Ökologie der Vögel · Ecology of Birds
Band 16, Heft 2 · Dezember 1994

Ökol. Vögel (Ecol. Birds) 16, 1994: 583-596

Maßzahlen zur Beobachtung des Metabolisierungsprozesses von PCB-Gemischen in Wirbeltieren *(Vertebrata)*

Parameters to evaluate the process of metabolism of PCB mixtures in Vertebrates *(Vertebrata)*

Von **Martin Beyerbach** (*) und **Walter A. Heidmann** (**)

Key words: composition of PCB-mixtures, degree of metabolism, ring-stability-value.

Summary

BEYERBACH, M. & W. A. HEIDMANN (1994): Parameters to evaluate the process of metabolism of PCB mixtures in Vertebrates (Vertebrate). — Ecol. Birds 16: 583-596.
Several methods to evaluate the process of metabolism of PCB-mixtures are compared in respect to their content of information by means of some examples. A new method that, for the first time, allows the estimation of the stability of the polychlorinated phenyl ring systems in the PCB-congeners is demonstrated.

Zusammenfassung

BEYERBACH, M. & W. A. HEIDMANN (1994): Maßzahlen zur Beobachtung des Metabolisierungsprozesses von PCB-Gemischen in Wirbeltieren (Vertebrata). — Ökol. Vögel 16: 583-596.
Verschiedene Verfahren zur Beschreibung des Prozesses der Metabolisierung von PCB-Gemischen werden anhand von Beispielen hinsichtlich ihres Informationsgehaltes verglichen. Eine neue Methode, die erstmals auch die Schätzung der Abbaubarkeit der einzelnen im PCB-Molekül vertretenen polychlorierten Phenylringsysteme ermöglicht, wird vorgestellt.

Anschriften der Verfasser:
(*) Dr. M. Beyerbach, Institut für Biometrie und Epidemiologie
(**) Dr. W. A. Heidmann, verst. am 12. 7. 1991, Chemisches Institut
beide: Tierärztliche Hochschule Hannover,
Bischofsholer Damm 15, 30173 Hannover

1. Einleitung

Die polychlorierten Biphenyle (PCB's) sind Flüssigkeiten technischer Herkunft, die wegen ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften in verschiedenen Apparaturen — insbesondere in Transformatoren und Kondensatoren — Verwendung finden. Wegen ihrer inzwischen deutlich gewordenen Umwelttoxizität ist ihre Herstellung weitgehend eingestellt worden, und es werden insbesondere in den USA, Schweden und Japan seit 10 Jahren große Anstrengungen unternommen, diejenigen Geräte, deren Bauteile PCB enthalten, aufzuspüren und zu entsorgen. Auch in der BR Deutschland werden sie nicht mehr hergestellt, gelangen aber als technische Gemische weiterhin in die Umwelt, weil noch etwa 50.000 t allein in den alten Bundesländern im Gebrauch sind (Lorenz & Neumeyer 1983). Mit einer Verringerung der Umweltbelastung mit PCB's ist deshalb in nächster Zeit nicht zu rechnen. Deren Eintrag in die Umwelt, ihr langsamer Abbau (Metabolisierung) und ihre Wirkung auf die Biosphäre wird deshalb auch zukünftig beobachtet werden müssen.

Ein PCB-Molekül besteht aus einem Biphenyl-Ringsystem, an dem 1 bis maximal 10 Chloratome substituiert sind (vgl. Abb. 1). Es sind 209 verschiedene PCB-Verbindungen — auch als Kongenere bezeichnet — denkbar, die sich in der Anzahl und der Stellung der Chloratome an den zwei Phenylringen unterscheiden. Die unterschiedlichen Kongenere sind durch die IUPAC-Nummer (vgl. Schulz et al. (1989) und Ballschmiter et al. 1987) gekennzeichnet. In den großtechnisch hergestellten PCB-Gemischen sind bisher etwa 100 verschiedene Kongenere nachgewiesen worden; die in Proben aus Mensch, Tier und Pflanze gefundenen Gemische weisen rund 50 Kongenere in noch meßbaren Anteilen (etwa 0,1 Prozent) auf.

Die Kongenere unterscheiden sich in verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften und ihrer biologischen Abbaubarkeit. Dies hat eine unterschiedliche Persistenz, d.h. Verweildauer in der Biosphäre zur Folge. Die in Proben natürlichen Ursprungs (z.B. Vogeleier, Seehundlebern) gefundenen PCB-Gemische zeigen deshalb alle verschiedene — oft tierartspezifische — Kongenerverteilungen. Diese Verteilungen sind so Ausdruck eines je nach Tierart verschiedenen Abbaugrades und -weges. Sie unterscheiden sich von den technischen Gemischen oft umso deutlicher, je höher die Tierart in der Nahrungskette positioniert ist. Zur Beobachtung dieses Metabolisierungsprozesses und zur Anstellung von Vergleichen der in verschiedenen Arten und Organen gefundenen Gemische werden dazu geeignete Maßzahlen benötigt, deren Entwicklung und Aussage hier aufgezeigt werden sollen.

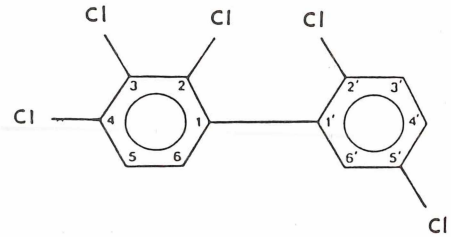

Abb. 1. PCB-Kongener IUPAC-Nr. 87.
PCB congener IUPAC-No. 87.

2. Material

Die Proben, die zur Demonstration der hier vorzustellenden Verfahren dienen, entstammen folgenden Materialien:

Seehund *(Phoca vitulina)*, Deutsche Bucht/Westküste Schleswig-Holsteins. . . . . 1988, Fett, n=10
Flußseeschwalbe *(Sterna hirundo)*, Deutsche Nordseeküste. . . . . 1987, Ei, 9 Orte je n=10
Austernfischer *(Haematopus ostralegus)* Deutsche Nordseeküste. . . . . 1987, Ei, 12 Orte je n=10
Säbelschnäbler *(Recurvirosta avosetta)*, Jadebusen 1987, Ei, n=10
Sandregenpfeifer *(Charadrius hiaticula)*, Oldeoog . . . . . 1987, Ei, n=10
Rotschenkel *(Tringa totanus)*, Jadebusen . . . . . 1987, Ei, n=10
Sturmmöve *(Larus canus)*, Mellum. . . . . 1987, Ei, n=10
Lachmöwe *(Larus ridibundus)*, Wangerooge . . . . . 1987, Ei, n=10
Brandseeschwalbe *(Sterna sandvicensis)*, Wangerooge . . . . . 1987, Ei, n=10
Eiderente *(Somateria mollissima)*, Mellum . . . . . 1987, Ei, n=10

Um die in der Biosphäre gefundenen Gemische einfach mit den unmetabolisiert in die Umwelt gelangenden technischen Gemischen vergleichen und somit deren Abbau beurteilen zu können, muß eine Art »repräsentatives« technisches Gemisch, im folgenden als Standardgemisch bezeichnet, definiert werden. HEIDMANN (1986) wählt dazu ein Gemisch von 1 Massenanteil AROCLOR 1254 (Monsanto, USA) zu 1 Massenanteil CLOPHEN A60 (Bayer, BRD).

3. Chemische Analytik

Die Materialaufbereitung und die Methode zur Messung der Konzentrationen der einzelnen Kongeneren sind von HEIDMANN (1986) beschrieben. Eine Auflistung der 45 untersuchten Kongenere ist bei HEIDMANN & BEYERBACH (1989) gegeben.

4. Deskriptiv-biometrische Methoden

4.1 »pattern recognition«

Ein Ansatz, die Zusammensetzung von PCB-Gemischen aus natürlichen Proben mit den unter »pattern recognition« zusammengefaßten Methoden zu charakterisieren, wurde von DUNN et al. (1984) und STALLING et al. (1987) vorgestellt. Diese berechnen mit Hilfe von Linearkombinationen der Anteile aller Kongeneren Ähnlichkeits- resp. Abstandsmaße zwischen natürlichen und technischen Gemischen und versuchen dann mittels dieser Größen, die natürlichen Gemische den technischen Gemischen — oder Mischungen dieser — zuzuordnen, wobei (vgl. STALLING et al. 1987) diese Klassifizierung nicht in befriedigendem Maße gelingt, weil die PCB-Gemische in den meisten Organismen von den technischen Gemischen allzu verschieden sind. Ähnlichkeiten und Unterschiede werden dabei in einem 2- oder 3-dimensionalen Hauptkomponentenraum sichtbar gemacht.

4.2 Kongenerbezogene vergleichende Tabellen oder Graphiken

In den in Abb. 2 gezeigten Säulendiagrammen werden für jedes Kongener die relative molare Konzentration im technischen und im natürlichen Gemisch — hier das Mittel aus mehreren Proben — übereinander aufgetragen. Diese »Kongenerspektren« sind bei wenigen Stichproben noch überschaubar und es lassen sich Aussagen zum Verhalten einzelner Kongenere ablesen; bei der Interpretation zahlreicher solcher Spektren und deren Verschiedenheiten in Untersuchungen mit mehreren Einflußfaktoren wird dieser Art der Darstellung jedoch schnell unübersichtlich.

4.3 Metabolisations-Maßzahlen

Wie aus Abb. 2 ersehen werden kann, weisen die in Vogeleiern und Seehundlebern gefundenen Gemische gegenüber dem Standardgemisch die Kongenere höherer Chlorierungsgrade (6-8 Cl-Atome) oft in erhöhter Konzentration auf; niedrigchlorierte PCB's hingegen sind weniger stark vertreten. Diese Tatsache fiel bereits auf, als die einzelnen Kongenere analytisch noch nicht so gut voneinander getrennt werden konnten und deshalb nur zwischen hoch- und niedrigchloriertem PCB unterschieden werden konnte (vgl. Heidmann et al. 1987). Die hochchlorierten PCB's werden während der Metabolisierung offensichtlich also weniger schnell abgebaut und deshalb stärker angereichert als die Kongeneren geringerer Chlorierungsgrade. Somit kann ein »mittlerer« Chlorierungsgrad eines Gemisches Auskunft über den Grad der Metabolisierung geben.
Grundlage zur Berechnung einer solchen Metabolisations-Maßzahl sind folgende Größen:

c_i (mol/l) molare Konzentration des i-ten Kongeners im untersuchten natürlichen Material mit i=1,45

C (mol/l) molare Gesamtkonzentration aller Kongeneren im natürlichen Gemisch.

$$C = \sum_{i=1}^{45} c_i$$

$n_i = c_i/C$ Anteil des i-ten Kongeners an der Gesamtkonzentration im natürlichen Gemisch, $0 < n_i < 1$

t_1 Anteil des i-ten Kongeners im technischen Standardgemisch, $0 < t_i < 1$

z_i (Cl-Atome) Anzahl Chloratome im Molekül des i-ten Kongeners

Aus diesen Größen läßt sich nun zunächst für jedes Kongener die

$$\text{Anteilsdifferenz} \quad d_i = n_i - t_i\,, \tag{1}$$

also die Erhöhung des Anteils im natürlichen Gemisch gegenüber dem im technischen bestimmen.

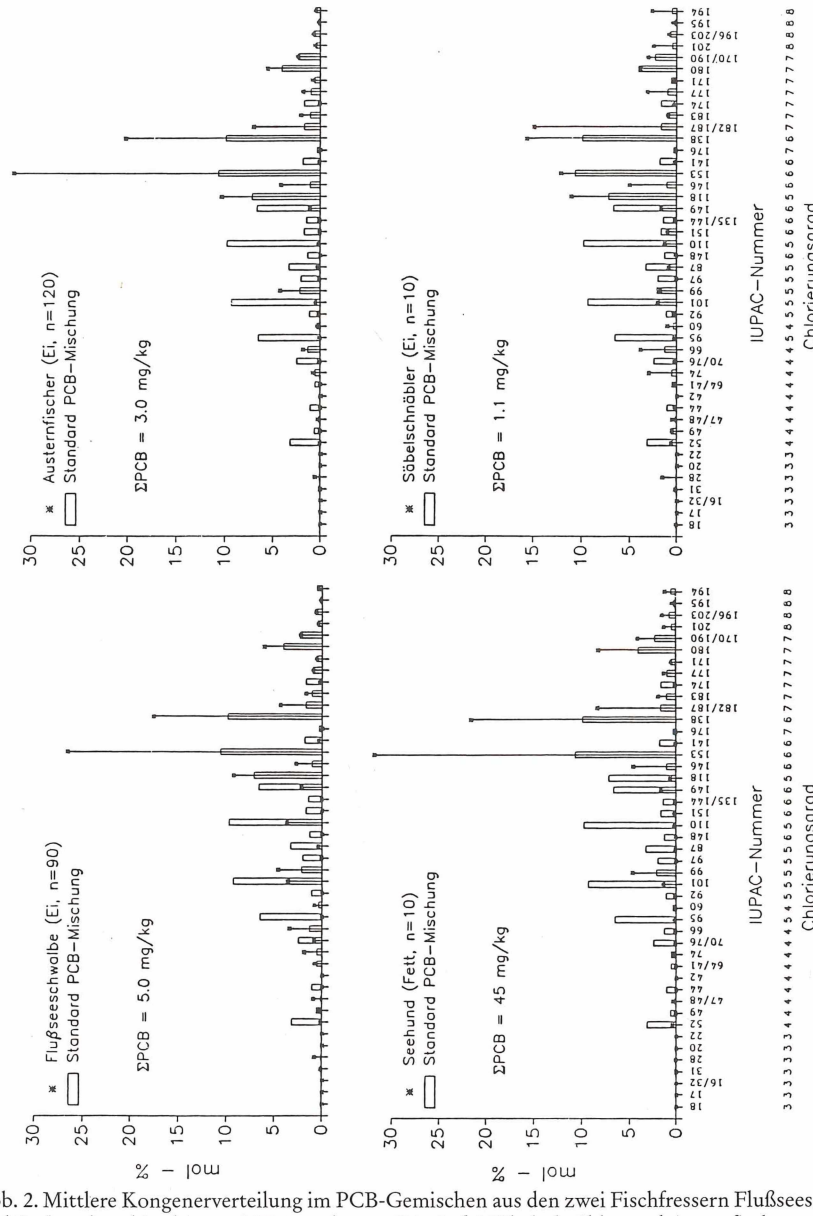

Abb. 2. Mittlere Kongenerverteilung im PCB-Gemischen aus den zwei Fischfressern Flußseeschwalbe und Seehund und in den zwei Watvogelarten *(Limicola)* Säbelschnäbler und Austerfischer; zum Vergleich das technische Standard-PCB-Gemisch. (Näheres siehe Text unter 2. Material). Mean congener distribution of the PCB mixtures found in two species of fisheaters Common Tern and Harbour Seal and in the two Waders-species avocat and oystercatcher; for comparision the technical standard PCB mixture. (For further informations see text in 2. Material).

Für jedes Gemisch ist ein mittlerer Chlorierungsgrad

$$G_N = \sum_{i=1}^{45} n_i * z_i \text{ (Cl-Atome)} \tag{2}$$

(oder für das technische Gemisch $G_T = \sum_{i=1}^{45} t_i * z_i \sim 5{,}54$ (Cl-Atome))

bestimmbar, wobei die Anteile n_i (resp. t_i) als Gewichtungsfaktoren für die Anzahl der Cl-Atome z_i im Molekül dienen. Für die Differenz (G_D) dieser mittleren Chlorierungsgrade von natürlichem (G_N) und technischem (G_T) Gemisch gilt nun:

$$G_D = \sum_{i=1}^{45} n_i * z_i - \sum_{i=1}^{45} t_i * z_i = \sum_{i=1}^{45} (n_i - t_i) * z_i = \sum_{i=1}^{45} d_i * z_i \text{(Cl-A.)}. \tag{3}$$

Diese die relative Vermehrung der hochchlorierten Kongenere während der Metabolisierung erfassende, von uns als Metabolisierungsgrad bezeichnete Maßzahl läßt sich als Produkt zweier weiterer unterschiedlich interpretierbarer Maßzahlen darstellen:

$$G_D = S^* E \text{ (Cl-Atome)} \tag{4}$$

$$\text{Die Umlagerungssumme } S = \sum_{i=1}^{45} |d_i|/2 \tag{5}$$

ist gleich der Summe der positiven Differenzen und zugleich gleich der Summe der Beträge der negativen Differenzen, weil die Summe der d_i über alle Kongeneren gleich Null ist. Sie erfaßt somit die im Verlauf der Metabolisierung erfolgte Veränderung der Anteile quantitativ. Sie ist interpretierbar als Summe aller zunächst von bestimmten Kongeneren abgegebenen, zu anderen hinverlagerten und dort verbliebenen, also umverlagerten Anteilsdifferenzen. Nun beschreibt diese Größe S noch nicht die im Verlauf der Metabolisierung auf der Skala der Cl-Atome gewissermaßen zurückgelegte Entfernung, besagt also nicht, ob die Umlagerung beispielsweise von den 5-fach zu den 6-fach oder gar zu den 8-fach chlorierten Kongeneren erfolgt ist, was einer weiterreichenden (höheren) Metabolisierung entspräche. Dies leistet hingegen der als Entfernung bezeichnete Quotient

$$E = G_D/S \text{ (Cl-Atome)}. \tag{6}$$

Wird nämlich für die zuwandernden (positiven) und getrennt für die abwandernden (negativen) Anteilsdifferenzen jeweils ein auf die Umlagerungssumme S bezogener mittlerer Chlorierungsgrad dieser Differenzen aus $\Sigma (|d_i|/S) * z_i$ berechnet, so entspricht die Differenz dieser Chlorierungsgrade von zu- und abwandernden Anteilsdifferenzen genau der Größe E.

Die Erhöhung des Chlorierungsgrades — der Metabolisierungsgrad — ist somit als Fläche eines Rechtecks mit den Kantenlängen S und E in einem Koordinatensystem aus den Achsen Umlagerungssumme und Entfernung darstellbar, wobei der

Ursprung das technische Standardgemisch repräsentiert, da beide Größen hier gleich Null sind. Der dem Ursprung diagonal gegenüberliegende Eckpunkt des Rechtecks wird zur Kennzeichnung des Metabolisierungsgrades genutzt.
Die Abb. 3 zeigt als Beispiel die arithmetischen Mittel der Metabolisierungsparameter bei Seevogeleiern und Seehundfett.

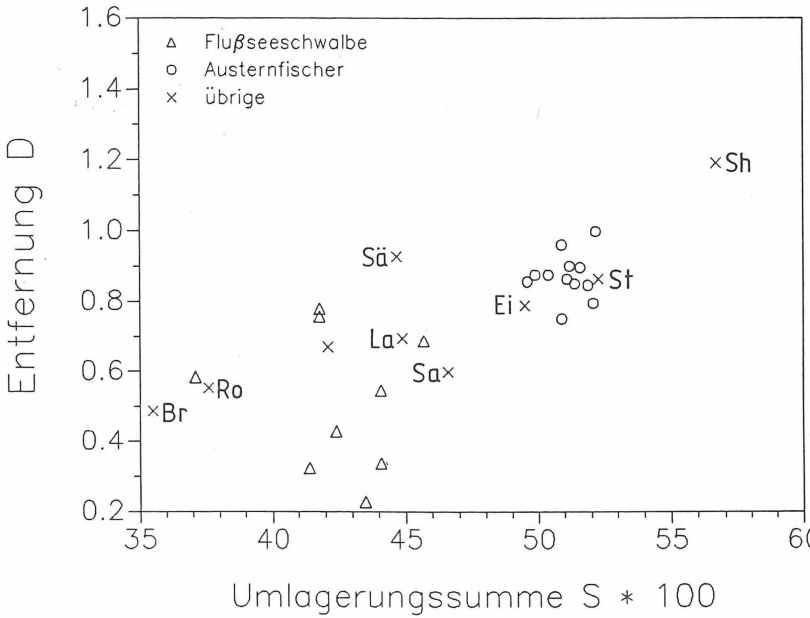

Abb. 3. Metabolisierungsparameter von Seevogeleiern und Fett vom Seehund. Jeder Punkt kennzeichnet das Mittel aus 10 Tieren. Dreieck: Flußseeschwalbe, 9 verschiedene Orte; Kreis: Austernfischer, 12 verschiedene Orte; Sh=Seehund, St=Sturmmöwe, Sä=Säbelschnäbler, Ei=Eiderente, La=Lachmöwe, Sa=Sandregenpfeifer, Ro=Rotschenkel, Br=Brandseeschwalbe. (Näheres siehe Text unter 2. Material). Parameters of metabolism found in eggs of seabirds and blubber from Harbour Seals. Every point marks the mean of 10 animals. Triangle: Common Tern, 9 different locations; Circle: Oystercatcher, 12 different locations; Sh=Harbour Seal, St=Common Gull, Sä=Avocat, Ei=Eider, La=Black-headed Gull, Sa=Ringed Plover, Ro=Gambett-Redshank, Br=Sandwich Tern. (For further informations see text in 2. Material)

4.4 Bewertung der Stabilität der einzelnen Ringe

Die Anreicherung eines bestimmten Kongeners läßt sich ausdrücken durch die

Kongenerstabilität $q_i = n_i / t_i$. (vgl. Abschnitt 4.3) (7)

Da die PCB-abbauenden mikrosomalen Cytochrom-P-450 abhängigen Oxigenasen das PCB-Molekül nur bei bestimmten Anordnungen der Chloratome am Phenylringsystem gut metabolisieren können, liegt es nahe, davon auszugehen, daß die Kongenerstabilität proportional der isoliert zu sehenden Stabilität eines jeden der

beiden im Molekül vertretenen Ringe und einer sich aus deren Kombination ergebenden kongenerspezifischen Interaktion beider Ringe ist. Dem entspräche das multiplikative Modell:

$$q_i = \alpha_j * \alpha_{j'} * \delta_i \tag{8a}$$

Darin ist α_j die durch die Struktur (Chlorierungsposition) des j-ten Ringes erklärbare Persistenz, hier als »Ringstabilitätszahl« bezeichnet. Der Parameter $\alpha_{j'}$ steht für den anderen der zwei im Molekül vertretenen Ringe; δ_i erfaßt die zusätzlich durch die Wechselwirkung beider Strukturen im Gesamtmolekül erklärbare Kongenerstabilität. Für Kongeneren, die aus zwei stukturgleichen Ringen bestehen, gilt:

$$q_i = \alpha_j^2 * \delta_i. \tag{8b}$$

Dekadisches Logarithmieren der Modellgleichung 8a führt zu folgendem linear-additiven Modell für die Logarithmen der Kongenerstabilitäten:

$$\lg(q_i) = \lg(\alpha_j) + \lg(\alpha_j') + \lg(\delta_i) \tag{9}$$

oder vereinfacht:

$$y_i = ß_j + ß_j' + \varepsilon_i \tag{10}$$

In Matrizenform läßt sich auch

$$y = X * ß + \varepsilon \tag{11}$$

schreiben. Darin ist

y der k*1-dimensionale Vektor der Logarithmen der k bestimmbaren Kongenerstabilitäten q_i

ε der ebenso dimensionierte Vektor der Logarithmen der δ_i

ß der r*1-dimensionale Vektor der Logarithmen der Ringstabilitätszahlen α_j der r verschiedenen Ringe

und

X eine k*r-dimensionale Koeffizienten-Matriz, deren Elemente x_{ij} gleich 1 sind, wenn der j-te Ring einmal im k-ten Kongener enthalten ist; x_{ij} wird gleich 2, wenn der j-te Ring zweimal im k-ten Kongener vertreten ist, sonst ist x_{ij} gleich Null. (Somit sind alle Zeilensummen der x_{ij} gleich 2).

Die analytische Praxis erlaubt die Messung von k=45 Kongeneren; diese bestehen aus r=13 (von maximal 20) verschiedenen Ringen.

Unser Anliegen ist, die Persistenz der Kongeneren durch die Stabilitäten der je zwei im Molekül enthaltenen Ringe erklären zu wollen, also die kongenerspezifischen »Reste«, nämlich die durch die Wechselwirkung zu erklärende Persistenz, möglichst klein zu halten. Zur Schätzung der Logarithmen der Ringstabilitätszahlen wählen wir deshalb die Methode der kleinsten Abweichungsquadrate. Diese führt zu den bekannten Lösungen:

$$b = \text{Schätzer für } \beta = (X'X)^{-1}(X'y) \tag{12}$$

und

$$e = \text{Schätzer für } \varepsilon = y - Xb. \tag{13}$$

Die Elemente des Lösungsvektors b werden in ihren Numerus zurücktransformiert, was zu den erwünschten Schätzwerten a_j für die Ringstabilitäten α_j im multiplikativen Modell führt:

$$a_j = 10^{b_j} \tag{14}$$

Schätzwerte d_i für die durch die Wechselwirkung beider Ringe zu erklärende Kongenerstabilität δ_i liefert

$$d_i = 10^{e_i} = q_i/(a_j * a_j') \tag{15}$$

Die Abb. 4 zeigt die über die Mittel der molaren Kongenerkonzentrationen (n=10) gewonnenen Schätzwerte der Ringstabilitätszahlen a_j in den Gemischen aus den schon unter 4.2 betrachteten vier Tierarten.
Auf Basis des linear-additiven Modells ergeben sich Korrelationskoeffizienten zwischen den beobachteten und (aus den zwei Ringstabilitäten) »vorhergesagten« Werten für die Kongenerstabilitäten bei n=36 Kongeneren um r=0,9. Die Variabilität der Kongenerstabilitäten läßt sich folglich mit einer Bestimmtheit von rd. 80% durch die unterschiedlichen Ringstabilitätszahlen erklären. (Die Korrelationskoeffizienten sind in Abb. 4 mit angegeben.)

5. Fehlerquellen

Eine Aussage über die Zusammensetzung der PCB-Gemische beim Übertritt von der Technosphäre in die Biosphäre kann nicht getroffen werden. Der Eintrag in die Umwelt stammt aus vielen Quellen, deren abgegebene Gemische große Unterschiede in der Zusammensetzung aufweisen. Diese sind den technischen Gemischen sicherlich recht ähnlich, obwohl auch sie durch abiotische Einflüsse Veränderungen erfahren haben können. Ein einheitliches technisches Gemisch existiert also nicht. Deshalb ist die Wahl eines Vergleichsgemisches, hier des in Abschnitt 2. (Material) beschrieben Standardgemisches, notwendig. Da die Ringstabilitätszahlen aber aus den auf dieses Standardgemisch bezogenen Kongenerstabilitäten berechnet werden, sind diese als »relativ« anzusehen.
Fehlerträchtig sind vor allem die nur ungenauen Vorstellungen hinsichtlich der Konzentrationen der im Standardgemisch nur sehr gering konzentrierten Kongeneren. Da diese Konzentrationen bei der Bestimmung der Kongenerstabilitäten als Divisor genutzt werden, sind die zugehörigen Quotienten — nämlich die Stabilitäten der im Standardgemisch gering konzentrierten Kongeneren — naturgemäß recht ungenau.

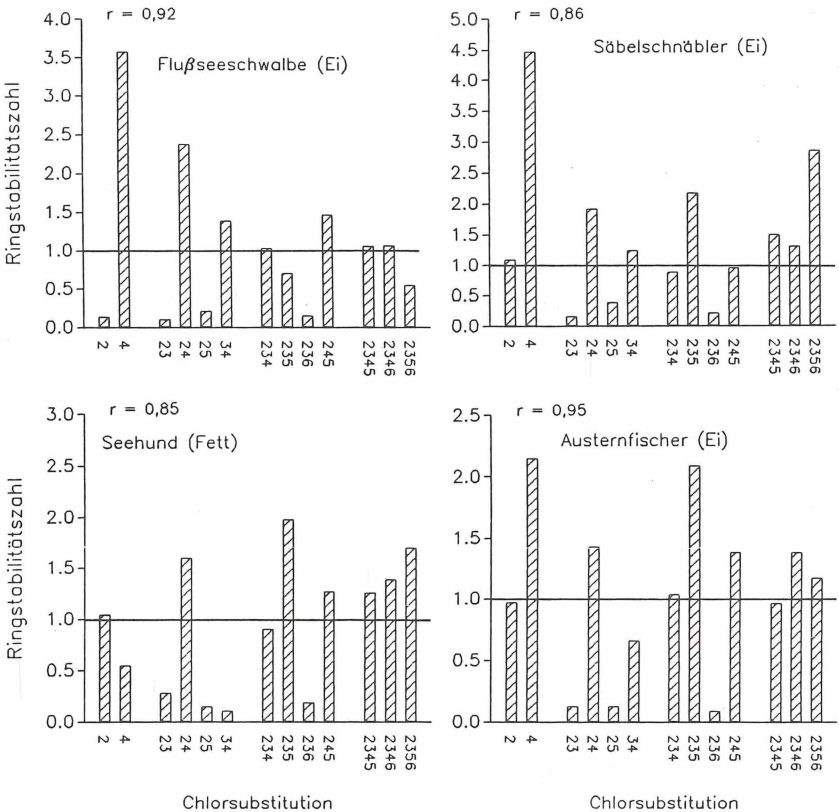

Abb. 4. Ringstabilitätszahlen in Abhängigkeit von der Stellung der Chloratome in Phenylringen von PCB-Kongeneren. Ring stability values in their dependence of the position of the chlorine atoms in the phenyl ring systems of PCB congeners.

Es dürften also — aus strengster Sicht — die Stabilitätszahlen der Ringe nicht unter sich verglichen werden. Der Vergleich von verschiedenen Arten bezüglich eines bestimmten Ringes ist weniger problematisch, da sich hier die fehlerhafte Bezugsgröße gewissermaßen »herauskürzt«.

Um besser vergleichbare »absolute« Werte zu erhalten, müßte das Standardgemisch durch eventuell sogar zeit- und ortsspezifische, aber zumindest artspezifische Referenzgemische ersetzt werden. Ideal wäre es, für jede Tierart ein die aktuellen Gegebenheiten vor Ort berücksichtigendes Gemisch zu ermitteln, von dem angenommen werden darf, daß es mit der Nahrung aufgenommen wird. Für den Menschen ließe sich ein solches Referenzgemisch möglicherweise über den »Warenkorb« finden, und durch Schätzung der Ringstabilitätszahlen könnte dann die Metabolisierung des Schadstoffes PCB im Menschen besser beobachtet werden. Schätzungen von Ringstabilitäten aus Muttermilchproben (Heidmann & Könighaus, unveröff.)

deuten jedoch eine hohe Variabilität zwischen den untersuchten Frauen an, was durch individuelles Eßverhalten und — bei einem Teil der Probandinnen — während der Stillphase umgestellter bewußterer Ernährung erklärbar ist.
Ein weiteres Problem besteht darin, daß in den in natürlichen Proben gefundenen Kongeneren — und somit in dem der Schätzung der Ringstabilitätszahlen zugrundeliegenden Satz von Gleichungen — nicht jeder Ring mit jedem anderen und sich selbst kombiniert ist, was eine unverzerrte Schätzung ermöglichen würde. Die aus den nur 36 Kongeneren gewonnenen Schätzwerte für die Stabilität bestimmter Ringe beinhalten somit auch Komponenten der Wechselwirkungen zwischen den Ringen und der Effekte anderer Ringe. Da die Ringe verschieden häufig, nämlich von nur 2 bis zu 12 mal in den 36 Kongeneren vertreten sind, ist auch die Güte der Schätzwerte für deren Stabilität entsprechend verschieden.

6. Diskussion

Im folgenden sollen die hier vorgestellten Methoden zur Beschreibung von PCB-Gemischen anhand der Beispiele hinsichtlich ihres Informationsgehaltes miteinander verglichen werden.
Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß die persistenteren höherchlorierten Kongenere im Gemisch des Seehundes größere Anteile besitzen als im Gemisch der Flußseeschwalbe. Die Fähigkeit, PCB-Kongenere zu metabolisieren, ist somit je nach Art unterschiedlich gut ausgeprägt, im Säugetier Seehund stärker als im Vogel Flußseeschwalbe. Die Variation der Zusammensetzung der PCB-Gemische zwischen den Arten kann also recht groß sein, innerhalb einer Art hingegen variiert sie vergleichsweise wenig (HEIDMANN & BEYERBACH 1989).
Das in Abb. 2 dargestellte PCB-Gemisch des Säbelschnäblers unterscheidet sich von dem ebenfalls dort gezeigten Muster des Austernfischers erheblich. Dies kann nicht allein mit einem gänzlich anderen Nahrungsspektrum beider Arten erklärt werden, weil auch weitere Watvögel wie z.B. Sandregenpfeifer und Rotschenkel mit wieder anderen Nahrungsmustern Gemische zeigen, die ähnlich sind denen des Austernfischers. Ganz offensichtlich bestimmt über das PCB-Muster ganz wesentlich auch die artspezifische Enzymausstattung, nicht allein das Nahrungsmuster oder die Stellung in der Nahrungspyramide.
Kongenerverteilungsmuster, wie die in der Abbildung 2, sind wenig geeignet, Aussagen über den Metabolisierungsgrad des Gemisches aus einer Art zu treffen. Dies ist leichter aus Abb. 3 ersichtlich: Betrachten wir zunächst die Gemische in den Flußseeschwalben- und Austernfischer-Eiern. Die durch die verschiedenen Punkte aufgezeigte örtliche Variation der Metabolisierungparameter ist bei den ein stärker ausgeprägtes Zugverhalten zeigenden Flußseeschwalben größer als bei den Austernfischern. Die Metabolisierung ist im Austernfischer weiter fortgeschritten als in der Flußseeschwalbe. Wie ein Vergleich der Gemische in Abb. 2 schon andeutete, besitzt der Seehund ein sehr viel höher metabolisiertes Gemisch als die anderen Fischfresser Flußseeschwalbe und Brandseeschwalbe. Zusammen mit dem Rotschenkel besitzen die fischfressenden Seevögel die am geringsten metabolisierten Gemische,

obwohl diese in einer hohen Trophieebene anzusiedeln sind. Diese derzeit überraschende Feststellung konnten HEIDMANN et al. (1987) schon anhand einfacherer Analyseverfahren treffen. Nunmehr sind genauere quantitative Aussagen möglich.

Die Abb. 4 zeigt die Schätzwerte für die Ringstabilitätszahlen a_i zu den 13 untersuchten Phenylringen unterschiedlicher Struktur bei den schon in der Abb. 2 vorgestellten Tierarten. Auch bei dieser Art der Darstellung ist zu erkennen, daß Kongenere, die aus höher chlorierten Phenylringen zusammengesetzt sind, persistenter sind als solche, die aus niedriger chlorierten Phenylringen bestehen.
Die gegenüber den 3 Vogelarten deutlich höhere Metabolisierung des PCB-Gemisches im Seehund (vgl. Abb. 3) läßt sich nun auf die Stabilität ganz bestimmter Ringe — und somit bestimmter Chlorierungspositionen — zurückführen. Es fällt auf, daß der Seehund Ringe mit Cl-Atomen in 4- oder 3, 4-Position (Chlorierungspositionen siehe Abb. 1) gegenüber den Vögeln besonders leicht abbaut, was, wie laufende Untersuchungen zeigen, auch für den in 3, 4, 5-Stellung chlorierten Ring zutrifft. Diese in 1- und 5-Stellung nicht chlorierten Ringe sind vorwiegend in den hochtoxischen — weil coplanar vorliegenden — »non-ortho« und »mono-ortho-« PCB's enthalten. Daraus ist abzulesen, daß der Stoffwechsel des Seehundes gerade mit der Umsetzung der hochgiftigen Kongeneren besonders stark belastet ist. (Bei den untersuchten Robben handelt es sich um Tiere, die im Zuge des Seehundsterbens 1988 verendet aufgefunden wurden.)
Durch die Kenntnis der Stabilität der in den toxischen Kongeneren vertretenen Ringe ergibt sich nun auch die Möglichkeit, durch einen Analogieschluß über die leicht bestimmbaren Kongeneren Aussagen über die Abbaubarkeit anderer hoch toxischer, schwer bestimmbarer Kongenere zu machen, und zwar ohne daß diese mit hohem analytischen Aufwand gemessen werden müßten.
Beim Säbelschnäbler (vgl. Abb. 2) fiel die gegenüber anderen Vögeln erheblich abweichende Zusammensetzung seines PCB-Gemisches auf. Der in Abb. 4 dargestellte Vergleich der Ringstabilitätszahlen von Säbelschnäbler und Austernfischer zeigt eine erstaunliche Übereinstimmung, wenn von dem hohen Wert für den in 4-Position einfach chlorierten Phenylring beim Säbelschnäbler abgesehen wird. Hauptursache für die Andersartigkeit des PCB-Musters des Säbelschnäblers in Abb. 2 ist die im Vergleich zu den anderen Vögeln geringe Stabilität des Phenylringes mit 2, 4, 5-Struktur. Kongenere mit solchen Ringen kommen nicht nur vergleichsweise oft (in den hier untersuchten 26 Kongeneren allein 12 mal) vor, sondern sie liegen in den natürlichen PCB-Gemischen auch häufig in hoher Konzentration vor. Eine große Abweichung des Musters des Säbelschnäblers von denen anderer Vögel ist somit aus einer verhältnismäßig kleinen Abweichung der Stabilität dieser einen Ringstruktur erklärbar geworden.
Aus der Abbildung 4 läßt sich folgender weiterer Befund ablesen: Bei allen 4 Arten — und weiteren untersuchten Vögeln — weisen die Ringe mit Cl-Atomen in 2, 3-, 2, 5- und 2, 3, 6-Stellung sehr geringe Stabilitäten auf. Diesen drei Ringstrukturen ist gemeinsam, daß sie in 3, 4- oder 4, 5-Stellung nicht chloriert sind (vgl. Abb. 1, rechter Ring) und somit an der Enzymen gut zugänglichen Peripherie des Moleküls zwei

benachbarte nicht chlorierte Kohlenstoffatome besitzen. An diesen Bindungen setzt der Abbau aromatischer Ringe durch mikrosomale Cytochrom-P450-abhängige Oxigenasen zu Phenolen an (vgl. ACKER et al., 1988). Dies trifft — mit Einschränkung — auch auf den nur in 2-Stellung chlorierten Ring zu, der diese Struktureigenschaft ebenfalls aufweist. Bei den nur 1- bis 3-fach chlorierten Ringen ist deren Persistenz jedoch sehr von der Chlorierungsposition und der Tierart abhängig, während umgekehrt die 4-fach chlorierten Ringe unter sich und bei allen 4 Arten ähnliches Abbauverhalten zeigen.

Weitere Vergleiche der Stabilitätszahlen unterschiedlicher Ringstrukturen zeigen, daß auch zwei benachbarte nicht chlorierte C-Atome in — allerdings weniger gut zugänglicher — 2, 3- oder 5, 6-Stellung (vgl. Abb. 1, linker Ring) den Abbau erleichtern. Diese Ringe sind nicht so leicht abbaubar wie der oben zuerst geschriebene Ringtyp, aber doch weniger persistent als die Ringe ohne zwei benachbarte, nicht chlorierte Kohlenstoffatome.

Die hier aus den Ringstabilitätszahlen abgeleiteten Vorstellungen hätten sich durch eine Betrachtung der je 45 Kongenerstabilitäten nur in weitaus unschärferen Bildern entwickeln lassen. Aus diesen wenigen Beispielen wird so deutlich, daß sich durch die Schätzung der Ringstabilitätszahlen Informationen gewinnen lassen, die wegen ihrer Strukturbezogenheit (Chlorierungsposition) von großer biochemischer Relevanz sind und den Metabolisierungsprozeß der PCB's näher aufzuschlüsseln ermöglichen.

Danksagung

Für die Unterstützung der vorangegangenen Forschungsarbeiten danken wir Herrn Prof. Dr. H. Rüssel-Sinn. Unser besonderer Dank gilt auch Frau A. Büthe für die umsichtige Leitung des analytischen Labors.

Literatur

Acker, L., E. Barke, H. Beck, E. Deml, H.-J. Hapke, W. Heeschen, A.-G. Hildebrandt, R. Kahl, W. Koransky, E. Schulte, H.-P. Thier & J. G. Vos (1988): Polychlorierte Biphenyle — Bestandsaufnahme über Analytik, Vorkommen, Kinetik und Toxikologie. 13. Mitteilung der Kommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim. — Ballschmiter, K., W. Schäfer & H. Buchert (1987): Isomer-specific identification of PCB congeners in technical mixtures and environmental samples by HRGC-ECD and HRGC-MSD. Fresenius Z. Anal. Chem. 326, 253-257. — Dunn, W. J., D. L. Stalling, T. R. Schwartz, J. W. Hogan, J. D. Petty, E. Johansson & S. Wold (1984): Pattern recognition for classification and determination of polychlorinated biphenyls in environmental samples. Anal. Chem. 56, 1308-1313. — Heidmann, W. A. (1986): Isomer specific determination of polychlorinated biphenyls in animal tissues by gas chronomatography — mass spectrometry. Chromatographia 22, 363-369. — Heidmann, W. A., M. Beyerbach, W. Böckelmann, A. Büthe, H. Knüwer, B. Peterat & H. A. Rüssel-Sinn (1987): Chlorierte Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle in tot an der deutschen Nordseeküste aufgefundenen Seevögeln. Vogelwarte 34, 126-133. — Heidmann, W. A. & M. Beyerbach (1989): Characterisation of PCB mixtures found in biological samples by three parameters derived from the fractions of 45 congeners. Chemosphere 18, 2303-2309. — Lorenz, H. & G. Neumeier (Hrsg., 1983): Polychlorierte Biphenyle — ein gemeinsamer Bericht des BGA und UBA. MMV-Verlag, München. — Schulz, D. E., G. Petrick & J. C. Duinker (1989): Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography elektron capture detection. Environmental Science and Technologie 23, 852-859. — Stalling, D. L., T. R. Schwarz, W. J. Dunn & S.Wold (1987): Classification of polychlorinated biphenyl residues: isomers vs. homologue concentrations in modelling Arochlors and polychlorinated biphenyl residues. Anal. Chem. 59, 1853-1859.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Ökologie der Vögel. Verhalten Konstitution Umwelt

Jahr/Year: 1994

Band/Volume: 16

Autor(en)/Author(s): Beyerbach Martin, Heidmann Walter A.

Artikel/Article: Maßzahlen zur Beobachtung des Metabolisierungsprozesses von PCB-Gemischen in Wirbeltieren (Vertebrata) 583-596