieben entnommen. Daher war eine Eingrenzung des genauen Fanggebietes nur in

Einzelfällen realisierbar. Auf eine systematische Kartierung musste deshalb verzichtet werden.

Tab. 3.1: Probenbezeichnung der Heringe aus dem Nordatlantik und der Nordsee

Proben-Nr.	Probenahmeort/ Herkunft	Fangdatum	Proben-Nr.	Probenahmeort/ Herkunft	Fangdatum
A1	Skagerrak	2004	N1	Nordsee	2004
A2	Norwegische Küste	2004	N2	Nordsee	2004
A3	Norwegische Küste	2004	N3	Nordsee	2004
A4	Norwegische Küste	2004	N4	Nordsee	2004
A5	Norwegische Küste	2004	N5	Nordsee	2004
A6	Norwegische Küste	2004	N6	Nordsee	2004
A7	Lofoten	2004	N7	Nordsee	2004
A8	Nordwestatlantik	2004	N8	Nordsee	2004
A9	Nordwestatlantik	2004	N9	Nordsee	2004
A10	Nordostatlantik	2004	N10	Nordsee	2004
A11	Nordostatlantik	2004	N11	Nordsee	2004
A12	Nordostatlantik	2004	N12	Nordsee	2004
A13	Nordostatlantik	2004	N13	Nordsee	2004
A14	Nordostatlantik	2004	N14	Nordsee	2004
A15	Nordostatlantik	2004	N15	Nordsee	2004
A16	Nordostatlantik	2004	N16	Nordsee	2004
A17	Nordostatlantik	2004	N17	Nordsee	2004
A18	Nordostatlantik	2004	N18	Nordsee	2004
A19	Nordostatlantik	2004	N19	Nordsee	2004
A20	Nordostatlantik	2004	N20	Nordsee	2004
A21	Nordatlantik	2004			
A22	Nordatlantik	2004			

Tab. 3.2: Probenbezeichnung Ostseeheringe

Proben-Nr.	Probenahmeort/ Herkunft	Fangdatum
O1	Greifswalder Bodden oder Außenküste Rügen	28.03.2005
O2	Außenküste Rügen	01.04.2005
O3	Greifswalder Bodden oder Außenküste Rügen	05.04.2005
O4	Außenküste Rügen	07.04.2005
O5	Außenküste Rügen	12.04.2005
O6	Greifswalder Bodden (Küstennähe)	04.05.2005
O7	Außenküste Rügen	10.05.2005
O8	Außenküste Rügen	18.11.2005
O9	?	16.03.2006
O10	Außenküste Rügen	03.04.2006
O11	Greifswalder Bodden oder Außenküste Rügen	19.04.2006
O12	Greifswalder Bodden (Küstennähe)	28.04.2006
O13	Greifswalder Bodden (Küstennähe)	28.04.2006
O14	Greifswalder Bodden oder Außenküste Rügen	06.05.2006
O15	Greifswalder Bodden oder Außenküste Rügen	10.05.2006

Da von einigen Proben nicht genügend Material zu Verfügung stand, musste in diesen Fällen eine Poolprobe gebildet werden.

Tab. 3.3: Poolproben

<i>Poolprobe</i>	<i>zusammengesetzt aus Proben-Nr.</i>	<i>Poolprobe</i>	<i>zusammengesetzt aus Proben-Nr.</i>
PA1	A15	PN1	N1
	A18		N2
	A19		N3
PA2	A16	PN2	N4
	A17		N5
	A12		N6
PA3	A10	PN3	N7
	A11		N8
	A13		N9
PA4	A22	PN4	N10
	A20		N11
	A14		N12
PA5	A9	PN5	N14
	A21		N15
	A8		N16

3.2 Bestimmung von Pentachloranisol, Octachlorstyrol, Pentachlorbenzol und Hexabrom-1,1'-biphenyl

Nach standardmäßigem Pestizid-clean-up werden die Schadstoffe mit einer 2-Kanal Kapillar-GC-ECD Methode bestimmt. Durch Teilnahme an einschlägigen Laborvergleichsuntersuchungen des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit ist eine Qualitätssicherung der Ergebnisse gewährleistet.

3.3 Bestimmung von Perfluorooctansulfonsäure und Perfluorooctansäure

Das homogenisierte Muskelgewebe wird mit einem internen Standard (1,2,3,4-¹³C₄-Perfluorooctansulfonsäure-Natriumsalz) und mit Tetrabutylammonium-hydrogensulfat-Lösung versetzt. Die Extraktion der perfluorierten Tenside erfolgt anschließend mittels Tert.-Butylmethylether. Nach Aufreinigung wird der Extrakt mittels LC-MS/MS vermessen.

Die Identifizierung der Analyten Perfluorooctansäure und Perfluorooctansulfonsäure erfolgt in Anlehnung an die EU-Entscheidung 2006/657 durch Vergleich der Retentionszeiten und der Ionenintensivitätsverhältnisse (Auswertung eines Precursor-Ions und von mindestens 2 Fragmentationen). Die mit dieser Methode erzielte Nachweisgrenze liegt bei jeweils 1 µg/kg; die Bestimmungsgrenze beträgt jeweils 2 µg/kg.

3.4 Bestimmung von Trifluralin und Pendimethalin

Verwendete Methode nach § 64 LFGB (Lebensmittel- und Futtermittel-Gesetzbuch), Nr. L 00.00-34 (basierend auf der ehemaligen DFG S 19-Methode, Zweisäulenabklärung mit ECD). Zur Qualitätssicherung wurden Vergleichsproben zu jeder Serie mitgeführt (in diesem Fall dotierte unbelastete Heringsmatrix). Bei Wiederfindungen zwischen 80 und 110% galt eine Serie als akzeptabel. Zusätzlich wurde ein innerer Standard mit Beginn der Probenaufarbeitung und ein 2. innerer Standard zur Messung (Quantifizierstandard) hinzugegeben, Zur weiteren

Qualitätssicherung werden Blindwertabgleiche und Teilnahmen an nationalen und internationalen Laborvergleichsuntersuchungen für tierisches Material (BVL, Fapas, Quasimeme) durchgeführt. Die Ablage der Ergebnisse erfolgt in Papierform und als Datei.

3.5 Bestimmung der Siloxane

Die homogenisierten Proben wurden mit einem internen Standard versetzt und dreimal mit n-Hexan extrahiert. Um Partikel abzutrennen, wurde jeweils zentrifugiert. Die vereinigten Extrakte wurden auf ca. 1 ml eingeeengt.

Die quantitative Bestimmung der Siloxane erfolgte ohne weitere Aufreinigung der Extrakte mittels GC/MS. Es wurde dabei im EI-Modus und mittels SIM-Technik gearbeitet. Pro Substanz wurden 2 charakteristische Ionen erfasst.

3.6 Bestimmung der Trichlorbenzole

Die homogenisierten Proben wurden mit einem internen Standard versetzt und mit Cyclohexan/ Dichlormethan extrahiert. Aus dem extrahierten Fett wurden die Trichlorbenzole durch Gelpermeationschromatographie (GPC) abgetrennt. Nachweis und quantitative Bestimmung erfolgten mittels GC/MS.

Es wurde dabei im EI-Modus und mittels SIM-Technik gearbeitet. Pro Substanz wurden 2 charakteristische Ionen erfasst.

3.7 Screening

Das Screening wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Eine einfache Aufarbeitung, um ein möglichst breites Substanzspektrum zu erfassen (also nur Fettextraktion, Abtrennung der Lipide mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) und eventuell anschließende Reinigung des Extraktes über eine kurze Kieselgel-Säule).

- GC/MS-Messung unter NCI-Bedingungen (negative chemische Ionisation), um selektiv elektronegative Substanzen zu erfassen, da die wichtigsten Schadstoffklassen (wie z. B. Toxaphene, PCBs usw.) in diese Kategorie fallen.

Messungen unter NCI-Bedingungen bieten den Vorteil, dass Fragmentierungsreaktionen oft nur eine untergeordnete Rolle spielen und in den meisten Fällen die Molekülionen zu beobachten sind. Viele halogenhaltige Substanzen werden mit besonders hoher Empfindlichkeit erfasst. Das Isotopenverhältnis der Molekülionen liefert in der Regel ganz direkt eine Aussage über Art und Zahl der im Molekül enthaltenen Chlor- und Bromatome.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Pentachlorphenol und Pentachloranisol

Pentachlorphenol (PCP) wird nach Eintrag in die Wassersäule mikrobiell abgebaut. Dabei entsteht eine Vielzahl von Metaboliten. Drei mögliche Wege des Abbaus sind bekannt: Dechlorierung, Methylierung und Oxidation. Bryant und Schultz (1994) fanden in einem Wachstumsessay mit *Tetrahymena pyriformis* heraus, dass dechlorierte und methylierte Metabolite weniger toxisch als die Ausgangssubstanz waren, weil sie nicht mehr so hydrophob waren wie zuvor. Oxidation dagegen bewirkte eine Steigerung der toxischen Eigenschaften.

Die stofflichen Eigenschaften des PCP haben zur Folge, dass eine erhöhte Anreicherung in Fischen im marinen Bereich nicht zu erwarten ist. Des Weiteren wird PCP in der Wassersäule, in Abhängigkeit von der Primärproduktion, durch Methylierung rasch in einen Hauptmetaboliten, Pentachloranisol (PCA), umgewandelt (Hackenberg, 2003; Pfeifer und Ballschmitter, 2001). So kann der anthropogene Eintrag des PCP in die Meeresumwelt indirekt durch das Auftreten von PCA bestimmt werden. Die zeitliche und inhaltliche Begrenzung des Projektes ließen zudem nur eine Bestimmung des PCA zu, da die Einarbeitung einer neuen Methode für PCP mit erheblichem Aufwand verbunden gewesen wäre. Die Ergebnisse der Untersuchungen auf PCA sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Alle Einzelwerte finden sich im Anhang in den Tabellen 7.1, 7.2 und 7.3.

Pentachloranisol konnte in einem Teil der Proben aus Nordsee und Nordatlantik und – deutlich erhöht – in allen Proben aus der Ostsee nachgewiesen werden. Von den fünf gemessenen Proben aus der Nordsee liegen nur zwei über der Nachweisgrenze von 0,05 µg/kg Frischsubstanz. Sie enthalten 0,4 (PN2) bzw. 0,9 (PN3) µg/kg Fett. Ähnliche Ergebnisse liefern die Proben aus dem Nordatlantik (Tab. 4.1). Hier ist von ebenfalls fünf Proben nur eine positiv getestet worden (0,5 µg/kg Fett; PA2).

Tab. 4.1: Pentachloranisolgehalte in Heringen der drei Fanggebiete

Fanggebiet	Nordsee		Nordatlantik		Ostsee	
Probenzahl	5		5		15	
Belastung	$\mu\text{g/kg}$ Fett	$\mu\text{g/kg}$ Frischsubstanz	$\mu\text{g/kg}$ Fett	$\mu\text{g/kg}$ Frischsubstanz	$\mu\text{g/kg}$ Fett	$\mu\text{g/kg}$ Frischsubstanz
Median	< 0,5 (NG)	< 0,05 (NG)	< 0,5 (NG)	< 0,05 (NG)	2,3	0,13
Minimum	< 0,5 (NG)	< 0,05 (NG)	< 0,5 (NG)	< 0,05 (NG)	1,3	0,07
Maximum	0,9	0,1	0,5	0,06	5,0	0,17

In den Ostseeheringen hingegen war in allen 15 Proben eine deutlich höhere Belastung mit PCA festzustellen als in denen aus den anderen Probenahmegebieten. Der Zeitpunkt der Probenahme und der Fettgehalt der Fische scheinen keine Rolle zu spielen. So hat die Probe mit dem höchsten Fettgehalt eine mittlere Belastung von 1,8 $\mu\text{g/kg}$ Fett.

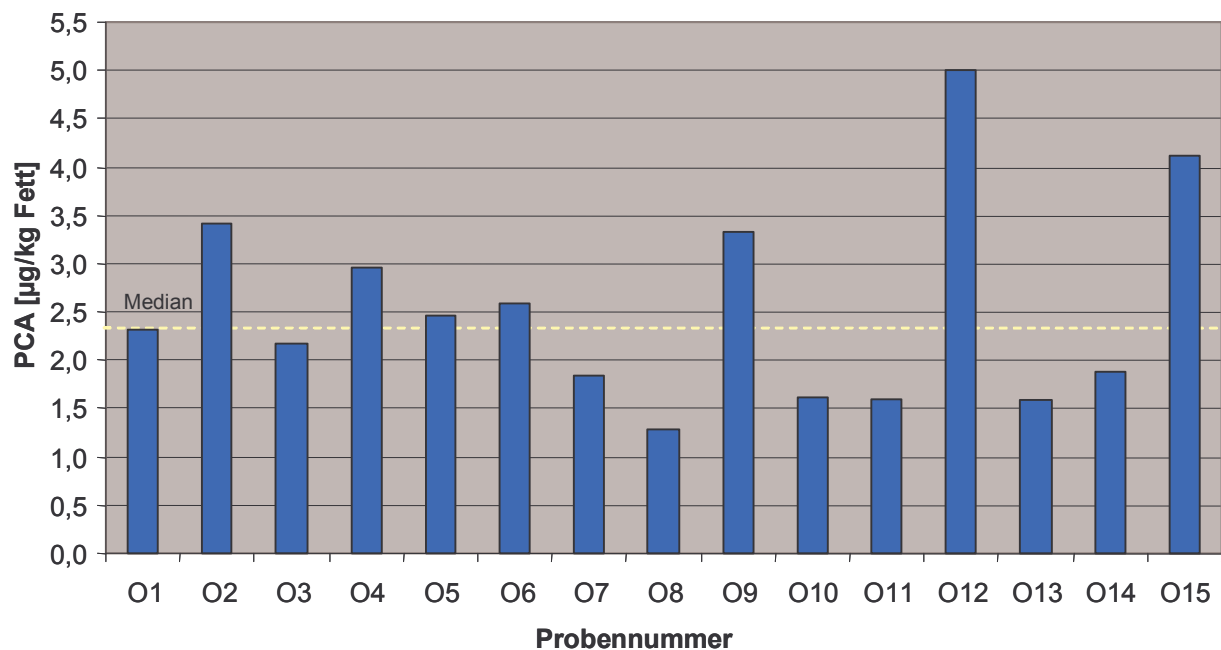


Abb. 4.1: Pentachloranisolbelastungen in Heringen aus der Ostsee [$\mu\text{g/kg}$ Fett]

4.2 Octachlorstyrol

Die globale Belastung mit Octachlorstyrol (OCS) ist seit langem bekannt, aber im Vergleich zu anderen Organochlorverbindungen wenig untersucht. Im Gegensatz zu diesen ist OCS nie zu einem bestimmten Zweck entwickelt und hergestellt worden. Es entsteht vielmehr als Nebenprodukt bei verschiedenen industriellen Prozessen und der unvollständigen Verbrennung organischer Chlorverbindungen wie Hexachlorbenzol (Kaj *et al.*, 2006).

Die Proben, die in der Nordsee und dem Nordatlantik genommen wurden, wiesen vergleichbare Belastungen auf (Tab. 4.2). Lediglich in einer Probe aus der Nordsee lag die Belastung unterhalb der Nachweisgrenze. In beiden Gebieten hatte jeweils eine Poolprobe (PA2 bzw. PN2) einen signifikant erhöhten Wert gegenüber den anderen (Tab. 4.2, jeweils die Maximalwerte der beiden Fanggebiete). Die höhere Belastung der Nordatlantik-Probe kann eventuell ein Hinweis auf den Eintrag von OCS in arktische Gewässer darstellen, da hier der Golfstrom den Hauptteil der Wassermassen zuführt. Es konnte allerdings keine Korrelation mit anderen Proben aus dem Nordatlantik festgestellt werden. Einzelwerte können den Tabellen im Anhang entnommen werden.

Tab. 4.2: Octachlorstyrolgehalte in Heringen aus den drei Fanggebieten

Fanggebiet	Nordsee		Nordatlantik		Ostsee	
Probenzahl	5		5		15	
<i>Belastung</i>	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Frischsubstanz</i>	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Frischsubstanz</i>	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Frischsubstanz</i>
Median	0,29	0,04	0,29	0,04	2,0	0,09
Minimum	<0,2 (NG)	<0,02 (NG)	0,26	0,03	1,1	0,07
Maximum	2,16	0,27	1,72	0,21	6,8	0,23

Wie schon am Median abgelesen werden kann, waren die Fischproben aus der Ostsee stärker mit OCS belastet. Der Median betrug hier 2,0 µg/kg Fett gegenüber jeweils 0,29 µg/kg Fett in der Nordsee und dem Nordatlantik. Weder der Fettgehalt noch der Probenahmezeitpunkt scheinen hierfür verantwortlich zu sein. Der Fisch mit dem höchsten Fettgehalt war am geringsten mit OCS belastet.

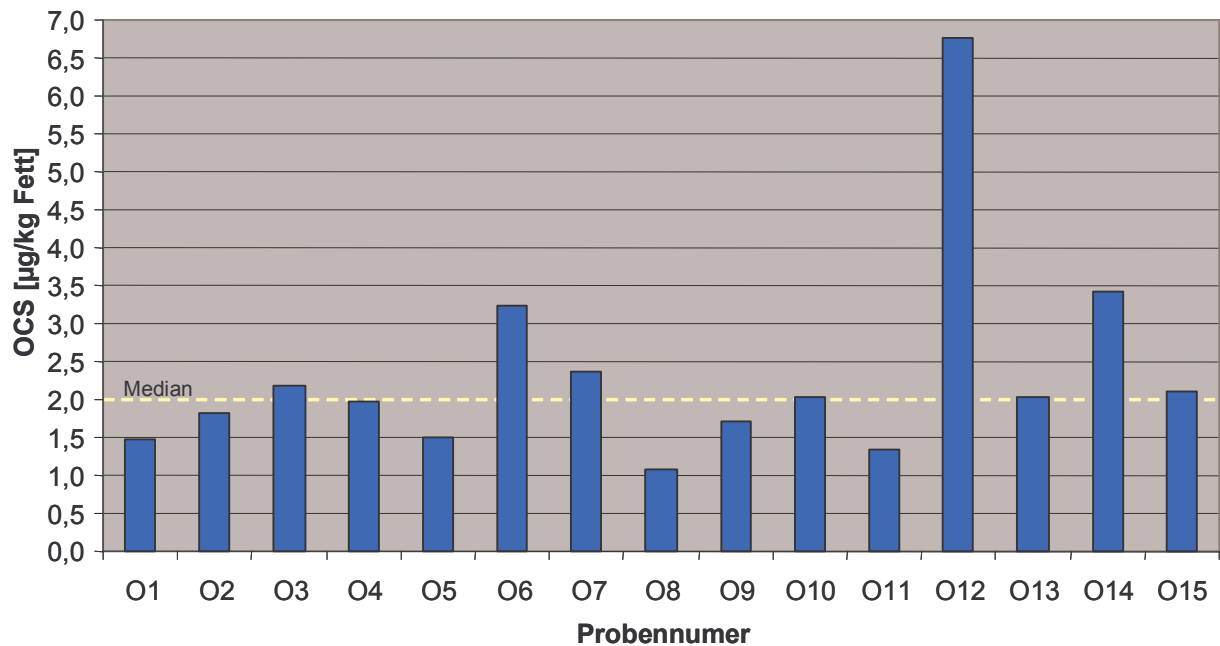


Abb. 4.2: Octachlorstyrolkonzentrationen in Heringen aus der Ostsee [µg/kg Fett]

Die gemessenen Belastungen im Nordatlantik und in der Nordsee liegen im Bereich anderer Untersuchungen. Coelhan *et al.* (2000) geben eine Konzentration von 1,05 µg/kg Fett für Hering aus dem Skagerrak an.

Die in den Ostseeheringen bestimmten Gehalte sind dagegen deutlich erhöht. Maximalwerte einer Studie zur Belastung von Heringen mit OCS von Kaj *et al.* (2006) lagen bei etwa 3 µg/kg Fett. Dieser Wert wurde von Kaj *et al.* bereits als erhöhte Belastung eingestuft und auf mögliche lokale Quellen zurückgeführt, da in Proben aus nicht direkt industriell beeinflussten Gebieten geringere Gehalte gefunden wurden.

4.3 Pentachlorbenzol

Pentachlorbenzol konnte in keiner Probe aus dem Nordatlantik oder der Nordsee nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze lag bei 0,05 µg/kg Frischgewicht. In der Ostsee hingegen enthielten alle untersuchten Fische Pentachlorbenzol (Tab 4.3 und Abb. 4.3). Einzelbestimmungen können den Tabellen im Anhang entnommen werden.

Tab.4.3: Pentachlorbenzol in Heringen aus den drei Fanggebieten

Fanggebiet	Nordsee		Nordatlantik		Ostsee	
Probenzahl	5		5		15	
Belastung	µg/kg Fett	µg/kg Frischsubstanz	µg/kg Fett	µg/kg Frischsubstanz	µg/kg Fett	µg/kg Frischsubstanz
Median	< 0,5 (NG)	< 0,05 (NG)	< 0,5 (NG)	< 0,05 (NG)	3,2	0,17
Minimum	< 0,5 (NG)	< 0,05 (NG)	< 0,5 (NG)	< 0,05 (NG)	1,8	0,07
Maximum	< 0,5 (NG)	< 0,05 (NG)	< 0,5 (NG)	< 0,05 (NG)	6,2	0,32

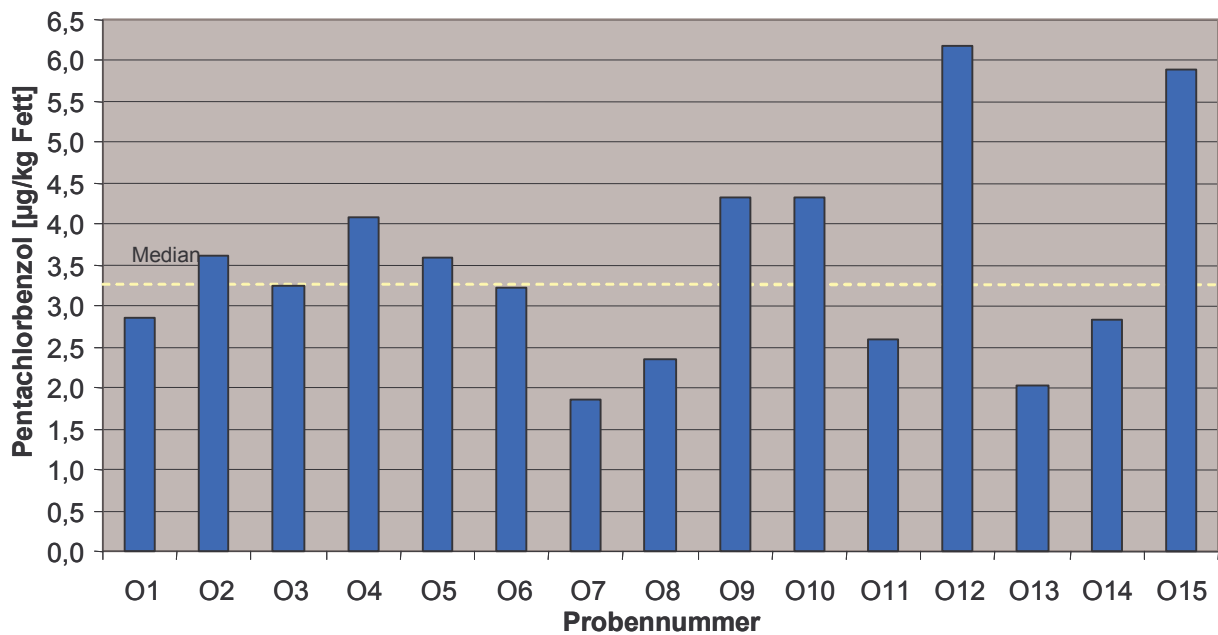


Abb. 4.3: Pentachlorbenzol in Heringen aus der Ostsee [µg/kg Fett]

4.4 Hexabrom-1,1'-biphenyl

Das im Zwischenbericht als PBT-Substanz eingestufte Hexabrom-1,1'-biphenyl (CAS-Nr. 36355-01-8; Eintrag 43 auf der Referenzliste) ist nicht eindeutig definiert. Die angegebene CAS-Nr. unterscheidet nicht zwischen den zahlreichen Kongeneren dieser Verbindung. Für die Untersuchungen wurde das Kongenere 2,2',4,4',5,5'-Hexabrom-1,1'-biphenyl (CAS-Nr. 59080-40-9, PBB 153) ausgewählt.

PBB 153 war in keiner der untersuchten Proben aus Nord- oder Ostsee nachweisbar (Tab. 4.4). Die Nachweisgrenze lag bei 0,1 µg/kg Frischgewicht. Hingegen konnte der Schadstoff in drei von fünf Poolproben aus dem Atlantik nachgewiesen werden. Diese drei Poolproben stammten gänzlich aus dem Nordostatlantik. Ihre Gehalte an Hexabrom-1,1'-biphenyl (PBB 153) betragen 3,5 (PA1), 4,8 (PA2) und 6,1 (PA3) µg/kg Fett. Die übrigen Fische wiesen keine Belastungen auf. Vergleichsdaten lagen nicht vor.

Tab. 4.4: Hexabrom-1,1'-biphenyl (PBB 153) in Heringen aus den drei Fanggebieten

Fanggebiet	Nordsee		Nordatlantik		Ostsee	
Probenzahl	5		5		15	
<i>Belastung</i>	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Frischsubstanz</i>	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Frischsubstanz</i>	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Frischsubstanz</i>
Median	< 1 (NG)	< 0, 1 (NG)	3,5	0,36	< 1 (NG)	< 0, 1 (NG)
Minimum	< 1 (NG)	< 0, 1 (NG)	< 1 (NG)	< 0,1 (NG)	< 1 (NG)	< 0, 1 (NG)
Maximum	< 1 (NG)	< 0, 1 (NG)	6,1	0,89	< 1 (NG)	< 0, 1 (NG)

4.5 Perfluorooctansulfonsäure und Perfluorooctansäure

In 43 untersuchten Proben wurden weder Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) noch Perfluorooctansäure (PFOA) nachgewiesen.

4.6 Trifluralin und Pendimethalin

Diese beiden Pflanzenschutzmittel konnten in keiner der untersuchten Proben nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze lag für Trifluralin bei 0,5 µg/kg Frischgewicht und für Pendimethalin bei 2,5 µg/kg Frischgewicht.

Trotz der Einstufung als PBT- oder vPvB-Substanz scheinen beide Verbindungen im marinen Milieu schnell abgebaut zu werden. Der Haupteintragsweg für Trifluralin in die Meere sind Flussfrachten, obwohl die Desorptionsrate sehr gering ist. Daher erfüllt Trifluralin das Persistenzkriterium nur für Böden und Sedimente. Verdampfung aus Wasser und Böden tritt in geringem Maße auf. In Europa gelangen auf diesem Weg ca. 64 Tonnen pro Jahr in die Atmosphäre. Aufgrund rascher Photodegradation kann das Ferntransportpotential aber als gering erachtet werden. Untersuchungsergebnisse für Organismen, gleich welcher trophischen Stufe, liegen nicht vor (OSPAR, 2005).

Gelangt Pendimethalin in die Atmosphäre, wird es schnell und effektiv durch OH-Radikale abgefangen. Die Halbwertszeit wird auf 12,7 Stunden geschätzt. Durch Erosion oder Überflutung (beim Reisanbau) kann Pendimethalin an Partikel gebunden in Gewässer gelangen. Hier erfolgt ein schneller Abbau (< 2 Tage). Das Bioakkumulationspotential scheint daher sehr gering zu sein.

4.7 Octamethylcyclotetrasiloxan und Decamethylcyclopentasiloxan

Zur Belastung von aquatischen Organismen mit Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) und Decamethylcyclopentasiloxan (D5) liegen nur wenige Untersuchungen vor. Die *Hazardous Substances Database* (HSDB) gibt 0,6-0,7 mg/kg ohne weitere Informationen zu Art und Gewebe an (HSDB, 2006).

Im Rahmen des schwedischen Monitoring-Programmes bestimmten Kaj *et al.* (2005b) D4 und sechs weitere Siloxane in unterschiedlichen Kompartimenten (Luft, Wasser, Sediment, Fische und Klärschlämme) in Schweden. In Luft, Wasser, Sediment und Fischen (Muskel verschiedener Arten) konnten keine Siloxane nachgewiesen werden. Lediglich im Klärschlamm konnten Gehalte von $< 2 \mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht für lineare Verbindungen, bis zu $22\,000 \mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht für Decamethylcyclopentasiloxan gemessen werden.

In einer weiteren Studie für das *Nordic Council of Ministers* (Kaj *et al.*, 2005a) kommen Kaj *et al.* zu anderen Ergebnissen. Untersucht wurden weitgehend mit der vorherigen Studie identische Kompartimente. Die Proben stammten aus Dänemark, den Färöer-Inseln und Norwegen. Insgesamt konnten in allen analysierten Proben zyklische und lineare Siloxane detektiert werden. Allerdings waren die Konzentrationen sehr variabel. Hauptsächlich in Fischen aus besiedelten Gebieten (innerer Oslo-Fjord, innerer Sør fjord, Ulsteinvik) waren die Konzentrationen erhöht. In abgelegenen Probenahmegebieten lagen die Gehalte nur in Ausnahmen über der Nachweisgrenze (Lista/Farsund). In allen Fällen machten die cyclischen Siloxane den Hauptanteil aus.

Die Verteilung der Siloxane D4 und D5 in dieser Studie spiegelt nicht die Verteilung der anderen untersuchten organischen Schadstoffe wider (Tab. 4.5). In den 15 Ostseeproben, die bisher die höchsten Belastungen aufwiesen, konnte D4 nur einmal oberhalb der Nachweisgrenze von $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ Frischgewicht detektiert werden (Probe O9). Ein ähnliches Bild ergab die Auswertung der Nordsee- und Nordatlantikproben. Allerdings lagen hier mehr Proben über der Nachweisgrenze. Eine Quantifizierung der Belastungen mit D4 konnte jedoch auch hier in keinem Fall erfolgen. Die einzelnen Untersuchungsergebnisse sind dem Anhang zu entnehmen.

Tab. 4.5: Octamethylcyclotetrasiloxan-Gehalte in Heringen aus den drei Fanggebieten

Fanggebiet	Nordsee		Nordatlantik		Ostsee	
Probenzahl	20		22		15	
<i>Belastung</i>	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Frischsubstanz</i>	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Frischsubstanz</i>	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Frischsubstanz</i>
Median	< BG	< 15 (BG)	< BG	< 15 (BG)	< NG	< 5 (NG)
Minimum	< NG	< 5 (NG)	< NG	< 5 (NG)	< NG	< 5 (NG)
Maximum	< BG	< 15 (BG)	< BG	< 15 (BG)	< BG	< 15 (BG)

Die Konzentrationen von Decamethylcyclopentasiloxan lagen bei 2 Ostseeheringen unterhalb der Nachweisgrenze (< 3 µg/kg Frischgewicht), in 11 Proben unter der Bestimmungsgrenze (< 10 µg/kg Frischgewicht) und in lediglich 2 Proben konnte der D5-Gehalt bestimmt werden (O6 und O10). Beide liegen mit 18 bzw. 16 µg/kg Frischgewicht deutlich unter den Gehalten, die Kaj *et al.* (2005a) in küstennahen Zonen ermitteln konnten.

Tab. 4.6: Decamethylcyclopentasiloxan-Gehalte in Heringen aus den drei Fanggebieten

Fanggebiet	Nordsee		Nordatlantik		Ostsee	
Probenzahl	20		22		15	
<i>Belastung</i>	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Frischsubstanz</i>	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Frischsubstanz</i>	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Frischsubstanz</i>
Median	150	18	< BG	< 10 (BG)	< BG	< 10 (BG)
Minimum	< NG	< 3 (NG)	< NG	< 3 (NG)	< NG	< 3 (NG)
Maximum	1275	210	259	40	500	18

Sowohl in der Nordsee als auch im Nordatlantik war D5 häufig nachweisbar. Mit Spitzen in der Nordsee von 52 und 210 µg/kg Frischgewicht (Tab. 4.6) lagen die Belastungen deutlich über den von Kaj *et al.* (2005a) gemessenen Werten von maximal 40 µg/kg Frischgewicht für nicht urban beeinflusste Probengebiete (Abb. 4.4), wobei in den Nordseeproben nicht nachvollzogen werden kann, in welchem Abstand zur Küste oder zu Flussmündungen die Proben genommen wurden. Dies hätte einen Hinweis auf Eintragsquellen ermöglicht.

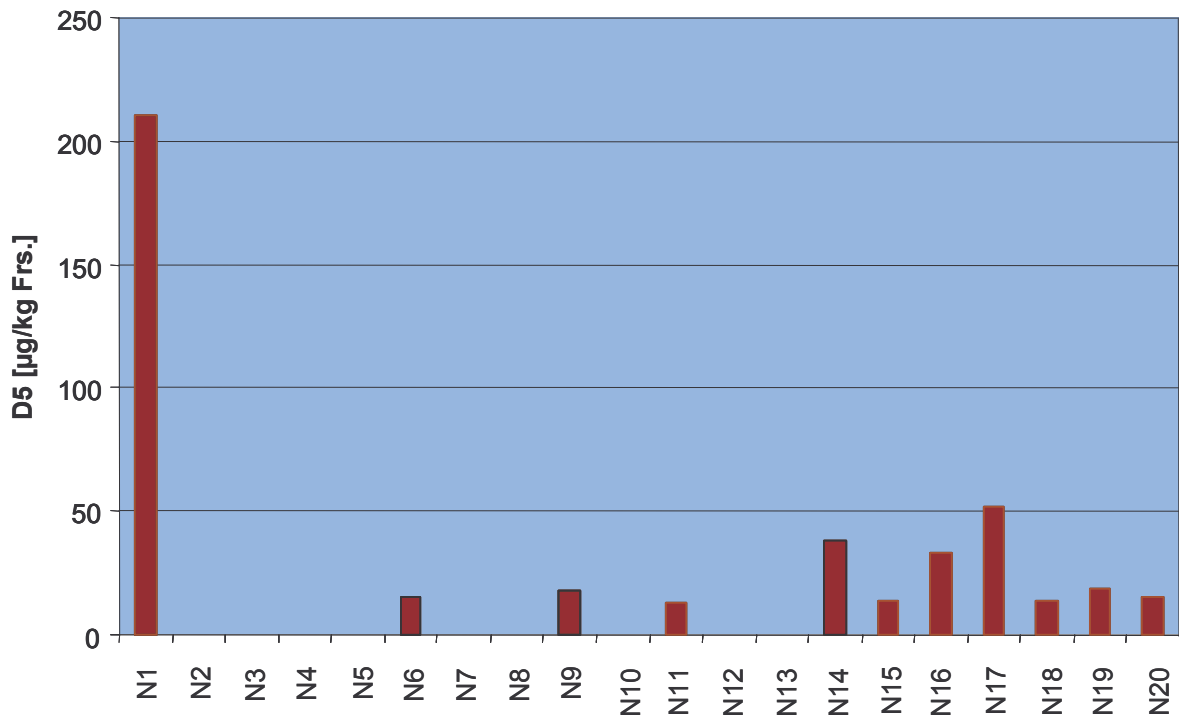


Abb. 4.4: Belastungen von Heringen aus der Nordsee mit D5

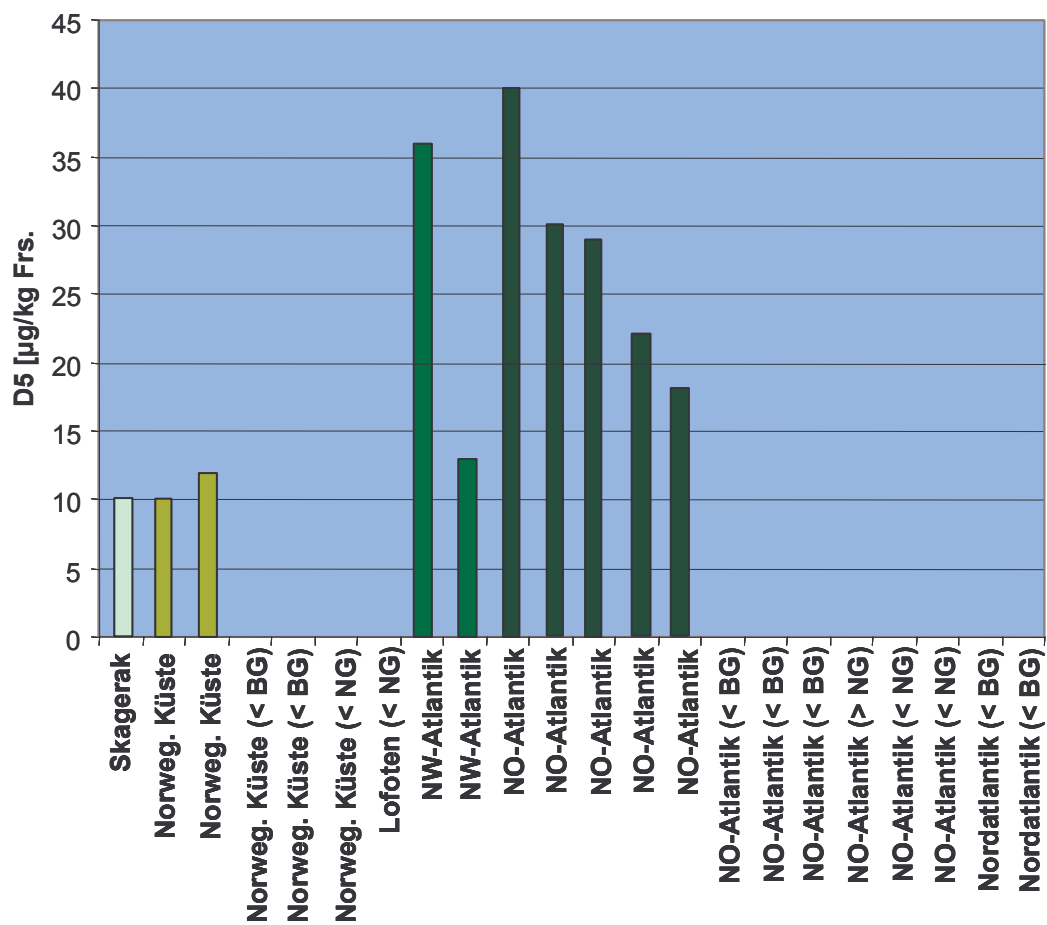


Abb. 4.5: Belastungen von Heringen aus dem Nordatlantik mit D5

Bisher unbekannt war das Auftreten von D5 in küstenfernen Gebieten. Im Nordatlantik liegen die bestimmten Gehalte in Fischen, die in Küstennähe gefangen wurden, sogar deutlich unter solchen in Fischen aus küstenfernen Regionen aus dem Nordwest- und dem Nordostatlantik. In Proben aus dem nördlichen Nordatlantik konnte D5 nur in Spuren detektiert werden (Abb. 4.5).

4.8 Trichlorbenzole

Zur Belastung von marinen Organismen mit TCBs liegen so gut wie keine Daten vor. 1978 wurden in einer Studie Fische im Golf von Triest erfasst und aus dem Jahr 1988 datiert eine Untersuchung an Fischen aus Louisiana, USA (European Commission, 2003). Bei diesen Ergebnissen wird nicht zwischen den einzelnen Isomeren unterschieden. Gebiete mit hohen Flussfrachten zeigen eine höhere Belastung als die offene See. Diese Ergebnisse stützen die Hypothese, dass TCBs vor allem an Sedimentpartikeln adsorbieren.

Alle Einzelbestimmungen der Trichlorbenzole können den Anhängen 7.1 bis 7.3 entnommen werden. Die Belastungen in den drei Fanggebieten variieren stark in den Anteilen der verschiedenen Isomere.

Die gemessenen Konzentrationen in den Fischproben aus der Ostsee spiegeln die derzeitige Verwendungssituation wider: Während 1,3,5-TCB in keiner Probe nachgewiesen werden konnte und 1,2,3-TCB lediglich in 2 von 15 Proben knapp über der Bestimmungsgrenze lag, war 1,2,4-TCB in allen untersuchten Proben quantifizierbar. Gegenüber den Nordsee- und Nordatlantikproben waren die Ostseeproben deutlich stärker mit 1,2,4-TCB belastet (Tab. 4.7 und Abb. 4.6).

Tab. 4.7: 1,2,4-TCB in Heringen aus den drei Fangregionen

Fanggebiet	Nordsee		Nordatlantik		Ostsee	
Probenzahl	20		22		15	
<i>Belastung</i>	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Frischsubstanz</i>	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Frischsubstanz</i>	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Frischsubstanz</i>
Median	0,54	0,09	0,74	0,09	1,35	0,05
Minimum	< 0,4 (BG)	< 0,04 (BG)	< 0,4 (BG)	< 0,07 (BG)	0,48	0,03
Maximum	1,28	0,21	1,64	0,17	2,52	0,9

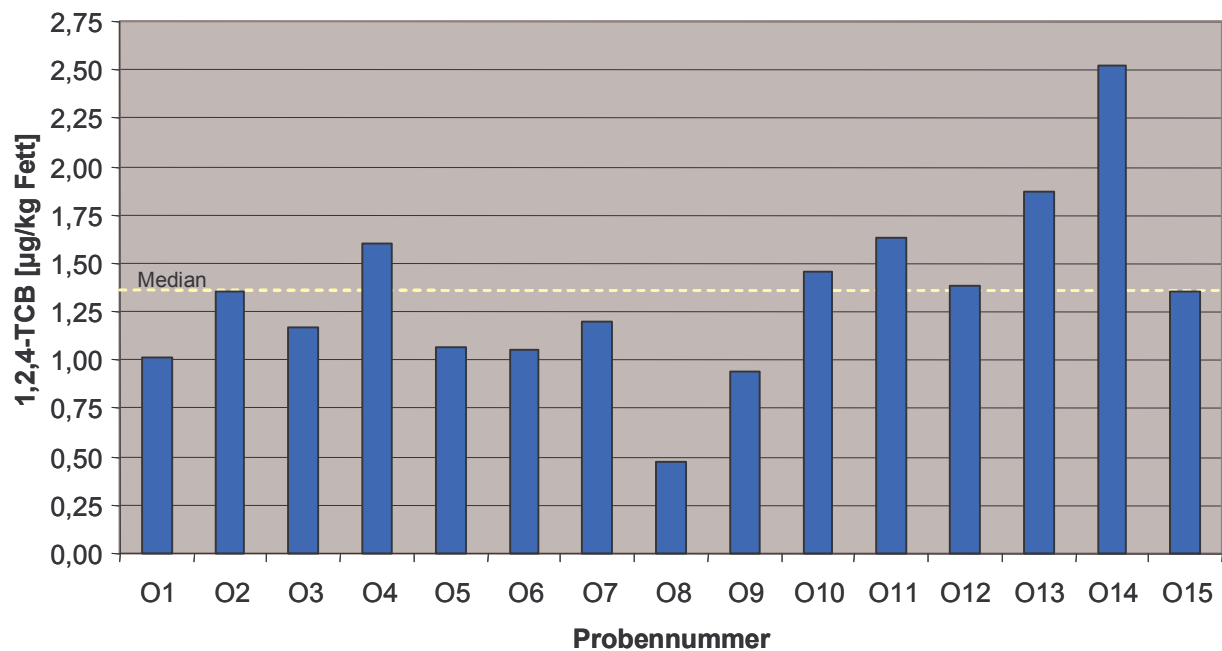


Abb. 4.6: 1,2,4-TCB in Heringsproben aus der Ostsee [µg/kg Fett]

Im Gegensatz zu den Ostseeproben wurden sowohl in der Nordsee als auch dem Nordatlantik die beiden Isomere 1,2,3-TCB und 1,2,4-TCB in der gleichen Größenordnung nachgewiesen (Tab. 4.8 und Abb. 4.7).

Tab. 4.8: 1,2,3-TCB in Heringen aus den drei Fangregionen

Fanggebiet	Nordsee		Nordatlantik		Ostsee	
Probenzahl	20		22		15	
Belastung	µg/kg Fett	µg/kg Frischsubstanz	µg/kg Fett	µg/kg Frischsubstanz	µg/kg Fett	µg/kg Frischsubstanz
Median	0,51	0,07	0,71	0,10	< 0,4 (BG)	< 0,02 (BG)
Minimum	< 0,4 (BG)	< 0,07 (BG)	< 0,4 (BG)	< 0,06 (BG)	< 0,4 (BG)	< 0,02 (BG)
Maximum	1,20	0,13	2,16	0,21	0,44	< 0,04

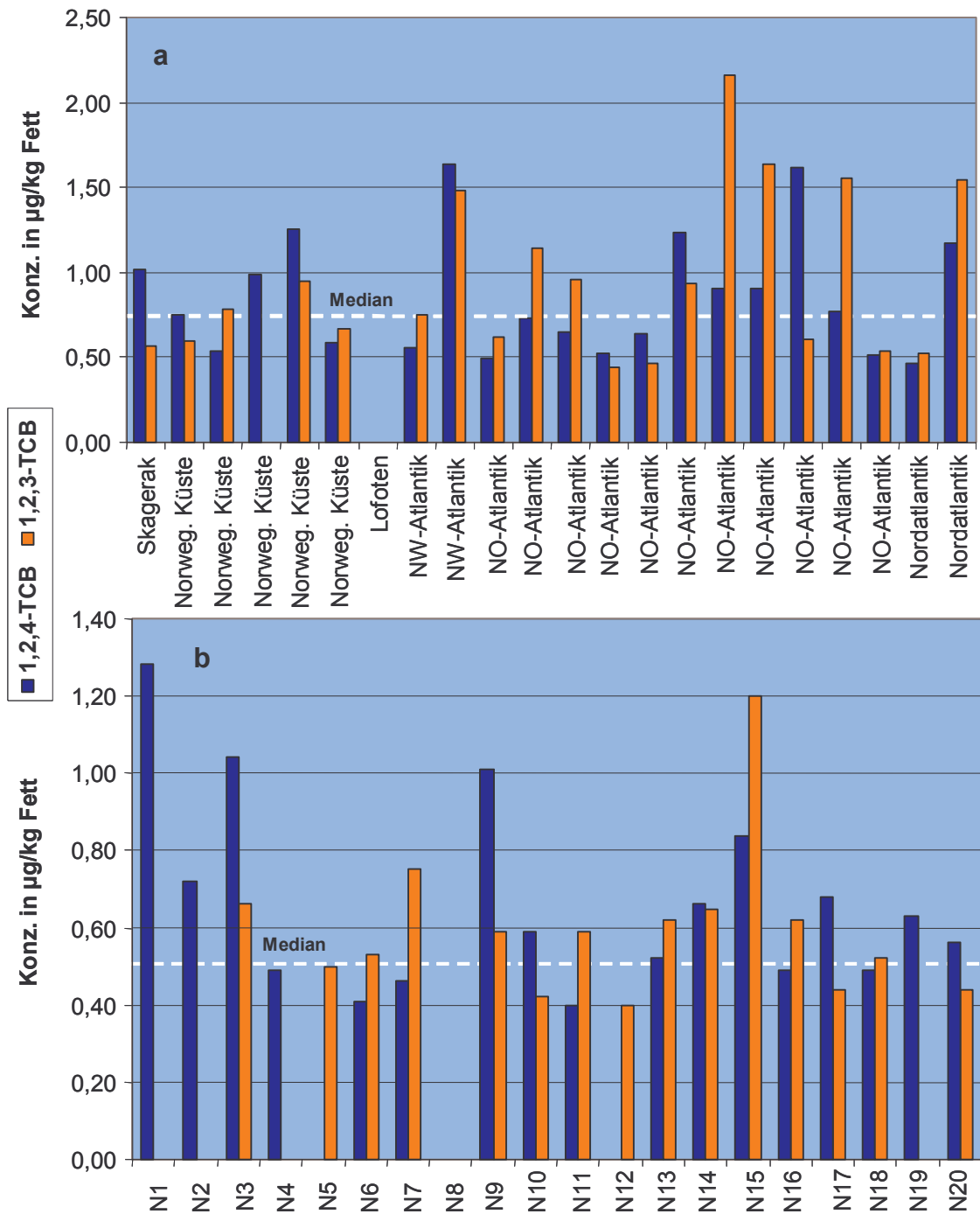


Abb. 4.7: Belastungen von Heringen mit TCBS im Nordatlantik (a) und in der Nordsee (b)

Insgesamt ergab sich jedoch kein einheitliches Muster. Zwar waren die Proben aus dem Nordatlantik generell höher belastet als solche aus der Nordsee, jedoch dominierte keines der beiden Isomere die Verteilungen (Abb. 4.7). In den Atlantikproben aus küstenfernen Regionen war eine leichte Bevorzugung des 1,2,3-TCBs erkennbar. Weiterhin hatten Fische aus entlegenen Gebieten höhere Belastungen als Fische in küstennahen Bereichen. Dies könnte ein Hinweis darauf

sein, dass nicht gebundene Anteile an Trichlorbenzolen aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften nach Einbringung in den Wasserkreislauf schnell verdampfen und dann in den Ablauf der „Globalen Destillation“ eingebunden werden. Die Gehalte an 1,3,5-TCB lagen in allen Proben aus Nordsee und Nordatlantik unterhalb der Nachweis- oder der Bestimmungsgrenze.

4.9 Screening

In den unter NCI-Bedingungen erhaltenen Chromatogrammen dominieren die Peaks der Polychlorierten Biphenyle (PCBs) sowie von Kontaminanten wie Hexachlorcyclohexan, DDE, Penta- und Hexachlorbenzol. Ferner lassen sich zahlreiche Toxaphen-Kongenere nachweisen. Daneben fanden sich auch einige Substanzen, die in Fischen nicht regelmäßig bestimmt werden.

4.9.1 Bromchlorbenzol

Dass Rückstände der drei isomeren Bromchlorbenzole in Heringsproben vorliegen können, wurde bemerkt, als die Bromchlorbenzole auf ihre Eignung als interne Standards bei der quantitativen Bestimmung der Trichlorbenzole geprüft wurden. Die für die Bestimmung der Trichlorbenzole verwendeten Extrakte konnten daher auch benutzt werden, um auf die Bromchlorbenzole zu prüfen. Der bei den Trichlorbenzolen benutzte interne Standard (4-Brom-2-chlortoluol) ließ sich ebenfalls verwenden. Es wurde allerdings keine Kalibriergerade für eine exakte quantitative Bestimmung erstellt; vielmehr erfolgte eine „Einpunkteichung“, die nur eine halbquantitative Abschätzung der Gehalte erlaubt.

Folgende Resultate wurden erhalten:

2-Bromchlorbenzol

Fanggebiet	Nordsee	Nordatlantik	Ostsee
Probenzahl	20	22	15
Belastung	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Fett</i>
Median	< NG	< NG	< NG
Minimum	< NG	< NG	<NG
Maximum	< NG	< BG	1,3

3-Bromchlorbenzol

Fanggebiet	Nordsee	Nordatlantik	Ostsee
Probenzahl	20	22	15
Belastung	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Fett</i>
Median	< NG	< NG	0,5
Minimum	< NG	< NG	< NG
Maximum	0,5	1,0	8

4-Bromchlorbenzol

Fanggebiet	Nordsee	Nordatlantik	Ostsee
Probenzahl	20	22	15
Belastung	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Fett</i>	<i>µg/kg Fett</i>
Median	18	8	11
Mittelwert	20	12	13
Minimum	6	4	4
Maximum	40	39	45

In allen untersuchten Heringsproben konnte 4-Bromchlorbenzol nachgewiesen werden. Die Gehalte bewegten sich zwischen 4 und 45 µg/kg Fett, wobei keine deutlichen Konzentrationsunterschiede zwischen den Proben aus Ostsee, Nordsee und Nordatlantik festzustellen waren. 2-Bromchlorbenzol und 3-Bromchlorbenzol fanden sich nur vereinzelt, für diese Substanzen ergaben sich vor allem bei Ostseeheringen positive Befunde.

Die Frage, ob es sich bei den Bromchlorbenzolen um Naturstoffe oder um anthropogene Kontaminanten handelt, kann nicht klar beantwortet werden. Seit langem ist bekannt, dass Bromchlorbenzole bei der Müllverbrennung gebildet werden können. Es entstehen alle drei Isomere in variierenden Mengenverhältnissen, abhängig von den Betriebsbedingungen (Öberg *et al.*, 1987).

Auch für eine Herkunft aus natürlichen Quellen gibt es Indizien. In Modelluntersuchungen mit Algen und Seegrass wurde getestet, welche flüchtigen

halogenorganischen Substanzen von diesen gebildet werden (Urhahn, 2003). Dazu wurden Laborkulturen mehrere Tage bis Wochen in künstlichem Meerwasser inkubiert. Es zeigte sich, dass die pazifischen Rotalgen *Gelidium robustum* und *Gracilaria parvispora* 4-Bromchlorbenzol produzieren. Im Modellversuch mit Seegrass (*Zostera marina*) waren 3-Bromchlorbenzol und 4-Bromchlorbenzol nachweisbar. Letzterer Befund ist von besonderem Interesse, da *Zostera marina* auf der gesamten Nordhemisphäre verbreitet ist und auch in den Küstengewässern von Nordsee, Ostsee und Nordatlantik vorkommt.

4.9.2 Weitere bromhaltige Substanzen

Unter den gewählten Messbedingungen ist es relativ gut möglich, bromhaltige Substanzen zu erkennen, da viele von ihnen ein Bromid-Ion bei m/z 79 und 81 bilden. Auf diese Weise wurden mehrere Massenspektren von Peaks erhalten, die Brom enthalten dürften. Eine Substanzidentifizierung gelang jedoch nur in wenigen Fällen.

Eine offenbar zwei Bromatome enthaltende Substanz zeigte Ionen bei m/z 264, 266 und 268. Hierzu lässt sich beispielsweise eine Summenformel $C_7H_6OBr_2$ zuordnen, was einem Dibromkresol oder Dibromanisol entsprechen könnte. Es ist bekannt, dass verschiedene bromhaltige Anisole im Oberflächenwasser des Atlantik nachgewiesen wurden (Pfeifer, 2002), wobei 2,4-Dibromanisol in der Regel die höchsten Konzentrationen aufwies. Es ließ sich jedoch zeigen, dass es sich bei der in den Heringen nachgewiesenen Substanz nicht um 2,4-Dibromanisol handeln kann.

Einer Substanz mit drei Bromatomen und den Ionen m/z 342, 244, 346 und 348 konnte die Summenformel $C_7H_5OBr_3$ zugeordnet werden. Durch Vergleich von Retentionszeit und Massenspektrum ließ sich diese Substanz als 2,4,6-Tribromanisol identifizieren.

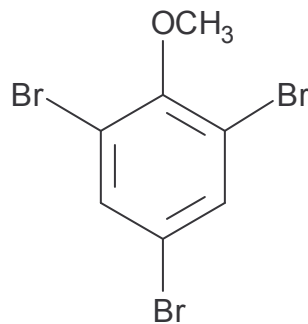


Abb. 4.8: 2,4,6-Tribromanisol

2,4,6-Tribromanisol wurde nicht nur in Luftproben (Vetter *et al.*, 2001) und atlantischem Oberflächenwasser (Pfeifer, 2002), sondern auch in zahlreichen Lebensmitteln marinen Ursprungs detektiert (Suske, 2006). Für 2,4,6-Tribromanisol gibt es neben natürlichen auch anthropogene Quellen; in der Natur entsteht es leicht aus Tribromphenol, das eine wichtige Aromakomponente in Meerestieren (z. B. Seefisch und Shrimps) ist.

Neben diesen beiden di- und tribromierten Substanzen $C_7H_6OBr_2$ und $C_7H_5OBr_3$ fanden sich zwei homologe Verbindungen, in deren Massenspektren die Ionen um jeweils 14 Masseneinheiten zu höheren Massen verschoben waren. Es ist allerdings völlig unklar, ob es sich hierbei um bromierte Ethylphenylether handelt oder um Substanzen mit einer anderen Grundstruktur – so wurde beispielsweise in dem (unter anderem im Atlantik und in der Nordsee beheimateten) Schwamm *Aplysilla sulphurea* eine Substanz der Summenformel $C_8H_8OBr_2$ nachgewiesen und als 2,6-Dibrom-4-methylanisol identifiziert (Fehler, 2005).

Eine noch nicht identifizierte Substanz, die in arktischen Mützenrobben (auch Klappmützen, *Cystophora cristata*) und dem antarktischen Schwamm *Phorbac glaberrima* gefunden wurde, enthält laut Massenspektrum drei Bromatome und zeigt Ionen bei m/z 328, 330, 332 und 334 (Vetter *et al.*, 2004). Diese Substanz wird auch als SBC bezeichnet. Eine gezielte Suche anhand der Schlüsselionen ergab, dass SBC wahrscheinlich auch in den untersuchten Heringsproben vorliegt.

Besonders auffällig war eine weitere Substanz, die neben den Ionen bei m/z 79 und 81 auch Ionen mit m/z 114, 116 und 118 aufwies und somit neben Brom auch Chlor enthalten musste. Aus dem Massenspektrum ergab sich als mögliche Summenformel $C_{10}H_{13}Cl_3Br_2$. Eine Substanz dieser Formel wurde bereits mehrfach in Fischen

gefunden (Vetter *et al.*, 2001), sie wird als MHC-1 bezeichnet. Zu der Formel $C_{10}H_{13}Cl_3Br_2$ sind zwei Naturstoffe bekannt, die von Rotalgen der Gattung *Plocamium* produziert werden und die folgende Strukturformeln haben:

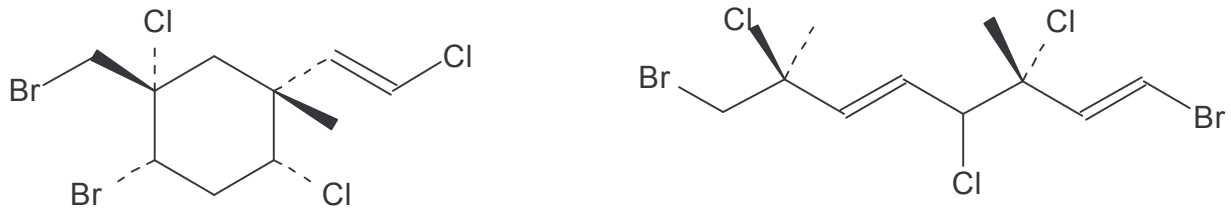


Abb.4.9: Strukturvorschläge für MHC-1

Ob eine dieser beiden Strukturen auf MHC-1 zutrifft, konnte allerdings noch nicht geklärt werden.

4.9.3 Chlorhaltige Substanzen

Eine Vielzahl von Substanzen in den Heringen erwies sich aufgrund ihrer Massenspektren als chlorhaltig. Neben PCB- und Toxaphen-Kongeneren sowie altbekannten Substanzen wie Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol, Hexachlorcyclohexan, DDE und ähnlichen traten weitere Chlor enthaltende Verbindungen als Peaks in Erscheinung, sie ließen sich jedoch nur zu einem kleinen Teil identifizieren.

Eine dieser Substanzen zeigte Ionen bei m/z 262, 264, 266 und 268 sowie ein Isotopenmuster, das auf fünf Chloratome hindeutete. Eine mögliche Summenformel hierfür lautet $C_7H_3Cl_5$, so dass es ein Pentachlortoluol vorliegen könnte. Ein Vergleich von Retentionszeit und Massenspektrum ergab, dass es sich um 2,3,4,5,6-Pentachlortoluol handeln dürfte.

Eine weitere Verbindung mit fünf Chloratomen und den Ionen m/z 274, 276, 278 und 280 ließ die Summenformel $C_8H_3Cl_5$ vermuten. Hierbei handelt es sich möglicherweise um ein Pentachlorstyrol; die Positionen der Chloratome lassen sich aus dem Massenspektrum nicht ableiten, doch es liegt eine Arbeit vor, wonach unter den in Fischen identifizierten chlorierten Styrolen 2,3,4,5,6-Pentachlorstyrol das einzige Pentachlorstyrol darstellt (Coelhan *et al.*, 2000).

Eine Substanz mit Ionen bei m/z 274, 276, 278 und 280 stellt möglicherweise ein Dimethoxy-tetrachlorbenzol dar. Es ist bekannt, dass Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TCDMB) ebenso wie Pentachloranisol und 2,4,6-Tribromanisol in natürlichen Umwandlungsprozessen aus Halogenbenzolen oder Halogenphenolen entsteht. TCDMB gelangt beispielsweise als Metabolit von Hexachlorbenzol und von Pentachlorphenol in die Umwelt. Das Vorkommen von TCDMB im Atlantik ist seit langem bekannt (Pfeifer, 2002).

Eine weitere, seit längerem in marinen Proben nachgewiesene und zunächst als Q1 bezeichnete Organochlorverbindung natürlichen Ursprungs konnte inzwischen als Heptachlor-1'-methyl-1,2'-bipyrrol identifiziert werden (Wu *et al.*, 2002).

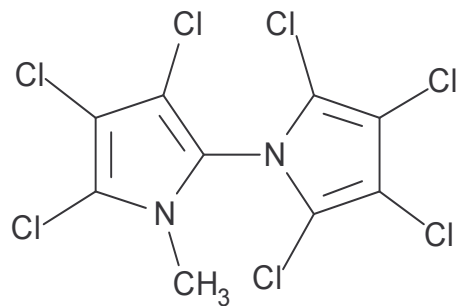


Abb. 4.10: Heptachlor-1'-methyl-1,2'-bipyrrol

Diese Verbindung sollte ein Molekülion mit m/z 384, 386, 388, 390 und 392 aufweisen. Eine gezielte Suche nach diesen Ionen verlief positiv, so dass auch der Naturstoff Q1 in den Heringen vorliegen dürfte.

5 Zusammenfassung

Ziel des Projektes „Globale Destillation“ war eine Stuserhebung zum Eintrag einiger PBT- und vPvB-Substanzen, die derzeit noch nicht regelmäßig erfasst werden, in die Nahrungskette. Dazu erfolgte ein Vergleich der Kontaminanten in Heringen aus drei verschiedenen Fangregionen; insgesamt wurden 15 Heringe aus der Ostsee, 22 aus dem Nordatlantik und 20 Heringe aus der Nordsee untersucht.

In der ersten Phase des Projektes war eine Liste der in Frage kommenden Schadstoffe erstellt worden. Grundlage der Auswahl war das *Technical Guidance Document on Risk Assessment, Part 2* (TGD) der Europäischen Kommission. In diesem wird definiert, welche Kriterien für Substanzen gelten, die als PBT oder vPvB-Substanzen eingestuft werden können. Auf dem *9th Joint Meeting of the Competent Authorities for the implementation of Directive 67/548/EEC (New substances) and Council Regulation 793/93/EEC (Existing substances)* (Dublin, 26-27 Mai 2004) waren fünf verschiedene Listen, die zusammen 140 Substanzen umfassen, vorgestellt worden.

Auf dieser Grundlage wurde eine Projektliste zusammengestellt; sie umfasst insgesamt 75 Substanzen, die die PBT- und vPvB-Kriterien der EU erfüllen. Aus diesen 75 Schadstoffen wurden in Zusammenarbeit mit dem BVL folgende Substanzen zur Bestimmung im Projekt „Globale Destillation“ ausgewählt:

- Pentachlorphenol
- Octachlorstyrol
- Pentachlorbenzol
- Hexabrom-1,1'-biphenyl (PBB 153)
- Perfluorooctansulfonsäure
- Trifluralin
- Pendimethalin
- Octamethylcyclotetrasiloxan
- 1,2,3-Trichlorbenzol
- 1,2,4-Trichlorbenzol

Perfluorooctansäure, Decamethylcyclopentasiloxan und 1,3,5-Trichlorbenzol erfüllten zwar nicht die PBT-Kriterien, wurden aber auf Grund ihrer Ähnlichkeit mit den Zielsubstanzen und der einfachen analytischen Zugänglichkeit mitbestimmt.

Bei den Untersuchungen ergaben sich folgende Resultate:

Da Pentachlorphenol nach dem Eintrag in die aquatische Umwelt einer schnellen Metabolisierung unterliegt, eignet sich das gebildete Pentachloranisol (PCA) am besten, um den Eintrag von Pentachlorphenol in die Meeresumwelt zu verfolgen. PCA konnte in einem Teil der Proben aus Nordsee und Nordatlantik und – deutlich erhöht – in allen Proben aus der Ostsee nachgewiesen werden. Von den 5 gemessenen Proben aus der Nordsee liegen nur 2 über der Nachweisgrenze. Ähnliche Ergebnisse liefern die Proben aus dem Nordatlantik. Hier ist von ebenfalls 5 Proben nur eine positiv getestet worden. In der Ostsee hingegen war in allen 15 Proben eine deutlich höhere Belastung mit PCA festzustellen als in den anderen Probenahmegebieten.

Die Proben, die auf Octachlorstyrol (OCS) untersucht wurden, wiesen in der Nordsee und dem Nordatlantik vergleichbare Belastungen auf. Die Medianwerte lagen jeweils bei 0,29 µg/kg Fett. Lediglich in einer Probe aus der Nordsee lag die Belastung unterhalb der Nachweisgrenze. In beiden Gebieten hatte jeweils eine Poolprobe einen signifikant erhöhten Wert gegenüber den anderen. Im Vergleich zu den Heringen aus Nordsee und Nordatlantik waren die Fischproben aus der Ostsee stärker mit OCS belastet. Der Medianwert betrug hier 2,0 µg/kg Fett.

Pentachlorbenzol konnte in keiner Probe aus dem Nordatlantik oder der Nordsee nachgewiesen werden. Dagegen enthielten alle untersuchten Fische aus der Ostsee Pentachlorbenzol (Medianwert 3,2 µg/kg Fett).

2,2',4,4',5,5'-Hexabrom-1,1'-biphenyl (PBB 153) war in keiner der untersuchten Proben aus Nord- oder Ostsee nachweisbar. Hingegen konnte der Schadstoff in drei Heringsproben aus dem Atlantik bestimmt werden. Diese stammten sämtlich aus dem Nordostatlantik.

In 43 untersuchten Proben wurden weder das Tensid Perfluorooctansäure (PFOA) noch Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) nachgewiesen.

Auch die beiden Pflanzenschutzmittel Trifluralin und Pendimethalin konnten in keiner der untersuchten Proben nachgewiesen werden. Trotz der Einstufung als PBT- oder vPvB-Substanzen scheinen beide Verbindungen im marinen Milieu schnell abgebaut zu werden.

Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) konnte in den 15 Ostseeproben, die ansonsten die höchsten Belastungen aufwiesen, nur einmal oberhalb der Nachweisgrenze von 15 µg/kg Frischgewicht detektiert werden. Ein ähnliches Bild ergab die Auswertung der Nordsee- und Nordatlantikproben. Allerdings lagen hier mehr Proben über der Nachweisgrenze. Eine Quantifizierung der Belastungen mit D4 konnte jedoch auch hier in keinem Fall erfolgen.

Die Konzentrationen von Decamethylcyclopentasiloxan (D5) lagen in lediglich zwei Ostseeheringen oberhalb der Bestimmungsgrenze. Sowohl in der Nordsee als auch im Nordatlantik war D5 dagegen häufig nachweisbar. Mit Spitzen in der Nordsee von 50 und 210 µg/kg Frischgewicht lagen die Belastungen deutlich über den Literaturwerten von maximal 40 µg/kg Frischgewicht für nicht urban beeinflusste Probengebiete. Bisher nicht dokumentiert ist das Auftreten von D5 in küstenfernen Gebieten. Für den Nordatlantik liegen die Gehalte in Fischen, die in Küstennähe gefangen wurden, sogar deutlich unter solchen in Fischen aus küstenfernen Regionen aus dem Nordwest- und dem Nordostatlantik. In Proben aus dem nördlichen Nordatlantik konnte D5 hingegen nur in Spuren detektiert werden.

Die Belastungen der Heringe mit Trichlorbenzolen variieren für die einzelnen Isomere und die Fanggebiete. 1,3,5-TCB lag in allen Proben unter der Nachweis- oder der Bestimmungsgrenze. Für 1,2,4-TCB wurde gefunden, dass die Ostseeproben stärker belastet waren als die untersuchten Heringe aus Nordsee und Nordatlantik. Dagegen war 1,2,3-TCB in den Nordsee- und Nordatlantikproben in höheren Konzentrationen vorhanden als in denen aus der Ostsee, wo nur bei zwei Proben Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden wurden. Ferner zeigten Fische aus küstenfernen Regionen eine höhere Belastung mit 1,2,3-TCB als Fische aus küstennahen

Bereichen. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass hier Transportprozesse über große Entfernungen im Sinne der „Globalen Destillation“ stattfinden.

Insgesamt ergab sich bei den Untersuchungen, dass für Pentachloranisol, Octachlorstyrol, Pentachlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol in den Ostseeproben im Mittel höhere Gehalte gefunden wurden als in den Heringen aus anderen Fangregionen, wogegen sich bei PBB 153 und 1,2,3-Trichlorbenzol die höchsten Werte in Heringen aus dem Nordatlantik fanden.

Durch das *Screening* konnten weitere brom- und chlorhaltige Substanzen identifiziert werden, die in Fischen nicht regelmäßig bestimmt werden. In den unter NCI-Bedingungen erhaltenen Chromatogrammen dominierten Peaks der Polychlorierten Biphenyle (PCBs) sowie von Kontaminanten wie Hexachlorcyclohexan, DDE, Penta- und Hexachlorbenzol. Ferner fanden sich zahlreiche Toxaphen-Kongenere.

In allen untersuchten Heringsproben konnte 4-Bromchlorbenzol nachgewiesen werden. 2-Bromchlorbenzol und 3-Bromchlorbenzol fanden sich nur vereinzelt, für diese Substanzen ergaben sich vor allem bei Ostseeheringen positive Befunde. Ob es sich bei den Bromchlorbenzolen um Naturstoffe oder um anthropogene Kontaminanten handelt, ist unklar. Ein Brom und Chlor enthaltender Naturstoff, dessen Vorkommen in Meeresorganismen seit längerem bekannt ist und der als MHC-1 bezeichnet wird, wurde ebenfalls detektiert; er hat die Summenformel $C_{10}H_{13}Cl_3Br_2$. Auch 2,4,6-Tribromanisol war nachweisbar. Einige weitere Substanzen, die laut Massenspektren Brom enthalten, konnten nicht identifiziert werden.

An chlorhaltigen Substanzen fanden sich: Heptachlor-1'-methyl-1,2'-bipyrrrol (ein Naturstoff), vermutlich ein Pentachlortoluol, ein Pentachlorstyrol, ein Dimethoxy-tetrachlorbenzol sowie zahlreiche weitere nicht identifizierte Substanzen.

6 Literatur

- AMAP, (1998) AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway.
- AMAP, (2004) AMAP Assessment 2002: Persistent organic pollutants in the Arctic. pp.310. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo.
- Bard, S.M., (1999) Global transport of anthropogenic contaminants and the consequences for the Arctic Marine Ecosystem. *Marine Pollution Bulletin*, 38, 356-379.
- Bossi, R., Riget, F.F., Dietz, R., Sonne, C., Fauser, P., Dam, M., Vorkamp, K., (2005) Preliminary screening of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in fish, birds and marine mammals from Greenland and the Faroe Islands. *Environmental Pollution*, 136, 323-329.
- Braune, B.M., Outridge, P.M., Fisk, A.T., Muir, D.C.G., Helm, P.A., Hobbs, K., Hoekstra, P.F., Kuzyk, Z.A., Kwan, M., Letcher, R.J., Lockhart, W.L., Norstrom, R.J., Stern, G.A., Stirling, I., (2005) Persistent organic pollutants and mercury in marine biota of the Canadian Arctic: An overview of spatial and temporal trends. *Science of the Total Environment*, 351-352, 4-56.
- Bryant, S.E., Schultz, T.W., (1994) Toxicological assessment of biotransformation products of pentachlorophenol: *Tetrahymena* population growth impairment. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 26, 209-303.
- Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL), (2004) Lebensmittel-Monitoring 2004 - Gemeinsamer Bericht des Bundes und der Länder. pp. 84.
- Coelhan, M., Reil, I., Rimkus, G.G., Parlar, H., (2000) Peak patterns of Chlorostyrenes in fish and fish oil from the North Atlantic. *Environmental Science and Technology*, 34, 4695-4700.
- European Commission, (2003) European Union Risk Assessment Report 1,2,4-Trichlorobenzene.
- Fehler, K., (2005) Isolierung und Strukturaufklärung von marinen Sekundärmetaboliten aus Kaltwasserschwämmen und Korallen. *Dissertation, Universität Hamburg*. (<http://www.chemie.uni-hamburg.de/bibliothek/2005/DissertationFehler.pdf>)
- Hackenberg, R.G., (2003) Untersuchung zur räumlichen und zeitlichen Tendenz der Belastung von Fischen des atlantischen und pazifischen Ozeans mit persistenten Organohalogen-Verbindungen. *Dissertation, Universität Ulm*.
- HSDB, (2006) Hazardous Substances Data Bank. US National Library of Medicine.

- Ikomonou, M.G., Rayne, S., Addison, R.F., (2002) Exponential increases of the brominated diphenyl ethers in the Canadian Arctic from 1981-2000. *Environmental Science and Technology*, 36, 1886-1892.
- Kaj, L., Andersson, J., Cousins, A.P., Remberger, M., Brorström-Lundén, E., Cato, I. (2005b) Results from the Swedish National Screening Programme 2004. Subreport 4: Siloxanes, pp. 42. IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd., Stockholm.
- Kaj, L., Schlabach, M., Andersson, J., Cousins, A.P., Schmidbauer, N., Brorström-Lundén, E., (2005a) Siloxanes in the Nordic Environment. Nordic Council of Ministers, Copenhagen.
- Kaj, L., Cousins, A.P., Ekheden, Y., Dusan, B., Strömberg, K., Brorström-Lundén, E., Cato, I. (2006) Results from the Swedish National Screening Programme 2004. Subreport 2: Octachlorostyrene, Monochlorostyrenes and β -Bromostyrene, pp. 42. IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd., Stockholm.
- Kannan, K., Giesy, J.P., (2002) Global distribution and bioaccumulation of perfluorinated hydrocarbons. *Organohalogen Compounds*, 59, 267-770.
- Kannan, K., Koistinen, J., Beckmen, K., Evans, T., Jones, P.D., Eero, H., Nyman, M., Giesy, J.P., (2001) Accumulation of perfluorooctane sulfonate in marine mammals. *Environmental Science and Technology*, 35, 1593-1598.
- Martin, J.W., Smithwick, M.M., Braune, B.M., Hoekstra, P.F., Muir, D.C.G., Marbury, S.A., (2004) Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic. *Environmental Science and Technology*, 38, 373-380.
- Öberg, T., Warman, K., Bergström, J., (1987) Brominated aromatics from combustion. *Chemosphere*, 16, 2451-2465.
- OSPAR, (2005) OSPAR background document on *Trifluralin*. In: *Hazardous Substances Series*. OSPAR Commission, Oslo.
- Pfeifer, O., Ballschmitter, K., (2001) Halogenated methyl-phenyl ethers (HMPE; halogenated anisols) in the marine troposphere and in the surface of the Atlantic ocean: An indicator of the global load of anthropogenic and biogenic halophenols. *Organohalogen Compounds*, 57, 483-486.
- Pfeifer, O., (2002) Spurenanalyse halogenerter Phenylmethylether (Anisole) in der aquatischen Umwelt. *Dissertation, Universität Ulm*. (<http://www.uni-ulm.de/uni/fak/natwis/anachem/AKBallschmitter/pdf/Dissertation-Pfeifer-2002.pdf>)
- Ramsay, M.A., Hobson, K.A., (1991) Polar bears (*Ursus maritimus*) make little use of terrestrial food webs: evidence from stable-carbon isotope analyses. *Oecologia*, 86, 598-600.
- Suske, W. (2006) Polybromiert und trotzdem natürlich. *Chemische Rundschau*, Nr. 4, 18. April 2006, S. 31-34.

- Urhahn, T., (2003) Leichtflüchtige ECD-aktive Verbindungen in der marinen Grundsicht (MBL) des Atlantischen Ozeans: Vorkommen, Quellen und Verteilung. (<http://www.uni-ulm.de/uni/fak/natwis/anachem/AKBallschmitter/pdf/Dissertation-Urhahn-2003.pdf>)
- Vetter, W., Hiebl, J., Oldham, N. J., (2001) Determination and mass spectrometric investigation of a new mixed halogenated persistent component in fish and seal. *Environmental Science and Technology*, 35, 4157-4162.
- Vetter, W., Schlabach, M., Kallenborn, R., (2002) Evidence for the Presence of Natural Halogenated Hydrocarbons in Southern Norwegian and Polar Air. *Fresenius Environmental Bulletin*, 11, 170-175.
- Vetter, W., Janussen, D., (2004) POP-Like Halogenated Natural Products in Antarctic Sponges. *Organohalogen Compounds*, 66, 405-410.
- Vorkamp, K., Riget, F., Glasius, M., Pécseli, M., Lebeuf, M., Muir, D., (2004) Chlorobenzenes, chlorinated pesticides, coplanar chlorobiphenyls and other organochlorine compounds in Greenland biota. *Science of the Total Environment*, 331, 157-175.
- Wu, J., Vetter, W., Gribble, G. W., Schneekloth, J. S., Blank, D. H., Görls, H., (2002) Struktur und Synthese des Naturstoffs Heptachlor-1'-methyl-1,2'-bipyrrol (Q1). *Angewandte Chemie*, 114, 1814-1817.

7 Anhang

Die Substanzen Trifluralin (NG 0,5 µg/kg Frs.; BG 1,0 µg/kg Frs.), Pendimethalin (2,5/5), PFOS und PFOA (1/2) sowie 1,3,5-Trichlorbenzol (0,03/0,04) werden in den Tabellen nicht aufgeführt, da sie in keiner der untersuchten Proben nachgewiesen werden konnten.

7.1 Einzelübersicht der Schadstoffe in Heringen aus der Ostsee

Tab. 7.1: Belastungen von Heringen in der Ostsee

Probennummer	Fett [g/100 g]	Pentachloranisol [µg/kg Frs.]	Pentachloranisol [µg/kg Fett]	Octachlorstyrol [µg/kg Frs.]	Octachlorstyrol [µg/kg Fett]	Pentachlorbenzol [µg/kg Frs.]	Pentachlorbenzol [µg/kg Fett]	Hexabrom-1,1'-biphenyl (PBB 153) [µg/kg Frs.]	Hexabrom-1,1'-biphenyl (PBB 153) [µg/kg Fett]
O1	5,6	0,13	2,3	0,08	1,5	0,16	2,9	< NG (< 0,5)	< NG (<0,1)
O2	4,7	0,16	3,4	0,09	1,8	0,17	3,6	< NG (< 0,5)	< NG (<0,1)
O3	3,7	0,08	2,2	0,08	2,2	0,12	3,2	< NG (< 0,5)	< NG (<0,1)
O4	4,4	0,13	3,0	0,09	2,0	0,18	4,1	< NG (< 0,5)	< NG (<0,1)
O5	5,3	0,13	2,5	0,08	1,5	0,19	3,6	< NG (< 0,5)	< NG (<0,1)
O6	3,1	0,08	2,6	0,10	3,2	0,10	3,2	< NG (< 0,5)	< NG (<0,1)
O7	3,9	0,07	1,8	0,09	2,4	0,07	1,8	< NG (< 0,5)	< NG (<0,1)
O8	10,2	0,13	1,3	0,11	1,1	0,24	2,4	< NG (< 0,5)	< NG (<0,1)
O9	5,1	0,17	3,3	0,09	1,7	0,22	4,3	< NG (< 0,5)	< NG (<0,1)
O10	7,4	0,12	1,6	0,15	2,0	0,32	4,3	< NG (< 0,5)	< NG (<0,1)
O11	5,4	0,09	1,6	0,07	1,3	0,14	2,6	< NG (< 0,5)	< NG (<0,1)
O12	3,4	0,17	5,0	0,23	6,8	0,21	6,2	< NG (< 0,5)	< NG (<0,1)
O13	4,7	0,08	1,6	0,10	2,0	0,10	2,0	< NG (< 0,5)	< NG (<0,1)
O14	3,5	0,07	1,9	0,12	3,4	0,10	2,8	< NG (< 0,5)	< NG (<0,1)
O15	3,4	0,14	4,1	0,07	2,1	0,20	5,9	< NG (< 0,5)	< NG (<0,1)

Tab. 7.1 Fortsetzung

Probennummer	Fettgehalt [g/100g]	Octamethylcyclotetra-siloxan [µg/kg Frs.]	Decamethylcyclopenta-siloxan [µg/kg Frs.]	Decamethylcyclopenta-siloxan [µg/kg Fett]	1,2,3-Trichlorbenzol [µg/kg Frs.]	1,2,3-Trichlorbenzol [µg/kg Fett]	1,2,4-Trichlorbenzol [µg/kg Frs.]	1,2,4-Trichlorbenzol [µg/kg Fett]
O1	16,47	< NG (< 5)	< BG (< 10)		< BG (< 0,02)	< BG (< 0,4)	0,05	1,01
O2	19,18	< NG (< 5)	< BG (< 10)		0,02	0,40	0,06	1,35
O3	15,97	< NG (< 5)	< BG (< 10)		< BG (< 0,02)	< BG (< 0,4)	0,04	1,17
O4	16,74	< NG (< 5)	< BG (< 10)		0,017	0,44	0,06	1,60
O5	8,75	< NG (< 5)	< BG (< 10)		< BG (< 0,02)	< BG (< 0,4)	0,05	1,06
O6	10,35	< NG (< 5)	18	500	< BG (< 0,02)	< BG (< 0,4)	0,04	1,05
O7	9,04	< NG (< 5)	< BG (< 10)		< BG (< 0,02)	< BG (< 0,4)	0,04	1,20
O8	13,12	< NG (< 5)	< NG (< 3)		< BG (< 0,02)	< BG (< 0,4)	0,05	0,48
O9	9,31	< BG (< 15)	< BG (< 10)		< BG (< 0,02)	< BG (< 0,4)	0,06	0,94
O10	12,62	< NG (< 5)	16	254	< BG (< 0,02)	< BG (< 0,4)	0,09	1,46
O11	16,10	< NG (< 5)	< BG (< 10)		< BG (< 0,02)	< BG (< 0,4)	0,08	1,63
O12	13,27	< NG (< 5)	< BG (< 10)		< BG (< 0,02)	< BG (< 0,4)	0,04	1,39
O13	10,80	< NG (< 5)	< BG (< 10)		< BG (< 0,02)	< BG (< 0,4)	0,08	1,87
O14	18,36	< NG (< 5)	< BG (< 10)		< BG (< 0,02)	< BG (< 0,4)	0,07	2,52
O15	11,15	< NG (< 5)	< NG (< 3)		< BG (< 0,02)	< BG (< 0,4)	0,03	1,35

7.2 Einzelübersicht der Schadstoffe in Heringen aus dem Atlantik

Tab. 7.2: Belastungen von Heringen aus dem Atlantik

Probennummer	Fett [g/100 g]	Pentachloranisol [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Frs.]	Pentachloranisol [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Fett]	Octachlorstyrol [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Frs.]	Octachlorstyrol [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Fett]	Pentachlorbenzol [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Frs.]	Pentachlorbenzol [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Fett]	Hexabrom-1,1'-biphenyl (PBB 153) [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Frs.]	Hexabrom-1,1'-biphenyl (PBB 153) [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Fett]
PA1	10,40	< NG ($< 0,05$)	< NG ($< 0,5$)	0,03	0,29	< NG ($< 0,05$)	< NG ($< 0,5$)	0,36	3,46
PA2	12,20	0,06	0,5	0,21	1,72	< NG ($< 0,05$)	< NG ($< 0,5$)	0,59	4,84
PA3	14,60	< NG ($< 0,05$)	< NG ($< 0,5$)	0,04	0,27	< NG ($< 0,05$)	< NG ($< 0,5$)	0,89	6,10
PA4	12,80	< NG ($< 0,05$)	< NG ($< 0,5$)	0,04	0,31	< NG ($< 0,05$)	< NG ($< 0,5$)	< NG ($< 0,1$)	< NG (< 1)
PA5	11,40	< NG ($< 0,05$)	< NG ($< 0,5$)	0,03	0,26	< NG ($< 0,05$)	< NG ($< 0,5$)	< NG ($< 0,1$)	< NG (< 1)

Tab. 7.2 Fortsetzung

Probennummer	Fettgehalt [g/100g]	Octamethylcyclotetra-siloxan [µg/kg Frs.]	Decamethylcyclopenta-siloxan [µg/kg Frs.]	Decamethylcyclopenta-siloxan [µg/kg Fett]	1,2,3-Trichlorbenzol [µg/kg Frs.]	1,2,3-Trichlorbenzol [µg/kg Fett]	1,2,4-Trichlorbenzol [µg/kg Frs.]	1,2,4-Trichlorbenzol [µg/kg Fett]
A1	15,51	< BG (<15)	10	65	0,09	0,57	0,16	1,02
A2	10,93	< BG (<15)	10	93	0,07	0,60	0,08	0,75
A3	12,34	< NG (< 5)	12	100	0,10	0,78	0,07	0,53
A4	15,72	< BG (<15)	< BG (< 10)		< BG (< 0,06)	< BG (< 0,4)	0,16	0,99
A5	11,88	< BG (<15)	< BG (< 10)		0,11	0,95	0,15	1,26
A6	11,46	< BG (<15)	< NG (< 3)		0,08	0,67	0,07	0,59
A7	18,28	< NG (< 5)	< NG (< 3)		< BG (< 0,07)	< BG (< 0,4)	< BG (< 0,07)	< BG (< 0,4)
A8	14,07	< BG (<15)	36	259	0,11	0,75	0,08	0,56
A9	10,13	< BG (<15)	13	127	0,15	1,48	0,17	1,64
A10	15,56	< NG (< 5)	40	257	0,10	0,62	0,08	0,49
A11	17,05	< BG (<15)	30	175	0,19	1,14	0,12	0,73
A12	17,10	< NG (< 5)	29	172	0,16	0,96	0,11	0,65
A13	16,90	< BG (<15)	22	128	0,07	0,44	0,09	0,52
A14	12,70	< NG (< 5)	18	143	0,06	0,46	0,08	0,64
A15	8,80	< BG (<15)	< BG (< 10)		0,08	0,94	0,11	1,23
A16	9,81	< BG (<15)	< BG (< 10)		0,21	2,16	0,09	0,91
A17	11,36	< BG (<15)	< BG (< 10)		0,19	1,64	0,10	0,91
A18	10,59	< NG (< 5)	< NG (< 3)		0,06	0,61	0,17	1,62
A19	6,34	< NG (< 5)	< NG (< 3)		0,10	1,55	0,05	0,77
A20	10,93	< NG (< 5)	< NG (< 3)		0,06	0,53	0,06	0,51
A21	13,38	< NG (< 5)	< BG (< 10)		0,07	0,52	0,06	0,46
A22	7,46	< BG (<15)	< BG (< 10)		0,11	1,54	0,09	1,17

7.3 Einzelübersicht der Schadstoffe in Heringen aus der Nordsee

Tab. 7.3: Belastungen von Heringen aus der Nordsee

Probennummer	Fett [g/100 g]	Pentachloranisol [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Frs.]	Pentachloranisol [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Fett]	Octachlorstyrol [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Frs.]	Octachlorstyrol [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Fett]	Pentachlorbenzol [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Frs.]	Pentachlorbenzol [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Fett]	Hexabrom-1,1'-biphenyl (PBB 153) [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Frs.]	Hexabrom-1,1'-biphenyl (PBB 153) [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Fett]
PN1	14	< NG ($< 0,05$)	< NG ($< 0,5$)	0,04	0,29	< NG ($< 0,05$)	< NG (0,5)	< NG ($< 0,1$)	< NG (< 1)
PN2	12,5	< NG ($< 0,05$)	0,4	0,27	2,16	< NG ($< 0,05$)	< NG (0,5)	< NG ($< 0,1$)	< NG (< 1)
PN3	11,1	0,1	0,90	0,03	0,27	< NG ($< 0,05$)	< NG (0,5)	< NG ($< 0,1$)	< NG (< 1)
PN4	15,4	< NG ($< 0,05$)	< NG ($< 0,5$)	< NG ($< 0,02$)	< NG ($< 0,2$)	< NG ($< 0,05$)	< NG (0,5)	< NG ($< 0,1$)	< NG (< 1)
PN5	14,5	< NG ($< 0,05$)	< NG ($< 0,5$)	0,05	0,34	< NG ($< 0,05$)	< NG (0,5)	< NG ($< 0,1$)	< NG (< 1)

Tab. 7.3 Fortsetzung

Probennummer	Fettgehalt [g/100g]	Octamethylcyclotetra-siloxan [µg/kg Frs.]	Decamethylcyclopenta-siloxan [µg/kg Frs.]	Decamethylcyclopenta-siloxan [µg/kg Fett]	1,2,3-Trichlorbenzol [µg/kg Frs.]	1,2,3-Trichlorbenzol [µg/kg Fett]	1,2,4-Trichlorbenzol [µg/kg Frs.]	1,2,4-Trichlorbenzol [µg/kg Fett]
N1	16,47	< BG (<15)	210	1275	< BG (< 0,07)	< BG (< 0,4)	0,21	1,28
N2	19,18	< NG (< 5)	< BG (< 10)		< BG (< 0,07)	< BG (< 0,4)	0,14	0,72
N3	15,97	< BG (<15)	< BG (< 10)		0,11	0,66	0,17	1,04
N4	16,74	< NG (< 5)	< BG (< 10)		< BG (< 0,07)	< BG (< 0,4)	0,08	0,49
N5	8,75	< NG (< 5)	< BG (< 10)		0,05	0,50	< BG (<0,04)	< BG (< 4)
N6	10,35	< BG (<15)	15	150	0,04	0,53	0,04	0,41
N7	9,04	< NG (< 5)	< BG (< 10)		0,07	0,75	0,04	0,46
N8	13,12	< NG (< 5)	< BG (< 10)		< BG (< 0,07)	< BG (< 0,4)	< BG (<0,07)	< BG (< 4)
N9	9,31	< BG (<15)	18	197	0,06	0,59	0,09	1,01
N10	12,62	< BG (<15)	< BG (< 10)		0,05	0,42	0,07	0,59
N11	16,10	< BG (<15)	13	81	0,10	0,59	0,07	0,40
N12	13,27	< NG (< 5)	< BG (< 10)		0,05	0,40	< BG (<0,05)	< BG (< 4)
N13	10,80	< NG (< 5)	< BG (< 10)		0,07	0,62	0,06	0,52
N14	18,36	< BG (<15)	38	207	0,12	0,65	0,12	0,66
N15	11,15	< NG (< 5)	14	127	0,13	1,20	0,09	0,84
N16	18,33	< BG (<15)	33	181	0,11	0,62	0,09	0,49
N17	16,32	< NG (< 5)	52	318	0,07	0,44	0,11	0,68
N18	16,10	< BG (<15)	14	89	0,08	0,52	0,08	0,49
N19	16,96	< NG (< 5)	19	113	< BG (< 0,07)	< BG (< 0,4)	0,11	0,63
N20	17,73	< BG (<15)	15	84	0,08	0,44	0,10	0,56

7.4 Schadstoffbelastungen von Robben und Eisbären

Für marine Säugetiere gibt es einen großen Bestand an Daten über die Belastung mit organischen Schadstoffen. Das liegt zu einem daran, dass beispielsweise Robben und Wale traditionell wichtige Nahrungsbestandteile vieler arktischer Völker sind. Zum anderen stehen Tiere wie die Eisbären am Ende der Nahrungskette und sind deshalb ein wichtiger Indikator für die Biomagnifikation von Schadstoffen entlang der Nahrungskette.

Im Anschluss wird eine kurze Zusammenfassung aus dem aktuellen Report des *Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP)* von 2002 gegeben. In diesem Report wurden alle Daten ausgewertet, die zwischen dem ersten Report von 1997 und dem zweiten 2002 gesammelt wurden. Ausführliche Datensammlungen können den AMAP-Reports selbst entnommen werden. Eine detailliertere Auswertung des vorhandenen Datenmaterials würde bei weitem den Rahmen dieses Forschungsvorhabens sprengen.

7.4.1 Ringelrobben

Ringelrobben sind die am weitesten verbreitete und am häufigsten vorkommende Robbenart in der Arktis. Ihre Nahrung besteht hauptsächlich aus Fisch und Schalentieren. Bei der Bewertung der Belastung mit organischen Schadstoffen müssen das Alter, das Geschlecht und die Dicke der Speckschicht berücksichtigt werden. Die höchsten Anreicherungen finden sich generell im Speck.

Den größten Anteil an organischen Schadstoffen machen PCBs und DDT (einschließlich aller Isomere und Metabolite) aus. Die Gehalte sind im Westen am geringsten und steigen nach Osten hin an. So gelten Ringelrobben aus Alaska als am wenigsten belastet. In der kanadischen und europäischen Arktis liegen die Gehalte bei etwa 1000 ng/g Fett, während in Russland Spitzenwerte bis zu 8000 ng/g Fett gemessen werden. Der umgekehrte Trend ist bei den HCH-Isomeren zu finden. Die Chlordane sind mehr oder weniger konstant in ihrem Auftreten.

Neben den klassischen organischen Kontaminanten sind auch vielfach neue Chemikalien nachweisbar: Der Gehalt an polybromierten Diphenylethern (PBDEs)

steigt momentan an (Ikonomou *et al.*, 2002). Zwischen 1981 und 2000 nahm die Belastung um das 9-fache zu. Im Vergleich zu PCBs und Gesamt-DDT ist ihr Anteil an der Gesamtbelastung jedoch gering (Grönlandrobben ca. 60 ng/g Frs., Robben in der kanadischen Arktis ca. 6 ng/g Frs.).

Daneben konnte vereinzelt PFOS nachgewiesen werden. Die Datenbasis ist aber noch zu gering, um Trends bestimmen zu können. Bossi *et al.* (2004) ermittelten in Poolproben (n=5) von Ringelrobben Konzentrationen zwischen < 10 ng/g Frs. (BG) und 67 ng/g Frs.. Diese Gehalte waren bis zu 10-fach niedriger als in Robben aus der Ostsee, in denen Gehalte von 460 ng/g Frs. gemessen wurden (Kannan *et al.* (2002).

OCS-Gehalte sind in Kanada höher als in Alaska, aber geringer als in der europäischen Arktis (Braune *et al.*, 2005). Vorkamp *et al.* (2004) geben eine OCS-Konzentration von 2,0 ng/g Fett für Ringelrobben an. Insgesamt sehen die Autoren die Konzentrationsspanne zwar als sehr gering an, allerdings ergab sich für OCS im Vergleich zu anderen Kontaminanten (Hexachlorcyclobutadien und Pentachloranisol) das höchste Biomagnifikationspotential. Am Ende der Nahrungskette (Eisbär) sollte somit die höchste Belastung vorliegen (vorbehaltlich einer möglichen Metabolisierung). Im Vergleich mit anderen Schadstoffen (Chlorbenzole und chlorierte Pestizide) wurden die Belastungen mit OCS als gering eingestuft.

7.4.2 Eisbären

Eisbären leben in der gesamten Arktis und den angrenzenden subarktischen Regionen. Größere Populationen bestehen auf der Wrangel-Insel und in Westalaska, dem nördlichen Alaska, dem kanadischen Archipel, auf Grönland, auf Spitzbergen und Franz-Josef-Land sowie dem zentralen Sibirien (AMAP, 1998).

Das Leben der Eisbären ist in hohem Maße von der Nahrungssuche bestimmt. Ihre Hauptnahrungsquelle sind Ringelrobben, aber auch Walrosse und Belugawale gehören zu den bevorzugten Beutetieren. Werden sie durch die Eisschmelze an Land gezwungen (s.u.), nehmen sie so gut wie keine terrestrische Nahrung zu sich (AMAP, 1998; Ramsay & Hobson, 1991). Neben der Haut verzehren Eisbären oft nur den Speck der Robben, in welchem die meisten organischen Schadstoffe

gespeichert sind. Deshalb sind sie von allen arktischen Organismen am höchsten belastet (AMAP, 1998).

Die Verfügbarkeit der Ringelrobben variiert in Abhängigkeit der Produktivität des gesamten Ökosystems. In gleichem Maße ändert sich die Größe der Populationen und die Verbreitung der Eisbären (AMAP, 1998). Da die Robben sich vornehmlich an der Eiskante aufhalten, ist ihr Auftreten zudem maßgeblich von der Ausbreitung des Eises abhängig. Die Eisbären wiederum folgen ihrer „Lieblingsnahrung“. Es zeigte sich, dass zwei generelle Bewegungsmuster existieren. Auf dem kanadischen Archipel werden die Bären während der Eisschmelze auf das Land zurückgedrängt. Dort werden dann auch die Jungen geboren. In allen anderen Regionen verlassen sie das Eis nie. Sie wandern mit dem Eis im Herbst und Winter nach Süden und entgegengesetzt im Frühling und Sommer. Dabei haben die Reviere der Tiere stark unterschiedliche Ausmaße. Sie liegen zwischen 2500 und 350 000 km² (AMAP, 1998).

Genügend Nahrung steht den Eisbären nur im Frühling zur Verfügung (AMAP, 1998; Bard, 1999). In dieser Zeit legen sie ein Fettpolster an, das 40-50 % des gesamten Körpergewichtes ausmacht. Während des restlichen Jahres ist die Nahrungsaufnahme stark eingeschränkt. Dadurch reduziert sich dieses Polster im Verlauf der Hungerperiode auf 10% des Gesamtkörpergewichtes. Die im Fett gespeicherten Schadstoffe werden wieder freigesetzt und belasten so den gesamten Organismus (Bard, 1999).

Aufgrund des hohen Metabolisierungsvermögens des Landtieres Eisbär fällt eine Einschätzung des Nahrungskettentransfers von organischen Schadstoffen schwer. Häufig sind die Ursprungssubstanzen nicht mehr nachweisbar. Daneben müssen verschiedene Faktoren wie Alter und Geschlecht berücksichtigt werden. Beispielsweise können männliche Tiere PCBs metabolisieren, weibliche hingegen nicht. In männlichen Tieren wird deshalb das PCB-Verteilungsmuster von sehr viel weniger Kongeneren bestimmt, als es in ihrer Hauptnahrungsquelle, den Ringelrobben, der Fall ist. Weiterhin geben weibliche Tiere, die älter als fünf Jahre sind, einen erheblichen Teil ihrer Schadstoffbelastung mit der Muttermilch an die Jungtiere weiter.

Von den in dieser Studie untersuchten Substanzen konnten in der wissenschaftlichen Literatur lediglich für PFOS Analysedaten zur Belastung von Eisbären gefunden werden. Bossi *et al.* (2004) untersuchten Eisbären (Poolproben, n=5) aus Grönland. Es wurden Gehalte im Bereich von ~ 1300 ng/g Frs. gemessen. Entlang der marinen Nahrungskette (Groppe (*Myoxocephalus scorpius*) < Ringelrobbe < Eisbär) wird der Schadstoff angereichert.

Geringer belastet waren Eisbären aus Alaska (Kannan *et al.* 2001) mit durchschnittlich 350 ng/g Frs. Martin *et al.* (2004) konnten in der Hudson Bay Spitzenwerte bis zu 3100 ng/g Frs. feststellen.