

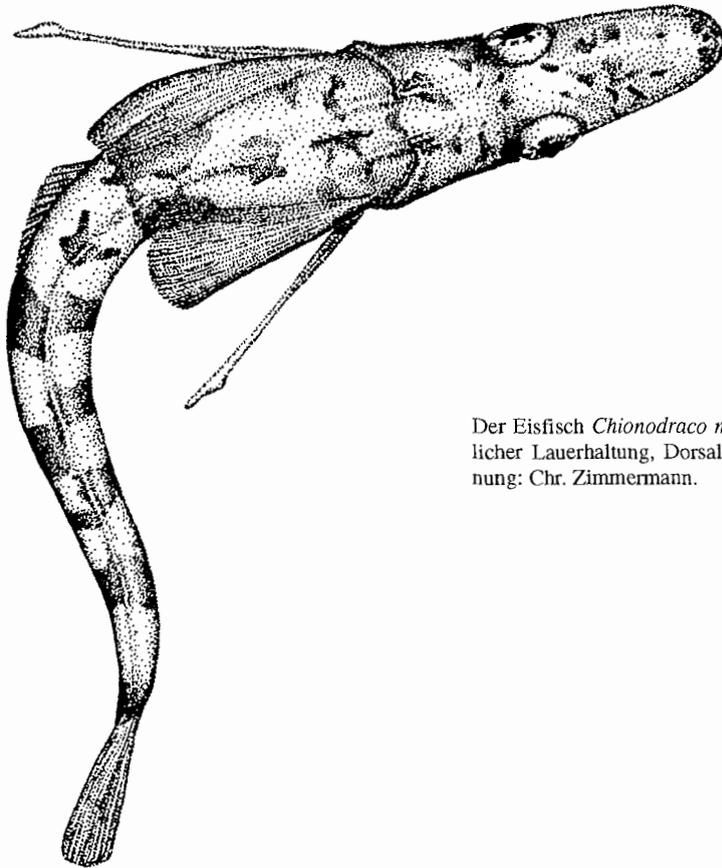
**Persistente chlororganische Verbindungen  
in hochantarktischen Fischen**

**Persistent organochlorines in high-Antarctic fish**

---

**Stephan Zimmermann**

**Ber. Polarforsch. 232 (1997)  
ISSN 0176 - 5027**



Der Eisfisch *Chionodraco myersi* in natürlicher Lauerhaltung, Dorsalansicht. Zeichnung: Chr. Zimmermann.

**Stephan Zimmermann**

Institut für Toxikologie (Dir.: Prof. Dr. O. Wassermann)  
im Zentrum Klinisch-Theoretische Medizin II  
des Klinikums der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
Brunswiker Str. 10  
24105 Kiel

Die vorliegende Arbeit ist die inhaltlich unveränderte Druckfassung einer Dissertation, die der Medizinischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität Kiel im August 1995 vorgelegt wurde.

---

# Inhalt

<b>Zusammenfassung / Summary</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Einleitung</b> .....	<b>3</b>
<b>2. Vorkommen und Toxikologie der nachgewiesenen chlororganischen Verbindungen</b>	<b>5</b>
2.1. Hexachlorcyclohexan (HCH) .....	5
2.2. Hexachlorbenzol (HCB) .....	6
2.3. Dichlordiphenyldichlorethan (DDT) und Derivate des DDT .....	7
2.4. Chlordanisomere .....	9
2.5. Octachlorstyrol (OCS) .....	10
2.6. Polychlorierte Biphenyle (PCB) .....	11
<b>3. Material und Methoden</b> .....	<b>15</b>
3.1. Material und Probennahme .....	15
3.2. Probenaufarbeitung .....	16
3.2.1. Geräte und Reagenzien .....	16
3.2.2. Vorbehandlung .....	18
3.2.3. Homogenisierung .....	18
3.2.4. Fettextraktion .....	18
3.2.5. Gelechromatographie .....	19
3.2.6. Kieselgelchromatographie .....	19
3.3. Gaschromatographie .....	20
3.3.1. Identifizierung der Substanzen .....	21
3.3.2. Quantifizierung .....	21
3.4. Datenverarbeitung .....	22
3.4.1. Umrechnung in Konzentrationen .....	22
3.4.2. Korrelationen .....	22
3.4.3. Grafische Auswertung .....	22
3.5. Absicherung der Methode .....	23
3.5.1. Lipidextraktion .....	23
3.5.2. Standardherstellung .....	23
3.5.3. Linearität .....	24
3.5.4. Richtigkeit, Reproduzierbarkeit und Wiederfindung .....	24
3.5.5. Blindwert .....	25
3.5.6. Zweidimensionale Gaschromatographie .....	25
3.5.7. Nachweisgrenzen .....	25
3.5.8. Statistische Bearbeitung .....	26
<b>4. Ergebnisse</b> .....	<b>29</b>
4.1. Lipidgehalt .....	29
4.2. Qualitativer Schadstoffnachweis .....	30
4.3. Quantitativer Schadstoffnachweis .....	31
4.3.1. Vergleich der Arten .....	31
4.3.2. Verhältnisse der Konzentrationen der DDT-Derivate .....	38
4.3.3. Abhängigkeit der Schadstoffkonzentration von Länge, Gewicht und Geschlecht .....	39

<b>5. Diskussion</b> .....	<b>.41</b>
5.1. Fehlerbetrachtung .....	.41
5.2. Betrachtung ausgewählter Schadstoffe .....	.41
5.3. Vergleich der Belastung von Fischen der Antarktis und anderer Gebiete .....	.42
5.4. Schadstoffmuster der antarktischen Fische .....	.48
5.4.1. Lipidgehalt .....	.48
5.4.2. Enzymaktivität .....	.49
5.4.3. Ökologie der Arten .....	.50
5.4.4. Schadstoffwege im antarktischen Ökosystem .....	.52
5.4.5. Schadstoffspezifische Anreicherung .....	.53
5.4.6. Alter der Schadstoffe im Ökosystem .....	.55
5.5. Bewertung und Ausblick .....	.56
<b>6. Literatur</b> .....	<b>.59</b>
Danksagung .....	.65
<b>Anhang</b> .....	<b>.67</b>
Tab. A 1: Qualitativer Schadstoffnachweis in den untersuchten Antarktischen .....	.68
Tab. A 2: Lipidgehalte und Schadstoffkonzentrationen: Statistische Parameter nach Fischarten .....	.69
Tab. A 3: Fangdaten, Lipidgehalte und Schadstoffkonzentrationen: Individuen .....	.73

## Zusammenfassung

24 persistente Chlorkohlenwasserstoffe verschiedener Schadstoffgruppen (PCB, HCH, DDT, Chlordan, Hexachlorbenzol und Octachlorstyrol) wurden in vier hochantarktischen Fischarten nachgewiesen. Die für die Untersuchung verwendeten vier Arten *Aethotaxis mitopteryx*, *Pleuragramma antarcticum*, *Trematomus lepidorhinus* (Nototheniidae) und *Chionodraco myersi* (Channichthyidae) aus dem Weddell- und Lasarewmeer unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Lebensweise, drei von ihnen sind die dominanten Fischarten dieser Region.

Die aus homogenisierten Ganzfischproben gewonnenen Lipidextrakte wurden über Gelchromatographie und Kieselgel gereinigt. Die Analyse erfolgte mit hochauflösender Gaschromatographie und Elektronen-Einfang-Detektion, zur Absicherung wurden authentische Verbindungen herangezogen. In allen untersuchten hochantarktischen Fischen sind chlororganische Fremdstoffe nachweisbar. Erstmals gelingt der Nachweis von Octachlorstyrol in antarktischen Fischen. Häufig nachgewiesen werden  $\gamma$ -HCH, HCB, Octachlorstyrol und DDT-Isomere, wobei HCB stets dominiert. Die Konzentrationen der nachgewiesenen Schadstoffe im Ganzfisch liegen jeweils in der Größenordnung von 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Feuchtgewicht bzw. 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Lipidgewicht mit erheblichen Schwankungen je nach Schadstoff und Art. Die Spezies zeigen artspezifische Schadstoffverteilungsmuster (Fingerprint). In *C. myersi* sind Männchen gegenüber  $\gamma$ -HCH, OCS, DDE und  $\Sigma$  DDT - bezogen auf Fett - höher belastet als Weibchen. Die Schadstoffkonzentrationen in den untersuchten hochantarktischen Fischen sind u.a. vom Fettgehalt, von der Lebensweise (benthisch, pelagisch), der Aktivität metabolischer Enzyme sowie der Position im antarktischen Nahrungsnetz abhängig. Die Konzentrationen sind gegenüber denen in Fischen aus Gebieten mit stärkerem zivilisatorischem Einfluß (z.B. Nordsee) eher niedrig. Für HCB und OCS werden jedoch Konzentrationen nachgewiesen, die Fische aus niedrig belasteten Referenzgebieten der nördlichen Hemisphäre aufweisen.

Die Fremdstoffbelastungen der hochantarktischen Fische führen wahrscheinlich noch nicht zu meßbaren toxischen Effekten bei den Fischen. Dennoch geht von den Schadstoffen in Hinblick auf das sensible Ökosystem des antarktischen Ozeans (Anreicherung im antarktischen Nahrungsnetz, Anfälligkeit aufgrund hoher Spezialisierung, hohes Alter, geringe Aktivität metabolischer Enzyme) schon heute ein erhebliches Risiko aus. Da Ferntransporte für die Belastung verantwortlich sind, sind Maßnahmen zur weltweiten Reduzierung von Schadstofffreisetzungen erforderlich. In der Antarktis sollte ein Schadstoffmonitoring mit standardisierten Methoden durchgeführt werden. In diesem Rahmen stellen die untersuchten Fischarten einen guten Biomonitor dar.

## Summary

24 chlorinated hydrocarbons from different classes (PCB, HCH, DDT, Chlordane, Hexachlorobenzene and Octachlorostyrene) were analyzed in four species of high-Antarctic fish. *Aethotaxis mitopteryx*, *Pleuragramma antarcticum*, *Trematomus lepidorhinus*, all Nototheniidae, and *Chionodraco myersi*, Channichthyidae, were caught in the Weddell Sea and the Lazarev Sea, Antarctica, and show different mode of life. The latter three species are the dominant fish species of the region studied.

The lipid extracts of homogenized whole-fish samples were cleaned-up using a silica-gel column. Samples were analyzed with high resolution gas chromatography and electron capture detection. Persistent organochlorines were detectable in all specimens. For the first time, octachlorostyrene was detected in Antarctic fish.  $\gamma$ -HCH (lindane), HCB, octachlorostyrene and DDT-isomers were found frequently. The concentrations were in the order of 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  wet weight or 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  lipid weight, respectively. Highest concentrations were measured for HCB in all species. The species showed different distribution patterns (fingerprint) for the organochlorines studied. For  $\gamma$ -HCH, OCS, DDE and  $\Sigma$ DDT, *C. myersi* males showed higher values per lipid weight than females. It is likely that the organochlorine concentration in the analyzed antarctic fish is dependent on lipid content, mode of life (benthic, pelagic), activity of metabolic enzymes and position in the Antarctic foodweb. Compared with concentrations in fish from other regions (e.g. the North Sea), the organochlorine levels measured in Antarctic fish are rather low. However, the concentrations detected for HCB and OCS were similar to those detected in low contaminated reference areas of the northern hemisphere.

It is unlikely that the burden of organochlorines will cause any toxic effects in high-Antarctic fish yet. Nevertheless, with regard to the sensitive Antarctic ecosystem, even small concentrations carry a high risk of harm for Antarctic life. Atmospheric long-range transport is mainly responsible for organochlorine input to Antarctica. Hence, a worldwide reduction of organochlorine emission is an urgent necessity. Environmental pollution in Antarctica should be observed with a monitoring program using standardized methods. For this purpose, the fish species studied are very useful as bioindicators for organochlorine contamination.

## 1. Einleitung

Das marine Ökosystem der Antarktis ist durch ringförmige Wasserströmungen von den anderen Weltmeeren weitgehend abgetrennt (STRÖMBERG et al. 1990). Da in der Antarktis selbst keine Fremdstoffe in nennenswerten Mengen ausgebracht wurden, ist der antarktische Ozean damit als das von anthropogenen Umweltveränderungen entfernteste Gebiet anzusehen (RISEBROUGH 1992). Dennoch wurden selbst dort in antarktischen Seevögeln persistente Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) nachgewiesen (SLADEN et al. 1966, GEORGE & FREAR 1966, RISEBROUGH & CARMIGNANI 1972). Der Befund zeigt, daß es auch in der Antarktis zu Fremdstoffeinträgen aus der Luft gekommen ist.

Persistente chlororganische Verbindungen kommen in der Natur äußerst selten vor. Sie werden in beachtlichen Mengen erst seit Beginn der industriellen Großsynthese vor etwa 50 Jahren in die Umwelt eingebracht. Aufgrund ihrer hohen chemischen und physikalischen Stabilität sowie einfacher und billiger Herstellung nahm die Anwendung dieser Biozide und technischen Hilfsstoffe rasch zu. Die angewandten CKW wurden über Flüsse und Atmosphäre in die Ozeane verschleppt und dadurch weltweit verteilt. Aufgrund der hohen Lipophilie und Persistenz reichern sie sich in Nahrungsnetzen an. Der Nachweis hoher Konzentrationen in Endkonsumenten der Antarktis sowie die Entdeckung erster durch diese Fremdstoffe verursachter toxischer Effekte führte Anfang der siebziger Jahre zu ersten Anwendungsverböten und einem Rückgang des offenen Eintrags persistenter CKW in die Umwelt. Obgleich in Ländern der nördlichen Hemisphäre die Anwendung zahlreicher persistenter Chlorkohlenwasserstoffe stark eingeschränkt bzw. verboten ist, sinkt die Belastung der Umwelt nur langsam. Immer noch ist der Eintrag dieser Schadstoffe in die Umwelt in Tropenländern bedeutend (IWATA et al. 1994). Ein weiterer Eintragsanstieg ist wahrscheinlich (JOIRIS & HOLSBECK 1993, LUKOWSKI et al 1987). Zudem liegt ein bedeutender Teil der bis heute produzierten CKW als Altlast vor und kann langfristig freigesetzt werden.

Der Nachweis persistenter CKW in der Antarktis dient der Abschätzung der globalen Grundbelastung. Fortlaufende Untersuchungen könnten im Sinne eines Schadstoffmonitoring einen Trend aufzeigen. Schadstoffnachweise werden bevorzugt an biotischem Probenmaterial durchgeführt, da in Lebewesen aufgrund des Fettgehaltes und Nahrungsketteneffekten eine Anreicherung der lipophilen Fremdstoffe vorliegt. Der aufwendige Nachweis von persistenten Chlorkohlenwasserstoffen in Atmosphäre und Meer-

wasser gelang z.B. TANABE et al. (1983), LARSSON et al. (1992) und BIDDLEMAN et al. (1993). Planktonuntersuchungen wurden von LUKOWSKI & LIGOWSKI (1988) sowie JOIRIS & OVERLOOP (1991) durchgeführt. Pinguine, Robben und andere Warmblüter sind u.a. von COURTNEY & LANGSTON (1981), HIDAHA et al. (1984), SCHNEIDER et al. (1985) und LUCKAS et al. (1990) mit kleinem Stichprobenumfang untersucht worden.

Aufgrund ihrer zentralen Stellung im Nahrungsnetz und ihrer Standorttreue eignen sich besonders antarktische Fische als Biomonitor chlororganischer Schadstoffe. Untersuchungen an antarktischen Fischen wurden bereits von Subramanian et al. (1983), HIDAHA et al. (1984) sowie FOCARDI et al. (1992c) durchgeführt. Die Probengewinnung gestaltet sich jedoch wegen der Eisdecke schwierig, zudem wurde z.T. in der Nähe von Forschungsstationen gefischt, wo eine lokale Kontamination wahrscheinlich ist (HIDAHA et al. 1984).

Für diese Arbeit wurden Fische verwendet, die mit einem eisgängigen Trawler im atlantischen Sektor der Hochantarktis (Weddell- und Lasarewmeer) fernab von Forschungsstationen gefangen wurden. Die vier ausgewählten Arten weisen große Unterschiede in Lebensweise und Position im Nahrungsnetz auf: Mit *Aethotaxis mitopteryx* und *Pleurogramma antarcticum* sind hier - erstmals - pelagische Fische in die Untersuchung einbezogen worden. Die Tiere sind sehr fettreich und fressen Zooplankton. *Trematomus lepidorhinus* und *Chionodraco myersi* leben demersal. Sie ernähren sich von Benthos bzw. sind Fischräuber. Die letzten drei Spezies sind die dominanten Fischarten des beprobten Gebietes, sie stellen ca. 90 % der Individuen (ZIMMERMANN, im Druck).

Die Untersuchung dieser Fische soll helfen zu beantworten, wie weit persistente Chlorkohlenwasserstoffe bis in die Antarktis vorgedrungen sind und um welche Verbindungen es sich dabei im Einzelnen handelt. Dabei ist die Größenordnung der nachgewiesenen Konzentrationen besonders wichtig. In diesem Zusammenhang ist zu klären, ob der Lipidgehalt oder die Ökologie der Fische (z.B. Lebensweise, Stellung im Nahrungsnetz) eine Rolle für die Schadstoffverteilung spielt. Schließlich sollen die Befunde Aussagen zulassen, in wieweit hochantarktische Fische als Biomonitor für die Kontamination des antarktischen Ozeans geeignet sind.

## 2. Vorkommen und Toxikologie der nachgewiesenen chlororganischen Verbindungen

Die von uns in den Fischen der Antarktis nachgewiesenen Organochlorverbindungen wurden in zahlreichen Studien analysiert, um die Belastung der Ökosysteme mit Chlorkohlenwasserstoffen (CKW) abzuschätzen.

### 2.1. Hexachlorcyclohexan (HCH)

HCH ist eine chlororganische Ringverbindung mit der Summenformel  $C_6H_6Cl_6$  (Abb. 2.1). Durch unterschiedliche räumliche Anordnung der Chloratome existieren 8 Stereoisomere, von denen  $\gamma$ -HCH, auch Lindan genannt, als einziges insektizide Wirkung besitzt. Aufgrund unterschiedlicher physikochemischer Eigenschaften reichern sich die Isomere verschieden stark im Fettgewebe von Organismen an.

Technisches HCH ist im wesentlichen eine Mischung aus den 5 Isomeren  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\epsilon$ -HCH mit einem Anteil von 10-15%  $\gamma$ -HCH. Weiterhin ist technisches HCH noch mit geringen Mengen Heptachlorcyclohexan und Octachlorcyclohexan verunreinigt.

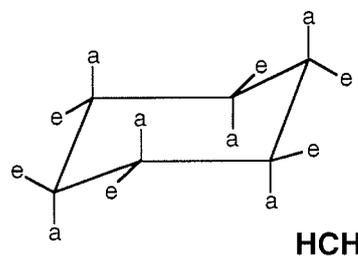


Abb. 2.1: Räumliche Struktur von HCH (a = axial, e = equatorial. Z.B.  $\alpha$ -HCH: aaeccc,  $\gamma$ -HCH: aaeecc).

In technischem HCH ist nur der  $\gamma$ -HCH-Anteil (Lindan) insektizid wirksam. Lindan wirkt als Fraß- Kontakt- und Atemgift auf Insekten. Es ist weiterhin wirksam gegen in der Landwirtschaft schädliche Bodenorganismen. Die Wirkung tritt relativ rasch ein, hält jedoch nicht lange vor, weshalb  $\gamma$ -HCH häufig mit dem langsamer, aber nachhaltiger wirkenden DDT (s.u.) kombiniert wurde (SCHRÖTER et al. 1977).

HCH wurde 1825 von Faraday erstmals synthetisiert. Die Auftrennung der Isomere gelang van der Linden 1912. Nach einer Verwendung in Rauchbomben im ersten Weltkrieg erfolgte seit den 40er Jahren die breite Anwendung von technischem HCH in der Land- und Forstwirtschaft. Seit den 50er Jahren wurde das technische HCH zunehmend

durch das gereinigte  $\gamma$ -HCH-Isomer ersetzt, das als Pestizid und als Holzschutzmittel sowie in der Veterinär- und Humanmedizin zur Bekämpfung beißender Insekten und Milben (Scabies, z.B. Jacutin®) eingesetzt wurde. Seit 1978 wurde die Anwendung in allen Gebieten auf reines Lindan beschränkt (LINDAN-WORKSHOP 1982).

HCH ist gegen Licht, Luft, Hitze, Kohlendioxid und Säuren stabil, lipophil und schlecht metabolisierbar. Es reichert sich daher in der Nahrungskette an. Die Langzeittoxizität der Isomere nimmt ab in der Reihenfolge:  $\beta > \alpha > \gamma > \delta$  (FITZHUGH et al. 1950, KURTZ et al. 1989). Sie ist direkt abhängig von der Speicherung im Organismus und um so geringer, je besser das jeweilige Isomer metabolisiert wird (HAYES & LAWS 1991). Bei einer chronischen HCH-Exposition mit einer Dosis ab 1,25 mg/kg/die werden bei Wirbeltieren Neurotoxizität und Lebertoxizität, Karzinogenese, Induktion von Leberenzymen sowie Störungen des Immunsystems, des Hormonhaushalts und der Reproduktion beobachtet. In höheren Dosierungen (> 40 mg/kg/die) stehen convulsive Effekte auf das Gehirn im Vordergrund (HAYES & LAWS 1991).

HCH wird in der Wirbeltierleber in Cyclohexenol-, Phenol- und Benzolderivate mit unterschiedlichem Chlorgehalt umgewandelt, die dann nach Glucuronidierung über die Niere ausgeschieden werden. Einen wichtigen Eliminationsweg für Weibchen stellt das Laichen oder das Säugen von Jungtieren dar. Lindan kann in  $\alpha$ -HCH konvertiert werden, das für Wirbeltiere toxischer ist als  $\gamma$ -HCH (BESTER & FALLER 1994).

## 2.2. Hexachlorbenzol (HCB)

HCB ( $C_6Cl_6$ ) gehört zu der Stoffgruppe der chlorierten Aromaten (s. Abb. 2.2). HCB ist in Wasser schlecht, in Benzol, Ether und Chloroform dagegen gut löslich.

HCB hat schwach fungizide Eigenschaften. Es wurde aber nur in geringem Umfang als Biozid in die Umwelt ausgebracht. In der Bundesrepublik Deutschland ist HCB seit 1977 in Pflanzenschutzmitteln verboten (BÜTHER 1988).

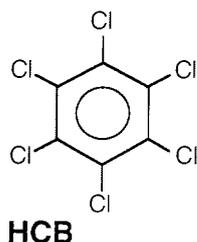


Abb. 2.2: Hexachlorbenzol (HCB).

Über 90% der HCB-Emissionen stammen aus industriellen Quellen: Es diente als Ausgangsprodukt zur Herstellung von Pentachlorphenol (PCP). Weiterhin entsteht HCB bei einer Reihe anderer chemischer Synthesen, bei der Farbenherstellung sowie bei der Müllverbrennung, z.B. von chlororganischen Chemikalien auf offener See (LOHSE 1988). Es wurde indu-

striell als Isolationsmaterial, Weichmacher für PVC und zum Flammschutz eingesetzt. Größere Mengen wurden auch den polychlorierten Biphenylen für Kondensatoren beigemischt. HCB entsteht in geringen Mengen beim Abbau von Lindan.

Obwohl die akute Toxizität verglichen mit anderen CKW vergleichsweise niedrig ist, sind zahlreiche Effekte bei chronischer HCB-Exposition beobachtet worden: Im Vordergrund stehen die Auslösung einer Porphyrie, die Lebervergrößerung und Induktion mikrosomaler hepatischer mischfunktioneller Oxidasen sowie Veränderungen des Blutes, der Reproduktionsorgane und des Nerven- und Immunsystems (SCHIELEN et al 1995). HCB hat karzinogene Eigenschaften.

Aufgrund seiner hohen Stabilität gegenüber Hitze, Säuren, Laugen, Oxidations- und Reduktionsmitteln, verbunden mit verhältnismäßig hohem Dampfdruck, guter Fettlöslichkeit und nur sehr geringer Abbaubarkeit ist HCB ein weit verbreiteter Umweltschadstoff, der sich in Nahrungsketten stark anreichert (GUNKEL 1987). Die Atmosphäre stellt für HCB sowohl Transportmedium als auch Reservoir dar. Fische akkumulieren HCB aus Wasser und aus Nahrung.

Die Ausscheidung von HCB erfolgt hauptsächlich unverändert mit den Faeces (ROZMAN et al. 1983). Ein geringer Anteil des HCB erfährt eine Metabolisierung zu Pentachlorphenol, Pentachlorbenzol, verschiedenen Tri- und Tetrachlorphenolen sowie schwefelhaltigen Verbindungen. Die Stoffwechselprodukte werden teilweise in der Leber glucuronidiert und mit dem Urin ausgeschieden (ENGST et al. 1976).

### 2.3. Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und Derivate des DDT

4,4'-DDT ( $C_{14}H_9Cl_5$ , Abb. 2.3) ist in Wasser schwer, dagegen in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. DDT ist weitgehend licht-, luft- und säurestabil. Technisches DDT ist eine nur ungenau definierte Mischung aus etwa 77% p,p'-DDT und etwa 15% o,p'-DDT sowie anderen, zum Teil unidentifizierten Verbindungen (HAYES & LAWS 1991).

DDT wirkt als Kontakt- und Fraßgift auf Insekten. Die Vergiftungssymptome bei Insekten und in höherer Dosis auch bei Menschen lassen auf eine Schädigung des Nervensystems schließen.

DDT wurde erstmals von Zeidler 1874 synthetisiert. Für die Entdeckung der insektiziden Eigenschaften des DDT 1939 wurde dem schweizer Chemiker P. Müller 1948 der Nobelpreis für Medizin verliehen. Ab 1946 wurde die Substanz massiv im Seuchen-

schutz eingesetzt, um Malaria, Fleckfieber und Schlafkrankheit durch Bekämpfung der diese Krankheiten übertragenden Insekten einzudämmen. Hinzu kam eine breite Anwendung in der Land- und Forstwirtschaft.

Die erste Euphorie wurde gedämpft durch das Auftreten von gegen DDT resistenten Insektenstämmen. Außerdem fiel die Persistenz der Verbindung, die ubiquitäre Verbreitung und die Anreicherung von DDT und seinen Abbauprodukten in den Nahrungsketten auf. Der hohe Gehalt an DDT-Derivaten in Raubvogeleiern führte zur Abnahme der Eischalendicke mit ihren weitreichenden Auswirkungen auf die Reproduktion der betroffenen Arten. Öffentliche Aufmerksamkeit erregte der Nachweis von DDT-Derivaten im Fettgewebe von Adéliepinguinen aus der Antarktis, fernab der Eintragsorte dieses Pestizids (SLADEN et al. 1966, RISEBROUGH 1977). In der BRD wurde die Herstellung von DDT 1972, die Anwendung 1978 verboten. In vielen Entwicklungsländern wird DDT aber immer noch zur Bekämpfung der Malaria aus ökonomischen Gründen eingesetzt (HAYES & LAWS 1991). 1980 wurden noch 96 000 t verspritzt (KATALYSE UMWELTGRUPPE 1985).

Bei einer DDT-Aufnahme von 0.16-0.36 mg/kg Körpergewicht pro Tag wurden bei Warmblütern Leberschädigung, Induktion mikrosomaler Enzyme und Kanzerogenese (v.a. Lebertumoren) beobachtet. Es fanden sich karzinogene Effekte bei Fischen (FORAN et al. 1989) und ein Reproduktionsrückgang bei Wittlingen (WESTERNHAGEN et al. 1989).

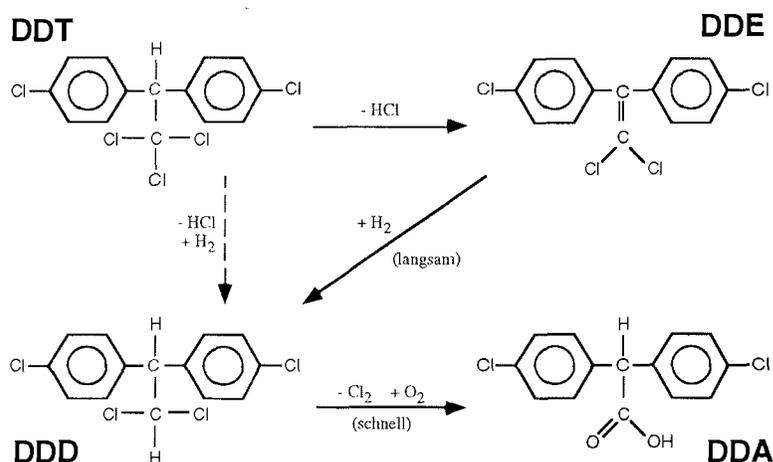


Abb. 2.3: Dichlorodiphenyltrichlorethan (DDT) und Hauptabbauwege des DDT.

Die Abbauewege des DDT sind sehr gut untersucht. Hauptabbauprodukt des DDT ist das 4,4'-DDE (Dichlordiphenyldichlorethen), das keine insektizide Wirkung besitzt. Es ist weniger toxisch, aber flüchtiger und persistenter als DDT. In Ländern, in denen DDT nicht mehr eingesetzt wird, findet man in Umweltproben heute höhere DDE- als DDT-Gehalte. DDE kann zu 4,4'-DDD (Dichlordiphenyldichlorethan) reduziert werden, das in seiner Toxizität mit DDT vergleichbar ist (SCHMIDT 1986). Eine geringe Menge DDT wird direkt in DDD überführt. DDD wird relativ schnell in mehreren Schritten in das entsprechende Essigsäurederivat DDA umgewandelt. DDA wird nach Glucuronidierung in der Leber über den Harn ausgeschieden. Es existieren weitere, weniger bedeutende Metabolisierungswege, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Die Hauptabbauewege des DDT sind in Abb. 2.3 dargestellt.

#### 2.4. Chlordanisomere

Chlordan ( $C_{10}H_6Cl_8$ ) gehört zur Gruppe der Cyclodieninsektizide. Chlordan ist die Bezeichnung für eine Mischung aus den Isomeren *cis*-Chlordan und *trans*-Chlordan, in der das *cis*-Chlordan (Abb. 2.4, frühere Bezeichnung  $\beta$ -Chlordan) den größeren Anteil ausmacht. Technisches Chlordan ist eine viskose, bernsteinfarbene Flüssigkeit, die u.a. mit Heptachlor, Nonachlor und Hexachlorcyclopentadien verunreinigt ist (SOVOCOL et al. 1977). Chlordan ist in Wasser schwer löslich, dagegen in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Chlordan ist ein Fraß- und Kontaktinsektizid. Es wurde 1945 als Insektizid eingeführt. Bis 1951 enthielt Chlordan in unterschiedlich hoher Konzentration das Zwischenprodukt Hexachlorcyclopentadien. Aufgrund dieses Bestandteils hatte das „early chlordane“ genannte Insektizid starke haut- und atemwegsreizende Eigenschaften. Ab 1951 waren im Chlordan („later chlordane“) die Hexachlorcyclopentadien-Anteile <1% (HAYES & LAWS 1991). Chlordan wurde vor allem im Pflanzenbau, zum Teil in Kombination mit anderen Insektiziden, verwendet. In geringeren Mengen wurde es gegen „Ungeziefer“ im Haushalt und in Öl gelöst zur Bekämpfung von Termiten verwendet. Seit 1971 ist der Einsatz von Chlordan in der Bundesrepublik verboten. In vielen Industrieländern ist die Anwendung von Chlordan zumindest eingeschränkt (SHIGENAKA 1989).

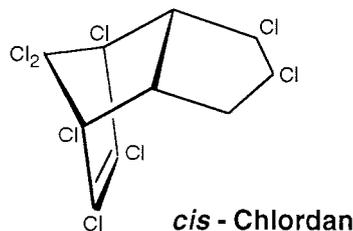


Abb. 2.4: Räumliche Struktur von *cis*-Chlordan.

Vorherrschend bei der akuten Vergiftung mit reinem Chlordan ist die Neurotoxizität (intensive Krämpfe). Akzidentielle Aufnahme hat zu Wirbelfrakturen durch Muskelspannung geführt. Nach Stunden bis einem Tag geht die Konvulsionsbereitschaft zurück, wahrscheinlich durch Umverteilung des Chlordans vom Zentralnervensystem in andere Kompartimente. Studien zur Langzeittoxizität zeigen Leberveränderungen und zum Teil eine Erhöhung der Inzidenz von Lebertumoren. Ein Zusammenhang von Chlordanexposition mit dem Auftreten von Neuroblastomen, aplastischer Anämie und akuter Leukämie wird diskutiert (INFANTE et al. 1978).

Chlordan wird durch Hautkontakt, oral und inhalativ aufgenommen. Es wird in den Organen unterschiedlich stark gespeichert (Fettgewebe > Niere > Muskel > Leber > Gehirn). Diese Rangordnung gilt jedoch nicht für Derivate und Abbauprodukte (BALBA & SAHA 1978). Oxychlordan, ein Metabolit des Chlordans, reichert sich stärker als Chlordan vor allem im Fettgewebe an.

## 2.5. Octachlorstyrol (OCS)

Theoretisch sind 159 unterschiedlich chlorierte Styrole möglich. Die vollständig chlorierte Verbindung, OCS ( $C_8Cl_8$ ), wurde häufiger in Umweltproben aus dem aquatischen Lebensraum nachgewiesen. OCS ist in Wasser schwer, in organischen Lösungsmitteln dagegen gut löslich (LOMMEL 1985).

Über die Herkunft des OCS herrscht bis heute keine vollständige Klarheit (LEE et al. 1993). Es entsteht u.a. als Nebenprodukt bei elektrolytischen Verfahren (KAMINSKI & HITES 1984), in der Magnesium- und Aluminiumproduktion sowie bei der Herstellung chlororganischer Lösungsmittel (MARKOVEC & MAGEE 1984). Es wird auch bei der Verbrennung von Chlorkohlenwasserstoffen auf offener See gebildet (LOHSE 1988).

Die akute Toxizität ist mit der des HCB vergleichbar (LOMMEL 1985). Chronische Aufnahme auch geringer Mengen (5 mg/kg Futter) führen aber bei Säugern zu Veränderungen im Fremdstoffwechsel der Leber, zu histologischen Schilddrüsenveränderungen und neurotoxischen Effekten (CHU et al. 1982).

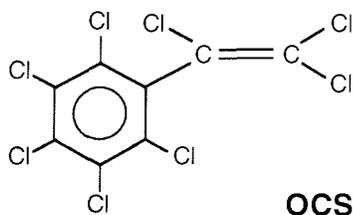


Abb. 2.5: Octachlorstyrol (OCS).

OCS ist ein persistenter und stark lipophiler Umweltschadstoff. OCS reichert sich besonders im aquatischen Ökosystem an. Im Dorsch (*Gadus morhua*) akkumuliert OCS selektiv im Zentralnervensystem, wobei die

Bindungsstellen noch nicht bekannt sind (INGEBRIGTSEN et al. 1988). OCS wurde von KOEMAN et al (1969) in Seevögeln und Fischen entdeckt). Ein erster Nachweis im Blut von Elbanwohnern gelang LOMMEL 1985. Die Belastung war hier u.A. auf den Konsum OCS-kontaminierter Elbfische zurückzuführen (LOMMEL et al. 1992).

## 2.6. Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Zur Klasse der polychlorierten Biphenyle (PCB, Summenformel  $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ , s. Abb. 2.6) gehören 209 isomere und homologe Einzelverbindungen (Kongenere), die von BALLSCHMITER & ZELL (1980) nach aufsteigendem Chlorierungsgrad von 1 bis 209 durchnummeriert worden sind (BS-Nummern). Allgemein gilt, daß je höher der Chlorierungsgrad, desto stärker die Lipophilie und desto geringer ist die ohnehin schon minimale Wasserlöslichkeit. In Umweltproben sind bisher ca. 130 Kongenere nachgewiesen worden. Niedrig chlorierte Biphenyle sind farblose Flüssigkeiten, mit zunehmendem Chlorierungsgrad werden sie viskoser, hochchlorierte Biphenyle sind schließlich feste farblose Harze (BÜTHER 1988). Für technische Zwecke werden jedoch keine Einzelkongenere eingesetzt sondern Gemische, die bis zu 120 verschiedene Kongenere enthalten. Von diesen stellen etwa 10 die Hauptmenge, weitere 60 sind in Konzentrationen bis 1% enthalten, die übrigen in Spuren.

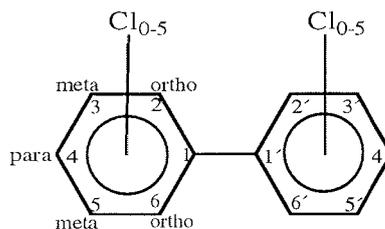


Abb. 2.6: Grundgerüst der polychlorierten Biphenyle.

Niedrig chlorierte Biphenyle sind farblose Flüssigkeiten, mit zunehmendem Chlorierungsgrad werden sie viskoser, hochchlorierte Biphenyle sind schließlich feste farblose Harze (BÜTHER 1988). Für technische Zwecke werden jedoch keine Einzelkongenere eingesetzt sondern Gemische, die bis zu 120 verschiedene Kongenere enthalten. Von diesen stellen etwa 10 die Hauptmenge, weitere 60 sind in Konzentrationen bis 1% enthalten, die übrigen in Spuren.

Polychlorierte Biphenyle sind von ihren physikochemischen Eigenschaften her:

- nicht brennbar und nicht entflammbar
- hitzebeständig
- chemisch stabil gegenüber Säuren, Basen und Oxidation
- gut elektrisch isolierend
- hoch wärmeleitend
- nicht auskristallisierend, hoch alterungsbeständig
- wenig wasserlöslich.

Diese für verschiedenste industrielle Anwendungen hervorragenden Eigenschaften der PCB sind verantwortlich für die seit 1929 intensive technische Nutzung. PCB wurden unter anderem verwendet als:

- Transformatorenöl
- Dielektrikum in Kondensatoren
- Hydraulikflüssigkeit, z.B. in Bergwerken
- Wärmeüberträger
- Schneid-, Bohr- und Schmieröl, z.B. in der Metallverarbeitung
- Öle für Gasturbinen und Vakuumpumpen
- Weichmacher in Kunststoffen und Lacken
- Zusatz zu Kitten, Wachsen, Klebstoffen, Druckfarben, Textilien usw.

Die bisherige Weltproduktion wird auf insgesamt 1,5 Millionen Tonnen geschätzt. Davon ist bis heute ca. 1/3 in die Umwelt gelangt. Weitere Einträge sind zu befürchten. Der Nachweis von PCB in Umweltproben Anfang der fünfziger Jahre (durch den schwedischen Forscher JENSEN) sowie erste Erkenntnisse zur Persistenz, Anreicherung und chronischer Toxizität führten 1976 innerhalb der EU-Länder zu einem Verbot der Anwendung in offenen Systemen. In den letzten Jahren wurde von den meisten OECD-Ländern die Verwendung von PCB auch in geschlossenen Systemen untersagt (in der BRD seit 1989). Bestehende Transformatorenanlagen, Elektrolytkleinkondensatoren in Elektrogeräten u.Ä. stellen aber z.T. bedeutende Quellen für eine weitere Einbringung dieses Schadstoffs in die Umwelt dar. Verbrennung von Altlasten oder Kondensatorbrände bergen wiederum die Gefahr, daß die PCB durch unzureichende Verbrennung in chlorierte Dibenzofurane umgesetzt werden (WASSERMANN, pers. Mitt. 1995).

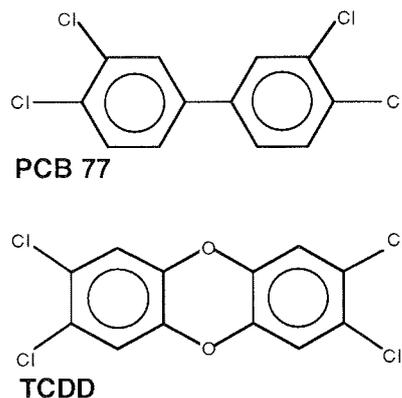
Die akute Toxizität der PCB ist gering. Die toxikologischen Gefahren dieser Substanzgruppe rühren daher eher von der Persistenz, der Anreicherung in Nahrungsketten und der Speicherung von PCB in Organismen her, was eine chronische Exposition dieser Lebewesen mit PCB zur Folge hat. Aufgrund tierexperimenteller Befunde und Beobachtungen bei subakuten Vergiftungen von Menschen durch akzidentelle Aufnahme sind folgende Wirkungen der PCB bekannt (SAFE 1990, KASHIMOTO & MIYATA 1987, CHEN & HSU 1987, JUAREZ DE KU et al. 1994):

- Körpergewichtsverlust
- Thymus- und Milzatrophy
- gestörte Immunfunktion
- Teratogenität
- Fortpflanzungsstörungen
- Hautschäden, inklusive Chlorakne
- lebertoxische Effekte, inklusive Porphyrie
- Karzinogenese

- Induktion diverser Enzymsysteme
- Hypothyreose.

Von besonderer toxikologischer Bedeutung sind hierbei 17 sogenannte koplanare PCB (SWAIN 1991). Darunter versteht man PCB-Kongeneren, bei denen die Phenylringe in einer Ebene liegen. Dies ist besonders bei PCB-Kongeneren der Fall, die nicht oder nur an einem Phenylring in ortho-Position chlosubstituiert sind (non- bzw. mono-ortho-coplanare PCB). Finden sich zusätzlich Chloratome an den Positionen 3,3' und 4,4' (s. Abb. 2.6), zeigen diese Substanzen in räumlicher Anordnung wie Größe eine große Ähnlichkeit mit dem ebenfalls planaren 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin (TCDD, „Seveso-Dioxin“). Diese PCB-Kongeneren werden daher auch als Stereo-Isomere der polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane bezeichnet (s. Abb. 2.7).

Wie das TCDD induzieren die coplanaren PCB besonders fremdstoffmetabolisierende Monoxygenasen (TANABE et al. 1987, SAFE 1984). Dabei reagieren sie mit einem Cytosol-Proteinrezeptor (Ah-Rezeptor), der auch PCDD und PCDF binden kann. Vermutlich werden eine Vielzahl von mikroskopischen und makroskopischen toxischen Effekten durch den Ah-Rezeptor vermittelt (BROUWER 1991). Unter anderem werden hepatische mikrosomale Enzyme wie die Cytochrom-P-450-abhängigen Enzyme EROD (Ethoxyresorufin-o-deethylase und AHH (Aryl-Hydrocarbon-Hydroxylase) durch non-ortho-coplanare PCB und durch PCDD sowie PCDF induziert (KANNAN et al. 1988).



**Abb. 2.7:** Ähnlichkeit der räumlichen Anordnung von PCB 77 und 2,3,7,8-TCDD.

Die ausgeprägte Persistenz und Lipophilie ist Voraussetzung für die Anreicherung der PCB in Nahrungsketten. Ihre ausgeprägte Resistenz gegenüber Oxidation erschwert den enzymatischen Abbau von PCB in kontaminierten Organismen.

Der Metabolismus von PCB ist relativ gut untersucht. Eine Zentrale Rolle spielen hierbei - wie auch beim Abbau anderer organischer Schadstoffe - Cytochrom-P-450-abhängige Monoxygenasen (Mischfunktionelle Oxigenasen, MFO). Der oxidative Abbau

führt über instabile Zwischenprodukte, sogenannte Arenoxide, die bei Reaktion mit Ribonukleinsäuren (DNA, RNA) wiederum toxikologische Bedeutung haben können. Eine weitere Entgiftung führt zu phenolischen Metaboliten, die in mehreren Schritten schließlich glucuronidiert und renal eliminiert werden (SAFE 1984).

### 3. Material und Methoden

#### 3.1. Material und Probennahme

Die untersuchten Fische wurden während der Reise ANT IX/3 des deutschen Forschungseisbrechers „Polarstern“ von Januar bis März 1991 im östlichen Weddellmeer und im Lasarewmeer (atlantischer Sektor des Antarktischen Ozeans) mit Agassiztrawls

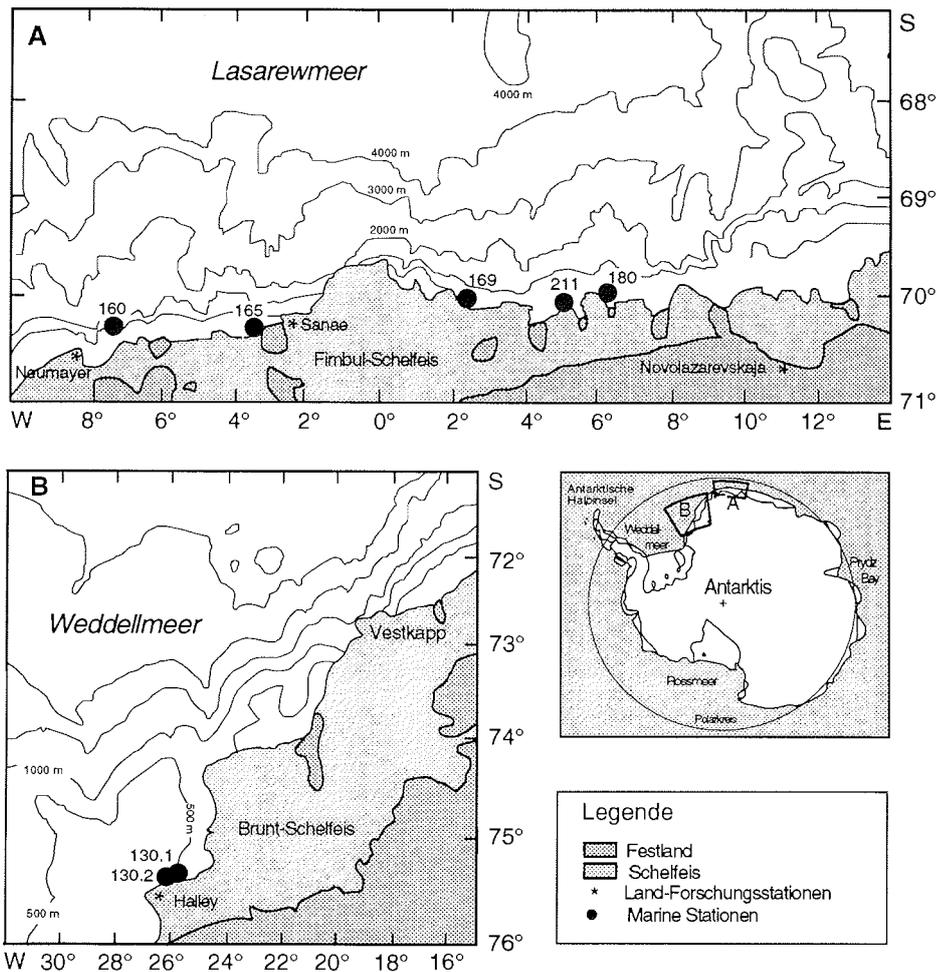


Abb. 3.1: Untersuchungsgebiet

(AGT) und Grundschieppnetzen (GSN) aus Tiefen zwischen 200 und 815 m auf 6 verschiedenen Stationen gefangen (Abb. 3.1). Nähere Angaben zu den beprobten Stationen sind bei WÖHRMANN & ZIMMERMANN 1992 zu finden. Nach Entleerung der Netze auf dem Arbeitsdeck wurden die Fänge sortiert, die Fische in seewassergefüllte Hälterungswannen verbracht und innerhalb weniger Stunden unter Deck aufgearbeitet. Nach der Bestimmung der Art wurden die Tiere geschlachtet und übliche fischereibiologische Parameter erhoben. Schließlich wurden sie mit einem handelsüblichen Folienschweißgerät in Lebensmittel-Gefrierbeutel eingeschweißt - zum Teil getrennt in Leber, Gonade und Restfisch - und bei  $-30^{\circ}\text{C}$  bis zur weiteren Aufarbeitung in Kiel gefroren.

Von den insgesamt 50 zur Verfügung stehenden Arten wurden folgende vier für die Schadstoffanalysen ausgewählt:

<i>Aethotaxis mitopteryx</i> :	9 Tiere
<i>Chionodraco myersi</i> :	19 Tiere
<i>Pleuragramma antarcticum</i> :	22 Tiere
<i>Trematomus lepidorhinus</i> :	18 Tiere

Die ausgewählten Arten sind für das Ökosystem wegen ihrer Häufigkeit oder Stellung in der Nahrungskette von herausragender Bedeutung und unterscheiden sich hinsichtlich Lebensweise und Nahrungsspektrum stark (siehe Kap. 5).

### 3.2. Probenaufarbeitung

Die Aufarbeitung folgte dem in Abb. 3.2. dargestellten Schema.

#### 3.2.1. Geräte und Reagenzien

##### Geräte

Neben der Standardausrüstung eines analytischen Labors wurden folgende speziellen Geräte verwendet:

- Waring Blendor 8011, Fa. Waring, New Hartford, Connecticut, USA
- Ultra-Turrax, TP 18/10, IKA-Werke, Staufen im Breisgau
- Stickstoffabdampfvorrichtung mit Kupferrohr und Molekularsieb der Fa. Varian, Darmstadt
- Gel-Chromatograph, GPC Autoprep 1002 A, Fa. ABC Laboratories Inc., Columbia, USA, mit Pumpmodul und Glassäule
- Ultraschallbad, Sonorex RK 510 H, Fa. Bandelin, Berlin
- Muffelofen, Thermicon P, Fa. Heraeus, Osterode

Alle verwendeten Glasgeräte wurden im Sekusept-Bad vorgereinigt, zweimal im Labor-spülautomaten unter Detergenzzusatz (Neodisher) gewaschen und mit Aqua bidest. nachgereinigt. Nach dem Trocknen im Trockenschrank (125°C, ca. 3 Std.) wurde mit Aceton gespült und anschließend nochmals eine Stunde getrocknet. Die Geräte wurden in einem mit Aluminiumfolie ausgelegten Laborschrank gelagert.

### Reagenzien

Folgende Reagenzien fanden Verwendung:

- Aceton, Cyclohexan, Ethylacetat, Isooctan, n-Hexan und Toluol, jeweils in der Qualität „zur Rückstandsanalyse“, von Fa. Merck, Darmstadt, bezogen
- Natriumsulfat, wasserfrei, zur Rückstandsanalyse, Fa. Merck, Darmstadt, 5h bei 550°C gegläht
- Schwarzbandfilter, 125mm Durchmesser, Fa. Schleicher & Schüll, Dassel, in n-Hexan gespült
- Bio-Beads SX 3, 200-400 mesh, Fa. Bio-Rad Laboratories, Richmond, USA
- Kieselgel 60, 70-120 mesh, Fa. Merck, Darmstadt, 5h bei 550°C gegläht, deaktiviert durch Zugabe von 1.5 ml Aqua bidest. auf 98.5 g und schütteln über 15 Minuten
- Glaswatte, Fa. Merck, Darmstadt, 5h bei 550°C gegläht, in n-Hexan gespült
- Sekusept, Fa. Henkel, Düsseldorf

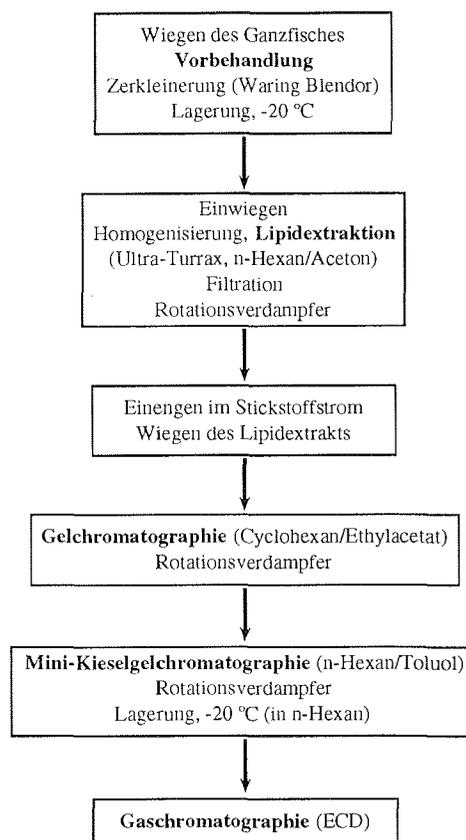


Abb. 3.2: Schematischer Ablauf der Isolierung von Organochlorverbindungen aus Fischproben.

Die Organohalogenverbindungen zur Herstellung der Standards wurden von der Fa. Riedel de Haen, Hannover, sowie der Firma Promochem, Wesel, bezogen. Es handelte sich um Stammlösungen - gelöst in Cyclohexan - folgender Substanzen:  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, HCB, 4,4'-DDT, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, *cis*-Chlordan, *trans*-Chlordan, Heptachlor-

epoxid, Octachlorstyrol, PCB Nr. 26, 28, 44, 49, 52, 66, 92, 101, 128, 138, 141, 149, 151, 153, 169, 170, 177, 180, 183, 187, 194, 198, 201.

Für Vorversuche wurde ein Referenzstandard der Fa. Amchro, Sulzbach/Ts. eingesetzt, der die PCB Nr. 28, 52, 101, 138, 153 und 180 enthielt. Ferner kam ein Pestizid-Standard der Restek Corporation, Bellefonte/PA, USA, zur Anwendung, der die Stoffe  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -HCH, Heptachlor, Heptachlorepoxyd, Aldrin, Endrin, Endrin-aldehyd, Dieldrin, 4,4'-DDT, 4,4'-DDD und 4,4'-DDE, Endosulfan I, Endosulfan II sowie Endosulfansulfat enthielt.

### 3.2.2. Vorbehandlung

Die noch gefrorenen Fischproben wurden mit Hilfe eines Waring Blendors zerkleinert. Einige Fische wurden vorher in flüssigen Stickstoff getaucht und in einem Behälter aus rostfreiem Stahl mit Metallbesteck grob zerstückelt, um Aliquote zur Lipidgehaltsbestimmung im Rahmen einer anderen wissenschaftlichen Arbeit zu gewinnen (FRIEDRICH 1992). Da die Fische zum Teil bereits ausgenommen eingefroren wurden, wurden diesen die Organe vor dem Zerkleinern wieder hinzugefügt, um Ganzfischhomogenate zu erhalten. Das zerkleinerte Material wurde in Aluminium-Probenbehälter gefüllt, mit Aluminiumfolie fest verschlossen und bis zur weiteren Probenaufarbeitung bei  $-20^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt.

### 3.2.3. Homogenisierung

Zur endgültigen Homogenisierung wurden von den Proben nach dem Auftauen ca. 10-20 g in ein 250 ml Becherglas eingewogen und mit jeweils 100 ml eines n-Hexan/Aceton-Gemisches (2:1) versetzt und anschließend mit dem Ultra-Turrax 4 min homogenisiert.

### 3.2.4. Fettextraktion

Da sich lipophile organische Chlorverbindungen ganz überwiegend im Fett der Organismen anreichern, wurde der Lipidanteil der Proben extrahiert: Die in n-Hexan/Aceton homogenisierte Probe wurde zur Abtrennung fester Bestandteile und des Wassers über ca. 15 g Natriumsulfat in einen 250 ml Rundkolben filtriert (Schwarzbandfilter). Anschließend wurden Becherglas und Glastrichter mit Filter und Natriumsulfat mehrfach mit n-Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde am Vakuumrotationsverdampfer schonend (ca.  $30^{\circ}\text{C}$  Badtemperatur) eingedampft. Das verbleibende Lösungsmittelgemisch wurde

im Stickstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz abgeblasen. Das Lipidgewicht wurde bestimmt.

### 3.2.5. Gelchromatographie

Die Gelchromatographie ist eine nach Molekülgröße trennende Chromatographie. Sie wurde hier verwendet, um die organischen Chlorverbindungen von den schneller eluieren Fetten und anderen hochmolekularen Verbindungen abzutrennen.

Nach einem von SPECHT & TILLKES (1980) beschriebenen Verfahren wurde das extrahierte Fett in einem Gemisch aus Cyclohexan / Ethylacetat (1:1), das als Laufmittel für die Gelsäule dient, aufgenommen. Es wurde je nach Fettmenge mit 10 ml oder 20 ml des Laufmittelmischung aufgefüllt, um eine Überladung der Säule mit Fett zu vermeiden. Ein Aliquot von 5 ml, das maximal 1 g Fett enthielt, wurde auf die Gelsäule (25 x 320 mm) aufgebracht. Die Elutionszeiten wurden vorab in einer mit Standardgemisch durchgeführten Fraktionierungskontrolle bestimmt, um ein nahezu verlustfreies Auffangen der Organochlorverbindungen bei möglichst vollständiger Abtrennung der Fettfraktion zu gewährleisten. Bei einer Laufmittgeschwindigkeit von 5 ml / min wurde nach 21 min das Eluat in einem Zeitintervall von 16 min aufgefangen. Anschließend wurde die Säule für weitere 4 min gespült.

Vor- und Nachlauf wurden verworfen. Das aufgefangene Eluat wurde am Vakuumrotationsverdampfer schonend auf 1 bis 2 ml eingengt, mit 10 ml Isooctan versetzt und erneut auf ca. 0.5 bis 1 ml eingengt.

### 3.2.6. Kieselgelchromatographie

Eine zusätzliche Reinigung der Proben wurde über die Mini-Kieselgel-Säulen-Chromatographie erreicht (SPECHT & TILLKES 1980). Diese aufgrund von Adsorptionseigenschaften trennende Chromatographie reinigt die Organochlor-Fraktion von Stoffen, die von der Gelsäule mit den organischen Chlorverbindungen zusammen eluieren, aber in der Gaschromatographie störend wirken. Außerdem ermöglicht sie eine Auftrennung der Chlorkohlenwasserstoffe in verschiedene Unterfraktionen durch Verwendung einer Serie unterschiedlich polarer Laufmittel.

Eine Glassäule (7 - 7.5 mm Innendurchmesser und ca. 23 cm Länge mit gezogenem Auslauf) wurde mit Glaswolle, 2 g desaktiviertem Kieselgel, ungefähr 1 cm hoch Natriumsulfat (geglüht) und einer Deckschicht aus Glaswolle gepackt.

Die Säule wurde vor der Trennung mit 10 ml n-Hexan gewaschen. Das eingeeengte Eluat der Gelchromatographie wurde mit einer Pipette auf die Säule gegeben und in Kolben sowie Pipette befindliche Probenreste mit 1 ml n-Hexan ebenfalls auf die Säule gespült. Es wurde mit 2 ml, dann nochmals 6 ml eines Gemisches aus n-Hexan / Toluol (65:35) in ein Reagenzglas eluiert. Ein zweites Eluat wurde nach Aufgabe von 2 ml des Gemisches und folgenden 6 ml Toluol auf die Säule in einem weiteren Reagenzglas aufgefangen.

In den Reagenzgläsern wurden die erhaltenen Eluate schonend am Vakuumrotationsverdampfer auf knapp 1 ml eingedampft. Diese Rückstände wurden in Glasgefäße mit Schraubdeckel und teflonlinierten Septen gebracht, mit n-Hexan exakt auf 1 ml aufgefüllt und bis zur gaschromatographischen Messung bei -20°C gelagert.

### 3.3. Gaschromatographie

In der vorliegenden Analyse wurde ein Gaschromatograph der Fa. Varian (Typ 3700) verwendet. Einige Proben wurden zusätzlich auf einem Gaschromatograph der Fa. Carlo Erba Instruments (Typ 5160 Mega) gemessen. Die Analyse der Proben auf zwei verschiedenen Chromatographen mit unterschiedlichen Trennungsbedingungen wurde zur Absicherung der Identifizierung der nachzuweisenden Substanzen durchgeführt.

Tab. 3.1: Parameter für die gaschromatographische Analyse.

Gaschromatograph	Varian 3700	Carlo Erba 5160 Mega
<b>Säule:</b>	Fused Silica DB 5 (0,25 mm x 30 m) auf Quarz, Fa. J&W, Filmbelegung: 5 % Phenyl- und 95 % Methylpolysiloxan, Trägergas: Stickstoff 5.0, Flow: 1.7 ml/min	Fused Silica DB 5 (0,25 mm x 30 m) auf Quarz, Fa. J&W, Filmbelegung: 5 % Phenyl- und 95 % Methylpolysiloxan, Vorsäule unbelegt (1 m), Trägergas: Helium 5.0, Flow: 1.8 ml/min
<b>Temperaturprogramm:</b>	120°C, mit 15°C/min auf 270°C, 30 min halten	80°C, mit 15°C/min auf 150°C, 2 min halten, mit 5°C/min auf 250°C, 25 min halten, mit 10°C/min auf 285°C, 1 min halten
<b>Injektor:</b>	Split (1:9), Temperatur: 250°C	On Column, Temperatur: 80°C
<b>Detektor:</b>	<sup>63</sup> Ni ECD, Zellenspülgas: Stickstoff 5.0, Flow: 30 ml/min, Temperatur: 330°C	<sup>63</sup> Ni ECD (Carlo Erba 400), Zellenspülgas: Stickstoff 5.0, Flow: 40 ml/min, Temperatur: 310°C, Pulsweite 4 µsec

An beiden Geräten wurde die Probe mit Hilfe eines Autosamplers direkt auf die Säule (Varian) bzw. die etwa 1 m lange unbelegte Vorsäule (Carlo Erba) injiziert. Es wurden nebeneinander jeweils ein Standard, der mit den jeweiligen Proben aufgearbeitete Blindwert und maximal fünf Proben analysiert. Injektor wie Säule waren temperaturprogrammiert. In Vorversuchen wurden optimale Temperaturprogramme für die Trennung der zu analysierenden Substanzen erarbeitet. Zur Detektion der organischen Chlorverbindungen wurde ein  $^{63}\text{Ni}$ -Elektroneneinfangdetektor eingesetzt. Alle am Gaschromatographen verwendeten Gase hatten die Reinheit 5.0 und wurden über vorgeschaltete Filter und Molekularsiebe (Hydrosorb- bzw. Oxysorb-Filter, Fa. Messer Griesheim) von Wasser und Sauerstoff gereinigt. Die gewählten Geräteparameter gehen aus Tab. 3.1 hervor.

### 3.3.1. Identifizierung der Substanzen

Es wurde von jeder zu untersuchenden Fischart ein Extrakt gaschromatographisch analysiert und deren Chromatogramme mit denen von Standards verglichen, um einen groben Überblick über die zu erwartenden Substanzen und deren Konzentrationen zu bekommen. Aus den erkannten Substanzen wurde ein Standard zusammengestellt. Die Probenchromatogramme wurden nach Kontrolle des zugehörigen Blindwertes anhand des Chromatogramms des in der Sequenz mitgelaufenen Vergleichsstandards ausgewertet. Wegen der geringen Zahl untersuchter Tiere und den geringen Substanzmengen wurde auf eine massenspektrometrische Absicherung verzichtet. Die Kontrolle der Identifizierung erfolgte stattdessen auf gaschromatischen Systemen mit unterschiedlicher Stoffaffinität.

### 3.3.2. Quantifizierung

Zur Quantifizierung der organischen Chlorverbindungen in den Proben wurden zwei verschiedene Verfahren verwendet:

- Wurde der die Menge einer bestimmten Substanz beschreibende Peak sowohl im Proben- als auch im Vergleichsstandard-Chromatogramm vom Integrator ausreichend genau identifiziert, wurde auf das automatisch errechnete Integral der Kurve (Area below curve, dimensionslos als „Counts“ ausgegeben) als Berechnungsgrundlage zurückgegriffen.
- War die Identifikation in Standard- oder Probenlauf unsicher, wurde bei den zugehörigen Chromatogrammen die Peakhöhe von einer konstruierten Basislinie aus auf 0,5 mm genau bestimmt und verglichen. Dies Verfahren lieferte - bei hohen und scharfen Peaks - ähnlich genaue Werte wie die automatische Methode.

### 3.4. Datenverarbeitung

#### 3.4.1. Umrechnung in Konzentrationen

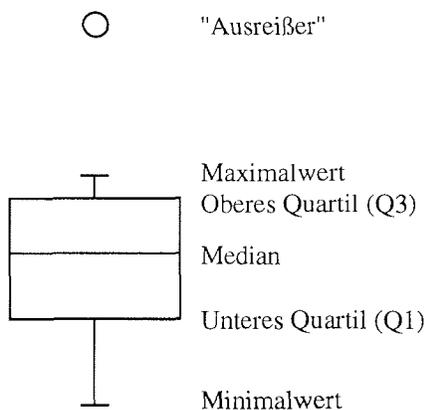
Zur Umrechnung der Rohdaten (Counts bzw. Peakhöhen) wurden die durch Vergleich im Extrakt bestimmten Konzentrationen mit Hilfe einfacher Dreisatzrechnung auf die eingewogene Fisch- bzw. Lipidmenge zurückgerechnet. Die Umrechnung und die Errechnung von Mittelwert, Median und Standardabweichungen erfolgte auf einem Apple Macintosh mit Excel 4.0 (Fa. Microsoft).

#### 3.4.2. Korrelationen

Die erhaltenen Schadstoffkonzentrationen wurden mit den beim Fang erhobenen Fischdaten - Art, Geschlecht, Standardlänge und Gewicht - korreliert. Aus statistischen Gründen wurden nur die Fremdstoffe quantitativ ausgewertet, die in einer Art mindestens zweimal nachgewiesen wurden.

#### 3.4.3. Grafische Auswertung

Alle Grafiken wurden mit KaleidaGraph 3.0 (Fa. Abelbeck Software) erzeugt und z.T. in Canvas (Fa. Deneba) weiterbearbeitet. Die grafische Darstellung der Ergebnisse erfolgte vorwiegend mit Hilfe von Box-Whisker Plots (Abb. 3.3). Box-Whisker Plots bieten bei hohem Informationsgehalt und guter Übersichtlichkeit vor allem eine Vergleichsmöglichkeit der für diese Untersuchung wichtigen Parameter Median, Maximal- und Minimalwert sowie oberes und unteres Quartil in einer Grafik. Um das Verhältnis verschiedener Schadstoffkonzentrationen zueinander übersichtlicher darzustellen, wurden einige Schadstoffe addiert. So wurden als Summe DDT, DDD und DDE ( $\sum$  DDT) sowie die PCB Nr. 101, 141, 153, 169, 170 und 180 („ $\sum$  6 PCB“) betrachtet.



**Abb. 3.3:** Schema des zur Darstellung der Ergebnisse verwendeten Box-Whisker Plots. Ausreißer sind Werte, die mehr als eineinhalbfache der Interquartilsdistanz ( $Q3-Q1$ ) oberhalb [bzw. unterhalb] des oberen [unteren] Quartils liegen. Solche Werte gehen dennoch in die Berechnung des Medians und der Quartile ein. Der T-Balken zeigt hierbei den nächstniedrigeren [-höheren] Wert an.

### 3.5. Absicherung der Methode

#### 3.5.1. Lipidextraktion

Eine gute Übereinstimmung der ermittelten Lipidgehalte findet sich bei einem Vergleich des Ultraturaxverfahrens, das in dieser Arbeit zur Anwendung gekommen ist, mit einer von FRIEDRICH (1992) an Fischen der gleichen Art und Größenklasse durchgeführten gravimetrischen Lipidextraktion (in Anlehnung an FOLCH et al. 1957) (Tab. 3.2). Der weitere Vergleich von Aliquotaufarbeitungen mit verschiedenen Lipidextraktionsmethoden (Ultraturax-, Soxhlet- und gravimetrische Lipidextraktion) zeigt, daß die Ultraturax-Lipidextraktion ein geeignetes Extraktionsverfahren ist, das gut verwendbare Lipidgewichte ergibt.

**Tab. 3.2:** Vergleich verschiedener Lipidextraktionsmethoden an Fischen der gleichen Art und Größenklasse: Gravimetrische Methode (FRIEDRICH 1992 in Anlehnung an FOLCH et al. 1957) und Ultraturax-Verfahren (diese Arbeit). n = Anzahl Fische. Mw = Mittelwert.

Spezies, Größenklasse	Methode	n	Lipidgehalt, Mw % Feuchtgewicht	Standarddeviation % Feuchtgewicht	Quelle
<i>P. antarcticum</i> 30-40 g Feuchtgewicht	gravimetrisch	6	12.28	1.49	FRIEDRICH 1992
	Ultraturax	5	12.19	2.62	diese Arbeit
<i>A. mitopteryx</i> 100-200 g Feuchtgew.	gravimetrisch	6	21.06	0.97	FRIEDRICH 1992
	Ultraturax	6	18.35	1.43	diese Arbeit

#### 3.5.2. Standardherstellung

Für die Herstellung des Standards wurden die einzelnen Organohalogenverbindungen in mindestens 99.0 % Reinheit verwendet. Die Einzelsubstanzen waren in einer Konzentration im ng/µl-Bereich in Cyclohexan gelöst, beispielsweise alle PCB-Kongenere in der Konzentration 10 ng/µl. Bei 20°C wurden mit Hilfe einer Mikropipette Aliquote von jeweils 100 µl (bei PCB-Kongeneren z.B. entsprechend 1 µg) in einen 100 ml-Meßkolben überführt und mit n-Hexan auf exakt 100 ml aufgefüllt. Entsprechend der Ursprungskonzentrationen enthielt der Standard die in Tab. 3.3 angegebenen Konzentrationen.

**Tab. 3.3:** Konzentrationen im Referenzstandard.

Substanz	Konzentration	
$\alpha$ -HCH	6.77	pg/ $\mu$ l
$\beta$ -HCH	7.76	pg/ $\mu$ l
$\gamma$ -HCH	8.27	pg/ $\mu$ l
HCB	5.51	pg/ $\mu$ l
DDT	7.72	pg/ $\mu$ l
DDD	6.71	pg/ $\mu$ l
DDE	6.92	pg/ $\mu$ l
cis-Chlordan	10	pg/ $\mu$ l
trans-Chlordan	10	pg/ $\mu$ l
OCS	5.77	pg/ $\mu$ l
26	10	pg/ $\mu$ l
28	10	pg/ $\mu$ l
44	10	pg/ $\mu$ l
49	10	pg/ $\mu$ l
52	10	pg/ $\mu$ l
66	10	pg/ $\mu$ l
92	10	pg/ $\mu$ l
101	10	pg/ $\mu$ l
128	10	pg/ $\mu$ l
138	10	pg/ $\mu$ l
141	10	pg/ $\mu$ l
149	10	pg/ $\mu$ l
151	10	pg/ $\mu$ l
153	10	pg/ $\mu$ l
169	10	pg/ $\mu$ l
170	10	pg/ $\mu$ l
177	10	pg/ $\mu$ l
180	10	pg/ $\mu$ l
183	10	pg/ $\mu$ l
187	10	pg/ $\mu$ l
194	10	pg/ $\mu$ l
198	10	pg/ $\mu$ l
201	10	pg/ $\mu$ l
Heptachlorepoxyd	6.28	pg/ $\mu$ l

### 3.5.3. Linearität

Da der Detektor bei hohen Stoffkonzentrationen überladen wird, muß der lineare Konzentrationsbereich des Detektors bestimmt werden, also der Bereich, in dem die Signalstärke der Stoffkonzentration proportional ist. Beispielhaft ist in Abb. 3.4 die Linearität für DDT und für PCB 153 grafisch dargestellt.

### 3.5.4. Richtigkeit, Reproduzierbarkeit und Wiederfindung

*Richtigkeit.* Im Rahmen eines von der Gesellschaft deutscher Chemiker (Fachgruppe Lebensmittelchemie) durchgeführten Ringversuches wurde die Richtigkeit des Aufarbeitungsverfahrens und der Auswertung überprüft.

*Reproduzierbarkeit.* Die Reproduzierbarkeit oder Präzision wurde durch Aliquotaufarbeitungen und Mehrfachinjektionen von Standardlösungen während der Analyse überprüft.

*Wiederfindung.* In Vorversuchen wurden mehrmals die Verluste sowohl bei der Gesamtaufarbeitung wie auch bei den einzelnen Aufarbeitungsschritten mit Hilfe von Eichlösungen überprüft. Anfänglich auftretende Verluste konnten durch schonendes Abrotieren unter sorgsamer Kontrolle der Wasserbadtemperatur vermieden werden. Zur Kontrolle der Wiederfindung wurden allen Proben und den Blindproben unmittelbar vor der Homogenisierung 10 pg Heptachlorepoxyd als interner Standard zudotiert. Heptachlorepoxyd eignete sich als interner Standard, weil - wie in Vorversuchen sichergestellt - alle untersuchten Proben im Elutionsbereich des Heptachlorepoxyd eine saubere Basislinie aufwiesen. In der verwendeten Kieselgelchromatographie erscheint Heptachlorepoxyd allerdings sowohl im ersten als auch im zweiten Eluat. Der interne Standard wurde daher als qualitative Kontrolle verwendet.

ren unter sorgsamer Kontrolle der Wasserbadtemperatur vermieden werden. Zur Kontrolle der Wiederfindung wurden allen Proben und den Blindproben unmittelbar vor der Homogenisierung 10 pg Heptachlorepoxyd als interner Standard zudotiert. Heptachlorepoxyd eignete sich als interner Standard, weil - wie in Vorversuchen sichergestellt - alle untersuchten Proben im Elutionsbereich des Heptachlorepoxyd eine saubere Basislinie aufwiesen. In der verwendeten Kieselgelchromatographie erscheint Heptachlorepoxyd allerdings sowohl im ersten als auch im zweiten Eluat. Der interne Standard wurde daher als qualitative Kontrolle verwendet.

*Überprüfung möglicher methodischer Fehler bei der Probenahme.* Eine mögliche Verunreinigung der Proben bei der Verarbeitung in der Antarktis durch Einschweißen in Lebensmittel-Gefrierbeutel (siehe oben) wurde durch mehrfache gaschromatographische Analyse von Extrakten der verwendeten Folie ausgeschlossen.

### 3.5.5. Blindwert

Bei der Aufreinigung von jeweils fünf Proben wurde eine Blindprobe mitgeführt. Als Beispiel ist in Abb. 4.3a das Chromatogramm eines Blindwertes wiedergegeben.

### 3.5.6. Zweidimensionale Gaschromatographie

Peaks mit der gleichen Retentionszeit in Standard und Probe lassen darauf schließen, daß es sich um die gleiche Substanz handelt. Diese Annahme wurde durch die zweidimensionale Gaschromatographie anhand der Signale von PCB 138 bestätigt.

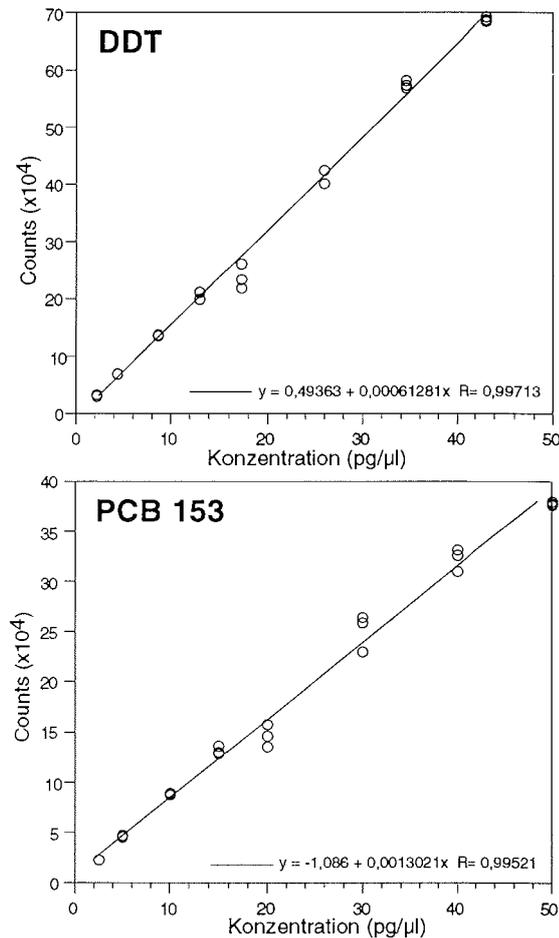


Abb. 3.4: Eichgeraden für DDT und PCB 153.

### 3.5.7. Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen für die untersuchten persistenten chlororganischen Substanzen in den Fischen sind abhängig von :

- stoffspezifischer Empfindlichkeit des Detektors
- eingesetzter Probenmenge
- Injektionsvolumen in den Gaschromatographen und dem
- Rauschen des Detektorsignals.

Die Empfindlichkeit des ECD für die nachzuweisenden Substanzen wurde über das doppelte Signal-/Rauschverhältnis verdünnter Standards bestimmt. Die stoffspezifischen Nachweisgrenzen lagen zwischen 0.10 pg/ $\mu$ l (z.B. *trans*-Chlordan, PCB 180) und 1.00 pg/ $\mu$ l (z.B. PCB 49).

Mit Hilfe der maximalen Probenmengen, den stoffspezifischen Nachweisgrenzen und dem Injektionsvolumen von 1  $\mu$ l wurden die Nachweisgrenzen für die untersuchten Fischhomogenate errechnet. Da aufgrund des unterschiedlichen Fettgehaltes die Feucht- bzw. Lipideinwaage der Proben schwankte, wurden die Nachweisgrenzen für die vier untersuchten Fischarten getrennt berechnet. Es ergaben sich je nach Schadstoff und Fischart folgende Nachweisgrenzen:

Bezug auf das Feuchtgewicht:

- minimal 0.01  $\mu$ g/kg Feuchtgewicht (z.B. *P. antarcticum*: PCB 180)
- maximal 0.20  $\mu$ g/kg Feuchtgewicht (z.B. *A. mitopteryx*: PCB 49)
- im Mittel etwa 0.05  $\mu$ g/kg Feuchtgewicht

Bezug auf die Lipideinwaage:

- minimal 0.12  $\mu$ g/kg Lipidgewicht (z.B. *C. myersi*: PCB180)
- maximal 10.00  $\mu$ g/kg Lipidgewicht (z.B. *T. lepidorhinus*: PCB 26)
- im Mittel etwa 1  $\mu$ g/kg Lipidgewicht

Eine Auflistung der Nachweisgrenzen ist Tab. 3.4 zu entnehmen. Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze flossen nicht in die statistischen Berechnungen ein. Einige Substanzen waren in den Probenchromatogrammen regelmäßig von sogenannten Störpeaks überlagert oder aus anderen Gründen nicht auswertbar (siehe Kap. 4).

### 3.5.8. Statistische Bearbeitung

Zur Beschreibung mittlerer Werte in dieser Arbeit wurde der Median herangezogen, da meist kleine Stichprobenumfänge mit großer Streuung und Ausreißern oder schiefe Verteilungen vorlagen. Als Streuungsmaß dient in den Tabellen die „Mittlere absolute Abweichung vom Median“ (MAM, SACHS 1992), die nach folgender Formel berechnet wurde:

$$MAM = \frac{\sum_{i=1}^k |x_i - \bar{x}|}{n - 1}$$

**Tab. 3.4:** Nachweisgrenzen der Analyse. a: Bezug auf Feuchtgewicht, b: Bezug auf Lipidgewicht. \*= Der Berechnung wurde 1.5 g Einwaage zugrundegelegt (maximale Beladung der Gelsäule mit Lipid).

a Nachweisgrenzen ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ Feuchtgewicht)					
Stoff	pg/ $\mu\text{l}$	<i>P. antarcticum</i>	<i>T. lepidorhinus</i>	<i>C. myersi</i>	<i>A. mitopteryx</i>
$\alpha$ -HCH	0.14	0.01 - 0.03	0.01 - 0.02	0.01 - 0.02	0.03 - 0.03
$\beta$ -HCH	0.39	0.04 - 0.08	0.04 - 0.07	0.04 - 0.05	0.08 - 0.08
$\gamma$ -HCH	0.17	0.02 - 0.03	0.02 - 0.03	0.02 - 0.02	0.03 - 0.03
HCB	0.11	0.01 - 0.02	0.01 - 0.02	0.01 - 0.01	0.02 - 0.02
DDT	0.15	0.02 - 0.03	0.02 - 0.03	0.02 - 0.02	0.03 - 0.03
DDD	0.13	0.01 - 0.03	0.01 - 0.02	0.01 - 0.02	0.03 - 0.03
DDE	0.14	0.01 - 0.03	0.01 - 0.03	0.01 - 0.02	0.03 - 0.03
cis-C	0.50	0.05 - 0.10	0.05 - 0.09	0.05 - 0.06	0.10 - 0.10
trans-C	0.10	0.01 - 0.02	0.01 - 0.02	0.01 - 0.01	0.02 - 0.02
OCS	0.12	0.01 - 0.02	0.01 - 0.02	0.01 - 0.01	0.02 - 0.02
PCB 44	0.50	0.05 - 0.10	0.05 - 0.09	0.05 - 0.06	0.10 - 0.10
PCB 49	1.00	0.10 - 0.20	0.11 - 0.18	0.10 - 0.13	0.20 - 0.20
PCB 52	1.00	0.10 - 0.20	0.11 - 0.18	0.10 - 0.13	0.20 - 0.20
PCB 66	1.00	0.10 - 0.20	0.11 - 0.18	0.10 - 0.13	0.20 - 0.20
PCB 101	1.00	0.10 - 0.20	0.11 - 0.18	0.10 - 0.13	0.20 - 0.20
PCB 138	0.20	0.02 - 0.04	0.02 - 0.04	0.02 - 0.03	0.04 - 0.04
PCB 141	1.00	0.10 - 0.20	0.11 - 0.18	0.10 - 0.13	0.20 - 0.20
PCB 151	0.50	0.05 - 0.10	0.05 - 0.09	0.05 - 0.06	0.10 - 0.10
PCB 153	0.20	0.02 - 0.04	0.02 - 0.04	0.02 - 0.03	0.04 - 0.04
PCB 169	0.20	0.02 - 0.04	0.02 - 0.04	0.02 - 0.03	0.04 - 0.04
PCB 170	0.10	0.01 - 0.02	0.01 - 0.02	0.01 - 0.01	0.02 - 0.02
PCB 177	0.20	0.02 - 0.04	0.02 - 0.04	0.02 - 0.03	0.04 - 0.04
PCB 180	0.10	0.01 - 0.02	0.01 - 0.02	0.01 - 0.01	0.02 - 0.02
PCB 198	0.20	0.02 - 0.04	0.02 - 0.04	0.02 - 0.03	0.04 - 0.04
Feuchteinh. (g)		10 - 20	11 - 19	16 - 20	10 - 10

b Nachweisgrenzen ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ Lipidgewicht)					
Stoff	pg/ $\mu\text{l}$	<i>P. antarcticum</i>	<i>T. lepidorhinus</i>	<i>C. myersi</i>	<i>A. mitopteryx</i>
$\alpha$ -HCH	0.14	0.18 - 0.90	0.19 - 1.35	0.16 - 0.45	0.18 - 0.21
$\beta$ -HCH	0.39	0.52 - 2.59	0.55 - 3.88	0.46 - 1.29	0.52 - 0.60
$\gamma$ -HCH	0.17	0.22 - 1.10	0.24 - 1.65	0.19 - 0.55	0.22 - 0.25
HCB	0.11	0.15 - 0.73	0.16 - 1.10	0.13 - 0.37	0.15 - 0.17
DDT	0.15	0.21 - 1.03	0.22 - 1.54	0.18 - 0.51	0.21 - 0.24
DDD	0.13	0.18 - 0.89	0.19 - 1.34	0.16 - 0.45	0.18 - 0.21
DDE	0.14	0.18 - 0.92	0.20 - 1.38	0.16 - 0.46	0.18 - 0.21
cis-C	0.50	0.67 - 3.33	0.71 - 5.00	0.59 - 1.67	0.67 - 0.77
trans-C	0.10	0.13 - 0.67	0.14 - 1.00	0.12 - 0.33	0.13 - 0.15
OCS	0.12	0.15 - 0.77	0.16 - 1.15	0.14 - 0.38	0.15 - 0.18
PCB 44	0.50	0.67 - 3.33	0.71 - 5.00	0.59 - 1.67	0.67 - 0.77
PCB 49	1.00	1.33 - 6.67	1.43 - 10.00	1.18 - 3.33	1.33 - 1.54
PCB 52	1.00	1.33 - 6.67	1.43 - 10.00	1.18 - 3.33	1.33 - 1.54
PCB 66	1.00	1.33 - 6.67	1.43 - 10.00	1.18 - 3.33	1.33 - 1.54
PCB 101	1.00	1.33 - 6.67	1.43 - 10.00	1.18 - 3.33	1.33 - 1.54
PCB 138	0.20	0.27 - 1.33	0.29 - 2.00	0.24 - 0.67	0.27 - 0.31
PCB 141	1.00	1.33 - 6.67	1.43 - 10.00	1.18 - 3.33	1.33 - 1.54
PCB 151	0.50	0.67 - 3.33	0.71 - 5.00	0.59 - 1.67	0.67 - 0.77
PCB 153	0.20	0.27 - 1.33	0.29 - 2.00	0.24 - 0.67	0.27 - 0.31
PCB 169	0.20	0.27 - 1.33	0.29 - 2.00	0.24 - 0.67	0.27 - 0.31
PCB 170	0.10	0.13 - 0.67	0.14 - 1.00	0.12 - 0.33	0.13 - 0.15
PCB 177	0.20	0.27 - 1.33	0.29 - 2.00	0.24 - 0.67	0.27 - 0.31
PCB 180	0.10	0.13 - 0.67	0.14 - 1.00	0.12 - 0.33	0.13 - 0.15
PCB 198	0.20	0.27 - 1.33	0.29 - 2.00	0.24 - 0.67	0.27 - 0.31
Lipideinh. (g)		0.3 - 1.9*	0.2 - 1.4	0.6 - 1.7*	1.3 - 2.6*

Im Anhang sind zusätzlich Maximal- und Minimalwert sowie zum Vergleich Mittelwert und Standardabweichung angegeben. Mediane und Mittelwerte divergieren nur selten, ebenso MAM und Standardabweichung. Um die Verteilung der Daten in den Grafiken einzubeziehen, wurden als Darstellungsformen Box-Whisker-Plots oder Punktdiagramme gewählt (s. Kap. 3.4.3). Da für eine statistische Bearbeitung ein Stichprobenumfang von  $n \geq 10$  vorliegen sollte, wurde auf eine statistische Absicherung der Unterschiede mit Hilfe von Tests verzichtet.

## 4. Ergebnisse

Die Ergebnisse werden vorwiegend grafisch dargestellt. Einzelergebnisse sind im Anhang wiedergegeben. Vergleiche von Männchen und Weibchen wurden nur bei *Chionodraco myersi* angestellt, weil nur bei dieser Art sowohl eine durchgehende Geschlechtsbestimmung als auch eine annähernde Gleichverteilung von Männchen und Weibchen im Probenmaterial vorlag.

### 4.1. Lipidgehalt

Der Lipidgehalt der untersuchten Arten ist in Abb. 4.1 dargestellt. Der Lipidgehalt der drei Arten *P. antarcticum*, *T. lepidorhinus* und *C. myersi* (Mediane 9.42 %, 4.45 % und

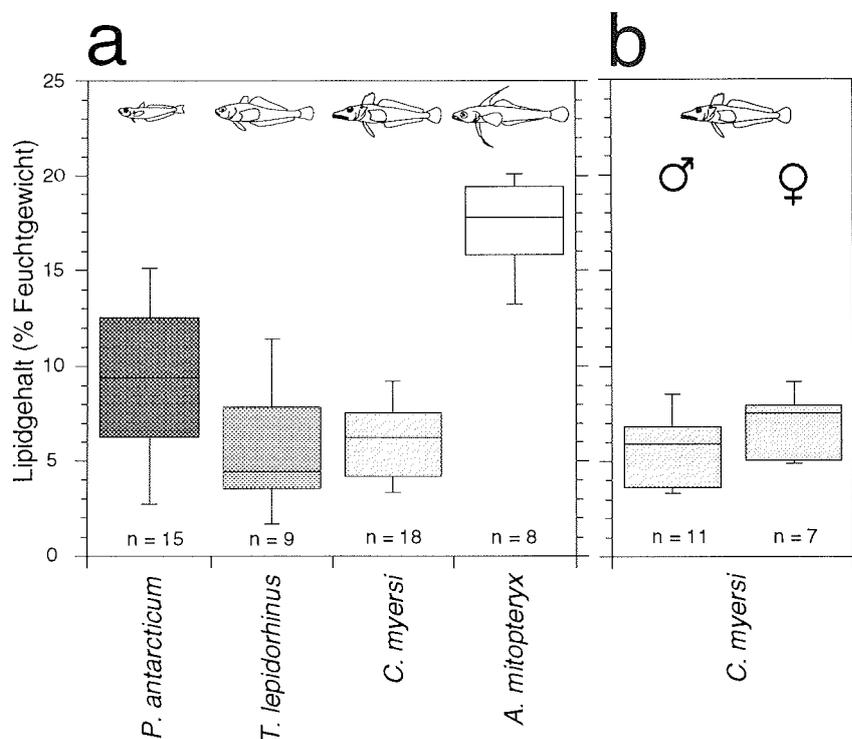


Abb. 4.1: Lipidgehalt der untersuchten Fische in Prozent des Feuchtgewichtes. a: Vergleich der 4 Arten. b: Vergleich der Geschlechter in *C. myersi*. n = Anzahl Individuen.

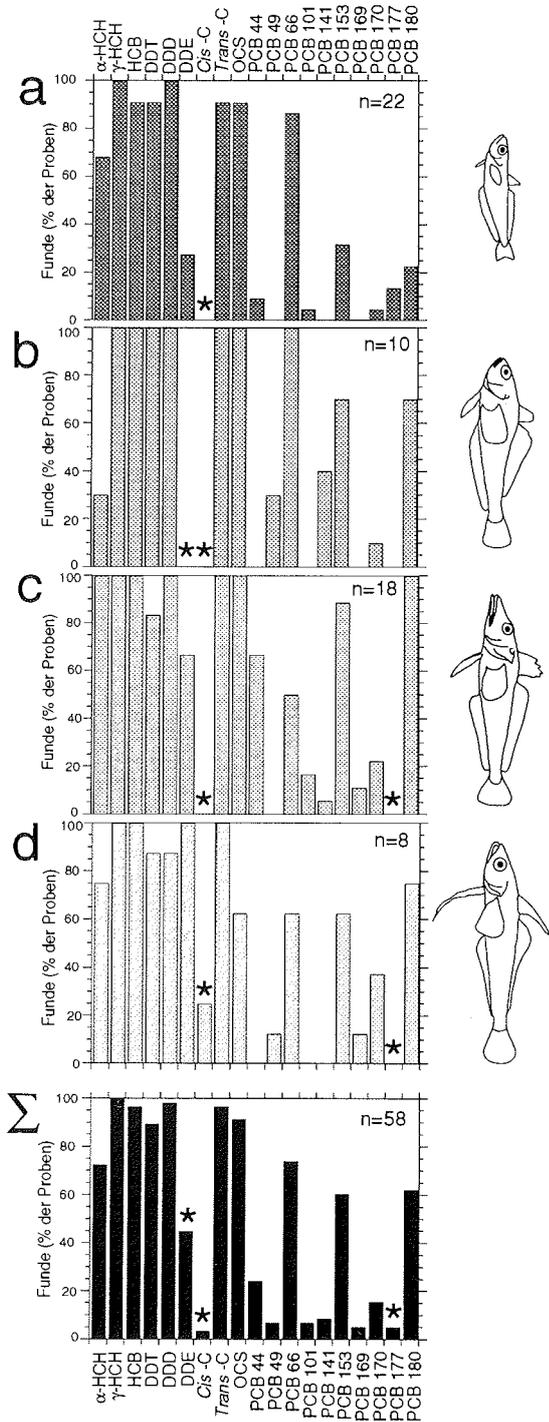
6.24 %) ist ähnlich, jedoch bei *A. mitopteryx* deutlich höher (Median 17.80 % Feuchtgewicht, Abb. 4.1 a). Der Lipidgehalt der untersuchten Männchen und Weibchen von *C. myersi* (Abb. 4.1 b) ist annähernd gleich (Mediane: Männchen 5.96 %, Weibchen 7.55 %).

#### 4.2. Qualitativer Schadstoffnachweis

In den untersuchten Fischen ließen sich 24 chlororganische Verbindungen in sehr unterschiedlichen Konzentrationen nachweisen:

- α-HCH, β-HCH, γ-HCH,
- HCB,
- 4,4'-DDT, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE,
- cis-Chlordan, trans-Chlordan,
- Octachlorstyrol,
- PCB Nr. 44, 49, 52, 66, 101, 138,
- 141, 151, 153, 169, 170, 177,
- 180, 198 (BZ-Nummern).

Abb. 4.2 zeigt, in wieviel Prozent der Proben (einer Art bzw. gesamt) die Schadstoffe nachweisbar waren.



**Abb. 4.2:** Nachweishäufigkeit ausgewählter Schadstoffe in Prozent der untersuchten Proben. **a:** *P. antarcticum*. **b:** *T. lepidorhinus*. **c:** *C. myersi*. **d:** *A. mitopteryx*. **Σ:** Summe aller Proben. \* = zum Teil wegen Peaküberlagerung nicht auswertbar. n = Anzahl Individuen.

In allen untersuchten Fischen waren Organochlorverbindungen nachweisbar. Während  $\gamma$ -HCH, HCB, DDT, DDD, *trans*-Chlordan und OCS in fast allen Proben nachweisbar waren, wurden die PCB Nr. 44, 49, 101, 141 und 169 nur selten oder nur in einer Art gefunden. Die Bestimmung von DDE, *cis*-Chlordan und PCB Nr. 177 ist unsicher, da diese Schadstoffe regelmäßig durch Störpeaks überlagert waren. *cis*-Chlordan in *P. antarcticum* bzw. *cis*-Chlordan und DDE in *T. lepidorhinus* waren lediglich mit einer verbesserten GC-Technik (siehe Kap. 3) analysierbar. Die größten Belastungen zeigten sich in *C. myersi*, dagegen ließen sich in *P. antarcticum* nur wenige Schadstoffe regelmäßig nachweisen. Unter den HCH-Isomeren war  $\gamma$ -HCH in allen Proben,  $\alpha$ -HCH in 72 % der Proben und  $\beta$ -HCH in nur einer Probe nachweisbar. Die PCB Nr. 153, 169, 170 und 180 fanden sich von *P. antarcticum* über *T. lepidorhinus* zu *C. myersi* immer häufiger.

### 4.3. Quantitativer Schadstoffnachweis

#### 4.3.1. Vergleich der Arten

Neben den identifizierten Peaks sind in den Gaschromatogrammen zahlreiche kleinere sowie einige intensive Peaks zu erkennen, die nicht identifiziert werden konnten. Innerhalb der Arten traten diese Peaks so regelmäßig auf, daß anhand der Chromatogrammmuster auf die Art zurückgeschlossen werden kann (Fingerprint) (siehe Abb. 4.3).

In allen Arten fanden sich hohe HCB-Konzentrationen und relativ hohe Konzentrationen für  $\gamma$ -HCH, die DDT-Derivate, *trans*-Chlordan, OCS sowie die PCB Nr. 66, 153 und 180. *A. mitopteryx* weist bezogen auf das Feuchtgewicht hohe Werte auf; bei Bezug auf das Lipidgewicht ist der Befund weniger auffällig. Hier liegen die Mediane von *T. lepidorhinus* durchgehend hoch. *P. antarcticum* und *C. myersi* zeigen auf Feucht- wie auf Lipidgewicht bezogen niedrige Konzentrationen (Abb. 4.4 und Tab. 4.1).

Abb 4.5 a zeigt bei Bezug auf das Feuchtgewicht ähnliche HCB-Konzentrationen der drei Arten *P. antarcticum* (1.21  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), *T. lepidorhinus* (1.03  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) und *C. myersi* (1.54  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), jedoch wesentlich höhere Konzentrationen bei *A. mitopteryx* (5.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Feuchtgewicht, Mediane). Bei Bezug auf das Lipidgewicht (Abb. 4.5 b) dominiert die HCB-Konzentration in *A. mitopteryx* (27.76  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) weniger deutlich und nimmt zu *P. antarcticum* (16.44  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Lipidgewicht, Mediane) ab. Die Verteilung der Konzentrationen von *trans*-Chlordan und  $\alpha$ -HCH über die Arten ist der von HCB ähnlich. Die Konzentrationen von PCB 153 sind bezogen auf das Feuchtgewicht (Abb. 4.5 c) in den Arten nicht sehr unterschiedlich, es zeigt sich jedoch folgende Reihung: *T. lepidorhinus* weist



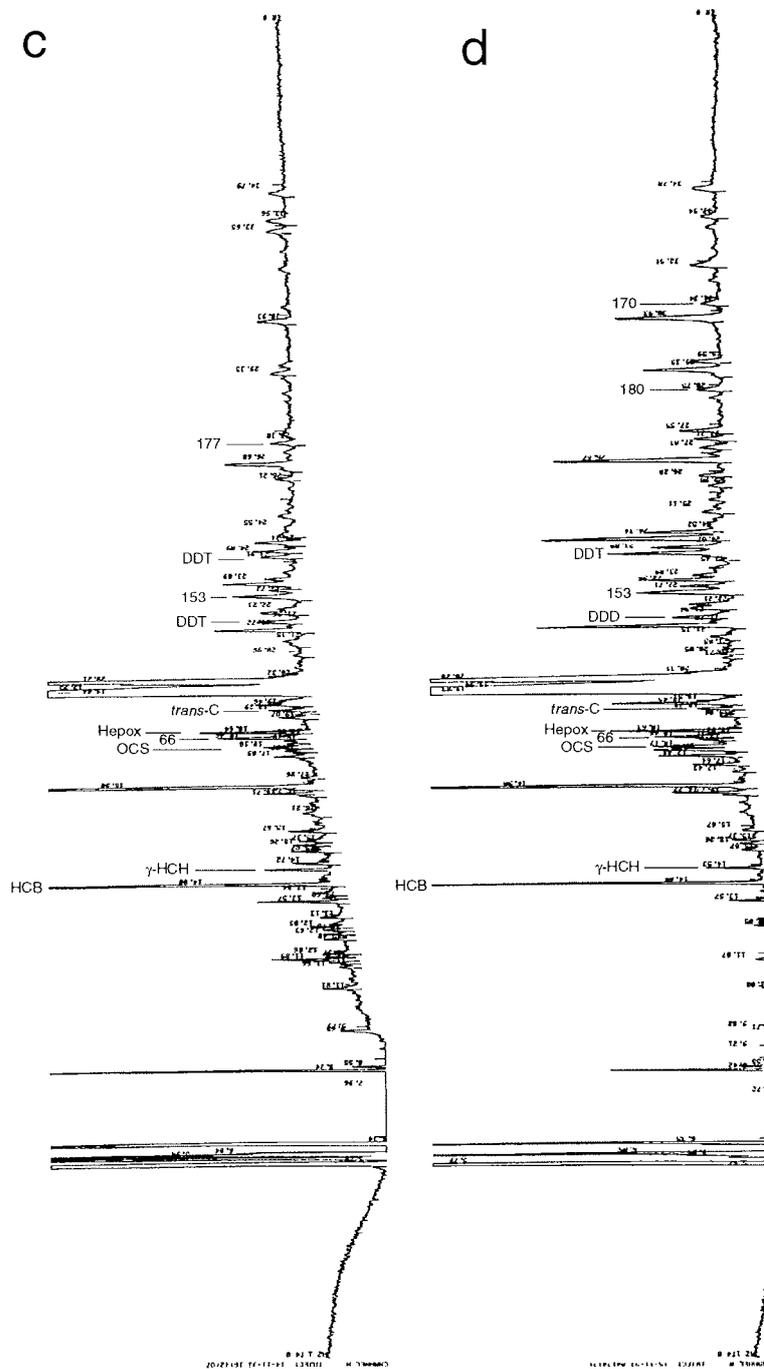


Abb. 4.3 (Fortsetzung): c: *P. antarcticum* (Fischnr. P 1), d: *T. lepidorhinus* (T 9). Hepox = Heptachlor-epoxid (interner Standard). trans-C. cis-C = trans-Chlordan, cis-Chlordan.

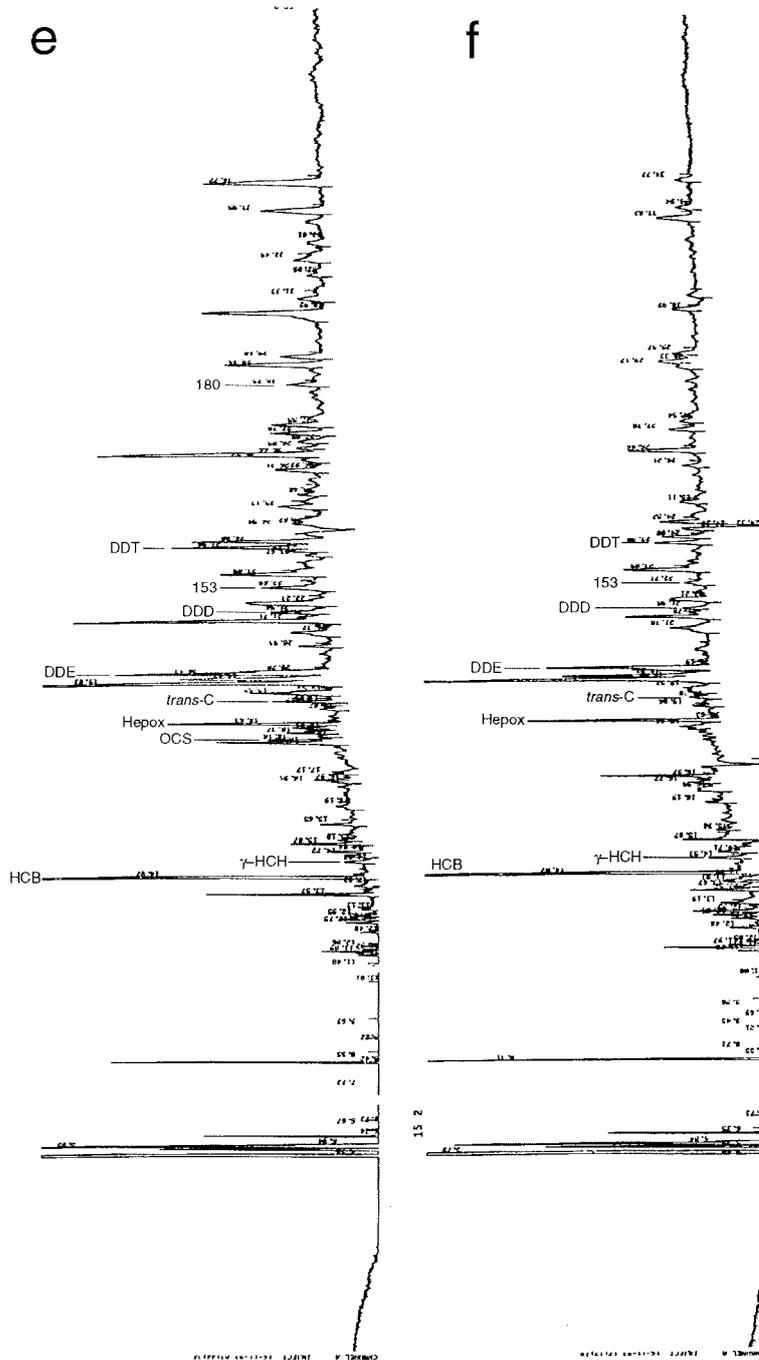
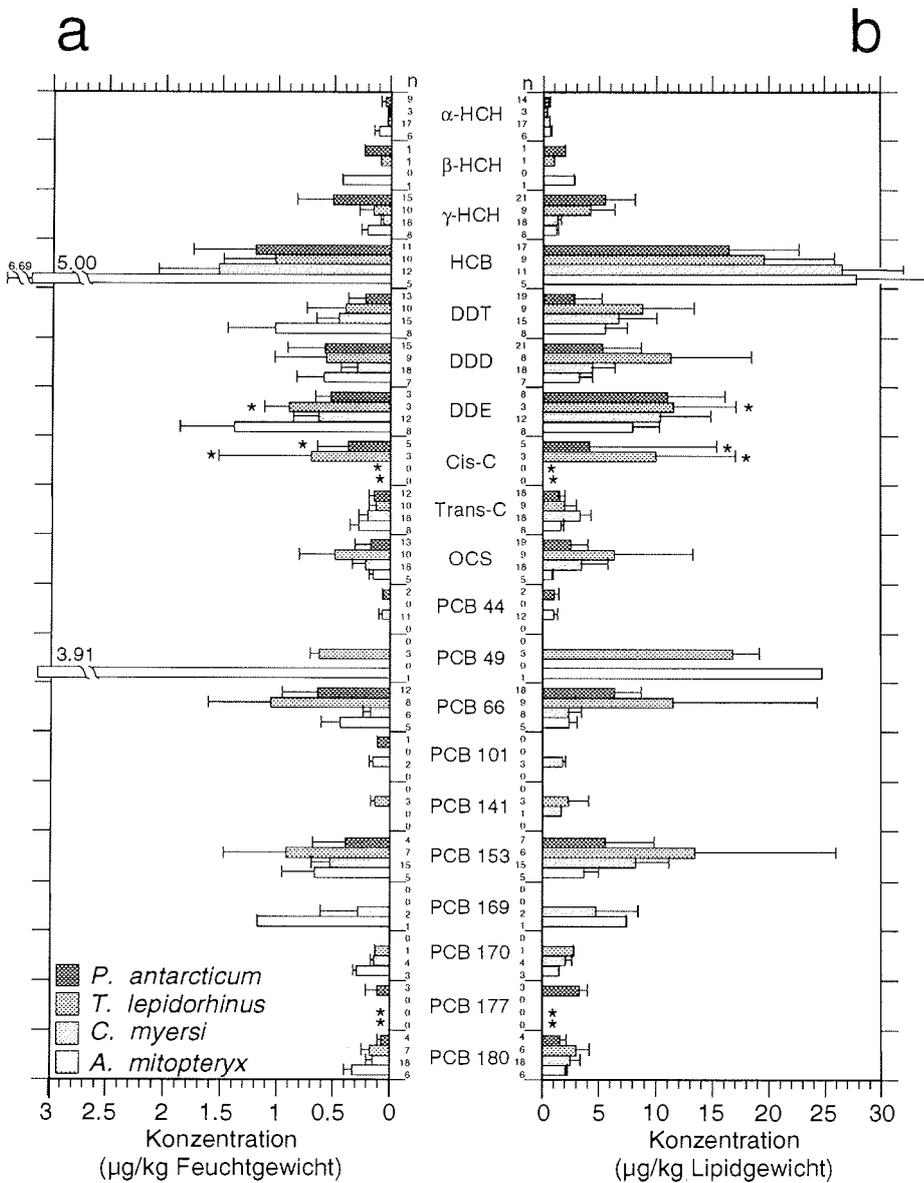


Abb. 4.3 (Fortsetzung): e: *C. myersi* (C 11), f: *A. mitopteryx* (A 2). Hepox = Heptachlorepoxid (inter-ner Standard), *trans*-C, *cis*-C = *trans*-Chlordan, *cis*-Chlordan.



**Abb. 4.4:** Mediane der Schadstoffkonzentrationen. **a:** in µg/kg Feuchtwicht, **b:** in µg/kg Lipidgewicht. T-Balken = positive Mittlere absolute Abweichung vom Median (MAM), n = Anzahl Individuen, \* = zum Teil durch Störpeaks überlagert.

**Tab. 4.1:** Konzentrationen ausgewählter Schadstoffe in den untersuchten Antarktischen. **a:** in µg/kg Feuchtgewicht, **b:** in µg/kg Lipidgewicht. n = Anzahl Individuen, MAM = Mittlere absolute Abweichung vom Median. Minimal- und Maximalwerte sowie Mittelwerte und Standardabweichungen sind im Anhang aufgeführt.

<b>a</b>												
Substanz	<i>P. antarcticum</i>			<i>T. lepidorhinus</i>			<i>C. myersi</i>			<i>A. mitopteryx</i>		
	n	Median	MAM	n	Median	MAM	n	Median	MAM	n	Median	MAM
α-HCH	9	0.05	0.03	3	0.02	0.01	17	0.02	0.01	6	0.11	0.04
β-HCH	1	0.24	-	1	0.09	-	0			1	0.43	-
γ-HCH	15	0.52	0.31	10	0.16	0.12	18	0.07	0.02	8	0.21	0.05
HCB	11	1.21	0.55	10	1.03	0.46	12	1.54	0.52	5	5.00	1.69
DDT	13	0.23	0.14	10	0.40	0.35	15	0.46	0.19	8	1.03	0.42
DDD	15	0.59	0.33	9	0.58	0.46	18	0.30	0.14	7	0.59	0.24
DDE	3	0.53	0.13	3	0.91	0.21	12	0.64	0.22	8	1.40	0.47
<i>Cis</i> -Chlordan	5	0.38	0.27	3	0.71	0.82	0			0		
<i>Trans</i> -Chlordan	12	0.14	0.04	10	0.13	0.05	18	0.20	0.07	8	0.28	0.07
OCS	13	0.18	0.13	10	0.50	0.31	18	0.22	0.12	5	0.15	0.03
PCB 44	2	0.06	0.01	0			11	0.07	0.03	0		
PCB 49	0			3	0.63	0.08	0			1	3.91	-
PCB 66	12	0.65	0.31	8	1.07	0.55	6	0.17	0.06	5	0.44	0.17
PCB 101	1	0.11	-	0			2	0.15	0.02	0		
PCB 141	0			3	0.13	0.03	0			0		
PCB 153	4	0.39	0.29	7	0.92	0.56	15	0.53	0.16	5	0.67	0.29
PCB 169	0			0			2	0.28	0.33	1	1.18	-
PCB 170	0			1	0.12	-	4	0.14	0.03	3	0.29	0.03
PCB 177	3	0.11	0.10	0			0			0		
PCB 180	4	0.08	0.02	7	0.17	0.07	18	0.15	0.05	6	0.33	0.07

<b>b</b>												
Substanz	<i>P. antarcticum</i>			<i>T. lepidorhinus</i>			<i>C. myersi</i>			<i>A. mitopteryx</i>		
	n	Median	MAM	n	Median	MAM	n	Median	MAM	n	Median	MAM
α-HCH	14	0.48	0.17	3	0.27	0.10	17	0.49	0.11	6	0.58	0.19
β-HCH	1	1.95	-	1	0.96	-	0			1	2.74	-
γ-HCH	21	5.49	2.69	9	4.17	2.22	18	1.26	0.40	8	1.17	0.22
HCB	17	16.44	6.27	9	19.58	6.28	11	26.50	5.85	5	27.76	8.80
DDT	19	2.78	2.48	9	8.73	4.68	15	6.68	3.42	8	5.51	2.04
DDD	21	5.25	3.45	8	11.31	7.18	18	4.37	2.10	7	3.21	1.25
DDE	8	11.03	5.09	3	11.52	5.64	12	10.33	4.57	8	7.93	2.41
<i>Cis</i> -Chlordan	5	4.14	11.26	3	9.97	7.11	0			0		
<i>Trans</i> -Chlordan	18	1.42	0.59	9	1.91	1.14	18	3.24	1.09	8	1.56	0.31
OCS	19	2.46	1.52	9	6.35	6.87	18	3.40	2.45	5	0.80	0.14
PCB 44	2	1.05	0.41	0			12	0.97	0.37	0		
PCB 49	0			3	16.77	2.42	0			1	24.72	-
PCB 66	18	6.39	2.33	9	11.44	12.91	8	2.27	1.18	5	2.32	0.76
PCB 101	0			0			3	1.77	0.29	0		
PCB 141	0			3	2.25	1.92	1	1.62	-	0		
PCB 153	7	5.59	4.26	6	13.39	12.54	15	8.20	2.96	5	3.65	1.37
PCB 169	0			0			2	4.70	3.76	1	7.46	-
PCB 170	0			1	2.75	-	4	2.02	0.62	3	1.46	0.07
PCB 177	3	3.31	0.70	0			0			0		
PCB 180	4	1.60	0.54	6	2.93	1.28	18	2.46	0.91	6	1.97	0.30

bei breiter Streuung der Werte den höchsten Median (0.92  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) auf, gefolgt von *A. mitopteryx* (0.67  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), *C. myersi* (0.53  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) und *P. antarcticum* (0.39  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Feuchtgewicht). Bezogen auf das Lipidgewicht (Abb. 4.5 d) bleibt die Reihenfolge (Mediane: *T. lepidorhinus* 13.39  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; *C. myersi* 8.20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; *P. antarcticum* 5.59  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) mit Ausnahme von *A. mitopteryx*, die den niedrigsten PCB 153-Gehalt aller untersuchten Arten aufweist (3.65  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Lipidgewicht). Die Konzentrationen von OCS, den DDT-Derivaten, den PCB Nr. 66, 170 und 180 folgen bis ins Detail dem für PCB 153 dargestellten Verteilungsmuster.

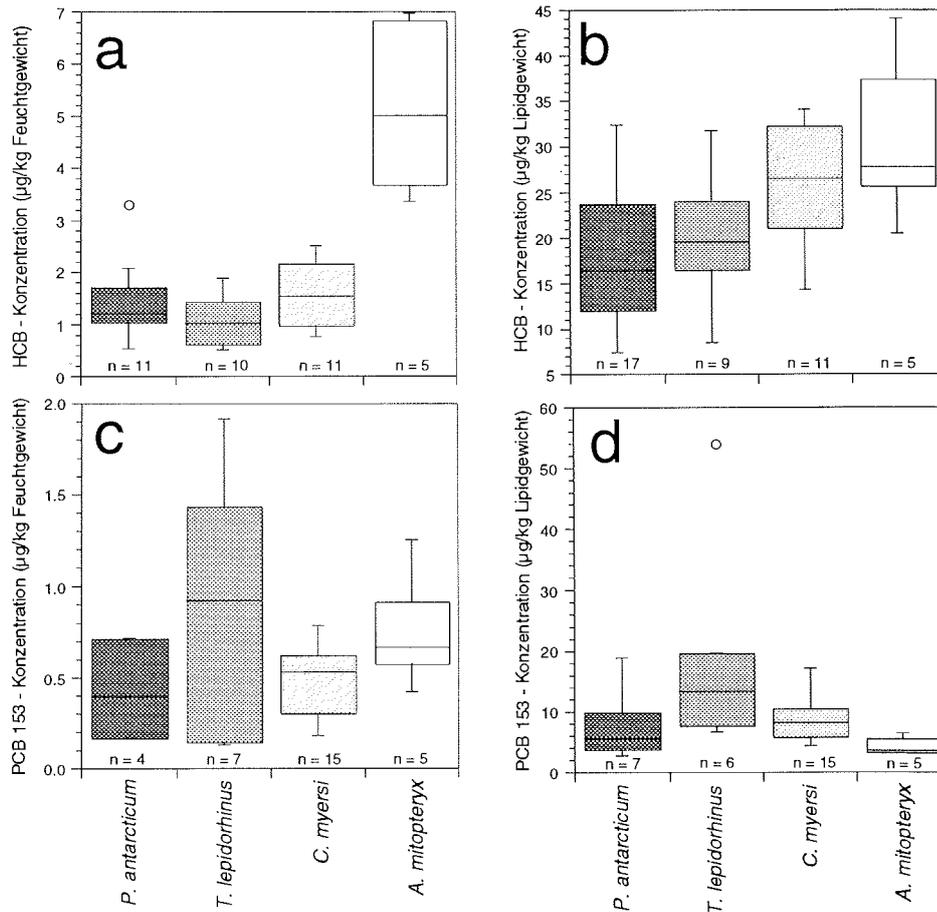


Abb. 4.5: HCB- und PCB 153 - Konzentrationen in den Arten. a und b: HCB, c und d: PCB 153, a und c: in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Feuchtgewicht, b und d: in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Lipidgewicht, n = Anzahl Individuen.

## 4.3.2. Verhältnisse der Konzentrationen der DDT-Derivate

Ein Vergleich der Konzentrationen von DDT-Derivaten zeigt, daß die Mediane für DDE in allen Arten über denen von DDT liegen (Abb. 4.6). In *P. antarcticum* und *T. lepidorhinus* liegt auch der DDD-Median über dem von DDT, die Einzelmessungen von DDD liegen hier aber weit auseinander. In *C. myersi* und *A. mitopteryx* zeigt sich ein Konzentrationsgefälle von DDE > DDT > DDD, sowohl bei Bezug auf das Feuchtgewicht wie auf die Lipideinwaage. *A. mitopteryx* weist bei Bezug auf das Lipidgewicht relativ geringe Konzentrationen auf. Tab. 4.2 gibt die DDT/DDE-Quotienten wieder.

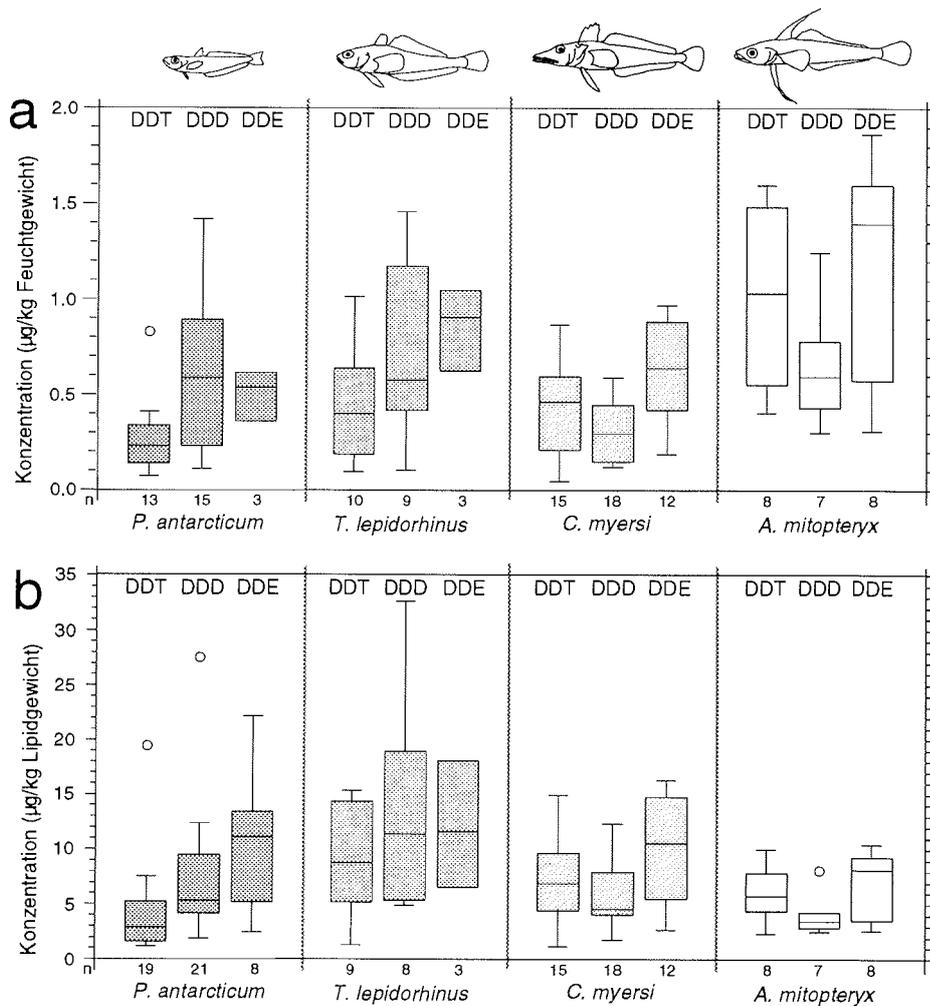


Abb. 4.6: Konzentrationen der DDT-Derivate. a: in  $\mu\text{g/kg}$  Feuchtgewicht, b: in  $\mu\text{g/kg}$  Lipidgewicht. n = Anzahl Individuen.

Tab. 4.2: DDT/DDE-Quotienten.

Art	DDT/DDE (Bezug auf Feuchtgewicht)	DDT/DDE (Bezug auf Lipidgewicht)
<i>P. antarcticum</i>	0.43	0.25
<i>T. lepidorhinus</i>	0.44	0.76
<i>C. myersi</i>	0.72	0.65
<i>A. mitopteryx</i>	0.74	0.70

#### 4.3.3. Abhängigkeit der Schadstoffkonzentrationen von Länge, Gewicht und Geschlecht

##### Standardlänge und Frischgewicht versus Schadstoffkonzentration

Für alle Arten wurden Korrelationen von Schadstoffen und Standardlänge bzw. Frischgewicht geprüft. Wegen der geringen Variation von Standardlänge bzw. Frischgewicht und des kleinen Stichprobenumfanges sowie der Schadstoffkonzentrationen im Nachweisgrenzbereich waren diese Prüfungen wenig erfolgreich. Beispielhaft sind in Abb. 4.7 lediglich drei Punktdiagramme zur Abhängigkeitsprüfung wiedergegeben.

##### Geschlecht versus Schadstoffkonzentration

In *C. myersi* wurden für  $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, HCB, DDT, DDD, DDE,  $\Sigma$  DDT, *trans*-Chlordan, OCS und PCB 153 die Geschlechter verglichen. Lediglich bei  $\gamma$ -HCH, OCS, DDE und  $\Sigma$  DDT führten Boxplotbetrachtungen zu dem Ergebnis, daß Männchen bezogen auf das Lipidgewicht eine höhere Konzentration dieser Schadstoffe

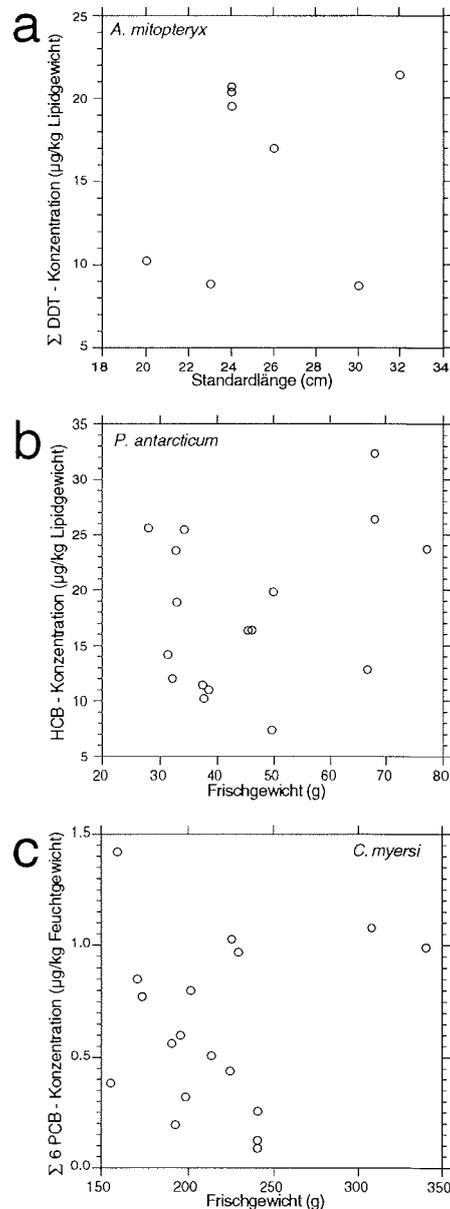


Abb. 4.7: Beziehung zwischen Standardlänge bzw. Frischgewicht und Konzentration. a: Standardlänge vs.  $\Sigma$  DDT-Konzentration in *A. mitopteryx* (n = 8), b: Frischgewicht vs. HCB-Konzentration in *P. antarcticum* (n = 17), c: Frischgewicht vs.  $\Sigma$  6 PCB-Konzentration in *C. myersi* (n = 18).

aufweisen. Allerdings ist die Streuung der Werte in Männchen größer. Für die anderen untersuchten Schadstoffe waren keine Geschlechtsunterschiede nachweisbar. Die Ergebnisse für  $\gamma$ -HCH, OCS und  $\Sigma$  DDT sind in Abb. 4.8 dargestellt.

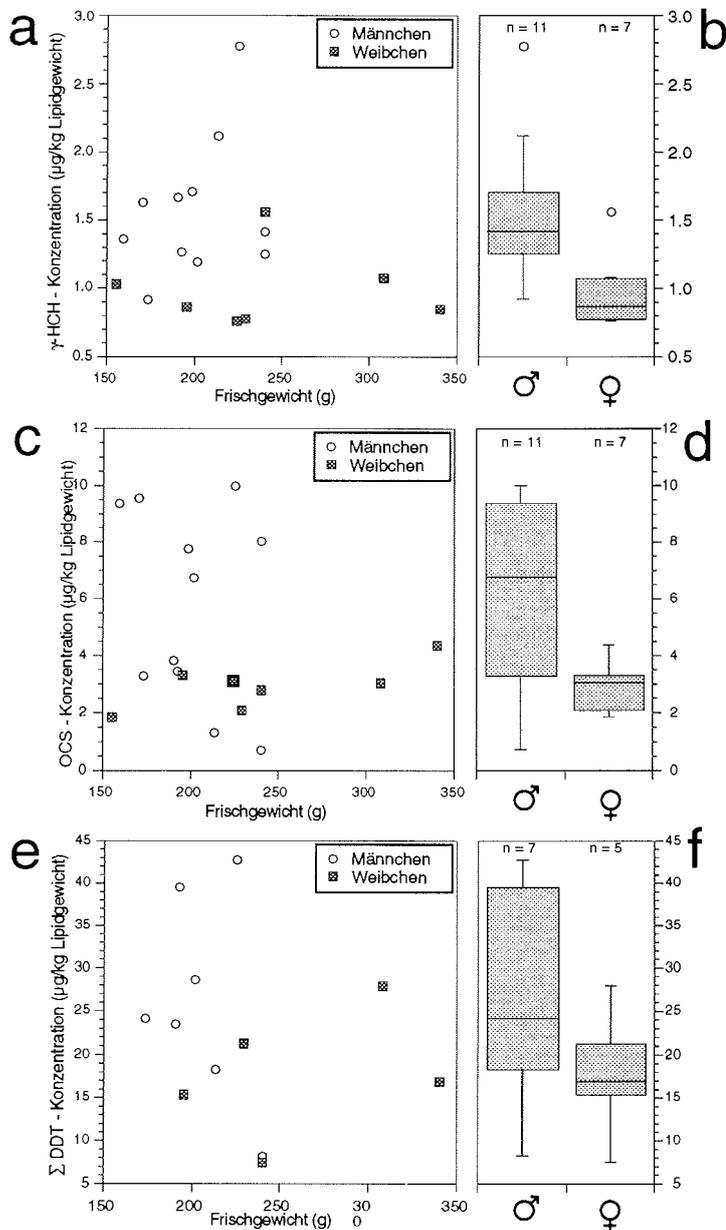


Abb. 4.8: *C. myersi*: Geschlecht vs. Schadstoffkonzentration, a und b:  $\gamma$ -HCH, c und d: OCS, e und f:  $\Sigma$  DDT.

## 5. Diskussion

### 5.1. Fehlerbetrachtung

Die in antarktischen Fischen nachgewiesenen Schadstoffkonzentrationen sind sehr niedrig. Da sie im Bereich der Nachweisgrenze liegen, müssen erhebliche Sicherheitsvorkehrungen bei der Analytik getroffen werden. Dazu gehört z.B. die ständige Überprüfung der Blindwerte. Durch Gewährleistung sehr niedriger Blindwerte im Bereich der Nachweisgrenze der Detektion war schließlich gewährleistet, daß die in den Probenläufen nachgewiesenen Konzentrationen real sind.

### 5.2. Betrachtung ausgewählter Schadstoffe

Erstmals wurden in dieser Arbeit pelagische hochantarktische Fische untersucht, deren Fang ein eisgängiges Fangschiff voraussetzt (HEMPEL 1987). Zur Schadstoffbelastung der vier hier untersuchten Fischarten lagen bisher keine Daten in der Literatur vor. Tab. 5.1 gibt eine Übersicht über die wichtigsten in den Fischen nachgewiesenen Schadstoffkonzentrationen.

Die persistenten chlororganischen Verbindungen waren in allen untersuchten hochantarktischen Fischen nachweisbar, obgleich sie nie in nennenswerten Mengen direkt in die Antarktis eingebracht wurden. Erstmals konnte in dieser Arbeit Octachlorstyrol, ein üblicherweise in stark industriell geprägten Regionen nachweisbarer Schadstoff, in der Hochantarktis nachgewiesen werden. Auch Chlordanisomere wurden hier erstmals in der antarktischen Biozönose als Fernkontaminanten nachgewiesen. Diese Nachweise erfolgten in standorttreuen Fischen, fernab von Großeintragsgebieten (IWATA et al. 1994) und lokalen Emittenten (Forschungsstationen, HIDAKA et al. 1984, RISEBROUGH et al. 1990, LENIHAN 1992). Der Nachweis von Chlordanisomeren in der Atmosphäre gelang bereits KAWANO et al. 1985, ATLAS & GIAM 1989 sowie BIDLÉMAN et al. 1993. In subantarktischen Lebewesen wiesen DE BOER & WESTER 1991 Chlordanisomere und OCS nach.

Wie in Kap. 4.3.1. erwähnt, konnten einige Peaks der Chromatogramme der hier untersuchten Fische keinem Schadstoff zugeordnet werden. Bei diesen Substanzen könnte es sich um wenig untersuchte Halogenkohlenwasserstoffe wie z.B. Toxaphene handeln. Diese wurden von LUCKAS et al. (1990) in erheblichen Mengen in Weddellrobben nachgewiesen.

**Tab. 5.1:** Übersicht über die Konzentration ausgewählter Schadstoffe in den untersuchten Fischen. **a:** Werte in µg/kg Feuchtgewicht, **b:** Werte in µg/kg Lipidgewicht. Angegeben sind Mediane (fett) und Grenzen (Minimal- und Maximalwert).

<b>a</b>				
Substanz	<i>P. antarcticum</i>	<i>T. lepidorhinus</i>	<i>C. myersi</i>	<i>A. mitopteryx</i>
$\gamma$ -HCH	<b>0.52</b> (0.06 - 1.12)	<b>0.16</b> (0.07 - 0.48)	<b>0.07</b> (0.05 - 0.14)	<b>0.21</b> (0.09 - 0.26)
HCB	<b>1.21</b> (0.54 - 3.31)	<b>1.03</b> (0.52 - 1.89)	<b>1.54</b> (0.00 - 2.51)	<b>5.00</b> (3.36 - 6.97)
DDE	<b>0.53</b> (0.36 - 0.62)	<b>0.91</b> (0.62 - 1.05)	<b>0.64</b> (0.19 - 0.97)	<b>1.40</b> (0.31 - 1.87)
<i>trans</i> -Chlordan	<b>0.14</b> (0.06 - 0.22)	<b>0.13</b> (0.05 - 0.28)	<b>0.20</b> (0.08 - 0.38)	<b>0.28</b> (0.13 - 0.37)
OCS	<b>0.18</b> (0.03 - 0.43)	<b>0.50</b> (0.06 - 1.03)	<b>0.22</b> (0.06 - 0.64)	<b>0.15</b> (0.11 - 0.21)
PCB 153	<b>0.39</b> (0.17 - 0.72)	<b>0.92</b> (0.13 - 1.92)	<b>0.53</b> (0.18 - 0.79)	<b>0.67</b> (0.42 - 1.25)

<b>b</b>				
Substanz	<i>P. antarcticum</i>	<i>T. lepidorhinus</i>	<i>C. myersi</i>	<i>A. mitopteryx</i>
$\gamma$ -HCH	<b>5.49</b> (1.30 - 17.59)	<b>4.17</b> (1.37 - 8.20)	<b>1.26</b> (0.76 - 2.78)	<b>1.17</b> (0.53 - 1.43)
HCB	<b>16.44</b> (7.44 - 32.37)	<b>19.58</b> (8.56 - 31.76)	<b>26.50</b> (14.36 - 34.04)	<b>27.76</b> (20.53 - 44.06)
DDE	<b>11.03</b> (2.37 - 22.09)	<b>11.52</b> (6.55 - 17.83)	<b>10.33</b> (2.47 - 16.08)	<b>7.93</b> (2.35 - 10.21)
<i>trans</i> -Chlordan	<b>1.42</b> (0.82 - 4.51)	<b>1.91</b> (1.18 - 4.51)	<b>3.24</b> (1.45 - 9.37)	<b>1.56</b> (0.98 - 2.30)
OCS	<b>2.46</b> (0.61 - 8.84)	<b>6.35</b> (1.86 - 26.14)	<b>3.40</b> (0.73 - 10.00)	<b>0.80</b> (0.65 - 1.16)
PCB 153	<b>5.59</b> (2.79 - 18.94)	<b>13.39</b> (6.70 - 54.02)	<b>8.20</b> (4.39 - 17.20)	<b>3.65</b> (3.20 - 6.44)

### 5.3. Vergleich der Belastung von Fischen der Antarktis und anderer Gebiete

Ein Vergleich der Belastung von Fischen ist nur bedingt möglich, da in der Literatur sehr unterschiedliche Bezugsgrößen vorliegen. Angaben bezogen auf Lipidgewicht liegen je nach Lipidgehalt der Fische in der Regel weit über den auf Feuchtgewicht bezogenen Werten, Werte mit Trockengewichtsbezug liegen zwischen denen der erstgenannten Bezugsgrößen. Hinsichtlich der Organe werden die höchsten Belastungen in der Leber gefunden. Dies liegt u.a. an dem hohen Fettgehalt der Leber. Bei Bezug auf das Lipidgewicht werden die Unterschiede in der Organbelastung geringer.

Wie der Vergleich in Tab. 5.2 und 5.3 zeigt, liegen die von uns in hochantarktischen Fischen nachgewiesenen Schadstoffkonzentrationen zur Zeit noch erheblich unter denen

von Fischen anderer Gebiete. Der Unterschied zu den in Süßwasserfischen erreichten Konzentrationen ist besonders gravierend. Die Konzentration einiger Schadstoffe - hier sind HCB und OCS zu nennen - in antarktischen Fischen reicht jedoch nahe an Werte in Fischen aus der Nordsee, die als verhältnismäßig stark belastetes Meer eingestuft wird. Im folgenden werden einzelne Schadstoffgruppen näher betrachtet.

*HCH-Isomere.* Im Gegensatz zu bioterrestischen Nahrungsketten, in denen  $\beta$ -HCH häufiger und höher als  $\gamma$ -HCH (Lindan) nachgewiesen wird, findet sich in aquatischen Nahrungsketten üblicherweise ein Verhältnis von  $\alpha$ -HCH >  $\gamma$ -HCH mit seltenem Nachweis von  $\beta$ -HCH. In Übereinstimmung mit dieser allgemeinen Beobachtung stehen unsere Untersuchungen, die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH häufig,  $\beta$ -HCH dagegen selten nachweisen. Auffällig ist, daß  $\gamma$ -HCH in den untersuchten Fischen häufiger und höher als  $\alpha$ -HCH nachgewiesen wird. Lediglich in drei Fischen wurde  $\beta$ -HCH nachgewiesen, wobei in diesen Fällen die  $\beta$ -HCH-Konzentration größer war als die jeweilige  $\alpha$ -HCH-Konzentration. Ein Verhältnis von  $\gamma$ -HCH >  $\alpha$ -HCH findet sich auch in Robben und Pinguinen der Antarktis (SCHNEIDER et al. 1985). LEE et al. (1993) wiesen in Lebern von Klieschen der südlichen Nordsee  $\alpha$ -HCH mit 17.17  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $\beta$ -HCH mit 2.15  $\mu\text{g}/\text{kg}$  und  $\gamma$ -HCH mit 60.95  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Lipidgewicht nach (Mediane, n = 21). TARHANEN et al. (1989) wiesen im Muskel von Ostseelachs dagegen  $\alpha$ -HCH mit 13.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  und  $\gamma$ -HCH mit 4.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Feuchtgewicht nach.

*HCB und OCS* sind besonders in der marinen Umwelt häufig nachgewiesene Schadstoffe. Von Fischen wird HCB besonders gut über Kiemen und Haut aufgenommen (EKE-LUND 1989). Der z.T. sehr hohe Fettgehalt der untersuchten Fische (Mediane 4.45 % bis 17.8 % Feuchtgewicht) begünstigt die Aufnahme. Auffällig ist der hohe HCB-Gehalt aller Arten, der die Größenordnungen von Fischen aus Referenzgebieten der nördlichen Hemisphäre erreicht. In Muskelproben von Ostseelachs (*Salmo salar*) wurde eine HCB-Konzentration von 8.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Frischgewicht gemessen (Mittelwert, n = 11) (TARHANEN et al. 1989). HUSCHENBETH (1986) wies in Heringsfilets aus der Ostsee bei Bornholm eine HCB-Konzentration von 8.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Feuchtgewicht nach (Mittelwert, n = 8). Von ERNST et al. (1984) wurden in Lebern verschiedener Fischarten aus der Nordsee OCS-Konzentrationen von 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$  bis 3700  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Lipidgewicht gemessen, allerdings konnten die gleichen Autoren OCS in Lebern von 1983 im Nordatlantik gefangenen Fischen nicht nachweisen. ERNST et al. (1984) bewerteten OCS daher als einen zu diesem Zeitpunkt noch nicht global verteilten Schadstoff. In subantarktischen Gebieten wurden HCB und OCS von DE BOER & WESTER 1991 nachgewiesen. Für OCS lagen bisher keine Daten aus der Antarktis vor. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit

Tab. 5.2: Vergleich der Belastung von Fischen der Antarktis und anderer Gebiete, bezogen auf Feuchtgewicht. n = Anzahl Fische. *cis*-C = *cis*-Chlordan, *trans*-C = *trans*-Chlordan. u.N. = unter der Nachweisgrenze. Mediane bzw. Mittelwerte. Ganzfischbelastungen, wenn nicht anders aufgeführt (LEBER, (Fortsetzung auf der gegenüberliegenden Seite)

Antarktischer Ozean			µg/kg Feuchtgewicht						
Fanggebiet, Jahr	Probe/Spezies	n	α-HCH	γ-HCH	HCB	DDT	DDD	DDE	
1	um Syowa Station	<i>P. borchgrevinkii</i> §	21						
2	(69°S, 39°35'E),	<i>T. bernachii</i>	5						
3	1981	<i>T. hansonii</i> §	4						
4		<i>T. newnesi</i>	2						
5	Terra Nova Bay	<i>C. hamatus</i> , LEBER	10						
6	(Rossmeer), 1990	<i>T. bernachii</i> , LEBER	10						
7	Lasarewmeer, 1991	<i>P. antarcticum</i>	22	0.05	0.52	1.21	0.23	0.59	0.53
8		<i>T. lepidorhinus</i>	18	0.02	0.16	1.03	0.40	0.58	0.91
9		<i>C. myersi</i>	19	0.02	0.07	1.54	0.46	0.30	0.64
10		<i>A. mitopteryx</i>	9	0.11	0.21	5.00	1.03	0.59	1.40
Andere Gebiete			µg/kg Feuchtgewicht						
Probengebiet	Probe/Spezies	n	α-HCH	γ-HCH	HCB	DDT	DDD	DDE	
11	Nordatlantik (Shetlands), 1988	Hering, FILET	20	2.72	0.78	1.61		2.29	7.29
12	Nordsee (Doggerbank), 1988	Hering, FILET	20	3.01	1.31	1.67		1.88	4.97
13	Ostsee 1986	Hering, FILET	20			3.51		12.80	22.80
14	Nordsee (Dt. Bucht),	Kliesche, LEBER	25	6	9	5	9	17	28
15	1985	Kliesche, MUSKEL	25	0.3	0.5	0.4	0.6	0.9	1.7
16	USA, 107 Stationen, 1981	Süßwasserfisch Ganzfischpools	312	<10	<10	<10	50	70	200
17	Bornhöveder Seen,	Brasse (Süßwasser)	95	0.96	1.00	0.83		2.43	9.32
18	1991	Hecht (Süßw.), FILET	7	0.24	0.53	0.19		1.42	2.92

sind auch auf der nördlichen Halbkugel die HCB-Konzentrationen gewöhnlich höher als die OCS-Konzentrationen. In Lebern von Fischen aus deutschen Flußästuarren wird OCS jedoch mit den PCB als vorherrschender persistenter chlororganischer Schadstoff nachgewiesen (ERNST et al. 1986). Die biologische Halbwertszeit von OCS (90-120 Tage) übersteigt die von HCB (60-70 Tage) in Experimenten an Regenbogenforellen (NORHEIM & OLA-ROALD 1985).

*DDT-Derivate.* In den von uns untersuchten Fischarten sind die DDE-Gehalte stets höher als die DDT-Gehalte ( $DDT/DDE < 1$ ). Die DDD-Konzentrationen liegen teilweise über, teilweise unter denen von DDT. Ähnliche DDT/DDE- und DDT/DDD-Verhältnisse zei-

(Fortsetzung von der gegenüberliegenden Seite)

MUSKEL, FILET). S = Probennahme in der Nähe von Landstationen, daher möglicherweise kontaminiert. Weitere Vergleiche zu Literatur werden im Text angestellt.

	$\Sigma$ DDT	<i>cis-C</i>	<i>trans-C</i>	OCS	PCB	101	PCB	153	PCB	180	$\Sigma$ PCB	Quelle
1	0.8										0.31	SUBRAMANIAN
2	0.7										0.17	et al. 1983
3	1.0										0.48	
4	0.5										0.21	
5								3.49		2.05	36.00	FOCARDI et al. 1995
6								0.42		2.44	21.00	
7	1.35	0.38	0.14	0.18	0.09		0.39		0.08			diese Arbeit
8	1.88	0.71	0.13	0.50			0.92		0.17			
9	1.40		0.20	0.22	0.14		0.53		0.15			
10	3.02		0.28	0.15			0.67		0.33			
	$\Sigma$ DDT	<i>cis-C</i>	<i>trans-C</i>	OCS	PCB	101	PCB	153	PCB	180	$\Sigma$ PCB	Quelle
11				0.28		2.50		4.07		1.15		KRUSE & KRÜGER 1989
12				0.36		3.39		5.18		1.03		
13				u. N.		7.68		11.20		2.42		
14	54					15		61		13		BÜTHER 1988
15	3.1					1.1		4.4		1.0		
16	290	30	20									SCHMITT et al. 1985
17				0.68		9.60		29.80		13.30		GRAMANN 1992
18				0.20		3.89		18.58		12.04		

gen die Ergebnisse von FOCARDI et al. (1992c) bei Fischen aus dem Rossmeer, Antarktis, bezogen auf das Trockengewicht. Zu ähnlichen Befunden kam auch BÜTHER (1988) bei der Untersuchung von Klieschenlebern aus der Nordsee (Deutsche Bucht). Allerdings sind allgemein in Untersuchungsgut aus der nördlichen Hemisphäre die DDT/DDE-Quotienten niedriger als in Material aus der Antarktis.

*Chlordanisomere.* Über das Vorkommen von Chlordanderivaten in der Antarktis liegen nur wenige Befunde vor (BIDLEMAN 1993, HIDAOKA 1984). Erstmals gelang in der vorliegenden Arbeit der Nachweis einer Fernkontamination mit Chlordanisomeren in hocharktischen Fischen. Chlordane werden zunehmend in die Südhemisphäre eingebracht

Tab. 5.3: Vergleich der Belastung von Fischen der Antarktis und anderer Gebiete, bezogen auf Trocken- und Lipidgewicht. n = Anzahl Fische. *cis*-C = *cis*-Chlordan. *trans*-C = *trans*-Chlordan. u.N. = unter der Nachweisgrenze. Mediane bzw. Mittelwerte. Ganzfischbelastungen, wenn nicht anders aufgeführt  
(Fortsetzung auf der gegenüberliegenden Seite)

Antarktischer Ozean			µg/kg Lipidgewicht						
			(FOCARDI et al 1992c: µg/kg Trockengewicht)						
Fanggebiet, Jahr	Probe/Spezies	n	α-HCH	γ-HCH	HCB	DDT	DDD	DDE	
1	Terra Nova Bay	<i>C. mawsoni</i> , MUSKEL	2			0.22	0.48	u.N.	0.83
2	(Rossmeer), 1990	<i>G. acuticeps</i> , MUSKEL	10			0.44	1.00	0.88	3.59
3	(µg/kg Trocken-	<i>C. hamatus</i> , MUSKEL	20			0.61	0.59	0.22	1.89
4	gewicht)	<i>T. newnesi</i> , MUSKEL	12			0.33	0.46	0.43	1.56
5		<i>T. pennellii</i> , MUSKEL	6			0.17	0.34	0.36	1.23
6		<i>T. hansonii</i> , MUSKEL	10			0.34	0.85	0.70	2.70
7		<i>T. bernacchii</i> , MUSKEL	58			0.27	0.68	0.87	2.24
8		<i>C. hamatus</i> , LEBER	12			8.4	14.6	4.4	25.0
9		<i>T. bernacchii</i> , LEBER	16			3.4	8.1	7.0	52.7
10	Lasarewmeer	<i>P. antarcticum</i>	22	0.48	5.49	16.44	2.78	5.25	11.03
11	1991	<i>T. lepidorhinus</i>	18	0.27	4.17	19.58	8.73	11.31	11.52
12		<i>C. myersi</i>	19	0.49	1.26	26.50	6.68	4.37	10.33
13		<i>A. mitopteryx</i>	9	0.58	1.17	27.76	5.51	3.21	7.93
Andere Gebiete			µg/kg Lipidgewicht						
Fanggebiet, Jahr	Probe/Spezies	n	α-HCH	γ-HCH	HCB	DDT	DDD	DDE	
14	Nordsee (Dt. Bucht)	Kliesche, LEBER	25	75	113	63	113	213	351
15	1985	Kliesche, MUSKEL	25	65	109	87	130	196	370
16	südl. Nordsee 1992	Kliesche, LEBER	21	17.17	60.59	19.55	37.24	40.68	178.77
17	Elbe bei Glückstadt 1988	Brasse	14	468	696	4164		4054	1921
18	Bodensee 1988	Brasse (Süßwasser)	4	112	247	34		2364	6170
19	USA (107 Stat.), 1981	Süßwasserfisch Ganzfischpools	312	100	<100	<100	400	800	2500
20	Bornhvd. Seen, 1991	Brasse (Süßwasser)	95	41.7	68.3	59.5		161.6	591.0

(IWATA et al. 1994) (s. Kap. 5.4.5.). Die *cis*-Chlordan-Konzentrationen liegen gewöhnlich über denen von *trans*-Chlordan und spiegeln damit das bei der Produktion gebildete Isomerenverhältnis wider (s. Kap. 2). BIDDLEMAN (1993) fand ähnliche Verhältnisse in der antarktischen Atmosphäre. SCHMITT et al. (1985) wiesen ein vergleichbares Isomerenverhältnis in Süßwasserfischen aus den U.S.A. nach. Im Vergleich zu den von uns in antarktischen Fischen nachgewiesenen Belastungen liegen die Konzentrationen der Einzelisomere in den Süßwasserfischen aus den U.S.A. 100-fach höher (300 bzw. 200 µg/kg Lipid). TARHANEN et al. (1989) wies in Muskelproben von Ostseelachs (*Salmo*

(Fortsetzung von der gegenüberliegenden Seite)

(LEBER, MUSKEL, FILET). § = Probenahme in der Nähe von Landstationen, daher möglicherweise kontaminiert. Weitere Vergleiche zu Literatur werden im Text angestellt.

	ΣDDT	<i>cis</i> -C	<i>trans</i> -C	OCS	PCB	101 PCB	153 PCB	180 PCB	ΣPCB	Quelle
1	1.40								2.8	FOCARDI et al. 1992c
2	5.90								12.4	
3	3.30								9.5	
4	2.70								7.3	
5	1.90								4.7	
6	4.60								6.1	
7	4.00								12.8	
8	49.2				3.1	20.9	7.1			
9	67.3				3.0	39.6	19.7			
10	19.07	4.14	1.42	2.46	1.00	5.59	1.60			diese Arbeit
11	31.56	9.97	1.91	6.35		13.39	2.93			
12	21.38		3.24	3.40	1.77	8.20	2.46			
13	16.65		1.56	0.80		3.65	1.97			
14	677				188	764	163			BÜTHER 1988
15	674				239	957	217			
16			10.07	98.24	327.36	96.22				LEE et al. 1993
17			1638	900	1944	783				UMWELTBUNDESAMT 1989
18			54	2785	7713	3205				
19	3600	300	200							SCHMITT et al. 1985
20			46.0	590.3	2054.3	968.9				GRAMANN 1992

*salar*) *cis*-Chlordankonzentrationen von 46 µg/kg und *trans*-Chlordankonzentrationen von 0.1 µg/kg Frischgewicht nach.

Das Vorkommen von *polychlorierten Biphenylen* in Lebewesen der Antarktis ist bekannt (SUBRAMANIAN et al. 1983, FOCARDI et al. 1992b und c, FOCARDI et al. 1995). Auffällig an unseren Befunden ist die häufige und hohe Belastung mit niedrigchlorierten PCB-Kongeneren, z.B. PCB-Nr. 49 und 66, obgleich die niedrigchlorierten PCB-Kongenere gewöhnlich schneller abgebaut werden, also einer geringeren Anreicherung unterliegen. Die Ergebnisse stimmen überein mit Untersuchungen von FOCARDI et al. (1995), die

zahlreiche niedrigchlorierte PCB-Kongenere in antarktischen Fischen nachwiesen, u.a. die PCB-Nr. 4, 7, 28, 42, 52 und 60. Die Schadstoffmuster der von uns untersuchten antarktischen Fische unterscheiden sich auffällig von denen in Fischen gemäßigter Gebiete. Die z.B. in Nordseefischen nachweisbaren Kongenere Nr. 128, 183 und 187 (LEE et al. 1993) waren in diesen Fischen nicht nachweisbar. Bei ansonsten großer Variabilität der vorherrschenden Kontaminanten tritt in Proben der antarktischen marinen Umwelt PCB 153 sehr regelmäßig auf (SCHNEIDER, pers. Mitt.), eine Beobachtung, die sich mit den Befunden dieser Arbeit deckt.

#### 5.4. Schadstoffmuster der antarktischen Fische

Die vier untersuchten Arten weisen jeweils arttypische Schadstoffmuster auf (Fingerprint). Dies steht in Einklang mit Ergebnissen von FOCARDI et al. (1992c), der typische Unterschiede im Schadstofffingerprint bei Channichthyiden (*C. hamatus*) und Nototheniiden (*T. bernachii*) beschreibt. Für die Unterschiede sind im wesentlichen Lebensweise, Ernährung und Stoffwechsel der Fische verantwortlich. In der vorliegenden Arbeit wurden Arten ausgewählt, die hinsichtlich dieser Kriterien möglichst unterschiedlich sind. Dies betrifft vor allem deren Enzymmuster (z.B. MFO-System; Channichthyidae: Hämoglobinreduktion), ihren Lebensraum (*Trematomus* und *Chionodraco*: Benthos; *Pleuragramma* und *Aethotaxis*: Pelagial) und ihre Position im Nahrungsnetz (z.B. *Trematomus*: Benthos- und Krillfresser; *Pleuragramma* und *Aethotaxis*: Zooplankton- und Krillfresser; *Chionodraco*: Fischräuber). Im folgenden werden einzelne Aspekte, die die Unterschiede in der Schadstoffverteilung erklären könnten, näher beleuchtet.

##### 5.4.1. Lipidgehalt

Die untersuchten Fischarten besitzen einen sehr unterschiedlichen Fettgehalt, der von *T. lepidorhinus* über *C. myersi* und *P. antarcticum* zu *A. mitopteryx* zunimmt. Die ermittelten Lipidgehalte decken sich gut mit einer Arbeit von FRIEDRICH & HAGEN (1994): Der von uns bestimmte Median des Lipidgehalts betrug für adulte *T. lepidorhinus* 4.45 % des Feuchtgewichtes (FRIEDRICH & HAGEN 1994: 5.1 %), für adulte *P. antarcticum* 9.42 % Feuchtgewicht (10.2 %) und für *A. mitopteryx* 17.80 % Feuchtgewicht (22.3 %).

Der Lipidgehalt der untersuchten Arten liegt über dem der meisten vergleichbaren benthischen und pelagischen Fische aus anderen Gebieten (z.B. Atlantiklachs *Salmo salar*: 1.7 %; HENDERSON & TOCHER 1987. Tropenfisch: <1 %; KRUSE, pers. Mitt. 1995). Zu beachten sind jedoch starke Lipidgehaltsschwankungen abhängig von Reproduktion

und Ernährungszustand in Fischen gemäßigter Breiten (HENDERSON & TOCHER 1987) Diese Schwankungen führen wiederum zu Schwankungen der Belastung mit chlororganischen Schadstoffen (BÜTHER 1988). Ähnliche Lipidgehaltsschwankungen bei den hier untersuchten Arten sind durch die erschwerte Probennahme im antarktischen Winter kaum nachweisbar.

Für antarktische Fische besitzen Lipide eine über die Funktion als Energiespeicher hinausgehende Bedeutung: Alle „echten“ Antarktische Fische (Unterordnung Notothenioidei) stammen von ursprünglich schwimmbblasenlosen, bodenlebenden Barschen ab. Um die Nutzung des Lebensraumes Pelagial zu ermöglichen, mußte die Schwebefähigkeit durch besondere Anpassungen zurückerlangt werden. Zu diesen Anpassungen gehören (neben der Reduktion von Knochen und Schuppen) die Einlagerung großer Mengen Lipide als „Auftriebskörper“ (EASTMAN 1993).

*A. mitopteryx* ist bei Bezug auf das Feuchtgewicht relativ hoch mit Schadstoffen belastet. Bei Bezug auf das Lipidgewicht treten die Belastungen von *A. mitopteryx* gegenüber denen der anderen untersuchten Arten in den Hintergrund. Hierfür ist der hohe Fettgehalt von *A. mitopteryx* verantwortlich, der eine große Kapazität für lipophile Schadstoffe bietet. Erwartungsgemäß umgekehrt sind die Verhältnisse bei *T. lepidorhinus*, der beim niedrigsten Lipidgehalt der untersuchten Arten niedrige Feuchtgewicht-Konzentrationen, dagegen hohe Lipidgewicht-Konzentrationen aufweist. Eine steigende Schadstoffbelastung bei steigendem Lipidgehalt ist bei Fischen mehrmals beschrieben worden (SCHNEIDER 1982, BARRON 1990). Diese Abhängigkeit besteht besonders bei auf das Feuchtgewicht bezogenen Konzentrationsangaben. Obgleich es sinnvoller ist, den Schadstoffgehalt bei Fischen auf das Lipidgewicht zu beziehen, ist aus Gründen der Vergleichbarkeit auch der Bezug auf das Feuchtgewicht notwendig.

#### 5.4.2. Enzymaktivität

An das „Enzymbesteck“ hochantarktischer Fische werden wegen der zwar stabilen, aber extrem niedrigen Temperaturen des Wassers (-2.1° bis -0.9°C) besondere Anforderungen gestellt. Die Aktivitäten der meisten Enzyme sind bei diesen Temperaturen deutlich geringer als die von Tieren gemäßigter Klimate. Bei Untersuchungen an Enzymen des mischfunktionellen Oxidasensystems (MFO) in Lebern von *Chionodraco hamatus* (Channichthyidae) und *Trematomus bernachii* (Nototheniidae) zeigt *C. hamatus* eine Basalaktivität, die der niedrigbelasteter Fische aus gemäßigten Gebieten vergleichbar ist. Die MFO-Aktivität in *T. bernachii* war noch 20-mal niedriger als die in *C. hamatus*

(FOCARDI et al. 1992a). Die Untersuchungen wurden jedoch bei 20° C durchgeführt. Die Aktivität der Enzyme ist bei für antarktische Fische physiologischen Temperaturen (-1.8° C!) weitaus geringer. In beiden Spezies war eine Induktion des MFO-Systems nicht möglich (FOCARDI et al. 1992a). Die Ergebnisse zeigen, daß diese hochspezialisierten Fische keine effektiven Abbaumechanismen für chlororganische Schadstoffe bereithalten; eine Kontamination des Lebensraumes führt folglich zu einer starken Akkumulation der Fremdstoffe. Zu diskutieren ist, daß wegen der geringfügigen Metabolisierung in den Fischen das Schadstoffmuster des umgebenden Wassers bzw. Sedimentes angereichert wiedergefunden werden kann. In Zusammenhang mit ihrem hohen Alter (s. Kap. 5.4.3.) sind somit die hochantarktischen Fische hervorragend als Bioindikatoren für Wasser und Sediment geeignet.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang der Nachweis niedrig chlorierter PCB in den antarktischen Fischen. Hierfür ist sowohl die erschwerte Abbaubarkeit der ansonsten schneller metabolisierten niedrigchlorierten PCB als auch der bevorzugte Lufttransport der leichtflüchtigeren niedrigchlorierten PCB in die Antarktis (TANABE & TATSUKAWA 1987) verantwortlich. Allerdings treten hochchlorierte Kongenere von *P. antarcticum* über *C. myersi* zu *T. lepidorhinus* zunehmend auf, eine Beobachtung, die sowohl durch die ebenfalls in dieser Reihenfolge ansteigende Stellung im Nahrungsnetz (s.u.) als auch durch Unterschiede in der Enzymausstattung der Arten begründet ist.

Ogleich zumindest in der Säugerleber eine Metabolisierung von *cis*- zu *trans*-Chlordan bekannt ist, bleibt *cis*-Chlordan mengenmäßig das bedeutendere Isomer. Der hohe DDT:DDE-Quotient kann seine Ursache einerseits in einer geringen Metabolisierung des DDT in den Fischen, andererseits in frischen DDT-Großeinträgen auf der Südhalbkugel haben (s. Kap. 5.4.5.).

*C. myersi* zeigt die höchste Schadstoffvielfalt, jedoch mit niedrigen Konzentrationen. Hierfür dürfte die gegenüber Nototheniiden höhere Basalaktivität des MFO-Systems in Channichthyiden (FOCARDI et al. 1992a, siehe oben) verantwortlich sein.

### 5.4.3. Ökologie der Arten

#### *Lebensweise und Stellung im Nahrungsnetz*

Die untersuchten Fischarten unterscheiden sich sehr stark in ihrer Lebensweise. *Pleurogramma* und *Aethotaxis* besiedeln das Pelagial und ernähren sich von Plankton. Sie stehen im Nahrungsnetz relativ weit unten. Für *P. antarcticum* sind ausgedehnte Wanderungen beschrieben (HUBOLD 1992). Diese Art entgeht damit u.U. einer ausgeprägten

Saisonalität des Nahrungsangebotes. *T. lepidorhinus* ernährt sich im Benthos, unternimmt jedoch gelegentlich Wanderungen in das Pelagial. Sein Nahrungsangebot dürfte wegen der akkumulierenden Funktion des Benthos geringe jahreszeitliche Schwankungen aufweisen. Im Nahrungsnetz nimmt diese Art eine mittlere Stellung ein. Der fischfressende, demersale *C. myersi* steht im Vergleich zu den übrigen Fischen der Antarktis weit oben im Nahrungsnetz. Auch für ihn sind jahreszeitliche Schwankungen im Nahrungsangebot zu vernachlässigen.

Die höhere Schadstoffbelastung von *T. lepidorhinus* im Vergleich zu *P. antarcticum* könnte mit dem besiedelten Habitat zusammenhängen: Benthosbewohner wie *T. lepidorhinus* reichern Schadstoffe vermutlich stärker an als pelagische Fische wie *P. antarcticum*. Untersuchungen in gemäßigten Breiten zeigten eine höhere Schadstoffbelastung benthisch lebender Fische gegenüber Fischen des Pelagials (EKELUND 1989). Eine plausible Erklärung findet dieses Phänomen in der Tatsache, daß stark lipophile Schadstoffe in der Wassersäule hauptsächlich partikelgebunden vorkommen und mit diesen am Meeresgrund sedimentieren (CRIPPS 1992). Benthische Fische nehmen dann über Kiemen, Haut und Darm die akkumulierten Schadstoffe auf (EKELUND 1989, BARRON 1990).

Bemerkenswert ist, daß die Stellung im Nahrungsnetz eine wenig ausgeprägte Rolle hinsichtlich der Schadstoffakkumulation in den Fischen spielt. Anders als erwartet werden im fischfressenden Eisfisch nicht die höchsten Fremdstoffkonzentrationen nachgewiesen. Tatsächlich finden sich im untersuchten Channichthyiden zwar die höchste Anzahl verschiedener Schadstoffe, diese aber meist in geringeren Konzentrationen als im benthischen *T. lepidorhinus*. Eine Ausnahme von dieser Regel bildet z.B. *trans*-Chlordan. Die höchsten Konzentrationen dieses Schadstoffes wurden in *C. myersi* gefunden. Allerdings könnte auch dieser Fund auf eine Biokonzentration in Eisfischen zurückzuführen sein: Channichthyidae haben - als Voraussetzung für die Reduktion des Hämoglobins - eine stark vergrößerte respiratorische Oberfläche (EASTMAN 1993). Die dünne, schuppenlose Haut und die vergrößerten Kiemen begünstigen eine Schadstoffaufnahme aus dem Wasser.

#### *Fischalter und Geschlecht*

Der nicht unerhebliche Unterschied in der Belastung der beiden pelagischen Arten *P. antarcticum* und *A. mitopteryx* kann durch das wahrscheinlich höhere Alter der letzteren Art erklärt werden: Anhand von Längen-Alterskurven (EKAU 1988) lässt sich für die untersuchten *A. mitopteryx* ein Alter von 10-30 Jahren abschätzen. Das Maximalalter von *A. mitopteryx* wird auf > 50 Jahre geschätzt (KUNZMANN & ZIMMERMANN 1992). Die

untersuchten *Pleuragramma*-Individuen dürften dagegen sehr viel jünger sein (7-13 Jahre, geschätzt nach HUBOLD & TOMO 1988).

Wegen großer methodischer Probleme bei der Altersbestimmung konnten in der vorliegenden Arbeit keine exakten Schadstoff-Alter-Korrelationen durchgeführt werden. Hilfsweise wurde auf eine Abhängigkeit der Schadstoffbelastung von Gewicht oder Standardlänge geprüft.

Im Gegensatz zu SUBRAMANIAN et al. (1983), die in Pagotenia borchgrevinki eine positive Korrelation der Feuchtgewichtskonzentrationen von  $\Sigma$  PCB und  $\Sigma$  DDT beschreiben, sowie den Untersuchungen von FOCARDI et al. (1992c), die einen Anstieg der Trockengewichts-Konzentrationen von DDE bei steigendem Frischgewicht beobachteten, konnte in dieser Arbeit keine Korrelation von Schadstoffkonzentrationen (mit Bezug auf Feucht- oder Lipidgewicht) und Standardlänge bzw. Frischgewicht nachgewiesen werden. Erwähnt werden muß jedoch, daß den Arbeiten von SUBRAMANIAN et al. (1983) und FOCARDI et al. (1992c) eine größere Probenzahl zugrundelag. Eine positive Korrelation zum Fischalter erscheint zumindest plausibel, da sich ein Gleichgewicht von Schadstoffaufnahme und -abgabe und damit eine langfristig konstante Schadstoffkonzentration in Fischen auch bei höheren Konzentrationen im Umgebungswasser erst innerhalb von Jahren einstellt (EKELUND 1989). Bei den sehr geringen Konzentrationen in der Antarktis wird auch bei dem hohen Alter der Fische vermutlich kein Gleichgewicht erreicht. Korrelationen mit Verwendung von Feuchtgewichtskonzentrationen beinhalten das Risiko, eigentlich eine Korrelation von Schadstoffgehalt und - mit dem Alter ansteigenden (FRIEDRICH & HAGEN 1994) - Fettgehalt darzustellen.

In Übereinstimmung mit Ergebnissen von Untersuchungen an *T. bernachii* (FOCARDI et al. 1992c) finden wir bei *C. myersi* eine höhere Konzentration einiger Schadstoffe in Männchen als in gleich schweren Weibchen. Dies ist kein Effekt eines unterschiedlichen Fettgehalts, da dieser in *C. myersi*-Männchen und -Weibchen annähernd gleich ist. Entweder besitzen Weibchen Mechanismen einer effizienteren Schadstoffelimination - z.B. über den Laich (NIIMI 1983, BÜTHER 1988) -, oder Männchen reichern diese Schadstoffe stärker an. Ein Hungerstatus der Männchen ist unwahrscheinlich, da für den fischräubernden *C. myersi* keine ausgeprägten saisonalen Schwankungen des Nahrungsangebotes auftreten.

#### 5.4.4. Schadstoffwege im antarktischen Ökosystem

Die persistenten Chlorkohlenwasserstoffe verteilen sich nach ihrem Eintrag weiträumig in die Umwelt. Sie sind in geringen Konzentrationen in der Atmosphäre und Hydro-

sphäre nachweisbar, erfahren jedoch eine z.T. sehr starke Anreicherung in lipidhaltigen Kompartimenten und Lebewesen. Tab. 5.4 zeigt die in unterschiedlichstem antarktischen Probenmaterial nachgewiesenen Belastungen mit ausgewählten Fremdstoffen.

Aufgrund der weitgehenden Isolierung des aquatischen Systems der Antarktis durch spezielle hydrographische und bathymetrische Bedingungen findet der Eintrag persistenter chlororganischer Substanzen in die Antarktis hauptsächlich über die Atmosphäre statt (HIDAKA et al. 1984, RISEBROUGH 1992). Diese Annahme wird gestützt durch den Nachweis dieser Schadstoffe in der antarktischen Atmosphäre (LARSSON et al. 1992, BIDLAMAN et al. 1993), während der Schadstoffgehalt im Plankton nördlich der Konvergenz auffällig höher als im Plankton südlich der Konvergenz ist (JOIRIS & OVERLOOP 1991). Es erfolgt vor allem im antarktischen Winter eine Deponierung der Schadstoffe auf dem Meereis. Mit dem Abschmelzen des Meereises im Sommer gelangen die hauptsächlich partikelgebundenen Schadstoffe in die freie Wassersäule (TANABE 1983, LUKOWSKI & LIGOWSKI 1988) und haben dort über planktische (z.B. Krebse) und nektische Lebewesen (z.B. Fische) Eingang in das antarktische Nahrungsnetz. Ein Teil der Schadstoffe sedimentiert. Die Schadstoffe können hier durch Sediment- und Suspensionsfresser sowie Fische aufgenommen werden. Die Akkumulation der Schadstoffe kann aus dem Umgebungswasser über Kiemen und Haut (Biokonzentration) sowie aus kontaminierter Nahrung über den Darm (Biomagnifikation) erfolgen. Untersuchungen von SCHNEIDER (1982), DUINKER et al. (1983), GUNKEL (1987) und SCHARENBERG et al. (1994) zeigen, daß die Biokonzentration der Hauptanreicherungswege der beschriebenen Chlorkohlenwasserstoffe in Fischen ist. Welcher Mechanismus der Anreicherung in den antarktischen Fischen überwiegt, kann anhand der vorliegenden Befunde nicht entschieden werden. Im antarktischen Ökosystem stehen Fische an zentraler Stelle. Sie sind die Hauptnahrungsquelle für die meisten Warmblüter (Robben, Pinguine, Zahnwale). Bei diesen Luftatmern wird - im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Fischen - das Überwiegen der Bioakkumulation über die Nahrung gegenüber der Biokonzentration deutlich: So weisen z.B. fischfressende Weddellrobben höhere Schadstoffkonzentrationen auf als die sich von Krill ernährenden Krabbenfresserobben (SCHNEIDER et al. 1985, VETTER & LUCKAS 1991).

#### 5.4.5. Schadstoffspezifische Anreicherung

Die untersuchten Fische zeigen unterschiedliche Verteilungsmuster von HCB, *trans*-Chlordan und  $\alpha$ -HCH gegenüber den PCB, DDT-Derivaten und OCS (s. Abb. 4.5). Die-

**Tab. 5.4:** Vergleich der Belastung in antarktischem Probenmaterial. Mediane bzw. Mittelwerte, z.T. Grenzen in Klammern. Ganzfischbelastungen, wenn nicht anders aufgeführt (LEBER, MUSKEL, FILET). n = Anzahl Proben. *cis*-C = *cis*-Chlordan, *trans*-C = *trans*-Chlordan. u.N. = unter der Nachweisgrenze. \* = Originalangaben: JOIRIS & OVERLOOP (1991); µg/g Lipidgewicht, umgerechnet; SUBRAMANIAN

(Fortsetzung auf der gegenüberliegenden Seite)

Gebiet, Jahr	Einheit	Probe/Spezies	n	α-HCH	γ-HCH	HCB	DDT
1 Ross Island, 1988-90	pg/m <sup>3</sup> Luft Mw, (Grenzen)	untere Atmosphäre <sup>5</sup>	29		25.8 (0.5-118)		2 (0.4-145)
2 Antarkt. Ozean, südlich Australien, 1990	pg/m <sup>3</sup> Luft Mw, (Grenzen)	untere Atmosphäre		4 3.3 (2.7-4.6)	3.8 1.6 (1.1-16.9)	60 70 (40-78)	0.81 0.37 <i>i</i> <0.2-0.58
3 Indischer Sektor	µg/m <sup>3</sup> Wasser	Netzplankton	1				
4 S&N der Diverg.	µg/kg Trockengew.	Netzplankton	6		19		4
5 Fang 1987	µg/kg Lipidgew.	Netzplankton*	6		340		99
6 um Syowa Station (69°S, 39°35'E), 1981	pg/l Wasser µg/kg Feuchtgewicht*	Meerwasser <i>P. borchgrevinki</i> s <i>T. bernacchii</i> <i>T. hansonii</i> s <i>T. newnesi</i>	21 5 4 2				
11 Terra Nova Bay (Rossmeer), 1990	µg/kg Feuchtgewicht	<i>C. hamatus</i> , LEBER <i>T. bernacchii</i> , LEBER	10 10				
13	µg/kg Trockengewicht	<i>C. mawsoni</i> , MUSKEL	2			0.22	0.48
14		<i>G. acuticeps</i> , MUSKEL	10			0.44	1.00
15		<i>C. hamatus</i> , MUSKEL	20			0.61	0.59
16		<i>T. newnesi</i> , MUSKEL	12			0.33	0.46
17		<i>T. pennellii</i> , MUSKEL	6			0.17	0.34
18		<i>T. hansonii</i> , MUSKEL	10			0.34	0.85
19		<i>T. bernacchii</i> , MUSKEL	58			0.27	0.68
20		<i>C. hamatus</i> , LEBER	12			8.4	14.6
21		<i>T. bernacchii</i> , LEBER	16			3.4	8.1
22 Lasarewmeer, 1991	µg/kg Feuchtgewicht	<i>P. antarcticum</i> <i>T. lepidorhinus</i> <i>C. myersi</i> <i>A. mitopteryx</i>	22 18 19 9	0.05 0.02 0.02 0.11	0.52 0.16 0.07 0.21	1.21 1.03 1.54 5.00	0.23 0.40 0.46 1.03
26	µg/kg Trockengewicht***	<i>P. antarcticum</i> <i>T. lepidorhinus</i> <i>A. mitopteryx</i>	22 18 9	0.22 0.06 0.35	2.58 0.87 0.71	7.73 4.07 16.88	1.31 1.82 3.35
29	µg/kg Lipidgewicht	<i>P. antarcticum</i> <i>T. lepidorhinus</i> <i>C. myersi</i> <i>A. mitopteryx</i>	22 18 19 9	0.48 0.27 0.49 0.58	5.49 4.17 1.26 1.17	16.44 19.58 26.50 27.76	2.78 8.73 6.68 5.51
33 Weddellmeer Fangjahr n.n.	µg/kg Blubber	Weddellrobbe	4	0.4	0.3	4	35
34 Weddellmeer	µg/kg Lipidgewicht	Krabbenfresserrobbe	3	32	103	31	12
35 Atka Bucht		Weddellrobbe	3	14	20	33	31
36 Fang Feb. 1981		Kaiserpinguin**	1		17	467	13
37		Adeliepinguin	9	14	73	232	38

se Hinweise auf eine unterschiedliche Anreicherung der Schadstoffe könnten mit unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften der einzelnen Substanzen (z.B. Lipophilie, Molekülgröße) in Zusammenhang stehen. Dies könnte zu unterschiedlicher Bioverfügbarkeit und Metabolisierbarkeit der Fremdstoffe führen (EKELUND 1989).

(Fortsetzung von der gegenüberliegenden Seite)

et al. (1983): ng/g Feuchtgewicht; FOCARDI et al. (1992c): ng/g Trockengewicht. \*\* = hungernd.  
 \*\*\* = Schätzungen aufgrund der von FRIEDRICH 1992 ermittelten Trockengewichte. BIDLEMAN et al.  
 (1993) kursiv: selbsterrechnete Mediane (und Grenzen) aus den Stationen 4-8 (südlich der Konvergenz). \$ = Probenahme in der Nähe von Landstationen, daher möglicherweise kontaminiert.

DDD	DDE	ΣDDT	cis-C	trans-C	PCB 101	PCB 153	PCB 180	ΣPCB	Quelle	
1	1 (0.2-43)				(1-574)	(0.3-1280)		(1-12300)	LARSSON et al. 1992	
2	0.21 (0.17-0.51)		0.73 (0.27-1.7)	0.49 (0.10-1.1)					BIDLEMAN et al. 1993	
3								0.001	JOIRIS & OVER-	
4	7							30	LOOP 1991	
5	115							3000		
6								70	SUBRAMANIAN	
7		0.8						0.31	et al. 1983	
8		0.7						0.17		
9		1.0						0.48		
10		0.5						0.21		
11						3.49	2.05	36.00	FOCARDI	
12						0.42	2.44	21.00	et al. 1995	
13	u.N.	0.83	1.40					2.8	FOCARDI	
14	0.88	3.59	5.90					12.4	et al. 1992c	
15	0.22	1.89	3.30					9.5		
16	0.43	1.56	2.70					7.3		
17	0.36	1.23	1.90					4.7		
18	0.70	2.70	4.60					6.1		
19	0.87	2.24	4.00					12.8		
20	4.4	25.0	49.2		3.1	20.9	7.1			
21	7.0	52.7	67.3		3.0	39.6	19.7			
22	0.59	0.53	1.35	0.38	0.14	0.09	0.39	0.08	diese Arbeit	
23	0.58	0.91	1.88	0.71	0.13		0.92	0.17		
24	0.30	0.64	1.40		0.20	0.14	0.53	0.15		
25	0.59	1.40	3.02		0.28		0.67	0.33		
26	2.47	5.19	8.96	1.95	0.67	0.47	2.63	0.75		
27	2.35	2.40	6.56	2.07	0.40		2.79	0.61		
28	1.95	4.82	10.12		0.95		2.22	1.20		
29	5.25	11.03	19.07	4.14	1.42	1.00	5.59	1.60		
30	11.31	11.52	31.56	9.97	1.91		13.39	2.93		
31	4.37	10.33	21.38		3.24	1.77	8.20	2.46		
32	3.21	7.93	16.65		1.56		3.65	1.97		
33	4	67	105			3	9	3	78	LUCKAS et al. 1990
34		65							340	SCHNEIDER
35		49							381	et al. 1985
36		288							524	
37		361							346	

#### 5.4.6. Alter der Schadstoffe im Ökosystem

Der DDT:DDE-Quotient wird häufig verwendet, um das Alter eines Schadstoffeintrags abzuschätzen. Im Gegensatz zu allgemein sinkenden DDT:DDE-Quotienten auf der nördlichen Erdhalbkugel seit umfangreichen DDT-Anwendungsverboten zeigen diese

Arbeit und Untersuchungen an verschiedenem Material aus der Antarktis hohe Quotienten (JOIRIS & OVERLOOP 1991, SCHNEIDER et al. 1985, LARSSON et al. 1992, JOIRIS & HOLSBEEK 1993 und andere). JOIRIS & OVERLOOP (1991) sowie JOIRIS & HOLSBEEK (1993) führen dies auf frische DDT-Großeinträge auf der Südhalbkugel zurück.

Im Vergleich zur Nordhalbkugel ist das Verhältnis von  $\gamma$ - zu  $\alpha$ -HCH in in antarktischem Probenmaterial - auch in den hier untersuchten Fischen - ungewöhnlich hoch (s. Kap. 5.3.). Der hohe  $\gamma$ - zu  $\alpha$ -HCH-Quotient ist auch in Seesedimenten aus der Schirmacher-Oase (SARKAR et al. 1994) beobachtet worden. Nach Inkubation mit Meerwasser und Meersediment über einen Monat beobachteten BENEZET & MATSUMARA (1973) eine Umwandlung von  $\gamma$ -HCH zu  $\alpha$ -HCH. In Verbindung mit dem Ersatz von ( $\alpha$ -HCH-haltigem) technischen HCH durch Lindan seit über 10 Jahren kann der hohe  $\gamma$ - zu  $\alpha$ -HCH-Quotient auf neuere Großeinträge von Lindan auf der Südhalbkugel zurückzuführen sein. Diese Annahme wird bestätigt durch Untersuchungen von IWATA et al. 1994, die hohe DDT- und HCH-Belastungen in der Atmosphäre und Hydrosphäre Südostasiens beobachteten und dies auf eine extensive Verwendung dieser Substanzen in diesem Gebiet zurückführen.

### 5.5. Bewertung und Ausblick

Die in dieser Arbeit nachgewiesenen Schadstoffbelastungen antarktischer Fische sind niedriger als die Schadstoffbelastungen der Fische anderer Regionen. Fischtoxische Effekte sind bei diesen Konzentrationen unwahrscheinlich. Dies darf jedoch nicht dazu führen, die - noch - niedrigen Fremdstoffkonzentrationen als unbedenklich zu werten: Auch geringe Konzentrationen können sensible Ökosysteme wie das des antarktischen Ozeans treffen. Die antarktische Fauna ist aufgrund ihrer ausgeprägten Spezialisierung anfällig gegenüber Störungen und Stressoren, zu denen auch eine Schadstoffexposition gehört. Die Fische sind durch hohen Lipidgehalt und hohes Lebensalter in der Lage, über lange Zeit persistente Chlorkohlenwasserstoffe effektiv anzureichern. Sie besitzen zudem keine effektiven Abbaumechanismen für Kontaminationen (geringe Aktivität metabolischer Enzyme, fehlende Enzyminduktion). Pinguine und Meeressäuger erreichen schließlich durch Anreicherung über ihre Nahrung, zu der auch Fische gehören, Schadstoffbelastungen, die ein Vielfaches der Belastungen der Fische betragen.

Da der Eintrag der persistenten Chlorkohlenwasserstoffe nur über Luftfernkontamination erfolgt, ist eine weltweite Reduzierung der Schadstofffreisetzung notwendig. Folgende Maßnahmen sind hierfür erforderlich:

- Weltweit greifende Verbote der Produktion und Anwendung persistenter chlororganischer Substanzen. Die Suche nach nichtpersistenter Ersatzstoffen und -verfahren für Industrie und Landwirtschaft muß forciert werden.
- Kontrollierte umweltgerechte Entsorgung von Altlasten, da diese potentielle Emissionsquellen der untersuchten, über sehr lange Zeit einwirkenden Schadstoffe darstellen.
- Die hohe Belastung von Fischen mit HCB und OCS steht im Widerspruch zu den erkannten Eintragsquellen. Die Suche nach unerkannten Emissionsquellen von HCB und OCS ist erforderlich.
- Umweltuntersuchungen in der Antarktis zur Feststellung von Referenzwerten und Basisbelastung (*Global Baseline Pollution*) müssen fortgeführt werden. Wiederholte Messungen - mit standardisierten Methoden - sollten ein Schadstoffmonitoring möglich machen, das die widersprüchlichen Angaben zur Tendenz der Schadstoffe klären könnte. In diesem Rahmen stellen die untersuchten Fischarten durch ihr hohes Alter, ihre geringe metabolische Aktivität und ihre Standorttreue einen guten Biomonitor dar.

Die Antarktis galt lange Zeit als eines der letzten, von zivilisatorischem Einfluß unberührten Gebiete. Der Nachweis von Umweltveränderungen in der Antarktis - wie Schadstoffanreicherung und Ozonloch - bedeutet für den Menschen den Verlust der Qualität seines Lebensraumes auch in entlegensten Gebieten. Die Ergebnisse dieser Arbeit weisen auf das Fortschreiten dieses Prozesses hin.



## 7. Literatur

- ATLAS, E.L. & GIAM, C.S., 1989, Sea-Air Exchange of Synthetic Organic Compounds. In: R.A. DUCE; J.P. RILEY & R. CHESTER (Hrsg.): Chemical Oceanography. Academic Press, New York, 339-378
- BALBA, H.M. & SAHA, J.G., 1978, Studies on the Distribution, Excretion, and Metabolism of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Isomers of  $^{14}\text{C}$  Chlordane in Rabbits. J. Environ. Sci. Health B, **13**, 211-233
- BALLSCHMITER, U. & ZELL, M., 1980, Analysis of Polychlorinated Biphenyls by Glass Capillary Gas Chromatography. Fresenius Z. Anal. Chem., **302**, 20-31
- BARRON, M.G., 1990, Bioconcentration. Environ. Sci. Technol., **24**, 1612-1618
- BENEZET, H.J. & MATSUMARA, F., 1973, Isomerization of  $\gamma$ -BHC to  $\alpha$ -BHC in the Environment. Nature, **243**, 480-481
- BESTER, K. & FALLER, J.T., 1994, Persistente synthetische organische Schadstoffe im Wattenmeer. In: LOZÁN, J.L.; RACHOR, E.; REISE, K.; WESTERNHAGEN, H. VON & LENZ, W. (Hrsg.): Warnsignale aus dem Wattenmeer. Blackwell, Berlin, 39
- BIDLEMAN, T.F.; WALLA, M.D.; ROURA, R.; CARR, R. & SCHMIDT, S., 1993, Organochlorine Pesticides in the Atmosphere of the Southern Ocean and Antarctica, January-March, 1990. Mar. Pollut. Bull., **26** (5), 258-262
- BOER, J. DE & WESTER, P., 1991, Chlorobiphenyls and Organochlorine Pesticides in Various Sub-Antarctic Organisms. Mar. Pollut. Bull., **22** (9), 441-447
- BROUWER, A., 1991, The Role of Enzymes in Regulating the Toxicity of Xenobiotics. Pharmacological Biochemistry Group Colloquium Organized and Edited by C.H. WALKER (University of Reading), 638 th Meeting held at Reading University, 10-12 April 1991, 1-387
- BÜTHER, H., 1988, Regionale Verteilung und geobiochemische Bedeutung der Konzentrationen schwerflüchtiger Organochlorverbindungen in Klieschen (*Limanda limanda*) der südlichen und zentralen Nordsee. Veröffentlichungen des Instituts für Küsten- und Binnenfischerei Hamburg, **99**, 1-236
- CHEN, P.H. & HSU, S.-T., 1987, PCB Poisoning from Toxic Rice-Bran Oil in Taiwan. In: WAID, J.S. (Hrsg.): PCBs and the Environment. CRC Press, Boca Raton FL, **3**, 27-38
- CHU, I.; SECOURS, V.E.; VILLENEUVE, D.C. & VALLI, V.E., 1982, Acute and Subacute Toxicity of Octachlorostyrene in the Rat. J. Toxicol. Environ. Health, **10**, 285-296
- COURTNEY, W.A.M. & LANGSTON, W.J., 1981, Organochlorines in Antarctic Marine Systems. Bull. Br. Antarct. Surv., **53**, 255-257
- CRIPPS, G.C., 1992, Natural and Anthropogenic Hydrocarbons in the Antarctic Marine Environment. Mar. Pollut. Bull., **25** (9-12), 266-273
- DUINKER, J.C.; HILLEBRAND, M.T.J. & BOON, J.P., 1983, Organochlorines in Benthic Invertebrates and Sediments from the Dutch Wadden Sea: Identification of Individual PCB Components. Neth. J. f. Sea Res., **17**, 19-38
- EASTMAN, J.T., 1993, Antarctic Fish Biology: Evolution in a Unique Environment. Academic Press, New York, 1-322
- EKAU, W., 1988, Ökomorphologie nototheniider Fische aus dem Weddellmeer, Antarktis. Ber. Polarforsch., **51**, 1-140
- EKELUND, R., 1989, Bioaccumulation and Biomagnification of Hydrophobic Persistent Compounds as Exemplified by Hexachlorbenzene. In: LANDER, L. (Hrsg.), Chemicals in the Aquatic Environment. Berlin/Heidelberg., 128-149
- ENGST, R.; MACHOLZ, R.M. & KUJAWA, M., 1976, The Metabolism of Hexachlorobenzene (HCB) in Rats. Bull. Environ. Contam. Toxicol., **16** (2), 248-252

- ERNST, W.; EDER, G.; GOERKE, H.; WEBER, K. & WEIGELT, S., 1986, Organic Environmental Chemicals in the German Estuaries - Occurrence, Biotransfer and Degradation. Final Report. BMFT-FB-M-86-001, 1-78
- ERNST, W.; WEIGELT, V. & WEBER, K., 1984, Octachlorostyrene - A Permanent Micropollutant in the North Sea. *Chemosphere*, **13** (1), 161-168
- FITZHUGH, O.G.; NELSON, A.A. & FRAWLEY, J.P., 1950, The Chronic Toxicities of Technical Benzene Hexachloride and its alpha, beta, and gamma Isomers. *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **100**, 59-66
- FOCARDI, S.; FOSSI, C.; LARI, L.; MARSILI, L.; LEONZIO, C. & CASINI, S., 1992a, Induction of Mixed Function Oxidase (MFO) System in Two Species of Antarctic Fish from Terra Nova Bay (Ross Sea). Induction of MFO Activity in Antarctic Fish. *Polar Biol.*, **12** (8), 721-725
- FOCARDI, S.; FOSSI, M.C.; LEONZIO, C.; LARI, L. & MARSILI, L., 1992b, Mixed Function Oxidase Activity and Chlorinated Hydrocarbon Residues in Antarctic Sea Birds: South Polar Skua (*Catharacta maccormicki*) and Adelie Penguin (*Pygoscelis adeliae*). *Mar. Environ. Res.*, **34** (1-4), 201-205
- FOCARDI, S.; LARI, L. & MARSILI, L., 1992c, PCB Congeners, DDTs and Hexachlorobenzene in Antarctic Fish from Terra Nova Bay (Ross Sea). *Antarct. Sci.*, **4** (2), 151-154
- FOCARDI, S.; BARGAGLI, R. & CORSOLINI, S., 1995, Isomer-Specific Analysis and Toxic Potential Evaluation of Polychlorinated Biphenyls in Antarctic Fish, Seabirds and Weddell seals from Terra Nova Bay (Ross Sea). *Antarct. Sci.*, **7** (1), 31-35
- FOLCH, J.; LEES, M. & SLOANE-STANLEY, G.H., 1957, A Simple Method for the Isolation and Purification of Total Lipides from Animal Tissues. *J. Biol. Chem.*, **226**, 497-590
- FORAN J.A.; COX, M. & CROXTON, D.C., 1989, Sport Fish Consumption Advisories and Projected Cancer Risks in the Great Lakes Basin. *Am. J. Public Health*, **79** (3), 322-325
- FRIEDRICH, C. & HAGEN, W., 1994, Lipid Contents of five Species of Notothenoid Fish from High-Antarctic Waters and Ecological Implications. *Polar Biol.*, **14**, 359-369
- FRIEDRICH, C., 1992, Zum Lipidgehalt hochantarktischer Fische. Dipl.-Arb., Inst. f. Zool. Univ. Hohenheim, 1-80
- GEORGE, J.L. & FREAR, D.E.H., 1966, Pesticides in the Antarctic. *J. Appl. Ecol.*, **3** (Suppl.), 155-167
- GRAMANN, P., 1992, Anreicherung von polychlorierten Biphenylen in Fischen der Bornhöveder Seenkette., Dipl.-Arb., Inst. f. Meeresk., Univ. Kiel, 1-77
- GUNKEL, G., 1987, Mechanismen der Aufnahme und Verteilung von organischen Schadstoffen in aquatischen Organismen. In: LILLELUND, K.; DE HAAR, U.; ELSTER, H.-J.; KARBE, L.; SCHWOERBEL, I. & SIMONIS, W. (Hrsg.): Bioakkumulation in Nahrungsketten (DFG). VCH, Weinheim, 39-68
- HAYES, W.J. & LAWS, E.R. (Hrsg.), 1991, Handbook of Pesticide Toxicology. Vol. 2: Classes of Pesticides. Academic Press, New York, 743-856
- HEMPEL, G., 1987, Mit der Polarstern ins Packeis. Jahrbuch der Schiffbautechnischen Gesellschaft. Springer, Berlin, Heidelberg, **81**, 115-121
- HENDERSON, R.J. & TOCHER, D.R., 1987, The Lipid Composition and Biochemistry of Freshwater Fish. *Prog. Lipid Res.*, **26**, 281-347
- HIDAKA, H.; TANABE, S.; KAWANO, M. & TATSUKAWA, R., 1984, Fate of DDTs, PCBs and Chlordane Compounds in the Antarctic Marine Ecosystem. In: HOSHIAI, T. & FUKUCHI, M. (Hrsg.): Proc. Sixth Symp. Polar Biol., NIPR, Tokyo, 151-161
- HUBOLD, G. & TOMO, A.P., 1989, Age and Growth of the Antarctic Silverfish *Pleuragramma antarcticum* Boulenger, 1902, from the Southern Weddell Sea and Antarctic Peninsula. *Polar Biol.*, **9**, 205-212
- HUBOLD, G., 1992, Zur Ökologie der Fische im Weddellmeer. *Ber. Polarforsch.*, **103**, 1-157
- HUSCHENBETH, E., 1986, Zur Kontamination von Fischen der Nord- und Ostsee sowie der Unterelbe mit Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen. *Arch. Fischwiss.*, **36** (3), 269-286
- INFANTE, P.F.; EPSTEIN, S.S. & NEWTON, W.A., 1978, Blood Dyscrasias and Childhood Tumors and Exposure to Chlordane and Heptachlor. *Scand. J. Work. Environ. Health*, **4**, 137-150

- INGEBRIGTSEN, K.; SOLBAKKEN, J.E.; NORHEIM, G. & NAFSTAD, I., 1988, Distribution and Elimination of  $^{14}\text{C}$ -Octachlorostyrene in Cod (*Gadus morhua*), Rainbow Trout (*Salmo gairdneri*) and Blue Mussel (*Mytilus edulis*). J. Toxicol. Environ. Health, **25** (3), 361-372
- IWATA, H.; TANABE, S.; SAKAI, N.; NISHIMURA, A. & TATSUKAWA, R., 1994, Geographical Distribution of Persistent Organochlorines in Air, Water and Sediments from Asia and Oceania, and their Implications for Global Distribution from Lower Latitudes. Environ. Poll., **85** (1), 15-33
- JOIRIS, C. & HOLSBECK, L., 1993, Ecotoxicology of Stable Pollutants in Antarctic Marine Ecosystems: Mercury and Organochlorines. In: CHASCHETTO, S. (Hrsg.): Belg. Sci. Res. Prog. Antarct. Scientific Results of Phase two 10/1988 - 1/1992. Vol. 1. Plankton Ecology and Marine Biochemistry. Belgian Science Policy Office, Brussels, **1**, 1-33
- JOIRIS, C.R. & OVERLOOP, W., 1991, PCBs and Organochlorine Pesticides in Phytoplankton and Zooplankton in the Indian Sector of the Southern Ocean. Antarct. Sci., **3** (4), 371-377
- JUÁREZ DE KU, L.M.; SHARMA-STOCKERMANS, M. & LEE, A.M., 1994, Thyroxine Normalizes Polychlorinated Biphenyl (PCB) Dose-Related Depression of Choline Acetyltransferase (ChAT) Activity in Hippocampus and Basal Forebrain of 15-Day-Old Rats. Toxicology, **94**, 19-30
- KAMINSKI, R. & HITES, R.A., 1984, Octachlorostyrene in Lake Ontario: Sources and Fates. Environ. Sci. Technol., **18**, 175
- KANNAN, N.; TANABE, S.; TATSUKAWA, R., 1988, Toxic Potential of non-ortho and mono-ortho Coplanar PCB in Commercial PCB Preparation: 2, 3, 7, 8 TCDD Toxicity Equivalent Factors. Approach. Bull. Environ. Contam. Toxicol., **41**, 267-276
- KASHIMOTO, T. & MIYATA, H., 1987, Differences Between Yusho and Other Kinds of Poisoning Involving only PCBs., In: WAID, J.S. (Hrsg.): PCBs and the Environment. CRC Press, Boca Raton FL, **3**, 1-26
- KATALYSE E.V. - INSTITUT FÜR ANGEWANDTE UMWELTFORSCHUNG (Hrsg.) 1985: Umweltlexikon. Kiepenheuer & Witsch, Köln, 95-96
- KAWANO, M.; TANABE, S.; INOUE, T. & TATSUKAWA, R., 1985, Chlordane Compound Found in the Marine Atmosphere from the Southern Hemisphere. Trans. Tokyo Univ. Fisheries, **6**, 59-66
- KOEMAN J.H.; TEN NOEVER DE BRAUW, M.C. & DE VOS, R.H., 1969, Chlorinated Biphenyl in Fish, Mussels and Birds from the River Rhine and Netherlands Coastal Area. Nature, **221**, 1126-1128
- KRUSE, H., Institut f. Toxikologie, Universitätsklinikum Kiel, Brunswiker Str. 10, D-24105 Kiel
- KRUSE, R. & KRÜGER, K.E., 1989, Kongenere Polychlorierte Biphenyle (PCB) und chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) in Fischen, Krustent-, Schalen- und Weichtieren und daraus hergestellten Erzeugnissen aus Nordatlantik, Nordsee, Ostsee und deutschen Binnengewässern. Archiv für Lebensmittelhygiene, **40**, 97-120
- KUNZMANN, A. & ZIMMERMANN, C., 1992, *Aethotaxis mitopteryx*, a High-Antarctic Fish with Benthopelagic Mode of Life. Mar. Ecol. Prog. Ser., **88**, 33-40
- KURTZ, P.J.; DESKIN, A. & HARRINGTON, R.M., 1989, Pesticides. In: HAYES, W. (Hrsg.): Principles and Methods of Toxicology. Raven Press Ltd., New York
- LARSSON, P.; JÄRNMARK, C. & SÖDERGREN, A., 1992, PCBs and Chlorinated Pesticides in the Atmosphere and Aquatic Organisms of Ross Island, Antarctica. Mar. Pollut. Bull., **25** (9-12), 281-287
- LEE, K., SCHARENBERG, W. & WEIS, N., 1993, Untersuchungen zur Kontamination mit chlorierten Kohlenwasserstoffen. In: UBA Forschungsbericht 10603900 - Fischkrankheiten in der Nordsee - Umweltbundesamt, Berlin, 1-46 [291-317]
- LENIHAN, H.S., 1992, Benthic Marine Pollution around McMurdo Station, Antarctica: A Summary of Findings. Mar. Pollut. Bull., **25** (9-12), 318-323
- LINDAN-WORKSHOP, 1982, Lindan - Ja, HCH - Nein. K. Schillenger Verlag und Druckerei, Freiburg i. Br., 39
- LOHSE, J., 1988, Ocean Incineration of Toxic Wastes: A Footprint in the North Sea., Mar. Pollut. Bull., **19** (8), 366-371
- LOMMELE, A., 1985, Ausgewählte persistente Organohalogenverbindungen und Quecksilber

- im Blut von Elbanwohnern. Diss., Univ. Kiel, 1-313
- LOMMEL, A.; KRUSE, H.; MÜLLER, E. & WASSERMANN, O., 1992, Organochlorine Pesticides, Octachlorostyrene, and Mercury in the Blood of Elb River Residents, Germany. Arch. Environ. Contam. Toxicol., **22**, 14-20
- LUCKAS, B.; VETTER, W.; FISCHER, P.; HEIDEMANN, G. & PLÖTZ, J., 1990, Characteristic Chlorinated Hydrocarbon Patterns in the Blubber of Seals from Different Marine Regions. Chemosphere, **21** (1-2), 13-19
- LUKOWSKI, A.B. & LIGOWSKI, R., 1987, Cumulation of Chloroorganic Insecticides by Antarctic Marine Diatoms. Pol. Polar. Res., **8** (2), 167-177
- LUKOWSKI, A.B. & LIGOWSKI, R., 1988, Contamination of Antarctic Marine Phytoplankton by Chlorinated Hydrocarbons (Biomass 3). Pol. Polar. Res., **9** (2-3), 399-408
- MARKOVEC, L.M. & MAGEE, R.I., 1984, Identification of Major Perchloroaromatic Compounds in Waste Products from the Production of Carbon Tetrachloride and Tetrachloroethylene. Analyst, **109**, 497
- NIMI, A.J., 1983, Biological and Toxicological Effects of Environmental Contaminants in Fish and their Eggs. Can. J. Fish. Aquat. Sci., **40**, 306-312
- NORHEIM, G. & OLA-ROALD, S., 1985, Distribution and Elimination of Hexachlorobenzene, Octachlorostyrene and Decachlorobiphenyl in Rainbow Trout, *Salmo gairdneri*. Aquat. Toxicol., **6** (1), 13-24
- RISEBROUGH, R.W. & CARMIGNANI, G.M., 1972, Chlorinated Hydrocarbons in Antarctic Birds. In: PARKER, B.C. (Hrsg.): Conservation Problems in Antarctica. Allen Press, Lawrence, Kansas, 63-78
- RISEBROUGH, R.W., 1977, Transfer of Organochlorine Pollutants to Antarctica. In: LLANO, G.A. (Hrsg.): Adaptations within Antarctic Ecosystems - Proceedings of the 3rd SCAR Symposium on Antarctic Biol. Gulf Publ. Comp., Houston, Texas, 1203-1210
- RISEBROUGH, R.W., 1992, Chemical Change in Antarctica - Significance? Mar. Pollut. Bull., **25** (9-12), 227-230
- RISEBROUGH, R.W.; DE LAPPE, B.W. & YOUNGHANSHAUG, C., 1990, PCB and PCT Contamination in Winter Quarter Bay, Antarctica. Mar. Pollut. Bull., **21** (11), 523-529
- ROZMAN, K.; ROZMAN, R. & GREIM, H., 1983, Enhanced Intestinal Excretion of Hexachlorobenzene in Rats by Intraluminal Injection of Hexadecane. J. Appl. Toxicol., **3** (1), 48-50
- SACHS, L., 1992, Angewandte Statistik. 7. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 335-338
- SAFE, S., 1984, Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Polybrominated Biphenyls (PBBs): Biochemistry, Toxicology, and Mechanism of Action. CRC. Crit. Rev. Toxicol., **13** (4), 319-395
- SAFE, S., 1990, Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Dibenzo-p-dioxins (PCDDs), Dibenzofurans (PCDFs) and Related Compounds: Environmental and Mechanistic Considerations which Support the Development of Toxic Equivalency Factors (TEFs). Crit. Rev. Toxicol., **21** (1), 51-88
- SARKAR, A.; SINGBAL, S.Y.S. & FONDEKAR, S.P., 1994, Pesticide Residues in the Sediments from the Lakes of Schirmacher Oasis, Antarctica. Polar Rec., **30**, 172, 33-38
- SCHARENBERG, W.; GRAMANN, P. & PFEIFFER, W.H., 1994, Bioaccumulation of Heavy Metals and Organochlorines in a Lake Ecosystem with Special Reference to Bream (*Abramis brama* L.). Sci. Total Environ., **155**, 187-197
- SCHIELEN, P.; DEN BESTEN, C.; VOS, J.G.; VAN BLADEREN, P.J.; SEINEN, W. & BLOKSMA, N., 1995, Immune Effects of Hexachlorobenzene in the Rat: Role of Metabolism in a 13-Week Feeding Study. Toxicol. Appl. Pharmacol., **131**, 37-43
- SCHMIDT, G.H., 1986, Pestizide und Umweltschutz. Vieweg, Braunschweig
- SCHMITT, C.J.; ZAJICEK, J.L. & RIBICK, M.A., 1985, National Pesticide Monitoring Program: Residues of Organochlorine Chemicals in Freshwater Fish, 1980-81. Arch. Environ. Contam. Toxicol., **14**, 225-260
- SCHNEIDER, R., Institut für Ostseeforschung, Seestr.; D-18119 Rostock-Warnemünde

- SCHNEIDER, R.; STEINHAGEN-SCHNEIDER, G. & DRESCHER, H.E., 1985, Organochlorines and Heavy Metals in Seals and Birds from the Weddell Sea, In: SIEGFRIED, W. R.; CONDY, P.R. & LAWS, R.M. (Hrsg.): Antarctic Nutrient Cycles and Food Webs. Springer, Berlin, 652-655
- SCHNEIDER, R.C., 1980, Polychlorierte Biphenyle im Dorsch: Untersuchungen zum primären Mechanismus der Rückstandsbildung persistenter lipophiler Schadstoffe in kiemenatmenden Tieren. Diss., Univ. Kiel, **29**, 69-79
- SCHNEIDER, R., 1982, Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Cod Tissues from the Western Baltic: Significance of Equilibrium Partitioning and Lipid Composition in the Bioaccumulation of Lipophilic Pollutants in Gill-breathing Animals. Meeresforsch., **29**, 69-79
- SCHRÖTER, W.; LAUTENSCHLÄGER, K.-H.; BIBRACH, H. & SCHNABEL, A., 1977, Chemie. Reihe Nachschlagebücher für Grundlagenfächer. 11. Aufl., VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 520-521
- SHIGENAKA, G., 1989, Chlordane in the Coastal and Estuarine Environment of the U.S.: Review and Perspective. Oceans 89: The Global Ocean. Vol. 2: Ocean Pollution. Seattle WA, 597-602
- SLADEN, W.L.J.; MENZIE, C.M. & REICHEL, W.L., 1966, DDT Residues in Adelle Penguins and a Crabeater Seal from Antarctica. Nature, **210**, 670-673
- SOVOCOL, G.W.; LEWIS, R.G.; HARLESS, R.L.; WILSON, N.K. & ZEHR, R.D., 1977, Analysis of Technical Chlordane by Gas Chromatography Mass Spectrometry. Anal. Chem., **49**, 734-740
- SPECHT, W. & TILLKES, M., 1980, Gas-chromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenbehandlungsmitteln nach Clean-up über Gel-Chromatographie und Mini-Kieselgel-Säulen-Chromatographie. Fresenius Z. Anal. Chem., **301**, 300-307
- STRÖMBERG, J.O.; ANDERSON, L.G.; BJÖRK, G.; BONNER, W.N.; CLARK, A.C.; DICK, A.L.; ERNST, W.; LIMBERT, D.W.S.; PEEL, D.A.; PRIDDLE, J.; SMITH, R.I.L. & WALTON, D.W.H., 1990, State of the Marine Environment in Antarctica. UNEP Regional Seas Reports and Studies, **129**, 1-40
- SUBRAMANIAN, B.R.; TANABE, S.; HIDAKA, H. & TATSUKAWA, R., 1983, DDTs and PCB Isomers and Congeners in Antarctic Fish. Arch. Environ. Contam. Toxicol., **12**, 621-626
- SWAIN, W.R., 1991, Effects of Organochlorine Chemicals on the Reproductive Outcome of Humans who Consumed Contaminated Great Lakes Fish: An Epidemiologic Consideration. J. Toxicol. Environ. Health., **33**, 587-639
- TANABE, S. & TATSUKAWA, R., 1987, Distribution, Behavior, and Load of PCBs in the Oceans., In: WAID, J.S. (Hrsg.): PCBs and the Environment. CRC Press, Boca Raton FL., **1**, 143-162
- TANABE, S.; HIDAKA, H. & TATSUKAWA, R., 1983, PCBs and Chlorinated Hydrocarbon Pesticides in Antarctic Atmosphere and Hydrosphere. Chemosphere, **12**, 277-288
- TANABE, S.; KANNAN, N.; SUBRAMANIAN, A. N.; WATANABE, S. & TATSUKAWA, R., 1987, Highly Toxic Coplanar PCBs : Occurrence, Source, Persistence and Toxic Implications to Wildlife and Humans. Environ. Poll., **47**, 147-163
- TARHANEN, J.; KOISTINEN, J.; PAASIVIRTA, J.; VUORINEN, P.J.; KOIVUSAARI, J.; NUUJA, I.; KANNAN, N. & TATSUKAWA, R., 1989, Toxic Significance of Planar Aromatic Compounds in Baltic Ecosystem - New Studies on Extremely Toxic Coplanar PCBs. Chemosphere, **18** (1-6), 1067-1077
- UMWELTBUNDESAMT, 1989, Rückstände von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Brassen., In: Daten zur Umwelt 1988/1989, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 524
- VETTER, W. & LUCKAS, B., 1991, Meeressäuger als Bioindikatoren - Zur Erfassung der globalen Belastung mit chlorierten Kohlenwasserstoffen. Umweltwissenschaften und Schadstoffforschung - Z. Umweltchem. Ökotox., **3** (6), 324-327
- WASSERMANN, O., Institut f. Toxikologie, Universitätskliniken Kiel, Brunswiker Str. 10, D-24105 Kiel
- WESTERNHAGEN, H. VON; CAMERON, P.; DETHLEFSEN, V. & JANSSEN, D., 1989, Chlorinated Hydrocarbons in North Sea Whiting (*Merlangius merlangus* L.) and Effects on Reproduction. Helgol. Meeresunters., **43** (1), 45-60
- WÖHRMANN, A.P.A. & ZIMMERMANN, C., 1992, Comparative Investigations on Fishes of the

- 
- Weddell Sea and the Lazarev Sea. Ber. Polarforsch., **100**, 208-222
- ZIMMERMANN, C. (im Druck), On the Demersal Fish Fauna of the Lazarev Sea (Antarctica): Composition and Community Structure. In: BATTAGLIA, B.; VALENCIA, J. & WALTON, D.W.H. (Hrsg.): Antarctic Communities - Species, Structure and Survival. Cambridge University Press, Cambridge.

## Danksagung

Allen voran danke ich

- meinen Eltern, Helga und Dr. Volker Zimmermann, für die finanzielle und ideelle Unterstützung sowie für die Geduld, die sie auch in schwierigen Zeiten aufbrachten
- Christopher Zimmermann für die nur während seiner Polarfahrten unterbrochene außerordentliche Hilfe durch wissenschaftlichen Rat und viel, viel Tat, die weit über den Rahmen zwillingsbrüderlicher Hilfeleistung hinausging.

Mein besonderer Dank an

- Prof. Dr. O. Wassermann, PD Dr. C. Alsen-Hinrichs und Dr. H. Kruse für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und die Betreuung bei der Bearbeitung eines Themas, bei dem von vornherein klar war, daß es an die Grenzen nicht nur des Schadstoffnachweises führen würde. Sie verstehen es, in jungen Menschen das Engagement beim Kampf gegen das Gift in der Welt zu wecken und zu erhalten
- das Institut für Polarökologie Kiel sowie Prof. Dr. Dr. h.c. G. Hempel für die freundliche Überlassung der wertvollen Fische sowie zahlreicher Computerarbeitsplätze
- Dr. H. Kruse für hilfreichen Rat und Betreuung bei der Aufarbeitung sowie für die gründliche Durchsicht des Manuskriptes und seinen erbauenden Optimismus
- Karin Schwengler und Eckhard Ebeling für die Einarbeitung in die Methode, jede Menge Tips und die tatkräftige Mitarbeit von ganz früh bis ganz spät in der „heißen Phase“ der Aufarbeitung
- Dr. W. Scharenberg und Dr. A. Elnabawi für den verlässlichen Rat und die offenen Ohren, die ich bei ihnen immer antraf
- Petra Gramann für die stundenlange Aufbauarbeit, Dr. Kyung Mi Lee für die zweidimensionalen Messungen, Dr. R. Schneider für wertvolle Anregungen, Bodil Bluhm für so viel Geduld, Hilfe und Zuspruch, Sigrid Ulrich für die GC-Bereitstellung und die prompte Hilfe in kritischen Momenten der Analyse
- Kerstin Riegel, Esther Schlüter, Christine Friedrich, Dr. W. Hagen, Susann Ludewig und alle Mitarbeiter des Institutes für Toxikologie und des Institutes für Polarökologie, die mir durch ihre unerwartete Geduld und spontane Hilfe zeigten, wie erfüllend Forschungsarbeit als Teamarbeit sein kann.



## Anhang

**Tab. A 1:** Qualitativer Schadstoffnachweis in den untersuchten Antarktischen.

**Tab. A 2:** Lipidgehalte und Schadstoffkonzentrationen: Statistische Parameter nach Fischarten.

**Tab. A 3:** Fangdaten, Lipidgehalte und Schadstoffkonzentrationen: Individuen.



**Tab. A 2:** Lipidgehalte und Schadstoffkonzentrationen in den untersuchten Antarktischen. n = Anzahl Individuen. SDev = Standardabweichung. MAM = mittlere absolute Abweichung vom Median. \* = Berechnungen auf der Basis von Messungen am Carlo-Erba GC (übrige: Varian GC, siehe Kap. 3).

<i>Pleuragramma antarcticum</i>							
Substanz	n	Mittelw.	Median	Min.	Max.	SDev	MAM
<b>Lipidgehalt in % des Feuchtgewichtes</b>							
	15	9.32	9.42	2.72	15.14	3.68	
<b>Konzentrationen in µg/kg Feuchtgewicht</b>							
α-HCH	9	0.06	0.05	0.02	0.12	0.03	0.03
β-HCH	1	0.24	0.24	0.24	0.24	-	-
γ-HCH	15	0.51	0.52	0.06	1.12	0.34	0.31
HCB	11	1.49	1.21	0.54	3.31	0.74	0.55
DDT	13	0.27	0.23	0.07	0.83	0.20	0.14
DDD	15	0.59	0.59	0.11	1.42	0.40	0.33
DDE	3	0.50	0.53	0.36	0.62	0.13	0.13
<i>cis</i> -Chlordan*	5	0.55	0.38	0.30	0.95	0.29	0.27
<i>trans</i> -Chlordan	12	0.15	0.14	0.06	0.22	0.05	0.04
OCS	13	0.21	0.18	0.03	0.43	0.14	0.13
PCB 44	2	0.06	0.06	0.06	0.06	0.01	0.01
PCB 49	0						
PCB 66	12	0.58	0.65	0.12	1.15	0.34	0.31
PCB 101	1	0.11	0.11	0.11	0.11	-	-
PCB 141	0						
PCB 151	0						
PCB 153	4	0.42	0.39	0.17	0.72	0.26	0.29
PCB 169	0						
PCB 170	0						
PCB 177	3	0.16	0.11	0.09	0.28	0.10	0.10
PCB 180	4	0.08	0.08	0.05	0.11	0.02	0.02
<b>Konzentrationen in µg/kg Lipidgewicht</b>							
α-HCH	14	0.51	0.48	0.23	0.92	0.22	0.17
β-HCH	1	1.95	1.95	1.95	1.95	-	-
γ-HCH	21	6.11	5.49	1.30	17.59	4.06	2.69
HCB	17	18.14	16.44	7.44	32.37	7.09	6.27
DDT	19	4.03	2.78	1.07	19.34	4.17	2.48
DDD	21	7.20	5.25	1.79	27.45	5.50	3.45
DDE	8	10.33	11.03	2.37	22.09	6.18	5.09
<i>cis</i> -Chlordan*	5	12.54	4.14	2.92	34.80	13.73	11.26
<i>trans</i> -Chlordan	18	1.77	1.42	0.82	4.51	0.98	0.59
OCS	19	2.86	2.46	0.61	8.84	2.15	1.52
PCB 44	2	1.05	1.05	0.84	1.25	0.29	0.41
PCB 49	0						
PCB 66	18	6.79	6.39	2.11	11.64	2.85	2.33
PCB 101	0						
PCB 141	0						
PCB 151	0						
PCB 153	7	7.39	5.59	2.79	18.94	5.64	4.26
PCB 169	0						
PCB 170	0						
PCB 177	3	3.23	3.31	2.50	3.89	0.70	0.70
PCB 180	4	1.72	1.60	1.11	2.57	0.62	0.54

Tab. A 2 (Fortsetzung): Lipidgehalte und Schadstoffkonzentrationen in den untersuchten Antarktischen. Legende siehe S. 69.

<i>Trematomus lepidorhinus</i>							
Substanz	n	Mittelw.	Median	Min.	Max.	SDev	MAM
<b>Lipidgehalt in % des Feuchtgewichtes</b>							
	9	5.57	4.45	1.69	11.42	3.18	
<b>Konzentrationen in µg/kg Feuchtgewicht</b>							
α-HCH	3	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01
β-HCH	1	0.09	0.09	0.09	0.09	-	-
γ-HCH	10	0.22	0.16	0.07	0.48	0.15	0.12
HCB	10	1.08	1.03	0.52	1.89	0.52	0.46
DDT	10	0.48	0.40	0.10	1.01	0.36	0.35
DDD	9	0.72	0.58	0.10	1.46	0.50	0.46
DDE*	3	0.86	0.91	0.62	1.05	0.21	0.21
cis-Chlordan*	3	1.17	0.71	0.58	2.21	0.91	0.82
trans-Chlordan	10	0.13	0.13	0.05	0.28	0.07	0.05
OCS	10	0.50	0.50	0.06	1.03	0.35	0.31
PCB 44	0						
PCB 49	3	0.66	0.63	0.60	0.76	0.08	0.08
PCB 66	8	1.15	1.07	0.48	1.86	0.56	0.55
PCB 101	0						
PCB 141	3	0.15	0.13	0.13	0.20	0.04	0.03
PCB 151	1	0.13	0.13	0.13	0.13	-	-
PCB 153	7	0.94	0.92	0.13	1.92	0.65	0.56
PCB 169	0						
PCB 170	1	0.12	0.12	0.12	0.12	-	-
PCB 177	0						
PCB 180	7	0.16	0.17	0.06	0.28	0.08	0.07
<b>Konzentrationen in µg/kg Lipidgewicht</b>							
α-HCH	3	0.32	0.27	0.25	0.45	0.11	0.10
β-HCH	1	0.96	0.96	0.96	0.96	-	-
γ-HCH	9	4.76	4.17	1.37	8.20	2.53	2.22
HCB	9	20.59	19.58	8.56	31.76	7.34	6.28
DDT	9	8.72	8.73	1.21	15.26	5.38	4.68
DDD	8	13.17	11.31	4.82	32.59	9.13	7.18
DDE*	3	11.97	11.52	6.55	17.83	5.65	5.64
cis-Chlordan*	3	14.08	9.97	9.02	23.25	7.95	7.11
trans-Chlordan	9	2.52	1.91	1.18	4.51	1.23	1.14
OCS	9	10.15	6.35	1.86	26.14	8.68	6.87
PCB 44	0						
PCB 49	3	15.83	16.77	12.94	17.78	2.55	2.42
PCB 66	9	18.25	11.44	3.36	48.11	15.57	12.91
PCB 101	0						
PCB 141	3	3.12	2.25	1.64	5.47	2.06	1.92
PCB 151	1	3.54	3.54	3.54	3.54	-	-
PCB 153	6	19.16	13.39	6.70	54.02	17.74	12.54
PCB 169	0						
PCB 170	1	2.75	2.75	2.75	2.75	-	-
PCB 177	0						
PCB 180	6	3.15	2.93	1.91	4.87	1.24	1.28

Tab. A 2 (Fortsetzung): Lipidgehalte und Schadstoffkonzentrationen in den untersuchten Antarktischen. Legende siehe S. 69.

<i>Chionodraco myersi</i>							
Substanz	n	Mittelw.	Median	Min.	Max.	SDev	MAM
<b>Lipidgehalt in % des Feuchtgewichtes</b>							
	18	6.03	6.24	3.34	9.21	1.79	
<b>Konzentrationen in µg/kg Feuchtgewicht</b>							
α-HCH	17	0.03	0.02	0.01	0.06	0.01	0.01
β-HCH	0						
γ-HCH	18	0.08	0.07	0.05	0.14	0.02	0.02
HCB	12	1.47	1.54	0.77	2.51	0.75	0.52
DDT	15	0.45	0.46	0.05	0.87	0.24	0.19
DDD	18	0.32	0.30	0.12	0.59	0.17	0.14
DDE	12	0.62	0.64	0.19	0.97	0.26	0.22
cis-Chlordan	0						
trans-Chlordan	18	0.21	0.20	0.08	0.38	0.09	0.07
OCS	18	0.26	0.22	0.06	0.64	0.15	0.12
PCB 44	11	0.08	0.07	0.05	0.14	0.03	0.03
PCB 49	0						
PCB 66	6	0.17	0.17	0.10	0.25	0.06	0.06
PCB 101	2	0.15	0.15	0.14	0.16	0.02	0.02
PCB 141	0						
PCB 151	0						
PCB 153	15	0.49	0.53	0.18	0.79	0.18	0.16
PCB 169	2	0.28	0.28	0.12	0.45	0.23	0.33
PCB 170	4	0.12	0.14	0.07	0.14	0.04	0.03
PCB 177	0						
PCB 180	18	0.16	0.15	0.08	0.28	0.06	0.05
<b>Konzentrationen in µg/kg Lipdgewicht</b>							
α-HCH	17	0.47	0.49	0.21	0.69	0.14	0.11
β-HCH	0						
γ-HCH	18	1.35	1.26	0.76	2.78	0.52	0.40
HCB	11	26.44	26.50	14.36	34.04	6.47	5.85
DDT	15	7.58	6.68	0.93	14.69	4.18	3.42
DDD	18	5.44	4.37	1.55	12.09	2.81	2.10
DDE	12	9.97	10.33	2.47	16.08	4.78	4.57
cis-Chlordan	0						
trans-Chlordan	18	3.59	3.24	1.45	9.37	1.74	1.09
OCS	18	4.72	3.40	0.73	10.00	3.03	2.45
PCB 44	12	1.18	0.97	0.71	2.52	0.51	0.37
PCB 49	0						
PCB 66	8	2.53	2.27	1.25	4.78	1.27	1.18
PCB 101	3	1.62	1.77	1.26	1.83	0.31	0.29
PCB 141	1	1.62	1.62	1.62	1.62	-	-
PCB 151	0						
PCB 153	15	8.57	8.20	4.39	17.20	3.61	2.96
PCB 169	2	4.70	4.70	2.82	6.58	2.66	3.76
PCB 170	4	2.29	2.02	1.72	3.41	0.76	0.62
PCB 177	0						
PCB 180	18	2.78	2.46	1.39	8.36	1.56	0.91

Tab. A 2 (Fortsetzung): Lipidgehalte und Schadstoffkonzentrationen in den untersuchten Antarktischen. Legende siehe S. 69.

<i>Aethotaxis mitopteryx</i>							
Substanz	n	Mittelw.	Median	Min.	Max.	SDev	MAM
<b>Lipidgehalt in % des Feuchtgewichtes</b>							
	8	17.46	17.80	13.25	20.12	2.12	
<b>Konzentrationen in µg/kg Feuchtgewicht</b>							
α-HCH	6	0.11	0.11	0.07	0.18	0.04	0.04
β-HCH	1	0.43	0.43	0.43	0.43	-	-
γ-HCH	8	0.19	0.21	0.09	0.26	0.06	0.05
HCB	5	5.17	5.00	3.36	6.97	1.70	1.69
DDT	8	1.02	1.03	0.40	1.60	0.44	0.42
DDD	7	0.67	0.59	0.30	1.24	0.30	0.24
DDE	8	1.21	1.40	0.31	1.87	0.54	0.47
<i>cis</i> -Chlordan	0						
<i>trans</i> -Chlordan	8	0.28	0.28	0.13	0.37	0.08	0.07
OCS	5	0.16	0.15	0.11	0.21	0.04	0.03
PCB 44	0						
PCB 49	1	3.91	3.91	3.91	3.91	-	-
PCB 66	5	0.47	0.44	0.26	0.64	0.17	0.17
PCB 101	0						
PCB 141	0						
PCB 151	0						
PCB 153	5	0.77	0.67	0.42	1.25	0.32	0.29
PCB 169	1	1.18	1.18	1.18	1.18	-	-
PCB 170	3	0.27	0.29	0.24	0.29	0.03	0.03
PCB 177	0						
PCB 180	6	0.33	0.33	0.17	0.42	0.09	0.07
<b>Konzentrationen in µg/kg Lipidgewicht</b>							
α-HCH	6	0.67	0.58	0.48	1.16	0.25	0.19
β-HCH	1	2.74	2.74	2.74	2.74	-	-
γ-HCH	8	1.11	1.17	0.53	1.43	0.28	0.22
HCB	5	31.09	27.76	20.53	44.06	9.48	8.80
DDT	8	5.79	5.51	2.12	9.77	2.39	2.04
DDD	7	3.82	3.21	2.26	7.85	1.87	1.25
DDE	8	6.76	7.93	2.35	10.21	2.84	2.41
<i>cis</i> -Chlordan	0						
<i>trans</i> -Chlordan	8	1.59	1.56	0.98	2.30	0.40	0.31
OCS	5	0.85	0.80	0.65	1.16	0.19	0.14
PCB 44	0						
PCB 49	1	24.72	24.72	24.72	24.72	-	-
PCB 66	5	2.53	2.32	1.48	3.50	0.81	0.76
PCB 101	0						
PCB 141	0						
PCB 151	0						
PCB 153	5	4.44	3.65	3.20	6.44	1.47	1.37
PCB 169	1	7.46	7.46	7.46	7.46	-	-
PCB 170	3	1.51	1.46	1.45	1.60	0.08	0.07
PCB 177	0						
PCB 180	6	1.86	1.97	1.29	2.19	0.35	0.30

<i>Pleurogramma antarcticum</i>													
Probe	P1	#37	P2	#38	P3	#39	P4	#43	P5	#44			
Station		165		165		165		165		165			
Tiefe (m)		200		200		200		200		200			
Datum		17.02.91		17.02.91		17.02.91		17.02.91		17.02.91			
TL (cm)		20.5		18		15		20		20			
FrG (g)		77		49.5		32		68		49.8			
Sex		2											
Einwaage (g)		15.27		12.573		16.357		21.099		15.062			
LipGew (g)		1.1026		1.5195		1.6817		0.9509		0.4102			
LipGeh (%WW)		7.22		12.09		10.28		4.51		2.72			
Stoff	Q	Konz. (µg/kg)	Q	Konz. (µg/kg)	Q	Konz. (µg/kg)	Q	Konz. (µg/kg)	Q	Konz. (µg/kg)	Q	WW	Fat
α-HCH		0.05	3	0.45									
β-HCH		0.24	3	1.95									
γ-HCH		0.30		2.49		0.52	3	5.26		1.30		0.06	2.21
HCB		1.72	23.77	0.90		1.19	2	12.06		1.19	26.44	2	0.54
DDT		0.25	3.39		3	0.14	2	1.40		0.07	1.64	3	0.15
DDD		0.68	9.41	0.22	2	0.39	2	3.92		0.19	4.11	3	0.11
DDE				0.62		0.53		5.41					4.09
cis-C													
trans-C						0.12		1.24		0.06			1.42
OCS		0.18	2.46		3	0.09		0.89		0.03			0.61
PCB 44		0.06	0.84										
PCB 49													
PCB 52													
PCB 66		0.76	10.47	0.25	3	0.27		2.75		0.12			2.70
PCB 101		0.07*	0.93*										
PCB 138													
PCB 141													
PCB 151													
PCB 153		0.72	9.95		3	0.55		2.79		0.17			3.74
PCB 169													
PCB 170													
PCB 177		0.28	3.89							0.11		3	0.09
PCB 180		0.11	1.51							0.05		3	0.07
PCB 198										1.11		3	2.57

**Tab A 3:** Fangdaten, Lipidgehalte und Schadstoffkonzentrationen der untersuchten Individuen. Probe = Fischnummer (links) und Chromatogramnummer (rechts; ohne #: keine Schadstoffanalyse durchgeführt); Station = Nummer der Station auf der Polarstern-Reise 18 (ANT IX/3); Tiefe = mittlere Fangtiefe; Datum = Fangdatum; TL = Totallänge; SL = Standardlänge; FrG = Frischgewicht, Sex = Geschlecht: 1 = männlich, 2 = weiblich; Einwaage = eingewogene Probenmenge; LipGew = Lipidgewicht, LipGeh = Lipidgehalt, WW = Feuchtgewicht, Schadstoffkonzentrationen in µg/kg Feuchtgewicht (links) bzw. µg/kg Lipidgewicht (rechts); cis-C = cis-Chlordan, trans-C = trans-Chlordan. Mit \* gekennzeichnete Werte liegen unter der Nachweisgrenze. Q = Qualitätsindex: ohne Ziffer = gute automatische Auswertung über Counts; 2 = mäßige automatische Auswertung über Counts; 3 = Auswertung über Peakhöhe; 4 = nur qualitativ auswertbar.

Tab A 3 (Fortsetzung): Fangdaten, Lipidgehalte und Schadstoffkonzentrationen der untersuchten Individuen. Legende siehe S. 73.

<i>Pleuragramma antarcticum</i>																													
Probe	P 6		#54		P 7		#55		P 8		#56		P 9		#57		P 10		#58		P 11		#59		P 13		#102		
Station			165				165				165				165				165				165				130.2		
Tiefe (m)			200				200				200				200				200				200				610		
Datum			17.02.91				17.02.91				17.02.91				17.02.91				17.02.91				17.02.91				03.02.91		
TL (cm)																													
SL (cm)			15				17.5				16				20				19.5				16.5				17.5		
FrG (g)			29.9				46				32.8				68				66.5				40				45.3		
Sex																													
Einwaage (g)			12.884				13.358				15.131				15.13				15.518				15.456				Einwaage fehlt		
LipGew (g)			1.4606				0.8399				1.2507				0.7614				1.4616				1.9418				1.4138		
LipGeh (%WW)			11.34				6.29				8.27				5.03				9.42				12.56						
Stoff	Konz. (µg/kg)						Konz. (µg/kg)						Konz. (µg/kg)						Konz. (µg/kg)										
	Q	WW	Fat	Q	WW	Fat	Q	WW	Fat	Q	WW	Fat	Q	WW	Fat	Q	WW	Fat	Q	WW	Fat	Q	WW	Fat	Q	WW	Fat		
α-HCH																													0.50
β-HCH																													
γ-HCH	3	0.91	17.59		0.26	4.08		1.12	13.60		0.12	2.32		0.52	5.55	3	0.76	6.04											6.32
HCB	4				1.03	16.44		1.57	18.95		1.63	32.37		1.21	12.87	4													16.43
DDT					0.08	1.25		0.23	2.78		0.20	3.89		0.14	1.47		0.83	6.59											2.20
DDD		1.42	27.45		0.23	3.65		0.89	10.81		0.32	6.44		0.40	4.24		0.59	4.73	2										8.22
DDE																													10.63
cis-C																													
trans-C	3	0.21	4.03		0.08	1.32		0.13	1.60		0.12	2.30	3	0.13	1.43		0.16	1.30											1.33
OCS	3	0.27	5.27	3	0.06	0.88	3	0.28	3.40		0.07	1.41		0.12	1.23	3	0.14	1.14	3										1.91
PCB 44							3	0.05*	0.57*	3	0.06	1.25																	
PCB 49																													
PCB 52																													
PCB 66	3	0.24	4.66				3	0.23	2.79		0.30	6.01		0.60	6.35		0.91	7.23											6.43
PCB 101							3	0.09*	1.09*																				
PCB 138																													
PCB 141																													
PCB 151																													
PCB 153				3	0.24	3.78																							
PCB 169																													
PCB 170																													
PCB 177																													
PCB 180													3	0.08	1.68														
PCB 198																													

Kein Bezug auf Feuchtgewicht möglich



Tab A 3 (Fortsetzung): Fangdaten, Lipidgehalte und Schadstoffkonzentrationen der untersuchten Individuen. Legende siehe S. 73.

<i>Pleuragramma antarcticum</i>									
Probe	P 21	#113	P 22	#114	P 23	#115			
Station	130.2	610	130.2	610	610	130.2			
Tiefe (m)	610	610	610	610	610	610			
Datum	03.02.91	03.02.91	03.02.91	03.02.91	03.02.91	03.02.91			
TL (cm)	16	14	14	14	14	15.5			
SL (cm)	30.6	21.9	21.9	21.9	21.9	27.9			
FrG (g)									
Sex									
Einwaage (g)	10.125	10.056	10.056	10.056	10.184	10.184			
LipGew (g)	1.5324	0.7328	0.7328	0.7328	1.3157	1.3157			
LipGeh (% WW)	15.14	7.29	7.29	7.29	12.92	12.92			
	Konz. (µg/kg)		Konz. (µg/kg)		Konz. (µg/kg)				
Stoff	Q	WW	Q	WW	Q	WW	Q	WW	Fat
α-HCH	3	0.10	3	0.04	3	0.12	3	0.12	0.92
β-HCH									
γ-HCH	3	0.73	3	0.39	3	0.82	3	0.82	6.32
HCB	4		4		4	3.31	4	3.31	25.66
DDT		0.34		0.38		0.41		0.41	3.19
DDD		0.59		0.90		1.34		1.34	10.36
DDE		0.36		2.37					
cis-C									
trans-C		0.22		0.15		2.10		0.21	1.62
OCS		0.40		0.43		5.86		0.34	2.61
PCB 44									
PCB 49									
PCB 52									
PCB 66		0.80		0.69		9.51		1.15	8.93
PCB 101									
PCB 138									
PCB 141									
PCB 151									
PCB 153									
PCB 169									
PCB 170									
PCB 177									
PCB 180									
PCB 198									

<i>Trematomus lepidorhinus</i>									
Probe	T1	T2	T3	#35	#36				
Station	211	160	211	160	211				
Tiefe (m)	700	815	700	815	700				
Datum	17.03.91	18.02.91	17.03.91	18.02.91	17.03.91				
TL (cm)	21	24	21	24	21				
SL (cm)	18	21	18	21	18				
FrG (g)	94	114	94	114	79				
Sex									
Einwaage (g)		11.888		11.888	12.93				
LipGew (g)		0.9362		0.9362	0.7582				
LipGeh (% WW)		7.88		7.88	5.86				
	Konz. (µg/kg)		Konz. (µg/kg)		Konz. (µg/kg)				
Stoff	Q	WW	Q	WW	Q	WW	Q	WW	Fat
α-HCH	3	0.02	3	0.25					
β-HCH									
γ-HCH		0.16		2.70		0.48		0.48	8.20
HCB		0.67		8.56		1.15		1.15	19.58
DDT	3	0.10	3	1.21	3	0.12	3	0.12	1.99
DDD	3	0.42	3	5.31	3	0.58	3	0.58	9.83
DDE									
cis-C									
trans-C		0.09		1.18		0.11		0.11	1.91
OCS		0.52		6.56		1.03		1.03	17.61
PCB 44									
PCB 49							2	0.76	12.94
PCB 52									
PCB 66		0.90		11.44		1.70		1.70	28.98
PCB 101									
PCB 138									
PCB 141									
PCB 151							3	0.13	2.24
PCB 153									
PCB 169									
PCB 170	3	0.92	3	11.72					
PCB 177									
PCB 180									
PCB 198								0.11	1.91

mit verwendetem GC-System wiederholt nicht ausreichende Chromatogrammqualität, auf eine Analyse mußte verzichtet werden

Tab A 3 (Fortsetzung): Fangdaten, Lipidgehalte und Schadstoffkonzentrationen der untersuchten Individuen. Legende siehe S. 73.

Probe		T4		T5		T6		T7		T8		T9		T10		T11		T12			
Station	Tiefe (m)	#42	#47	#48	#49	#50	T 9	T 10	T 11	T 12	Q	WW	Fat	Q	WW	Fat	Q	WW	Fat		
		160	180	180	160	160															
		815	290	290	815	815															
Datum		19.02.91	26.02.91	26.02.91	18.02.91	18.02.91															
TL (cm)		25	14	13.2	26	25															
SL (cm)		22	14		23	22															
FrG (g)		160			160	146															
Sex		2			2	2															
Einwaage (g)		12.136	11.349	13.34	16.779	14.955															
LipGew (g)		1.1562	0.2455	0.2257	0.5954	0.6662															
LipGeh (%WW)		9.53	2.16	1.69	3.55	4.45															
Stoff		Q	WW	Fat	Q	WW	Fat	Q	WW	Fat	Q	WW	Fat	Q	WW	Fat	Q	WW	Fat		
$\alpha$ -HCH		3	0.09	0.96																	
$\beta$ -HCH			0.13	1.37																	
$\gamma$ -HCH			1.45	15.17																	
HCB			0.75	7.88																	
DDT		3	0.10	4.82																	
DDD																					
DDE																					
cis-C			0.16	1.67																	
trans-C		2	0.18	1.86																	
OCS																					
PCB 44																					
PCB 49																					
PCB 52																					
PCB 66		2	0.53	5.59																	
PCB 101																					
PCB 138																					
PCB 141		3	0.07*	0.78*																	
PCB 151																					
PCB 153			1.44	15.07																	
PCB 169																					
PCB 170																					
PCB 177																					
PCB 180		2	0.20	2.10																	
PCB 198																					

Filtration auch nach mehrfacher Trocknung über Natriumsulfat nicht möglich. Filter wiederholt zugesetzt

keine ausreichende Trennung des ersten und zweiten Eluats der Mini-Kieselgelsäule, keine Schadstoffanalyse durchführbar

keine befriedigende Aufreinigung möglich, auf eine gaschromatographische Analyse mußte verzichtet werden

Chromatogramm nicht auswertbar da durch zahlreiche Störpeaks überlagert

Tab. A.3 (Fortsetzung): Fangdaten, Lipidgehalte und Schadstoffkonzentrationen der untersuchten Individuen. Legende siehe S. 73.

<i>Trematomus lepidorhinus</i>									
Probe	T 13	#98	T14	T15	T16	T 17	#99	T 18	#100
Station	160	160	160	160	160	160	160	160	169
Tiefe (m)	815	815	815	815	815	815	815	815	505
Datum	18.02.91	18.02.91	18.02.91	18.02.91	18.02.91	18.02.91	18.02.91	18.02.91	20.02.91
TL (cm)	25	25	27	26	26	24	24	24	18
SL (cm)	22	22	24	23	23	21	21	21	16
FrG (g)	167	166	192	155	155	128	128	128	16
Sex	2	2	2	2	2	2	2	2	1
Einwaage (g)	14.85						15.05		17.65
LipGew (g)	1.6966								0.635
LipGeh (%WW)	11.42								3.60

Stoff	Konz. (µg/kg)		Q	Konz. (µg/kg)		Q	Konz. (µg/kg)		Q
	WW	Fat		WW	Fat		WW	Fat	
α-HCH	0.03	0.27	3	0.02	0.45	3	0.02	0.49	3
β-HCH	0.48	4.17	3	0.15	8.05	3	0.29	1.67	3
γ-HCH	1.89	16.53	3	1.87	1.08	3	1.08	21.12	3
HCB	1.01	8.84	3	1.01	0.18	3	0.18	4.92	3
DDT	1.46	12.78	3	1.32	1.17	2	1.17	4.07	2
DDE								14.55	2
cis-C	0.17	1.48	3	0.28	0.14	3	0.14	3.24	3
trans-C	0.70	6.13	3	0.48	0.71	3	0.71	3.86	3
PCB 44									
PCB 49									
PCB 52									
PCB 66				0.77	48.11		0.77	1.11*	3
PCB 101	1.86	16.28	3					0.04*	3
PCB 138								0.04*	3
PCB 141									
PCB 151				0.13	0.20	3	0.13	0.39	2
PCB 153				1.14		3	1.14	10.85	2
PCB 169									
PCB 170									
PCB 177									
PCB 180				0.28	0.08	3	0.28	1.93	2
PCB 198								0.10	3

<i>Chionodraco myersi</i>									
Probe	C 1	#62							
Station	130.1	570							
Tiefe (m)	570	570							
Datum	03.02.91	03.02.91							
TL (cm)	32	32							
SL (cm)	29	29							
FrG (g)	190	190							
Sex	1	1							
Einwaage (g)	19.46	19.46							
LipGew (g)	0.7052	0.7052							
LipGeh (%WW)	3.62	3.62							

Stoff	Konz. (µg/kg)		Q
	WW	Fat	
α-HCH	0.02	0.49	3
β-HCH	0.06	1.67	3
γ-HCH	0.77	21.12	3
HCB	0.18	4.92	3
DDT	0.15	4.07	3
DDD	0.53	14.55	2
cis-C	0.12	3.24	3
trans-C	0.14	3.86	3
PCB 44			
PCB 49			
PCB 52			
PCB 66	0.04*	1.11*	3
PCB 101	0.04*	1.26	3
PCB 138			
PCB 141			
PCB 151			
PCB 153			
PCB 169			
PCB 170			
PCB 177			
PCB 180			
PCB 198			

keine Filtration möglich, Probe setzte mehrfach den Faltenfilter zu - keine weitere Analyse durchführbar

Lipidgehalt auch nach zweimaliger Filtration nicht bestimmbar, kein Bezug auf Lipidgewicht

Probe auch nach mehrfacher Trocknung über Natriumsulfat und Filtration über PE-Teflonmembranfilter opalisierend, keine gaschromatographische Analyse möglich

Tab A 3 (Fortsetzung): Fangdaten, Lipidgehalte und Schadstoffkonzentrationen der untersuchten Individuen. Legende siehe S. 73.

<i>Chionodraco myersi</i>												
Probe	C 2	#63	C 3	#64	C 4	#65	C 5	#67	C 7	#69	C 8	#71
Station		130.1		130.1		130.2		130.2		130.2		130.2
Tiefe (m)		570		570		610		610		610		610
Datum		03.02.91		03.02.91		03.02.91		03.02.91		03.02.91		03.02.91
TL (cm)		32		31		31		30		33		32
SL (cm)		29		27		29		26		30		29
FrG (g)		225		198		224		155		240		213
Sex		1		1		2		2		2		1
Einwaage (g)		19.56		19.38		16.52		17.43		16.5		16.12
LipGew (g)		0.8197		0.6466		1.108		0.8814		0.807		1.0433
LipGeh (%WW)		4.19		3.34		6.71		5.06		4.89		6.47
<b>Stoff</b>	<b>Q</b>	<b>WW</b>	<b>Fat</b>	<b>Konz. (µg/kg)</b>	<b>Q</b>	<b>WW</b>	<b>Fat</b>	<b>Konz. (µg/kg)</b>	<b>Q</b>	<b>WW</b>	<b>Fat</b>	<b>Konz. (µg/kg)</b>
α-HCH	3	0.02	0.49	3	0.02	0.53	3	0.01	0.28	3	0.03	0.44
β-HCH												
γ-HCH	3	0.12	2.78	3	0.06	1.71	3	0.05	1.56	3	0.14	2.12
HCB		1.35	32.27	4			4		0.98	19.96	4	
DDT		0.62	14.69						0.05	0.93	3	0.43
DDD		0.51	12.09						0.14	2.77	3	0.26
DDE	2	0.67	16.02						0.19	3.86	3	0.50
cis-C												
trans-C	3	0.22	5.28						0.09	1.77	3	0.20
OCS	2	0.42	10.00	3	0.26	7.78	3	0.21	1.87	2.81	3	0.09
PCB 44		0.04*	0.93						0.14	2.81	3	0.09
PCB 49									0.05	0.99	3	0.09
PCB 52		0.20	4.78								3	0.08*
PCB 66												
PCB 101												
PCB 138												
PCB 141										4.48		
PCB 151												
PCB 153		0.59	14.11									
PCB 169	3	0.12	2.82									
PCB 170	3	0.14	3.41									
PCB 177												
PCB 180		0.18	4.24	3	0.10	2.98	3	0.15	0.09	1.86	3	0.16
PCB 198												

Eluat nicht befriedigend aufzureinigen (opalisierende Lsg.),  
auf gaschromatische Analyse wurde verzichtet



Tab A 3 (Fortsetzung): Fangdaten, Lipidgehalte und Schadstoffkonzentrationen der untersuchten Individuen. Legende siehe S. 73.

<i>Chionodraco myersi</i>													
Probe	C 16	#81	C 17	#82	C 18	#83	C 19	#84	<i>Aethotaxis mitopteryx</i>				
Station	130.1	130.2	130.2	130.2	130.2	130.2	130.2	130.2	A 1	#87	A 2	#88	
Tiefe (m)	570	610	610	610	610	610	610	610	160	160	800	800	
Datum	03.02.91	03.02.91	03.02.91	03.02.91	03.02.91	03.02.91	03.02.91	03.02.91	16.02.91	16.02.91	16.02.91	16.02.91	
TL (cm)	37	33	33	30	30	30	30	30	26	26	33	33	
SL (cm)	33	29	27	27	27	27	27	27	24	24	30	30	
FrG (g)	340	229	229	170	170	170	170	173	147	147	248	248	
Sex	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	
Einwaage (g)	19,18	18,17	18,17	17,9	17,9	17,9	17,9	17,93	10	10	10	10	
LipGew (g)	1,5299	1,6739	1,6739	0,5979	0,5979	0,5979	0,5979	1,0678	1,583	1,583	1,325	1,325	
LipGeh (%WW)	7,98	9,21	9,21	3,34	3,34	3,34	3,34	5,96	15,83	15,83	13,25	13,25	
Stoff	Konz. (µg/kg)		Konz. (µg/kg)		Konz. (µg/kg)		Konz. (µg/kg)		Konz. (µg/kg)		Konz. (µg/kg)		
	Q	WW	Q	WW	Q	WW	Q	WW	Q	WW	Q	WW	
α-HCH	3	0,02	3	0,06	3	0,02	3	0,04	3	0,18	3	0,07	
β-HCH										0,43			
γ-HCH	3	0,07	3	0,07	3	0,05	3	0,05	3	0,21	3	0,13	
HCB			4		4					6,97	44,06	2	3,68
DDT		0,51	3	0,87	3	0,48	3	1,54	3	0,68	4,30	2	3,68
DDD		0,42	3	0,45	3	0,32	3	0,37	3	1,24	7,85	3	0,30
DDE	3	0,42	3	0,65	3	0,32	3	0,27	3	1,31	8,28	3	0,31
cis-C								0,80		8,14	51,43		2,35
trans-C		0,37	3	0,38	3	0,31	3	0,17	3	0,36	2,30	3	0,13
OCS		0,35	3	0,19	3	0,32	3	0,20	3				
PCB 44	3	0,11	3	0,14	3	0,08	3	0,20		3,91	24,72		
PCB 49													
PCB 52													
PCB 66	3	0,10	3	0,12	3	0,09*	3	0,09*					
PCB 101			3	0,16	3	0,16	3	0,16					
PCB 138													
PCB 141													
PCB 151													
PCB 153		0,79	3	0,53	3	0,57	3	0,63				0,42	3,20
PCB 169								10,53		1,18	7,46		
PCB 170													
PCB 177													
PCB 180		0,20	3	0,28	3	0,28	3	0,15					
PCB 198								2,52		0,25	1,56		1,29

