

## 4 DISKUSSION

Das Cytochrom-P4501A-abhängige Monooxygenasesystem in der Leber von Fischen eignet sich als Biomarker für die Exposition gegenüber einer Reihe anthropogener Umweltchemikalien (Hodson et al. 1991, ICES 1993, ICES 1999). Cytochrom P4501A (CYP1A) katalysiert den oxidativen Metabolismus von polychlorierten Biphenylen (PCB), polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), polychlorierten Dibenz-1,4-dioxinen (PCDD), polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF), Mineralölen und Pestiziden (Payne et al. 1987, Goksøyr und Förlin 1992a, De Bruijn et al. 1993, Sijm et al. 1993, Bucheli und Fent 1995, Newsted et al. 1995, Fent 1998). Deshalb ist die CYP1A-Induktion bei Fischen ein frühes Warnsignal für das Vorhandensein bioverfügbarer anthropogener Schadstoffe in Gewässern (Lech und Bend 1980, Payne et al. 1987, Haux und Förlin 1988, Goksøyr et al. 1996). Zum Nachweis der katalytischen Aktivität von CYP1A eignet sich der EROD-Assay (OSPAR 1998). Anhand des EROD-Assays lässt sich unter kontrollierten Bedingungen im Labor die Induktion der CYP1A-Aktivität von Fischen durch Exposition gegenüber Chemikalien nachweisen (z. B. Van Schanke et al. 2000, Grinwis et al. 2000a, Grinwis et al. 2000b). Bei der Gewässerüberwachung hat sich der Biomarker für den Nachweis von Schadstoffbelastungen von Fischen als geeignet erwiesen (z. B. Stegeman et al. 1988, Goksøyr et al. 1991, Wahl et al. 1995, Beyer et al. 1996). Das Messen der EROD-Aktivität von Klieschen ist heute Bestandteil des nationalen Programms zur Erfassung der Schadstoffbelastung in der Meeresumwelt (BLMP 2002).

Die vorliegende Arbeit gibt auf der Basis von nahezu 5.000 untersuchten Leberproben eine umfassende Darstellung der hepatischen EROD-Aktivitäten der benthischen Plattfisch-Spezies Kliesche (*Limanda limanda* L.) und Flunder (*Platichthys flesus* L.) aus unterschiedlich stark schadstoffbelasteten Nordseegebieten und Flussmündungen. Ziel der Untersuchung war es, anhand der EROD-Aktivitäten das Vorhandensein bioverfügbarer und das Enzymsystem stimulierende Umweltchemikalien zu erfassen und auf der Grundlage der geographischen Verteilungen der Enzyminduktionen Belastungsschwerpunkte in der Nordsee und Belastungsgradienten in Ästuaren darzustellen. Zu diesem Zweck sind in der Nordsee im Gebiet zwischen 51° und 58° nördlicher Breite an insgesamt 37 Stationen Klieschen und in den Mündungsgebieten der sieben Nordseezuflüsse Eider, Elbe, Weser, Schelde (Westerschelde), Themse, Tyne und Firth of Forth Flundern und Klieschen untersucht worden. Die EROD-Aktivitäten wurden jeweils getrennt an Lebern adulter Weibchen und Männchen ( $L_G = 17,0$  bis  $25,0$  cm) gemessen. In der Nordsee wurden im Winter zusätzlich juvenile Klieschen ( $L_G \leq 12$  cm) untersucht. Die Einbeziehung juveniler Klieschen wird in jüngster Zeit vom Internationalen Rat für Meeresforschung empfohlen. Es wird angenommen, dass sich juvenile Klieschen aufgrund ihres Verhaltens und ihrer Physiologie besser als adulte Klieschen für ein räumliches und zeitliches Schadstoffeffekt-Monitoring eignen (ICES 1999). Die Untersuchungen wurden zum Teil im Rahmen des FuE-Vorhabens „Fischkrankheiten in der Nordsee“ durchgeführt, in dem begleitend auch Schadstoffgehalte in Lebern von Klieschen und Flundern untersucht worden sind (Landwüst et al. 1996). Die Ergebnisse der Rückstandsanalytik werden bei der Interpretation der EROD-Aktivitäten berücksichtigt (siehe Abschnitt 4.3).

Um saisonale Einflüsse weitestgehend auszuschließen, sind die regionalen Verteilungen der EROD-Aktivitäten immer in einem relativ schmalen Zeitfenster erfasst worden. Die Probenahmen in der Nordsee wurden jeweils über einen Zeitraum von zwei Wochen und in den einzelnen Ästuar- en in der Regel innerhalb von drei Tagen durchgeführt. Es ist aber zu beachten, dass ein sehr großes und komplexes Gebiet untersucht worden ist. Die Nordseezuflüsse waren geographisch weit voneinander entfernt und wurden nacheinander beprobt. Ferner erfolgten Probenahmen in einem großflächigen Gebiet der Nordsee, die nach Becker (1990) infolge vieler verschiedener Einflüsse starke regionale und zeitliche Variationen aufweist. Deshalb müssen bei der Interpretation der gemessenen EROD-Aktivitäten nicht nur Schadstoffeinflüsse, sondern auch andere Umwelteinflüsse und endogene Faktoren der untersuchten Fische berücksichtigt werden.

Die CYP1A-Aktivität von Fischen wird durch Umwelt- und endogene Faktoren modifiziert. Beispielsweise beeinflussen Geschlechtshormone die Enzymaktivität geschlechtsreifer Weibchen während der Fortpflanzungsphase, weshalb in dieser Zeit geschlechtsspezifische Unterschiede in der Enzymaktivität auftreten können (Lindström-Seppä und Stegeman 1995). Neben Schadstoffen werden als weitere den Fremdstoffmetabolismus von Fischen beeinflussende Umweltfaktoren die Wassertemperatur (Koivussari 1984) und der Salzgehalt (Krüner et al. 1996, Saborowski 1996) diskutiert. Anhand einer multifaktoriellen Regressionsanalyse zeigten Hylland et al. (1998), dass der Jahresgang der EROD-Aktivität der Flunder zu etwa 50 % durch die Jahreszeit (d. h. Monat und Wassertemperatur), das Geschlecht und die Geschlechtsreife bestimmt wird. Darüber hinaus bestand ein Zusammenhang zwischen äußerlich erkennbaren Krankheitssymptomen und der Höhe der Enzyminduktion sowie bei Weibchen zusätzlich eine Abhängigkeit von der Ovariengröße, d. h. der Laichreife.

Dementsprechend werden nachfolgend die gemessenen EROD-Aktivitäten zunächst unter Berücksichtigung der Umweltfaktoren Salinität und Wassertemperatur an den Probenahmestellen betrachtet. Daran anschließend werden die regionalen Verteilungen der EROD-Medianwerte unter Berücksichtigung des Geschlechts und der Geschlechtsreife der untersuchten Fische diskutiert. Schließlich werden zur Interpretation der EROD-Aktivitäten die PCB-Konzentrationen in den Lebern der untersuchten Klieschen und Flundern sowie Schadstoffbelastungen der Gebiete, in denen sie gefangen wurden, berücksichtigt. Fische mit äußerlich erkennbaren Krankheitssymptomen wurden generell nicht untersucht. Dadurch sollte vermieden werden, dass Individuen erfasst wurden, deren Resistenz gegenüber Krankheitserregern bereits nachhaltig beeinträchtigt war, mit möglichen indirekten Einflüssen auf die EROD-Aktivität. Trotz dieser Vorgehensweise kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass bereits erkrankte Fische untersucht worden sind, bei denen noch keine sichtbaren äußeren Veränderungen aufgetreten waren. Abschließend werden aufbauend auf die eigenen Ergebnisse Empfehlungen zur Anwendung der EROD-Aktivität als Biomarker für ein Schadstoffeffekt-Monitoring gegeben.

## 4.1 EROD-Aktivitäten unter Berücksichtigung von Umweltfaktoren

### 4.1.1 Salinität

Im Januar 1991 wurden an den Nordsee-Stationen an der Wasseroberfläche (3 m Tiefe) Salzgehalte zwischen 35<sup>1)</sup> und 37 gemessen (Anhang B, Tab. B1). Geringere Salzgehalte (um 30) an zwei Stationen (T034, T093) in der Deutschen Bucht sind auf die Süßwasserzuflüsse aus Elbe und Weser zurückzuführen, die den Salzgehalt in der Deutschen Bucht stark beeinflussen (Becker 1990, Koopmann et al. 1993). Die Oberflächensalzgehalte waren aufgrund der üblichen winterlichen vertikalen Homogenität des Salzgehaltes in der Nordsee (Dornheim und Wegner 1992) mit großer Wahrscheinlichkeit jeweils auch für das Bodenwasser repräsentativ. Wie die im Januar 1992 an den Probenahmestellen aufgenommenen Salzgehaltsprofile zeigten, betrug der Unterschied zwischen Oberflächen- und Tiefenwasser höchstens 0,6 Einheiten. Die Salzgehalte waren 1992 insgesamt etwas geringer als im Vorjahr (32 bis 35). Im August 1991 betrug die Oberflächensalzgehalte in 3 m Tiefe vor der britischen, niederländischen und deutschen Küste 31 bis 35, wobei die höheren Werte (> 34) ausschließlich vor der britischen Küste auftraten (Anhang B, Tab. B1). Diese Salzgehalte entsprechen im Monat August jeweils in etwa dem Salzgehalt am Boden (Unterschied  $\leq 1$ ), wie aus den Monatskarten der langjährigen mittleren Salzgehalte in verschiedenen Tiefenhorizonten (Goedecke et al. 1967) hervorgeht.

Die in den Flussmündungen untersuchten Stationen lagen unterhalb der oberen Brackwassergrenze, weshalb sie tidebedingt von mehr oder weniger starken Salzgehaltsschwankungen betroffen waren (Anhang B, Tab. B3). Von der Brackwassergrenze steigen in Fließrichtung mit zunehmender Einmischung von Meerwasser in das Ästuar der mittlere Salzgehalt und die Salzgehaltsschwankungen an (Riedel-Lorjé et al. 1992). Im Rahmen der eigenen Untersuchung erfolgten Salzgehaltsbestimmungen an der Wasseroberfläche. Anhand dieser Werte sind Aussagen über die Salzgehalte am Boden nicht möglich, weil in den Ästuaren Salzgehaltsschichtungen auftreten können (z. B. Tyne). Salzgehaltsprofile hätten darüber hinaus lediglich punktuelle Momentaufnahmen dargestellt und wären für die tidebedingte Dynamik in den untersuchten Ästuaren nicht repräsentativ gewesen.

Aussagekräftige Untersuchungen zur EROD-Aktivität von Flundern unter Berücksichtigung der dynamischen Prozesse in tidebeeinflussten Gewässern liegen nicht vor. Verschiedene, jeweils über die Versuchsdauer konstante Salzgehalte (12 bis 33) beeinflussten die EROD-Aktivität von Flundern nicht (Pluta et al. 1991). In einer weiteren Untersuchung an Flundern mit ebenfalls verschiedenen konstant gehaltenen Salzgehalten (15 bis 34) war auch der Cytochrom-P450-Gehalt unabhängig vom Salzgehalt (Schlenk et al. 1996). Die EROD-Aktivität der Kliesche wird durch im Gezeitenrhythmus um fünf Einheiten schwankende Salzgehalte nicht beeinflusst (Saborowski

---

<sup>1)</sup> Der Salzgehalt wird ohne Einheit angegeben. Die früher übliche Einheit war Promille [‰], teilweise wird auch noch der Zusatz PSU (Practical Salinity Unit) verwandt. Physikalisch richtig ist jedoch die Angabe ohne Einheit, da es sich um eine errechnete Verhältniszahl handelt (BLMP 2002).

1996). Im selben Experiment wurde jedoch eine etwas größere Sensitivität gegenüber dem technischen PCB-Gemisch Clophen A50 festgestellt. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die Versuchstiere aus einem Gebiet nördlich von Helgoland mit wenig schwankendem Salzgehalt (um 33) stammten und im Laborversuch einem extremen osmotischen Stress ausgesetzt waren. Die regelmäßige, ungewöhnlich große Änderung der Salzgehaltskonzentration beeinflusste vermutlich primär andere physiologische und biochemische Prozesse, die bei Fischen in Verbindung mit einer Organochlorexposition auch pathologische Veränderungen hervorrufen können (Besselink et al. 1996).

In der Nordsee differierten die Salzgehalte zwischen den untersuchten Stationen im Winter um 3 und im Sommer um 4 Einheiten. Ein Zusammenhang zwischen dem Salzgehalt und der EROD-Aktivität bestand nicht (Spearman-Rangkorrelation), weshalb die Salzgehaltsunterschiede als direkte Ursache für die geographischen Verteilungen der EROD-Aktivitäten von Klieschen ausgeschlossen werden können. Wie aus den oben zitierten Untersuchungen hervorgeht, haben selbst höhere Salzgehaltsunterschiede keinen Einfluss auf die EROD-Aktivität von Fischen. Langfristig betrachtet kann ein Einfluss des Salzgehaltes auf den Jahresgang der EROD-Aktivität nicht ausgeschlossen werden. Doch ist dieser Einfluss verglichen mit den Faktoren Jahreszeit, Wassertemperatur, Geschlecht und Geschlechtsreife unbedeutend, wie für Flundern anhand einer multifaktoriellen Regressionsanalyse gezeigt wurde (Hylland et al. 1998). Es gibt auch keinen Hinweis auf eine direkte Wirkung von sich zyklisch ändernden Salzgehalten auf die EROD-Aktivität der euryhalinen Flunder. Allerdings sind stark schwankende Salzgehalte in der ästuarinen Brackwasserzone für chemische Prozesse wie die Remobilisierung von Schadstoffen (Förstner und Ahlf 1992) und für das Vorkommen von Plankton- und Benthosorganismen und somit auch für die Verfügbarkeit von Fischnährtieren (Fiedler 1991) von großer Bedeutung. Gerade in Hinblick auf die Remobilisierung sedimentgebundener Schadstoffe ist daher eine indirekte Wirkung des Salzgehaltes auf die Bio-transformation von Fischen möglich. Die komplexen Zusammenhänge von abiotischen und biotischen Faktoren in einem Ästuar, wie z. B. dem der Elbe, und deren Bedeutung für die EROD-Aktivität von Fischen sind jedoch nicht abschätzbar.

#### **4.1.2 Wassertemperatur**

Die Wassertemperatur beeinflusst die physiologischen Prozesse und somit auch den Fremdstoffmetabolismus der ektothermen Fische. Für die Interpretation ihrer CYP1A-Aktivitäten sollten daher auch die während der Probenahmen herrschenden Wassertemperaturen am Meeresboden berücksichtigt werden (ICES 2000, OSPAR 1998). Weil ein relativ großes Nordseegebiet untersucht worden ist, wurden zwischen den Stationen Temperaturunterschiede von mehreren Grad Celsius festgestellt. Deshalb wird nachfolgend und in Abschnitt 4.2.1 diskutiert, ob ein Zusammenhang zwischen der Wassertemperatur und den regionalen EROD-Aktivitäten bestand.

Einige Fischarten reagieren auf abnehmende Umgebungstemperaturen im Herbst mit einer Erhöhung der CYP1A-Aktivität und gleichen dadurch die mit niedrigeren Temperaturen einhergehen-

den herabgesetzten Umsatzraten aus (Temperaturkompensation) (Koivusaari et al. 1981, Koivusaari 1983, Koivusaari 1984, Ankley et al. 1985). Bei Flundern fanden Tarlebø et al. (1985) ebenfalls Hinweise auf Temperaturkompensation im Herbst. Die EROD-Aktivität von Klieschen ist dagegen im Herbst und Winter nicht temperaturabhängig, wie für die Deutsche Bucht (Saborowski 1996) und südliche Nordsee (Sleiderink und Boon 1995) gezeigt wurde. Allerdings stellten Sleiderink et al. (1995b) im Laborexperiment eine positive Temperaturkompensation im Frühsommer und Sommer fest, denn Klieschen hatten bei einer Hälterungs-Temperatur von 8 °C eine etwa 2-mal höhere EROD-Aktivität als Fische, die bei 16 °C gehältert worden waren. In der Untersuchung von Saborowski (1996) stiegen dagegen die EROD-Aktivitäten von Klieschen im Anschluss an die Laichperiode an, was als eine direkte Kopplung an den stärksten Anstieg der Wassertemperatur interpretiert wurde. Die EROD-Aktivität bzw. der CYP1A-Proteingehalt von Flundern und Schollen (*Pleuronectes platessa* L.) aus dem niederländischen Wattenmeer scheinen dagegen zu keiner Jahreszeit von der Umgebungstemperatur abhängig zu sein, wie auch durch Labortests mit Hälterungstemperaturen zwischen 4 °C und 20 °C gezeigt wurde (Eggens et al. 1995a, 1995b, 1996a). Den Literaturdaten ist zu entnehmen, dass bei Fischen Temperaturkompensation bezogen auf die EROD-Aktivität artspezifisch unterschiedlich stark erfolgt. Ferner sind bei im Freiland beobachteten Zusammenhängen zwischen EROD-Aktivität und Wassertemperatur immer auch andere Faktoren, wie Schadstoffeinflüsse, zu berücksichtigen. Darüber hinaus kann das Kompensationsvermögen auch von der Geschlechtsreife abhängen, wie beispielsweise für die Regenbogenforelle gezeigt wurde (Koivussari 1984, Koivussari und Andersson 1984).

Die Wassertemperatur beeinflusst die Akkumulation, Metabolisierung und Elimination von Umweltchemikalien durch aquatische Organismen (Jimenez et al. 1988). Einmalig appliziertes PCB 77 induzierte bei warmadaptierten (16 °C) Klieschenmännchen das CYP1A-Enzymsystem deutlich schneller als bei kaltadaptierten (10 °C) Tieren (Sleiderink und Boon 1996). Die maximale Aktivität war bei beiden Temperaturen ähnlich hoch. Eine schnellere Enzyminduktion bei warm gegenüber kaltadaptierten Tieren ist auch von der Regenbogenforelle bekannt (Andersson und Koivusaari 1985). Schließlich kann in Lebern kaltadaptierter Meeresfische gegenüber warmadaptierten die Bildung toxischer Metaboliten reduziert sein, was vermutlich auf eine Hemmung der Phase-I-Reaktion zurückzuführen ist (James et al. 1979). Andererseits sind bei der Regenbogenforelle bei niedrigen Wassertemperaturen auch die Phase-II-Reaktion und somit die Ausscheidung reaktiver Metaboliten verlangsamt (Andersson und Koivusaari 1985).

Die eigene Untersuchung in der Nordsee wurde im Winter und Sommer durchgeführt. Aufgrund der Größe des untersuchten Nordseegebietes herrschten an den Probenahmestellen unterschiedliche Wassertemperaturen. Nachfolgend wird deshalb geprüft, ob die nachgewiesenen geographischen Verteilungsmuster der EROD-Medianwerte von Klieschen durch Temperaturunterschiede bedingt waren.

Im Januar 1991 und 1992 variierten in der Nordsee die Wassertemperaturen zwischen den Stationen nur wenig, wie entsprechende Temperaturmessungen an den Probenahmestellen ergaben (Anhang B, Tab. B1). Die Oberflächentemperaturen in etwa 3 m Tiefe betragen 1991 vor der briti-

schen Küste etwa 5,0 °C. Sie waren etwas höher als vor der deutschen Küste (1,5 °C bis 4,0 °C). Die höchste Wassertemperatur wurde nördlich der Doggerbank im Ekofisk-Ölfeld (6,0 °C) gemessen. An Bord des FS „Heincke“ war es 1991 wegen technischer Probleme nicht möglich, die Temperaturen am Grund zu messen. Es ist aber davon auszugehen, dass aufgrund der üblichen winterlichen vertikalen Homogenität der Temperatur in der Nordsee (Dornheim und Wegner 1992) die gemessenen Oberflächentemperaturen jeweils auch für die gesamte Wassersäule repräsentativ waren. Die Berechtigung dieser Annahme bestätigte sich durch die Messungen im Januar 1992, als die Temperaturen an jeder Station an der Oberfläche und über dem Grund nahezu identisch waren (Anhang B, Tab. B1). Die Wassertemperaturen am Grund betragen im Januar 1992 an den Probenahmestellen 6,5 °C bis 8,5 °C, wobei die niedrigen Temperaturen wiederum in der Deutschen Bucht auftraten.

Für den Monat Januar kann eine Kausalbeziehung zwischen der Wassertemperatur am Grund zum Zeitpunkt der Probenahmen und den Medianwerten der ERODM- und ERODL-Aktivitäten von Klieschen ausgeschlossen werden. Dies ließ sich für die Jahre 1991 und 1992 anhand von Korrelationsanalysen (Spearman-Rangkorrelation) zeigen (Tab. 50). Die in beiden Jahren ermittelten geographischen Verteilungsmuster der EROD-Aktivitäten von adulten und juvenilen Klieschen lassen sich daher nicht durch einen direkten Einfluss der um bis zu 4 °C differierenden Temperatur am Grund erklären.

**Tabelle 50:** Zusammenhang zwischen der Wassertemperatur am Grund<sup>1)</sup> zum Zeitpunkt der Probenahme und der mittleren EROD-Aktivität von Klieschen in der Nordsee (Spearman-Rangkorrelationskoeffizient  $r_s$ , 2-seitige Prüfung)

Probenahme	Geschlecht	Prüfung ERODM – Wassertemperatur		Prüfung ERODL – Wassertemperatur		n Stationen
		$r_s$	Signifikanz	$r_s$	Signifikanz	
Januar 1991	w <sub>a</sub>	+0,0010	-	+0,0021	-	18
	m <sub>a</sub>	-0,4098	-	-0,4061	-	17
	w <sub>j</sub> /m <sub>j</sub>	-0,2956	-	-0,2188	-	16
Januar 1992	w <sub>a</sub>	+0,1719	-	+0,1686	-	12
	m <sub>a</sub>	-0,4268	-	-0,1548	-	9
	w <sub>j</sub>	-0,2348	-	-0,2013	-	14
	m <sub>j</sub>	-0,3315	-	-0,3232	-	15
August 1991	w <sub>a</sub>	-0,8527	++	-0,8454	++	16
	w <sub>a</sub> (nur GB)	-0,3598	-	-0,3499	-	9

<sup>1)</sup> = die im August 1991 vor Großbritannien (GB) gemessenen Oberflächentemperaturen um -5 °C korrigiert (s. Text); auch ohne Temperaturanpassung ist  $r_s = 0,8527$

w<sub>a</sub> = Weibchen (adult), m<sub>a</sub> = Männchen (adult)

w<sub>j</sub>/m<sub>j</sub> = Weibchen und Männchen (juvenil) als Mischprobe, w<sub>j</sub> = Weibchen (juvenil), m<sub>j</sub> = Männchen (juvenil)

+ : 5%-Niveau signifikant, ++ : 1%-Niveau signifikant, - : nicht signifikant

Im August 1991 betragen vor der britischen Ostküste die Oberflächentemperaturen 13,0 °C bis knapp 16,0 °C und waren nur in der Außen-Themse höher (17,4 °C) (Anhang B, Tab. B1). Auch wenn keine Temperaturprofile aufgenommen wurden, ist davon auszugehen, dass vor Großbritan-

nien die Temperaturen der Bodenwasserschichten geringer waren als an der Oberfläche. Aufgrund des langjährigen Mittels für den Monat August (Tomczak und Goedecke 1962) ist vor der britischen Küste mit Temperaturdifferenzen von bis zu 5 °C zwischen der Oberfläche (in 7,5 m Tiefe gemessen) und dem Grund zu rechnen. Deshalb wurden zur Ermittlung der Korrelationskoeffizienten in Tabelle 50 die gemessenen Oberflächentemperaturen um 5 °C nach unten korrigiert. An den Probenahmestellen vor der niederländischen Küste und in der Deutschen Bucht waren die Wassertemperaturen mit 17,0 °C bis 20,0 °C höher als vor Großbritannien. Entlang der niederländischen Küste (Tomczak und Goedecke 1962, Sleiderink et al. 1995b) und in der Deutschen Bucht (Tomczak und Goedecke 1962, Saborowski 1996) ist auch im August der Wasserkörper gut durchmischt, weshalb nur geringe Temperaturdifferenzen zwischen Oberfläche und Grund entstehen. Deshalb wurde für diese Gebiete die Oberflächentemperatur bei der Korrelationsrechnung berücksichtigt.

Vor der britischen Küste waren im August 1991 die EROD-Aktivitäten von Klieschenweibchen zwischen 2- und 20-mal höher als an Stationen vor der niederländischen Küste und in der Deutschen Bucht. Das Ergebnis der Korrelationsanalyse (Spearman-Rangkorrelation) deutet auf eine negative Abhängigkeit der EROD-Aktivität von der Wassertemperatur hin (Tab. 50). D. h., im August 1991 war das geographische Verteilungsmuster der Enzymaktivitäten weiblicher Klieschen in der westlichen und südlichen Nordsee direkt temperaturabhängig. Dabei war es unerheblich, ob der Korrelationskoeffizient auf Grundlage der korrigierten oder unkorrigierten Oberflächentemperaturen errechnet wurde. Sleiderink et al. (1995a, 1995b) wiesen in ihren Untersuchungen in der zentralen Nordsee (Doggerbank) an Klieschen im Frühsommer und Sommer eine negative Beziehung zwischen der EROD-Aktivität und Wassertemperatur nach. Sie führten diesen Zusammenhang auf eine positive Temperaturkompensation zurück. In der eigenen Untersuchung war im August 1991 die EROD-Aktivität von Weibchen negativ mit der Wassertemperatur korreliert, was ebenfalls auf eine positive Temperaturkompensation hindeutet. Darüber hinaus kann die Wassertemperatur die EROD-Aktivität und daher auch die geographische Verteilung der Medianwert indirekt beeinflusst haben. Diese Annahme wird nachfolgend erläutert.

Die Annahme eines indirekten Einflusses der Wassertemperatur stützt sich auf die Ergebnisse aus der Bestimmung der Gonadenreifen. Sie zeigten, dass im Norden der britischen Ost-Küste die Laichperiode der Kliesche im August noch nicht beendet war, denn zwischen Firth of Forth und Tees-Mündung wurden auch Weibchen mit weit entwickelten Gonaden gefangen (s. Abschnitt 4.2.1). Dagegen wurden vor der niederländischen Küste und in der Deutschen Bucht Weibchen untersucht, deren Gonaden sich in der Ruhephase befanden. Der Beginn der Laichzeit von Fischen ist temperaturabhängig (Van der Land 1991), und am Ende der Laichzeit können bei Klieschen relativ hohe EROD-Aktivitäten auftreten (Saborowski 1996, Cooreman 2001; vgl. Abschnitt 4.2.4). Die hohen EROD-Aktivitäten an der britischen Küste im August 1991 können somit auch dahingehend interpretiert werden, dass die Nachlaichzeit erfasst wurde, in der die Klieschen noch relativ hohe EROD-Aktivitäten hatten. Vor der niederländischen Küste und in der Deutschen Bucht waren die EROD-Aktivitäten dagegen vergleichsweise niedrig, was für Klieschen in der Ruhephase typisch ist, wie Saborowski (1996) zeigte. Somit wurden mit der Korrelationsanalyse zwei Gruppen verglichen, die sich physiologisch unterschieden. Bei separater Betrachtung beider Gebiete waren

keine Korrelationen nachweisbar. Aufgrund dieses Ergebnisses dürfen die Verteilungen der EROD-Aktivitäten in beiden Küstengebieten nur unabhängig voneinander betrachtet werden. Es ist davon auszugehen, dass die EROD-Aktivitäten an beiden Küsten über den gesamten Zeitraum, während dessen Klieschen in der Nordsee laichen (Februar bis September, s. Abschnitt 4.2.1), nicht miteinander vergleichbar sind.

Aufgrund des eigenen Ergebnisses muss die Zuverlässigkeit des Modells von Lange (1996) angezweifelt werden, mit dessen Hilfe das Auftreten hoher EROD-Aktivitäten bei Nordsee-Klieschen am Ende der Laichzeit allein auf der Grundlage von Temperaturunterschieden abgeschätzt werden soll. Nach diesem Modell wäre vor der britischen Küste ein EROD-Peak in den Monaten April oder Mai und somit in einem ähnlichen Zeitraum wie in der Deutschen Bucht zu erwarten gewesen. Stattdessen wurden 1991 zwischen Firth of Forth und Humber-Mündung noch im August nicht ausgelaichte Klieschenweibchen gefangen und relativ hohe Enzymaktivitäten gemessen. Dies zeigt, dass es problematisch ist, den Verlauf der EROD-Aktivitäten für ein großes Gebiet wie die Nordsee anhand von Modellrechnungen abzuschätzen.

Schließlich muss hervorgehoben werden, dass im August 1991 hohe Enzymaktivitäten vor der nordostenglischen Küste gemeinsam mit hohen Befallsraten mit verschiedenen Fischkrankheiten auftraten (Landwüst et al. 1996). Für dieses Gebiet muss daher auch in Betracht gezogen werden, dass die EROD-Aktivitäten von Klieschen durch Schadstoffe induziert waren, da auch Fischkrankheiten auf schadstoffinduzierten Stress zurückgeführt werden (Dethlefsen et al. 1987). Im Küstengebiet zwischen Firth of Forth wurden an verschiedenen Stellen Klärschlamm (bis 1998 eingestellt), Baggergut und Industrieabfälle verklappt. Im Firth of Forth war die Kontamination von Fischen mit Organochlorverbindungen höher als in anderen schottischen Gewässern (Kelly und Campbell 1994). Darüber hinaus wurden im Firth of Forth hohe PAK-Belastungen nachgewiesen (OSPAR 2000). Klieschen waren hier häufiger mit äußerlich erkennbaren Fischkrankheiten befallen als in anderen Nordseeregionen (Anonymous 1993a). In der eigenen Untersuchung wurde vor dem schottischen Firth of Forth (Station K010) von sämtlichen in zwei Jahren untersuchten Stationen die höchste mittlere ERODM-Aktivität gemessen ( $2.550 \text{ pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ ). Südlich vom Firth of Forth wurde in einem Verklappungsgebiet für Industrieabfälle vor der Tees-Mündung (Station K014\*) mit  $8.600 \text{ pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$  die höchste Einzelaktivität gemessen. Die Stationen K176 und K014 vor der Tyne-Mündung lagen in einem Gebiet, in das die Klärschlämme einer großen Kläranlage eingebracht werden (Anonymous 1993b) und in dem hohe PAK-Konzentrationen im Wasser nachgewiesen wurden (Law et al. 1997). Hohe Befallsraten mit Flossenfäule und erhöhte Prävalenzen mit Leberanomalien wurden vor der Humber-Mündung (Station K016\*) nachgewiesen (Dethlefsen 1991). Für die Stationen K010, K011, K014 wies schließlich Köhler (1993) an den Lebern derselben Klieschen, an denen auch die EROD-Aktivitäten gemessen wurden, anhand des Lysosomenstabilitätstest Leberschädigungen nach.

Diese Zusammenstellung verschiedener Forschungsergebnisse zeigt, dass das gesamte Nordseegebiet vor der britischen Ostküste mit Schadstoffen belastet war. Es ist daher wahrscheinlich, dass die hohen EROD-Aktivitäten von Klieschen im August 1991 auch durch hohe Schadstoffbelastun-



gen hervorgerufen waren. Aus diesem Grund ist eine eindeutige Aussage darüber, welcher der diskutierten Faktoren (direkter und indirekter Temperatureinfluss, Induktion durch Schadstoffe) für die hohen EROD-Aktivitäten vor der britischen Insel verantwortlich war, nicht möglich. Ein Zusammenwirken der verschiedenen Faktoren ist wahrscheinlich.

In den Ästuaren wurden zwischen den Probenahmestellen an der Oberfläche Temperaturunterschiede von bis zu 5 °C registriert (Anhang B, Tab. B3). Diese punktuellen Messungen geben jedoch nicht die möglichen periodischen Temperaturänderungen wieder. In der Elbe bei Glückstadt kann in den Sommermonaten die tägliche Temperaturänderung um mehrere Grad Celsius größer sein als im äußeren Ästuar bei Cuxhaven (ARGE ELBE 1992). Unterschiedliche Hälterungstemperaturen beeinflussen die EROD-Aktivität der Flunder nicht (Eggens et al. 1996a). Ob das Gleiche auch für sich zyklisch ändernde Wassertemperaturen gilt, ist nicht bekannt.

Bei den Flussmündungen ist zu berücksichtigen, dass sie zwar jeweils innerhalb weniger Tage, insgesamt aber nacheinander beprobt worden sind. Dabei traten jahreszeitlich bedingt verschieden hohe Wassertemperaturen auf. So waren 1991 die Temperaturen der im Juli beprobten Flüsse Schelde, Themse und Tyne um bis zu 10,0 °C höher als in den von Mai bis Anfang Juli befischten deutschen Ästuaren. 1992 fanden die Probenahmen jahreszeitlich früher und innerhalb eines kürzeren Zeitraumes als 1991 statt, weshalb die Temperaturunterschiede zwischen den Ästuaren deutlich geringer waren. Wegen der früheren Probenahmen waren aber die Wassertemperaturen der britischen Flüsse um etwa 10,0 °C niedriger als im Vorjahr. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass sich die Schadstoffmuster in den Ästuaren saisonal ändern können, wie für die Elbe-Mündung anhand der PCB-Belastung von Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) (Pfaffenberg et al. 1994) und für die Themse anhand der Konzentrationen verschiedener Pestizide in der Wasserphase (Power et al. 1999) gezeigt wurde. Aus diesen Ausführungen folgt, dass ein Vergleich der untersuchten Ästuarerheblich eingeschränkt ist, weil ihre Beprobungen zeitlich zum Teil weit auseinander lagen.

*Zusammenfassend wird festgestellt, dass im Januar 1991 und 1992 Temperaturunterschiede zwischen den Nordsee-Stationen von bis zu 5,0 °C keinen direkten Einfluss auf die EROD-Aktivitäten von adulten und juvenilen Klieschen hatten. Folglich waren die jeweils nachgewiesenen geographischen Verteilungsmuster der EROD-Aktivitäten temperaturunabhängig.*

*Im August 1991 hatten Klieschenweibchen aus britischen Küstengewässern zwischen 2- und 20-mal höhere EROD-Aktivitäten als an Stationen vor der niederländischen Küste und in der Deutschen Bucht. Das Verteilungsmuster der EROD-Aktivitäten war signifikant negativ mit der Wassertemperatur korreliert. Nur an der britischen Küste kamen teilweise noch nicht ausgelagerte Klieschen vor. Dies deutete auf eine vergleichsweise spät einsetzende bzw. zeitlich ausgedehnte Laichzeit in diesem Gebiet hin.*

*In der Nordsee waren die geographischen Verteilungsmuster der EROD-Aktivitäten im Winter und im Sommer unabhängig von den Salzgehalten an den Probenahmestellen.*

*Wegen der starken Gezeitendynamik in den untersuchten Ästuaren ist zu diesen keine Aussage über Zusammenhänge zwischen EROD-Aktivität und Wassertemperatur bzw. Salinität möglich.*

## 4.2 EROD-Aktivitäten unter Berücksichtigung endogener Einflussgrößen

### 4.2.1 Reproduktionsstatus der Fische

Die mit der Reproduktion einhergehenden hormonellen Veränderungen beeinflussen die CYP1A-Aktivitäten von Fischen (Förlin 1980, Förlin et al. 1984, Edwards et al. 1988, Georg et al. 1990, Hodson et al. 1991, Elskus et al. 1994, Saborowski 1996). Insbesondere geschlechtsreife Weibchen haben während der Laichzeit eine herabgesetzte Enzymaktivität. Aus diesem Grund wird vom ICES die Erfassung eines Gonadenparameters gefordert, der eine Einschätzung des Reproduktionsstatus erlaubt (ICES 2000). Häufig erfolgt das durch Berechnung des Gonadosomatischen Index (GSI), in den das Gonaden- und Leergewicht (Körpergewicht abzüglich Gonaden und Verdauungsorgane) eingehen. In der eigenen Untersuchung konnte dieser Parameter nicht berücksichtigt werden, weil auf den Schiffen häufig keine Waagen zur Verfügung standen.

Das in der vorliegenden Untersuchung angewandte Verfahren zur Klassifizierung der histologischen Veränderungen während der Gonadenreife wurde von Maier (zit. in Bückmann 1929) entwickelt. Mit diesem Verfahren wird die Gonadenreife anhand von acht Reifegraden (RG) beurteilt (vgl. Tab. 4, Seite 36). Nach Bohl (1957) und Lee (1972) ist es geeignet, die Stadien der Gonadenentwicklung der Kliesche zu erfassen sowie Dauer und Höhepunkt der Laichperiode abzuschätzen. Wie eigene Untersuchungen zeigten, eignet es sich auch zur Beurteilung der Gonadenreife von Fludern (Brauer et al. 1994). Die Methode zeichnet sich gegenüber anderen dadurch aus, dass die Bestimmung schnell durchgeführt werden kann und die Entnahme und vor allem das Wiegen der Gonaden nicht erforderlich sind. Obwohl das achtstufige Bewertungsschema das Gonadenwachstum weniger fein abgestuft widerspiegelt als der GSI, korrelierten beide Parameter in Vergleichsuntersuchungen an Klieschen miteinander (Lee 1972).

In beiden Untersuchungsjahren hatten Klieschen im Januar in der Nordsee bereits sichtbar entwickelte Gonaden. Dieses Ergebnis stimmt mit anderen Untersuchungen überein. In der Deutschen Bucht setzt bei Klieschen das Gonadenwachstum bereits im Herbst ein und der GSI steigt bis zum Beginn der Laichzeit kontinuierlich an (Lozán 1989, Saborowski 1996). Die Laichzeit beginnt in der südlichen Nordsee im Februar (Van der Land 1991), weshalb in der eigenen Untersuchung im Januar 1991 die meisten Klieschen in der Vorbereitungsphase (RG IV, V) bzw. laichreif (RG VI) waren. Im Januar 1992 waren die Gonaden der Klieschen weniger weit entwickelt als im Vorjahr. Am häufigsten kamen die RG III bis V vor. Die Hodenentwicklung war insbesondere 1992 etwas weiter vorangeschritten als die Ovarienentwicklung. Diese zeitliche Verschiebung ist nicht ungewöhnlich, denn Klieschenmännchen erreichen einzelne Entwicklungsstadien früher als Weibchen (Lee 1972). Der Entwicklungsvorsprung der Männchen gegenüber Weibchen kann einen Reifegrad betragen (Bohl 1957).

Der Unterschied von ein bis zwei Reifegraden zwischen beiden Jahren kann zunächst damit erklärt werden, dass 1992 gegenüber 1991 die Probenahmen an identischen Stationen um bis zu drei Wochen früher erfolgten und dadurch frühere Entwicklungsstadien erfasst wurden. Dabei ist als wich-

tige Einflussgröße auch die langfristige mittlere Wassertemperatur am Boden zu berücksichtigen. Bei bodenlebenden Plattfischen werden Beginn und Dauer der Laichperiode maßgeblich durch die langfristige mittlere Wassertemperatur am Boden beeinflusst. Bereits um 4 °C höhere mittlere Wassertemperaturen während der Wintermonate und des Frühjahrs gegenüber einem Vergleichsjahr lassen in der südlichen Nordsee die Hauptlaichzeit der Seezunge (*Solea solea* L.) um bis zu vier Wochen früher beginnen (Van der Land 1991). Dies verdeutlicht, dass die langfristige mittlere Wassertemperatur den circaannuellen Reifezyklus von Fischen beeinflusst (Lange et al. 1999) und somit auch den Jahreszyklus der mittleren EROD-Aktivität (siehe Abschnitt 4.2.4). Nachfolgend wird für die untersuchten Klieschen die Reifeentwicklung unter Berücksichtigung der langfristigen mittleren Wassertemperaturen erörtert.

Im Herbst und Winter 1990, also vor der ersten Beprobung von Nordsee-Stationen, war die mittlere monatliche Wassertemperatur im untersuchten Gebiet etwas wärmer als 1991 im gleichen Zeitraum, wie den Karten der Meeresoberflächentemperaturen entnommen werden kann (BSH 2002). Im Oktober 1990 schob sich ein Keil warmen Atlantikwassers durch den Englischen Kanal weit in die zentrale Nordsee hinein. Dagegen erfolgte 1991 die Abkühlung in der nördlichen Nordsee offensichtlich schneller als im Vorjahr, denn die 10 °C Isotherme reichte bis in die zentrale Nordsee, wo im Jahr 1990 im selben Monat noch Temperaturen von 12 °C bis 13 °C gemessen wurden. 1990 herrschten im Dezember Wassertemperaturen von 8 °C und 9 °C vor, während 1991 in einem großen zentralen Nordseegebiet die Temperatur im Mittel auf 7 °C gesunken war. Im Januar beider Jahre betragen die Wassertemperaturen in der zentralen und südlichen Nordsee 3 °C bis 7 °C und in der Deutschen Bucht 3 °C bis 5 °C. Wie diese Gegenüberstellung exemplarisch zeigt, waren die mittleren monatlichen Wassertemperaturen der Nordsee im Herbst und Winter 1991/1992 etwas niedriger als im selben Zeitraum 1990/1991. Für den betrachteten Zeitraum wird angenommen, dass im untersuchten Nordseegebiet die Gonadenreifung im Jahr 1992 und somit auch das Eintreten der Laichreife temperaturbedingt gegenüber 1991 zeitlich verzögert waren.

Die langfristige mittlere Wassertemperatur beeinflusst die Gonadenreifung nicht nur interannuell, sondern ist in einem großen Gebiet wie die Nordsee auch innerhalb eines Jahres für ortsabhängig unterschiedliche Laichzeiten verantwortlich, wie aus Modellrechnungen geschlossen werden kann (Lange 1996). Klieschenweibchen aus der Deutschen Bucht sowie dem Gebiet südlich der Doggerbank hatten in beiden Jahren im Januar, besonders deutlich 1992, einen leichten Entwicklungsvorsprung gegenüber Klieschen vor der britischen Ostküste, Doggerbank und dem Nordseegebiet nördlich der Doggerbank. Klieschenmännchen hatten 1991 vor der britischen Ostküste mehrheitlich weniger weit entwickelte Hoden als im übrigen Gebiet. Die geographische Verteilung der Reifegrade stimmt mit anderen Ergebnissen überein. Die Kliesche laicht in ihrem Verbreitungsgebiet von Januar bis September, die einzelnen Laichgründe lassen sich aber durch zeitlich abgesetzte, kürzere Laichperioden unterscheiden (Henderson 1998). In der Nordsee setzt der Beginn der Laichperiode zeitlich verzögert von Süden nach Norden ein, und in der zentralen Nordsee kommen bis September laichende Weibchen vor (Bohl 1957). In der Deutschen Bucht ist die Hauptlaichzeit im März (Cameron et al. 1992). Sie setzt vor der niederländischen Küste etwas früher ein und dauert in der zentralen Nordsee nördlich der Doggerbank bis Juni (Lee 1972). Wie das eigene Ergeb-

nis zeigt, kommen vor der Eider-Mündung und in der Außen-Weser auch im April und Mai noch nicht ausgelaichte Klieschen vor.

Aus den Zeiträumen, zu denen in verschiedenen Nordseegebieten verstärkt mit laichenden Weibchen und Männchen zu rechnen ist, lässt sich neben der Nordverschiebung auch eine nordwestliche Verschiebung der Hauptlaichzeiten von der Deutschen Bucht zur britischen Küste ableiten. Die zu beobachtende Verschiebung der Hauptlaichzeiten der Nordsee-Kliesche von der südlichen Nordsee und Deutschen Bucht in nördliche bzw. nordwestliche Richtung kann auf unterschiedlich hohe mittlere Wassertemperaturen zurückgeführt werden, weil sich die Nordsee südlich der Doggerbank schneller erwärmt als nördlich davon (Lee 1972). Auf der Doggerbank ist die aus allen monatlichen Mittelwerten berechnete mittlere Temperatur des Bodenwassers um 1,2 °C und vor der schottischen Küste um 1,7 °C niedriger als in der Deutschen Bucht (Lozán 1989).

Im August 1991 wurden im Norden der britischen Ost-Küste zwischen den Mündungen von Firth of Forth (Stationen K010, K011) und Tees (Stationen K015, K015\*) z. T. noch nicht ausgelaichte Klieschen gefangen. Bei Weibchen und Männchen wurden Reifegrade bis RG VII (Großteil der Geschlechtsprodukte bereits abgegeben) angetroffen. Daraus wird geschlossen, dass in diesem Nordseegebiet gegenüber anderen die Laichperiode der Klieschen entweder jahreszeitlich später einsetzte und/oder das Laichen über einen sehr langen Zeitraum erfolgte (vgl. Abschnitt 4.1.2). Vor der niederländischen Küste und in der Deutschen Bucht befanden sich im August 1991 die Ovarien von Klieschenweibchen im Ruhestadium (RG II).

Flunderweibchen und -männchen aus Flussmündungen waren überwiegend ausgelaicht und befanden sich in der Ruhephase (RG II). Diese Beobachtung deckt sich gut mit der Hauptlaichzeit der Flunder, die in der südlichen Nordsee und Deutschen Bucht im Februar liegt (Van der Land 1991). Im schottischen Fluss Ythan sind Flunderweibchen zwischen Februar und April voll laichreif, aber bereits im März kehren die ersten ausgelaichten Weibchen von ihren Laichgründen in der Nordsee in den Fluss zurück (Summers 1979). Die eigenen Probenahmen in den Mündungsgebieten von Eider, Elbe, Weser, Schelde, Themse, Tyne und Firth of Forth wurden außerhalb der Laichzeit durchgeführt, und zwar 1991 von Mai bis Juli und 1992 von März bis Mai.

Im Tyne wurde in beiden Untersuchungsjahren an Flundern (Weibchen und Männchen) eine relativ große Variabilität hinsichtlich ihres Gonadenstatus nachgewiesen. Auffällig war, dass noch im Juli 1992 außerhalb der Laichperiode Weibchen mit entwickelten Ovarien gefangen wurden. Der Tyne ist einer der am stärksten mit östrogen wirkenden Substanzen und CYP1A-induzierenden Schadstoffen belasteten britischen Flüsse (Matthiessen et al. 1998a, Kirby et al. 1999). Diese Verbindungen werden u. a. für signifikant hohe Vitellogeningehalte im Blutplasma von Flundermännchen, in deren Hoden z. T. entwickelte Eier nachgewiesen wurden, verantwortlich gemacht (Lye et al. 1997). In derselben Untersuchung hatten Weibchen bereits im Oktober weit entwickelte Ovarien, als sich Flundern eines Referenz-Ästuars noch im Ruhestadium befanden (Kirby et al. 1999). Für Flundermännchen gilt der Zusammenhang zwischen der Belastung mit östrogen wirkenden Substanzen und der Entwicklung ihrer Gonaden als gesichert. Die genannten Untersuchungen deu-

ten aber ebenfalls darauf hin, dass im Tyne auch außerhalb der üblichen Laichzeit Flundern mit entwickelten Gonaden vorkommen. Das erklärt, weshalb bei den eigenen Probenahmen auch im Juli Flundern mit entwickelten Gonaden gefangen wurden. Eine zeitliche Verschiebung der gesamten Gonadenentwicklung erscheint als unwahrscheinlich, denn im ebenfalls in die Nordsee mündenden schottischen Fluss Ythan kommen reife Weibchen nur bis April vor (Summers 1979).

#### 4.2.2 EROD-Aktivität und Gonadenreife

Die ERODM- und ERODL-Aktivität adulter Klieschen- und Flunderweibchen war signifikant negativ mit der Reife ihrer Ovarien korreliert (Spearman-Rangkorrelation), wie für 87 % von 23 geprüften Stichproben von Nordsee- und Ästuarstationen gezeigt wurde. Dieses Ergebnis bezieht sich auf einen Großteil der im Winter untersuchten Stationen und im Sommer auf Station K011 im Firth of Forth, auf im April 1992 untersuchte Klieschen aus Eider und Weser sowie auf mehrere Stationen im Tyne. Weil in den Stichproben die Reifegrade II bis VII in unterschiedlichen Konstellationen vertreten waren, wird angenommen, dass die Reduzierung der EROD-Aktivität während einer frühen Phase der Gonadenreifung, vermutlich bereits nach der Ruhephase (RG II), mit der Wachstumsphase einsetzte, die nach Lozán (1989) in der Deutschen Bucht im Oktober beginnt. Das Signifikanzniveau war bei beiden EROD-Parametern immer identisch, was auf einen ausgeprägten Zusammenhang zwischen beiden Messgrößen hindeutet. Um Scheinkorrelationen zu vermeiden, wurden in der statistischen Auswertung nur Stichproben von Stationen berücksichtigt, in denen mindestens drei Reifegrade mit jeweils mehreren Individuen vertreten waren (vgl. Abschnitt 2.6.2). Obwohl dadurch verschiedene Stationen, an denen Weibchen mit entwickelten Gonaden vorkamen, nicht geprüft wurden, muss auch für diese angenommen werden, dass die EROD-Aktivitäten gehemmt waren.

Das eigene Ergebnis, negative Korrelation zwischen der Höhe der EROD-Aktivität und dem Reifegrad der Ovarien von Klieschen- und Flunderweibchen in der Vorlaichzeit, lässt sich mit der Regulation des Enzymsystems durch Sexualhormone, insbesondere Östradiol, während der Gonadenreifung hinreichend erklären, auch wenn der Hormontiter nicht bestimmt wurde. Steroidhormone wie Östradiol sind natürliche Substrate des CYP1A-abhängigen Monooxygenasesystems (Payne 1984, Hodson et al. 1991). Während der Oogenese stimuliert Östradiol die Synthese des Dottervorläuferproteins Vitellogenin in der Leber, und mit dem Ovarienwachstum steigt auch die Östradiol-Konzentration im Blutplasma an (Spannhof 1995, Nicolas 1999). Wie verschiedene Untersuchungen zeigten, haben Weibchen mit erhöhten Östradiol-Konzentrationen relativ niedrige CYP1A-Aktivitäten, und die Induzierbarkeit des Enzymsystems durch Schadstoffe ist vermindert (Stegeman et al. 1982, Förlin et al. 1984, Larsen et al. 1992, O'Hare et al. 1995, Perkins und Schlenk 1998). Es wird daher angenommen, dass das Enzymsystem während der Fortpflanzungsphase durch Östradiol und möglicherweise weitere Steroidhormone reguliert wird und die Hemmung der Monooxygenase-Aktivität die Aufrechterhaltung der Steroidkonzentration gewährleistet (Nicolas 1999). Nach Elskus et al. (1992) überlagert die endogene Regulation auf einer Ebene vor der m-RNA-Translation die exogene Regulation durch hohe Induktor-Konzentrationen.

Die an Klieschen- und Flunderweibchen mit entwickelten Ovarien beobachtete reduzierte EROD-Aktivität wird durch andere Untersuchungen an Plattfischen bestätigt. Während der Laichzeit hatten Klieschenweibchen in der Deutschen Bucht (Goksøyr et al. 1992b, Krüner et al. 1996, Saborowski 1996, Lange et al. 1999) und der südlichen Nordsee (Sleiderink et al. 1995c) verglichen mit Männchen stark reduzierte EROD-Aktivitäten. Flunderweibchen aus dem deutschen (Pluta et al. 1991) und niederländischen (Eggens et al. 1996a) Wattenmeer hatten kurz vor und während der Laichzeit ebenfalls deutlich reduzierte EROD-Aktivitäten. Nach dem Ablaihen stieg die Enzymaktivität innerhalb weniger Tage auf das vor Abgabe der Laichprodukte ermittelte Aktivitätsniveau an, so dass ausgelaihte Flunderweibchen eine um bis zu siebenmal höhere mittlere EROD-Aktivität hatten als Individuen mit fließendem Laich (Pluta et al. 1991). An Flundern aus dem britischen Tyne wurde eine negative Korrelation zwischen der EROD-Aktivität und dem GSI festgestellt (Kirby et al. 1999). Eine niedrige CYP1A-Aktivität während der Gonadenreifung und Laichzeit wurde auch an Weibchen anderer Plattfischarten nachgewiesen (Spies et al. 1988, George et al. 1990, Elskus et al. 1992, Rice et al. 1994).

Bei noch nicht ausgelaihten Klieschen- und Flundermännchen konnte in der vorliegenden Untersuchung keine statistisch abgesicherte Korrelation zwischen Laichreife und EROD-Aktivität nachgewiesen werden, was in guter Übereinstimmung mit anderen Untersuchungsergebnissen steht (Saborowski 1996, Lange et al. 1999). Das bedeutet, dass die Enzymaktivität der Männchen zumindest bis kurz vor dem Ablaihen nicht durch Geschlechtshormone beeinträchtigt war. Es ist aber davon auszugehen, dass Männchen ähnlich wie Weibchen während der Vorlaichzeit relativ niedrige CYP1A-Aktivitäten hatten, wie für Klieschen (Krüner et al. 1996, Saborowski 1996, Lange et al. 1999), Flundern (Tarlebø et al. 1985) und Lachse (Larsen et al. 1992) gezeigt wurde. Wie die eigenen Ergebnisse belegen, ist dennoch in der Vorlaichzeit die EROD-Aktivität von Männchen im Allgemeinen signifikant höher als die Enzymaktivität von Weibchen (siehe Abschnitt 4.2.3).

Ähnlich wie in der vorliegenden Arbeit wurden an juvenilen Fischen auch in anderen Untersuchungen deutlich höhere hepatische CYP1A-Aktivitäten nachgewiesen als an laichreifen Weibchen. Dies wurde für Klieschen (Goksøyr et al. 1992) und Flundern (Spies et al. 1988) gezeigt. Es wird angenommen, dass die CYP1A-Aktivität juveniler Fische noch nicht durch Geschlechtshormone beeinträchtigt ist (ICES 1999).

*Zusammenfassend wird festgestellt, dass die Untersuchungen in der Nordsee im Januar 1991 und 1992 in einem Zeitraum durchgeführt wurden, als die Mehrzahl der geschlechtsreifen Klieschen bereits entwickelte Gonaden hatte.*

*Unterschiede in der Gonadenentwicklung zwischen beiden Untersuchungsjahren werden unter Berücksichtigung der Wassertemperatur diskutiert.*

*Flundern aus den Ästuaren waren in beiden Jahren überwiegend ausgelaiht und befanden sich in der Ruhephase. Nur im Tyne wurden noch Ende Juli, also außerhalb der Laichzeit, Flundern mit entwickelten Gonaden gefangen.*

*Bei geschlechtsreifen Klieschen- und Flunderweibchen mit entwickelten Ovarien war die EROD-Aktivität signifikant negativ mit dem Reifegrad der Ovarien korreliert. Bei noch nicht ausgelaiht-*

*ten Klieschen- und Flundermännchen konnte keine Korrelation zwischen Laichreife und EROD-Aktivität nachgewiesen werden.*

### **4.2.3 EROD-Aktivitäten adulter und juveniler Fische**

Adulte Klieschenmännchen hatten in der Regel höhere mediane EROD-Aktivitäten als adulte Weibchen. Juvenile Klieschen, die nur im Winter gefangen wurden, hatten ebenfalls höhere EROD-Aktivitäten als adulte Weibchen. Dabei spielte es keine Rolle, ob Lebern juveniler Weibchen und Männchen wie im Jahr 1991 stationsweise in einer Mischprobe zusammengefasst waren oder wie 1992 nach Geschlecht getrennt untersucht wurden. Nur im Ekofisk-Ölfeld (T041, Januar 1992) hatten Weibchen höhere Aktivitäten als Männchen und juvenile Klieschen. Im Ölfeld war das CYP1A-System von allen Klieschen vermutlich durch Kohlenwasserstoffe aus der Erdölförderung (z. B. PAK) stärker induziert als an anderen Stationen (vgl. Abschnitt 4.3.4).

Die Medianwerte adulter Männchen und Weibchen wichen im Winter stationsabhängig verschieden stark voneinander ab. Männchen hatten zwischen 2- und 60-mal höhere EROD-Aktivitäten als Weibchen. Juvenile Klieschen hatten unabhängig vom Geschlecht ebenfalls deutlich höhere EROD-Aktivitäten als adulte Weibchen. Die prozentualen Unterschiede waren ähnlich hoch wie zwischen den adulten Tieren. Eine mögliche Erklärung für die stark schwankenden relativen Unterschiede zwischen adulten Weibchen und adulten Männchen bzw. juvenilen Klieschen ist, dass in den Stichproben Weibchen mit verschieden weit entwickelten Gonaden unterschiedlich häufig vertreten waren. Weil mit der Gonadenentwicklung die hormonelle Hemmung der CYP1A-Aktivität kontinuierlich ansteigt (s. o.), hatte sich die Inhomogenität der Stichproben verschieden stark auf die Medianwerte adulter Weibchen ausgewirkt. Die Berechtigung dieser Annahme ergibt sich u. a. aus dem Ergebnis, dass im Winter die EROD-Aktivitäten von Weibchen innerhalb der Stichproben über einen größeren Messbereich streuten als bei parallel untersuchten adulten Männchen.

Aus den geographischen Verteilungen der Medianwerte von und prozentualen Unterschieden zwischen Männchen und Weibchen ließ sich jedoch kein Zusammenhang mit der beobachteten Nord- bzw. Nordwestverschiebung der Gonadenreifung (s. o.) herstellen. Zwar hatten im Jahr 1991 Weibchen mit deutlich entwickelten Gonaden (bis RG VII) in der Deutschen Bucht und südlichen Nordsee (Stationen T050, T051, T033) die niedrigsten mittleren EROD-Aktivitäten und waren daher deutlich von Männchen verschieden (bis Faktor 60). Doch wurden Weibchen mit ähnlich weit entwickelten Gonaden auch vor der nordfriesischen Küste (Stationen T034, T030, T029) untersucht, gegenüber denen Männchen nur etwa 6-mal höhere EROD-Aktivitäten hatten. Ferner ergaben paarweise vorgenommene Stationsvergleiche, dass adulte Weibchen zum Teil deutlicher als adulte Männchen und juvenile Klieschen regionale Unterschiede anzeigten. Eine weitere Erklärung für die verschieden großen Unterschiede zwischen Weibchen und Männchen ist daher, dass auch die EROD-Aktivitäten von Weibchen durch Schadstoffe unterschiedlich stark induziert waren. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass das CYP1A-System laichreifer Weibchen

durch Sexualhormone stark gehemmt und deshalb verglichen mit Männchen und juvenilen Tieren kaum induzierbar ist. Andererseits fanden Renton und Addison (1992) entlang eines Belastungsgradienten in der Deutschen Bucht sowohl bei adulten Männchen als auch laichreifen Weibchen induzierte und mit zunehmender Entfernung von der Küste abnehmende Enzymaktivitäten. Ferner zeigten Spies et al. (1988) an der Flunderart *Platichthys stellatus*, dass der Fremdstoffmetabolismus laichreifer Weibchen in einem schadstoffbelasteten Gebiet signifikant höher war als in einem weniger belasteten Gebiet.

In der eigenen Untersuchung wurden im Januar 1991 und 1992 im Ekofisk-Ölfeld (Station T041) bei juvenilen und adulten Klieschen, also auch bei Weibchen mit entwickelten Gonaden, höhere EROD-Aktivitäten gemessen als an anderen Nordsee-Stationen. Darüber hinaus war Station T041 im Januar 1992 die einzige, an der adulte Weibchen höhere EROD-Aktivitäten hatten als Männchen und juvenile Klieschen. In der Nähe von aktiven und aufgelassenen Öl-Plattformen kommt es zu erheblichen Belastungen des Sediments mit PAK, die auch das Enzymsystem von Klieschen induzieren (Stagg et al. 1995b, 1998) (vgl. Abschnitt 4.3.4). Es ist daher nahe liegend anzunehmen, dass im Ekofisk-Ölfeld die CYP1A-Aktivitäten von Klieschen durch bioverfügbare PAK induziert waren. Die hohen EROD-Aktivitäten von Klieschenweibchen mit entwickelten Gonaden an Station T041 deuten darauf hin, dass PAK auch bei Weibchen während der Fortpflanzungsphase CYP1A induzieren. Zusätzlich ist in Betracht zu ziehen, dass die Schadstoffbelastung der Weibchen so hoch war, dass diese in einer Art Notreaktion Schadstoffe möglicherweise auf Kosten des Hormonstoffwechsels metabolisierten. Die hohen EROD-Aktivitäten bei Klieschenweibchen waren Besorgnis erregend, denn nach Rice et al. (1994) kann eine erhöhte katalytische Enzymaktivität die hormonelle Balance in der Reproduktionsphase stören, weil das Enzymsystem in den Stoffwechsel der Geschlechtshormone eingebunden ist.

Die EROD-Aktivitäten juveniler Klieschen wichen unabhängig davon, ob sie gemeinsam in einer Poolprobe oder nach Geschlecht getrennt untersucht wurden, nur wenig von den Enzymaktivitäten adulter Männchen ab. 1992 hatten juvenile Weibchen nur um bis zu 50 % niedrigere ERODM-Aktivitäten als adulte Männchen. Aus diesem Ergebnis kann nicht auf eine geschlechtsspezifisch niedrigere Enzymaktivität geschlossen werden, denn auch juvenile Männchen hatten mehrheitlich etwas niedrigere ERODM-Aktivitäten als adulte Männchen.

Im Zusammenhang mit den ähnlich hohen EROD-Aktivitäten bei adulten Männchen und juvenilen Klieschen ist zu berücksichtigen, dass Männchen im Winter vergleichsweise niedrige EROD-Aktivitäten haben (Saborowski 1996). Die eigenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass dies auch für juvenile Klieschen zutraf. Anderenfalls hätten sich die Medianwerte beider Gruppen stärker voneinander unterschieden. Es wird deshalb empfohlen, in weiteren Untersuchungen zu prüfen, ob und mit welcher Amplitude sich die EROD-Aktivität juveniler Klieschen saisonal ändert. Diese Information ist für den Vergleich der EROD-Aktivitäten von geschlechtsreifen und juvenilen Klieschen erforderlich.



Juvenile Klieschenmännchen hatten um etwa 25 % höhere EROD-Aktivitäten als juvenile Weibchen. Dieser Unterschied war zu gering, um daraus für juvenile Klieschen eine geschlechtsspezifische EROD-Aktivität abzuleiten. Dabei ist auch zu berücksichtigen, dass zumindest die untersuchten Klieschenweibchen mit einer Gesamtlänge  $L_G \leq 12$  cm noch nicht geschlechtsreif waren, denn in der Deutschen Bucht erreichen Weibchen ab etwa 14 cm und Männchen mit etwa 10,5 cm Länge die Geschlechtsreife (Lozán 1992). Es wird aber dennoch empfohlen, in weitergehenden Untersuchungen an Individualproben zu prüfen, ob es sinnvoller ist, juvenile Klieschen nur bis zu einer Gesamtlänge von  $\leq 10$  cm zu untersuchen, um damit auch für Männchen auszuschließen, dass sie möglicherweise bereits geschlechtsreif sind. Grundsätzlich ist es aber nicht erforderlich, juvenile Klieschen nach Geschlecht getrennt zu untersuchen, wie die eigenen Ergebnisse zeigen.

Vor der britischen Küste hatten Klieschenmännchen im August 1991 etwa um 50 % höhere EROD-Aktivitäten als Weibchen. Hier wurde vermutlich die Endphase der Laichzeit von Klieschen erfasst, in der Männchen und Weibchen ähnlich hohe Enzymaktivitäten haben (Saborowski 1996; vgl. auch Abschnitt 4.2.4).

Auch wenn in allen Vergleichen zwischen adulten und/oder juvenilen Klieschen für die ERODM- und ERODL-Aktivitäten ähnliche Verhältnisse ermittelt wurden, ist es ratsam, beide Parameter zu ermitteln, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Abweichungen konnten auf unterschiedlich hohe mikrosomale Proteingehalte (MPROT) der Vergleichsgruppen (vgl. Anhang A, Tab. A1, A2) zurückgeführt werden, die bei der Berechnung der Enzymaktivität (ERODM) als Bezugsgröße dienen. Beispielsweise hatten adulte Männchen im Januar 1991 zumeist deutlich niedrigere MPROT-Gehalte als adulte Weibchen, weshalb die ERODM-Medianwerte von Männchen stärker von den Medianwerten der Weibchen abwichen als die ERODL-Medianwerte. Andererseits kann das Lebergewicht stressbedingt durch Fettanreicherung erhöht sein, was eine Auswirkung auf die ERODL-Aktivität (Aktivität pro Gramm Lebergewicht) hat (Hodson et al. 1991).

Flundern wurden außerhalb der Laichzeit in der Ruhephase untersucht. In den Flüssen Schelde, Themse und Tyne hatten Männchen bis 5-mal höhere ERODM- und bis 4-mal höhere ERODL-Aktivitäten als Weibchen. Signifikanz (mindestens 5 %-Niveau) lag aber an nur einem Fünftel der geprüften Stationen vor. Allein in der Elbe hatten Weibchen regelmäßig höhere EROD-Aktivitäten als Männchen. Im Tyne wichen in beiden Jahren die EROD-Medianwerte von Weibchen und Männchen am stärksten voneinander ab. Weil im Tyne immer auch Weibchen mit entwickelten Gonaden untersucht worden sind, wird angenommen, dass deren EROD-Aktivitäten gehemmt waren. Die EROD-Aktivitäten von Weibchen waren negativ mit der Größe ihrer Ovarien korreliert.

*Zusammenfassend wird festgestellt, dass adulte Klieschenmännchen im Winter und Sommer in der Regel höhere mediane EROD-Aktivitäten hatten als parallel untersuchte Weibchen. Die Medianwerte waren im Winter um bis zu 60-mal höher. Juvenile Klieschen hatten im Januar unabhängig vom Geschlecht ebenfalls deutlich höhere EROD-Aktivitäten als adulte Weibchen. Die EROD-Aktivitäten juveniler Klieschen und adulter Männchen waren ähnlich hoch. Juvenile Klieschenmännchen hatten nur geringfügig höhere EROD-Aktivitäten als juvenile Weibchen.*

*Im Ekofisk-Ölfeld war bei adulten und juvenilen Klieschen die EROD-Aktivität deutlich erhöht. Hier hatten adulte Weibchen mit entwickelten Ovarien im Januar 1992 höhere Enzymaktivitäten als Männchen und juvenile Klieschen.*

*In Ästuaren hatten Flundermännchen bis 5-mal höhere EROD-Aktivitäten als Weibchen. Allein in der Elbe hatten Weibchen regelmäßig höhere EROD-Aktivitäten als Männchen.*

*Im Tyne wichen in beiden Jahren die EROD-Medianwerte von Weibchen und Männchen stärker als in anderen Ästuaren voneinander ab. Darin kam vermutlich zum Ausdruck, dass im Tyne immer Weibchen mit entwickelten Gonaden untersucht worden sind, deren EROD-Aktivität negativ mit der Größe ihrer Gonaden korreliert war.*

#### **4.2.4 Berücksichtigung saisonaler Aspekte**

Weil die Bestimmung saisonaler Änderungen der EROD-Aktivitäten von Klieschen aus der Nordsee nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit war, werden zur Einschätzung der eigenen Messwerte nachfolgend Ergebnisse anderer Untersuchungen herangezogen. Damit sollen Hinweise darüber erhalten werden, mit welchen Aktivitätsniveaus zwischen Januar und August, dem Zeitraum der eigenen Probenahmen, zu rechnen war. Die Gegenüberstellung beschränkt sich im Wesentlichen auf EROD-Aktivitäten von Klieschen in der Deutschen Bucht, weil nur in diesem Gebiet verschiedene wissenschaftliche Untersuchungen an Klieschen durchgeführt worden sind.

Die CYP1A-Aktivität von Kliesche und Flunder hat einen Jahresverlauf mit je nach Art mehr oder weniger deutlich voneinander unterscheidbaren Phasen niedriger und hoher Aktivität, wie Tarlebø et al. (1985) und Saborowski (1996) zeigten. Im Jahresverlauf der Enzymaktivität lässt sich die Fortpflanzungsphase von der übrigen Zeit unterscheiden. Im gesamten Nordseegebiet laichen Klieschen von Februar bis September, wobei sich regional unterschiedliche Hauptlaichzeiten unterscheiden lassen (Henderson 1998). In der südlichen Nordsee laichen Klieschen von Februar bis April und Flundern im Februar (Van der Land 1991). Bereits im November beginnt die Abwanderung geschlechtsreifer Flundern aus Flüssen und Küstengewässern zu den Laichplätzen. Nach dem Ablaichen suchen adulte Flundern wieder ihre angestammten Weidegründe auf, wo sie über den Sommer relativ stationär sind (Duncker 1960).

Die EROD-Aktivität von Klieschenweibchen und -männchen ist in der Deutschen Bucht außerhalb der Laichzeit von der Ruhephase im Sommer bis kurz vor dem Ablaichen relativ niedrig (Saborowski 1996, Krüner et al. 1996) (Tab. 51). Die EROD-Aktivität nahm bei Weibchen kurz vor bzw. mit dem Beginn der Laichzeit im Vergleich zu Männchen deutlich ab, stieg direkt im Anschluss an die Laichzeit geschlechtsunabhängig etwa ab März stark an, erreichte Maximalwerte im Zeitraum Mai bis Juni und fiel anschließend wieder auf das niedrige Niveau der Ruhephase ab (Saborowski 1996). Dieser Anstieg der EROD-Aktivität im Anschluss an die Laichzeit scheint für Klieschen typisch zu sein. Während Saborowski (1996) als Erklärung für den Anstieg eine direkte Kopplung an die steigende Wassertemperatur annimmt, vertritt Cooreman (2001) aufgrund von Untersuchungen an Klieschen aus der südlichen Nordsee die Auffassung, dass die Temperaturän-

derung allenfalls einer von verschiedenen möglichen natürlichen Auslösern ist. Der EROD-Peak selbst wird aber durch Schadstoffe wie polychlorierte Biphenyle (PCB) verursacht, die im Frühjahr infolge des Fettabbaus in der Leber freigesetzt werden (Cooreman 2001). Demnach wäre die Höhe des Peaks im Anschluss an die Laichperiode abhängig von der Schadstoffkonzentration in der Klieschenleber. Als weitere Erklärung für den Anstieg der CYP1A-Aktivität bei ausgelaideten Weibchen wird die Abnahme der Östradiol-Konzentration angenommen, das während der Vitellogenese den Fremdstoffmetabolismus hemmt (s. Abschnitt 4.2.2). Dies erklärt jedoch nicht den Anstieg der Enzymaktivität bei Männchen.

In Tabelle 51 sind die eigenen Messwerte und verschiedene Literaturangaben zur EROD-Aktivität von Klieschen aus der Deutschen Bucht im Gebiet bei Helgoland und der südlichen Nordsee zusammengefasst. Nur Saborowski (1996) führte über etwa zwei Jahre Messungen im Abstand von etwa drei bis sechs Wochen durch. Die anderen Messwerte repräsentieren verschiedene Jahre, und die Untersuchungen erfolgten zu unterschiedlichen Jahreszeiten. Es wird deutlich, dass zumindest im Herbst und in den Monaten Januar und Februar mit vergleichsweise niedrigen Aktivitäten, insbesondere bei Klieschenweibchen, zu rechnen ist (Tab. 51). Darüber hinaus ist Tabelle 51 zu entnehmen, dass die von verschiedenen Autoren gemessenen Enzymaktivitäten über den gesamten Zeitraum von Januar bis Juli zum Teil deutlich voneinander abwichen, wenn die Angaben zu einzelnen Monaten gegenübergestellt werden (mehrmals bis um den Faktor 10). Diese Unterschiede sind vermutlich auch darauf zurückzuführen, dass zur Bestimmung der CYP1A-Induktion verschiedene Verfahren angewandt wurden. Auch wenn diese international anerkannt sind, hatte der Interkalibrierungs-Workshop 1991 in Aberdeen ergeben, dass die Ergebnisse der beteiligten Arbeitsgruppen umso weniger streuten, je geringer die Anzahl angewandter Messverfahren war (Stagg und Addison 1995a).

Die Basisaktivität von Klieschenweibchen und -männchen beträgt etwa  $20 \text{ bis } 50 \text{ pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$  in der Ruhephase von Sommer bis kurz vor der Laichzeit (Saborowski 1996) (vgl. Tab. 51). Bei dieser Angabe handelt es sich um die EROD-Aktivität im postmitochondrialen Überstand. In der eigenen Untersuchung wurde die Aktivität der Mikrosomenfraktion gemessen. Sie ist bei Klieschen im Frühjahr um den Faktor 2 bis 3 höher, wie eigene Vergleichsmessungen ergaben. Im Zytosol von Leberzellen verschiedener Fischarten wurde ein hitze- und säurelabiles Protein nachgewiesen, das die CYP1A-Aktivität der Mikrosomenfraktion hemmt (Achazi 1995, Neunaber und Achazi 1999). Weil das Zytosol erst durch Ultrazentrifugation von den Mikrosomen getrennt wird, ist in Betracht zu ziehen, dass die CYP1A-Aktivität im postmitochondrialen Überstand durch das Protein beeinflusst wird. Wie eigene Untersuchungen ergaben, lässt sich durch Hinzufügen von Zytosol auch die Enzymaktivität in Klieschen-Mikrosomen hemmen. Der saisonale Verlauf der Aktivität des Inhibitors wurde bislang nicht untersucht. Der oben angegebene Faktor kann daher nur als Orientierungswert herangezogen werden, weil nicht bekannt ist, ob die Aktivitäten im postmitochondrialen Überstand und in der Mikrosomenfraktion einen identischen Jahresverlauf haben.

**Tabelle 5 1:** EROD-Aktivitäten (als ERODM,  $\text{pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) von Klieschen in der Deutschen Bucht bei Helgoland und südlichen Nordsee – Literaturangaben und eigene Messwerte

Herkunft, Jahr	Sex	Januar	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August - Dezember	Länge (cm)	n	Metho- de	Quelle
Deutsche Bucht (Helgoland) 1990	$w_a$			320 - 350						k.A.	8	M, a, d	(1)
Deutsche Bucht: Eibe-Mündung bis nördl. Helgoland 1990	$w_a$			20 - 1250						>25	k.A.	M, b, e	(2)
§) westl. Helgoland [T033] #) östl. Helgoland [T034]	$w_a$	§) 20 / 10 #) 90 / --			§) -- / 930	§) 2000-2550 / --	§) 160-630 / --		(1991): 380 südwestlich Helgoland	17-25	12- 25		
	$m_a$	§) 390 / 280 #) 840 / --			§) -- / 1120	§) 3710 / --						M, a, d	(3)
§) östl. Helgoland zw. [T034] und Eider-Mündung	$w_f/m_f$	§) 440 / --											
	$w_f$ $m_f$	#) 330 / -- §) -- / 150 §) -- / 230									≤12	25	
Jahre: 1991 / 1992													
Deutsche Bucht 1992 (mehrere Stationen)	$w_a$			400 - 1000	4000	700			200	15-24	3-6	M, c, d	(4)
	$m_a$			400 - 4000	5000	1200			400 - 1600				
NW Helgoland zw. [T033, T034] Jahre: 1993 / 1994	$w_a$	≤10 / ≤10	≤10 / ≤10	25 / ≤10	60 / 220	100 / 380	450 / 390	50 / 70	50 / ≤10	20-22	6-13	Ü, a, e	(5)
	$m_a$	70 / 25	110 / 25	200 / 100	190 / 400	480 / 550	580 / 380	100 / 50	25 - 50 / 25	17-20			
3 Stationen SE bis NW Helgoland 1992 – 1994	$w_a$		(1992): ≤ 50 (1994): ≤125	(1992): 200 - 250			(1992): 1400 - 2000	(1993): 800 - 1500		22			
	$m_a$		(1992): 400 - 200 (1994): 1100 - 600	(1992): 1700 - 1600			(1992): 2600 - 2900	(1993): 800 - 1600		25	k.A.	M, a, d	(6)
Deutsche Bucht bei [T033] Jahre: 1995 / 1996	$w_a$					-- / ≤ 80	1250 / --			20-25	10	M, a, d	(7)
	$m_a$	170 / 320				-- / 320	2000 / --						
(jewe. mehrere Stationen) südliche Nordsee niederländische Küste	$m_a$				(1992): 900 - 2000 200 - 600				(Aug. 1991): 40 - 800 50 - 240	15-20	25	Ü, b, e	(8)

[..]: entspricht Station ... in der eigenen Untersuchung

... / ...: Wert 1. Jahr / Wert 2. Jahr

-- : ohne Messwert

k.A.: keine Angabe, n: Anzahl je Station

NW: nordwestlich, SE: südöstlich

$w_a$ : Weibchen,  $m_a$ : Männchen

$w_f/m_f$ : Weibchen + Männchen (juvenil)

$w_f$ ,  $m_f$ : Weibchen juvenil, Männchen juvenil

M: EROD-Aktivität in der mikrosomalen Fraktion

Ü: EROD-Aktivität im postmitochondrialen Überstand

a: Bestimmung der EROD-Aktivität nach Burke und Meyer (1974)

b: Bestimmung der EROD-Aktivität nach Eggen und Galgani (1992)

c: Bestimmung der EROD-Aktivität nach Klotz et al. 1984 (s. Lange 1996)

d: Bestimmung des Proteingehalts nach Lowry (1951)

e: Bestimmung des Proteingehalts nach Bradford (1976)

(1) Renton und Addison (1992)

(2) Eggen et al. (1992)

(3) Messwerte der eigenen Untersuchung

(4) Lange (1996)

(5) Saborowski (1996)

(6) Krüner et al. (1996)

(7) Kellermann und Vobach (1997)

(8) Sleiderink et al. (1995a, b)

Für die Mikrosomenfraktion geben Krüner et al. (1996) eine Aktivität von  $200 \text{ pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$  an, ohne nach Geschlecht oder Jahreszeit zu unterscheiden. Der Wert ist höher als der von Saborowski (1996) für den postmitochondrialen Überstand genannte, auch wenn dieser mit dem oben genannten Faktor multipliziert wird.

Zu den zitierten Untersuchungen ist kritisch anzumerken, dass die Stichproben von einer Station nordwestlich von Helgoland (Saborowski 1996) bzw. von mehreren Stationen entlang eines Transekts von der Elbe-Mündung bis zur Doggerbank stammten (Krüner et al. 1996). Aussagen über die Basisaktivität anhand von Freilanduntersuchungen sind grundsätzlich problematisch. Beispielsweise zeigten Untersuchungen im deutschen Wattenmeer (Nordstrander Bucht) und in der Eider-Mündung, dass die EROD-Aktivitäten von Flundern zeitweise stark induziert waren, obwohl für beide Nordseeregionen nur niedrige Schadstoffbelastungen angenommen worden waren (Pluta et al. 1991). Anhand weitergehender Analysen wurde deutlich, dass bei diesen Flundern z. T. hohe PCB-Belastungen und schadstoffinduzierte zytologische Veränderungen wie eine eingeschränkte Lysosomenstabilität auftraten (Wahl 1995).

Saborowski (1996) konnte für die von ihm nordwestlich von Helgoland untersuchten Klieschen keinen Zusammenhang zwischen den Konzentrationen verschiedener PCB-Kongenere in Lebern und der EROD-Induktion feststellen. Dennoch müssen Schadstoffeinflüsse in der Deutschen Bucht angenommen werden. In das Gebiet nordwestlich von Helgoland gelangen Schadstoffe aus Elbe, Weser und Ems und aufgrund der vorherrschenden Zirkulationsrichtung auch aus der südlichen Nordsee (vgl. 4.3.4). Die eigenen Messungen in der Deutschen Bucht im Januar belegen signifikant ansteigende EROD-Aktivitäten von Süden nach Norden und höhere Aktivitäten an küstennahen gegenüber küstenfernen Stationen. Andere Untersuchungen zeigten für die EROD-Aktivitäten von Klieschen ein deutliches Gefälle zwischen der inneren Deutschen Bucht und der zentralen Nordsee mit relativ hohen Werten bei Helgoland (Renton und Addison 1992, Krüner et al. 1996). Schließlich zeigten Broeg et al. (1999) anhand von Schadstoffanalysen an Flundern und Sedimenten, dass eine im Januar 1996 nachgewiesene hohe Belastung der Elbe mit DDT und verschiedenen PCB später auch für hohe DDT- und PCB-Belastungen in Flundern aus der Tiefen Rinne bei Helgoland und vor der Eider-Mündung verantwortlich war. Die Autoren schließen daraus, dass es in der Deutschen Bucht keinen Ort gibt, der ohne Schadstoffbelastung ist.

Tabelle 51 ist weiterhin zu entnehmen, dass in Untersuchungen, die mehrere Stationen in der Deutschen Bucht bei Helgoland erfassten, die Messwerte sowohl innerhalb eines Jahres als auch über mehrere Jahre teilweise weit streuten. Es wird daher angenommen, dass diese verschiedenen hohen CYP1A-Induktionen schadstoffbedingt waren. Der von Saborowski (1996) beschriebene Jahresverlauf kann deshalb nur als grobe Näherung dienen, weil an der untersuchten Station Schadstoffeinflüsse nicht ausgeschlossen werden können.

Angesichts der unterschiedlichen Angaben zur EROD-Aktivität von Klieschen in einem relativ kleinen Gebiet wie die Deutsche Bucht bei Helgoland, ist es kaum möglich abzuschätzen, mit welchen Enzymaktivitäten in diesem Gebiet im Winter zu rechnen war. Noch problematischer ist es,

diese Angaben auf das gesamte Nordseegebiet zu übertragen. Aus diesem Grund lassen sich die eigenen Messwerte nur grob zuordnen.

Die Januar-Probenahmen in der Nordsee erfolgten zu einer Zeit, als sich adulte Klieschen im gesamten Nordseegebiet in der Fortpflanzungsphase befanden (vgl. 4.2.1). Während dieser Zeit ist nach Saborowski (1996) mit vergleichsweise niedrigen EROD-Aktivitäten zu rechnen. Tatsächlich waren die in der eigenen Untersuchung gemessenen Aktivitäten bei Helgoland niedriger als im Frühjahr 1991 an Stationen vor der Eider-Mündung (Tab. 51). Unter Berücksichtigung des gesamten Nordseegebiets ließen sich jedoch bei juvenilen Klieschen und adulten Männchen deutliche Stationsunterschiede nachweisen. Die jeweils niedrigsten und höchsten Aktivitäten unterschieden sich um den Faktor 5 bis 10, je nachdem ob die ERODM- oder ERODL-Aktivität betrachtet wird. Bei adulten Weibchen wichen zwischen Stationen die Medianwerte erheblich stärker voneinander ab. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass in den Probenkollektiven Weibchen mit unterschiedlich weit entwickelten Ovarien verschieden häufig vertreten waren (s. Abschnitt 4.2.2). Für alle Gruppen konnte gezeigt werden, dass im Winter die geographischen Verteilungen der verschieden hohen mittleren Enzymaktivitäten unabhängig von den Wassertemperaturen an den Stationen zum Zeitpunkt der Probenahme waren (s. Abschnitt 4.1.2). Es wird deshalb angenommen, dass die verschieden hohen EROD-Aktivitäten auf unterschiedliche Schadstoffbelastungen zurückzuführen waren (vgl. Abschnitt 4.3.4).

In den Monaten April und Mai wären bei Klieschen unter Berücksichtigung des von Saborowski (1996) beschriebenen Jahreszyklus relativ hohe Enzymaktivitäten zu erwarten gewesen. Im nordfriesischen Wattenmeer vor der Eider-Mündung hatten Klieschenweibchen an einzelnen Stationen tatsächlich deutlich höhere EROD-Aktivitäten als im Winter. Allerdings konnte für das gesamte Gebiet vor der Eider-Mündung auch gezeigt werden, dass sich die Medianwerte zwischen den Stationen stark änderten und ein deutliches Gefälle zur Küste bestand. In Küstennähe wurden im Frühjahr relativ niedrige und zum Teil nur wenig höhere EROD-Aktivitäten als im Winter gemessen. An küstenfernen Stationen (südwestlich von Eiderstedt: F015, F016) waren die EROD-Aktivitäten dagegen etwa 9-mal höher als in Küstennähe. Aufgrund dieser Verteilung wird angenommen, dass die küstennahen Stationen noch durch die relativ gering belastete Eider beeinflusst waren. Die küstenfernen Stationen lagen bereits in einem Gebiet, das nach Koopmann et al. (1993) von der Elbe-Fahne beeinflusst wird. Daher wird gefolgert, dass die hohen EROD-Aktivitäten vor der Eider-Mündung im Wesentlichen schadstoff- und nicht jahreszeitlich bedingt waren.

Im August hatten die von Saborowski (1996) untersuchten Klieschen niedrige und den Januarwerten vergleichbare Enzymaktivitäten. Für die Deutsche Bucht kann dies auf Grund der eigenen Messwerte aus dem Jahr 1991 nicht bestätigt werden, denn im Seegebiet bei Helgoland hatten Weibchen im August etwa 3-mal höhere Enzymaktivitäten als im Winter. Darüber hinaus zählten die EROD-Aktivitäten vor Großbritannien zwischen Firth of Forth und Humber zu den höchsten an Klieschen gemessenen Enzymaktivitäten (etwa  $2.500 \text{ pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ ). Hierbei ist zu berücksichtigen, dass in diesem Gebiet im August offensichtlich Klieschen am Ende der Laichzeit untersucht wurden (vgl. 4.1.2) und daher ein Abschnitt im Jahreszyklus erfasst wurde, in dem verschiedene

Autoren an Klieschen einen Anstieg der EROD-Aktivität beobachteten (s. o.). Für das Gebiet vor der britischen Ostküste müssen aber ähnlich wie für die Stationen vor der Eider-Mündung auch Schadstoffeinflüsse in Betracht gezogen werden, wie oben gezeigt wurde (Abschnitt 4.1.2).

Die EROD-Aktivität von Flunderweibchen aus dem deutschen Wattenmeer hat abgesehen von einer deutlichen Hemmung kurz vor und während der Laichzeit im Februar keinen ausgeprägten Jahresverlauf (Pluta et al. 1991). Die Regeneration des Enzymsystems erfolgte innerhalb von zwei bis sieben Tagen nach der Abgabe der Laichprodukte. Eine Hemmung während der Laichzeit in ähnlicher Größenordnung stellten auch Tarlebø et al. (1985) an Flunderweibchen aus wenig schadstoffbelasteten Gewässern bei Bergen (Norwegen) fest. Sie fanden darüber hinaus im Laufe eines Jahres keine deutlichen Unterschiede zwischen den EROD-Aktivitäten von Weibchen und Männchen. Allerdings wurde im Frühjahr und Herbst jeweils ein Anstieg (etwa Verdopplung) der Enzymaktivitäten festgestellt. Möglicherweise ist ein Anstieg der Enzymaktivität von Pluta et al. (1991) nicht bemerkt worden, weil das Enzymsystem der von ihnen untersuchten Flundern aus der Elbe bereits induziert war. Andererseits müssen die von Tarlebø et al. (1985) festgestellten Peaks für den saisonalen Verlauf der EROD-Aktivität nicht repräsentativ sein, denn sie wandten zur Bestimmung des Fremdstoffmetabolismus den Arylhydrocarbon-Hydroxylase-(AHH)-Assay an, der für die Induktion von CYP1A weniger spezifisch ist als der EROD-Assay (Buhler und Wang-Buhler 1998).

Die Basisaktivität der Flunder beträgt etwa  $50 \text{ pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$  (Wahl et al. 1995), wobei Angaben zum Geschlecht und zur Jahreszeit nicht gemacht werden. In einer niederländischen Mesokosmos-Studie über drei Jahre schwankte in der Kontrolle die EROD-Aktivität von Flunderweibchen zwischen 20 und etwa  $150 \text{ pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$  und die von Männchen zwischen 30 und knapp  $200 \text{ pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$  (Eggens et al. 1996b). Eine Aussage über den jährlichen Verlauf lässt sich aus dieser Untersuchung aber nicht ableiten, weil die EROD-Messungen nur alle sechs Monate erfolgten.

Flundern wurden mehrheitlich außerhalb ihrer Laichzeit untersucht, weshalb insbesondere für Weibchen keine fortpflanzungsbedingten natürlichen Schwankungen der EROD-Aktivität anzunehmen sind. Davon ausgenommen war der Tyne (s. Abschnitt 4.2.1).

*Am Beispiel verschiedener Literaturangaben zur EROD-Aktivität von Klieschen in der Deutschen Bucht wird gezeigt, dass in diesem relativ kleinen Nordseegebiet die Enzymaktivitäten zwischen verschiedenen Probenahmestellen und Jahren stark variieren.*

*Werden einzelne im Rahmen der vorliegenden Arbeit in der Deutschen Bucht untersuchte Stationen herausgegriffen, waren die Aktivitäten im Januar niedriger als im August. Im Frühjahr wurden entlang eines Transekts von der Eider-Mündung bis in das nordfriesische Wattenmeer sehr große Stationsunterschiede nachgewiesen und diese auf einen Einfluss der Elbe-Fahne an küstenfernen Stationen zurückgeführt.*

*Unter Berücksichtigung des gesamten Nordseegebiets wurden im Winter und Sommer deutliche Unterschiede zwischen Stationen festgestellt. Im Winter waren die höchsten mittleren EROD-*

*Aktivitäten juveniler Klieschen bzw. adulter Männchen um bis zu 10-mal höher als die niedrigsten Werte. Die Medianwerte adulter Weibchen variierten stärker.*

#### **4.2.5 Schlussfolgerungen**

Die mittleren EROD-Aktivitäten juveniler Klieschenweibchen bzw. -männchen und adulter Klieschenmännchen wichen im Winter nur wenig voneinander ab, wie Vergleiche zwischen Stichproben ergaben, die an Stationen parallel untersucht wurden. Dieses Ergebnis deutet auf grundsätzlich ähnlich hohe EROD-Aktivitäten bei beiden Gruppen hin. Aufgrund dieser guten Übereinstimmung an jeder Station stimmten in beiden Untersuchungsjahren auch die geographischen Verteilungen der mittleren EROD-Aktivitäten von adulten Männchen und juvenilen Klieschen unabhängig vom EROD-Parameter statistisch signifikant überein (Spearman-Rangkorrelation).

Es muss hervorgehoben werden, dass mit dieser Korrelations-Prüfung kein kausaler Zusammenhang zwischen den EROD-Aktivitäten der Vergleichsgruppen nachgewiesen wurde. Vielmehr wurde damit eine Gemeinsamkeitskorrelation (Sachs 1969) gezeigt, d. h. eine gemeinsame Abhängigkeit von mindestens einer dritten Größe. Wie oben ausgeführt wurde, kann für beide Probenahmen im Winter – nur in dieser Zeit wurden auch juvenile Klieschen gefangen – ausgeschlossen werden, dass Umweltfaktoren wie die Salinität oder Wassertemperatur die regionale Verteilung der mittleren EROD-Aktivitäten in der Nordsee direkt beeinflusst hatten. Ebenso können hormonelle Einflüsse ausgeschlossen werden, die bei geschlechtsreifen Weibchen während der Fortpflanzungsphase eine Hemmung der EROD-Aktivität bewirken. Die EROD-Aktivität adulter Männchen war unabhängig vom Gonadenstatus. Die untersuchten juvenilen Klieschen hatten keine entwickelten Gonaden, und es ist insbesondere hinsichtlich der Enzymaktivität juveniler Weibchen davon auszugehen, dass sie noch nicht durch Sexualhormone wie bei geschlechtsreifen Weibchen während der Fortpflanzungsphase reguliert war (s. Abschnitt 4.2.2). Daraus folgt, dass die geographischen Verteilungsmuster der EROD-Aktivitäten adulter Männchen und juveniler Klieschen auf verschieden starke Schadstoffeinflüsse zurückzuführen waren.

Der Internationale Rat für Meeresforschung (ICES) empfiehlt in jüngster Zeit, für ein Schadstoffeffekt-Monitoring in der Meeresumwelt die CYP1A-Induktion an juvenilen Klieschen zu untersuchen (ICES 1999). Aufgrund ihrer Physiologie und ihres Verhaltens wird angenommen, dass ihre EROD-Aktivität eher für die bioverfügbare Schadstoffbelastung am Fangplatz repräsentativ ist als die Aktivität adulter Weibchen. Wie aus den eigenen Ergebnissen hervorgeht, ist es bei juvenilen Klieschen nicht erforderlich, Weibchen und Männchen getrennt zu untersuchen. Ferner konnte nachgewiesen werden, dass die regionalen Verteilungen der EROD-Aktivitäten juveniler Klieschen und adulter Männchen im Winter gut übereinstimmten. Daher eignet sich auch die Messung der CYP1A-Induktion adulter Klieschenmännchen zur Darstellung der bioverfügbaren Schadstoffbelastung in der Nordsee. Es wird deshalb empfohlen, in Überwachungsprogrammen die EROD-Aktivitäten adulter Klieschenmännchen und/oder juveniler Klieschen zu untersuchen.



Ein sehr interessantes Ergebnis der statistischen Prüfungen war, dass in beiden Untersuchungsjahren die geographische Verteilung der ERODM- und/oder ERODL-Aktivitäten laichreifer Klieschenweibchen mit denen adulter Männchen und juveniler Weibchen korrelierte. Aus diesen Korrelationen wird geschlossen, dass auch das CYP1A-System laichreifer Klieschenweibchen durch bioverfügbare Schadstoffe induzierbar ist. Auch Renton und Addison (1992) wiesen in der Deutschen Bucht nach, dass ein Belastungsgradient selbst anhand der EROD-Aktivitäten laichreifer Klieschenweibchen dargestellt werden kann. Die Autoren schlossen daraus, dass das durch unterschiedliche Kontamination hervorgerufene Signal (Anstieg der EROD-Aktivität) nicht entscheidend durch reproduktionsbedingte hormonelle Einflüsse überlagert war.

Im Sommer wichen die EROD-Aktivitäten adulter Klieschenweibchen und -männchen nur wenig voneinander ab. Wie gezeigt wurde, kamen vor der britischen Ostküste auch im August Weibchen mit entwickelten Gonaden vor. Es ist deshalb davon auszugehen, dass sich in der Nordsee die Laichzeiten von Klieschen über einen langen Zeitraum erstrecken. Im Firth of Forth (Station K011) waren die EROD-Aktivitäten adulter Weibchen negativ mit dem Reifestatus ihrer Ovarien korreliert. Daraus ergeben sich Empfehlungen für zukünftige Untersuchungen. Wie oben festgestellt wurde, sollten Klieschenweibchen während der Fortpflanzungsphase, d. h. mit dem Einsetzen der Gonadenreifung, nicht untersucht werden. Adulte Männchen können bis kurz vor dem Einsetzen der Laichzeit untersucht werden – zwischen den EROD-Aktivitäten und der Größe ihrer Gonaden bestand kein statistisch nachweisbarer Zusammenhang. Wie Saborowski (1996) zeigte, ist die EROD-Aktivität adulter Klieschen ab dem Ende der Laichzeit für mehrere Wochen höher als im übrigen Jahr. Daher sollten während dieser Zeit beide Geschlechter nicht untersucht werden, um Fehlinterpretationen (Annahme von Schadstoffeinflüssen) zu vermeiden. Für die Deutsche Bucht ergibt sich damit das folgende Zeitfenster: Weibchen können von August bis Oktober (Beginn des Ovarienwachstums; Lozán 1989) und Männchen von August bis Januar untersucht werden. Für andere Gebiete sind diese Zeiten individuell zu ermitteln. In einem großen Nordseegebiet sollten vergleichende Untersuchungen zur EROD-Aktivität von Klieschen nur an adulten Männchen erfolgen, weil laichreife Weibchen noch im August vor der nordostbritischen Küste vorkommen können. Der allgemeine Empfehlung von Krüner und Westernhagen (1999) Klieschen ab Juni zu untersuchen, wird abgelehnt. In weiteren Untersuchungen sollte darüber hinaus geprüft werden, ob sich auch die EROD-Aktivitäten juveniler Klieschen saisonal ändern.

Für die Interpretation der EROD-Aktivitäten von Fischen wird ihr Wanderverhalten insbesondere während der Laichzeit als Unsicherheitsfaktor diskutiert (Hodson et al. 1991). In der vorliegenden Untersuchung wurde im Januar, also in der Vorlaichzeit, eine gute Übereinstimmung zwischen den EROD-Verteilungsmustern von adulten Klieschenmännchen und juvenilen Klieschen gezeigt. Deshalb wird die Möglichkeit einer Verfälschung des Ergebnisses durch das Wanderverhalten adulter Männchen als relativ gering eingeschätzt. Diese Annahme wird nachfolgend am Beispiel der Deutschen Bucht diskutiert. In der Deutschen Bucht wandern Klieschen im Spätherbst aus den sich rasch abkühlenden flachen Küstengewässern in tiefere Gebiete ab (Bohl 1957, Rijnsdorp et al. 1992). Nach Bohl (1957) ist diese Wanderung als kombinierte Saison- und Laichwanderung zu bezeichnen, weil die Rückwanderung erst im Anschluss an das Laichgeschäft erfolgt. Ergebnisse aus

Markierungsexperimenten deuten darauf hin, dass Klieschen während der Laichzeit über große Distanzen wandern können (Damm et al. 1991). In der Deutschen Bucht ist die Klieschenpopulation zur Laichzeit aufgrund von Einwanderungen eine zeitlich begrenzte Ansammlung von Fischen, die aus einem großen Gebiet (südliche Nordsee) stammen (Rijnsdorp et al. 1992). In die Deutsche Bucht wandern zwischen Dezember und dem Beginn der Laichzeit Tiere von der Doggerbank und aus der inneren Deutschen Bucht, also den Küstengewässern, ein. Das Wanderverhalten war aber uneinheitlich, je nachdem, ob Klieschen vor der niederländischen Küste oder in der Deutschen Bucht beobachtet wurden. Markierungsexperimente in der Ostsee ergaben ebenfalls unterschiedlich hohe Wanderungsraten aus Gebieten, abhängig davon, ob Laichgebiete erfasst wurden oder nicht (Temming 1989). Von juvenilen Klieschen ist lediglich bekannt, dass sie wie adulte Individuen mit der winterlichen Abkühlung der küstennahen Gewässer seewärts abwandern (Bohl 1957).

Es ist somit möglich, dass die im Rahmen der vorliegenden Arbeit im Januar in der Deutschen Bucht untersuchten Klieschen aus anderen Nordseegebieten stammten und nicht für die beprobten Stationen repräsentativ waren. Dagegen spricht, dass in diesem Gebiet adulte und juvenile Klieschen vergleichsweise hohe EROD-Aktivitäten hatten und von letztgenannten keine Laichwanderungen bekannt sind. Damit ergeben sich verschiedene Interpretationsmöglichkeiten. Zunächst kann angenommen werden, dass die Klieschen aus verschiedenen Gebieten mit unterschiedlicher Schadstoffbelastung kamen und das regionale Verteilungsmuster der EROD-Aktivitäten im Untersuchungsgebiet prägten. Diese Annahme erscheint zumindest für adulte Männchen als wenig wahrscheinlich, weil deren EROD-Aktivitäten gut mit den Aktivitäten juveniler Klieschen übereinstimmten. Deshalb ist es plausibler anzunehmen, dass die Wanderung der laichreifen Klieschen einige Zeit vor den Probenahmen erfolgte und ihr Enzymsystem im Bereich der Probenahmestellen induziert wurde. Diese Annahme ist berechtigt, denn Schadstoffe können die Biotransformation relativ schnell induzieren, d. h. innerhalb weniger Tage (Lindström-Seppä et al. 1994). Wegen der in den Stichproben stark streuenden Messwerte ist aber auch in Betracht zu ziehen, dass sich die Stichproben aus jeweils unterschiedlich stark vorbelasteten Individuen aus verschiedenen Gebieten zusammensetzten. Stark streuende Messwerte wurden aber in allen Stichproben gefunden. Werden nur die Quartile  $Q_1$  und  $Q_3$ , also die Werte, die 50 % der Messwerte einschließen, betrachtet, dann waren die  $Q_3$ -Werte um den Faktor 2 bis 7 höher als die  $Q_1$ -Werte (Flundern, unabhängig von Geschlecht und Monat, adulte Klieschenmännchen im Winter, Klieschen beider Geschlechter aus Ästuaren und adulte Klieschenweibchen im Sommer). Bei laichreifen Weibchen war die Streuung noch größer. Die Ursache dieser großen Streuungen der Messwerte kann hier nicht abschließend geklärt werden. In weiteren Untersuchungen sollte deshalb geprüft werden, ob sich die Streuung der Messwerte einschränken lässt (z. B. durch Untersuchung eines kleineren Längenbereichs oder größerer Stichprobenumfänge als  $n = 25$ ), um aussagekräftige statistische Ergebnisse zu ermöglichen.

### 4.3 EROD-Aktivitäten unter Berücksichtigung von Schadstoffen

Die Cytochrom-P450-abhängige Monooxygenase der Fische ist an der Biotransformation bestimmter lipophiler organischer Verbindungen wie PCB, PAK, PCDD, PCDF und Pestizide beteiligt. Die Substratspezifität von CYP1A kann somit als relativ breit bezeichnet werden. Aufgrund ihrer gleichen räumlichen planaren Struktur ist der molekulare Mechanismus der genannten Schadstoffe identisch und führt im Organismus zu gleichen Reaktionen (Fent 1998). Die Induktion ist substanz- und artspezifisch. Die CYP1A-Induktion in Fischen lässt sich in der Regel direkt auf anthropogene Umweltchemikalien im Gewässer zurückführen und ist deshalb ein zuverlässiger Biomarker der Exposition gegenüber Schadstoffen (Goksøyr et al. 1996).

Fische nehmen Schadstoffe auf verschiedenen Wegen auf und reichern sie an, wenn die Aufnahme nicht durch Metabolismus und Ausscheidung ausgeglichen werden kann (Bioakkumulation). Es werden zwei Aufnahmepfade unterschieden. Die Aufnahme direkt aus dem umgebenden Medium erfolgt durch passiven Transport über die Kiemen (Biokonzentration). Zusätzlich werden Schadstoffe mit belasteter Nahrung aufgenommen (Biomagnifikation). Bei benthischen Arten wie Flunder und Kliesche ist zu berücksichtigen, dass sie sich häufig in das Sediment eingraben. Sie sind daher nicht nur den in der wässrigen Phase gelösten, sondern auch den an Sedimentpartikel gebundenen Schadstoffen ausgesetzt. Sie gelangen mit verschluckten Sedimentpartikeln oder der Nahrung in den Körper und werden über den Verdauungstrakt aufgenommen. Die Bedeutung der verschiedenen Aufnahmepfade für die Schadstoffbelastung benthischer Fischarten wird kontrovers diskutiert (ICES 2001). Eine scharfe Abgrenzung der Aufnahmewege ist in der Regel nicht möglich. Wie Loizeau und Menesguen (1993) zeigten, nehmen Klieschen mehr PCB mit der Nahrung auf als passiv durch Biokonzentration. Nach Sijm et al. (1992) lagern sich hochchlorierte hydrophobe PCB an Schwebstoffe und Sedimente an. Diese werden von Benthosorganismen aufgenommen, die wiederum Klieschen und Flundern als Nahrung dienen. Dieser Aufnahmepfad ist nach Lee et al. (1993) eine plausible Erklärung dafür, dass die von ihnen im Rahmen des FuE-Vorhabens „Fischkrankheiten in der Nordsee“ untersuchten Klieschen- und Flunderlebern oft hohe Konzentrationen der hochchlorierten PCB 138 und 153 aufwiesen.

Von den oben genannten chemischen Verbindungen die CYP1A induzieren sind im FuE-Vorhaben „Fischkrankheiten in der Nordsee“ an denselben Klieschen- und Flunderlebern, an denen die EROD-Aktivitäten gemessen wurden, u. a. die Konzentrationen verschiedener PCB bestimmt worden. Die Ergebnisse der rückstandsanalytischen Untersuchungen sind in Form von Abschlussberichten der Arbeitsgruppen (Dethlefsen und Söffker 1992, Lee et al. 1993) sowie im Gesamtabschlussbericht (Landwüst et al. 1996) veröffentlicht worden. Die Analytik war auf ausgewählte Stationen beschränkt. Es wurden Lebern von Flunderweibchen aus Ästuaren sowie Klieschenweibchen und -männchen aus der Nordsee (Januar 1991 und 1992) analysiert. Folgende 16 PCBs bzw. Summenparameter wurden berücksichtigt (Nummerierung entsprechend IUPAC-Nomenklatur):

- PCB 28, 52, 84, 101, 118, 128, 138, 149, 151, 153, 170, 177, 180, 183, 187 und 194
- $\Sigma$ PCB1/2/3 (PCB 138 + 153 + 180),  $\Sigma$ PCB und  $\Sigma$ CKW (Summe der nachgewiesenen Chlorkohlenwasserstoffe).

In Lebern von Säugetieren werden die PCB-Kongenere unterschiedlich metabolisiert, und die Toxizität der PCB ist strukturspezifisch. Aus ökotoxikologischer Sicht sind koplanare PCB-Kongenere von herausragender Bedeutung, die Chlor-Substitutionen in keiner oder nur einer ortho-Position, in beiden para- und mindestens zwei meta-Positionen aufweisen (Lee et al. 1993, Pfaffenberg et al. 1994). Die koplanaren PCB ohne Chlor-Substitution in ortho-Position sind Stereoisomere von PCDD und induzieren fremdstoffmetabolisierende Monooxygenasen besonders. Sie sind toxischer als mono-ortho und di-ortho Analoge (Safe 1984, Hühnerfuss et al. 1995).

Non-ortho planare PCB sind im FuE-Vorhaben „Fischkrankheiten in der Nordsee“ nicht untersucht worden, und PCB 118 war das einzige Kongener mit nur einer Cl-Substitution in ortho-Stellung. Von Säugetieren ist bekannt, dass Schadstoffe zum Teil spezifisch eines von zwei CYP1A-Enzymen (CYP1A1, CYP1A2) induzieren. Einige PCB-Kongenere mit einem oder zwei Cl-Substitutionen in ortho-Stellung induzieren dagegen beide CYP1A-Enzyme (Swackhamer und Skoglund 1993). Bei den bislang untersuchten Fischarten ist keine CYP1A2-Induktion nachgewiesen worden (Sarasquete und Segner 2000), weshalb nicht jede Verbindung, die bei Säugetieren CYP1A induziert, von Fischen gleichermaßen metabolisiert wird und eine messbare Enzyminduktion hervorruft. Aufgrund der Untersuchungen von Kannan et al. (1988) wird angenommen, dass u. a. das mono-ortho planare PCB 118 auch bei Fischen CYP1A induziert. Von den oben genannten PCB-Kongeneren sind PCB 128, 138, 153, 170, 180 und 194 koplanar mit zwei Cl-Substitutionen in ortho-Position. Nur die Wirkung von PCB 153 ist als Einzelsubstanz an Flundern untersucht worden. Über ein indirektes Verfahren konnte gezeigt werden, dass PCB 153 eine Affinität zum Ah-Rezeptor der Flunder hat und vermutlich CYP1A induziert (Besselink et al. 1998). Mehrtens und Laturnus (1999) zeigten an isolierten Mikrosomen von Kliesche, Scholle und Kabeljau, dass verschiedene PCB-Kongenere CYP1A induzieren und die Metabolisierungsrate vom Grad ihrer Chlorierung abhängt. Darüber hinaus waren die hydroxylierten Metaboliten toxischer als die korrespondierenden PCB. An Klieschenmikrosomen wurden höhere Metabolisierungsraten gemessen als an den anderen Arten.

Zu den meisten der im Rahmen des FuE-Vorhabens „Fischkrankheiten in der Nordsee“ untersuchten PCB-Kongenere gibt es keine Hinweise, ob sie die Cytochrom-P450-abhängige Monooxygenase von Fischen induzieren. Es liegen aber Untersuchungsergebnisse vor, die belegen, dass technische PCB-Gemische wie Arochlor 1242, 1254, 1016 und Clophen A40 bei verschiedenen Fischarten CYP1A induzieren (z. B. Elcombe et al. 1979, Hansen et al. 1983, Ankley et al. 1986, Stegeman und Kloepper-Sams 1987, Ueng et al. 1992, Sleiderink et al. 1995c).

Nachfolgend werden die EROD-Aktivitäten von Flundern und Klieschen unter Berücksichtigung der Konzentrationen der oben genannten 16 PCB-Kongenere in den Fischlebern sowie der allgemeinen Schadstoffbelastung in den untersuchten Ästuaren und in ausgewählten Nordseegebieten diskutiert. Die rückstandsanalytischen Untersuchungen wurden an Flunderweibchen und Klieschenweibchen und -männchen von ausgewählten Stationen durchgeführt. Einleitend werden die statistischen Verfahren erläutert, die zur Untersuchung von Zusammenhängen zwischen der Schadstoffkonzentration in der Leber und der CYP1A-Induktion angewandt wurden.

#### 4.3.1 Rangzahlen zur Darstellung regionaler Verteilungsmuster von EROD-Aktivitäten und PCB-Konzentrationen

Der Anwendung eines Rang-Verfahrens, das alle oben genannten 16 PCB-Kongenere und Summenparameter berücksichtigt, liegt die Annahme zu Grunde, dass Fische einer Vielzahl von Umweltchemikalien und somit potenziellen Induktoren des Biotransformationssystems gleichzeitig ausgesetzt sind. In Anbetracht möglicher additiver, synergistischer und antagonistischer Wechselwirkungen ist es im Allgemeinen nicht zu erwarten, dass sich ein biologischer Effekt (z. B. die gegenüber einer Vergleichsstation relativ erhöhte EROD-Aktivität) auf einen einzelnen Schadstoff zurückführen lässt. Die gleichzeitige Berücksichtigung der 16 PCB-Kongenere erfolgte vor dem Hintergrund, dass unterschiedliche Organochlorverbindungen in der Umwelt räumlich ähnlich verteilt sind und sich diese Verteilung auch im Schadstoffmuster der Fischleber widerspiegelt. Dies zeigten Dethlefsen und Huschenbeth (1986) sowie Goksøyr et al. (1991) für die Verteilung verschiedener Stoffe. Die nachgewiesenen PCB-Kongenere müssen nicht ursächlich für die CYP1A-Induktion verantwortlich gewesen sein, sondern sie müssen nur eine ähnliche regionale Verteilung haben wie andere potenzielle Induktoren, wie auch Stebbing und Dethlefsen (1992) betonen.

Das Rang-Verfahren ermöglichte eine direkte Gegenüberstellung regionaler Verteilungsmuster der mittleren EROD-Aktivitäten mit den regionalen Verteilungen der mittleren PCB-Konzentrationen in Lebern derselben Stichproben. Mit Hilfe dieses Verfahrens ließen sich bei Flundern aus Ästuaren Übereinstimmungen zwischen den EROD- und PCB-Gradienten nachweisen und für Klieschen Zusammenhänge zwischen den geographischen Verteilungsmustern der EROD-Aktivitäten und PCB-Konzentrationen aufzeigen. Die Anwendung eines Rankings ist ein geeignetes Verfahren, um Verteilungen von Messwerten zu veranschaulichen. Es wurde beispielsweise von Hupkes (1990) zur Bewertung der mittleren Schadstofffrachten von Nordseezuflüssen angewandt. Die in der vorliegenden Untersuchung errechneten Rangzahlen und Verteilungsmuster werden in den nachfolgenden Abschnitten angegeben.

Zur Ermittlung der Rangzahlen wurde grundsätzlich wie in Abschnitt 2.6.4 beschrieben vorgegangen. Dies wird nachfolgend am Beispiel eines Ästuars erläutert. Die Stationen wurden für jedes PCB-Kongener entsprechend seiner Konzentration (s. Landwüst et al. 1996) in eine aufsteigende Rangordnung gebracht. Die Station, an der die niedrigste Konzentration gemessen wurde, erhielt die Rangzahl 1. Die Station mit der höchsten Konzentration bekam eine der Anzahl der Stationen entsprechende Rangzahl. So wurde bei jedem PCB-Kongener und bei den EROD-Medianwerten verfahren. Traten an mehreren Stationen gleiche Messwerte auf, wurde eine Rangaufteilung durch Bestimmung des mittleren Rangplatzes vorgenommen. Die Rangreihe ist nach oben offen, d. h., Rangzahl 1 steht in jedem Fall für den niedrigsten Wert; die höchste Rangzahl hängt dagegen von der Anzahl miteinander verglichenen Stationen ab. Anschließend wurde für jede Station der Medianwert von allen Rangzahlen (maximal 16) ermittelt. Das Ergebnis waren dann bei z. B. drei Ästuar-Stationen drei Rangzahlen, die je Station die Gesamtbelastung mit gemessenen PCB repräsentierten und direkt mit den anstelle der EROD-Medianwerte eingesetzten Rangzahlen verglichen werden konnten.

Für die Bewertung ist zu berücksichtigen, dass von der Rangzahl nicht auf den absoluten Schadstoffgehalt geschlossen werden kann, weil die Rangzahlen jeweils die relativen Unterschiede zwischen Stationen, z. B. eines Ästuars, wiedergeben. Bei verschiedenen Vergleichsgruppen können derselben Rangzahl verschiedene Schadstoffgehalte bzw. EROD-Aktivitäten zugrunde liegen. Daher können auch die in beiden Untersuchungs Jahren ermittelten Ränge nicht direkt miteinander verglichen werden. Es ist aber möglich, Verteilungsmuster miteinander zu vergleichen. Zu beachten ist, dass der Zusammenhang zwischen den räumlichen Verteilungsmustern der EROD-Medianwerte und PCB-Konzentrationen in den Lebern untersucht wurde. Eine Aussage über die Belastung des umgebenden Mediums (Sediment, Wasser) ist mit dem Rangverfahren nicht möglich.

#### **4.3.2 Korrelation zwischen EROD-Aktivität und PCB-Belastung**

Mögliche Zusammenhänge zwischen der Schadstoffbelastung der untersuchten Lebern von Klieschen- und Flunderweibchen und der EROD-Aktivität wurden anhand des Spearman-Rangkorrelationskoeffizienten beurteilt. Die statistischen Berechnungen sind von J. Cordt in Zusammenarbeit mit dem BSH im Rahmen des FuE-Vorhabens „Fischkrankheiten in der Nordsee“ durchgeführt worden (vgl. Landwüst et al. 1996). Die Korrelationsanalysen berücksichtigten die PCB-Kongener 118, 128, 170 und die Summenparameter  $\Sigma\text{CKW}$  und  $\Sigma\text{PCB}1/2/3$  (PCB 138 + PCB 153 + PCB 180). Grundlage der statistischen Auswertung waren die Messwerte von insgesamt 24 Ästuar- und Nordsee-Stationen.

Die statistische Prüfung der Stichproben von 12 Nordsee-Stationen ergab für Klieschenweibchen positive Korrelationen zwischen der Konzentration von PCB 128 und der EROD-Aktivität (nordfriesische Küste: T033) im Jahr 1991 und im Jahr 1992 zwischen der Konzentration von PCB 118 und EROD-Aktivität an jeweils einer Station am östlichen Rand der Doggerbank (T045) und im Ekofisk-Ölfeld (T041). Von 12 Ästuar-Stationen trat nur einmal (Tyne: F170) ein positiver Zusammenhang zwischen der Belastung der Lebern mit PCB 128 und der EROD-Aktivität auf. Wenn sich eine signifikante Korrelation mit einem PCB-Kongener nachweisen ließ, trat diese immer bei beiden EROD-Parametern (ERODM, ERODL) parallel und mit identischem Vorzeichen auf. Das bedeutet, dass die beiden EROD-Parameter gut übereinstimmten.

Wie diese Zusammenfassung der statistischen Prüfung zeigt, waren Korrelationen zwischen der Belastung mit einzelnen PCB-Kongeneren bzw. Summenparametern und der EROD-Aktivität von Klieschen- und Flunderweibchen selten. Erstaunlicherweise korrelierte die EROD-Aktivität auch mit PCB 128. Dieses Kongener kam in allen im Rahmen des FuE-Vorhabens „Fischkrankheiten in der Nordsee“ untersuchten Klieschen- und Flunderlebern in vergleichsweise niedrigen Konzentrationen vor. Es war daher keines der als Hauptkongeneren bezeichneten PCB, die regelmäßig in relativ hohen Konzentrationen auftraten (Landwüst et al. 1996). Zur Wirkung von PCB 128 auf das CYP1A-Enzymsystem von Fischen gibt es in der Literatur keinen Hinweis, weshalb die Bedeutung dieses Kongeners als CYP1A-Induktor nicht beurteilt werden kann. PCB 118 induziert in Leberzellen von Ratten die EROD-Aktivität (Kannan et al. 1988).

Gemessen an der Anzahl der berücksichtigten PCB und Stichproben wurden nur wenige Korrelationen nachgewiesen. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass sich Klieschenweibchen aus der Nordsee in beiden Jahren in der Fortpflanzungsphase befanden und ihr Fremdstoffmetabolismus deutlich durch endogene Faktoren beeinflusst war. Wie bereits weiter oben beschrieben, war ihre EROD-Aktivität negativ mit der Gonadenreife korreliert (Abschnitt 4.2.2). Darüber hinaus ist für weibliche Fische die Weitergabe von lipidgebundenen Organochlorverbindungen in die Ovarien und schließlich in die Eier neben der Biotransformation ein wichtiger Weg der Engiftung (Sijm et al. 1992, Kamman et al. 1993, Westernhagen et al. 1995). Es ist somit möglich, dass in den Lebern der untersuchten Weibchen die Schadstoffkonzentrationen reduziert oder das Schadstoffmuster verändert waren. Die Wirkung der PCBs mit deren Konzentrationen EROD-Aktivitäten positiv korrelierten, sind bislang nicht als Einzelsubstanzen untersucht worden. Deshalb kann nicht beurteilt werden, ob sie die CYP1A induzierten oder lediglich parallel zu anderen Induktoren vorkamen. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass mit der Spearman-Rangkorrelation ein monokausaler Zusammenhang zwischen einzelnen chemischen Verbindungen und der EROD-Aktivität untersucht wurde. Es ist keine Freiland-Untersuchung bekannt, in der es möglich war, die CYP1A-Induktion von Fischen auf nur eine chemische Verbindung zurückzuführen. Fische sind Schadstoffgemischen ausgesetzt. Gerade die Abbildung der gemeinsamen Wirkung aller Schadstoffe ist das Anliegen des Biomarker-Konzepts.

### 4.3.3 Ästuare

Die Lebern von Flundern aus der Westerschelde waren in beiden Jahren am höchsten mit den meisten CKW belastet (Landwüst et al. 1996). Es folgten Elbe, Themse und Tyne mit mittleren und Weser und Eider mit den niedrigsten Schadstoffkonzentrationen. Die PCB-Belastungen in Elbe, Schelde und Themse waren Ende der 1980er Jahre höher als in Eider und Weser (Hupkes 1990). In den Lebern der untersuchten Flundern waren die einzelnen Organochlorverbindungen regional verschieden stark angereichert. So waren Flundern aus dem Tyne in beiden Jahren am höchsten mit PCB 118 belastet. Flundern aus der Westerschelde waren mit sämtlichen PCB ( $\Sigma$ PCB) hoch belastet, und in der Elbe wurden die höchsten Konzentrationen an HCB und OCS nachgewiesen (Landwüst et al. 1996). Die untersuchten Ästuare zeichneten sich durch mehr oder weniger starke Gezeitenströmungen und relativ gut durchmischte Wasserkörper aus.

#### 4.3.3.1 Eider, Elbe, Weser, Schelde

##### Eider

An der Eider kommen größere Industrieanlagen nicht vor, weshalb sie relativ unbelastet ist durch industrielle Abwässer (Huntenburg et al. 1995). Ihr Einzugsgebiet ist im Wesentlichen durch landwirtschaftliche Nutzung geprägt. Obwohl die Eider relativ sauber ist (Lozán et al. 1996), ist sie dennoch arm an typischen Brackwasserarten (Fock und Ricklefs 1996), weil die Brackwasserzone durch menschliche Eingriffe in das Fließgeschehen stark reduziert ist.

Die EROD-Aktivitäten von Flunderweibchen und -männchen betragen etwa 100 bis 200  $\text{pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$  bzw. 1 bis 5,6  $\text{nmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ . Diese Medianwerte entsprachen den von Pluta et al. (1991) an Flundern aus der Eider im Rahmen regelmäßiger Probenahmen ermittelten Werten (um 150  $\text{pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$  oberhalb des Sperrwerks). In der eigenen Untersuchung wurden in der Eider ähnlich hohe EROD-Aktivitäten wie an Flundern aus Weser und Themse gemessen. Flundern aus den Flüssen Elbe, Schelde und Tyne hatten im Allgemeinen deutlich höhere teilweise aber auch ähnlich hohe EROD-Aktivitäten wie in der Eider (z. B. Schelde 1991, s. u.). Obgleich im Jahr 1991 die Lebern von Flunderweibchen oberhalb des Sperrwerks verglichen mit den übrigen Ästuaren die geringste Kontamination mit chlorierten Kohlenwasserstoffen aufwiesen (Landwüst et al. 1996), spiegelte sich das nicht in der Höhe der EROD-Aktivitäten wider.

In beiden Untersuchungsjahren hatten Flunderweibchen an den Stationen, die dem Sperrwerk oberhalb und unterhalb jeweils am nächsten lagen (Stationen F011, F012), deutlich höhere EROD-Aktivitäten als an den anderen Stationen. Pluta et al. (1991) stellten an Flunderweibchen aus der Eider ebenfalls wiederholt deutliche CYP1A-Induktionen fest und folgerten, dass in der Eider zeitweise erhöhte Schadstoffbelastungen auftraten, die das CYP1A-Enzym von Flundern induzierten. In der eigenen Untersuchung hatten Weibchen ebenfalls zum Teil deutlich erhöhte EROD-Aktivitäten. Allerdings waren 1991 die EROD-Werte von Weibchen und Männchen bei den ERODL-Aktivitäten ähnlich verteilt. Daher konnte zumindest 1991 der an Weibchen festgestellte ERODM-Peak auf vergleichsweise niedrige Proteingehalte in der mikrosomalen Fraktion in der Nähe des Sperrwerks zurückgeführt werden. Mit dem in der vorliegenden Untersuchung angewandten Verfahren zur Proteinbestimmung in der Fischleber nach Lowry et al. (1951) werden neben Cytochrom P450 auch andere Proteine erfasst, die den Protein-Wert beeinflussen können. Wie dieses Ergebnis zeigt, ist es für die Interpretation von EROD-Aktivitäten sinnvoll, sowohl die ERODM- als auch die ERODL-Aktivität zu betrachten. Weil im Jahr 1992 bei Weibchen der EROD-Peak bei beiden EROD-Parametern auftrat, wird schließlich angenommen, dass in der Eider CYP1A-Induktoren vorkamen, die entweder geschlechtsspezifisch wirkten, oder es handelte sich um chemische Verbindungen, die von Männchen schneller metabolisiert wurden, weshalb diese keine auffälligen Enzymaktivitäten hatten.

Vor der Eider-Mündung wurden auch Stationen untersucht, die vermutlich bereits im Einflussbereich der Elbe-Fahne lagen, die entlang der nordfriesischen Küste nach Norden zieht (Koopmann



et al. 1993). An diesen küstenfernen Stationen (F015, F016) südwestlich von Eiderstedt hatten Klieschenweibchen im Jahr 1991 nahezu neunmal höhere EROD-Aktivitäten als in Küstennähe unterhalb des Sperrwerks (F012). Dieser große Unterschied zwischen den Stationen wird darauf zurückgeführt, dass küstennah der Eider-Einfluss, küstenfern der Elbe-Einfluss dominierte. Diese Annahme ließ sich jedoch im Jahr 1992 nicht bestätigen, denn Flunderweibchen und -männchen und Klieschenweibchen hatten küstenfern ähnlich hohe EROD-Aktivitäten wie küstennah. Dieser Unterschied zwischen 1991 und 1992 lässt sich damit erklären, dass die küstenfernen Stationen nicht dauerhaft durch die Elbe-Fahne beeinflusst waren, weil sich diese zeitweise nach Westen verlagert, wie Koopmann et al. (1993) zeigten. Darüber hinaus wurden bereits im Projekt „Fischkrankheiten im Wattenmeer“ an der küstenfernen Station F015 zeitweise, aber nicht regelmäßig erhöhte EROD-Aktivitäten bei Flundern nachgewiesen.

Abgesehen von den EROD-Peaks in der Nähe des Sperrwerks ließen die Verteilungen der EROD-Medianwerte von Flunderweibchen und -männchen keinen deutlichen Gradienten erkennen. Nur an Klieschenweibchen wurde 1991 ein starkes Gefälle zwischen vermutlich durch die Elbe-Fahne beeinflussten Stationen im Vorküstengebiet und der Eider-Mündung nachgewiesen.

## **Elbe**

Die Elbe ist nach dem Rhein der zweitgrößte Nordseezufluss. Sie war bis zur politischen Wende in Deutschland einer der am stärksten verschmutzten deutschen Flüsse und nach dem Rhein die zweitgrößte Verschmutzungsquelle für die Nordsee, wenn die mittleren Schadstofffrachten berücksichtigt werden (Hupkes 1990). Abwässer großer Städte wie Prag, Dresden und Magdeburg sowie zahlreicher Industriebetriebe gelangten z. T. ungeklärt in die Elbe. Nach Reincke (1992) spiegelten sich in der Belastungssituation an der Messstelle Schnackenburg (bei Gorleben) die oberhalb erfolgten Abwassereinleitungen aus dem Bereich der Zellstoff- und Papierindustrie, Arzneimittelindustrie und Großchemie wider.

Nach der deutschen Wiedervereinigung 1989 gingen die Schadstoffeinträge in die Elbe bedingt durch Industrie-Stilllegungen auf dem Gebiet der ehemaligen DDR deutlich zurück (Kausch 1996). Dieser verminderte Eintrag machte sich zwar bei den gelösten Stoffen bemerkbar, hatte jedoch keine Auswirkung auf die Schadstoffgehalte vieler Schwermetalle und CKW in frischen, schwebstoffbürtigen Sedimenten, wie Messungen an der Station Schnackenburg ergaben (Gaumert 1992). Darüber hinaus nahm nach 1989 die Schwankungsbreite der Messwerte bei den meisten der untersuchten organischen Spurenstoffe stark zu, und ungewöhnlich hohe Spitzenbelastungen übertrafen oftmals die höchsten bekannten Gehalte aus der Zeit vor der Wiedervereinigung (Gaumert 1992). Im Einzugsgebiet der Elbe war das Schadstoffpotenzial so hoch und mobil, dass trotz eines allgemeinen Rückgangs der Produktion die Konzentrationen verschiedener anthropogener Schadstoffe (PCB, HCB, DDT, HCH, PAK) Anfang der 1990er Jahre unverändert hoch blieben (Müller 1996). Wie diese Ergebnisse zeigen, war während der eigenen Probenahmen in der Elbe mit z. T. hohen Schadstoffbelastungen von Flundern zu rechnen.

Die beprobten Stationen befanden sich unterhalb von Hamburg in der Unter-Elbe zwischen Glückstadt und Cuxhaven (Stationen F100, F102, F001, F003) bzw. in der Außen-Elbe (F005). Die Lebern der untersuchten Flundern wiesen in beiden Jahren nach der Schelde die zweithöchsten Konzentrationen an  $\Sigma$ PCB 138 + 153 + 180 auf (Landwüst et al. 1996). Die Konzentrationen anderer PCB-Kongenere waren zum Teil deutlich niedriger als in Flundern aus der Schelde. Flundern aus der Elbe wiesen aber die mit Abstand höchsten Gehalte an HCB und OCS auf. Zusammengefasst waren die Belastungen der untersuchten Lebern mit CKW in Elbe, Themse und Tyne ähnlich hoch (Landwüst et al. 1996).

In der Elbe betragen die EROD-Medianwerte von Flundern in beiden Jahren etwa 100 bis 400  $\text{pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$  bzw. 2 bis 12  $\text{nmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ . Die EROD-Aktivitäten zählten neben der Schelde zu den höchsten der untersuchten Ästuar. Die Elbe war der einzige Fluss, in dem Weibchen regelmäßig höhere EROD-Aktivitäten als Männchen hatten. Ein saisonaler Einfluss wird ausgeschlossen, weil die Probenahmen außerhalb der Laichzeit und zu ähnlichen Zeiten wie in anderen Ästuaren erfolgten. Als Erklärung für dieses Phänomen wird vermutet, dass das spezifische Schadstoffmuster der Elbe die CYP1A-Aktivität von Flunderweibchen stärker induzierte als das von Männchen. Die regionalen Verteilungen der Medianwerte von Weibchen und Männchen stimmten gut überein. Die Verteilungsmuster jedoch waren in beiden Untersuchungsjahren verschieden.

In einer früheren Untersuchung wurden ausgehend von der Unter-Elbe in Richtung Nordsee abnehmende EROD-Aktivitäten gemessen, was auf ein Gefälle der Schadstoffkonzentrationen in Fließrichtung zurückgeführt wurde (Pluta et al. 1991). Wie die eigenen Ergebnisse zeigen, kann diese Verteilung nicht verallgemeinert werden, denn im Jahr 1991 stiegen die Enzymaktivitäten zwischen Glückstadt und Cuxhaven flussabwärts an. Als eine mögliche Erklärung für diesen Anstieg wird ein Zusammenhang mit den extremen Abflussverhältnissen in der Elbe in den Jahren 1991 und 1992 angenommen.

Im Jahr 1991 und auch davor war der Oberwasserabfluss der Elbe sehr niedrig und lag deutlich unter dem langjährigen Mittel. Dies hatte eine Verschiebung der oberen Brackwassergrenze und damit der Trübungszone stromaufwärts bis in den Hamburger Hafen zur Folge (Riedel-Lorjé et al. 1992). Von der Höhe des Oberwasserabflusses hängen die Lage des Schwebstoffmaximums und die Verweilzeit der Schwebstoffe ab, die im Wasserkörper mit dem Flut- und Ebbstrom laufend stromauf und stromab und in der Regel seewärtig verschoben werden (ARGE Elbe 1990, Riedel-Lorjé et al. 1992). Oberwasserführung und Tide spielen eine wesentliche Rolle für die Resuspension und den Transport sedimentierter Schwebstoffe und damit auch von Schadstoffen (Riedel-Lorjé et al. 1992). Die Abflussverhältnisse beeinflussen daher auch die Verteilung schwebstoffgebundener Schadstoffe im Elbe-Ästuar, denn beispielsweise mit HCB belastete Schwebstoffe gelangen bei hohem Abfluss aus dem Oberlauf wesentlich weiter ins Ästuar als bei niedrigem Abfluss (Sturm und Gandrass 1988). Bezogen auf das eigene Ergebnis – flussabwärts ansteigende EROD-Aktivitäten im Frühjahr 1991 – wird angenommen, dass der geringe Oberwasserabfluss einen stärkeren Einstrom von Nordseewasser in den untersuchten Abschnitt der Unter-Elbe ermög-

lichte und damit einen Eintrag resuspendierter Materialien, die sich erst flussaufwärts verdünnten. Ferner ist es möglich, dass im Jahr 1991 die Effekte von Belastungswellen an verschiedenen Orten erfasst worden sind, denn die Probenahmen an den Stationen F001 und F003 einerseits und F102 bzw. F100 andererseits lagen etwa drei Wochen auseinander.

Im Jahr 1992 stieg ab Mitte März, also etwa drei Wochen vor den Probenahmen, der Oberwasserabfluss am Pegel Neu-Darchau (oberhalb Geesthacht) aufgrund starker Niederschläge an und erreichte Anfang April ein Maximum, das über dem langjährigen Mittel lag (ARGE Elbe 1993). Die Oberwasserwelle wirkte sich als Spülstoß aus, der eine Verlagerung der oberen Brackwassergrenze elbeabwärts zur Folge hatte (Riedel-Lorjé et al. 1992). Die Verteilung der EROD-Medianwerte im Jahr 1992 ist somit als Ausdruck eines Gefälles der Schadstoffbelastung vom inneren zum äußeren Elbe-Ästuar zu interpretieren. Flundern hatten an Station F102 bei Brunsbüttel deutlich höhere EROD-Aktivitäten (Weibchen signifikant) als an den flussabwärts beprobten Stationen F003 bei Cuxhaven und F005 bei Scharhörn. Verteilungsmuster und Höhe der EROD-Aktivitäten deckten sich im Jahr 1992 mit früheren Untersuchungsergebnissen (Pluta et al. 1991).

**Tabelle 52:** Regionale Verteilung der PCB-Belastungen und EROD-Aktivitäten von **Flunderweibchen** im Längsverlauf der **Elbe**, dargestellt anhand von Rangzahlen für die Jahre **1991** und **1992** – mittlere Konzentrationen bzw. Enzymaktivitäten in der Leber sind für jedes Jahr getrennt durch Rangzahlen ersetzt worden; Rang 1 steht jeweils für den niedrigsten Messwert

	Rangzahlen je Station					mittlere Konzentrationen <sup>(1)</sup> [µg/kg Fett]			
	1991		1992			1991		1992	
	F100	F003	F102	F001	F003	Rang 1	Rang 2	Rang 1	Rang 3
PCB 28	1	2	3	2	1	38 - 81		24 - 167	
PCB 52	1	2	2	3	1	192 - 349		222 - 261	
PCB 84	2	1	3	2	1	84 - 170		178 - 283	
PCB 101	1	2	3	2	1	626 - 684		706 - 934	
PCB 118*	1	2	2	3	1	271 - 426		456 - 676	
PCB 128**	1	2	3	2	1	119 - 210		338 - 485	
PCB 138**	1	2	3	2	1	1040 - 1759		1671 - 2166	
PCB 149	2	1	3	2	1	407 - 435		677 - 948	
PCB 151	1	2	2	1	3	313 - 456		668 - 731	
PCB 153**	1	2	3	2	1	1296 - 2083		1529 - 2082	
PCB 170**	1	2	2	3	1	236 - 386		498 - 721	
PCB 177	1	2	3	2	1	174 - 207		232 - 297	
PCB 180**	1	2	3	2	1	614 - 883		911 - 1414	
PCB 183	1	2	3	2	1	133 - 171		247 - 339	
PCB 187	1	2	3	2	1	433 - 652		650 - 899	
PCB 194**	-	-	3	1	2	-		156 - 276	
<b>Medianwert</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	-		-	
ΣPCB1/2/3	1	2	3	2	1	3324 - 4679		4111 - 5662	
ΣPCB	-	-	3	2	1	-		9289 - 12525	
ΣCKW	-	-	3	2	1	-		12171 - 16770	
<b>ERODM<sup>(2)</sup></b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	-		-	
<b>ERODL<sup>(2)</sup></b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	-		-	

<sup>(1)</sup> aus Landwüst et al. (1996); niedrigste und höchste mittlere Konzentration je PCB bzw. Summenparameter

<sup>(2)</sup> Grundlage sind die Medianwerte (vgl. Anhang A, Tab. A5)

\* und \*\*: koplanares PCB mit einer Cl-Substitution (\*) bzw. zwei Cl-Substitutionen (\*\*) in ortho-Stellung

Medianwert der PCB-Ränge ohne Summenparameter berechnet

ΣPCB1/2/3: PCB 138 + 153 + 180, ΣPCB: Summe aller nachgewiesenen PCB

ΣCKW: Summe aller gemessenen Organochlorverbindungen

In der Elbe stand die EROD-Aktivität von Flunderweibchen in engem Zusammenhang mit ihrer PCB-Belastung. Die Lebern wiesen stationsabhängig unterschiedlich hohe PCB-Konzentrationen auf (Landwüst et al. 1996), und die Konzentrationen der 16 PCB-Kongenere hatten im Längsverlauf der Elbe ähnliche räumliche Verteilungsmuster. Wie den Verteilungen der Rangzahlen (Tab. 52) zu entnehmen ist, waren im Jahr 1991 an Station F003 bei Cuxhaven Flunderlebern mit den meisten PCB-Kongeneren höher belastet als oberhalb davon an Station F100. Im Jahr 1992 nahm die PCB-Belastung flussabwärts ab. Die für jede Station aus den PCB-Rangzahlen ermittelten medianen Rangzahlen der PCB-Belastungen stimmten jeweils mit den EROD-Rangzahlen überein, d. h., die Höhe der Enzymaktivität änderte sich mit den mittleren PCB-Gehalten in den Flunderlebern. Ob die CYP1A-Induktion durch eines oder mehrere PCB-Kongenere erfolgte, kann anhand der eigenen Daten nicht geklärt werden. Wegen der sehr guten Übereinstimmung der Kongener-Verteilungsmuster wird vermutet, dass auch andere potenzielle Induktoren ähnlich verteilt waren.

## Weser

Der Wesergütebericht von 1993 nennt für verschiedene Organochlorverbindungen eine Grundlast im mittleren Belastungsbereich in Wasser, Schwebstoff und Sediment (leicht- und schwerflüchtige CKW, HCB,  $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH) (zit. n. Schirmer 1996). 1991 und 1992 waren die im Rahmen des FuE-Vorhabens „Fischkrankheiten in der Nordsee“ untersuchten Flunderweibchen aus der Weser mit allen nachgewiesenen CKW gering belastet (Landwüst et al. 1996).

Im Weser-Ästuar betragen im Jahr 1991 die EROD-Aktivitäten von Flunderweibchen um  $110 \text{ pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ . Dagegen stiegen im Jahr 1992 die EROD-Aktivitäten von Weibchen und Männchen vom inneren Ästuar flussabwärts signifikant an. Insgesamt wurden ähnlich niedrige Enzymaktivitäten wie in der Eider gemessen. Die Verteilungen der Medianwerte im Jahr 1992 lassen auf eine im Mündungsgebiet stromabwärts ansteigende Schadstoffbelastung schließen und bestätigten den in einer früheren Untersuchung für die Weser aufgezeigten Verteilungstrend (Pluta et al. 1991). Als Ursache dieses Aktivitätsanstiegs in der Weser kommen Flusseinträge von Schadstoffen aus Ems und Rhein in Betracht. Mit der im Mittel gegen den Uhrzeigersinn verlaufenden Zirkulationsrichtung der Nordsee werden gelöste und an Schwebstoffe gebundene Schadstoffe küstenparallel nach Osten verfrachtet und tragen erheblich zur Schadstoffbelastung vor den Ostfriesischen Inseln bei (Hoogweg 1992). Diese Annahme ließ sich jedoch nicht durch die Verteilung der EROD-Aktivitäten von Klieschen bestätigen, deren Medianwerte in der Außen-Weser abnahmen (Stationen F031 bis F035).

An den Stationen F031 und F032 hatten Flundern höhere Enzymaktivitäten als im inneren Ästuar und Klieschen höhere Aktivitäten als in der Außen-Weser. Dies deutet darauf hin, dass in der Weser im Bereich der genannten Stationen die für Flundern und Klieschen bioverfügbaren CYP1A-Induktoren vergleichsweise hoch waren. In der Nähe der beiden genannten Stationen wurden in Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) ähnlich hohe PCB-Konzentrationen nachgewiesen wie in der Elbe bei Cuxhaven (Pfaffenberg et al. 1994).

Die eigenen Ergebnisse und rückstandsanalytische Ergebnisse (s. Landwüst et al. 1996) deuteten auf einen Anstieg von CYP1A-Induktoren im Weser-Ästuar hin. Wie aus der Verteilung der Rangzahlen hervorgeht, waren Lebern von Flunderweibchen an Station F031 weniger mit PCB belastet als an Station F032 (Tab. 53). Dieser Anstieg in Fließrichtung wurde auch für die EROD-Aktivität nachgewiesen. Es wird angenommen, dass auch andere potenzielle CYP1A-Induktoren ähnlich verteilt waren. Das Verteilungsmuster der EROD-Aktivitäten brachte den Anstieg der Belastung in Fließrichtung zum Ausdruck.

**Tabelle 53:** Regionale Verteilung der PCB-Belastungen und EROD-Aktivitäten von **Flunderweibchen** im Längsverlauf der **Weser**, dargestellt anhand von Rangzahlen für das Jahr **1992** – mittlere Konzentrationen bzw. Enzymaktivitäten in der Leber sind durch Rangzahlen ersetzt worden; Rang 1 steht jeweils für den niedrigsten Messwert

	Rangzahlen je Station		mittlere Konzentrationen <sup>(1)</sup> [µg/kg Fett]	
	F031	F032	Rang 1	Rang 2
PCB 28	-	-	-	-
PCB 52	-	-	-	-
PCB 84	-	-	-	-
PCB 101	1	2	281	422
PCB 118*	1	2	158	233
PCB 128**	-	-	-	-
PCB 138**	1	2	677	1142
PCB 149	-	-	-	-
PCB 151	-	-	-	-
PCB 153**	1	2	794	1099
PCB 170**	-	-	-	-
PCB 177	-	-	-	-
PCB 180**	1	2	407	533
PCB 183	-	-	-	-
PCB 187	1	2	315	500
PCB 194**	-	-	-	-
<b>Medianwert</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	-	
ΣPCB1/2/3	1	2	1877	2773
ΣPCB	-	-	-	
ΣCKW	-	-	-	
<b>ERODM<sup>(2)</sup></b>	<b>1</b>	<b>2</b>	-	
<b>ERODL<sup>(2)</sup></b>	<b>1</b>	<b>2</b>	-	

<sup>(1)</sup> aus Landwüst et al. (1996); niedrigste und höchste mittlere Konzentration je PCB bzw. Summenparameter

<sup>(2)</sup> Grundlage sind die Medianwerte (vgl. Anhang A, Tab. A6)

\* und \*\*: koplanares PCB mit einer Cl-Substitution (\*) bzw. zwei Cl-Substitutionen (\*\*) in ortho-Stellung

Medianwert der PCB-Ränge ohne Summenparameter berechnet

ΣPCB1/2/3: PCB 138 + 153 + 180, ΣPCB: Summe aller nachgewiesenen PCB

ΣCKW: Summe aller gemessenen Organochlorverbindungen

## Westerschelde

Von den untersuchten Ästuaren war die Schelde in den 1980er Jahren neben Elbe und Themse am höchsten mit verschiedenen PCB-Kongeneren belastet (Hupkes 1990). Die Belastung der Sedimente mit PAK wurde als insgesamt hoch eingestuft (NSTF 1993). Hohe PCB-Konzentrationen wurden auch in Flundern und Miesmuscheln nachgewiesen, und Schwebstoffe in der Schelde waren im Juni 1991 höher mit PCB und PAK belastet als vor der niederländischen Küste (NSTF 1993). Die im Rahmen des FuE-Vorhabens „Fischkrankheiten in der Nordsee“ untersuchten Lebern von Flunderweibchen wiesen in beiden Untersuchungsjahren die insgesamt höchsten CKW-Belastungen auf (Landwüst et al. 1996). Die Konzentration von PCB 118 war jeweils die zweit-höchste nach dem Tyne.

In der Schelde änderten sich die EROD-Aktivitäten zwischen beiden Untersuchungsjahren stärker als in den anderen Ästuaren. Sowohl Weibchen als auch Männchen hatten im Jahr 1992 an Station F153 oberhalb von Terneuzen etwa sechsmal höhere ERODM-Aktivitäten als 1991. Die oben erwähnten hohen Schadstoffbelastungen in der Schelde und in den untersuchten Flunderlebern kamen nur 1992 in der Höhe der EROD-Aktivitäten von Flunderweibchen und -männchen zum Ausdruck. 1991 stimmten die Medianwerte beider Geschlechter eher mit Flundern aus der Eider als aus der Elbe überein. Dagegen wurden 1992 ähnlich hohe EROD-Aktivitäten wie in der Elbe gemessen. Aus diesen EROD-Aktivitäten ist zu schließen, dass in der Schelde nur zeitweise Schadstoffe auftraten, die das CYP1A-System von Flundern deutlich induzierten.

Bei der Interpretation der Messwerte aus beiden Jahren ist zu berücksichtigen, dass die Proben zu verschiedenen Jahreszeiten genommen wurden, und zwar 1991 im Juli und 1992 im April. Es kann 1992 die Wirkung einer jahreszeitlich bedingten Schadstoffbelastung oder ein anderes Schadstoffmuster als im Sommer 1991 erfasst worden sein. Beispielsweise wurden in der Schelde saisonal verschiedene Verteilungsmuster von  $\gamma$ -HCH (Lindan) nachgewiesen, und als Erklärung wurde der jahreszeitlich unterschiedliche Einsatz in der landwirtschaftlichen Produktion angenommen (NSTF 1993). Auch wenn das Insektizid  $\gamma$ -HCH nicht als CYP1A-Induktor bekannt ist, ist es möglich, dass andere, CYP1A-induzierende Chlorkohlenwasserstoffe ebenfalls jahreszeitlich bedingt in verschiedenen hohen Konzentrationen auftraten. So wurde beispielsweise für den britischen Humber gezeigt, dass sich die Konzentrationen gelöster Pestizide und PAK saisonal ändern (Zhou et al. 1996).

Im Jahr 1991 deuteten die Verteilungen der Enzymaktivitäten von Weibchen und Männchen auf einen Gradienten zunehmender Schadstoffbelastung vom inneren Ästuar zur Nordsee hin. Dagegen nahm 1992 die mittlere EROD-Aktivität zur Küste ab. Dieses Verteilungsmuster stimmte gut mit dem Verteilungsmuster der PCB-Konzentrationen (15 Kongenere) in Lebern von Flunderweibchen überein (Tab. 54). Diese gute Übereinstimmung des EROD- mit dem PCB-Gradienten lässt vermuten, dass 1992 die Belastung von Flundern mit potenziellen CYP1A-Induktoren insgesamt vom inneren Ästuar zur Küste abnahm.

**Tabelle 54:** Regionale Verteilung der PCB-Belastungen und EROD-Aktivitäten von **Flunderweibchen** im Längsverlauf der **Schelde**, dargestellt anhand von Rangzahlen für das Jahr **1992** – mittlere Konzentrationen bzw. Enzymaktivitäten in der Leber sind durch Rangzahlen ersetzt worden; Rang 1 steht jeweils für den niedrigsten Messwert

	Rangzahlen je Station		mittlere Konzentrationen <sup>(1)</sup> [µg/kg Fett]	
	F153	F155	Rang 1	Rang 2
PCB 28	1	2	264	- 309
PCB 52	2	1	542	- 623
PCB 84	2	1	297	- 393
PCB 101	2	1	1492	- 1954
PCB 118*	2	1	1191	- 1462
PCB 128**	2	1	581	- 610
PCB 138**	2	1	3145	- 3776
PCB 149	2	1	1370	- 1475
PCB 151	2	1	940	- 1171
PCB 153**	2	1	3020	- 3982
PCB 170**	2	1	616	- 795
PCB 177	2	1	365	- 441
PCB 180**	2	1	934	- 1820
PCB 183	2	1	587	- 626
PCB 187	2	1	1200	- 1471
PCB 194**	2	1	93	- 209
<b>Medianwert</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	-	
ΣPCB1/2/3	2	1	7099	- 9577
ΣPCB	2	1	16732	- 20971
ΣCKW	2	1	19005	- 23148
<b>ERODM<sup>(2)</sup></b>	<b>2</b>	<b>1</b>	-	
<b>ERODL<sup>(2)</sup></b>	<b>2</b>	<b>1</b>	-	

<sup>(1)</sup> aus Landwüst et al. (1996); niedrigste und höchste mittlere Konzentration je PCB bzw. Summenparameter

<sup>(2)</sup> Grundlage sind die Medianwerte (vgl. Anhang A, Tab. A7)

\* und \*\*: koplanares PCB mit einer Cl-Substitution (\*) bzw. zwei Cl-Substitutionen (\*\*) in ortho-Stellung

Medianwert der PCB-Ränge ohne Summenparameter berechnet

ΣPCB1/2/3: PCB 138 + 153 + 180, ΣPCB: Summe aller nachgewiesenen PCB

ΣCKW: Summe aller gemessenen Organochlorverbindungen

Abschließend bleibt hervorzuheben, dass im Jahr 1991 bei Flunderweibchen und -männchen von Station F153 die EROD-Aktivitäten jeweils positiv mit der Gesamtlänge ( $L_G = 18,0$  bis  $25,0$  cm) korreliert waren. Daran ist bemerkenswert, dass es die einzigen Stichproben von insgesamt 41 (Weibchen) bzw. 24 (Männchen) geprüften Stationen waren, bei denen die statistische Prüfung bei Flundern eine Längenabhängigkeit der EROD-Aktivität ergab und die Korrelation darüber hinaus bei beiden Geschlechtern parallel auftrat. Eine Erklärung dafür kann sein, dass in der Schelde häufiger als in anderen Ästuaren langlebige CYP1A-induzierende Verbindungen vorkamen, die von Flundern akkumuliert und nur sehr langsam metabolisiert wurden.

#### 4.3.3.2 Themse, Tyne, Firth of Forth

Die britischen Nordseezuflüsse waren in den 1990er Jahren Gegenstand verschiedener interdisziplinärer Forschungsvorhaben britischer Wissenschaftler. Gegenstand dieser Untersuchungen waren

neben der Quantifizierung von Stofffrachten in die Nordsee (Neal et al. 1998) die Erfassung schadstoffbedingter biologischer Effekte. An der britischen Ostküste erwiesen sich die Mündungsgebiete von Flüssen mit deutlich industriell geprägten Einzugsgebieten immer wieder als erheblich schadstoffbelastet. Dies wurde für gelöste und am Sediment gebundene anthropogene Schadstoffe anhand verschiedener biologischer Wirkungen gezeigt (Thomas et al. 1999, Kirby et al. 1998). Ein Schwerpunkt war die Erfassung hormoneller Störungen bei Flundern durch Substanzen mit östrogenen Wirkung (Matthiessen et al. 1998a, Allen et al. 1999). Im Rahmen dieser Projekte wurden mit dem nationalen britischen Überwachungsprogramm in Ästuaren erstmals auch die CYP1A-Aktivitäten von Flundern als Schadstoffindikator erfasst (Kirby et al. 1999).

Die britischen Ästuar sind mit einem großen Spektrum an Schadstoffen und potenziellen CYP1A-Induktoren wie PAK (Kirby et al. 1998), PCB (Kirby et al. 1999) und Pestiziden (Robson und Neal 1997) belastet. Diese Schadstoffe lagen in zum Teil Besorgnis erregend hohen Konzentrationen im Wasser (Kirby et al. 1998) und Sediment (Matthiessen et al. 1998b, Woodhead et al. 1999) vor. Alle Untersuchungen zeigten, dass das Tyne-Ästuar neben den Flüssen Wear, Tees und Humber erheblich mit anthropogenen Schadstoffen belastet ist.

### **Themse**

Das Themse-Ästuar nimmt die Abwässer des Ballungsgebietes London mit annähernd 10 Millionen Einwohnern auf. In den Fluss werden toxische und persistente Chemikalien aus städtischen und industriellen Quellen eingeleitet (Morris 1988). Die Schadstoffbelastung von Flundern aus der Themse wird im Vergleich zu anderen britischen Ästuaren als mäßig hoch eingestuft (Matthiessen et al. 1998a, Allen et al. 1999). Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Flunderlebern wiesen insgesamt ähnlich hohe Schadstoffkonzentrationen wie Flundern aus der Elbe auf, aber niedrigere als Flundern aus der Westerschelde (Landwüst et al. 1996). Die EROD-Aktivitäten von Flunderweibchen und -männchen waren in beiden Jahren ähnlich niedrig wie bei Tieren aus der Eider. Die höchsten EROD-Medianwerte ( $222 \text{ pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$  bzw.  $6,6 \text{ nmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ) wurden 1992 für Männchen von Station F163 errechnet.

Im Juli 1991 deutete die Verteilung der EROD-Medianwerte von Weibchen und Männchen auf ein Induktionsgefälle hin – von der am weitesten stromauf untersuchten Station F163 zur Flussmündung. Die Medianwerte waren an Station F163 mindestens 3-mal (Weibchen) bzw. etwa 2-mal (Männchen) höher als an den flussabwärts folgenden Stationen. Das regionale Verteilungsmuster der Medianwerte lässt darauf schließen, dass zumindest an Station F163 die CYP1A von Flundern induziert war. Station F163 lag etwa 10 km unterhalb einer großen Kläranlage (Beckton Sewage Treatment Works), deren Abwässer u. a. stark mit Schwermetallen (Cu, Ni, Zn) belastet sind (Stevenson und Betty 1999). Wie eine Untersuchung am Tyne zeigte, tragen organische Verbindungen im Kläranlagen-Abwasser erheblich zur Gewässerbelastung bei (Lye 1997). Ein Zusammenhang zwischen den verhältnismäßig hohen EROD-Aktivitäten an Station F163 und Einleitungen aus der oberhalb gelegenen Kläranlage ist daher anzunehmen. Ferner kann eine insgesamt höhere Schad-



stoffbelastung im inneren Ästuar eine Rolle gespielt haben. Die deutliche Abnahme der EROD-Aktivitäten vom inneren Ästuar (Station F163) zur Außen-Themse (Stationen F164, F165, K019 und F166) deutete auf einen Verdünnungseffekt hin. Die Stationen waren mindestens 30 km von F163 entfernt.

In der Außen-Themse wurden bis in die 1990er Jahre Materialien verschiedener Herkunft verklappt (Millward et al. 1997). Die Stationen F165 und F166 lagen in einem weitläufigen Gebiet (Barrow Deep), in dem Klärschlamm bzw. Baggergut (Station K019) verklappt wurden. Flunderweibchen aus der Außen-Themse hatten zwar sehr niedrige mediane EROD-Aktivitäten, die keinen Hinweis auf das Vorhandensein von CYP1A-Induktoren gaben. Die große Streuung der Messwerte in den Stichproben – an einer Flunder von Station K019 wurde von sämtlichen untersuchten Flundern die zweithöchste ERODM-Aktivität gemessen – deuteten aber dennoch auf hohe Belastungen mit CYP1A-induzierenden Verbindungen an dieser Station hin. An Lebern derselben Weibchen wurden verglichen mit dem inneren Themse-Ästuar signifikant höhere Konzentrationen an Neutrallipiden, also Verfettungen, und reduzierte Stabilitäten der Lysosomen-Membranen festgestellt, was als Ausdruck einer hohen Schadstoffbelastung zu werten ist (Landwüst et al. 1996). In derselben Untersuchung wurden in Lebern von Flundern aus der Außen-Themse stark vergrößerte Mikrotubuli nachgewiesen, die für ein frühes präneoplastisches Stadium charakteristisch sind (Landwüst et al. 1996). Diese Ergebnisse deuten ebenfalls auf Schadstoffbelastungen in der Außen-Themse hin. Es muss daher in Betracht gezogen werden, dass die relativ niedrigen EROD-Aktivitäten in der Außen-Themse auf pathologische Veränderungen in den Lebern zurückzuführen waren, die eine Hemmung der Enzymaktivität zur Folge hatten.

Im Jahr 1992 hatten Flunderweibchen unterhalb von Station F163 signifikant höhere Enzymaktivitäten als 1991. Anders als im Jahr 1991 blieben jedoch 1992 die EROD-Aktivitäten vom inneren Ästuar zur Außen-Themse auf einem gleich hohen Niveau (um  $160 \text{ pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ ). Weil die Probenahmen zu verschiedenen Jahreszeiten erfolgten (1991 im Sommer, 1992 im Frühjahr), können die insgesamt höheren Enzymaktivitäten im Jahr 1991 ähnlich wie in der Schelde durch jahreszeitlich bedingt höhere Schadstoffkonzentrationen hervorgerufen worden sein. Eine weitergehende Diskussion der Zusammenhänge ist nicht möglich, weil ergänzendes Datenmaterial nicht zur Verfügung steht.

Im Jahr 1991 nahmen die PCB-Konzentrationen in Flunderlebern vom inneren Themse-Ästuar zur Außen-Themse ab (Landwüst et al. 1996). Diese Verteilung wird in Tabelle 55 für 15 PCB-Kongenere anhand der Verteilung der entsprechenden Rangzahlen dargestellt. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, deckte sich die räumliche Verteilung der EROD-Aktivitäten mit der Verteilung der PCB-Belastung der Lebern. Im Jahr 1992 wichen die räumlichen Verteilungsmuster der PCB-Belastungen und EROD-Aktivitäten voneinander ab, weshalb kein Zusammenhang zwischen der PCB-Belastung der Lebern und der Enzymaktivität deutlich wurde (Tab. 55). Dies war sicher auch darauf zurückzuführen, dass die Enzymaktivitäten zwischen dem inneren und äußeren Ästuar nur um  $10 \text{ pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$  anstiegen.

**Tabelle 55:** Regionale Verteilung der PCB-Belastungen und EROD-Aktivitäten von **Flunderweibchen** im Längsverlauf der **Themse**, dargestellt anhand von Rangzahlen für die Jahre **1991** und **1992** – mittlere Konzentrationen bzw. Enzymaktivitäten in der Leber sind für jedes Jahr getrennt durch Rangzahlen ersetzt worden; Rang 1 steht jeweils für den niedrigsten Messwert

	Rangzahlen je Station					mittlere Konzentrationen <sup>(1)</sup> [µg/kg Fett]			
	1991		1992			1991		1992	
	F163	F165	F163	F169	F165	Rang 1	Rang 2	Rang 1	Rang 3
PCB 28	2	1	3	1	2	175 - 221		178 - 251	
PCB 52	1	2	3	2	1	447 - 572		335 - 437	
PCB 84	2	1	3	2	1	217 - 760		342 - 735	
PCB 101	2	1	3	2	1	414 - 1157		697 - 1460	
PCB 118*	2	1	3	2	1	416 - 561		458 - 1042	
PCB 128**	2	1	2	3	1	238 - 317		265 - 458	
PCB 138**	2	1	2	3	1	1052 - 1651		1244 - 2258	
PCB 149	2	1	2	3	1	724 - 1130		490 - 1257	
PCB 151	2	1	2	3	1	330 - 860		505 - 932	
PCB 153**	2	1	2	3	1	1105 - 1328		1170 - 2341	
PCB 170**	1	2	2	3	1	214 - 276		231 - 473	
PCB 177	2	1	2	3	1	128 - 154		126 - 251	
PCB 180**	2	1	3	2	1	623 - 858		460 - 952	
PCB 183	2	1	2	3	1	294 - 407		250 - 480	
PCB 187	2	1	2	3	1	441 - 448		497 - 944	
PCB 194**	-	-	2	3	1	-		70 - 82	
<b>Medianwert</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	-		-	
ΣPCB1/2/3	2	1	3	2	1	2780 - 3836		2879 - 5944	
ΣPCB	2	1	3	2	1	7012 -10585		7329 -13954	
ΣCKW	2	1	3	2	1	9330 -14778		9254 -17519	
<b>ERODM<sup>(2)</sup></b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	-		-	
<b>ERODL<sup>(2)</sup></b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	-		-	

<sup>(1)</sup> aus Landwüst et al. (1996); niedrigste und höchste mittlere Konzentration je PCB bzw. Summenparameter

<sup>(2)</sup> Grundlage sind die Medianwerte (vgl. Anhang A, Tab. A8)

\* und \*\*: koplanares PCB mit einer Cl-Substitution (\*) bzw. zwei Cl-Substitutionen (\*\*) in ortho-Stellung

Medianwert der PCB-Ränge ohne Summenparameter berechnet

ΣPCB1/2/3: PCB 138 + 153 + 180, ΣPCB: Summe aller nachgewiesenen PCB

ΣCKW: Summe aller gemessenen Organochlorverbindungen

## Tyne

Das Einzugsgebiet des Tyne ist extensiv industrialisiert und urbanisiert, und das Ästuar ist eines der am stärksten anthropogen beeinflussten an der englischen Ostküste (Hall et al. 1997). Am Tyne-Ufer befinden sich zahlreiche Werften und Hafenanlagen sowie die Großstadt Newcastle-upon-Tyne. Den Fluss entlang gibt es zahlreiche Punktquellen kommunaler Abwassereinleitungen. Im Bereich des untersuchten Flussabschnitts befand sich bei Station F173, etwa 6 km vor der Mündung, eine Kläranlage, in der die kommunalen Abwässer der gesamten Region gesammelt und in einer ersten Reinigungsstufe behandelt werden. Anschließend werden die Abwässer direkt in den Tyne eingeleitet.

Im Tyne kommen verglichen mit anderen weniger industrialisierten britischen Flüssen erhöhte PAK-Konzentrationen vor. Hohe Gehalte an PAK-Metaboliten in der Galle und DNA-Addukte be-

legen, dass die Kohlenwasserstoffe für Flundern bioverfügbar sind und die Abbauprodukte ein genotoxisches Potenzial haben (Lyons et al. 1999). In verschiedenen Untersuchungen wurde gezeigt, dass der Tyne mit einem breiten Spektrum an Verbindungen (PAK, PCB, TCDD, TBT, Nonylphenol) belastet ist (Allen et al. 1999, Kirby et al. 1999, Woodhead et al. 1999). PAK, PCB und TCDD induzieren CYP1A, beeinflussen aber andererseits neben TBT den Hormonstoffwechsel von Fischen. Dagegen wird die EROD-Aktivität durch TBT (Fent et al. 1998) und Nonylphenol (Arukwe et al. 1997) gehemmt.

Zumindest die 1991 an Männchen gemessenen EROD-Aktivitäten (um  $300 \text{ pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) werden verglichen mit den anderen Ästuaren als hoch eingestuft. Es wird angenommen, dass ein Zusammenhang zwischen der Höhe der EROD-Aktivitäten und den beschriebenen hohen Schadstoffkonzentrationen im Tyne bestand. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch Kirby et al. (1999), die bei Flundern aus dem Tyne und den Nordseezuflüssen Tees und Wear deutlich höhere EROD-Aktivitäten als in verschiedenen anderen britischen Ästuaren feststellten. Für den Tyne geben Kirby et al. (1999) Aktivitäten von 60 bis  $100 \text{ pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$  für beide Geschlechter an. Bei diesen Werten muss berücksichtigt werden, dass es sich um die EROD-Aktivitäten im postmitochondrialen Überstand handelt. Wird berücksichtigt, dass die Aktivität in der Mikrosomenfraktion um den Faktor 2 bis 3 höher ist als im Überstand (vgl. Abschnitt 4.2.4), dann waren die eigenen Messwerte ähnlich hoch wie die von Kirby et al. (1999).

Die CKW-Konzentrationen in Lebern von Flunderweibchen waren in beiden Jahren ähnlich hoch wie in der Elbe oder Themse (Landwüst et al. 1996). Allerdings wiesen die Proben aus dem Tyne immer die höchsten Belastungen mit PCB 118 auf, dem für Säugetiere toxischsten nachgewiesenen PCB (Lee et al. 1993). Die EROD-Aktivitäten von Flunderweibchen waren in beiden Jahren sehr niedrig und glichen eher den Enzymaktivitäten, die an vergleichsweise gering belasteten Flundern aus der Eider gemessen wurden. Im Jahr 1992 wurden sogar Enzymaktivitäten gemessen, die im Bereich der von Pluta et al. (1991) angenommenen Basisaktivität von etwa  $50 \text{ pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$  lagen. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass Flunderweibchen sowohl im Sommer 1991 als auch im Frühjahr 1992 zum Teil weit entwickelte Gonaden und wahrscheinlich noch nicht abgelaicht hatten. Wie gezeigt wurde, war im Tyne die EROD-Aktivität von Flunderweibchen negativ mit ihrer Gonadenreife korreliert (s. Abschnitt 4.2.1). Daraus wird geschlossen, dass im Tyne der Fremdstoffmetabolismus von Flunderweibchen in beiden Untersuchungsjahren durch Geschlechtshormone gehemmt war (s. Abschnitt 4.2.2). Weil Männchen im Jahr 1992 ebenfalls deutlich niedrigere EROD-Aktivitäten als 1991 hatten, kam 1992 möglicherweise zusätzlich der jahreszeitlich frühere Probenahmetermin und verbunden damit eine andere Belastungssituation im Tyne zum Ausdruck.

Besonders auffällig war, dass im Tyne noch im Juli 1991 Flunderweibchen mit entwickelten Gonaden gefangen wurden. Kirby et al. (1999) wiesen im Tyne ebenfalls außerhalb der Laichzeit Weibchen mit entwickelten Gonaden und hohem Vitellogeningehalt und einen negativen Zusammenhang zwischen dem GSI und der EROD-Aktivität nach. Die Autoren führten dies auf den Einfluss von Umweltchemikalien mit östrogenen Wirkung und/oder synthetische Steroidhormone im

Tyne zurück. In der eigenen Untersuchung wurden darüber hinaus im Juli auch Männchen mit entwickelten Gonaden nachgewiesen. Wie andere später durchgeführte Untersuchungen zeigten, ist bei Flundermännchen aus dem Tyne das endokrine System stark gestört. Lye et al. (1997) wiesen bei Flundermännchen, die in der Abwasserfahne der Kläranlage nahe der Mündung gefangen worden waren, hohe Vitellogenin-Gehalte und erhebliche Gonaden-Abnormalitäten nach. Sie wichen hinsichtlich ihrer Struktur erheblich von normal entwickelten männlichen Gonaden ab und waren weiblichen Keimdrüsen sehr ähnlich (Lye et al. 1997).

Die regionale Verteilung der EROD-Medianwerte von Flunderweibchen und -männchen deutete in jedem Jahr auf schwach ausgeprägte Gradienten hin. Dies lässt auf eine gleichmäßige Belastung des Tyne mit CYP1A-Induktoren schließen. Auch Kirby et al. (1999) registrierten zwischen Newcastle und der Tyne-Mündung an Flundern nur wenig variierende EROD-Aktivitäten. Untersuchungen an Sedimenten ergaben zwar relativ hohe PCB- und PAK-Konzentrationen bei Newcastle, aber keine deutliche Abnahme der Belastungen flussabwärts (Matthiesen et al. 1998b).

Die in der eigenen Untersuchung aufgearbeiteten Flunderweibchen wiesen an der Station in Newcastle (F170) in jedem Jahr höhere PCB-Konzentrationen und EROD-Aktivitäten auf als an den flussabwärts folgenden Stationen. Wie der in Tabelle 56 wiedergegebenen Verteilung der Rangzahlen zu entnehmen ist, gab es in beiden Untersuchungsjahren gute Übereinstimmungen zwischen dem räumlichen Verteilungsmuster der EROD-Aktivitäten und der Verteilung der PCB-Belastungen von Flundern. Die Verteilungen der Enzymaktivitäten entsprachen den Verteilungen der PCB-Konzentrationen in den Lebern. Eine zufrieden stellende Interpretation der im Tyne gemessenen EROD-Aktivitäten ist dennoch kaum möglich. In diesem Nordseezufluss lag vermutlich ein komplexes Zusammenwirken von CYP1A-Induktoren und -Supressoren sowie hormonell wirksamen Verbindungen vor. Nach Kirby et al. (1999) ist die Flunderpopulation im Tyne einem dauerhaften subletalen Stress ausgesetzt. Um die vielfältigen Wirkmechanismen der Umweltchemikalien zu erfassen, ist es gerade beim Tyne erforderlich, auch zukünftig geeignete molekularbiologische, biochemische und chemische Testverfahren anzuwenden. Die eigenen Ergebnisse deuten auf eine Störung des Reproduktionssystems von Flundern bereits Anfang der 1990er Jahre hin, also zu einer Zeit, als die Flunder noch nicht Zielorganismus im britischen Umweltüberwachungs-Programm war. Darüber hinaus bestätigen die Ergebnisse in anschaulicher Weise, dass das angewandte Verfahren zur Bestimmung der Gonadenreife geeignet ist, den Reproduktionsstatus von Flundern abzubilden.

**Tabelle 56:** Regionale Verteilung der PCB-Belastungen und EROD-Aktivitäten von **Flunderweibchen** im Längsverlauf des **Tyne**, dargestellt anhand von Rangzahlen für die Jahre 1991 und 1992 – mittlere Konzentrationen bzw. Enzymaktivitäten in der Leber sind für jedes Jahr getrennt durch Rangzahlen ersetzt worden; Rang 1 steht jeweils für den niedrigsten Messwert

	Rangzahlen je Station						mittlere Konzentrationen <sup>(1)</sup> [µg/kg Fett]			
	1991			1992			1991		1992	
	F170	F171	F172	F170	F171	F172	Rang 1	Rang 3	Rang 1	Rang 3
PCB 28	3	1	2	3	2	1	205 - 523		172 - 272	
PCB 52	2	1	3	3	2	1	414 - 652		206 - 349	
PCB 84	2	1	3	3	2	1	280 - 835		113 - 224	
PCB 101	1	2	3	3	2	1	643 - 1446		250 - 607	
PCB 118*	3	2	1	3	1	2	970 - 1853		1029 - 1939	
PCB 128**	3	1	2	3	2	1	121 - 261		115 - 224	
PCB 138**	3	1	2	2	3	1	525 - 1094		468 - 757	
PCB 149	3	1	2	3	2	1	346 - 491		255 - 430	
PCB 151	3	1	2	3	2	1	178 - 1249		192 - 431	
PCB 153**	2	1	3	3	2	1	364 - 806		474 - 860	
PCB 170**	3	2	1	2	3	1	143 - 239		74 - 164	
PCB 177	3	1	2	3	2	1	141 - 414		224 - 359	
PCB 180**	2	1	3	-	-	-	121 - 871		-	
PCB 183	3	1	2	3	2	1	57 - 213		95 - 230	
PCB 187	3	1	2	3	2	1	150 - 859		212 - 471	
PCB 194**	-	-	-	-	-	-	-		-	
<b>Medianwert</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	-		-	
ΣPCB1/2/3	-	-	-	-	-	-	-		-	
ΣPCB	-	-	-	-	-	-	-		-	
ΣCKW	-	-	-	-	-	-	-		-	
<b>ERODM<sup>(2)</sup></b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	-		-	
<b>ERODL<sup>(2)</sup></b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	-		-	

<sup>(1)</sup> aus Landwüst et al. (1996); niedrigste und höchste mittlere Konzentration je PCB bzw. Summenparameter

<sup>(2)</sup> Grundlage sind die Medianwerte (vgl. Anhang A, Tab. A9)

\* und \*\*: koplanares PCB mit einer Cl-Substitution (\*) bzw. zwei Cl-Substitutionen (\*\*) in ortho-Stellung

Medianwert der PCB-Ränge ohne Summenparameter berechnet

ΣPCB1/2/3: PCB 138 + 153 + 180, ΣPCB: Summe aller nachgewiesenen PCB

ΣCKW: Summe aller gemessenen Organochlorverbindungen

## Firth of Forth

Am Firth of Forth, in dessen Einzugsbereich ca. 1/3 der Bevölkerung Schottlands lebt, ist oberhalb der untersuchten Station F202 der bedeutendste Anteil der schottischen Industrie angesiedelt, wie z. B. petrochemische Industrie und Raffinerien. Von Hound Point aus (unterhalb von Station F202) werden jährlich etwa 18 Mio. Tonnen Öl exportiert, wobei das Flusswasser immer wieder auch durch Leckagen belastet wird. Die größten Wasserbelastungen gehen aber von kommunalen Abwassereinleitungen aus, und trotz eines Rückgangs der Verschmutzungen in den 1980er Jahren ist im Sediment aufgrund der physikalischen und hydrographischen Situation im Forth noch ein großes Potenzial an Kohlenwasserstoffen und Cadmium gebunden (Leatherland 1987).

In der eigenen Untersuchung waren die EROD-Aktivitäten von Flunderweibchen verglichen mit anderen untersuchten Ästuaren niedrig. Der Medianwert lag mit etwa  $60 \text{ pmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$  im Be-

reich der von Pluta et al. (1991) vermuteten Basisaktivität von Flundern. Eine Enzyminduktion kann somit nicht abgeleitet werden. Sulaiman et al. (1991) geben für Flundern aus dem Firth of Forth z. T. höhere Enzymaktivitäten an, stellten aber bei Individuen, die stark mit Cd belastet waren, deutlich reduzierte CYP1A-Aktivitäten fest. Es ist bekannt, dass Cd in Phase I der Biotransformation die Metabolisierung von Umweltchemikalien in der Fischleber hemmen kann (z. B. Lemaire-Gony und Lemaire 1992, Monosson und Stegeman 1991). Ob auch die relativ niedrigen EROD-Aktivitäten an Station F202 auf Hemmungen durch Cd zurückzuführen waren, lässt sich nicht feststellen, weil die Schadstoffgehalte der Lebern nicht untersucht worden sind.

*Unter Berücksichtigung von allen in den Jahren 1991 und 1992 untersuchten Ästuar-Stationen hatten Flunderweibchen und -männchen EROD-Aktivitäten zwischen 50 und 400 pmol · min<sup>-1</sup> · mg<sup>-1</sup> bzw. 1 bis 10 nmol · min<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup>.*

*Es ist eine grobe Wertung der Ästuarregion möglich: Im Jahr 1991 wurden die höchsten Aktivitäten an Weibchen und Männchen aus Elbe und Tyne, niedrige Werte an Fischen aus Weser und Schelde gemessen. 1992 waren die Aktivitäten in Elbe und Schelde hoch, in Weser und Themse niedrig. Die Vergleichbarkeit der Ästuarregionen ist eingeschränkt, weil die Beprobung der Ästuarregionen nacheinander erfolgte und in beiden Jahren zum Teil jahreszeitlich weit auseinander lag.*

*Die Elbe war der einzige Fluss, in dem Weibchen regelmäßig höhere EROD-Aktivitäten als Männchen hatten. Ein saisonaler Einfluss wird ausgeschlossen, weil die Probenahmen außerhalb der Laichzeit und zu ähnlichen Zeiten wie in anderen Ästuarregionen erfolgten.*

*In jedem Ästuar waren sowohl bei Flunderweibchen als auch -männchen die Verteilungsmuster der ERODM- und ERODL-Medianwerte ähnlich. Darüber hinaus stimmten im Verlauf der Flussstrecken die Verteilungsmuster der EROD-Medianwerte von Weibchen und Männchen in der Regel gut überein. In beiden Untersuchungsjahren wurden verschiedene Gradienten nachgewiesen.*

*Anhand von ordinalskalierten (Rangzahlen) EROD-Medianwerten und mittleren PCB-Gehalten in den Lebern von Flunderweibchen war es möglich, die regionalen Verteilungsmuster beider Parameter direkt zu vergleichen. Es konnte für sechs von acht gegenübergestellten Datensätzen eine Übereinstimmung zwischen dem Verteilungsmuster der EROD-Aktivitäten und der PCB-Belastung gezeigt werden.*

#### 4.3.4 Nordsee

In der Nordsee waren im Januar die mittleren ERODM- und ERODL-Aktivitäten adulter Klieschenmännchen und juveniler Klieschen geographisch ähnlich verteilt (s. Abschnitt 4.2.5). Innerhalb jeden Untersuchungsjahres stimmten die Verteilungsmuster sehr gut überein, wie anhand der Spearman-Rangkorrelation gezeigt wurde. Eine weitere Gemeinsamkeit war, dass sich zwischen beiden Jahren die geographischen Verteilungsmuster kaum änderten. Dies wurde auch für adulte Weibchen gezeigt. Interessanterweise korrelierten die Verteilungen der weiblichen EROD-Aktivitäten auch mit denen von Männchen und juvenilen Weibchen, doch traten diese Übereinstimmungen seltener auf als zwischen adulten Männchen und juvenilen Klieschen (s. Abschnitt 4.2.5). Dennoch war es möglich, unabhängig von Geschlecht und Geschlechtsreife Nordseegebiete

mit im Allgemeinen hohen Enzymaktivitäten nachzuweisen. Darüber hinaus waren die geographischen Verteilungsmuster weitestgehend unabhängig vom EROD-Parameter, d. h., Gebiete hoher und niedriger Enzymaktivitäten ließen sich sowohl anhand der ERODM- als auch der ERODL-Aktivitäten voneinander unterscheiden.

Die höchsten Enzyminduktionen wurden in beiden Jahren im Januar an adulten und juvenilen Klieschen im Ekofisk-Ölfeld (Station T041) gemessen. Hohe EROD-Aktivitäten waren weiterhin typisch für die östliche Nordsee. Relativ hohe Enzymaktivitäten wurden schließlich auch in der zentralen Nordsee im Seegebiet zwischen Dänemark und der Doggerbank, auf der Doggerbank sowie an der britischen Ostküste gemessen. Im August 1991 hatten Klieschen an Stationen vor der britischen Ostküste um den Faktor 2 bis 20 höhere EROD-Aktivitäten als vor der niederländischen und deutschen Küste. Sowohl im Winter als auch im Sommer wurden zwischen küstennahen Stationen kleinräumige Gradienten mit zur Küste ansteigenden Werten nachgewiesen.

Nachfolgend werden die EROD-Aktivitäten von Klieschen in der östlichen und zentralen Nordsee und im Ekofisk-Ölfeld exemplarisch unter Berücksichtigung von Schadstoffbelastungen in diesen Gebieten diskutiert. Zusätzlich werden die regionalen Belastungen von Klieschen mit PCB berücksichtigt, die im Rahmen des FuE-Vorhabens „Fischkrankheiten in der Nordsee“ rückstandsanalytisch erfasst worden sind (s. Landwüst et al. 1996). Die möglichen Ursachen für die hohen EROD-Aktivitäten vor der britischen Ostküste im August 1991 wurden in Abschnitt 4.1.2 diskutiert.

Die östliche Nordsee mit Deutscher Bucht und dänischer Küste war im Januar 1991 und 1992 ein Schwerpunkt hoher EROD-Aktivitäten. In diesem Gebiet hatten adulte und juvenile Klieschen im Jahr 1991 an fünf von sechs untersuchten Stationen höhere EROD-Aktivitäten als in anderen Nordseegebieten. Die EROD-Aktivitäten adulter und juveniler Klieschen von Station T029 westlich von Sylt zählten neben den Aktivitäten im Ekofisk-Ölfeld (Station T041) zu den höchsten in der Nordsee (Männchen, Weibchen bzw. juvenile: 900, 160 bzw. 750 pmol·min<sup>-1</sup>·mg<sup>-1</sup>). Auch wenn 1992 ein weniger dichtes Stationsnetz als 1991 untersucht wurde, kann für beide Jahre verallgemeinernd festgestellt werden, dass bei allen Vergleichsgruppen die EROD-Aktivitäten von Süden (Gebiet westlich von Eiderstedt bis Helgoland) nach Norden bis zur dänischen Küste (Station T028, etwa querab Esbjerg) anstiegen.

Um die relativ hohen EROD-Aktivitäten in der östlichen Nordsee, querab der dänischen Küste und auf der Doggerbank interpretieren zu können, ist es erforderlich, die Zirkulation der Wassermassen der Nordsee zu berücksichtigen. In der Nordsee werden die Wasserbewegungen in erster Linie durch Gezeiten und Winde angetrieben (Becker 1990). Bedingt durch die entlang der schottischen Küste nach Süden und die durch den Ärmelkanal in die Nordsee einlaufende Gezeitenwelle und die vorherrschenden Südwestwinde resultiert eine Strömung gegen den Uhrzeigersinn. Das Wasser aus dem Ärmelkanal breitet sich in der südlichen Nordsee nach Nordosten aus. In Strömungsrichtung werden partikelgebundene und gelöste Schadstoffe, die u. a. über niederländische und deutsche Flüsse in die südliche Nordsee gelangen, in die Deutsche Bucht und entlang der nordfriesischen und dänischen Küste nach Norden transportiert. Durch den Nachweis von radioaktiven

Substanzen wie Cäsium 137 aus den Kernbrennstoff-Aufbereitungsanlagen Sellafield und La Hague in der Deutschen Bucht (Nies 1990, NSTF 1993) ließ sich dieser Transport mit der vorherrschenden Zirkulation belegen. Wie anhand eines Strömungsmodells gezeigt wurde, ist die Schadstoffbelastung der inneren Deutschen Bucht in erster Linie auf die Nordseezuflüsse Ems, Weser und Elbe zurückzuführen (Müller-Navarra und Mittelstaedt 1987). Diese Stoffeinträge werden ebenfalls gegen den Uhrzeigersinn in die Deutsche Bucht und mit der Elbe-Fahne entlang der Küste nach Norden verfrachtet. Die an der britischen Ostküste von Norden einlaufenden Wassermassen werden gemeinsam mit den Nordseezuflüssen an der Ostküste Großbritanniens in östliche bzw. nordöstliche Richtung abgelenkt und gelangen vorwiegend in den zentralen Bereich der Nordsee (UBA 1994).

Regionale Trends der Belastung des Phyto- und Zoo-Planktons mit chlorierten Kohlenwasserstoffen, insbesondere PCB, in der südlichen Nordsee spiegeln die Bedeutung der Flusseinträge von Schadstoffen wider (Knickmeyer 1990a). Hinsichtlich des Transports von PCB aus der südlichen Nordsee konnte anhand der Schadstoffbelastung des Einsiedlerkrebses (*Pagurus bernhardus*) gezeigt werden, dass hochchlorierte PCB-Kongenere an Schwebstoffe gebunden mit der Strömung in die Deutsche Bucht und nach Norden transportiert werden, die besser wasserlöslichen niedermolekularen PCB dagegen weiter in die zentrale und nördliche Nordsee vordringen (Knickmeyer 1990b). Darüber hinaus tragen in der Atmosphäre transportierte PCB zur Gewässerbelastung bei, wie beispielsweise Goerke und Weber (1998) für die PCB-Belastung von Polychaeten in der Elbemündung zeigten. Hohe PAK- und PCB-Konzentrationen in marinen Sedimenten des Skageraks und vor Norwegen belegen den partikelgebundenen Transport mit der Wasserströmung von weit südlich gelegenen Quellen in der Nordsee, aber auch die Bedeutung des atmosphärischen Transports über große Distanzen (NSTF 1993). Somit tragen Flusseinträge in der südlichen Nordsee zur Belastung von weit entfernten Nordseeregionen wie das Gebiet westlich von Jütland bei.

Die im Rahmen der eigenen Arbeit in der Deutschen Bucht untersuchten küstennahen Stationen T034, westlich von Eiderstedt, und T029, westlich von Sylt, waren lagebedingt vermutlich hauptsächlich durch die gemeinsame Flusswasserfahne von Elbe und Weser beeinflusst, wie den Ergebnissen aus flächendeckenden Probenahmen im Rahmen des TUVAS-Projektes zu entnehmen ist (Koopman et al. 1993). Die jeweils weiter westlich beprobten Stationen T033 und T030 lagen dagegen in einer Zone, in der sich die Elbe-Fahne mit dem englischen Kanalwasser und somit mit den Wassermassen aus der südlichen Nordsee vermischt (Koopman et al. 1993). Es wird daher angenommen, dass die beobachteten EROD-Gradienten zur Küste hin auf küstennah höhere Schadstoffbelastungen, verursacht durch die Flusswasserfahne von Elbe und Weser, zurückzuführen waren.

Weil der Einfluss der Elbe-Fahne nach Norden vermutlich abnahm, lassen sich die ansteigenden EROD-Aktivitäten von Süden nach Norden bis westlich von Sylt und Dänemark (Station T028) nicht allein auf Schadstoffe zurückführen, die mit der Elbe-Fahne transportiert wurden. Auch die gleichfalls relativ hohen EROD-Aktivitäten im Seegebiet zwischen Station T028 und der Doggerbank (Stationen T044, T048) lassen sich nicht auf mit der Elbe-Fahne transportierte Schadstoffe



zurückführen, weil die Elbe-Fahne dieses Gebiet vermutlich nicht beeinflusst. Eine mögliche Erklärung ist, dass in der östlichen Nordsee vor Sylt und Dänemark verstärkt Schadstoffe vorkamen, die mit den aus der südlichen Nordsee in die Deutsche Bucht einströmenden Wassermassen transportiert wurden. Darüber hinaus gelangen in die östliche Nordsee Schadstoffe, die mit britischen Küstengewässern verdriftet werden. Wie Büther (1988) für das Gebiet vor Dänemark anhand der Belastung von Klieschenlebern mit verschiedenen Organochlorverbindungen zeigte, war das Konzentrationsmuster der Verbindungen in den Lebern nur durch die Annahme zu erklären, dass sich in diesem Nordseegebiet Schadstofffrachten aus der Deutschen Bucht und der zentralen Nordsee überlagerten. In der zentralen Nordsee wiederum ließen sich die Belastungen von Klieschen auf britische Nordseezuflüsse zurückführen (Büther 1988). Nach Claussen (1988) können sich auch Schwermetalle entweder mit der Meeresströmung oder über die Atmosphäre von der britischen Küste bis vor die dänische Küste ausbreiten. Schließlich führte Karbe (1990) die Quecksilberbelastung des Einsiedlerkrebses (*P. bernhardus*) nördlich von Eiderstedt u. a. auf Einträge an der britischen Ostküste zurück.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden im Januar auch auf der Doggerbank (Stationen T043, T004, T047, T045) an verschiedenen Stationen vergleichsweise hohe EROD-Aktivitäten nachgewiesen, was auf eine Belastung dieses küstenfernen Gebietes mit CYP1A-Induktoren hindeutet. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass die in der zentralen Nordsee gelegene Doggerbank durch Schadstoffe aus der südlichen Nordsee (Kröncke und Knust 1995), aus britischen Zuflüssen (Büther 1988) und durch Deposition aus der Atmosphäre (Claussen 1988) belastet wird. Die im Feinkornanteil des Sediments gebundenen organischen Verbindungen und Schwermetalle sind über die Anreicherung entlang der Nahrungskette auch für Klieschen bioverfügbar (Büther 1990, Kröncke und Knust 1995). Die Konzentrationen verschiedener Organochlorverbindungen und Schwermetalle in Lebern von Klieschen waren auf der Doggerbank ähnlich hoch wie in der Deutschen Bucht (Dethlefsen und Huschenbeth 1986, Claussen 1988).

Die höchsten EROD-Aktivitäten unabhängig von Geschlecht und Geschlechtsreife wurden in beiden Untersuchungsjahren an Klieschen im Ekofisk-Ölfeld (Station T041) in der nördlichen Nordsee gemessen. Station T041 lag in unmittelbarer Nähe zu mehreren aktiven Plattformen zur Erdölförderung. Offshore-Anlagen sind für zahlreiche Schadstoffe bedeutende Punktquellen in der Nordsee. Von den mehr als 400 Offshore-Anlagen in der Nordsee gelangten 1992 etwa 14.000 Tonnen Öl und 100.000 Tonnen Chemikalien in die Nordsee (Greenpeace 2002).

Rohöl und seine Produkte induzieren das Biotransformationssystem von Fischen. So wiesen Payne und Penrose (1975) an der Regenbogenforelle hohe Aktivitäten der Cytochrom-P450-abhängigen Aryl-Hydrocarbon-Hydroxylase (AHH) nach, die durch Kohlenwasserstoffe aus der Erdölförderung hervorgerufen wurden. Erhöhte AHH-Aktivitäten wurden auch an Flundern aus ölbelasteten Gewässern gemessen (Payne et al. 1984). In Flundern wird neben der AHH- auch die EROD-Aktivität durch Sedimentbelastungen in der Nähe von Bohrinseln induziert (Payne et al. 1987). Die Induktion des CYP1A-Monooxygenasesystems nach Kontamination mit Rohöl kann beim Flussbarsch bis zu vier Monate andauern (Lindström-Seppä et al. 1985). Die CYP1A-Induktion in der

Fischleber stellt eine der empfindlichsten Antworten auf Belastungen mit Mineralölen dar, und die Bestimmung der Enzymaktivität eignet sich gut zur Überwachung von Gewässern in der Nähe potenzieller Einleiter, wie z. B. Ölförderanlagen (Payne 1984, Payne et al. 1987). Öl ist ein komplexes Kohlenwasserstoff-Gemisch. Wichtiger Bestandteil sind polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die starke Induktoren der Cytochrom-P450-abhängigen Monooxygenasen sind. Dazu zählt u. a. Benzo[a]pyren, das in Laboruntersuchungen als Modell-PAK verwendet wird (z. B. Oikari und Jimenez 1992, Levine et al. 1994).

Öl gelangt von Offshore-Anlagen auf verschiedenen Wegen in die Nordsee. Wichtige Quellen der Ölbelastungen sind ölbelastetes Produktionswasser, Bohrschlamm und das Bohrklein. Als Produktionswasser wird das mit dem Öl oder Gas geförderte und von diesem abgetrennte Wasser bezeichnet. Der für die Bohrung erforderliche Bohrschlamm basierte bis in die 1990er Jahre zumeist auf Öl und enthält verschiedene Zusätze, wie beispielsweise Biozide. Bohrklein ist zermahlendes Gestein, das vom Schlamm getrennt wird und ölbelastet ist. Produktionswasser, Bohrschlamm und Bohrklein werden üblicherweise direkt in das Seegebiet um eine Plattform eingeleitet, was zu einer erheblichen Belastung des Sediments mit aromatischen Kohlenwasserstoffen führt. Dies hat zur Folge, dass die PAK-Belastung im Umkreis von 2000 m um zwei Größenordnungen höher, die Abundanz von Benthosorganismen erheblich beeinträchtigt und die AHH-Aktivität in den Lebern von Kabeljau (*Gadus morhua*) und Wittling (*Merlangius merlangus*) 3-mal höher ist als in 10 km Entfernung (Davies et al. 1981, Davies et al. 1984a, Davies und Bell 1984b). Der im Wasser lösliche Ölanteil und öliges Produktionswasser induzieren die AHH-Aktivität von Fischen (Davies et al. 1981). Untersuchungen von Daan und Mulder (1996) zeigten, dass selbst ein Jahr nach Aufgabe der Ölförderung die Anzahl an Benthosorganismen reduziert ist und erhöhte Kohlenwasserstoffbelastungen noch Jahre später nachweisbar sind.

Wie Stagg et al. (1995b) zeigten, waren die EROD-Aktivitäten von adulten Klieschen (Mai 1990) noch in 20 km Entfernung von einer Plattform erhöht. Als Ursache der Enzyminduktion wurden PAK angenommen, die von der Öl-Plattform eingeleitet wurden und für Klieschen bioverfügbar waren. Aufgrund abweichender PAK-Muster im Sediment und in der Fischleber wurde jedoch die Sedimentbelastung nicht als die direkte Quelle der Leberbelastung favorisiert, sondern die Aufnahme aus dem Wasser bzw. mit der Nahrung. In 10 km Entfernung wurden an Männchen bzw. Weibchen etwa 4.000 bzw. 1.000 pmol · min<sup>-1</sup> · mg<sup>-1</sup> im Überstand gemessen. In der eigenen Untersuchung wurden an Mikrosomen Aktivitäten von mehr als 1.000 pmol · min<sup>-1</sup> · mg<sup>-1</sup> (adulte Weibchen), 900 pmol · min<sup>-1</sup> · mg<sup>-1</sup> (adulte Männchen) und etwa 500 pmol · min<sup>-1</sup> · mg<sup>-1</sup> (juvenile Klieschen) gemessen. Die Aktivitäten in der mikrosomalen Fraktion waren niedriger als die von Stagg et al. (1995b) angegebenen Werte, was auf verschiedenen hohen Belastungen der untersuchten Fische zurückzuführen ist oder darauf, dass die Untersuchungen zu verschiedenen Jahreszeiten erfolgten.

Station T041 war weniger als 20 km von der nächstgelegenen Förderanlage entfernt. Die hohen Enzymaktivitäten werden deshalb auf Kohlenwasserstoffe wie PAK zurückgeführt, auch wenn diese im Rahmen des FuE-Vorhabens „Fischkrankheiten in der Nordsee“ nicht in Klieschenlebern bestimmt wurden. Ähnlich wie von Stagg et al. (1995b) berichtet, war auch in der eigenen Untersu-

chung die Enzymaktivität von Weibchen bezogen auf andere Stationen stärker induziert als die Aktivität von Männchen. Dies kam insbesondere 1992 zum Ausdruck, als adulte Weibchen von Station T041 höhere Enzymaktivitäten hatten als adulte Männchen und juvenile Klieschen. Das war deshalb bemerkenswert, weil Weibchen entwickelte Gonaden hatten und ihre EROD-Aktivität vermutlich gehemmt war. An allen anderen Stationen hatten Männchen deutlich höhere EROD-Aktivitäten als Weibchen. Dieses Ergebnis zeigt, dass die EROD-Aktivität von Weibchen auch während der Laichzeit induzierbar ist. Als mögliche Erklärungen kommen in Betracht, dass PAK bei Weibchen selbst während der Fortpflanzungsphase CYP1A induzieren, oder in den Lebern war eine Schwellenkonzentration überschritten, ab der auch in laichreifen Weibchen Fremdstoffe verstärkt metabolisiert werden. Hohe CYP1A-Aktivitäten laichreifer Weibchen sind Besorgnis erregend. Eine erhöhte katalytische P450-Aktivität während der Reproduktionsphase kann die hormonelle Balance in Weibchen empfindlich stören, weil Geschlechtshormone als natürliche Substrate von CYP1A ebenfalls metabolisiert werden können (Rice et al. 1994, Anderson et al. 1996).

Es ist außerdem zu berücksichtigen, dass eine dauerhaft erhöhte Aktivität des Biotransformationssystems Veränderungen an Zellen und Geweben zur Folge haben kann (Förlin et al. 1984). So ergaben die histopathologischen Untersuchungen von Köhler (1993) an denselben Lebern, an denen die EROD-Aktivität gemessen wurde, deutliche Hinweise auf spezifisch schadstoffbedingte Leberanomalien (Verfettung, reduzierte Stabilität der Lysosomenmembranen).

#### **4.3.4.1 PCB-Belastung der Lebern und EROD-Aktivität – Gegenüberstellung anhand von Rangzahlen**

Nachfolgend wird untersucht, ob im Januar 1991 und 1992 zwischen den geographischen Verteilungsmustern der EROD-Aktivitäten adulter Klieschen und den Verteilungsmustern der PCB-Belastung der Lebern ein Zusammenhang bestand. Zu diesem Zweck wurden die EROD-Medianwerte und die Konzentrationen der PCB-Kongenere wie oben beschrieben (Abschnitt 4.3.1) in eine aufsteigende Rangordnung gebracht und durch Rangzahlen ersetzt (der jeweils kleinste Messwert erhielt Rangzahl 1). Es wurden je Stichprobe die Konzentrationen von bis zu 16 PCB-Kongenere analysiert (Landwüst et al. 1996). Je Station wurde aus den Rangzahlen der Medianwert ermittelt. Diese so ermittelte Rangzahl wird der Rangzahl des EROD-Medianwerts gegenübergestellt. Bei den PCB-Rangzahlen ist zu berücksichtigen, dass sie für jede Stichprobe (Station) getrennt ermittelt wurden, weshalb identische mediane Rangzahlen mehrmals auftreten können. Die Stationen waren über ein großes Nordseegebiet verteilt. Ziel der Gegenüberstellung ist es, durch einen Vergleich der Verteilungsmuster Hinweise auf einen möglichen Zusammenhang zwischen der Höhe der EROD-Aktivitäten und den Schadstoffbelastungen der Klieschenlebern am Beispiel der PCB-Konzentrationen zu erhalten.

Die geographische Verteilung der EROD-Rangzahlen von Klieschenweibchen war in beiden Untersuchungsjahren ähnlich. Hohe Werte traten jeweils an Station T041 (Ekofisk-Ölfeld) und T053 (südlich der Doggerbank) auf. Niedrige Aktivitäten wurden an den Stationen T033 (Deutsche

Bucht) und T050 (südlich der Doggerbank) gemessen (Tab. 57a, b). Die Höhe der PCB-Konzentrationen war in jedem Jahr stationsbedingt verschieden hoch. Wesentliche Übereinstimmungen zwischen beiden Jahren waren höchste PCB-Konzentrationen an Station T033 und erhöhte Werte in den Stichproben von den Stationen T053 und T043 (Westrand der Doggerbank). Ansonsten fällt auf, dass die PCB-Rangzahlen beider Jahre stärker voneinander abwichen als die EROD-Rangzahlen. Nur bei den Stationen T053 und T043 kamen in beiden Untersuchungsjahren relativ hohe EROD-Aktivitäten und PCB-Konzentrationen gemeinsam vor. Bemerkenswert ist, dass zwischen den hohen PCB-Konzentrationen an Station T033 und im Jahr 1992 an Station T050 und den EROD-Aktivitäten kein Zusammenhang bestand, wie den Rangzahlen zu entnehmen ist (Tab. 57). Andererseits können die hohen EROD-Aktivitäten an den Stationen T041 und T045 (Doggerbank) im Jahr 1991 nicht auf hohe Konzentrationen der nachgewiesenen PCB zurückgeführt werden (Tab. 57a).

Das geographische Verteilungsmuster der EROD-Aktivitäten von Männchen stimmte dagegen in beiden Jahren gut mit dem Verteilungsmuster der PCB-Belastungen der Lebern überein (Tab. 58a, b). Hohe bzw. niedrige EROD-Aktivitäten fielen mit hohen bzw. niedrigen PCB-Belastungen zusammen.

Bei der Interpretation der Verteilungsmuster ist zu berücksichtigen, dass die Untersuchungen im Januar während der Fortpflanzungsphase der Kliesche durchgeführt worden sind. Weibchen und Männchen hatten entwickelte Gonaden. Es wurde bereits oben (Abschnitt 4.2.2) gezeigt, dass bei Weibchen die EROD-Aktivität negativ mit dem Reifegrad der Ovarien korreliert war. Eine vergleichbare Hemmung der Enzymaktivität konnte bei Männchen nicht nachgewiesen werden. Es wird daher angenommen, dass die EROD-Aktivitäten von Weibchen im Gegensatz zu Männchen nicht die Schadstoffbelastung der Lebern widerspiegeln. Weiter ist zu berücksichtigen, dass im Verlauf der Ovarienentwicklung die in der Leber von Klieschenweibchen gebundenen PCB und andere Organochlorverbindungen remobilisiert und mit Lipiden an die Ovarien weitergegeben werden (Kamman et al. 1993). Bei Männchen wurde in dieser Untersuchung kein PCB-Transfer in die Hoden nachgewiesen. Die Weitergabe von lipidgebundenen Organochlorverbindungen in die Ovarien und schließlich in die Eier ist für weibliche Fische neben der Biotransformation ein wichtiger Weg der Entgiftung (Sijm et al. 1992, Westernhagen et al. 1995). Es ist zu vermuten, dass die untersuchten Klieschenweibchen bereits einen Teil der Schadstoffe in ihren Ovarien gespeichert hatten. Dies lässt sich jedoch nicht anhand der PCB-Rangzahlen darstellen.

Nordwestlich von Helgoland (Station T033) wiesen die Lebern adulter Klieschenweibchen in jedem Jahr von sieben untersuchten Stichproben (Stationen) die höchsten PCB-Konzentrationen (Landwüst et al. 1996) und sehr niedrige EROD-Aktivitäten auf (Tab. 57). In beiden Jahren hatten Weibchen von Station T033 weit entwickelte Gonaden, weshalb eine erhebliche Hemmung der Enzymaktivität wahrscheinlich war. Andererseits waren die Gonaden nicht weiter entwickelt als an anderen Stationen in der Deutschen Bucht, an denen höhere Enzymaktivitäten gemessen wurden. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass der Fremdstoffmetabolismus zusätzlich durch hohe PCB-Konzentrationen gehemmt bzw. das Lebergewebe geschädigt war. Diese Annahme ist jedoch rein spekulativ und konnte durch die eigenen Untersuchungsergebnisse nicht abgesichert werden.

**Tabellen 57a, b:** Geographische Verteilung der PCB-Belastungen und EROD-Aktivitäten von **Klieschenweibchen** aus der **Nordsee**, dargestellt anhand von Rangzahlen für die Jahre **1991** und **1992** – mittlere Konzentrationen bzw. Enzymaktivitäten in der Leber sind durch Rangzahlen ersetzt worden; Rang 1 steht jeweils für den niedrigsten Messwert

**(a) 1991**

	Rangzahlen je Station							mittlere Konzentrationen <sup>(1)</sup> [µg/kg Fett]	
	T053	T043	T045	T050	T033	T028	T041	Rang 1	Rang 7
PCB 28*	4	6	2	1	7	3	5	11	43
PCB 52**	5	7	2	1	6	4	3	11	87
PCB 84	7	5	2	1	6	4	3	5	23
PCB 101**	6	4	3	2	7	5	1	36	144
PCB 118*	5	4	3	1	7	6	2	53	147
PCB 128**	5	3	2	1	7	6	4	17	46
PCB 138**	4	7	2	3	6	5	1	138	514
PCB 149	5	6	2	3	7	4	1	8	84
PCB 151	5	6	2	1	7	4	3	25	83
PCB 153**	5	7	2	4	6	3	1	192	832
PCB 170**	3	7	2	4	6	5	1	11	72
PCB 177	4	6	3	2	7	5	1	4	37
PCB 180**	3	7	1	5	6	4	2	31	199
PCB 183	4	7	1	3	6	5	2	11	57
PCB 187	5	7	2	3	6	4	1	10	190
PCB 194**	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Medianwert</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	-	-
ΣPCB1/2/3	4	7	2	3	6	5	1	361	1545
ΣPCB	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ΣCKW	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>ERODM<sup>(2)</sup></b>	<b>6</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>7</b>	-	-
<b>ERODL<sup>(2)</sup></b>	<b>6</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>7</b>	-	-

**(b) 1992**

	Rangzahlen je Station							mittlere Konzentrationen <sup>(1)</sup> [µg/kg Fett]	
	T053	T043	T045	T050	T033	T028	T041	Rang 1	Rang 7
PCB 28*	2	7	5	4	6	3	1	5	24
PCB 52**	6	5	4	3	7	2	1	5	19
PCB 84	5	4	7	3	6	1	2	28	77
PCB 101**	7	4	3	5	6	2	1	35	143
PCB 118*	4	2	3	5	7	1	6	49	205
PCB 128**	4	2	5	6	7	1	3	20	128
PCB 138**	3	4	2	5	7	1	6	168	560
PCB 149	5	3	4	2	7	1	6	41	182
PCB 151	3	5	4	2	7	1	6	19	112
PCB 153**	2	4	3	6	7	1	5	177	580
PCB 170**	2	4	1	5	7	3	6	20	100
PCB 177	3	6	5	2	7	4	1	1	71
PCB 180**	4	3	1	5	6	2	7	43	133
PCB 183	1	3	2	6	7	4	5	19	61
PCB 187	5	6	4	2	7	3	1	36	288
PCB 194**	2	4,5	1	6	7	4,5	3	4	33
<b>Medianwert</b>	<b>3,5</b>	<b>4</b>	<b>3,5</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	-	-
ΣPCB1/2/3	5	3	2	6	7	1	4	388	1279
ΣPCB	5	4	3	6	7	1	2	768	2603
ΣCKW	6	4	3	5	7	1	2	1055	3104
<b>ERODM<sup>(2)</sup></b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>7</b>	-	-
<b>ERODL<sup>(2)</sup></b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>7</b>	-	-

<sup>(1)</sup> aus Landwüst et al. (1996); niedrigste und höchste mittlere Konzentration je PCB bzw. Summenparameter

<sup>(2)</sup> Grundlage sind die Medianwerte (vgl. Anhang A, Tab. A1)

\* und \*\*: koplanares PCB mit einer Cl-Substitution (\*) bzw. zwei Cl-Substitutionen (\*\*) in ortho-Stellung

Medianwert der PCB-Ränge ohne Summenparameter berechnet; ΣPCB1/2/3: PCB 138 + 153 + 180

ΣPCB: Summe aller nachgewiesenen PCB; ΣCKW: Summe aller gemessenen Organochlorverbindungen

**Tabelle 58a, b:** Geographische Verteilung der PCB-Belastungen und EROD-Aktivitäten von **Klieschenmännchen** aus der **Nordsee**, dargestellt anhand von Rangzahlen für die Jahre **1991 und 1992** – mittlere Konzentrationen bzw. Enzymaktivitäten in der Leber sind durch Rangzahlen ersetzt worden; Rang 1 steht jeweils für den niedrigsten Messwert

**(a) 1991**

	Rangzahlen je Station					mittlere Konzentrationen <sup>(1)</sup> [µg/kg Fett]	
	T014	T016*	T045	T029	T041	Rang 1	Rang 5
PCB 28*	2	3,5	1	5	3,5	8	28
PCB 52**	3	2	4	5	1	5	35
PCB 84	5	3,5	3,5	1	2	10	31
PCB 101**	3	2	4	5	1	25	179
PCB 118*	1	2	3	5	4	48	324
PCB 128**	2	1	4	5	3	26	169
PCB 138**	1	2	3	5	4	129	1035
PCB 149	3	2	4	5	1	4	59
PCB 151	3	1	4	5	2	28	147
PCB 153**	1	2	3	5	4	167	1269
PCB 170**	1	2	3	5	4	17	102
PCB 177	3	2	4	5	1	4	22
PCB 180**	1	2	3	5	4	47	214
PCB 183	1	2	3	5	4	16	59
PCB 187	2	3	4	5	1	10	281
PCB 194**	-	-	-	-	-	-	-
<b>Medianwert</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>3,5</b>	<b>5</b>	<b>3</b>	-	-
ΣPCB1/2/3	1	2	3	5	4	-	-
ΣPCB	-	-	-	-	-	-	-
ΣCKW	-	-	-	-	-	-	-
<b>ERODM<sup>(2)</sup></b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	-	-
<b>ERODL<sup>(2)</sup></b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	-	-

**(b) 1992**

	Rangzahlen je Station			mittlere Konzentrationen <sup>(1)</sup> [µg/kg Fett]	
	T047	T045	T033	Rang 1	Rang 3
PCB 28*	-	-	-	-	-
PCB 52**	-	-	-	-	-
PCB 84	2	3	1	23	50
PCB 101**	1	2	3	43	89
PCB 118*	1	2	3	69	120
PCB 128**	1	3	2	39	59
PCB 138**	1	3	2	152	344
PCB 149	1	3	2	60	165
PCB 151	-	-	-	-	-
PCB 153**	1	3	2	189	319
PCB 170**	-	-	-	-	-
PCB 177	-	-	-	-	-
PCB 180**	1	3	2	52	90
PCB 183	-	-	-	-	-
PCB 187	1	2	3	49	124
PCB 194**	-	-	-	-	-
<b>Medianwert</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	-	-
ΣPCB1/2/3	1	2	3	415	719
ΣPCB	-	-	-	-	-
ΣCKW	-	-	-	-	-
<b>ERODM<sup>(2)</sup></b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	-	-
<b>ERODL<sup>(2)</sup></b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	-	-

<sup>(1)</sup> aus Landwüst et al. (1996); niedrigste und höchste mittlere Konzentration je PCB bzw. Summenparameter

<sup>(2)</sup> Grundlage sind die Medianwerte (vgl. Anhang A, Tab. A1)

\* und \*\*: koplanares PCB mit einer Cl-Substitution (\*) bzw. zwei Cl-Substitutionen (\*\*) in ortho-Stellung

Medianwert der PCB-Ränge ohne Summenparameter berechnet; ΣPCB1/2/3: PCB 138 + 153 + 180

ΣPCB: Summe aller nachgewiesenen PCB; ΣCKW: Summe aller gemessenen Organochlorverbindungen

*Zusammenfassend wird festgestellt, dass in beiden Untersuchungsjahren im Januar hohe EROD-Aktivitäten im Ekofisk-Ölfeld (Station T041) und an verschiedenen Stationen in der östlichen Nordsee gemessen wurden. Relativ hohe EROD-Aktivitäten wurden auch auf der Doggerbank nachgewiesen.*

*In der östlichen Nordsee stiegen die EROD-Aktivitäten von Süden nach Norden und in der zentralen Nordsee (Doggerbank) von Südwesten nach Nordosten an. Als Erklärung für dieses geographische Verteilungsmuster wird angenommen, dass für die Belastung dieser Gebiete mit potenziellen CYP1A-Induktoren neben dem Stoffeintrag mit der Elbe-Fahne auch andere Einträge aus der südlichen und westlichen Nordsee sowie der atmosphärische Transport und die küstenferne Deposition von Bedeutung sind.*

*Im Ekofisk-Ölfeld deuteten hohe EROD-Aktivitäten bei adulten und juvenilen Klieschen in beiden Untersuchungsjahren darauf hin, dass dieses Gebiet ständig mit für Klieschen bioverfügbaren Stoffen belastet ist. An erster Stelle kommen Kohlenwasserstoffe, namentlich PAK, in Betracht, die in Zusammenhang mit der Erdölförderung von Offshore-Anlagen in die Nordsee eingebracht werden.*

*Das geographische Verteilungsmuster der EROD-Aktivitäten von Klieschenmännchen im Januar stimmte gut mit dem Verteilungsmuster der PCB-Konzentrationen in den Lebern überein.*

*Das geographische Verteilungsmuster der EROD-Aktivitäten von Klieschenweibchen mit entwickelten Ovarien ließ dagegen im Januar keine Übereinstimmung mit der PCB-Belastung ihrer Lebern erkennen.*

#### **4.4 Schlussbetrachtung und Empfehlungen**

Biomarker werden definiert „als durch Xenobiotika induzierbare Veränderungen zellulärer oder biochemischer Komponenten oder Prozesse, Strukturen oder Funktionen, die an einem biologischen System oder einer Probe messbar sind“ (NRC 1987). Es lassen sich Biomarker der Exposition von solchen des Effekts unterscheiden, wobei der Übergang zwischen beiden fließend ist. Die in der vorliegenden Arbeit an Fischen untersuchte Induktion der Cytochrom-P4501A-(CYP1A)-Monooxygenase mittels Messung der katalytischen (EROD-) Aktivität ist ein Biomarker für die Exposition gegenüber verschiedenen Umweltchemikalien (Goksøyr et al. 1996, Schlenk 1999). Typische Induktoren von CYP1A sind aromatische und chlorierte Kohlenwasserstoffe (PAK, PCB, Dioxine) und verschiedene Pestizide (s. Bucheli und Fent 1995, Goksøyr 1995).

Fische sind in ihrem Lebensraum einer Vielzahl bioverfügbarer Umweltchemikalien gleichzeitig ausgesetzt und eine Reihe dieser Stoffe induzieren CYP1A. Ein Großteil der in den Gewässern potenziell vorkommenden Stoffe ist nicht identifiziert bzw. oft nicht nachweisbar, weil die entsprechende Analytik fehlt. Weniger als 1 % der bekannten synthetisch hergestellten Industriechemikalien sind auf ihre aquatische Toxizität untersucht (Zimmer und Ahlf 1994). Selbst wenn die Konzentrationen möglicher CYP1A-Induktoren in einem Gewässer bekannt wären, könnte die von ihnen in Fischen hervorgerufene CYP1A-Induktion nicht im Voraus abgeschätzt werden. Mit dem Biomarker werden Kombinationseffekte erfasst, also additive, synergistische und antagonistische

Wechselwirkungen von Umweltchemikalien. Es ist daher im Allgemeinen nicht zu erwarten, dass sich eine relativ erhöhte EROD-Aktivität auf einen einzelnen Schadstoff zurückführen lässt. Von einem gemessenen Aktivitätsniveau kann auch nicht auf das Vorhandensein eines bestimmten Stoffes oder auf absolute Schadstoffkonzentrationen geschlossen werden. Das bedeutet aber auch, dass eine niedrige Enzymaktivität kein Indiz für geringe Schadstoffbelastung sein muss. Beispielsweise ist aus Laboruntersuchungen bekannt, dass Metalle (Cd, Cu) die CYP1A-Enzymaktivität hemmen und Organozinn-Verbindungen einen degenerativen Effekt auf das mikrosomale Monooxygenase-System von Fischen haben (Brüschweiler et al. 1996, Fent et al. 1998).

In der vorliegenden Untersuchung wurden die EROD-Aktivitäten von Klieschen aus der Nordsee im Januar (1991, 1992) und im August (1991) untersucht. Wie die Analyse der geographischen Verteilungen der Medianwerte im Winter ergab, traten relativ hohe EROD-Aktivitäten in beiden Jahren in der östlichen Nordsee mit Deutscher Bucht und dänischer Küste sowie im Seegebiet westlich der dänischen Küste und auf der Doggerbank auf. Entlang der nordfriesischen Küste stiegen die EROD-Aktivitäten bis in das Seegebiet zwischen Dänemark und der Doggerbank an. Auf der Doggerbank deutete sich ein Anstieg von West nach Ost an. Dieses Ergebnis zum geographischen Verteilungsmuster der EROD-Aktivitäten in der Nordsee bestätigt andere Untersuchungen, die in den genannten Gebieten erhöhte Schadstoffkonzentrationen in Sedimenten und Klieschenlebern nachgewiesen haben (Kröncke und Knust 1995, Büther 1988, Claussen 1988). Für das eigene Ergebnis wird angenommen, dass in den Verteilungsmustern der EROD-Aktivitäten die Wirkungen unterschiedlich hoher Schadstoffbelastungen und/oder unterschiedlicher Schadstoffe auf das CYP1A-Enzymsystem der untersuchten Klieschen zum Ausdruck kamen. Im Ekofisk-Ölfeld wurden in beiden Untersuchungsjahren besonders hohe EROD-Aktivitäten bei adulten und juvenilen Klieschen gemessen, und es wird angenommen, dass die hohen EROD-Aktivitäten durch Ölverschmutzungen hervorgerufen worden sind. Die hohen EROD-Aktivitäten von Weibchen mit entwickelten Ovarien im Ekofisk-Ölfeld gaben Anlass zur Besorgnis, denn eine erhöhte katalytische Enzymaktivität insbesondere während der Fortpflanzungsphase kann bei Weibchen die hormonelle Balance stören (Rice et al. 1994).

In beiden Untersuchungsjahren stimmten im Winter die geographischen Verteilungsmuster der mittleren EROD-Aktivitäten von parallel untersuchten adulten Klieschenmännchen und juvenilen Klieschen statistisch signifikant überein. Darüber hinaus wichen die mittleren EROD-Aktivitäten juveniler Klieschen und adulter Männchen nur wenig voneinander ab. Juvenile Klieschen eignen sich nach Ansicht des ICES aufgrund ihres Verhaltens und ihrer Physiologie besonders für ein räumliches und zeitliches Schadstoffeffekt-Monitoring (ICES 1999). Es wird deshalb angenommen, dass die festgestellten geographischen Verteilungsmuster der EROD-Aktivitäten auf Schadstoffeinflüsse zurückzuführen waren, die die CYP1A-Aktivitäten juveniler Klieschen und adulter Männchen in ähnlicher Weise induzierten. Im Januar wurden auch für Klieschenweibchen geographische Verteilungsmuster der Enzyminduktionen und Schwerpunkte hoher Aktivitäten nachgewiesen, obwohl ihre EROD-Aktivitäten nachweislich gehemmt waren. Die Verteilungsmuster stimmten zum Teil gut mit den für adulte Männchen und juvenile Klieschen nachgewiesenen Mustern überein. Aus diesen Korrelationen wird geschlossen, dass auch das CYP1A-System laichreifer Klieschenweibchen durch bioverfügbare Schadstoffe induziert war.



Im Rahmen des FuE-Vorhabens „Fischkrankheiten in der Nordsee“ wurden an ausgewählten Stationen ebenfalls die Konzentrationen von 16 PCB-Kongeneren in Klieschenlebern gemessen (s. Landwüst et al. 1996). Obwohl die Stationen geographisch relativ weit auseinander lagen, stimmten bei Klieschenmännchen die Verteilungsmuster der mittleren EROD-Aktivitäten mit den PCB-Belastungen gut überein. Dies wurde anhand von ordinalskalierten Daten (Rangzahlen) gezeigt. Bei laichreifen Weibchen wurde eine vergleichbare Übereinstimmung nicht gefunden.

In den Ästuaren von sieben Nordseezuflüssen wurden hinsichtlich der regionalen Verteilungsmuster der EROD-Aktivitäten von Flundern Gradienten nachgewiesen. Die für Männchen und Weibchen ermittelten Gradienten stimmten gut überein. Unter Berücksichtigung von rückstandsanalytischen Messungen an Flunderweibchen (s. Landwüst et al. 1996) wurden gute Übereinstimmungen zwischen den regionalen Verteilungsmustern der PCB-Konzentrationen in den Lebern und EROD-Aktivitäten gezeigt.

In der vorliegenden Untersuchung konnte in mehrfacher Hinsicht ein Zusammenhang zwischen Schadstoffbelastungen in der Nordsee bzw. Ästuaren und den EROD-Aktivitäten von Klieschen bzw. Flundern gezeigt werden. Dennoch sollte unter Berücksichtigung des gegenwärtigen Kenntnisstandes der Biomarker in einem biologischen Effektmonitoring nur untersucht werden, wenn parallel ergänzende Forschungen erfolgen. Sie sollten dazu beitragen, die EROD-Aktivität von Fischen besser beurteilen zu können, als es zur Zeit möglich ist. Aufbauend auf die Untersuchungsergebnisse werden nachfolgend Empfehlungen für die Untersuchung der EROD-Aktivität in einem Schadstoffeffekt-Monitoring und notwendige wissenschaftliche Untersuchungen gegeben.

#### Empfehlungen für ein Monitoring:

##### **Gonadenreife**

Es sollte begleitend immer ein Gonaden-Parameter erfasst werden. In der eigenen Untersuchung wurde die Gonadenreife makroskopisch anhand einer Einteilung der Gonadenentwicklung in acht Reifegraden bestimmt (nach Maier, zit. in Bückmann 1929). Dieses Verfahren hat sich bei Flundern und Klieschen gut bewährt.

##### **Geschlecht**

Geschlechtsreife Klieschen- und Flunderweibchen sollten während der gesamten Fortpflanzungsphase, d. h. mit dem Einsetzen der Ovarienreifung, nicht untersucht werden. Geschlechtsreife Männchen können bis kurz vor dem Einsetzen der Laichzeit untersucht werden – zwischen den EROD-Aktivitäten und der Größe ihrer Gonaden bestand kein statistisch nachweisbarer Zusammenhang. Wie Saborowski (1996) zeigte, ist allerdings die EROD-Aktivität adulter Klieschen ab dem Ende der Laichzeit für mehrere Wochen höher als im übrigen Jahr. Daher sollten während dieser Zeit beide Geschlechter nicht untersucht werden, um Fehlinterpretationen (Annahme von Schadstoffeinflüssen) zu vermeiden. In einem großen Nordseegebiet sollten vergleichende Untersuchungen zur EROD-Aktivität von Klieschen nur an adulten Männchen erfolgen, weil laichreife Weibchen noch im August vor der nordostbritischen Küste vorkommen können.

### **Zeiten**

Für die Deutsche Bucht ergeben sich mit den vorangegangenen Empfehlungen die folgenden Zeiträume, in denen Klieschen untersucht werden sollten: Weibchen von August bis Oktober, dem Beginn der Ovarienreifung (Lozán 1989), Männchen von August bis Januar. Für andere Nordseegebiete sind diese Zeiträume individuell zu ermitteln. Für ein Monitoring in einem Nordseegebiet, das ähnlich groß ist, wie das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Gebiet, sollten Klieschenmännchen frühestens ab September und längstens bis Januar/Februar untersucht werden. Der Einfluss von Laichwanderungen ist aber noch zu klären.

### **Juvenile Klieschen**

Es wird empfohlen, verstärkt juvenile Klieschen mit einer Gesamtlänge von  $\leq 12$  cm zu untersuchen. Wie aus den Ergebnissen hervorgeht, ist es wahrscheinlich nicht erforderlich, juvenile Weibchen und Männchen getrennt zu untersuchen. Weil die Lebern juveniler Klieschen deutlich kleiner sind als die Organe adulter Tiere, ist die Möglichkeit, mehrere Biomarker parallel zu untersuchen, sehr eingeschränkt.

### **Längen**

Der untersuchte Längenbereich 17,0 cm bis 25,0 cm hat sich als sinnvoll erwiesen. Eine Längenkorelation sollte aber dennoch immer vorgenommen werden. Die Notwendigkeit der Festlegung eines eng gefassten Längenbereichs für die EROD-Bestimmung war ein Ergebnis des FuE-Vorhabens „Fischkrankheiten im Wattenmeer“ (Wahl et al. 1995), auf dessen Erfahrungen die eigenen Untersuchungen aufbauten. Wahl et al. (1995) zeigten, dass die EROD-Aktivität von Flundern im Längenbereich von 18,0 cm bis 35,0 cm längenabhängig ist und darüber hinaus bei den größeren Tieren Leberanomalien, die die Höhe der EROD-Aktivität beeinflussen können, und äußerlich erkennbare Krankheiten häufig auftraten. Es ist daher unverständlich, wenn die OSPAR-Kommission in ihren „Monitoring guidelines“ (OSPAR 1999) empfiehlt, Flundern der Länge 15,0 cm bis 35,0 cm und Klieschen der Länge 20,0 cm bis 25,0 cm zu untersuchen.

### **Begleitende Untersuchungen**

Messungen der EROD-Aktivitäten von Fischen sollten durch geeignete Untersuchungen von molekularen, histologischen und zytologischen Veränderungen in der Leber ergänzt werden.

Zu den folgenden Aspekten besteht weiterhin Forschungsbedarf:

### **Grundaktivität**

Ein Hauptproblem bei der Interpretation der EROD-Aktivitäten war, dass es keine zuverlässigen Angaben zur EROD-Grundaktivität von unbelasteten Flundern und Klieschen gibt, also auch keine Information zur saisonalen Änderung der Aktivitäten unter kontrollierten Bedingungen. In Freilanduntersuchungen werden häufig Gebiete als relativ unbelastet angenommen und als Referenz herangezogen. Anhand von Literaturangaben für die Deutsche Bucht wurde gezeigt, dass diese Vorgehensweise mit großen Fehlern behaftet ist, denn für die gesamte Deutsche Bucht sind mehr oder weniger hohe Schadstoffbelastungen anzunehmen (Broeg et al. 1999).

Das in der eigenen Untersuchung angewandte Ranking der Messwerte (Rangzahlen) eignete sich gut zur Darstellung von räumlichen Verteilungsmustern.

Ideal wäre das Messen der Grundaktivität unter kontrollierten Bedingungen parallel zu Freilanduntersuchungen. Beispielsweise bietet es sich im Rahmen des nationalen Bund-Länder-Messprogramms an, Messungen der EROD-Aktivitäten an den Überwachungsstationen durch Messungen an Klieschen zu ergänzen, die im Meereslabor auf Helgoland gehältert werden.

### **Langzeitstudien**

Um die Enzymaktivitäten zu ermitteln, mit denen in einem bestimmten Gebiet zu rechnen ist, sind Langzeitstudien erforderlich. Nur so lässt sich auch die Variabilität der EROD-Aktivität zwischen Beobachtungsjahren bestimmen. Solche Messungen sind erforderlich, um Änderungen bewerten zu können. Das neue Bund-Länder-Messprogramm bietet die Möglichkeit solcher Langzeitstudien. Es wird erwartet, dass diese Routinemessungen Hinweise zum langfristigen Verlauf der EROD-Aktivitäten geben.

### **Streuung der Messwerte**

In der vorliegenden Arbeit wurde die EROD-Aktivität jeweils als Medianwert der Stichprobe angegeben, der von Extremwerten vollkommen unbeeinflusst bleibt (Sachs 1969). Die Streuung der Messwerte in den Stichproben (Stationen) ist allerdings problematisch. Wenn allein die Quartile  $Q_1$  und  $Q_3$ , also die Werte, die 50 % der Messwerte einschließen, betrachtet werden, waren die  $Q_3$ -Werte um den Faktor 2 bis 7 höher als die  $Q_1$ -Werte (Fludern, unabhängig von Geschlecht und Monat, adulte Klieschenmännchen im Winter, Klieschen beider Geschlechter aus Ästuaren und adulte Klieschenweibchen im Sommer). Die Streuung der Messwerte war unabhängig von der Höhe der Enzyminduktion, bei beiden EROD-Parametern ähnlich groß und bei laichreifen Klieschenweibchen am größten.

Die großen Streuungen der EROD-Aktivitäten in Stichproben werden auch vom Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP) kritisch bewertet und als eine mögliche Erklärung die hohe genetische Varianz in den Populationen angenommen (AMAP 1999). Ferner kommen als weitere Erklärungen gleichzeitig verschiedene Faktoren in Betracht: Die Fische einer Stichprobe sind unterschiedlich stark vorbelastet, weil sie aus verschiedenen Gebieten stammen, kleinräumige Belastungsunterschiede (Sediment) oder unterschiedliche Nahrungspräferenzen spielen eine Rolle. Wie die Untersuchungen im FuE-Vorhaben „Fischkrankheiten in der Nordsee“ zeigten, streuten in den Stichproben nicht nur die EROD-Aktivitäten über einen großen Messbereich, sondern auch die Belastungen der Lebern mit den analysierten Organochlorverbindungen (Landwüst et al. 1996).

Aufgrund der großen Streuung der Messwerte in den Stichproben erwiesen sich bei der statistischen Prüfung von Unterschieden zwischen den Nordsee-Stationen nur extrem große Unterschiede als signifikant verschieden. Erst kleinräumige Vergleiche (z. B. Stationen der östlichen Nordsee) ermöglichten es, regionale EROD-Gradienten aufzuzeigen.

Es wird deshalb vorgeschlagen, zu prüfen, ob größere Stichprobenumfänge als  $n = 25$  statistisch besser auswertbare Ergebnisse liefern. Es sollte ferner geprüft werden, ob die EROD-Aktivitäten juveniler Klieschen weniger variabel sind als die Enzymaktivitäten adulter Klieschen. Schließlich sollte ein Schwerpunkt auf kleinräumige Vergleiche gelegt werden.

### **Schwellenaktivität/Relevanz**

Es ist für Klieschen und Flundern keine Schwellenaktivität bekannt, ab der mit einer nachhaltigen Beeinträchtigung der Organismen zu rechnen ist. Es gibt somit keinen Hinweis darauf, was eine relativ erhöhte Aktivität an einem bestimmten Ort für die Fische bedeutet. Die Interpretation von Messwerten ist häufig von subjektiven Bewertungen abhängig.

### **Juvenile Klieschen**

In weiteren Untersuchungen sollte geprüft werden, ob sich auch die EROD-Aktivitäten juveniler Klieschen saisonal ändern. In der vorliegenden Arbeit sind juvenile Klieschen stationsweise in Poolproben untersucht worden. Für weitere Untersuchungen wird empfohlen, an Individualproben gemessene Enzymaktivitäten vergleichend gegenüberzustellen.

### **Artspezifische EROD-Aktivität**

Es wurde anhand von parallelen Beprobungen gezeigt, dass Klieschenweibchen zwischen 2- und 21-mal höhere EROD-Aktivitäten hatten als Flundern. Die CKW-Konzentrationen in Klieschenlebern war aber insgesamt niedriger als die in Flundern (Landwüst et al. 1996). Es muss also für diese beiden und auch für andere Fischarten angenommen werden, dass sich ihre Biotransformationssysteme zumindest in dem Grad der Induzierbarkeit unterscheiden. Zu Klieschen und Flundern fehlen Untersuchungen zur Frage, ob sich jeweils eine EROD-Aktivität bestimmen lässt, ab der auch bestimmte histologische oder physiologische Änderungen auftreten. Deshalb sollten notwendige experimentelle Untersuchungen generell mit den in einem Überwachungsprogramm verwendeten Indikatororganismen durchgeführt werden, weil die an unterschiedlichen Arten gewonnenen Ergebnisse nur bedingt übertragbar sind.

### **Durchflusssysteme**

Insbesondere für Ästuar sollte die Möglichkeit der Verwendung von Durchflusssystemen geprüft werden. Sie bieten sich dauerhaft installiert als Überwachungsstationen an. Sie bieten die Möglichkeit, für Überwachungszwecke weitgehend „standardisierte“ Organismen einzusetzen, deren Herkunft, Vorbelastung, Basisaktivität, genaues Alter etc. bekannt sind. Dann würden die angesprochenen Unsicherheiten, die bei der Untersuchung von Fischen aus Netzfängen gegeben sein können, entfallen. Ferner könnten Käfige zum Einsatz kommen, um die Wanderaktivität von Fischen als Einflussgröße auszuschließen.

### **Untersuchung weiterer Arten**

Unabhängig davon, ob in Zukunft wild lebende oder in Überwachungsstationen (Durchflusssystem, Käfige) gehaltene Organismen untersucht werden, sollte die Forschungsarbeit auch auf andere, weniger mobile Tierstämme als Fische ausgedehnt werden. Beispielsweise verfügen auch Mollusken (z. B. *Mytilus sp.*) über eine messbare MFO-Aktivität. Da diese Art im Rahmen des BLMP bereits als Schadstoffindikator eingesetzt wird, wäre ihre Untersuchung im Rahmen eines biologischen Effektmonitorings ideal. Außerdem sollte geprüft werden, ob sich auch Crustaceen eignen. Schließlich sollte geprüft werden, ob sich die Untersuchung von Fischen durch Untersuchungen an kultivierten Zellen (z. B. RTG 2) ergänzen oder ersetzen lassen. Mit Zellen könnten u. a. Sedimenteluate untersucht werden.

### **Begleitende Untersuchungen**

Die Bestimmung der EROD-Aktivität reicht als alleiniger Parameter zur Beurteilung der Schadstoffbelastung in Gewässern nicht aus. Prinzipiell sollten zur besseren Interpretation von z. B. niedrigen Enzymaktivitäten histopathologische Untersuchungen parallel durchgeführt werden.

Es sollten begleitend Rückstandsanalysen am Gewebe erfolgen. Bei der Auswahl der Stoffe muss darauf geachtet, dass es sich auch tatsächlich um potenzielle CYP1A-Induktoren handelt. Das sind in erster Linie planare PCB und PAK.

Abschließend wird festgestellt, dass die EROD-Aktivität kein Universalparameter zur Bestimmung der Schadstoffbelastung von Fischen ist. Das Messen dieses Biomarkers bietet gegenüber der chemischen Analytik zwar den Vorteil, dass die Wirkung sämtlicher bioverfügbarer Umweltchemikalien auf einen Organismus erfasst wird. Eine Aussage über die ökotoxikologische Bedeutung von Schadstoffen und ein mögliches Schädigungspotenzial ist jedoch im Allgemeinen nicht möglich. Mögliche Schadstoffeffekte (z. B. pathologische Leberschädigung) lassen sich durch das Messen der EROD-Aktivität nicht erfassen. Hierzu sind begleitende Untersuchungen am selben Organismus erforderlich. Darüber hinaus sollten die Untersuchungen durch Rückstandsanalysen von relevanten Induktoren im Lebergewebe und durch Bestimmungen von Schadstoffen im Sediment und Wasser begleitet werden.

In der Praxis sind dem Einsatz des Biomarkers EROD-Aktivität in Klieschen- und Flunderlebern noch immer Grenzen gesetzt. Die weitere Forschung sollte sich auf kleine überschaubare Gebiete beschränken (z. B. mehrere Transekte in der Deutschen Bucht) und Langzeitstudien durchführen. Das neue Bund-Länder-Messprogramm (BLMP) bietet diese Möglichkeit der Langzeituntersuchung.