

Aus dem Tierhygienischen Institut Freiburg i. Br.

Chlorierte Kohlenwasserstoffe in wildlebenden Tieren und Nahrungsnetzen: Vorkommen, Bedeutung und Nachweis

Von Frank Baum

Schadstoffe in Ökosystemen

In unserer zunehmend von der technischen Zivilisation beeinflussten Umwelt ist mit einer sehr großen und weiter wachsenden Zahl von Substanzen zu rechnen, die in der Natur ursprünglich nicht vorkommen, und die zu einem erheblichen Teil potentiell gefährliche Schadstoffe sind. Für die Belastung von Freiland-Ökosystemen und ihren Nahrungsnetzen spielen die meisten dieser Substanzen jedoch kaum eine Rolle, weil

- die in die natürliche Umwelt gelangenden Mengen der jeweiligen Stoffe sehr gering sind, und/oder
- weil die Stoffe mehr oder weniger rasch abgebaut werden, so daß, zumindest für großräumige Ökosysteme, auch der Einsatz von Stoffen mit hoher akuter Toxizität längerfristig kaum Rückstandsprobleme mit sich bringt.

Bei einigen Stoffgruppen kommt es jedoch zu großflächigen und längerfristigen Kontaminationen der wildlebenden Tierwelt. Solche Substanzen

- gelangen oder gelangten in relativ großen Mengen in die Umwelt,
- zeichnen sich durch ausgeprägte chemische und biochemische Stabilität aus, verändern sich also sowohl spontan als auch im Stoffwechsel der Organismen nur langsam oder gar nicht,
- werden aufgrund der Affinität zu bestimmten Geweben im Körper gespeichert, d.h. im Durchschnitt ist die ausgeschiedene Menge pro Zeiteinheit kleiner als die aufgenommene.

Bei solchen Stoffen kann es im Verlauf von Nahrungsketten zu Anreicherungseffekten kommen, die bei Endgliedern längerer Nahrungsketten zu hohen, möglicherweise kritischen Konzentrationen führen können.

Neben einigen anderen Gruppen von Schadstoffen, beispielsweise bestimmten radioaktiven Isotopen und umweltrelevanten Schwermetallen (z. B. Blei, Queck-

Anschrift des Verfassers:

Dr. F. B a u m, Tierhygienisches Institut, Am Moosweiher 2, 7800 Freiburg

silber, Cadmium und Thallium), ist hier insbesondere die große Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe zu nennen.

Chlorierte Kohlenwasserstoffe

Gemeinsam ist diesen Stoffen in Hinblick auf ihre chemische Struktur ein Kohlenwasserstoff-Grundskelett, das sehr einfach, aber auch mehr oder weniger kompliziert gebaut sein kann, und bei dem die Wasserstoff-Atome in unterschiedlichem Umfang durch Chlor ersetzt sind. Bei verwandten Stoffen können auch noch Atome anderer Elemente, beispielsweise Sauerstoff, im Molekül eingebaut sein, so daß man insgesamt besser von „chlororganischen Verbindungen“ spricht. Kennzeichnend ist für die meisten von ihnen eine außerordentliche Stabilität, deren Folge die hohe Persistenz in der Umwelt ist. Weiterhin ist für die meisten chlorierten Kohlenwasserstoffe hydrophob-lipophiles Verhalten typisch, was dazu führt, daß die Verbindungen – einmal in den Körper gelangt – kaum über Kot und Harn ausgeschieden werden, sondern infolge der Fettlöslichkeit mit den Körperfetten vergesellschaftet im Körper verbleiben.

Die Eigenschaften sowie die Art und der Umfang des Einsatzes der chlororganischen Verbindungen sind sehr unterschiedlich. Die folgende Zusammenstellung soll einen Überblick über die wichtigsten Gruppen und ihre Verwendungsmöglichkeiten geben:

(1) Kunststoffe und deren niedermolekulare Ausgangsprodukte, z. B. Polyvinylchlorid (PVC) und monomeres Vinylchlorid; das gasförmige Vinylchlorid ist stark krebserregend (Leberkrebs).

(2) Chlorhaltige Lösungsmittel, viel verwendet in Chemie und Technik; z. B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichloräthan, Trichloräthylen; alle diese Lösungsmittel sind gesundheitsschädlich (u. a. Schädigung von Leber, Niere, Knochenmark).

(3) Insektizide, z. B. DDT, Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan), Aldrin, Dieldrin, Heptachlor, Endrin. Diese Stoffe sind für Warmblüter von mittlerer akuter Toxizität, umwelttoxikologisch vor allem bedenklich wegen meist langer biologischer Halbwertszeiten und starker Anreicherung im Verlauf von Nahrungsketten. Ihre Verwendung ist daher seit einigen Jahren in der Bundesrepublik Deutschland und einigen weiteren Industrieländern fast durchweg verboten oder stark eingeschränkt.

(4) Herbizide, z. B. 2,4-D (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure) und 2,4,5-T (2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure) sind toxikologisch weniger bedenklich, besser wasserlöslich und besser abbaubar als die Stoffe der vorhergehenden Gruppe. Rückstandprobleme müssen dennoch diskutiert werden, vor allem aber ökologisch unerwünschte Veränderung und Verarmung der Pflanzengesellschaften behandelter Flächen.

(5) **Fungizide**, z. B. Hexachlorbenzol (HCB), das bis zum Verbot 1977 viel zum Beizen von Saatgut gegen Pilzbefall verwendet wurde. HCB ist außerordentlich stabil und wird in Nahrungsketten stark angereichert. Es ist im Tierversuch karzinogen.

(6) **Bakterizide**, z. B. Hexachlorophen, Wirkstoff in zahlreichen Desinfektionsmitteln; neurotoxische und teratogene Wirkungen werden angenommen, hohe akute Toxizität ist erwiesen (tödliche Vergiftungsfälle durch Babypuder in Frankreich, der zuviel Hexachlorophen enthielt).

(7) **Holzschutzmittel**, z. B. Pentachlorophenol (PCP); toxische Wirkung durch Verdampfen noch lange nach der Anwendung möglich. Verwendung heute stark eingeschränkt.

(8) **Technische Hilfsstoffe**, z. B. polychlorierte Biphenyle (PCBs): eine Mischung zahlreicher eng verwandter Stoffe mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad. PCBs sind nicht brennbar und chemisch äußerst stabil. Sie werden für vielerlei Zwecke verwendet, z. B. als Weichmacher für Kunststoffe, Isoliermaterial, Imprägniermittel, Feuerschutzmittel, Zusatz für Lacke und Pestizide. Sie gelangen demgemäß auf vielen, kaum kontrollierbaren Wegen in die Umwelt und sind mittlerweile wie manche Pestizide allgegenwärtig.

(9) **Verunreinigungen und Begleitstoffe**: analytisch häufig schwer faßbare Verbindungen, die unbemerkt oder aufgrund mangelhafter Reinigung in geringen Mengen in bestimmten Produkten enthalten sein können. Die meisten derartigen Stoffe sind ungenügend untersucht, manche sind äußerst gefährliche Gifte; bekanntestes Beispiel: Tetrachlor-dibenzo-para-dioxin (TCDD, „Seveso-Gift“ mit starker Teratogenität und extremer Toxizität), das einerseits bei Betriebsstörungen entstehen kann, andererseits lange Zeit in geringen, aber bedenklichen Spuren im Herbizid 2.4.5-T als Verunreinigung enthalten war.

Zur Rückstandssituation bei chlorierten Kohlenwasserstoffen

Aus dieser großen und heterogenen Gruppe der Organochlorverbindungen spielen als weitverbreitete und mengenmäßig wichtige Schadstoffe nur einige wenige Substanzen eine größere Rolle, nämlich solche, die – wie eingangs dargelegt – in großen Mengen und über längere Zeit hinweg in die Umwelt gelangt sind und zudem schwere Abbaubarkeit und geringe Ausscheidungsrate aufweisen. Neben verschiedenen Stoffen, die regelmäßig, aber meist in niedrigen Konzentrationen gefunden wurden (z. B. Heptachlor, Heptachlorepoxyd, isomere Formen des Hexachlorcyclohexans), spielten mengenmäßig in den letzten Jahren vor allem die folgenden Stoffe eine Rolle:

Aus der Gruppe der Insektizide: DDT, bzw. sein Stoffwechselprodukt DDE*, Lindan, weniger bedeutsam auch Dieldrin,
 aus der Gruppe der Fungizide: Hexachlorbenzol,
 aus der Gruppe der technischen Hilfsstoffe: polychlorierte Biphenyle.

Dabei kann man anscheinend davon ausgehen, daß die Verhältnisse – zumindest was die Trends und bestimmte Relationen angeht – überregional und teilweise sogar weltweit ähnlich sind.

So sind in Mitteleuropa die Hexachlorbenzol-Rückstände als Folge des immer stärker eingeschränkten und schließlich verbotenen Einsatzes von HCB als Fungizid in den letzten Jahren kontinuierlich abgesunken. Sie betragen heute nur noch einige Prozent der vor wenigen Jahren gemessenen Werte.

Weit weniger günstig sieht die Rückstandssituation beim DDT/DDE aus. Hier ist der Rückgang nicht so deutlich und verläuft auch nicht kontinuierlich. Wahrscheinlich spielen dabei großräumige Verfrachtungen aus Gebieten mit anhaltendem oder zunehmendem Einsatz (Mittelmeergebiet, trop. Entwicklungsländer) eine Rolle; als Transportwege kommen Verdriftungen über Luft- und Meeresströmungen, Futter- und Nahrungsmittelimporte und ziehende Vögel in Frage.

Beunruhigend ist die Situation bei den polychlorierten Biphenylen, deren Rückstände in freilebenden Tieren bei uns nach wie vor sehr hoch liegen und vielerorts zunehmen. Wegen der erwähnten vielfältigen Verwendungen im technischen Bereich ist es hier besonders schwierig, die Ursachen der Kontamination zu finden und abzustellen.

Allen diesen Substanzen gemeinsam ist die starke Anreicherung im Verlauf von Nahrungsketten. Während die Konzentrationen in anorganischen Substraten (Boden, Wasser, Luft) sehr niedrig liegen und auch in Pflanzenmaterial unerheblich sind, liegen sie in Geweben von Pflanzenfressern (Konsumenten 1. Ordnung) deutlich höher. Sie sind jedoch fast durchweg niedriger als die für Lebensmittel tierischer Herkunft geltenden Werte der Höchstmengenverordnung. Die Werte bei Carnivoren, die überwiegend von Herbivoren leben (Konsumenten 2. Ordnung) – Turmfalke, Mäusebussard und Fuchs beispielsweise – liegen in der Regel deutlich über diesen für menschliche Nahrungsmittel zulässigen Werten. Bei Konsumenten 3. Ordnung schließlich, zu deren Nahrung in größerem Umfang carnivor lebende Tiere gehören, liegen die Rückstände häufig noch um eine

* Die Abkürzung DDT steht für Dichlor-diphenyl-trichloräthan, DDE bedeutet Dichlor-diphenyl-dichloräthylen (englisch ethylene).

Zehnerpotenz höher. Sie sind – oder waren zumindest – nicht zu vernachlässigen; chronische Schädigungen und Einflüsse auf den Stoffwechsel sind bei mehreren Greifvögeln wahrscheinlich. Hier sind in erster Linie Arten zu nennen, deren Beutespektren vorwiegend Vögel und Fische umfassen, also z. B. Wanderfalke, Habicht, Sperber und Seeadler.

Rückstandsanalysen

Analysen auf Rückstände chlorierter Kohlenwasserstoffe werden heute routinemäßig an zahlreichen chemischen, landwirtschaftlichen und veterinärmedizinischen Untersuchungsämtern durchgeführt; dabei steht jedoch in der Regel die Untersuchung von landwirtschaftlichen Produkten, vor allem Lebensmitteln tierischer Herkunft, im Vordergrund, für welche zulässige Höchstmengen festgelegt sind. Untersuchungen an Vögeln und an anderen wildlebenden Tieren sind in der Bundesrepublik Deutschland von verschiedenen Institutionen durchgeführt worden, meist allerdings nebenher und ohne längerfristige und umfassende Zielsetzung. Bisher scheint es jedenfalls weder auf Bundes- noch auf Landesebene eine Stelle zu geben, die beauftragt ist, zentral und systematisch Proben wildlebender Tiere zu untersuchen und die Belastungstrends zu verfolgen.* Eine solche Stelle wäre im Interesse der Umwelttoxikologie wie auch des Naturschutzes unbedingt erforderlich.

Der Nachweis der chlorierten Kohlenwasserstoffe wird heute im wesentlichen überall mit Hilfe der Gaschromatographie durchgeführt, wobei Einzelheiten der Aufarbeitung und der Auswertung differieren können. Verwendet werden Gaschromatographen mit Elektroneneinfang-Detektor (Electron-capture-detector/ECD), die es erlauben, die stark elektronegativen chlorierten Kohlenwasserstoffe einigermaßen selektiv und mit sehr hoher Empfindlichkeit nachzuweisen.

Die Nachweisgrenzen liegen dabei in der Regel unter 1ppm, also im ppb-Bereich (1 ppb = 1 part per billion, entsprechend 1 µg/kg oder 1mg/t. Die englische „Billion“ entspricht dabei der deutschen „Milliarde“). Die nachweisbaren Substanzmengen sind also außerordentlich gering und die üblicherweise, z. B.

* Auch die am Tierhygienischen Institut Freiburg (dem staatlichen tierärztlichen Untersuchungsamt für den Regierungsbezirk Freiburg i. Br.) in den letzten Jahren durchgeführten umfangreichen Untersuchungen an Wild- und Vogelmaterial aus dem gesamten Gebiet der Bundesrepublik gehören nicht zu den eigentlichen Aufgaben dieses Instituts. Sie wurden von Prof. D. H. K. ENGLERT, dem ehemaligen Leiter des Instituts, initiiert und gefördert, und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt, lassen sich aber wegen anderweitiger Aufgaben derzeit nicht im wünschenswerten Umfang weiterführen.

in Nahrungsmitteln oder in den meisten Wildtieren, gefundenen Konzentration sind mit hoher Wahrscheinlichkeit toxikologisch ohne jede Bedeutung. Erst nach starker Anreicherung der Rückstände im Verlauf längerer Nahrungsketten ist diese Annahme nicht mehr ohne weiteres gerechtfertigt.

Der Analysegang ist verhältnismäßig aufwendig und umfaßt die folgenden grundsätzlichen Schritte:

- (1) Trocknung des Materials bei niedriger Temperatur (sonst evtl. Pestizid-Verluste durch Verdampfen),
- (2) Homogenisierung des getrockneten Probenmaterials,
- (3) Extraktion der Fette und lipophilen Substanzen aus einer eingewogenen Probe mittels der Soxhlet-Extraktionsapparatur; Lösungsmittel: gaschromatographisch reiner Petroläther,
- (4) Abdampfen des Lösungsmittels, Auswiegen des Rohfettes,
- (5) Säulenchromatographische Reinigung (Clean up): die Fette werden größtenteils auf einer Al_2O_3 -Säule zurückgehalten und dadurch weitgehend von den Pestiziden abgetrennt,
- (6) Einengung des eluierten Extraktes auf ein kleines Volumen,
- (7) Gaschromatographische Untersuchung: mittels einer Mikroliterspritze wird ein kleines Volumen injiziert (meist $2 \mu\text{l}$).

In der Trennsäule, die sich im beheizten Ofenraum des Gaschromatographen befindet, verdampfen die Pestizide und werden im gasförmigen Zustand mittels eines Stickstoffstromes durch die mit einem Trennmittel gefüllte Säule transportiert. Am Säulenfüllmaterial kommt es zu unterschiedlicher Verzögerung der aufzutrennenden Pestizide. Die Zeit vom Einspritzen bis zum Erreichen des Detektors und zum Erscheinen des Peaks auf dem damit gekoppelten Schreiber („Retentionszeit“) ist daher eine für die jeweilige Substanz typische Größe. Aus den Retentionszeiten und den Peak-Höhen lassen sich dann qualitative und quantitative Angaben über die vorliegenden chlorierten Kohlenwasserstoffe gewinnen.

Leider wird in den verschiedenen Laboratorien bei der Angabe der Ergebnisse nicht einheitlich verfahren. In vielen Arbeiten werden die Werte in ppm, bezogen auf Frischsubstanz angegeben; dieses Verfahren erscheint vor allem bei älterem und teilweise getrocknetem Untersuchungsmaterial (z. B. Eier, die nach Beendigung der Brutzeit aus dem Horst entnommen wurden) nicht sinnvoll, weil der ursprüngliche Wassergehalt nicht bekannt ist. Wir geben daher unsere Ergebnisse grundsätzlich in mg/kg Trockensubstanz (ppm auf Trockengewicht bezogen) und zusätzlich noch in ppm, bezogen auf Fettgehalt an. Dadurch ergeben sich drei

verschiedene Bezugssysteme, zwischen denen es leicht zu Verwechslungen und Mißverständnissen kommen kann. Unseres Erachtens sollte – insbesondere bei der Untersuchung von Vogeleiern – der Bezugsgröße „Trockengewicht“ der Vorzug gegeben werden: der Bezug auf Frischgewicht ist wegen der schwankenden Wassergehalte bei älteren, teilweise angebrochenen Eiern problematisch, ebenso der Bezug auf Fettgehalt, weil sich dieser im Verlauf der Embryonalentwicklung ändert. Demgemäß wäre der gefundene ppm-Wert bei hohem Fettgehalt niedriger als bei geringerem, während das Ergebnis bei Bezug auf trockenen Ei-Inhalt in beiden Fällen gleich ist. Und dieser Wert, also der Pestizidgehalt der Ei-Substanz, interessiert ja in erster Linie.

Wenn man diese Zusammenhänge kennt, sind auch **U m r e c h n u n g e n d e r W e r t e** ineinander und damit Vergleiche verschiedener Untersuchungen möglich, jedenfalls bei frischen Eiern, bei denen die Gehalte an Wasser und Fett verhältnismäßig konstant sind. Die Trockensubstanz entspricht in frischen Eiern etwa 20% der Gesamtmasse, davon wiederum sind 20–25% Fett; folglich muß der auf Frischsubstanz bezogene ppm-Wert mit dem Faktor 5 multipliziert werden, wenn man ihn mit einem auf Trockensubstanz bezogenen Wert vergleichen will. Ein auf Trockensubstanz bezogener Wert wäre für den Vergleich mit einem auf den Fettgehalt bezogenen mit dem Faktor 4 bis 5 zu multiplizieren. Insofern lassen sich mit gewissen Vorbehalten auch die Ergebnisse verschiedener Untersuchungsstellen miteinander vergleichen. Es muß jedoch betont werden, daß die Analysewerte vor allem aus älteren Arbeiten wegen unterschiedlicher Aufarbeitungsmethoden in der Regel nur größenordnungsmäßig miteinander verglichen werden können.

Damit ergeben sich Schwierigkeiten bei der Interpretation von längerfristigen Trends.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß ausreichend empfindliche Gaschromatographen erst seit etwa 15 bis 20 Jahren im Einsatz sind.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Ökologie der Vögel. Verhalten Konstitution Umwelt](#)

Jahr/Year: 1981

Band/Volume: [Supp_3](#)

Autor(en)/Author(s): Baum Frank

Artikel/Article: [Chlorierte Kohlenwasserstoffe in wildlebenden Tieren und Nahrungsnetzen: Vorkommen, Bedeutung und Nachweis 65-71](#)