

# Chlorierte organische Schadstoffe in Eiern norwegischer Greifvögel - Erste Ergebnisse einer Langzeitüberwachungsstudie

Von Roland Kallenborn, Dorte Herzke und Torgeir Nygård

## 1. Einleitung

Greifvögel zeichneten sich bereits zu Beginn der modernen Schadstoffüberwachung in der Umwelt als hervorragende Indikatororganismen aus. So wurden polychlorierte Biphenyle (PCB) als Umweltschadstoffe erstmals im Gewebe eines schwedischen Seeadlers nachgewiesen (JENSEN 1972). Bei einigen Greifvogelarten wurde bereits in den 50er und 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts in Europa und USA eine dramatische Reduktion der Eierschalendicke festgestellt, die Fortpflanzungsrate stark reduzierte (BERGER et al. 1970, RATCLIFFE 1967). Inzwischen wurde wissenschaftlich bestätigt, daß hohe Belastungen mit dem chlorierten Pestizid *p,p'*-*o,p'*-Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und seinen Transformationsprodukten, aber auch mit polychlorierten Biphenylen, Dieldrin und anderen ähnlich gearteten Organochlorverbindungen für die krankhaften Veränderungen des  $Ca^{2+}$  Stoffwechsels in den Greifvogelorganismen verantwortlich waren (LUNDHOLM 1985,1987). Seit dem sind Greifvögel häufig als Indikatorarten zur Untersuchung von Belastungen mit umweltstabilen Schadstoffen genutzt worden (CADE 1988, BOWERMAN et al. 1995, FALANSYSZ et al. 1996, KOISTINEN et al. 1995, NYGÅRD 1999, SOLONEN et al. 1990). Der Stoffwechsel von Vogelarten, die hohe trophische Ebenen repräsentieren, reagiert häufig bereits auf geringe Belastungen durch Umweltchemikalien. Solche biochemischen Signale sind somit besonders sensible Hinweise auf Umweltbelastungen (HOFFMAN et al. 1998). Deshalb wurden im Rahmen einer Langzeitstudie, die von den Norwegischen Instituten für Natur- und Luftforschung durchgeführt wurde, verlassene oder nicht befruchtete Eier von Greifvögeln zum Zwecke der Spurenanalyse von umweltstabilen organischen Schadstoffen eingesammelt.

**Danksagung:** Ohne die Hilfe und Unterstützung einer Vielzahl von Kollegen wäre die hier vorliegende Studie nicht möglich gewesen: Wir danken Gro Hammerseth, Martin Schlabach und Sissel Planting für die Unterstützung bei der analytischen Aufarbeitung des

Probenmaterials. Urs Berger hat bei der Bearbeitung des Manuskriptes mitgeholfen. Dr. Dorte Herzke wurde finanziell vom Norwegischen Forschungsrat unterstützt (12553/720: "New persistent organic pollutants and their

metabolites in Norwegian birds of prey"). Das norwegische Direktorat für Naturverwaltung hat das Einsammeln des Probenmaterials genehmigt und auch finanziell zur Feldarbeit beigetragen.

Tab. 1: Greifvogelarten, die für die vorliegende Untersuchung ausgewählt wurden.

Art	Wissenschaftlicher Name	Habitatbeschreibung	Nahrungswahl	Anzahl untersuchter Eier
Merlin (M)	<i>Falco columbarius</i>	terrestrisch	Singvögel, Limikolen	3
Seeadler (SA)	<i>Haliaeetus albicilla</i>	marin	Fische/Seevögel	8
Habicht (H)	<i>Accipiter gentilis</i>	terrestrisch	mittelgroße Vögel	7
Steinadler (ST)	<i>Aquila chrysaetos</i>	terrestrisch	Kleinsäuger, mittelgroße Säuger	12
Wanderfalke (W)	<i>Falco peregrinus</i>	terrestrisch/marin	mittelgroße Vögel	6
Fischadler (FA) Gerfalke (GF)	<i>Pandion haliaeetus</i> <i>Falco rusticolus</i>	limnisch terrestrisch	Süßwasserfische Kleinsäuger, mittelgroße Vögel	5 3
Sperber (S)	<i>Accipiter nisus</i>	terrestrisch	Singvögel	2



Abb. 1: Herkunftsorte der Greifvogeleier, gesammelt im Zeitraum 1991 – 1997 von Mitarbeitern des Norwegischen Instituts für Naturforschung. Siehe Tab. 1 für die Erklärung der Abkürzungen.

## 2. Material und Methoden

Seit Beginn der 90er Jahre des vergangenen Jahrhunderts wurden in Norwegen vom Norwegischen Institut für Naturforschung regelmäßig unbefruchtete und verlassene Eier von Greifvögeln zu wissenschaftlichen Untersuchungen eingesammelt. Aus diesem Probenmaterial, das aus den Jahren 1991 bis 1997 stammt, wurden 44 Eier von 8 Greifvögelarten unabhängig vom Herkunftsjahr ausgewählt und am Norwegischen Institut für Luftforschung spurenanalytisch vermessen um den Gehalt an umweltstabilen organischen Schadstoffen zu ermitteln. Die Herkunftsorte der Eiprobe sind in Abb. 1 dargestellt. Die Anzahl und Artzugehörigkeit ist in Tab. 1 aufgeführt. Alle wichtigen biologischen Parameter wie Eischalendicke, Gewicht, Größe, Entwicklungsstadium des Embryos (falls vorhanden) wurden vom Norwegischen Institut für Naturforschung bestimmt und dokumentiert. Bis zur Analyse wurden die Proben bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  in luftdicht verschlossene Polyethylenbehältern gelagert. Für die spurenanalytischen Untersuchungen wurde für alle Verbindungen kristallines Referenzmaterial verwendet (Promochem, Wesel). Als interne Standards für die massenspektrometrische Quantifizierung wurden  $^{13}\text{C}$ -isotopen markiertes  $\alpha$ -,  $\gamma$ -Hexachlorocyclohexan (HCH),  $p,p'$ -dichlordiphenyldichlorethan ( $p,p'$ -DDE), Hexachlorbenzol (HCB) und die chlorierten Biphenyle (PCB) 28, 52, 118, 153 und 180 verwendet. Die Aufarbeitungs- und Quantifizierungsmethoden sind detailliert in einer kürzlich erschienen Publikation beschrieben (HERZKE et al. 2001). Alle Verbindungen, die in den 44 Greifvogeleiern spurenanalytisch untersucht wurden, sind in Tab. 2 zusammengefasst.

## 3. Ergebnisse

Das Gewebespektrum des untersuchten Probenmaterials erstreckte sich von unbefruchteten Eier bis zu voll entwickelten, abgestorbenen Embryos. Deshalb wurden sämtliche Konzentrationswerte auf das Feuchtgewicht (FG) der Probe bezogen, weil angenommen werden muss, daß der Lipidanteil je nach Gewebeszusammensetzung und Entwicklungsstadium im Probenmaterial unterschiedlich ist und somit nicht als Basis zum Vergleich der Konzentrationswerte herangezogen werden kann. Der Wasseranteil

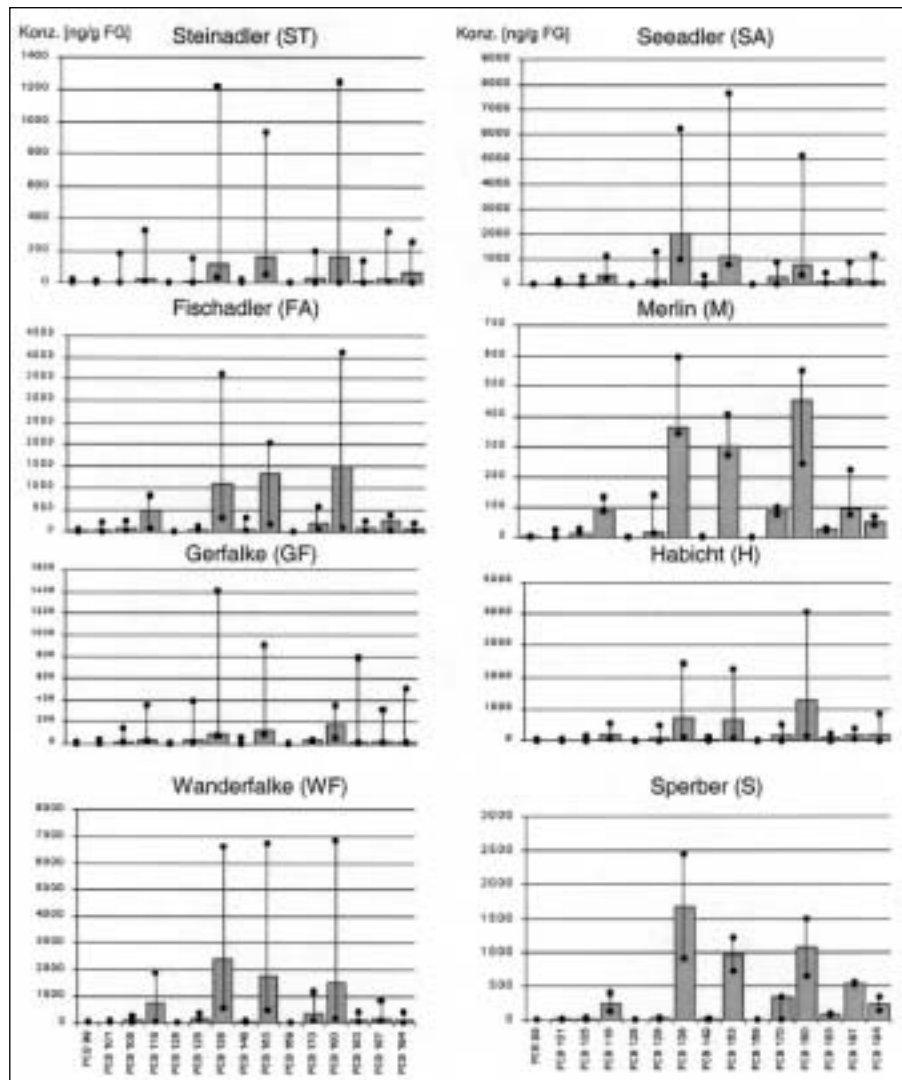


Abb. 2: Konzentrationsverteilung (Median, Minimum und Maximumwerte) von ausgewählten polychlorierten Biphenylen (PCB) in vierundvierzig Eiern von acht Greifvögelarten. Die Konzentrationswerte sind auf Feuchtgewicht (FG) bezogen.

Tab. 2: Organische Schadstoffe, deren Konzentrationen in den norwegischen Greifvogeleiern bestimmt wurden.

Chlorbornane (Toxaphen <sup>®</sup> , Tox)	Chlorierte Pestizide	Polychlorierte Biphenyle (PCB)
# 26	<i>cis</i> -Chlordan ( <i>cis</i> -CD)	PCB 99
# 32	<i>trans</i> -Chlordan ( <i>trans</i> -CD)	PCB 101
# 38	Heptachlor- <i>exo</i> epoxid (HCE)	PCB 105
# 50	Dieldrin	PCB 118
# 51	<i>trans</i> -Nonachlor ( <i>trans</i> -NC)	PCB 126
# 58	<i>cis</i> -Nonachlor ( <i>cis</i> -NC)	PCB 128
# 62	<i>oxy</i> -Chlordan ( <i>oxy</i> -CD)	PCB 138
# 69	1,1-Dichlor-2,2-bis (4-chlorphenyl)ethen ( $p,p'$ -DDE)	PCB 149
	Hexachlorbenzol (HCB)	PCB 153
	$\alpha$ -Hexachlorcyclohexan ( $\alpha$ -HCH)	PCB 169
	$\beta$ -Hexachlorcyclohexan ( $\beta$ -HCH)	PCB 170
	$\gamma$ -Hexachlorcyclohexan ( $\gamma$ -HCH)	PCB 180
		PCB 183
		PCB 187
		PCB 194

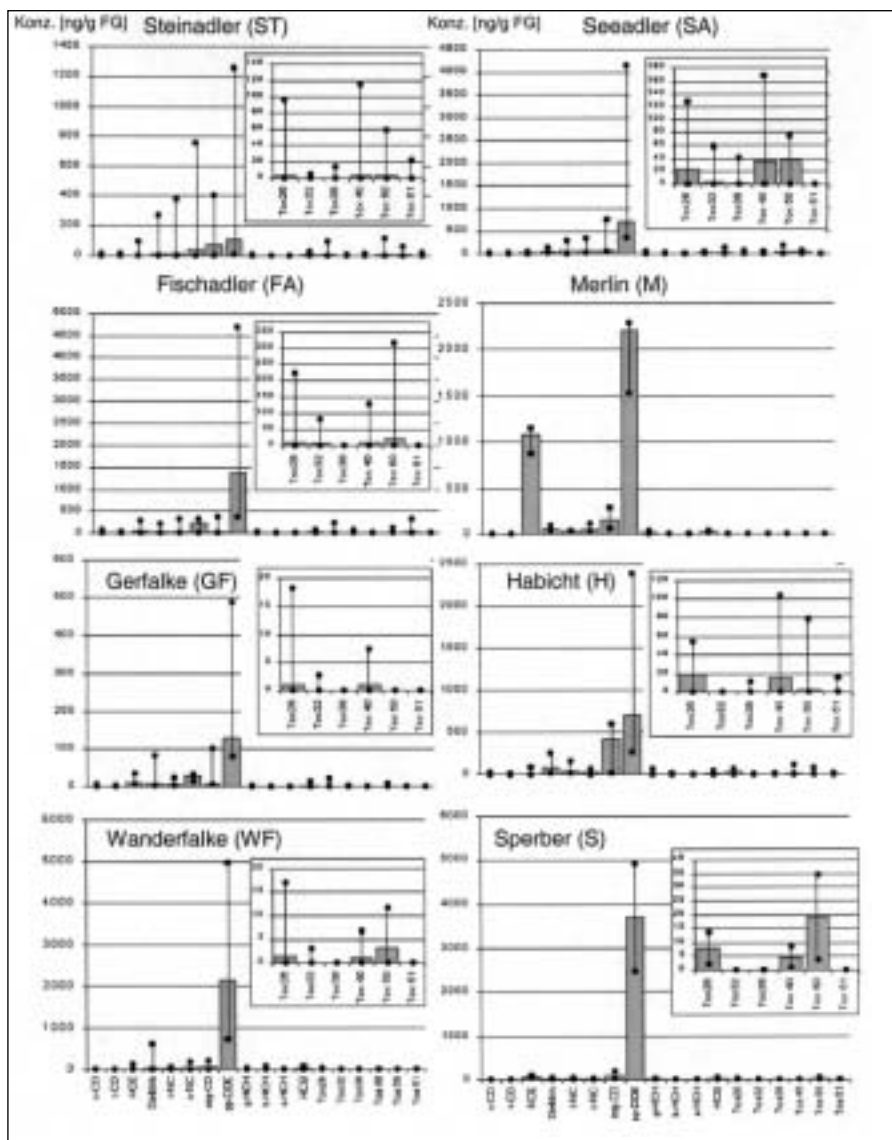


Abb. 3: Konzentrationsverteilung (Median, Minimum und Maximumwerte) von ausgewählten chlorierten Pestiziden in vierundvierzig Eiern von acht Greifvogelarten (Abkürzungen der untersuchten Verbindungen: siehe Tab. 2). Die Konzentrationswerte sind auf Feuchtgewicht (FG) bezogen.

im Gewebe kann dahingegen als mehr oder weniger stabil angesehen werden.

Die Konzentrationsverteilungen der polychlorierten Biphenyle mit Median, Minimum und Maximumwerten sind in Abb. 2 zusammengestellt. Bis auf wenige Ausnahmen wurden in allen Proben polychlorierte Biphenyle als die höchst konzentrierten Schadstoffe gefunden. Die Summe der PCBs deckte in der Regel in allen Eiprobe zwischen 60% und 80% der untersuchten Schadstoffbelastung. Unter den 15 untersuchten Kongeneren waren wiederum PCB138, 153 und 180 dominierend. Hinweise für artspezifische Unterschiede wurden gefunden. Das Kongener PCB138 zeigte die höchsten Konzentrationswerte in Seeadler, Wanderfalke und Sperber, während in Fischadler, Merlin, Gerfalke und Habicht

PCB180 dominierte. Seeadler- und Wanderfalkeneier waren besonders stark mit PCB belastet. Bis zu 7.8  $\mu\text{g/g}$  FG wurde in einem Seeadlerei für PCB153 gefunden (Abb. 2). Steinadler-, Merlin- und Gerfalkeneier dahingegen waren relativ niedrig mit PCB belastet (Maximalwert 1.4  $\mu\text{g/g}$  FG für PCB138 in einem Gerfalkenei).

Eine Auswahl chlorierter Pestizide wurde ebenfalls in den Greifvogeleiern untersucht (Tab. 2). Die Konzentrationsverteilungen mit Median, Minimum und Maximumwerten sind in Abb. 3 dargestellt. In allen Proben dominierte das  $p,p'$ -DDE. In den Sperbereiern repräsentierte  $p,p'$ -DDE sogar über 98% der gesamten Pestizidbelastung und lag damit in höheren Konzentrationen vor als die dominierenden PCB Kongenere 138 und 180. Typi-

sche, artspezifische Muster wurden für die Pestizidverteilung in den Greifvogeleiern gefunden, die sich teilweise sogar durch Nahrungswahl und generellem Zugverhalten der entsprechenden Greifvogelart erklären lassen. Die höchsten Einzel-Pestizidwerte wurden für  $p,p'$ -DDE in Sperbereiern nachgewiesen (Abb. 3: 4.9  $\mu\text{g/g}$  FG). Auch hier waren Steinadler- und Gerfalkeneier am geringsten belastet (Maximalwert für  $p,p'$ -DDE in Steinadlereiern 1.2  $\mu\text{g/g}$  FG).

Zum ersten Mal wurde in norwegischen Greifvogeleiern die Präsenz von Chlorbornanen nachgewiesen. Chlorbornane sind die Hauptbestandteile des Pestizidgemisches Toxaphen®, das im Zeitraum von 1940 – 1980 in den USA aber auch in Mittelamerika und Asien als Pestizid bei der Baumwoll- und Sojabohnenproduktion in großem Maßstab eingesetzt wurde. Da diese Komponenten nie in Skandinavien produziert oder angewendet wurden, müssen sie über Ferntransport und anschließende Anreicherung in den Nahrungsnetzen in das Gewebe der Greifvögel gelangt sein. Diese Vermutung wird auch durch umfassende Untersuchungen gestützt, in denen nachgewiesen wurde, daß Chlorbornane vor allem durch atmosphärischen Ferntransport in Arktische Regionen transportiert wird (DEGEUS et al. 1999, VOLDNER & LI 1993).

Die gefundenen Konzentrationsbereiche für Chlorbornane sind vergleichbar mit anderen chlorierten Pestiziden wie Chlordane und HCHs. Die höchsten Konzentrationswerte wurden für Tox50 in Fischadlereiern gefunden (Abb. 3: 320 ng/g FG). Die Median-Werte (32 ng/g FG) wichen allerdings kaum von den Werten, die auch in anderen Eiern gefunden wurden ab. In Seeadlern wurde im Vergleich mit Fischadlern sogar eine etwas höhere Median-Konzentration für Tox50 bestimmt. Diese leichte Verschiebung deutet bereits darauf hin, daß sich Chlorbornane besonders effektiv in marinen Nahrungsnetzen anreichern. Als ungewöhnlich kann bezeichnet werden, daß in allen Proben ein bedeutender Anteil von Tox40 an der Chlorbornanbelastung gefunden wurde. In vielen bisher publizierten Arbeiten wurde Tox40 bisher nicht als in biologischen Proben angereichertes Chlorbornane identifiziert. Tox50 und Tox26 sind allerdings, wie auch bereits für andere Probenmaterialien nachgewiesen (DEGEUS et al. 1999), auch in den hier untersuchten Greifvogeleiern dominierend.

## 4. Diskussion

Aufgrund von großen individuellen Belastungsunterschieden konnten in den hier untersuchten Eiprüben keine eindeutigen regionalen Unterschiede in der Belastung mit umweltstabilen organischen Schadstoffen festgestellt werden. Indikationen für artspezifische Schadstoffmuster wurden allerdings gefunden. Erste Untersuchungen zu den Schadstoffbelastungen der norwegischen Fauna wurden erst kürzlich zusammenfassend in einem nationalen Bericht vom Norwegischen Direktorat für Naturverwaltung veröffentlicht (KNUTZEN et al. 1999). Resultate zur Belastung von Greifvogeleiern wurden auch hier präsentiert. Die Konzentrationsbereiche in den Eiprüben der hier vorgestellten Studie wichen kaum von denjenigen der Untersuchungen von KNUTZEN et al. (1999) ab. Der Vergleich der Resultate dieser beiden Studien bestätigt somit die gute Qualität der Konzentrationswerte, die in die hier vorliegende Untersuchung eingeflossen sind.

Wie aus der Übersicht des Probenmaterials in Tab. 1 leicht ersichtlich ist, repräsentieren die ausgewählten Arten unterschiedliche trophische Ebenen und zeichnen sich auch durch große Unterschiede im Zugverhalten aus. Fischadler, Merlin, Sperber und Wanderfalke zeigen ausgeprägtes Zugverhalten, während Seeadler, Steinadler und Gerfalke nur als Strichvögel zu bezeichnen sind. So sind große Konzentrationsunterschiede in der *p,p'*-DDE deutliche Hinweise für die Bedeutung des Zugverhaltens auf Schadstoffbelastungen (Abb. 3). Sperber, Wanderfalke, Merlin und Fischadler sind ausgeprägte Zugvögel, die den Winter häufig in Regionen verbringen, wo immer noch bedeutende Mengen von *p,p'*-DDT als Pestizid gegen den Malariaüberträger *Anopheles spec.* eingesetzt wird (Afrika, Asien). Im Winterquartier nehmen sie *p,p'*-DDT und seine Transformationsprodukte *p,p'*-DDE und *p,p'*-DDD in bedeutenden Mengen über ihre Nahrung auf. Deutlich geringere Werte für *p,p'*-DDE wurden für die Arten gefunden, die sich überwiegend ganzjährig im Bereich ihrer Brutreviere aufhalten (z.B. Seeadler, Steinadler und Gerfalke).

Die gefundenen großen individuellen Unterschiede in den Schadstoffkonzentrationen des Probenmaterials sind si-

cherlich als ein Hinweis auf eine Vielzahl von Ursachen, wie individuelle Fitness, Nahrungswahl und Alter des Elternvogels aber auch Entwicklungsstadium der Eiprübe etc. zurückzuführen. Solche Variationen überdecken die allgemeinen Tendenzen wie artspezifische, saisonale und regionsspezifische Zusammenhänge. So konnten klare Hinweise für artspezifische Unterschiede gefunden werden. Als ein wichtiges Ergebnis der vorliegenden Untersuchung muß die Tatsache gewertet werden, daß bereits die Wahl von Eiprüben geschützter Arten eine Begrenzung der zu untersuchenden Umweltschadstoffe darstellt. Muster und Konzentrationsveränderungen auf Grund von mikrobiologischem Abbau im Eiinhalt, nachdem das Ei von den Elternvögeln verlassen wurde, können nicht von der Hand gewiesen werden und müssen somit bei der Interpretation des Datenmaterials unbedingt berücksichtigt werden (FRANSON 1994, CHOU 1996). Außerdem ist nicht auszuschließen, daß hohe Schadstoffbelastungen im Eimaterial möglicherweise ein Grund für die erfolgreiche Brut der Altvögel darstellte.

Mit Ausnahme der Merlinprüben (PCB-Anteil = 30%) dominierten PCBs in allen Eiprüben mit im Durchschnitt 75% der untersuchten Schadstoffbelastung. In Merlineiern dominierten *p,p'*-DDE (Haupttransformationsprodukt von *p,p'*-DDT = Dichlordiphenyltrichlorethan) und Heptachlor-*exoepoxid* (wichtiges Transformationsprodukt von Chlordan-Pestiziden). Es kann zwar angenommen werden, daß diese Musterverschiebung vor allem auf das ausgeprägte Zugverhalten des Merlins zurückzuführen ist (siehe oben), allerdings ist die Probenanzahl von drei untersuchten Eiern nicht ausreichend um allgemeingültige Aussagen zu treffen.

Die am höchsten konzentrierten PCB-Kongeneren in Eiprüben, PCB 138, 153 und 180, sind verantwortlich für 60 – 80% der PCB-Belastung. Die unterschiedlichen PCB-Verteilungsmuster (Abb. 2) deuten auf große Unterschiede in der Fähigkeit des Mutterorganismus organische Schadstoffe abzubauen hin. Abhängig vom Chlorierungsgrad der Biphenyle werden die Kongeneren unterschiedlich schnell im Organismus angereichert oder abgebaut. Niedrig chlorierte PCBs (1-3 Chloratome am Biphenylringsystem) werden in der Regel in höheren Organismen schnell aufgenom-

men, aber auch schnell wieder abgebaut und verlassen den Organismus als wasserlösliche Metaboliten. Mittelchlorierte Biphenyle (4-6 Chloratome am Biphenylringsystem) werden zwar angereichert, aber kaum abgebaut. Hoch chlorierte Biphenyle (7-10 Chloratome am Biphenylringsystem) werden wiederum kaum oder nur sehr langsam angereichert, aber ebenfalls nur in geringem Maße im Organismus abgebaut. Somit ist das Verteilungsmuster der PCBs in den Eiprüben direkt abhängig von der Fähigkeit des Mutterorganismus PCBs abzubauen, aber auch Alter und Nahrungswahl spielen eine wichtige Rolle. Ein hoher Anteil von PCB180 (hochchloriert) im Vergleich zu PCB138 und PCB153 (mittelchloriert) deutet also darauf hin, daß der Mutterorganismus die mittelchlorierten PCBs gut abbauen kann (z.B. Habicht, Gerfalke, Merlin) und somit deutlich weniger PCB138 in das Ei abgibt. Hohe PCB 138 Werte im Vergleich zu PCB180 deuten dahingegen auf die mangelnde Fähigkeit des Mutterorganismus PCBs zu metabolisieren hin (Sperber, Wanderfalke, Seeadler).

Die Verteilung der Cyclodien-Pestizide *cis*-, *trans*-Chlordan, *cis*-, *trans*-Nonachlor, Heptachlor-*exoepoxid* und *oxy*-Chlordan deutet ebenfalls auf artspezifische Unterschiede hin. Die höchsten Cyclodien-Werte wurden in Merlineiern gefunden. Heptachlor-*exoepoxid* dominiert mit einer Mediankonzentration von 1.1 mg/g FG. Relativ niedrige Werte für Cyclodien-Pestizide wurden in Eiern von Steinadler, Gerfalken, Wanderfalken und Sperbern gefunden. Somit läßt sich für diese Verbindung kein direkter Bezug zum Zugverhalten finden, da sowohl Zugvogel- als auch Strichvogelarten in dieser Gruppe der niedrigbelasteten Eier zu finden sind. In Steinadlern repräsentieren die Cyclodiene allerdings ca. 50% der Pestizidbelastung, da für alle Komponenten niedrige Konzentrationswerte gefunden wurden. Normalerweise dominieren in allen Eiprüben *trans*- und *cis*-Nonachlor aber auch eines ihrer Hauptabbauprodukte *oxy*-Chlordan (Ausnahme: Merlineier). *Oxy*-Chlordan gehört in allen Proben zu den Cyclodien-Verbindungen, die am höchsten konzentriert sind (Abb. 3: ca. 30% des Pestizidbeitrages bei Steinadlern und Habicht). Dieser relativ hohe Anteil ist aussergewöhnlich und kann als ein Signal für die hohe Metabolisierungsfähigkeit des Mutterorganismus für Cyclodien-Derivate

angesehen werden. Ebenso wie bereits bei KNUTZEN et al. (1999) berichtet, trugen die Hexachlorcyclohexan-Verbindungen  $\alpha$ ,  $\beta$ - und  $\gamma$ -HCH nur sehr wenig zur Gesamtschadstoffbelastung der untersuchten Greifvogeleier bei. Auch Hexachlorbenzol wurde in relativ niedrigen Konzentrationen gefunden (Maximumkonzentration 33 ng/g FG in einem Sperbereier).

Die gefundenen Konzentrationswerte der Chlorbornane in den Greifvogeleiern waren relativ gering im Vergleich zu PCB und  $p,p'$ -DDE Werten. Die höchsten Konzentrationen wurden für die auf Fisch als Hauptnahrungsgrundlage spezialisierten Arten wie Fischadler und Seeadler gefunden (Abb. 3). In einem Fischadler wurde ein Maximalwert für Tox50 von 320 ng/g festgestellt. Die geringsten Chlorbornan-Konzentrationen wurden in den Arten gefunden, die sich auf terrestrische Beuteobjekte spezialisiert hatten. In Merlineiern lagen sämtliche Chlorbornanwerte unterhalb der Detektionsgrenze, während für Gerfalke- neier Belastungen mit einem Medianwert von 2 ng/g FG für Tox50 nachgewiesen wurden. Somit wurde auch in der vorliegenden Untersuchung gezeigt, daß der Haupteintrag von Chlorbornanen über das marine und limnische Ökosystem erfolgt. Beim Fischadler ist ebenfalls das ausgeprägte Zugverhalten und die damit verknüpfte hohe Wahrscheinlichkeit der Aufnahme von Chlorbornanen im Winterquartier mit ausschlaggebend für die hohen Konzentrationswerte.

Sowohl für PCBs, Pestizide und Chlorbornan-Kongeneren wurden Hinweise für artspezifische Schadstoffverteilungen in den Greifvogeleiern gefunden. Der Einfluss von Zugverhalten der Elterntiere und der damit verknüpften erhöhten Wahrscheinlichkeit für die Aufnahme von großen Mengen an Pestiziden angereichert in Beutetieren der Winterquartiere muss als wichtiger Parameter für die Schadstoffverteilung in Greifvogeleiern in Betracht gezogen werden. Dennoch ist Anzahl der untersuchten Eier nicht groß genug, um statistisch abgesicherte und allgemeingültige Aussagen zu treffen. Außerdem ist die Wahl von Vogeleiern in unterschiedlichen Entwicklungsstadien als Untersuchungsmaterial bereits mit großen analytischen und Interpretationsschwierigkeiten behaftet. Alle untersuchten Eier stammen von ganzjährig geschützten Arten. Deshalb

wurde das Probenmaterial mit Genehmigung des Norwegischen Direktorats für Naturverwaltung in der Regel ca. 2-5 Wochen, nachdem die Elternvögel das Nest/ den Horst verlassen hatten, eingesammelt. Somit kann mikrobiologischer Abbau im Eigewebe, der zur Veränderung der Schadstoffkonzentrationen und Zusammensetzung führen kann, nicht ausgeschlossen werden. Auf einen solchen Abbau deuten auch die recht hohen Heptachlor-*exoepoxid* und *oxy*-Chlordanwerte hin, die in einigen Proben gefunden wurden. Diese Werte müssen also nicht direkt auf die Metabolisierfähigkeit des Mutterorganismus zurückzuführen sein, sondern können auch ein direktes Resultat eines mikrobiologischen Abbaus im verlassenen Ei sein (CHOU 1996, EXQUIVEL et al. 1998, SPEAKE et al. 1998). Deshalb können die hier dargestellten Resultate auch dahingegen interpretiert werden, daß die Schadstoffverteilungen, die in dem untersuchten Eimaterial gefunden wurde, nicht unbedingt mit den Konzentrationsverhältnissen in erfolgreich ausgebrüteten Jungvögeln vergleichbar ist, sondern auch durch dynamische mikrobiologische Prozesse nachdem der Brutvorgang bereits abgeschlossen war, beeinflusst sind. Aufgrund der Erfahrungen mit der hier vorliegenden Studie wird deshalb empfohlen bei vergleichbaren Schadstoffuntersuchungen von Eimaterial, das aus verlassenen Vogelnestern stammt, in Zukunft nur solche Schadstoffe zur Spurenanalyse auszuwählen, die besonders umweltstabil sind: Bei diesen Verbindungen ist somit kaum zu erwarten, daß sie durch mikrobiologische Prozesse abgebaut werden. In weiterführenden Untersuchungen wird derzeit untersucht, inwieweit sich das Entwicklungsstadium der Embryos in den Eiprobe n auf die Schadstoffkonzentration sowohl der Ausgangsverbindungen als auch der Transformationsprodukte auswirkt.

## 5. Zusammenfassung

In 44 Eiern von 8 Greifvogelarten, die in Norwegen eingesammelt wurden, konnte die Belastung mit 31 umweltstabilen, chlorierten Schadstoffen bestimmt werden. Verlassene Eier in unterschiedlichen Entwicklungsstadien (von unbefruchtet bis voll entwickelte Embryos) wurden im Zeitraum 1991 – 1997 eingesammelt und für die hier vorliegende Schadstoffuntersuchung zur Verfügung

gestellt. Der Vergleich der Konzentrationswerte ergab Hinweise auf artabhängige Verteilungsmuster für die untersuchten Schadstoffe. Zum ersten Mal wurden chlorierte Bornane in europäischen Greifvogeleiern nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen wurden in Eiern von solchen Arten gefunden, die sich überwiegend von Fischen ernähren oder ausgeprägte Zugvögel sind. Noch 30 Jahre nach dem Verbot von DDT in der westlichen Welt dominiert immer noch  $p,p'$ -DDE die Pestizidverteilung in allen untersuchten Eiprobe n mit 70 – 90% Anteil am Pestizidgehalt. Die höchsten Werte für  $p,p'$ -DDE wurden für ausgeprägte Zugvogelarten gefunden (z.B. Sperber, Merlin). Diese Befunde deuten darauf hin, daß Zugvögel, die in Winterquartieren rasten, in denen immer noch DDT angewendet wird, durch ihre dortigen Nahrungsobjekte DDT und seine Abbauprodukte in großem Maße aufnehmen und in den Norden Europas transportieren. Polychlorierte Biphenyle wurden in fast allen Proben (Ausnahme Merlin) als die dominierende Schadstoffgruppe identifiziert (70–80% der gesamten untersuchten Schadstofffracht). Indikationen für artspezifische Musterverschiebungen wurden ebenfalls für PCBs gefunden. Die Wahl von Eiprobe n als Untersuchungsmaterial begrenzt bereits deutlich die Aussagekraft der Ergebnisse. Alle Eier wurden ca. 2–5 Wochen nach Abschluss der Brutzeit eingesammelt. Deshalb können mikrobiologische Abbauprozesse im Eigewebe, nachdem die Elternvögel das Nest/Horst verlassen haben, nicht ausgeschlossen werden. Solche mikrobiologische Aktivität hat ebenfalls bedeutenden Einfluss auf den Schadstoffgehalt. Ein Abbau der Verbindungen ist somit ebenfalls möglich. Die recht hohen Werte von Heptachlor-*exoepoxid* und *oxy*-Chlordan könnten also auch ein Resultat von mikrobiologischem Abbau und nicht vom direkten Schadstofftransfer vom Mutterorganismus in das Eigewebe sein. Deshalb wird empfohlen, daß bei zukünftigen Untersuchungen von Eiprobe n nur solche Verbindungen untersucht werden, bei denen angenommen werden muss, daß sie nicht oder nur sehr langsam durch mikrobiologische Prozesse abgebaut werden.

## 6. Summary

Organochlorine concentrations in Norwegian raptor eggs.

In 44 eggs of 8 bird of prey species collected in Norway the levels and patterns for 31 organochlorine compounds were determined. Deserted eggs in different states of development were investigated ranging from unfertilised to fully developed embryonic tissue. The investigated egg material was collected after the hatching periods from 1991 – 1997.

The comparison of the concentration levels revealed indications for species-dependent pattern distributions in the egg samples. For the first time chlorobornane congeners were quantified in Norwegian bird of prey eggs. In general low concentrations were found not exceeding the concentration levels of other pesticides like cyclodienes and HCHs. The highest chlorobornane values were found for fish feeding and migratory species. However, *p,p'*-DDE, the main transformation product of the pesticide DDT is still dominating the pesticide pattern in all egg samples, almost 30 years after DDT was banned in western countries. In general polychlorinated biphenyls (PCB) are the most abundant compounds accounting for more than 70% of the contaminant burden in the bird of prey eggs. *Oxy*-chlordane and heptachloro-exoepoxide, the main transformation products of cyclodiene pesticides are the most abundant cyclodiene-derivatives found in the egg samples. *Trans*- and *cis*-nonachlor were found to be the highest concentrated parent compounds of the cyclodiene group. Due to uncontrolled microbiological degradation in egg tissue, originating from nests which were abandoned by the parent birds, the concentration data must be interpreted with care. Elevated levels of transformation products might be a direct result of microbiological degradation and not reflect the pollution pattern transferred into the egg by the parent birds. Therefore, the pollutant pattern found in abandoned eggs must not necessarily be comparable with patterns found in successfully hatched eggs or young chicks.

## 7. Literatur

- BERGER, D.D., D.W. ANDERSON, J.D. WEAVER & R.W. RISEBROUGH (1970): Shell thinning in eggs of *Ungava* peregrines. - *Can. Field-Nat.* 84:265-267.
- BOWERMAN, W.W., J.P. GIESY, D.A. BEST & V.J. KRAMER (1995) A review of factors affecting productivity of Bald Eagles in the Great Lakes region: Implications for recovery. - *Environ. Health Perspect.* 103/4:51-59.
- CADE, T.J.H.K., C.G. ENDERSON, H.K. THELANDER & C.M. WHITE (eds.) (1988): Peregrine falcon populations. Their management and recovery. Boise, Idaho - The Peregrine Fund.
- CHOU, R.G.R. (1996): Post-mortem changes in breast muscles of mule duck. - *J. Sci Food. Agricult.* 71/1:99-102.
- DE GEUS, H.J., H. BESSELINK, A. BROUWER, J. KLUNGSOYR, B. MCHUGH, E. NIXON, G.G. RIMKUS, P.G. WESTER & J. DEBOER (1999): Environmental Occurrence, Analysis, and Toxicology of Toxaphene Compounds. - *Environ Health Perspect*, 107/ 1:115-144.
- EXQUIVEL, M.R., M. PRIETO, M.C. GARCIA FERNANDEZ & M.L. GARCIA LOPEZ (1998): Microbial changes during hanging of wild and farmed red partridges (*Alectoris rufa*). - *Arch. Lebensmittelhyg.* 49/4-5:112-114.
- FALANDYSZ, J., L. STRANDBERG, S.E. KULP, B. STRANDBERG, P.A. BERGQVIST & C. RAPPE (1996): Congener-specific analysis of chloronaphthalenes in white-tailed sea eagles *Haliaeetus albicilla* breeding in Poland. - *Chemosphere* 33:51-69.
- FRANSON, J.C. (1994): Postmortem changes in liver weight of Japanese Quail. - *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 33: 313-316.
- HERZKE, D., R. KALLENBORN & T. NYGÅRD (2001): Organochlorines in egg samples from Norwegian Birds of Prey: Congener-, isomer- and enantiomer specific considerations. - *Sci. Tot. Environ.: Im Druck*.
- HOFFMAN, D.J., M.J. MELANCON, P.N. KLEIN, J.D. EISEMANN & J.W. SPANN (1998): Comparative developmental toxicity of planar polychlorinated biphenyl congeners in chickens, American kestrels, and common terns. - *Environ. Toxicol. Chem.* 17:747-757.
- JENSEN, S. (1972): The PCB story. - *Am-bio* 1: 123-131.
- KOISTINEN, J., J. KOIVUSAARI, I. NUUJA & J. PAASIVIRTA (1995): PCDEs, PCBs, PCDDs and PCDFs in black guillemots and white-tailed sea eagles from the Baltic Sea. - *Chemosphere* 30:1671-1684.
- KNUTZEN, J., E. FJELD, K. HYLLAND, B. KILLIE, L. KLEIVANE, E. LIE, T. NYGÅRD, T. SAVINOVA, J. U. SKÅRE & K. J. AANES (1999) : Miljøgifter og radioaktivitet i norsk fauna - inkludert Arktis og Antarktis. - Direktoratet for naturforvaltning Trondheim: pp. 235.
- LUNDHOLM, C.E. (1985): Relation between  $Ca^{2+}$  uptake and ATPase activity in the particulate fractions of the eggshell gland mucosa of the domestic fowl and duck. - *Comp. Biochem. Physiol.* 81A:787-799.
- LUNDHOLM, E. (1987): Thinning of eggshells in birds by DDE: Mode of action on the eggshell gland. - *Comp. Biochem. Physiol.* 88C:1-22.
- NYGÅRD, T. (1999): Long term trends in pollutant levels and shell thickness in eggs of Merlin in Norway, in relation to its migration pattern and numbers. - *Ecotoxicology* 8/1: 23-31.
- RATCLIFFE, D.A. (1967): Decrease in eggshell weight in certain birds of prey. - *Nature* 215: 208-210.
- SOLONEN, T. & M. LODENIUS (1990): Feathering of birds of prey as indicators of mercury contamination in southern Finland. - *Holarct. Ecol.* 13: 229-237.
- SPEAKE, B.K., A.M.B. MURRAY & R.C. NOBLE (1998): Transport and transformations of yolk lipids during development of the avian embryo. - *Progr. Lip. Res.* 37/1: 1-32.
- VOLDNER, E.C. & Y.S. LI (1993): Global usage of Toxaphene. - *Chemosphere* 27/10: 2073-2078.

### Anschrift der Verfasser:

R.K, D.H.: Norwegisches Institut für Luftforschung, Polar Environmental Center, NO-9296 Tromsø, Norwegen.  
T.N.: Norwegisches Institut für Naturforschung, Tungasletta 2, NO-7485 Trondheim, Norwegen