

Originalarbeiten

Eier der Flußseeschwalbe (*Sterna hirundo*) als Indikator für die aktuelle Belastung von Rhein, Weser und Elbe mit Umweltchemikalien*^{1,2}Jacqueline Muñoz Cifuentes, ¹Peter H. Becker¹Institut für Vogelforschung "Vogelwarte Helgoland", An der Vogelwarte 21, D-26386 Wilhelmshaven²Universidad Austral de Chile, Casilla 567, Valdivia, Chile

Korrespondenzautor: Prof. Dr. Peter H. Becker

* Mit Unterstützung der Niedersächsischen Wattenmeerstiftung und des DAAD und in Kooperation mit der Fachhochschule Wilhelmshaven

Zusammenfassung

1995 wurden Eier der Flußseeschwalbe (*Sterna hirundo*) an Rhein, Weser und Elbe entnommen und auf Organohalogene und Quecksilber untersucht. Es gab deutliche Unterschiede zwischen den Flüssen: die Eier der Flußseeschwalben waren am Rhein höher mit PCB und HCH kontaminiert, an der Elbe höher mit DDT, HCB und Quecksilber belastet. Auch die Konzentrationen toxischer PCB-Kongenere (Non-, Mono- und Di-ortho) waren am höchsten in den Eiern vom Rhein. Bei Betrachtung aller untersuchten Organohalogene enthielten Eier vom Rhein die meisten, von der Elbe die wenigsten Rückstände. Mit $5,7 \mu\text{g} \Sigma\text{PCB} \times \text{g}^{-1}$ Frischmasse erreichten die Eikonzentrationen am Rhein für den Bruterfolg kritische Werte. Eier fischfressender Vögel erweisen sich als geeignete Indikatoren der Belastung von Flüssen mit Umweltchemikalien und sollten in Monitoringprogramme aufgenommen werden.

Schlagwörter: Analytik; Belastung, Umweltchemikalien; Bioindikator; Biomonitoring, Eier der Flußseeschwalbe; Biozide; DDT, Belastung; Flußseeschwalbe (*Sterna hirundo*); Flußseeschwalbeneier, Indikator für Umweltchemikalien; HCB, Belastung; HCH, Belastung; Industriechemikalien, Belastung; Lindan; Ökosystem, Wattenmeer; Organohalogene, Belastung; PCB, Belastung; PCB-Kongenere; Quecksilber, Belastung

Abstract

Eggs of the Common Tern as Indicator for the Present Pollution of the Rivers Rhine, Weser and Elbe

In 1995, common tern (*Sterna hirundo*) eggs from the big German rivers, the Rhine, Weser and Elbe were collected to study the contamination with organochlorines and mercury. We found distinct differences between the rivers: common tern eggs from the Rhine had higher concentrations of PCBs and HCHs, while eggs from the Elbe had higher residues of DDT, HCB and mercury. Also toxic PCB congeners had higher residue levels in the Rhine. Considering all organochlorines, samples from the Rhine also had the highest concentrations, while those from the Elbe were the lowest. With $5.7 \mu\text{g} \times \text{g}^{-1}$ fresh weight, the ΣPCBs had a level endangering breeding success. Fish eating birds should be used as indicators of the contamination of the rivers with environmental chemicals and should be included in monitoring programmes.

Keywords: Analysis; bioindicators; biomonitoring, eggs of common tern; biozides; common tern eggs, indicators for environmental chemicals; common tern (*Sterna hirundo*); contamination, environmental chemicals; DDT, contamination; ecosystems, Wattenmeer; HCB, contamination; HCH, contamination; industrial chemicals, contamination; lindane; mercury, contamination; organochlorines, contamination; PCB, congeners; PCB, contamination

1 Einleitung

Die Flüsse sind äußerst empfindliche Ökosysteme, die durch die Aktivitäten des Menschen, wie z.B. Einleitung von Abwässern und Schadstoffen, Überdüngung, Manipulation des Flußbettes, Stauhaltung und Schiffsverkehr, ständig aus dem Gleichgewicht gebracht werden. Die dichtbesiedelten Regionen Mitteleuropas mit ihren Großindustrien und intensiver landwirtschaftlicher Produktion werden von den großen Strömen Rhein, Weser, Elbe und Oder entwässert, von denen die ersten drei Flüsse in die Nordsee einmünden. Sie

transportieren einen stetigen Strom von Chemikalien aus der Industrie und aus dem Einsatz von Bioziden, so daß nicht nur die Lebensgemeinschaften der Flüsse selbst, sondern auch die des Meeres durch Umweltchemikalien gefährdet sind, besonders an den "Hot Spots" der Belastung, den Ästuarien (LOZAN et al., 1994). Die Belastung der Flüsse und ihrer Biozönosen zu verfolgen ist deshalb für den Natur- und Umweltschutz von großer Bedeutung.

Dabei ist der Einsatz von Bioindikatoren von Vorteil (ARNDT et al., 1987; BUSCH, 1996). Besonders die Top-Prädatoren,

die die höheren Positionen in den Nahrungsketten der aquatischen Ökosysteme einnehmen, integrieren die Belastung über eine Reihe von Nahrungsorganismen, über größere Ernährungsgebiete und Zeiträume. So zeigen Fische und Vögel die räumlichen und zeitlichen Trends der Belastung an und werden an Nord- und Ostsee seit vielen Jahren in Biomonitoringprogrammen eingesetzt (BECKER, 1994; HARMS, 1994; v. WESTERNHAGEN, 1994; v. WESTERNHAGEN & BIGNERT, 1996). Die aktuelle Belastung der Flüsse jedoch läßt sich kaum vergleichen, da die Datenreihen lückenhaft sind und nicht an jedem Strom jährlich die gleichen Indikatorarten verwendet werden (BUSCH, 1996).

Seit einigen Jahren besiedeln Flußseeschwalben (*Sterna hirundo*) wieder die Ströme Rhein, Weser und Elbe. Diese kleine fischfressende Seevogelart (GLUTZ & BAUER, 1982) ist hoch mit Schadstoffen belastet und hat sich als Indikator für Umweltchemikalien bewährt (BECKER 1991, 1994; BOSVELD et al., 1995). Deshalb haben wir im Jahre 1995 Eiprüben der Flußseeschwalbe an Rhein, Weser und Elbe entnommen, um anhand dieses Bioindikators die derzeitige Belastung der drei Ströme mit Organochlor-Pestiziden, polychlorierten Biphenylen und Quecksilber direkt vergleichen und die aktuelle Kontamination und mögliche Gefährdung der Seeschwalben untersuchen zu können.

2 Untersuchungsgebiete und Material

Während der Brutsaison 1995 wurden Flußseeschwalben-eier an den drei Flüssen Rhein, Weser und Elbe gesammelt (→ Abb. 1). Jeweils ein Ei eines Geleges wurde zufällig ausgewählt. Am Rhein (Rees, Niederrhein; SUDMANN & MEYER, 1993; Kolonien Reeser Meer und Diersfordt) wurden insgesamt 14 Eier gesammelt, an der Weser 7 (Bremen Hemelingen) und an der Elbe 10 (Hullen, BECKER et al., 1993). Die Entnahme erfolgte mit Genehmigung der Unteren Landschaftsbehörden Kleve und Wesel, des Senators für Umweltschutz, Bremen, und der Bezirksregierung Lüneburg. Die Eier wurden kurz nach der Komplettierung eines Geleges frisch entnommen, nur an der Weser stammten sie von verlassenen Gelegen. Nach der Entnahme wurden die Eier tiefgefroren (-18°C), bevor sie an der Fachhochschule Wilhelmshaven chemisch untersucht worden sind.

3 Analysemethoden

Die Eiinhalte wurden mit einem Ultra-Turrax homogenisiert und das Homogenat bis zur Analyse bei -18°C tiefgefroren. Nach der Aufreinigung wurden die Organohalogene mit einem GC HP-5890 Serie II, gekoppelt mit einem massenselektiven Detektor HP-5971, analysiert. Die Qualifizierung und die Quantifizierung der Pestizide und PCBs erfolgte nach SOMMER et al. (1997) und BÜTHE & DENKER (1995). Die folgenden Organohalogene wurden analysiert: Hexachlorbenzol (HCB), SDDT (op'-DDT, op'-DDE, op'-DDD, pp'-DDT, pp'-DDE, pp'-DDD), Hexachlorcyclohexan

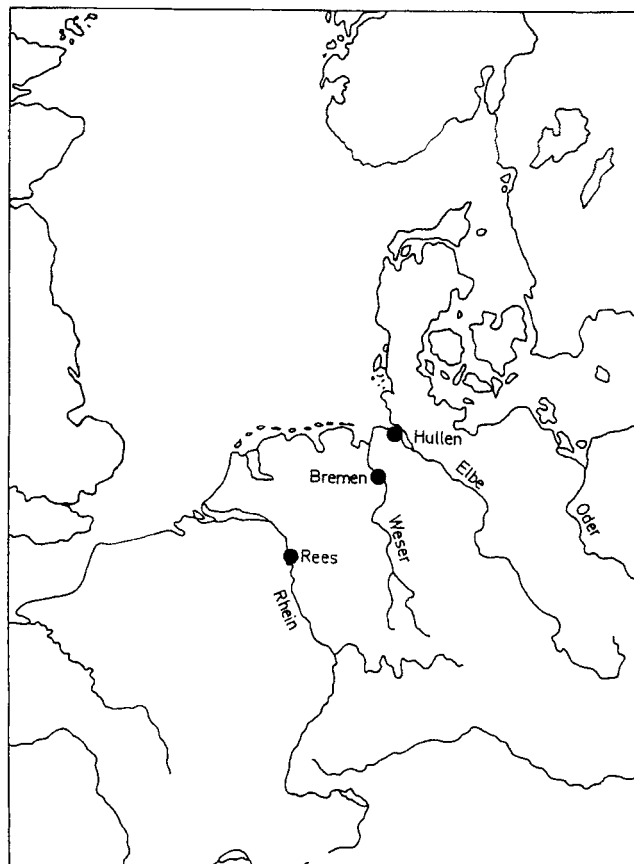


Abb. 1: Lage der beprobten Kolonien der Flußseeschwalbe an Rhein, Weser und Elbe

(HCH, drei Isomere: α -HCH, β -HCH und γ -HCH) und 62 PCB-Kongeneren (davon wurden 41 getrennt erfaßt). Die PCB-Kongeneren sind nach BALLSCHMITER & ZELL (1980) numeriert (IUPAC-Nummer).

Zur Vergleichbarkeit mit anderen Ergebnissen wurde die Summe der 6 "Indikator-Kongeneren" gebildet [BMU, 1988: PCB 28 (2,4,4'-Trichlorbiphenyl), PCB 52 (2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl), PCB 101 (2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl), PCB 138 (2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl), PCB 153 (2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl) und PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl)].

Außerdem summierten wir die besonders toxischen PCB-Kongeneren zu drei Gruppen, den Non-ortho-, Mono-ortho- und Di-ortho-PCB:

Non-ortho-PCB: PCB 126 (3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl) und PCB 169 (3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl);

Mono-ortho-PCB: PCB 123 (2',3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl), PCB 118 (2,3'4,4',5'-Pentachlorbiphenyl), PCB 114 (2,3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl), PCB 105 (2,3,3',4,4'-Pentachlorbiphenyl), PCB 167 (2,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl), PCB 156 (2,3,3',4,4',5-Hexachlorbiphenyl), PCB 157 (2,3,3',4,4',5'-Hexachlorbiphenyl), PCB 189 (2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl) und

Di-ortho-PCB: PCB 138 (2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl), PCB 158 (2,3,3',4,4',6-Hexachlorbiphenyl), PCB 166 (2,3,4,4',5,6-Hexachlorbiphenyl), PCB 128 (2,2',3,3',4,4'-Hexachlorbiphenyl), PCB 170 (2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorbiphenyl).

Die Toxizität der PCB hängt von zwei Faktoren ab, vom Chlorierungsgrad (bei steigender Chloratomanzahl erhöht sich die Toxizität) und von der Anzahl der substituierenden Chloratome in ortho-Position: je kleiner die Anzahl der Chloratome in der ortho-Position ist, desto größer ist die Toxizität. Die koplanaren Kongenere (ohne Substitution in ortho-Stellung, Non-ortho-PCB) weisen daher eine höhere Toxizität als die Mono-ortho-PCB (1 Chloratom in ortho-Position) bzw. als die Di-ortho-PCB auf (2 Chloratome in ortho-Position). Die PCB induzieren die Aktivität von Cytochrom-P450-Oxygenasen, die koplanaren Kongenere induzieren bevorzugt die Cytochrom-P448-Gruppe, und die ortho-substituierten PCB-Kongenere wirken als Induktoren der durch Phenobarbital induzierbaren P450-Formen. Die koplanaren Kongenere induzieren am stärksten und wirken ähnlich wie das 2,3,7,8-TCDD (SAFE et al., 1985; DFG, 1988; BERNDT, 1996).

Für die Quecksilberbestimmung wurde das Ei-Homogenat nach KRUSE (1979) aufgeschlossen. Die Messung wurde mit einem Atomabsorptionsspektrometer (FIMS-400 von Perkin Elmer) mit integriertem Fließinjektionsmodul der FIAS-Baureihe durchgeführt (SOMMER et al., 1997).

Die Konzentrationsangaben erfolgen in $\text{ng} \times \text{g}^{-1}$ Frischmasse Ei. Die Daten wurden nach logarithmischer Transformation mittels Varianzanalyse und Scheffé-Test auf signifikante Unterschiede zwischen den Flüssen geprüft. Das Signifikanzniveau ist $p < 0,05$ (n.s. = nicht signifikant).

4 Ergebnisse

4.1 Biozide

Die Konzentrationen der DDT-Hauptmetaboliten, pp'-DDD und pp'-DDE, waren am höchsten in den Eiern von der Elbe. Die Konzentrationen der anderen Metabolite waren entweder sehr niedrig oder nicht nachweisbar (\rightarrow Tabelle 1). SDDT war mit $534 \text{ ng} \times \text{g}^{-1}$ Frischgewicht in den Eiern von der Elbe deutlich stärker konzentriert als von Rhein und Weser.

Die HCH-Isomere α - und β -HCH waren höher in den Flußseeschwalbeneiern von der Elbe konzentriert, γ -HCH am Rhein (\rightarrow Tabelle 1, S. 18). Die höchsten Rückstände der Σ HCH wiesen Flußseeschwalbeneier vom Rhein auf, gefolgt von Elbe und Weser.

4.2 Industriechemikalien

Die Quecksilberkonzentration (\rightarrow Tabelle 1, Abb. 2) war in Eiern von der Elbe am höchsten, von der Weser am niedrigsten.

Flußseeschwalbeneier von der Elbe hatten die höchsten Rückstände an HCB (\rightarrow Abb. 2), gefolgt von Eiern vom Rhein und den am niedrigsten kontaminierten Eiern von der Weser.

Die einzelnen PCB-Kongenere zeigten im allgemeinen höchste Konzentrationen in Eiern vom Rhein, nur in einem Fall (PCB 155) waren die Werte an der Elbe höher (\rightarrow Tabelle 1). Die Konzentration der PCB-Summe (62 Kongenere) erwies sich am Rhein höher als an Elbe (\rightarrow Abb. 2) und Weser. Dieses Belastungsmuster galt auch für die Summe der sechs "Indikator-Kongenere" und für die toxischen PCB-Kongenere (Non-, Mono- und Di-ortho-PCB, \rightarrow Tabelle 2, S. 19).

Die durchschnittlichen Konzentrationen der gesamten untersuchten Organohalogenen (Organohalogen-Summe, \rightarrow Abb. 2) hatten in den Eiern der Flußseeschwalben vom Rhein den maximalen Wert, gefolgt von den Eiern von Weser und Elbe.

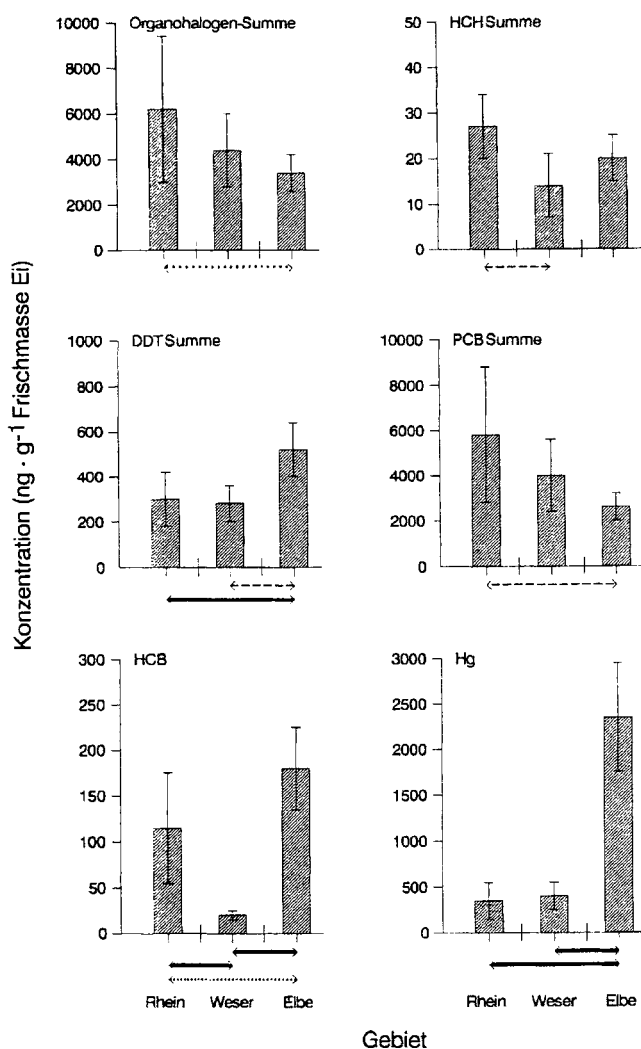


Abb. 2: Mittlere Konzentration \pm 1 Standardabweichung ($\text{ng} \times \text{g}^{-1}$ Frischmasse) an Organohalogenen und dem Schwermetall Quecksilber in Eiern der Flußseeschwalbe aus dem Jahre 1995 von Rhein, Weser und Elbe (\rightarrow Abb. 1). Rhein $n=14$, Weser $n=7$, Elbe $n=10$. Signifikante Unterschiede: $p < 0,05$; - - - - $p < 0,01$; — $p < 0,001$ (Anova, Scheffé). Einzelsubstanzen \rightarrow Tabelle 1

Tabelle 1: Konzentration aller untersuchten Chemikalien in Flußseeschwalbeneiern an den drei Flüssen (Mittelwert \pm Standardabweichung). Konzentration in ng-g⁻¹ Frischgewicht. Die Anfangsbuchstaben der Flüsse bezeichnen signifikante Unterschiede ($p < 0,05$ Annona, Scheffé)

| Substanz | Rhein | Gebiet Weser | Elbe | p<0,05 |
|-----------------|----------------|-----------------|----------------|--------|
| Hg | 333 \pm 173 | 413 \pm 171 | 2330 \pm 595 | E/W,R |
| α -HCH | 0 \pm 1 | 0 \pm 1 | 3 \pm 0 | E/W,R |
| β -HCH | 11 \pm 5 | 2 \pm 3 | 17 \pm 5 | W/E,R |
| γ -HCH | 16 \pm 3 | 12 \pm 6 | 1 \pm 1 | E/W,R |
| HCB | 116 \pm 62 | 20 \pm 8 | 179 \pm 44 | E/W,R |
| op'-DDE | 0 \pm 0 | 0 \pm 0 | 0 \pm 0 | - |
| pp'-DDE | 283 \pm 133 | 264 \pm 82 | 458 \pm 138 | E/W,R |
| op'-DDD | 0 \pm 0 | 0 \pm 0 | 1 \pm 2 | - |
| pp'DDD | 9 \pm 5 | 6 \pm 2 | 64 \pm 59 | E/W,R |
| op'DDT | 0 \pm 0 | 0 \pm 0 | 1 \pm 4 | - |
| pp'DDT | 4 \pm 8 | 3 \pm 8 | 11 \pm 12 | - |
| PCB 28 | 76 \pm 44 | 24 \pm 16 | 18 \pm 4 | R/E,W |
| PCB 47/48 | 49 \pm 29 | 17 \pm 9 | 15 \pm 4 | R/E,W |
| PCB 52 | 21 \pm 25 | 7 \pm 7 | 9 \pm 7 | n.s. |
| PCB 64 | 54 \pm 30 | 16 \pm 7 | 12 \pm 3 | R/E,W |
| PCB 66 | 145 \pm 89 | 57 \pm 29 | 34 \pm 9 | R/E,W |
| PC 70 | 44 \pm 22 | 19 \pm 7 | 11 \pm 2 | R/E,W |
| PCB 74 | 87 \pm 54 | 33 \pm 16 | 21 \pm 5 | R/E,W |
| PCB 85 | 46 \pm 27 | 21 \pm 8 | 14 \pm 3 | R/E,W |
| PCB 87/115 | 67 \pm 34 | 16 \pm 7 | 10 \pm 4 | R/E,W |
| PCB 92/84 | 18 \pm 21 | 7 \pm 4 | 7 \pm 5 | n.s. |
| PCB 95 | 24 \pm 27 | 13 \pm 13 | 12 \pm 4 | n.s. |
| PCB 99 | 195 \pm 118 | 95 \pm 29 | 85 \pm 19 | R/E,W |
| PCB 101/90 | 288 \pm 175 | 120 \pm 42 | 87 \pm 27 | R/E,W |
| PCB 105 | 87 \pm 51 | 43 \pm 17 | 24 \pm 5 | R/E,W |
| PCB 107 | 16 \pm 8 | 10 \pm 3 | 6 \pm 1 | E/R |
| PCB 110 | 355 \pm 206 | 106 \pm 39 | 66 \pm 20 | R/E,W |
| PCB 114 | 15 \pm 7 | 9 \pm 3 | 8 \pm 1 | R/E,W |
| PCB 118 | 361 \pm 209 | 206 \pm 76 | 131 \pm 28 | E/R |
| PCB 123 | 8 \pm 3 | 6 \pm 1 | 0 \pm 0 | E/W,R |
| PCB 126 | 8 \pm 3 | 6 \pm 1 | 5 \pm 0 | E/R |
| PCB 128 | 56 \pm 31 | 47 \pm 21 | 27 \pm 7 | E/R |
| PCB 130 | 16 \pm 13 | 12 \pm 6 | 9 \pm 2 | n.s. |
| PCB 132/146 | 153 \pm 86 | 123 \pm 54 | 88 \pm 21 | n.s. |
| PCB 138 | 478 \pm 262 | 444 \pm 228 | 256 \pm 77 | E/R |
| PCB 141 | 49 \pm 28 | 33 \pm 17 | 15 \pm 4 | E/W,R |
| PCB 149 | 132 \pm 84 | 85 \pm 36 | 50 \pm 18 | E/R |
| PCB 153 | 1045 \pm 554 | 885 \pm 328 | 691 \pm 204 | n.s. |
| PCB 155 | 5 \pm 2 | 2 \pm 1 | 16 \pm 6 | E/W,R |
| PCB 156 | 66 \pm 38 | 55 \pm 26 | 29 \pm 8 | E/R |
| PCB 157 | 7 \pm 2 | 7 \pm 2 | 5 \pm 1 | n.s. |
| PCB 158/129 | 68 \pm 39 | 69 \pm 34 | 32 \pm 10 | E/W,R |
| PCB 160/163/164 | 218 \pm 120 | 208 \pm 98 | 137 \pm 39 | n.s. |
| PCB 166 | 4 \pm 2 | 4 \pm 1 | 4 \pm 0 | n.s. |
| PCB 167 | 40 \pm 21 | 42 \pm 18 | 24 \pm 7 | n.s. |
| PCB 169 | 0 \pm 0 | 0 \pm 0 | 0 \pm 0 | - |
| PCB 170 | 164 \pm 87 | 139 \pm 66 | 62 \pm 18 | E/W,R |
| PCB 171 | 46 \pm 24 | 40 \pm 18 | 21 \pm 5 | E/W,R |
| PCB 172 | 34 \pm 18 | 32 \pm 14 | 17 \pm 4 | E/W,R |
| PCB 174 | 38 \pm 21 | 26 \pm 10 | 13 \pm 3 | E/W,R |
| PCB 175/187 | 186 \pm 92 | 170 \pm 69 | 119 \pm 20 | n.s. |
| PCB 177 | 51 \pm 26 | 41 \pm 22 | 24 \pm 8 | E/R |
| PCB 178 | 12 \pm 6 | 8 \pm 2 | 6 \pm 1 | E/R |
| PCB 180/191 | 503 \pm 266 | 446 \pm 211 | 242 \pm 77 | E/R |
| PCB 183 | 122 \pm 63 | 108 \pm 50 | 64 \pm 20 | E/R |
| PCB 189 | 11 \pm 5 | 11 \pm 4 | 71 \pm 1 | E/W,R |
| PCB 190 | 39 \pm 23 | 36 \pm 17 | 21 \pm 5 | n.s. |
| PCB 194 | 56 \pm 30 | 44 \pm 22 | 22 \pm 7 | E/W,R |
| PCB 195 | 22 \pm 11 | 18 \pm 8 | 10 \pm 2 | E/W,R |
| PCB 196/203 | 73 \pm 38 | 60 \pm 27 | 34 \pm 10 | E/R |
| PCB 199 | 45 \pm 20 | 38 \pm 16 | 23 \pm 6 | E/R |
| PCB 202 | 6 \pm 2 | 5 \pm 1 | 5 \pm 1 | n.s. |

Tabelle 2: Konzentrationen der PCB in Flußseeschwalbeneiern an den drei Flüssen (Mittelwert in ng·g⁻¹ Frischeimasse ± Standardabweichung). Summe der sechs Indikator-Kongenere und Konzentration der toxischen PCB: Non-ortho-, Mono-ortho- und Di-ortho-PCB. Anfangsbuchstaben der Flüsse bezeichnen signifikante Unterschiede (Anova, Scheffé)

| Substanzen | Rhein | Weser | Elbe |
|----------------|--------------|------------|---------------|
| n | 14 | 7 | 10 |
| Summe 6-PCB | 1302 ± 356 e | 1926 ± 778 | 2412 ± 1275 r |
| Non-ortho-PCB | 8 ± 3 E | 6 ± 1 | 5 ± 0,4 R |
| Mono-ortho-PCB | 595 ± 334 E | 379 ± 145 | 379 ± 46 R |
| Di-ortho-PCB | 770 ± 418 e | 702 ± 340 | 380 ± 110 r |

Signifikanz: e,r p<0,05; E,R p<0,001

5 Diskussion

Die gefundenen hohen Konzentrationen und die deutlichen, je nach Umweltchemikalie verschiedenen Muster der Belastung der Flußseeschwalbe an den drei Flüssen zeigen den Wert dieser Vogelart und der Matrix Ei als Bioindikator für Schadstoffe (BECKER, 1991, 1994; BECKER et al., 1992). Die ermittelten Kontaminationsmuster der Flußseeschwalben an den drei Flüssen entsprechen Analysen von Wasser, Sediment (MÜLLER, 1996; HAARICH, 1996) und verschiedenen Organismen (BUSCH, 1996) von Beginn der 90er Jahre und zeigen klar die geographischen Trends in der Belastung auf: Die Elbe war 1995 der Fluß mit der höchsten Quecksilber-, HCB- und DDT-Belastung, der Rhein der mit der höchsten PCB- und HCH-Belastung.

Warum sind Eier fischfressender Vogelarten für ein chemisches Monitoring ihrer aquatischen Umwelt eine geeignete Matrix? Aufgrund der hohen trophischen Position im Nahrungsnetz sind fischfressende Arten besonders stark mit Schadstoffen kontaminiert (Vögel: BECKER et al., 1991). Nach der Rückkehr aus den afrikanischen Winterquartieren übernehmen die Flußseeschwalben-Männchen während der etwa 14tägigen Balzfütterungsphase die Nahrungsversorgung ihrer Weibchen. Sie bekommen die zur Eiproduktion erforderlichen großen Mengen an Nahrungsfischen zugetragen und nehmen bis zur Ablage der Eier um etwa 40 Prozent ihres Körpergewichts zu (WENDELN & BECKER, 1996). Mit der Nahrung werden Umweltchemikalien aufgenommen und in die Eier eingelagert. Die Organohalogene und das Schwermetall Quecksilber (als Methylquecksilber) akkumulieren im Eigelb aufgrund der Affinität zu lipidreichem Gewebe. Methylquecksilber hat außerdem eine große Affinität zu den Sulfhydrylgruppen der Proteine (z.B. Albumin der Eier oder Keratin des Gefieders). So korreliert die Belastung der Eier mit der aktuellen Belastung der Weibchen (BECKER et al., 1989; LEWIS et al., 1993), welche hauptsächlich von der Kontamination der Nahrung der Brutgebiete bestimmt ist. Weitere Vorzüge des Vogeleis als Matrix diskutieren GILBERTSON et al. (1987), BECKER (1989), BECKER et al. (1991) und FURNESS (1993).

Durch die Umsetzung der Umweltprogramme der Bundesregierung und die Wiedervereinigung sind die Schadstofffrachten in unseren Flüssen während der vergangenen Jah-

re stark zurückgegangen (QSR, 1993; IKS, 1994; UMWELTBUNDESAMT, 1995; HAARICH, 1996; MÜLLER, 1996). Ging mit dieser Entwicklung auch eine Verringerung der Kontamination der Flußseeschwalbe an deutschen Flüssen während der letzten Jahre einher? Zum Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit können wir Werte von Elbe und Weser von 1989 (BECKER et al., 1991, 1992) heranziehen. Daraus ergibt sich, daß im allgemeinen die Konzentrationen an Umweltchemikalien in Flußseeschwalbeneiern ebenfalls zurückgegangen sind. An der Elbe haben entsprechend den Befunden der Schadstofffrachten (QSR, 1993; HAARICH, 1996) mit Ausnahme von γ -HCH alle Chemikalien abgenommen, besonders drastisch Quecksilber (1989: 7592 ng·g⁻¹; 1995: 2330 ng·g⁻¹; → *Tabelle 1*) und PCB (Summe, 1989: 7056 ng·g⁻¹; 1995: 2644 ng·g⁻¹; BECKER et al., 1991). Seit der Wiedervereinigung hat sich die starke Belastung der Elbe mit Schadstoffen entschärft, bedingt zu einem guten Teil durch die Industriestilllegungen in den ostdeutschen Bundesländern (KAUSCH, 1996). Die Konzentrationen von Schwermetallen in schwebstoffbürtigen Sedimenten erreichten maximale Werte erst nach der Wiedervereinigung (1991, für Nickel 1990), danach begann für die meisten Metalle die Abnahme (MÜLLER, 1996).

An der Weser haben wir 1995 ähnliche Organohalogenkonzentrationen in den Eiern wie 1989 gefunden, aber geringfügig höhere Quecksilberkonzentrationen (1989: 194 ng·g⁻¹; 1995: 413 ng·g⁻¹). Vom Rhein gibt es keine Eiprobe aus den 80er Jahren zum Vergleich. Die geringen Quecksilberkonzentrationen in den Flußseeschwalbeneiern vom Rhein 1995 spiegeln aber die seit 20 Jahren deutlich gesunkenen Schwermetallfrachten dieses Flusses wider, die schon seit Mitte der 80er Jahre auf einem relativ niedrigen Niveau lagen (IKS, 1994; Umweltbundesamt, 1995; HAARICH, 1996).

Trotz der Verringerung der Belastung der Flüsse liegen die Werte der sechs Indikator-PCB-Kongenere (→ *Tabelle 2*) in den meisten Eiern immer noch über den gesetzlichen Höchstmengen für Hühnereier (20 ng·g⁻¹, BMU, 1988; → *Tabelle 1*), so daß sie nicht für den menschlichen Verzehr zugelassen wären.

Sind aber Flußseeschwalben durch die derzeitigen Konzentrationen der Umweltchemikalien in ihrer Reproduktion gefährdet? Vielfältige Wirkungen von Umweltchemikalien

auf die Reproduktionsbiologie von Vögeln sind bekannt (OHLENDORF et al., 1978; SCHEUHAMMER, 1987; NISBET, 1994; FRY, 1995), doch sind direkte Zusammenhänge zwischen Schadstoffkonzentrationen und Bruterfolg selten belegt, besonders für wildlebende Arten. Embryotoxische Wirkungen des Quecksilbers bei Konzentrationen über $0,5 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ Vogelei sind bekannt (SCHEUHAMMER, 1987). In Flußseeschwalbeneiern von der Elbe erreichte das Schwermetall durchschnittliche Konzentrationen von etwa $2 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$. In der gleichen Brutkolonie waren aber 1988 sehr viel höhere Werte nicht mit einem reduzierten Schlüpferrfolg verbunden ($6,2 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$, BECKER et al., 1993). Die 1995 gemessenen Konzentrationen an Insektiziden erreichten an keinem der Standorte eine den Bruterfolg gefährdende Größenordnung (OHLENDORF et al., 1978; FURNESS, 1993). Aber über dem kritischen Bereich von $3\text{-}5 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ liegende PCB-Gehalte können bei Vögeln embryotoxisch wirken (LORENZ & NEUMEIER, 1982). Flußseeschwalbeneier von der Elbe wiesen 1988 nicht nur höhere PCB-Werte auf, sondern hatten teilweise einen mit dem PCB-Gehalt korrelierten reduzierten Schlüpferrfolg (BECKER et al., 1993). Deshalb sind die 1995 ähnlich hoch mit PCB kontaminierten Flußseeschwalben-Embryonen am Rhein durch die hohen PCB-Gehalte gefährdet gewesen, insbesondere durch die toxischen Kongenere. BOSVELD et al. (1995) zeigten, daß hohe Konzentrationen von Non-ortho- und Mono-ortho-PCB in Flußseeschwalben-Eiern von der Rheinmündung die Dauer der Embryonalentwicklung verlängerten und eine erhöhte Aktivität von mikrosomalen Leberenzymen in Flußseeschwalbenküken zur Folge hatten (Cytochrom-P450-Oxygenasen). In der Kolonie Reeser Meer am Rhein fanden SUDMANN & MEYER (1993) zwischen 1991 und 1993 erniedrigte Schlüpferrfolge der am Boden nistenden Flußseeschwalben, die sie auf die Grobkörnigkeit des Kiesbelages zurückführten. Ob daneben eine möglicherweise reduzierte Schalenbruchfestigkeit aufgrund der hohen Rückstände vieler Organohalogene eine Rolle spielte, ist nicht bekannt. Trotzdem war der Bruterfolg am Rhein im Vergleich zu anderen Kolonien hoch (BECKER et al., 1994).

Zusammenfassend können wir aufgrund unserer Untersuchungen sagen, daß mit dem Rückgang der Belastung der Elbe während der vergangenen Jahre auch die Kontamination von dort brütenden Top-Prädatoren abgenommen hat. Möglicherweise wurde die Wiederbesiedlung der Flußlebensräume durch Flußseeschwalben in jüngster Zeit durch Abnahme der Belastung mit Umweltchemikalien begünstigt. Dennoch erreichen einige Chemikalien, wie die PCB am Rhein oder Quecksilber an der Elbe, in den Eiern der Vögel noch kritische Konzentrationen. Auch in anderen fluvialen Organismen sind Schadstoffe nach wie vor in toxischen Konzentrationen zu finden (BUSCH, 1996). Deshalb muß ihr Eintrag in die Umwelt weiter reduziert und überwacht werden. Biomonitoringprogramme sollten durch fischfressende Vögel als geeignete Indikatoren ergänzt werden. Um die sich abzeichnenden Rückgänge der Chemikalienrückstände in Flußseeschwalbeneiern abzusichern und weiter zu verfolgen, nutzen wir derzeit die Möglichkeit, jährlich Proben von Flußseeschwalben-Eiern von der Elbe aus den 90er Jahren

zu untersuchen und die vorliegende Zeitreihe 1981-1990 (BECKER et al., 1992) fortzuschreiben. Auch vom Rhein liegen Eier aus weiteren Jahren vor (1993-1997).

Danksagung

Wir danken Jürgen LUDWIG, Christoph SCHARNWEBER, Barbara MEYER und Stefan SUDMANN für die Sammlung von Eiprobe, Ute SOMMER für die Durchführung der chemischen Analytik. Die Niedersächsische Wattenmeerstiftung gewährte finanzielle Unterstützung.

6 Literatur

- ARNDT, U.; NOBEL, W.; SCHWEIZER, B. (1987): Bioindikatoren: Möglichkeiten, Grenzen und neue Erkenntnisse. Ulmer, 388 S.
- BALLSCHMITER, K.; ZELL, M. (1980): Analysis of Polychlorinated biphenyls (pcb) by glass capillary gas chromatography. Fresenius Z. Anal. Chem. 302, 20-31
- BECKER, P.H. (1989): Seabirds as monitor organisms of contaminants along the German North Sea coast. Helgoländer Meeresunters. 43, 395-403
- BECKER, P.H.; CONRAD, B.; SPERVELAGE, H. (1989): Chlororganische Verbindungen und Schwermetalle in weiblichen Silbermöwen (*Larus argentatus*) und ihren Eiern mit bekannter Legefolge. Vogelwarte 35, 1-10
- BECKER, P.H. (1991): Population and contamination studies in coastal birds: The Common Tern *Sterna hirundo*. In: Perrins, C.M.; Lebreton, J.D.; Hiron, G.J.M. (Hrsg.): Bird population studies: Relevance to conservation and management. Oxford University Press, Oxford, 433-460
- BECKER, P. H. (1994): Gefährdung von Küstenvögeln durch Umweltchemikalien. In: Lozán, J.L., Rachor, E.; Reise, K.; V. Westernhagen, H.; Lenz, W. (Hrsg.): Warnsignale aus dem Wattenmeer. Blackwell, Berlin, 270-278
- BECKER, P. H.; KOEPFF, C.; HEIDMANN, W.A.; BUTHE, A. (1991): Schadstoffmonitoring mit Seevögeln. Forschungsbericht UBA-FB 91-081, Texte 2/92, Umweltbundesamt, Berlin
- BECKER, P.H.; HEIDMANN, W.A.; BUTHE, A.; FRANK, D.; KOEPFF, C. (1992): Umweltchemikalien in Eiern von Brutvögeln der deutschen Nordseeküste: Trends 1981-1990. J. Orn. 133, 109-124
- BECKER, P.H.; SCHUHMAN, S.; KOEPFF, C. (1993): Hatching failure in common terns (*Sterna hirundo*) in relation to environmental chemicals. Environ. Pollut. 79, 207-213
- BECKER, P.H.; DISTELRATH, F.; FRANK, D.; FRICK, S.; GLASMACHER, M.; MEYER, B.C.; SUDMANN, S.R. (1994): Vergleich des Bruterfolgs der Flußseeschwalbe (*Sterna hirundo*) im Wattenmeer und am Niederrhein. Charadrius 30, 152-156
- BERNDT, J. (1996): Umweltbiochemie. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart

- BMU (1988): Verordnung über Höchstmengen an Schadstoffen in Lebensmitteln (Schadstoff-Höchstmengenverordnung-SHmV). Bundesgesetzblatt 1988, 422-424
- BOSVELD, A.T.C.; GRADENER, J.; MURK, A.J.; BROUWER, A.; VAN KAMPEN, M.; EVERS, E.H.G.; VAN DEN BERG, M. (1995): Effects of PCDDs, PCDFs and PCBs in Common Tern (*Sterna hirundo*) breeding in estuarine and coastal colonies in the Netherlands and Belgium. *Environ. Toxicol. and Chem.* 14, 99-115
- BÜTHE, A.; DENKER, E. (1995): Qualitative und quantitative determination of PCB congeners by using a HT-5 column and an efficient quadrupole MS. *Chemosphere* 30, 753-771
- BUSCH, D. (1996): Die Belastung der Biozöosen durch Schadstoffe. In: Lozán, J.L.; Kausch, H. (Hrsg.): Warnsignale aus Flüssen und Ästuaren. *Wissenschaftliche Fakten*. Parey, Berlin, 259-265
- DFG (1988): Polychlorierte Biphenyle, Bestandsaufnahme über Analytik Vorkommen, Kinetik und Toxicology. Deutsche Forschungsgemeinschaft, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 163 S.
- FRY, D.M. (1995): Reproductive effects in birds exposed to pesticides and industrial chemicals. *Environ. Health Persp.* 103, 165-171
- FURNESS, R.W. (1993): Birds as monitors of pollutants. In: Furness, R.W.; Greenwood, J.J.D. (Hrsg.): *Birds as monitors of environmental change*. Chapman und Hall, London, 86-143
- GILBERTSON, M.; ELLIOTT, J.E.; PEAKALL, D.B. (1987): Seabirds as indicators of marine pollution. In: Diamond, A. W.; Fillion, F.L. (Hrsg.): *The value of birds*, Bd. 6, 231-248. ICBP Technical Publication
- GLUTZ v. BLOTZHEIM, U.; BAUER, K.M. (1982): *Handbuch der Vögel Mitteleuropas* Bd. 8. Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden
- HAARICH, M. (1996): Schadstoff-Frachten durch die Flüsse. In: Lozán, J.L.; Kausch, H. (Hrsg.): *Warnsignale aus Flüssen und Ästuaren*. *Wissenschaftliche Fakten*. Parey, Berlin, 144-148
- HARMS, U. (1994): Regionale Muster von Schwermetallen in Küstentischen. In: Lozán, J.L.; Rachor, E.; Reise, K.; V. Westernhagen, H.; Lenz, W. (Hrsg.): *Warnsignale aus dem Wattenmeer*. Blackwell, Berlin, 234-237
- IKSR (1994): Aktionsprogramm Rhein, Bestandsaufnahme der punktuellen Einleitungen prioritärer Stoffe 1992. Internationale Kommission zum Schutze des Rheins, Koblenz, 64 S.
- KAUSCH, H. (1996): Die Elbe - ein immer wieder veränderter Fluß. In: Lozán, J.L.; Kausch, H. (Hrsg.): *Warnsignale aus Flüssen und Ästuaren*. *Wissenschaftliche Fakten*. Parey, Berlin, 43-52
- KRUSE, R. (1979): Ein verlustfreier offener Aufschluß mit HNO₃/HClO₃/HClO₄ für die Bestimmung von Gesamt-Quecksilber in Fischen. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 169, 259-262
- LEWIS, S.A.; BECKER, P.H.; FURNESS, R.W. (1993): Mercury levels in eggs, internal tissues and feathers of Herring Gulls *Larus argentatus* from the German Wadden Sea. *Environ. Pollut.* 80, 293-299
- LORENZ, H.; NEUMEIER, G. (Hrsg.) (1982): *Polychlorierte Biphenyle* ein gem. Bericht des BGA und UBA. MMV-Verlag, München
- LOZÁN, J.L.; RACHOR, E.; REISE, K.; V. WESTERNHAGEN, H.; LENZ, W. (Hrsg.) (1994): *Warnsignale aus dem Wattenmeer*. Blackwell, Berlin, 234-237
- MÜLLER, G. (1996): Schwermetalle und organische Schadstoffe in den Flußsedimenten. In: Lozán, J.L.; Kausch, H. (Hrsg.): *Warnsignale aus Flüssen und Ästuaren*. *Wissenschaftliche Fakten*. Parey, Berlin, 113-124
- NISBET, I.C.T. (1994). Effects of pollution on marine birds. In: Nettleship, D.N.; Burger, J.; Gochfeld, M. (Hrsg.): *Seabirds on Islands*. *Bird Life Conserv. Series No. 1*, 8-25
- OHLENDORF, H.M.; RISEBROUGH, R.W.; VERMEER, K. (1978): Exposure of marine birds to environmental pollutants. *Wildlife Research Report 9*. Washington D.C.
- QSR (1993): Quality status report of the North Sea. Subregion 10. The Wadden Sea. Common Wadden Sea Secretariat (Hrsg.), Geffken Druck, Bremen
- SAFE, S.; BANDEIRA, S.; SAWYER, T.; ROBERTSON, L.; SAFE, L.; PARKINSON, A.; THOMAS, P.E.; RYAN, D.E.; REIK, L.M.; LEVIN, W.; DENOMME, M.A.; FUJITA, T. (1985): PCBs: structure-function relationships and mechanism of action. *Environ. Health Perspect.* 60, 47-56
- SCHUEHAMMER, A.M. (1987). The chronic toxicity of aluminium, cadmium, mercury and lead in birds: a review. *Environ. Pollut.* 46, 263-295
- SOMMER, U.; SCHMIEDER, K.R.; BECKER, P.H. (1997): Untersuchung von Seevogeleiern auf chlorierte Pestizide, PCBs und Quecksilber. *Bioforum* 20/3, 68-72
- SUDMANN, S. R.; MEYER, B.C. (1993): Aktuelle Situation der niederrheinischen Flußseeschwalbenpopulation (*Sterna hirundo*). *Charadrius* 29, 151-157
- UMWELTBUNDESAMT (1995): *Daten zur Umwelt 1993/94*. Umweltbundesamt, Berlin
- V. WESTERNHAGEN, H. (1994): Chlorierte Kohlenwasserstoffe in Küstentischen. In: Lozán, J.L.; Rachor, E.; Reise, K.; v. Westernhagen, H.; Lenz, W. (Hrsg.): *Warnsignale aus dem Wattenmeer*. Blackwell, Berlin, 237-241
- V. WESTERNHAGEN, H.; BIGNERT, A. (1996): Gefährdung von Küstenvögeln durch Umweltchemikalien. In: Lozán, J.L.; Lampe, R.; Matthäus, W.; Rachor, E.; Rumohr, H.; v. Westernhagen, H. (Hrsg.): *Warnsignale aus der Ostsee*. Parey, Berlin, 232-236
- WENDELN, H.; BECKER, P.H. (1996): Body mass change in breeding Common Tern (*Sterna hirundo*). *Bird Study* 43, 85-95

Eingegangen am: 20.12.96
Akzeptiert am: 06.04.97