



## PAK-Metaboliten in Fischen aus der Ostsee 1999-2006

### PAH metabolites in Baltic Sea fish

ULRIKE KAMMANN und MICHAEL HAARICH

Key Words: PAH, fish, dab, flounder, monitoring, metabolites

#### Zusammenfassung

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind wichtige Umweltkontaminanten in Nord- und Ostsee, die zu neoplastischen Veränderungen (Gewebewucherungen) und Tumoren in Fischlebern führen können. Um die PAK-Belastung in Fischen zu erfassen, wird der Gehalt von PAK-Metaboliten in der Fischgalle bestimmt. PAK werden im Fisch schnell abgebaut und ausgeschieden, so dass eine direkte Messung von PAK wenig aussagekräftig ist. Klieschen (*Limanda limanda*) aus der Nordsee wiesen beispielsweise im Sommer 2004 im Mittel Gehalte von ca. 10 - 160 ng/ml (0,6 - 15 ng/AE380 nm) 1-Hydroxypyren auf. Die höchsten Werte wurden dabei in der Deutschen Bucht gemessen. In Flundern (*Platichthys flesus*) aus der westlichen Ostsee wurden in 2004 im Mittel Konzentrationen von ca. 60 - 90 ng/ml (17 - 52 ng/AE380nm) ermittelt. Die Gehalte von 1-Hydroxyphenanthren waren niedriger und entsprachen nur ca. 7% der 1-Hydroxypyren-Konzentrationen. Signifikante Unterschiede in den Gehalten der PAK-Metaboliten ergaben sich beim Vergleich der Fanggebiete. Ein zeitlicher Trend ließ sich aus den Daten nicht ablesen.

#### Summary

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are important environmental contaminants in the North Sea and Baltic Sea which may lead to increased levels of neoplastic aberrations or tumors in fish liver. To assess the PAH contamination of fish, concentrations of PAH metabolites were determined in bile fluid. PAH are rapidly metabolised and excreted in fish. Therefore, the determination of PAH parent compounds is not often used. Dab (*Limanda limanda*) caught in the North Sea in 2004 had mean values of 10 to 160 ng/ml (0.6 - 15 ng/AE380nm) 1-hydroxypyrene. The highest values were found in the German Bight. In flounder (*Platichthys flesus*) caught in the western Baltic in 2004, 1-hydroxypyrene levels averaged 60 - 90 ng/ml (17 - 52 ng/AE380 nm). Levels of 1-hydroxyphenanthrene in fish bile were considerably lower and reached only about 7% of the 1-hydroxypyrene concentrations. Significant differences were found among the 1-hydroxypyrene levels determined at the sampling sites. No time trend in contamination level was visible.

## Hintergrund

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe werden im Wirbeltierorganismus metabolisiert. Im Verlauf dieser zweistufigen Reaktion werden die Moleküle besser wasserlöslich und können damit z.B. über die Galle oder über die Niere ausgeschieden werden. Zuerst wird über ein Cytochrom P450-Enzym eine Hydroxylgruppe in das Molekül eingeführt (Abb. 1). Im zweiten Schritt werden die Hydroxylverbindungen an Biomoleküle wie Glukuronsäure oder Sulfate gebunden. In dieser Form liegen sie in der Galle vor. Zur Analytik der Verbindungen werden sie enzymatisch in die Hydroxylverbindungen zurückgeführt und danach chromatographisch getrennt.

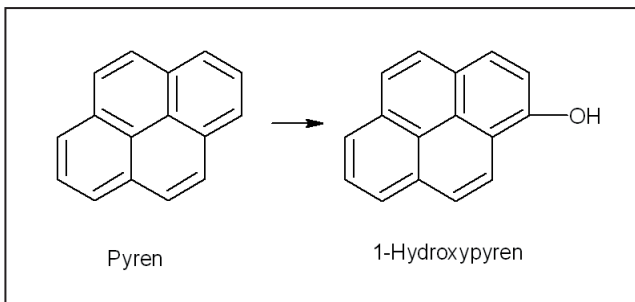


Abb. 1: Hydroxylierung von Pyren zu 1-Hydroxypyren

Fig. 1: Hydroxylation of pyrene to form 1-hydroxypyrene

## Einleitung

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) bestehen aus zwei oder mehr kondensierten Benzolringen und enthalten im Molekül lediglich Kohlenstoff- und Wasserstoffatome. Sie sind Produkte unvollständiger Verbrennungsprozesse und entstehen z.B. bei der Verbrennung fossiler Energieträger. Die Hauptquelle für PAK in der Umwelt ist atmosphärisch eingetragener Staub, der durch Heiz- und Kfz-Emissionen kontaminiert wurde. Durch die weltweite Verbreitung dieser Stäube sind PAK bis in die Polarregionen nachweisbar. Als weitere Eintragungspfade kommen Flüsse, Abwässer und Ölverschmutzungen durch Schifffahrt oder durch Öl- und Gasförderung in Betracht. Ebenfalls zu nennen ist die Möglichkeit einer Ölverschmutzung durch eine Tankerhavarie.

Viele Wirbeltierarten können PAK schnell metabolisieren und ausscheiden. In den meisten Tierarten ist dieser Abbau so effektiv, dass PAK nicht im Organismus akkumuliert werden und die analytisch nachweisbaren Konzentrationen gering sind. Trotzdem können PAK und die entstehenden Metaboliten, in Abhängigkeit von der Molekülstruktur und der Konzentration, schädliche Wirkung im Organismus entfalten: Epoxide, die im Verlauf der Metabolisierung durch Cytochrom P450 Enzyme entstehen, können zu krebserregenden Diolepiden reagieren. Diese Verbindungen sind dafür bekannt, dass sie an DNS binden oder Mutationen verursachen, die zu Tumoren führen können. 11 der 40 bekannten PAK gelten als starke Mutagene oder Kanzerogene. Das bekannteste Beispiel ist das Benzo(a)pyren. Daher kommt der Überwachung der PAK-Belastung im Zusammenhang mit bestimmten Fischkrankheiten besondere Bedeutung zu.

Durch die schnelle Metabolisierung haben die PAK-Konzentrationen in Fischgewebe für das marine Monitoring nur begrenzte Aussagekraft und sind analytisch zudem schwer zu fassen. Eine Alternative stellt die Bestimmung der PAK-Metaboliten in der Gallenflüssigkeit von Fischen dar. PAK kommen in der Umwelt in Mischungen zahlreicher Einzelkomponenten mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften vor. Nur wenige PAK aus dieser Mischung werden über die Galle ausgeschieden. Der Hauptmetabolit, der in Fischgalle nachweisbar ist, ist das 1-Hydroxypyren. In vielen Fischarten stellt diese Substanz ca. 80% der Summe aller Metaboliten in der Galle dar. Andere Metabolite wie das 1-Hydroxyphenanthren, 1-Hydroxychrysen und verschiedene Benzo(a)pyren-Metabolite treten in deutlich geringeren Konzentrationen in Fischgalle auf. Die PAK-Metaboliten in der Galle sind also ein indirektes Maß für die Gesamtbelastung des Organismus und bilden nicht das PAK-Muster der Umweltkontamination ab.

## Ergebnisse

### Regionale Verteilung

Da Klieschen nur im westlichen Teil der Ostsee anzutreffen sind, musste in der Ostsee auf eine andere Fischart für das Monitoring, die Flunder, ausgewichen werden. In Flundern (*Platichthys flesus*) aus der westlichen Ostsee wurden in 2004 im Mittel Konzentrationen von ca. 60 -90 ng/ml (17 - 52 ng/AE380nm, Tabelle 1, KAMMANN [2007]) bestimmt.

Die Gehalte von 1-Hydroxyphenanthren waren niedriger und entsprachen nur ca. 7% der 1-Hydroxyphenanthren-Konzentrationen. Die Gehalte von 1-Hydroxypyren in Fischgalle sind in der Ostsee generell höher als in der Nordsee. Das kann an einer höheren Kontamination mit PAK liegen, oder

durch einen artbedingten Unterschied zwischen Kliesche und Flunder begründet sein. Allerdings sind auch die 1-Hydroxypyrengehalte in Klieschen aus der westlichen Ostsee höher, als Werte aus der zentralen Nordsee (Abb. 2), was für eine höhere Kontamination der Ostsee spricht.

Art	Region	Station	N	Biliverdin			1-Hydroxypyren			1-Hydroxyphenanthren		
				MW	SA	Bereich	MW	SA	Bereich	MW	SA	Bereich
Kliesche	OS	B01	26	42	36,1	7 - 326	96	43,9	38 - 216	1,5	0,75	< 1,8 - 4,4
Flunder	OS	B01	18	34	31,9	1 - 121	60	28,7	18 - 143	1,1	0,30	< 0,4 - < 1,8
Flunder	OS	B11	15	66	76,9	5 - 267	54	37,0	22 - 167	1,6	1,41	< 1,8 - 5,9
Flunder	OS	B12	15	12	7,3	2 - 29	62	25,2	26 - 130	1,2	0,33	< 0,4 - 5,4
Flunder	OS	BMP	14	52	58,4	1 - 206	92	55,2	31 - 200	1,1	0,33	< 0,4 - < 1,8

Tab. 1: PAK-Metaboliten 1-Hydroxypyren, 1-Hydroxyphenanthren und Biliverdin [ng/ml Galle] in Kliesche und Flunder aus der Ostsee (OS) gefangen im Sommer 2004. Dargestellt sind Anzahl der Fische (N), Mittelwert (MW), Standardabweichung (SA) und der Bereich der Ergebnisse

Table 1: PAH metabolites 1-hydroxypyrene, 1-hydroxyphenanthrene, and biliverdin [ng/ml bile] in Baltic Sea dab and flounder caught in the summer of 2004. The number of fish (N), mean value (MW), standard deviation (SA) and range of results are shown

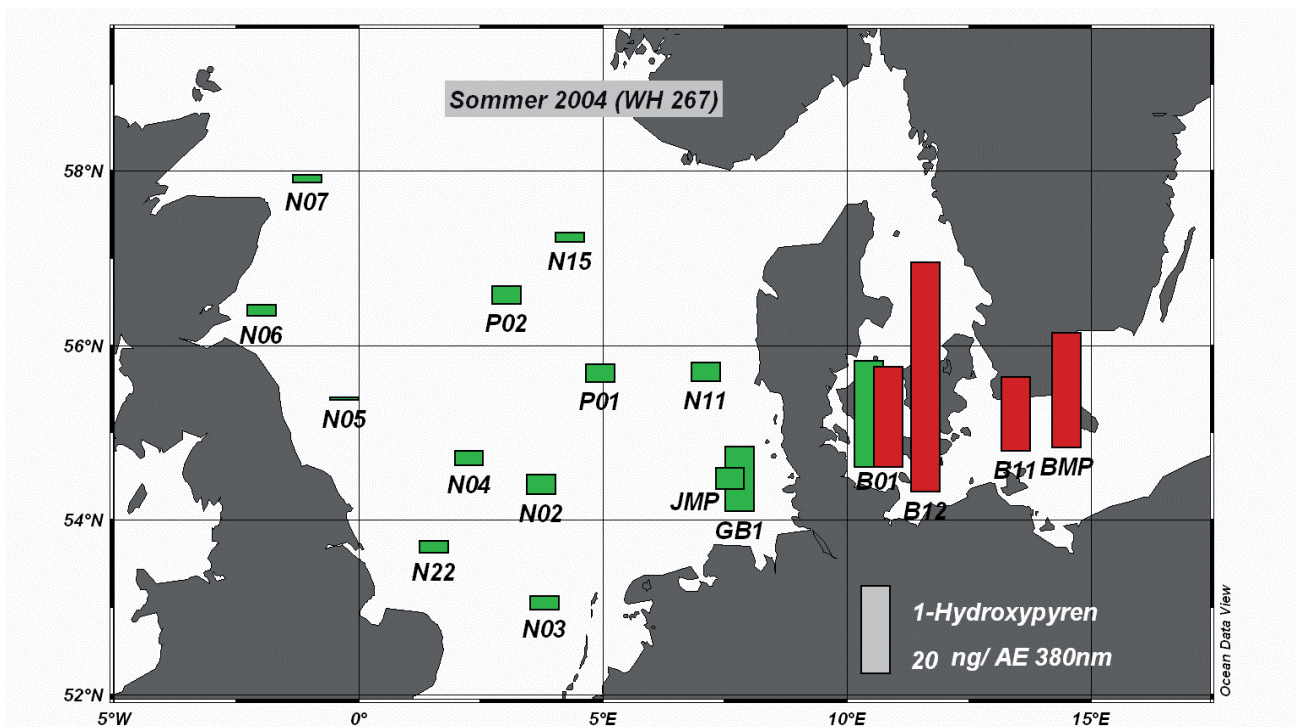


Abb. 2: 1-Hydroxyphyren [ng/AE 380 nm] in Klieschen (grün) und Flundern (rot), Mittelwerte von je ca. 20 Tieren aus dem Sommer 2004. Die Nordsee-Werte sind zum Vergleich mit abgebildet.

Fig. 2: 1-hydroxypyrene [ng/AE 380nm] in dab (green) and flounder (red), mean values of about 20 animals each in summer 2004. Baltic Sea values are shown for comparison.

## Bezug zur Sedimentkontamination

Chemische Analysen der Sedimentproben aus der Nord- und Ostsee zeigten regionale Unterschiede im Gehalt an organischem Material (TOC, „total organic carbon“) im Sediment: niedrige TOC-Gehalte in küstenfernen sandigen Nordseesedimenten und höhere TOC-Gehalte in schlickigen Ostseesedimenten (KAMMANN et al. [2004]). Bekanntermaßen korrelieren die PAK-Gehalte von Sediment (bezogen auf die Trockenmasse) mit dem TOC-Gehalt und der Korngrößenverteilung. Fische, die PAK-haltigen Sedimenten ausgesetzt werden, nehmen PAK aus dem Sediment auf und weisen erhöhte Gehalte an PAK-Metaboliten in der Galle auf. Daher sind die Gehalte an PAK-Metaboliten in bodenlebenden Fischen eng mit der Belastungssituation im Sediment verknüpft.

## Zeitliche Trends

Der Verlauf der Gehalte an 1-Hydroxypyren in den Gallen von Klieschen ist für ausgewählte Gebiete in Abb. 3 dargestellt. In den Jahren 1998 bis 2006 sind deutliche Unterschiede der 1-Hydroxypyren-Gehalte zwischen den Gebieten sichtbar. Diese Unterschiede zwischen Deutscher Bucht (JMP) und der zentralen Nordsee (N04) und der westlichen Ostsee (B01) sind über Jahre weitgehend konstant. In den Fischen aus der westlichen Ostsee (B01) sind im gesamten Zeitraum die höchsten Konzentrationen gemessen worden. Ein zeitlicher Trend ist aus den vorliegenden Daten für keines der Gebiete abzulesen.

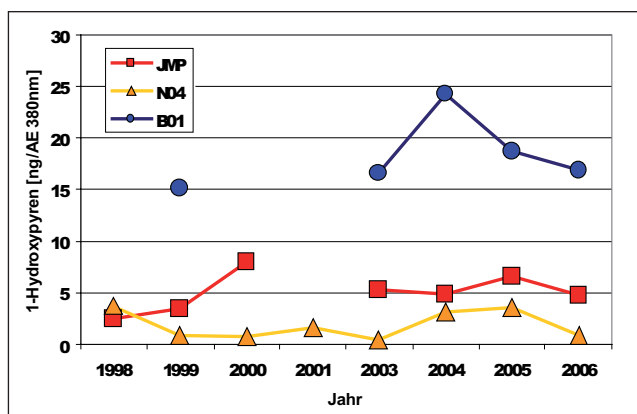


Abb. 3: 1-Hydroxypyren [ng/AE 380nm] in Klieschen, Mittelwerte von je ca. 20 Tieren aus der Deutschen Bucht (JMP), der zentralen Nordsee (N04) und der westlichen Ostsee (B01) gefangen in den Monaten August/September 1998-2006

Fig. 3: 1-hydroxypyrene [ng/AE 380nm] in dab, mean values of about 20 animals each caught in the German Bight (JMP) central North Sea (N04) and in the western Baltic Sea (B01) in August/September 1998-2006

## Bezugsgrößen

Die Gehalte an PAK-Metaboliten können mit den Pigmenten in der Gallenflüssigkeit covariieren. Daher ist es nahe liegend, Gallenpigmente als Bezugsgröße für PAK-Metaboliten in Betracht zu ziehen, statt die Metaboliten auf das Volumen der Gallenflüssigkeit allein zu beziehen. Die Ursache für diesen Zusammenhang liegt im Einfluss der Nahrungsaufnahme auf die Konzentration der PAK-Metaboliten in der Galle: durch die Anwesenheit von Nahrung im Magen wird die Gallenflüssigkeit in den Verdauungstrakt entlassen. Wasser wird danach schnell in die Gallenblase abgesondert. Das führt zu einer hell gefärbten Gallenflüssigkeit in nahezu leeren Gallenblasen. Grüne Gallenpigmente und PAK-Metaboliten sammeln sich erst später in der Galle von Klieschen an. Das grüne Gallenpigment Biliverdin ist ein Nebenprodukt des Häm-Stoffwechsels und kann als Bezugsgröße für PAK-Metaboliten in der Galle herangezogen werden. Die Gallenpigmente können ebenso summarisch durch ihre Farbigkeit (Absorption bei 380 nm) erfasst werden. Alle bisher erwähnten Bezugsgrößen sind in der Literatur gebräuchlich und werden von internationalen Datenbanken akzeptiert.

Es zeigte sich für Klieschen aus der Nordsee, dass Gallenpigmente nur an einigen Probenahmestationen mit PAK-Metaboliten covariieren (KAMMANN [2007]), daher kann diese Normierung nicht generell empfohlen werden. Trotzdem kann der Bezug auf Gallenpigmente vorteilhaft sein, wenn z.B. verschiedene Fischarten miteinander verglichen werden sollen, wie in Abb. 4 dargestellt. Die Varianz von heterogenen Datensätzen kann durch den Bezug auf Gallenpigmente reduziert werden; die artbedingten Unterschiede in Lebensweise und Ernährung können aber auf diese Weise nicht ausgeräumt werden. Für die Praxis ist es sinnvoll, beide Bezugsgrößen (Volumen und Gallenpigmente) parallel zu erfassen. So kann eine Vergleichbarkeit der Daten aus verschiedenen Laboratorien gewährleistet werden.



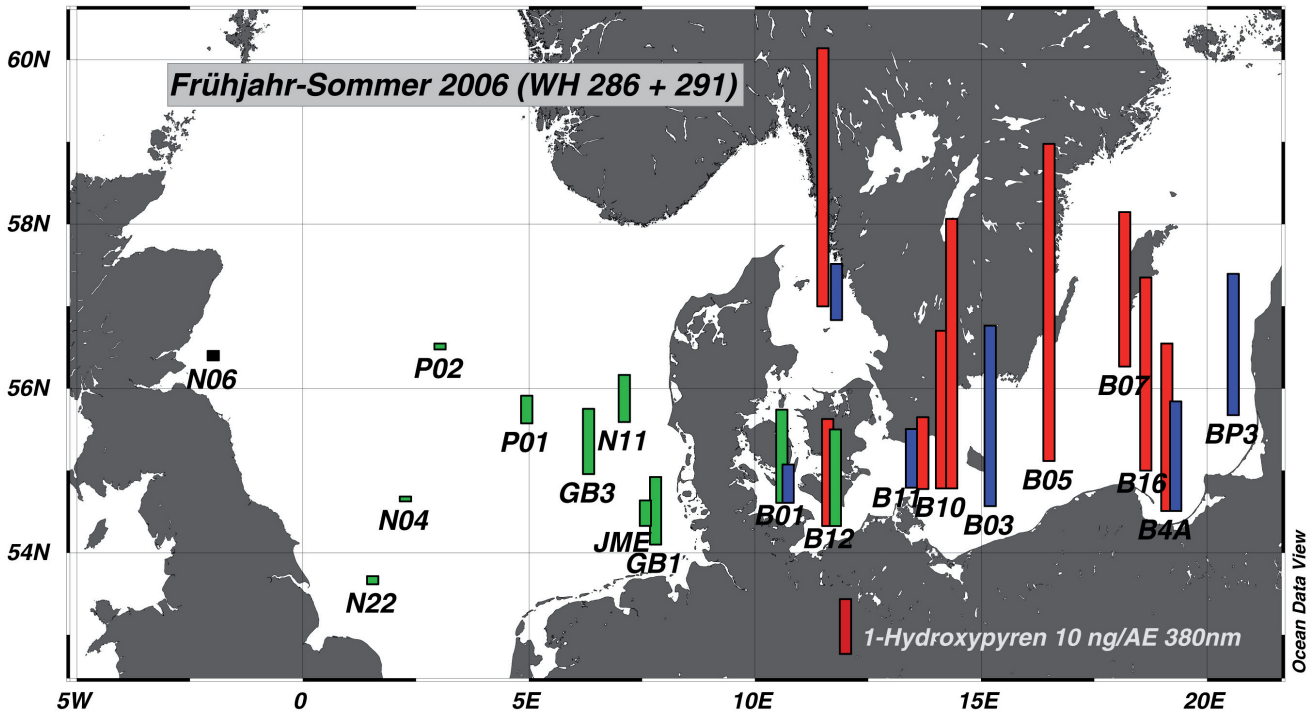


Abb. 4: 1-Hydroxypyren [ng/AE 380nm] in Fischen; Mittelwerte von je ca. 20 Tieren aus Frühjahr und Sommer 2006: Klieschen (grün), Flundern (rot) und Dorsch (blau). Die Nordsee-Werte sind zum Vergleich mit abgebildet

Fig. 4: 1-hydroxypyrene [ng/AE 380nm] in fish; mean values of about 20 animals each in spring and summer 2006: dab (green), flounder (red), and cod (blue). North Sea values are shown for comparison

### Bewertung

Zur Zeit existieren im Rahmen von HELCOM noch keine akzeptierten Bewertungskriterien für PAK in Fischen generell und PAK-Metaboliten in Fischgalle im Speziellen. Wendet man ersatzweise als Hintergrund-Bewertungskriterium einen BAC-Wert (Background Assessment Criterium) von 3,75 für 1-Hydroxypyren (1-OHPyr) an, wie er auf Grundlage eines für OSPAR entwickelten Ansatzes (OSPAR [2007])

für weibliche Klieschen aus der Nordsee abgeleitet wurde (KAMMANN, U. und HAARICH M. [2008]), liegen sämtliche gemessenen Werte (s. Tab. 1) in Ostseefischen deutlich über diesem BAC.

Allerdings wurde der erwähnte BAC für Klieschen aus der Nordsee berechnet und kann damit nur eingeschränkt auf Meeresgebiete mit anderen Sedimentcharakteristika und auf eine andere Fischart übertragen werden.

## Literatur

- KAMMANN, U., 2007: PAH METABOLITES IN BILE FLUIDS OF DAB (*Limanda limanda*) and flounder (*Platichthys flesus*) - spatial distribution and seasonal changes. *Environ. Sci. Pollut. R.*, 14(2), 102-108.
- KAMMANN, U., BISELLI, S., HÜHNERFUSS, H., REINEKE, N., THEOBALD, N., VOBACH, M., and W. WOSNIOK, 2004: Genotoxic and teratogenic potential of marine sediment extracts investigated with comet assay and zebrafish test. *Environ. Pollut.*, 132(2), p. 279-287.
- KAMMANN, U. und M. HAARICH, 2008: PAK-Metaboliten in Fischen aus der Nordsee 1999-2006. *Meeresumwelt Aktuell Nord- und Ostsee*, Nr. 3, 2008.
- OSPAR, 2007: Development of Background Assessment Criteria for Contaminants in biota. Summary Record of the Meeting of the Working Group on Monitoring(MON), Copenhagen 4.-7.12.2007. MON 07/7/1-E, Annex 5.

### Autoren dieses Berichts:

Dr. Ulrike Kammann, Dr. Michael Haarich

Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI)  
Bundesforschungsanstalt für Ländliche Räume,  
Wald und Fischerei  
Institut für Fischereiökologie

E-Mail:

ulrike.kammann@vti.bund.de, michael.haarich@vti.bund.de





## ARGE BLMP Nord- und Ostsee

Auf der 34. Umweltministerkonferenz Norddeutschland am 17. April 1997 sind die zuständigen Ressorts des Bundes und der Länder Hamburg, Mecklenburg-Vorpommern, Niedersachsen und Schleswig-Holstein übereingekommen, für die Zusammenarbeit bei der Überwachung der Meeresumwelt von Nord- und Ostsee eine Arbeitsgemeinschaft Bund/Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee (ARGE BLMP Nord- und Ostsee) zu bilden.

Mitglieder der ARGE BLMP sind:

- Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz
- Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
- Bundesministerium für Bildung und Forschung
- Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt der Freien und Hansestadt Hamburg
- Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz Mecklenburg-Vorpommern
- Niedersächsisches Ministerium für Umwelt und Klimaschutz
- Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein

## Impressum

Herausgegeben vom  
Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH)  
Sekretariat Bund/Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee (BLMP)  
Bernhard-Nocht-Straße 78  
20359 Hamburg

[www.blmp-online.de](http://www.blmp-online.de)

Zu zitieren als: Meeresumwelt Aktuell Nord- und Ostsee, 2009 / 4  
© Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH)  
Hamburg und Rostock 2009

Ein Glossar zur Reihe findet sich auf der oben genannten Webseite.

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil dieses Werkes darf ohne ausdrückliche schriftliche Genehmigung des BSH reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.