

Texte

13
06

ISSN
1862-4804

Fließ- und Stillgewässer- Simulationsanlage (FSA) Tätigkeitsbericht I

Umwelt
Bundes
Amt 

Für Mensch und Umwelt



Fließ- und Stillgewässer- Simulationsanlage (FSA)

Tätigkeitsbericht I

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter
<http://www.umweltbundesamt.de>
verfügbar.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 14 06
06813 Dessau
Tel.: 0340/2103-0
Telefax: 0340/2103 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet IV 2.5
Stefan Meinecke
Dr. Michael Feibicke

Dessau, März 2006



Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Untersuchung zur Wirkung und zum Verbleib von Metazachlor	6
2.1	Einführung in die Fragestellungen	6
2.2	Wirkstoff Metazachlor	9
2.2.1	Wirkstoff	9
2.2.2	Wirkmodus	9
2.2.3	Anwendung und Verteilung in der Umwelt	10
2.2.4	Abbau und Metabolismus	11
2.2.5	Ökotoxikologie	13
2.3	Material und Methoden	15
2.3.1	Beteiligte Labore	15
2.3.2	Versuchsaufbau und Zeitplan	15
2.3.3	Applikation von Metazachlor	23
2.3.4	Spurenanalytik von Metazachlor und seiner Metabolite	25
2.3.5	Chemisch-physikalische Analytik	32
2.3.6	Methoden zur biologischen Analytik	41
2.3.7	Statistische Auswertung und graphische Darstellungen	49
2.4	Ergebnisse und Diskussion	52
2.4.1	Verbleib von Metazachlor	52
2.4.2	Chemisch-physikalische Parameter	73
2.4.3	Biologische Parameter	86
2.5	Schlussfolgerungen	128
3	Interne und externe Projekte	137
3.1	Einfluss der direkten Sonneneinstrahlung auf die Absterberate von Bakterien und Viren in Gewässern mit Blick auf die Novellierung der EU-Badegewässerrichtlinie	137
3.2	Optimierung natürlicher Prozesse zur Uranretention in Feuchtgebieten und adäquat konstruierten ökotechnologischen Anlagen („constructed wetlands“)	139
3.2.1	Nachweis der Uran-Elimination aus dem Wasserpfad in natürlichen Feuchtgebieten in Uranbergbaufolgelandschaften	141
3.2.2	Experimentelle Hypotheseprüfung (Steuerung und Optimierung der Uranelimination aus dem Wasserpfad)	142



3.2.3	Schlussfolgerungen	148
3.3	Einfluss von Totholz auf den vertikalen Wasseraustausch in Sandbächen	149
3.4	Untersuchung des Ausgasungsverhaltens volatiler Stoffe aus Fließgewässern	155
3.4.1	Versuchsdurchführung	155
3.4.2	Auswertung	156
3.4.3	Vorläufige Ergebnisse	156
3.4.4	Zusammenfassung	158
3.4.5	Ausblick	159
4	Optimierung für den weiteren Betrieb	160
4.1	Anlagentechnik	160
4.2	Anzucht von Makrophyten	162
4.3	Übertragbarkeit des Simulationsgegenstandes „Tieflandbach“	164
4.4	IT-Infrastruktur	167
4.4.1	Optimierung der IT-gestützten Online-Messdatenerfassung	167
4.4.2	Laborsoftware	168
4.4.3	FSA-Datenbank	169
5	Öffentlichkeitsarbeit	174
6	Literatur	181



Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Die Fließ- und Stillgewässer-Simulationsanlage mit Hallen- und Außenanlage auf dem Versuchsfeld Marienfelde	5
Abb. 2:	Die Hallenanlage der Fließ- und Stillgewässer-Simulationsanlage auf dem Versuchsfeld Marienfelde	6
Abb. 3:	Strukturformel von Metazachlor	9
Abb. 4:	Metabolisierungspfad von Metazachlor im Boden nach Cook <i>et al.</i> 1996	12
Abb. 5:	Zuordnung und Verteilung von Kontrollen und Dotierungen auf die Teiche und Fließrinnen im Rahmen des Metazachlor-Versuchs (04.-10.2003)	17
Abb. 6:	Schematischer Querschnitt eines Versuchsteiches mit Böschung und der Makrophytenverteilung	18
Abb. 7:	Tauchgang zur Nachpflanzung von Makrophyten in den Teichen vor der Wirkstoffapplikation	19
Abb. 8:	Applikation von Metazachlor in den Teichen mit einem mobilen Edelstahlmischbehälter	24
Abb. 9:	Applikation von Metazachlor in den Rinnen mit den fest installierten Mischbehältern	25
Abb. 10:	Metazachlor und analysierte Metabolite	26
Abb. 11:	Analyse von Metazachlor und Metabolite im Gaschromatographie-Labor	27
Abb. 12:	Metazachlor und analysierte Metabolite - Kurzübersicht zur Analyse von Wasserproben	28
Abb. 13:	Probenaufarbeitung	29
Abb. 14:	Kurzübersicht zur Sedimentextraktion	30
Abb. 15:	Position der Probennahmestellen in Rinnen und Teichen im Rahmen des Metazachlor-Versuchs (04.-10.2003)	35
Abb. 16:	Wasserprobennahme mit RUTTNER-Wasserschöpfer	37
Abb. 17:	Filtrationsanlage zur Wasserprobenaufbereitung	38
Abb. 18:	Position der Probestellen am Teich (Aufsicht) zur Integral-Beprobung des Zooplanktons im Rahmen des Metazachlor-Versuchs (04.-10.2003)	43
Abb. 19:	Zooplanktonprobennahme mit speziellem Planktonplexiglasrohr	44
Abb. 20:	Ernte des Makrophytenbestandes	46
Abb. 21:	Messkammern des Multispecies Freshwater Biomonitor in einer Rinne	47
Abb. 22:	Fotoschirm-Eigenkonstruktion	48
Abb. 23:	Vergleich der Zählergebnisse von Schwimmblättern des Laichkrautes in den Rinnen bei Versuchsstart (3. Juni 2003)	48



Abb. 24:	Konzentrationsverlauf von Metazachlor und seiner 4 Metabolite im Teichwasser mit der Metazachlor-Nominalkonzentration $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	52
Abb. 25:	Konzentrationsverlauf von Metazachlor und 4 Metaboliten im Rinnenwasser mit der Metazachlor -Nominalkonzentration $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	53
Abb. 26:	Konzentrationsverlauf des sauren Metaboliten BH479-4 im Wasser der Rinnen	53
Abb. 27:	Konzentrationsverlauf von BH479-1 im Wasser der Rinnen	54
Abb. 28:	Konzentrationsverlauf des Metaboliten Chloracetoxylidid im Wasser der Teiche	55
Abb. 29:	Zeitlicher Verlauf des Metazachlor-Gehaltes im Sediment der Rinne mit Nominalwert $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	58
Abb. 30:	Zeitlicher Verlauf des Metazachlor-Gehaltes im Sediment des Teiches mit Nominalgehalt von $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ mit Wasser und Aceton/Methanol (1:1) extrahierbare Anteile und Summe von beiden	59
Abb. 31:	Einfluss der mittleren Wassertemperatur auf die DT_{50} -Werte von Metazachlor im Wasserkörper mit Abschätzung der Temperaturabhängigkeit bei einem biologisch gestütztem Abbau	64
Abb. 32:	Pilot-Mikrofiltrationsanlage in der FSA-Halle	69
Abb. 33:	Vereinfachtes Fließschema der Mikrofiltrationsanlage	70
Abb. 34:	Graphische Darstellung von Zulauf und Ablauf aus der Mikrofiltrationsanlage	72
Abb. 35:	Vergleich der Teiche (FSA Hallenanlage: HT1-T8) - ausgewählte physikalisch-chemische Parameter (Teiche nach Belastung gruppiert)	78
Abb. 36:	Vergleich der Fließbrinnen (FSA Hallenanlage: HR1-R8) - ausgewählte physikalisch-chemische Parameter (Rinnen nach Belastung gruppiert)	79
Abb. 37:	Gesamtkohlenstoffgehalt (TC) in den Teichsedimenten bezogen auf die Trockensubstanz (TS)	84
Abb. 38:	Aufsicht auf die Teich-Mesokosmen vor Applikation von Metazachlor	87
Abb. 39:	Aufsicht auf die Teich-Mesokosmen 7 Wochen nach Metazachlor-Applikation	88
Abb. 40:	Zeitlicher Verlauf (date) der Schwimmblattausbildung (number of leaves) des Laichkrautes (<i>Potamogeton natans</i>) nach einmaliger Metazachlor-Applikation in den Teichen.	89
Abb. 41:	Das Laichkraut <i>Potamogeton natans</i> im Beruhigungsbecken des $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Ansatzes (unten) im Vergleich zur Kontrolle 3 (oben) 7 Wochen nach Applikation	91
Abb. 42:	Zeitlicher Verlauf (date) der Schwimmblattausbildung (number of leaves) des Laichkrautes (<i>Potamogeton natans</i>) nach einmaliger Metazachlor-Applikation in den Rinnen	92
Abb. 43:	Erntebare Gesamtmakrophytenbiomasse (Feuchtgewicht; wet weight) je Teich am Versuchsende (21.10.03)	94
Abb. 44:	Erntebare Gesamtmakrophytenbiomasse (Feuchtgewicht; wet weight) je Rinne am Versuchende (21.11.03)	95



Abb. 45:	Erntebare Phytobiomasse ausgesuchter Makrophyten je Teich am Versuchende (21.10.03)	96
Abb. 46:	Feuchtgewicht (wet weight) der fädigen Grünalgen (dunkelgrün) und der fädigen Gelbgrünalgen (hellgelb) in den Teich-Mesokosmen im Vergleich	97
Abb. 47:	Erntebare Phytobiomasse ausgesuchter Makrophyten je Rinne am Versuchende (21.11.03)	98
Abb. 48:	Gesamtlänge (Spross und Seitentriebe) von <i>M. verticillatum</i> nach 81 Tagen Inkubationszeit mit Metazachlor in den Teich-Mesokosmen (oben) und in den Rinnen nach 73 Tagen (unten).	101
Abb. 49:	Entwicklung der Gesamtlänge beim Quirlblättrigen Tausendblatt (<i>Myriophyllum verticillatum</i>) in den Rinnen im Versuchsverlauf. Mediane $\pm$ Standardfehler	102
Abb. 50:	Testorganismen Wasserlinse <i>L. minor</i> (links) und <i>S. polyrhiza</i> (rechts)	103
Abb. 51:	Gesamtzahl der Spitzschlammschnecken pro Rinne bei Versuchende (links) und Gesamtzahl der Spitzschlammschnecken >3 cm Gehäuselänge (rechts) pro Rinne bei Versuchende.	109
Abb. 52:	Individualgewichte von je 50 Spitzschlammschnecken im 20 und im 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ -Ansatz im Vergleich zu den Kontrollen 1 und 2 als arithmetisches Mittel mit Standardabweichung.	109
Abb. 53:	Gesamtbiomasse der Spitzschlammschnecken pro Rinne bei Versuchsende	110
Abb. 54:	Biovolumen des Phytoplanktons in den Teichen (ponds) und Rinnen (streams) im zeitlichen Verlauf	112
Abb. 55:	Principle-Response-Kurven (PRC) des Phyto- und Protozooplanktons in den Teich-Mesokosmen	114
Abb. 56:	Abundanzverlauf (gruppiert, log transformiert) von <i>Rhodomonas minuta</i> (A) und <i>Cryptomonas marsonii</i> (B)	115
Abb. 57:	Principle-Response-Kurven (PRC) des Phyto- und Protozooplanktons in den Rinnen-Mesokosmen	116
Abb. 58:	Abundanzverlauf (gruppiert, log transformiert) von <i>Monoraphidium komarkovae</i> (A), <i>Monoraphidium contortum</i> (B), <i>Rhodomonas minuta</i> (C) und <i>Fragilaria ulna</i> v. <i>acus</i> (D)	117
Abb. 59:	Principle-Response-Kurven (PRC) des Zooplanktons in den Teich-Mesokosmen	120
Abb. 60:	<i>Allonella excisa</i> (A) und <i>Polyarthra</i> sp. (B)	121
Abb. 61:	Abundanzverlauf (gruppiert) von <i>Alonella excisa</i> (A), <i>Keratella quadrata</i> (B), <i>Ceriodaphnia quadrangula</i> (C) und <i>Polyarthra dolichoptera</i> (D)	123
Abb. 62:	Principle-Response-Kurven (PRC) des Zooplanktons in den Rinnen-Mesokosmen	124
Abb. 63:	Abundanzverlauf (gruppiert) von <i>Keratella quadrata</i> (A) und <i>Brachionus calyciflorus</i> (B)	125



Abb. 64	Principle Response Kurven (PRC) des Phyto- und Protozooplanktons in den Rinnen-Mesokosmen	130
Abb. 65:	Schematische Zusammenfassung der direkten und indirekten Effekte von Metazachlor auf die Teich- und Rinnen-Mesokosmen	132
Abb. 66:	Zeitlicher Verlauf des Absterbens von <i>E. coli</i> , intestinalen Enterokokken und Coliphagen in einer offenen (A) und einer bedeckten Fließrinne (B) ohne sonstige Einleitungen.	138
Abb. 67:	Tageswerte der Uran- und Arsenfrachten im Abfluss des Feuchtgebietes „Forellenteich“ unterhalb eines Tailings und von Grubenwasser gespeister Quellen im Gebiet Neuensalz-Zobes	142
Abb. 68:	Exponate von Teichlinsen (Schwimmringe), submersen und emersen Wasserpflanzen (Tauch- und Standtöpfe) in der Fließrinne mit Erweiterungsbecken während der Uran-Exposition	144
Abb. 69:	Außensysteme der Fließ- und Stillgewässersimulationsanlage (FSA) des UBA in Berlin-Marienfelde.	145
Abb. 70:	Verlauf der Urankonzentration, eines inerten Tracers (Li), des Wasserstandes, der Wassertemperatur, der Sauerstoffkonzentration, der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes 2003 in der Fließrinne 6 der FSA.	146
Abb. 71:	Verlauf der Uran- und Lithiumkonzentration (inert Tracer) im Abfluss einer Schilf-Mesokosmos-Anlage der TU Dresden nach mehrfacher Dotierung (grüne Pfeile)	147
Abb. 72:	Uran-Konzentration in Schilfkompartmenten nach einjähriger Versuchsdauer in urandotierten Mesokosmen (rot) und in Referenz-Mesokosmen (grün)	148
Abb. 73:	Beispiel für einen natürlicher Bach mit Totholz (Schlaube, Lieberose Heide)	149
Abb. 74:	Tracer-Zugabe, Peeper und schematische Darstellung des Wasseraustausches	151
Abb. 75:	Relative Ausdehnung der durch Holz ausgelösten Sohlstrukturen	152
Abb. 76:	Kinetik der Konzentrationsabnahme des Tracers in der fließenden Welle	152
Abb. 77:	Austauschraten der beiden sich überlagernden Teilprozesse des vertikalen Wasseraustauschs	153
Abb. 78:	Eindringtiefe des Tracers in die Gewässersohle in Versuchen mit und ohne Holz	153
Abb. 79:	MTBE-Abnahme bei $0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ Fließgeschwindigkeit dargestellt als TC-Abnahme (TC= total carbon) über die Zeit	157
Abb. 80:	Lampengestell über einem Teich in der Halle mit 2 x 2000 W HQI-Leuchten (Mitte) sowie den beiden 400 W HQI-Leuchten.	160
Abb. 81:	Ventilator mit Ausströmöffnung über der Wasseroberfläche des Teiches	162
Abb. 82:	Rundstrombecken mit Beleuchtung in der Hallenanlage der FSA	163
Abb. 83:	Entnahme von <i>Elodea canadensis</i> (Kanadische Wasserpest) aus der Plane (Brandenburg) für die Hälterung in den Rundstrombecken	163
Abb. 84:	Bardenitzer Fließ	164



Abb. 85:	Barolder Fließ	165
Abb. 86:	Wässern des Erlenholzes	166
Abb. 87:	Verschiedene Exponate (künstliche Substrate) als Sammler für Makrozoobenthos	167
Abb. 88:	Messerfassungssoftware (aktuelle Messwerte und graphisches Fenster)	168
Abb. 89:	Oberfläche der Labormesssoftware (Methode Alkalinität)	169
Abb. 90:	Drei-Schichten-Modell mit Softwarekomponenten	170
Abb. 91:	Übersicht Plattform „disy Cadenza“	171
Abb. 92:	Zwei- bzw. Dreischichtenmodell der Cadenza Plattform	172
Abb. 93:	Besuch des Fördervereins Technologiestiftung Berlin e.V. (TSB)	175
Abb. 94:	Exkursion im Rahmen der Jahrestagung der Deutschen Limnologische Gesellschaft (DGL) in Potsdam	175



Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Metazachlor-Konzentrationen in drei Fließgewässern Europas	10
Tab. 2:	EC ₅₀ - und LC ₅₀ -Werte verschiedener Organismen bei Metazachlor-Applikation aus publizierten Laborstudien	14
Tab. 3:	Wichtige Maßnahmen in den Teich- und Rinnen-Mesokosmen während des Metazachlor-Versuches	20
Tab. 4:	Messprogramm (Biologie/Wasserchemie, Metazachlor-Analytik) für den Metazachlor-Wirkversuch	21
Tab. 5:	Nachgespeiste Volumina an vollentsalztem Wasser zum Ausgleich von Verdunstungsverlusten	21
Tab. 6:	Nährstoffdosierungen in den Mesokosmen im Versuchsverlauf	22
Tab. 7:	Begleitende Kontrollanalysen während der Entsorgung von Metazachlor über die Mikrofiltrationsanlage	22
Tab. 8:	Applizierte Metazachlor-Mengen	23
Tab. 9:	Kenndaten der Methode zur Analyse von Metazachlor und seinen Metaboliten in Wasserproben	29
Tab. 10:	Kenndaten der Methode zur Analyse von Metazachlor und seinen Metaboliten im Sediment von den Rinnen und Teichen	31
Tab. 11:	Anzahl der physikalisch-chemischen und biologischen Analysen einzelner Parameter während des Metazachlor-Wirkversuches (04.-10.03) für die verschiedenen Labore	34
Tab. 12:	Online-Messgeräte und Sensoren für hydrologische Parameter	36
Tab. 13:	Online-Messgeräte, Armaturen und Sensoren für Standardparameter	37
Tab. 14:	Analysenvorschriften und Bestimmungsgrenzen für ausgesuchte Parameter (GFG mbH)	41
Tab. 15:	Übersicht über die Versuche und die untersuchten Parameter	42
Tab. 16:	Übersichtstabelle über einige Ordinationsverfahren	50
Tab. 17:	Minimum [Min], Maximum [Max] und Mittelwert [Mittel] der gemessenen Konzentrationen an Metazachlor und seiner Metabolite im Freiwasser der dotierten Rinnen	56
Tab. 18:	Minimum [Min], Maximum [Max] und Mittelwert [Mittel] der gemessenen Konzentrationen an Metazachlor und Metabolite im Freiwasser der dotierten Teiche	57
Tab. 19:	Zeitlicher Verlauf der Gehalte an Metazachlor und Metaboliten im Sediment der Rinnen und Teiche mit den 3 höchsten Nominalkonzentrationen	60
Tab. 20:	Wiederfindungsrate nach 24 h im Wasserkörper von Rinnen und Teichen	61
Tab. 21:	DT ₅₀ von Metazachlor im Wasserkörper von Rinnen und Teichen	62



Tab. 22:	Ausgewählte DT ₅₀ -Werte für Metazachlor aus dem terrestrischen und aquatischen Bereich	66
Tab. 23:	Eingestellte Betriebsparameter der Mikrofiltrationsanlage	70
Tab. 24:	Betriebsdaten der Membranfiltrationsanlage	71
Tab. 25:	Ergebnis der Metazachlor-Analysen	72
Tab. 26:	Statistische Kenngrößen ausgesuchter physikalisch-chemischer Parameter der Teich-Mesokosmen (inkl. Signifikanztest nach Kolmogoroff-Smirnoff) während des Metazachlor-Wirkversuches (Apr. - Okt. 2003)	75
Tab. 27:	Statistische Kenngrößen ausgesuchter physikalisch-chemischer Parameter der Rinnen-Mesokosmen (inkl. Signifikanztest nach Kolmogoroff-Smirnoff) während des Metazachlor-Wirkversuches (Apr. - Okt. 2003)	76
Tab. 28:	Ergebnisse der Gesamtkohlenstoff- und Trockensubstanzbestimmung von Sedimentproben aus den Teichen	84
Tab. 29:	Übersicht über drei Wachstumshemmungstests an den Organismen <i>L. minor</i> und <i>S. polyrhiza</i> mit dem Herbizid Metazachlor (nach Müller 2003)	104
Tab. 30:	Effektkonzentrationen EC ₅₀ (µg·L ⁻¹) für verschiedene Pflanzenarten bzw. Organismengruppen und Testsysteme	108
Tab. 31:	Anzahl der Phytoplanktontaxa der verschiedenen Großgruppen in den Teichen und Rinnen während des Untersuchungszeitraumes	112
Tab. 32:	Kenngrößen der PRC-Analyse - Phyto- und Protozooplankton für die Teiche (ponds) und Rinnen (streams).	115
Tab. 33:	Permutationstest - Phyto- und Protozooplankton	118
Tab. 34:	Anzahl der Zooplanktonarten für verschiedene Großgruppen in den Teichen und Rinnen während des Untersuchungszeitraumes	119
Tab. 35:	PRC-Analyse für den gesamten Versuchszeitraum - Zooplankton: Vergleich Teiche Rinnen.	122
Tab. 36:	Permutationstest - Zooplankton	122
Tab. 37:	PRC-Analyse - Zooplankton: Vergleich Teiche (ponds) und Rinnen (streams)	129
Tab. 38:	PRC-Analyse - Phyto- und Protozooplankton: Vergleich des Datensatzes für die Rinnen (streams) mit gesamtem (all data) und mit gefiltertem Datensatz (selected data).	130
Tab. 39:	Übersicht der Standardabweichung der Ordination (length of gradient)	131
Tab. 40:	Durchgeführte Experimente	150
Tab. 41:	Besucher der FSA im Jahr 2003	174
Tab. 42:	Besucher der FSA im Jahr 2004	176
Tab. 43:	Ausbildung, Praktika, Diplomarbeiten, Dissertationen und Exkursionen	177



1 Zusammenfassung

Die FSA zählt zu den großen Modell-Ökosystemen (Mesokosmen), die Bindeglieder zwischen den vereinfachten und leicht zu kontrollierenden Laborversuchen und Freilandexperimenten (Feldstudien) darstellen. In der FSA lassen sich Untersuchungen unter naturnäheren, kontrollierteren Bedingungen bei gleichzeitig laborähnlich optimalen Beprobungsmöglichkeiten durchführen. Der Zweck von Mesokosmen-Experimenten ist es u.a., die Wirkung von gezielt eingebrachten Stoffen oder Mikroorganismen auf Flora und Fauna festzustellen und Aussagen über ihre Verteilung und ihre Stabilität zu machen. Dabei kann es sich um Stoffe handeln, die mit gereinigtem, kommunalem Abwasser (z.B. Arzneimittel, hormonell wirksame Stoffe), mit dem oberflächlichen Abfluss bei Niederschlagsereignissen (z.B. Pflanzenschutzmittel) oder nach Stör- und Unfällen in Oberflächengewässer gelangen. Die Anlage wird für Kontroll- und Plausibilitätsüberprüfungen der Daten Dritter eingesetzt, und stärkt die Kompetenz bei der Mitwirkung des Amtes bei der Zulassung von Stoffen und Formulierungen und trägt in wissenschaftlicher Unterstützung des BMU zur Weiterentwicklung und Konsolidierung umweltrechtlicher Regelungen bei.

Im Anschluss an eine zweijährige Einfahrphase, die neben der Inbetriebnahme auch der Vorbereitung der Fließ- und Stillgewässer-Simulationsanlage (FSA) und der MitarbeiterInnen für die Bearbeitung eines komplexeren Untersuchungsgegenstandes diente, wurde Anfang 2003 ein erster Versuch zu den Wirkungen eines herbiziden Stoffes auf die aquatische Umwelt gestartet. Parallel dazu liefen vier weitere Versuche zu anderen Fragestellungen.

Wie geplant, wurde das Herbizid Metazachlor im Juni 2003 in jeweils fünf Fließrinnen und Teichen der FSA eingebracht und seine Wirkung und sein Verhalten bis zum November 2003 untersucht. Metazachlor wurde ausgewählt, da es in stark landwirtschaftlich geprägten Regionen wie z.B. in Brandenburg das am zweithäufigsten genutzte Herbizid ist und seine Ausbringung in der Nähe von Oberflächengewässer auf Grund seiner ökotoxischen Wirkung mit Auflagen verbunden ist. Für die Auswahl von Metazachlor, das hauptsächlich im Feld- und Gemüseanbau u.a. bei Raps und diversen Kohlsorten zur Anwendung kommt, sprachen auch Daten über das Vorkommen in Oberflächengewässern im Bereich von $0,1$ bis $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, mit Maximalbefunden von 150 und $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Da mit dem ersten Versuch dieser Art in der neuen Anlage primär Erfahrungen für zukünftige Versuche gesammelt werden sollten und der „Wirkbetrieb“ ebenso wie die daran anschließende statistische Auswertung der Daten zu etablieren war, kam vor allem eine Substanz mit gutem Datenhintergrund wie das Herbizid Metazachlor in Frage.

Mit einem umfangreichen Messprogramm wurde die Entwicklung der aquatischen Systeme nach ihrer Einrichtung bis zum Versuchsende beobachtet. Dieses umfasste 14 Probenahmetermine mit jeweils 50 chemisch-physikalischen und biologischen Parametern einschließlich der organischen Spurenanalysen zur Erfassung von Metazachlor und ausgewählter Metabolite. In den Teichen mit einem Freiwasservolumen von 14 m^3 , einer maximalen Tiefe von $1,25 \text{ m}$ und einer künstlichen Uferzone sowie in den Rinnen mit einem Freiwasservolumen von 34 m^3 bei einer Tiefe von $0,45 \text{ m}$ und einer Fließgeschwindigkeit von ca. $0,15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, waren bereits 2002 verschiedene, großwüchsige Wasserpflanzenarten (Makrophyten) zur Etablierung der aquatischen Lebensgemeinschaften eingesetzt worden, um geeignete Endpunkte für das, gegenüber Gräsern und Wildkräutern wirksame Herbizid zu haben. Hinzu kamen verschiedene Planktonorganismen, Schnecken und Bachflohkrebse. Die Systeme wurden vor und während des Versuches mit Nährstoffen und Spurenelementen versorgt und dabei gezielt nährstoffarme (oligotrophe) bis mäßig nährstoffversorgte (mesotrophe) Zustände eingestellt. Mit gezielten



Besatzmaßnahmen und Durchmischungen unter Einsatz der technischen Anlagen - die u.a. aus 60 Pumpen, 360 Schieberten und ca. 5 km Rohrleitungen bestehen - konnte vor Versuchsbeginn ein Gleichtakt der Systeme (d.h. die Parallelentwicklung vom Aufbau her identischer, aber voneinander getrennter Systeme) eingestellt werden, welche die Voraussetzung für die Durchführung von Wirkungsversuchen ist.

In jeweils fünf Rinnen und Teichen der FSA-Halle wurde eine Startkonzentration von 5, 20, 80, 200 und 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Metazachlor eingestellt. Weitere drei Teiche und Rinnen dienten als Kontrollen. Dieser sogenannte EC_x -Ansatz (EC = effect concentration) wurde gewählt, um durch die abnehmende Konzentrationsreihe auch eine monoton fallende Datenfolge zu erhalten und so Effektkonzentrationen für die zu betrachtenden Spezies statistisch ableiten zu können. Die für den Wirkversuch in Anspruch genommenen Fließrinnen und Teiche in der Halle entsprachen 50% der Anlagengesamtkapazität.

Wie in einem ersten Versuch in der Außenanlage, der im Herbst 2002 bei einer durchschnittlichen Temperatur von 6° C (Bereich: 0-23° C) durchgeführt wurde, zeigte Metazachlor auch im Verlauf des Wirkversuches in der Halle während der Sommermonate bei durchschnittlich 19° C (Bereich: 10 - 25° C) eine höhere Stabilität als in den bisher bekannten Labor-Studien (Sediment-Wasser-Studien). Die ermittelte Halbwertszeit (DT_{50}) für Metazachlor war bei vergleichbaren Temperaturen um den Faktor zwei höher. In der Außenanlage wurde sogar eine bis zu sechsfach höhere Stabilität ermittelt. Dieses Ergebnis ist von Bedeutung, da Metazachlor in der Regel im Herbst ausgebracht wird, wenn die Temperaturen niedriger als in den Laborstudien sind.

Konzentrationsabhängige Beeinträchtigungen waren für das Schwimmende Laichkraut (*Potamogeton natans*) in den Teichen schon per Augenschein zu erkennen. Anhand der Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen konnten Effektkonzentrationen (EC_{50}) ermittelt werden. Geringere Effektkonzentrationen als vom Hersteller ermittelt ergab die Auswertung der Biomasse des Quirlblättrigen Tausendblattes (*Myriophyllum verticillatum*). Diese lagen mit 46 bzw. 59 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (EC_{50}) unterhalb der Ergebnisse des eingereichten Labor-Tests mit einer Effektkonzentration von 80 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. In den Fließrinnen zeigten sich bei den Makrophyten stärkere Effekte und niedrigere EC_{50} -Werte als in den Teichen, da die Versorgung mit Nährstoffen und dem Wirkstoff sowie der Abtransport von Stoffwechselprodukten der Organismen durch die Wasserströmung begünstigt wird. Insbesondere die fädige Grünalge *Cladophora glomerata* reagierte in den Fließrinnen um den Faktor zwei bis drei empfindlicher als in den Teichen. Dabei handelt es sich um eine Art, die nicht zu den routinemäßig eingesetzten Labor-Monospezies-Tests gehört. Auch darin zeigt sich der Vorteil von Mesokosmen-Studien: Es kommt ein breiteres Artenspektrum zum Einsatz, das ein sehr viel größeres Potential an Endpunkten zur Erkennung von Effekten bereithält. So wurden für diese in der Umwelt weit verbreitete fädige Grünalge EC_{50} -Werte von 3 bzw. 9 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ für Rinnen und Teiche ermittelt¹. Damit werden die niedrigsten, aus Monospezies-Laborstudien publizierten EC_{50} -Werte deutlich unterschritten.

Spezifisch für Mesokosmenversuche ist auch die Möglichkeit, indirekte Effekte als Folge von interspezifischer (zwischenartlicher) Konkurrenz zu erkennen, die durch den Wirkstoff einseitig verstärkt wird. So konnten beispielsweise in diesem Versuch Artenverschiebungen bei fädigen Algen und von Zooplanktonorganismen konstatiert werden. Indirekt wurden auch

¹ Bezugsgröße: aschefreies Trockengewicht, zeitlich gewichtete Wirkstoffkonzentration



Spitzschlamm Schnecken in den Rinnen beeinflusst, die infolge der Reduktion ihrer Nahrung Gewichtsverluste zeigten.

Dass die Erhebung von, wie eingangs dargelegt, umfangreichen Begleitparametern nicht nur zur Überwachung der Nährstoffversorgung der Systeme notwendig ist, zeigten signifikante Veränderungen von 13 chemischen und physikalischen Parametern in den Teichen. Diese messbaren, funktionellen Effekte auf die Nähr- und Stoffkreisläufe resultierten aus dem reduzierten Wachstum der Makrophyten. Sie waren nachweisbar, weil in den Teichen ausreichend große Makrophytenbestände vorhanden waren, die von dem Herbizid geschädigt wurden. Da der Stoffkreislauf wiederum die Entwicklung vieler anderer Organismen beeinflusst, ist es naheliegend, dass neben den direkten Effekten auch sehr viele indirekte Effekte auftreten können. Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass sich Metazachlor auf allen ökosystemaren Ebenen in den Teich- und Fließbrinnen-Mesokosmen ausgewirkt hat.

Die Einarbeitung und Anwendung eines speziellen Statistikprogramms, dass zur Auswertung von Mesokosmen-Studien eingesetzt wird, machte die verschiedenen „Stellschrauben“ deutlich, mit denen die Auswertung beeinflusst werden kann. Die gewonnenen Erfahrungen sind sehr wertvoll, da solche Statistikprogramme auch die Basis für Daten sind, die im Rahmen der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln zu bewerten sind.

Die erste Mesokosmen-Studie in der FSA mit diesem Herbizid zeigt, dass eine sichere Vorhersage aus kleinskaligen Labor-Studien auf großskalige Mesokosmenstudien (auch Freiland-situation) unter naturnäheren Bedingungen zumindest für Metazachlor nicht gegeben ist. Bereits im ersten Wirkungsversuch mit der Anlage konnten signifikante Effekte des Herbizides bei niedrigeren Konzentrationen als in Laborversuchen nachgewiesen werden. Der häufig zitierte Einwand, Mesokosmen reagierten aufgrund der Pufferwirkungen von Ökosystemen unempfindlicher als Labortests, wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung nicht gestützt.

Während des Berichtszeitraums (2003-2004) liefen 4 weitere Versuche zu jeweils anderen Fragestellungen:

- Das Fachgebiet II 2.5 (Mikrobiologie und Parasitologie) des Umweltbundesamtes führte Untersuchungen in 2 Fließbrinnen der Außenanlage zum Einfluss von Licht auf die Absterberate von mikrobiellen Indikatoren und Krankheitserregern in Gewässern mit Blick auf die Novellierung der EU-Badegewässerrichtlinie durch. Dabei stellte sich heraus, dass sowohl unter Sonneneinstrahlung als auch bei abgedeckten Fließbrinnen die Indikatorbakterien viel schneller inaktiviert wurden als pathogene Bakteriophagen (Viren). Daher wäre die Einführung eines Indikators, der die Langlebigkeit von Viren in Gewässern besser abbildet als die Indikatorbakterien, eine sinnvolle Ergänzung der EU-Badegewässerrichtlinie.
- Gegen Entgelt nutzte die Arbeitsgruppe von Prof. Dudel aus dem Institut für Allgemeine Ökologie der TU Dresden zwei Fließbrinnen der Außenanlage, um natürlich Prozesse zur Uranretention in Feuchtgebieten zu untersuchen und so Vorschläge für die Reduktion von Uranbergbau-Altlasten in Oberflächengewässern infolge des Uranerzbergbaus zu erarbeiten. Dabei sollen in künstlichen Feuchtgebieten „sonnenenergiebetrieene“ biochemische Prozesse genutzt werden, um Uran mittels Wasserpflanzen festzulegen und so die Gewässerkonzentrationen zusenken. Die Auswertung des im Sommer 2004 durchgeführten Versuchs dauert noch an.



- In Kooperation mit der Brandenburgisch Technischen Universität Cottbus (Lehrstuhl Gewässerschutz, Forschungsstelle Bad Saarow) konnte der Einfluss von Totholz auf den vertikalen Wasseraustausch in Sandbächen untersucht werden. Die Untersuchungen wurden in 2 Fließbrinnen der FSA-Halle durchgeführt. Sie sind Grundlage für die Planung zukünftiger Sedimentprobennahmen für die Interpretation der Stoffverteilung und das Stoffverhalten in den Sedimenten der FSA-Mesokosmen. Das im UBA dazu kaum vorhandene Fachwissen, sowie die benötigten Messverfahren und Geräte wurden im Rahmen der Kooperation von der Uni Cottbus zur Verfügung gestellt.
- Zusammen mit der Arbeitsgruppe von Prof. Matthies der Universität Osnabrück (Institut für Umweltsystemforschung) wurden Versuche zum Austrag flüchtiger Stoffe aus dem Wasser in die Atmosphäre durchgeführt. Diese Studien dienen zur Überprüfung der Ausgasung, die allgemein als Teilprozess in Multimediamodellen berücksichtigt wird. Diese Modelle zur räumlichen Berechnung von Konzentrationsverläufen haben in der Risikobewertung von Stoffen eine zunehmende Bedeutung erlangt. Für die noch erforderliche, empirische Absicherung einzelner Parameter ist die FSA geeignet. Neben der Industriechemikalie MTBE (Methyl-Tertiär-Butyläther) sind auch Versuche mit zwei Duftstoffen geplant.

Im Rahmen des Übergangs in den Dauerbetrieb der FSA wurden ferner einige technische Verbesserungen im Bereich der Beleuchtung, des Temperaturmanagements und der Anzucht von Wasserpflanzen vorgenommen. Letzteres war notwendig geworden, um rechtzeitig auf ausreichend große Mengen an Wasserpflanzen vor Versuchsbeginn zurückgreifen zu können. Die Laborinfrastruktur konnte in diesem Jahr ebenfalls an die Erfordernisse angepasst werden. Mit dem Aufbau einer Datenbank, die dringend zur Bewältigung der erheblichen Datenmengen (ca. 1,5 Mio. Rohdaten und berechnete Daten pro Jahr) erforderlich ist, konnte nach erfolgreicher Vergabe in diesem Jahr begonnen werden. Mit der Fertigstellung ist im Mai 2005 zu rechnen.

Deutlich wurden Nachteile bei der Vergabe von begleitenden Analysen an externe Auftragnehmer. Der hohe Betreuungsbedarf beanspruchte erhebliche Arbeitszeit. Unplausible Ergebnisse und Mess-Ausreißer bei den beauftragten Analysen „einfacher“ Standardparameter wie Phosphat oder verschiedenen Stickstofffraktionen (Ammonium, Nitrit, Nitrat, filtrierter und Ges-Stickstoff) musste mit entsprechend zusätzlichem Zeiteinsatz nachgegangen werden. In einem konkreten Fall war z.B. beim Parameter Phosphat eine unzureichende Säuberung der Glasgefäße beim Auftragnehmer Ursache für Messausreißer. Ein anderes externes Labor war nur nach einigen Monaten Verzögerung in der Lage, plausible Ergebnisse zu liefern. Da das dortige Laborpersonal durch firmeninterne Umstrukturierungen zweimal im Auftragszeitraum wechselte, war so eine qualitative Kontinuität trotz entsprechender Standards (Zertifizierung) und Dokumentation gemäß international gültiger Normen offensichtlich nicht mehr gegeben. Ein Teil der bisher beauftragten Analysen wird jetzt in Eigenregie durchgeführt, um Veränderungen in den Mesokosmen umgehend zu erkennen und damit schnell handlungs- und entscheidungsfähig zu bleiben.

Um zukünftig auch mit der Bezeichnung dieser Anlage den vielfältigen Einsatzmöglichkeiten besser gerecht zu werden, wurde der Name in „Fließ- und Stillgewässer-Simulationsanlage“ geändert. Die gut eingeführte Abkürzung „FSA“ bleibt erhalten.



Abb. 1: Die Fließ- und Stillgewässer-Simulationsanlage mit Hallen- und Außenanlage auf dem Versuchsfeld Marienfelde
Im Vordergrund: Speicherteich und Werkstattgebäude

2 Untersuchung zur Wirkung und zum Verbleib von Metazachlor

2.1 Einführung in die Fragestellungen

Im Rahmen der Einfahrphase der FSA wurde die Anlage für den komplexen Untersuchungsgegenstand der Überprüfung von Stoffwirkungen (Wirkbetrieb) vorbereitet. Die Wirkstudie zum Herbizid Metazachlor in den Teich- und Rinnensystemen der FSA-Halle war das erste Großexperiment dieser Art, bei dem es auch darum ging, Erfahrungen für zukünftige Untersuchungen zu sammeln.



Abb. 2: Die Hallenanlage der Fließ- und Stillgewässer-Simulationsanlage auf dem Versuchsfeld Marienfelde

Im Vordergrund: Fließrinnen mit Beleuchtung und Online-Messtechnik

Pflanzenschutzmittel wie Herbizide, Insektizide oder Fungizide können während der Ausbringung auf landwirtschaftlich genutzte Flächen über Spraydrift (Windverlagerung von Sprühnebeln) in nahestehende Gewässer gelangen - vor allem in Fließ- und Stillgewässer sowie in Gräben, die zur Be- und Entwässerung von Äckern dienen. Einen weiteren Pfad in Gewässer stellt die Verlagerung des Herbizids in Böden dar. Von dort kann es im Interflow (bodenoberflächennahe Strömung in Böden) weiter in Dränagesysteme, Vorfluter oder ins Grundwasser gelangen. Ferner können Pflanzenschutzmittel bei starken Regenereignissen, vor allem in Gelände mit Hanglage in Gewässer eingeschwemmt werden (Run-off).

Die Auswirkungen von Pestiziden auf aquatische Systeme lassen sich in Teich- und Fließgewässer-Mesokosmen untersuchen. Mit Mesokosmen², die ein Ökosystem möglichst realitäts-

² Mesokosmen sind große, physikalisch begrenzte, sich ökologisch über einen längeren Zeitraum weitgehend selbsterhaltende Versuchssysteme, in denen ganze Lebensgemeinschaften und ihre Reaktion auf gezielte



nah abzubilden versuchen, ist es darüber hinaus möglich, Langzeitwirkungen auch über Jahre hinweg zu verfolgen sowie eventuelle Erholungsprozesse zu studieren. Mesokosmen erlauben die Beobachtung von Veränderungen auf den höchsten Organisationsniveaus (Population, Gemeinschaft, Ökosystem) anhand individueller Beobachtungsparameter (Caquet *et al.* 2000). Störungen der Struktur und Funktion von Ökosystemen durch Ausfall bestimmter ökologischer Ebenen sind ebenfalls nur in Mesokosmen nachvollziehbar. Aus all diesen Gründen stellen Untersuchungen in Mesokosmen mittlerweile die dritte Prüfstufe bei der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln dar (Caquet *et al.* 2000). Detaillierte Ausführungen zu Mesokosmen finden sich im Abschlussbericht der Einfahrphase FSA (UBA 2003) in den Kap. 2.3 und 2.4.

Besonders bei der Pflanzenschutzmittel-Zulassung werden Mesokosmen-Studien derzeit vergleichsweise häufig als sog. Teich-Studien durchgeführt, z.B. wenn das Toxizitäts-Expositionsverhältnis (TER) 100 (bei Akut-Testdaten) bzw. 10 (bei chronischen Testdaten) unterschreitet und damit zunächst Risiken für den Umweltbereich angezeigt werden. Liegen Mesokosmen-Untersuchungen vor, die den Qualitätsstandards entsprechen, erhalten diese Studien ein so hohes Gewicht im Bewertungsverfahren, dass die Ergebnisse auf der unteren Labor- oder Modellebene stark hinterfragt und relativiert werden können. Mit den Wirkversuchen in den Teichen und Rinnen der FSA soll die Kompetenz und Kontrollfunktion des Amtes bei der Zulassung von Chemikalien (Wirkstoffen) und Zubereitungen (Formulierungen) gestärkt werden.

Bei der Auswahl des Herbizids Metazachlor für die Etablierung des Wirkbetriebes ging es primär nicht darum, wissenschaftliches Neuland hinsichtlich der Untersuchung des Stoffverhaltens zu betreten, sondern einen geeigneten, exemplarischen Untersuchungsgegenstand für den Beginn wirkungsbezogener Versuche mit der FSA zu finden. Der Wirkstoff Metazachlor war dafür sehr gut geeignet. Obwohl einige Daten aus Einzelartentests vorliegen, gibt es nur wenige Informationen zum Verhalten und Verbleib von Metazachlor unter natürlichen Bedingungen. Die Untersuchung zum Verhalten und Verbleib des Wirkstoffs Metazachlor ist auch deshalb hoch aktuell, da

- er eines der am häufigsten angewendeten Herbizide im Rapsanbau in Brandenburg ist (>10 Tonnen pro Jahr; LUA 2001),
- es Nachweise von Metazachlor sowohl im Grundwasser als auch in Oberflächengewässern in Konzentrationen von <0,1 bis >100 µg·L⁻¹ gibt (Zullei-Seibert 1990, Kreuger 1998).

Metazachlor greift als Herbizid gezielt in den pflanzlichen Fettstoffwechsel ein und hemmt dadurch das Wachstum. Das Spektrum der Zielorganismen ist dabei recht breit und umfasst sowohl verschiedene Wildgräser wie auch Wildkräuter. Gelangt der Wirkstoff in Gewässer, so sind vor allem Makrophyten (größere Wasserpflanzen), aber auch Phytoplankter (Mikroalgen) direkt betroffen. Wenn Pflanzen, die an der Basis fast jeden Nahrungsnetzes stehen, geschädigt werden, kann das auch Auswirkungen auf alle anderen Organismen im System haben. Bezogen auf den verursachenden Wirkstoff werden diese Wirkungen als indirekt bezeichnet.

Ziel der Metazachlor-Wirkstudie war es, Effekte dieses Wirkstoffes auf allen ökosystemaren Ebenen der Teich- und Fließbrinnen-Mesokosmen zu erfassen und zu beschreiben. Im Weite-

Störungen unter mehr oder weniger kontrollierbaren, naturnahen Verhältnissen beobachtet werden können (Crossland *et al.* 1992)



ren sollten folgende Fragestellungen bearbeitet werden:

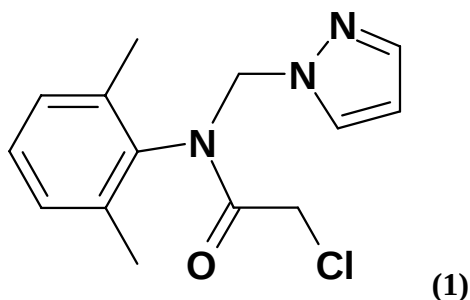
- Wie verhält sich der Wirkstoff im Wasser und im Sediment (Abbau, Metabolite)?
- Wie wirkt Metazachlor auf verschiedene Makrophytenarten?
- Welchen Einfluss hat Metazachlor auf das Makrozoobenthos (Schnecken) und das Plankton (Phyto-, Protozoo- und Zooplankton)?
- Sind die Effekte von Metazachlor in den Teichen und Rinnen auf Freilandbedingungen übertragbar?

Ergänzende Arbeiten im Rahmen von 3 Diplomarbeiten befassten sich mit

- dem zeitlichen Verlauf des Längenwachstums ausgewählter Makrophyten unter dem Einfluss von Metazachlor (Müller 2003),
- dem Vergleich der Ergebnisse aus dem Mesokosmen-Experiment mit den 2 Labor-tests, einem Wasserlinsentest an *Lemna* (Müller 2003) und einem Algentest (Overbeck 2004) unter Standard- und an Mesokosmen adaptierte Bedingungen,
- der Wirkung von Metazachlor auf den autotrophen Aufwuchs (Periphyton) sowie auf die Summenparameter Chlorophyll a (Pigmentanalysen) und Photosynthese (Puls-Amplituden-modulierte Fluoreszenz PAM) für Aufwuchs (Overbeck 2004) und Makrophyten (Müller 2003),
- der Prüfung der Eignung der Spitzschlammschnecke (*Lymnaea stagnalis*) als neuer Testorganismus für den Multispecies Freshwater Biomonitor[®], MFB (Wermann 2003).

2.2 Wirkstoff Metazachlor

2.2.1 Wirkstoff



CAS Nr. : 67129-08-2

Summenformel : $C_{14}H_{16}ClN_3O$

Molekulargewicht : $277,75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Wasserlöslichkeit : $0,43 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (20°C)

Verteilungskoeffizient n-Octanol / Wasser

(log Pow) (22°C) : 2,13

Abb. 3: Strukturformel von Metazachlor
(Datenquelle: BASF 2003)

Gebrauchsname : Metazachlor

Chemische Bezeichnung (IUPAC): N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(pyrazol-1-yl-methyl)-chloracetamid

Hersteller : BASF

Benutztes Handelspräparat zur Analyse: Pestanal®, 99,9 % Reinheit, Riedel-de-Haën

Benutztes Präparat zum Wirkversuch: 98,2% Reinheit, BASF

2.2.2 Wirkmodus

Das Herbizid Metazachlor gehört in die Stoffgruppe der α -Chloracetamide. Der Wirkmechanismus der Chloracetamide ist noch nicht endgültig aufgeklärt, jedoch wird das α -Chloratom für die Reaktivität und Herbizidwirkung verantwortlich gemacht. Chloracetamide stören generell den Zellmetabolismus, den größten Effekt hat jedoch die Inhibition der Biolipidsynthese von Fettsäuren mit mehr als 20 Kohlenstoffatomen, die Abnahme der Enzymaktivitäten und die Inhibition der Zellteilung (Weisshaar *et al.* 1988). Schmalfuß *et al.* (1998) berichten über hemmende Effekte durch Chloracetamide auf die *de novo*-Fettsäure Synthese, den Lipid-Metabolismus (Sättigung von Doppelbindungen, Kettenverlängerung) und die sekundären Lipid-Stoffwechselwege (z.B. Reduktion von epikutikularen Wachsen).

Langkettige Fettsäuren dienen der Stabilisierung der Zellwände höherer Pflanzen bzw. der Zellmembranen von Algen. Morphologisch äußert sich die Hemmung der Synthese langkettiger Fettsäuren bei der Grünalge *Scenedesmus acutus* in vergrößerten, angeschwollen wirkenden Zellen mit dünnen Zellmembranen und einer beeinträchtigten Zellteilung. Weisshaar *et al.* (1988) beobachteten bei Untersuchungen an *S. acutus* als schnellsten sichtbaren Effekt eine Inhibition der Acyl-Lipid-Bildung, welche bei einer Inkubation mit Metazachlor binnen weniger als einer Stunde auftrat. Hier reichern sich vor allem einfach ungesättigte (18:1) und gesättigte (16:0) kurze Fettsäuren als Vorstufen von sehr langkettigen Fettsäuren an. Fettsäuren mit mehreren Doppelbindungen werden im Gegensatz zur Kontrolle deutlich weniger gebildet. Auch die Aufnahme von Acetat, dem Grundbaustein der Fettsäuren, wird konzentrati-

onsabhängig gehemmt. In drei Stunden wurde die Acetataufnahme bei *S. acutus* um 50 % inhibiert (Weisshaar *et al.* 1988). Acetat wird als Acetyl-Coenzym A zur Fettsäureverlängerung benötigt. Neue Untersuchungen haben gezeigt, dass Metazachlor eine kovalente Bindung mit dem aktiven Cystein-Teil von kondensierenden Enzymen eingeht und somit diese Enzyme irreversibel inaktiviert werden (Eckermann *et al.* 2003).

2.2.3 Anwendung und Verteilung in der Umwelt

Das Herbizid Metazachlor wird hauptsächlich im Feld- und Gemüsebau von Brassicaceen (Kreuzblütler) wie Raps, Meerrettich, Stoppel-, Kohl- und Speiserübe, div. Kohlsorten (Chinakohl, Wirsing, Grünkohl, Kohlrabi, Blumenkohl, Kopfkohl, Rosenkohl und Brokkoli), aber auch bei Johanniskraut, Ziergehölzen und -pflanzen eingesetzt (BVL 2004).

Metazachlor wird als Herbizid gegen eine Vielzahl einjähriger „Ungräser“ und „Unkräuter“ angewendet. Handelsübliche Präparate enthalten Metazachlor in unterschiedlichen Gewichtsanteilen, teilweise auch in Kombination mit weiteren herbiziden Wirkstoffen. So sind z.Z. in Deutschland die Präparate Butisan (43,5 %), Butisan Top (37,5 %) und Nimbus CS (22,5 %) verfügbar (BVL 2004).

Tab. 1: Metazachlor-Konzentrationen in drei Fließgewässern Europas

Standort	Konzentration [µg·L ⁻¹]	Probenahme -jahr	Probenahme	Referenz
Südschweden Vemmenhög - Flusseinzugsgebiet	0,86	1990	k.A.	Kreuger <i>et al.</i> 1998
	0,01	1991	k.A.	
Südschweden Vemmenhög Fluss- einzugsgebiet	3,6	1990-92	wöchentlich	Kreuger 1998
	1,3	1990-92	monatlich	
	200	1992-96	wöchentlich	
	48,5	1992-96	monatlich	
Nordgriechenland Aliakmon	>0,28	1990-92	k.A.	Samara 1994
Rhein Wiesbaden	0,22	1987-88	Monatsmischprobe	Haberer 1989
Rhein Bad Honnef	0,06	1988	Gewässerüberwachung	
Rhein Köln	0,35	1987	Einzelprobe	
Rhein Düsseldorf	0,14	1987-88	Monatsmischprobe	
Rhein Wesel	0,14	1987-88	Monatsmischprobe	
Rhein Kleve- Bimmen	0,06	1988	Gewässerüberwachung	
Rhein Baden- Württemberg	0,01-150	1990	k.A.	Zullei-Seibert 1990
Rhein Nordrhein- Westfalen	>0,1	1990	k.A.	Zullei-Seibert 1990

Bei der Behandlung von Winterraps, der mengenmäßig wahrscheinlich wichtigsten Anwendung, werden z.B. 1,5 Liter der Spritzbrühe des Pflanzenschutzmittel Butisan je Hektar durch Spritztechnik nach dem Auflaufen (Keimen der Rapssamen) ausgebracht. In der Nähe von Oberflächengewässern muss die Ausbringung mit verlustmindernden Geräten erfolgen.



Ein Verzicht auf den Einsatz verlustmindernder Technik ist nur dann möglich, wenn bei der Anwendung des Mittels ein Abstand von mindestens 20 m Oberflächengewässern eingehalten wird, die nicht nur gelegentlich Wasser führen. Bei einer Hangneigung $\geq 2\%$ und Gewässernähe müssen ein 20 m breiter bewachsener Randstreifen oder entsprechende Auffangsysteme für die Abschwemmung von Wasser und Boden verfügbar sein (BVL 2004).

Auf die Äcker im stark landwirtschaftlich geprägtem Bundesland Brandenburg gelangten im Jahr 2001 etwa 62.900 kg Metazachlor (Landesumweltamt Brandenburg 2001). Im Vergleich zum Jahr 1998/99 stieg dabei die eingesetzte Wirkstoffmenge um 34 % an.

In Fließgewässern (Vemmenhög in Schweden, Aliakmon in Griechenland, Rhein in Deutschland) wurden 0,01 bis maximal $200\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Metazachlor im Zeitraum von 1990 - 96 nachgewiesen (Tab. 1). Dabei befindet sich der am häufigsten detektierte Bereich zwischen 0,1 und $1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Zwei extreme Maxima von 150 und $200\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ wurden im Rhein (Bereich Baden-Württemberg) und im Vemmenhög-Einzugsgebiet verzeichnet. Diese beispielhaft aufgeführten Fließgewässer als Vertreter für aquatische Ökosysteme zeigen eine hohe Spannweite an im Freiland vorkommenden Konzentrationen. Die Länderarbeitsgemeinschaft für Wasser (LAWA) gibt als Zielvorgabe für Oberflächengewässer mit einem sogenannten guten ökologischen Zustand eine Höchstkonzentration von $0,4\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Metazachlor vor (Kussatz *et al.* 1999).

2.2.4 Abbau und Metabolismus

2.2.4.1 Abbau von Metazachlor

In Versuchen konnte gezeigt werden, dass Metazachlor (1) im Boden weitgehend stabil gegen Hydrolyse ist, soweit die Mikroflora des Bodens nicht zur Wirkung kommt. Hierzu wurde Metazachlor in sterilisierte und mit keimfreiem Wasser angefeuchtete Bodenproben eingebracht. Nach einem Monat der Inkubation wurden 95 - 100 % extrahiert und nachgewiesen (Rouchaud *et al.* 1992). Auch bei einer Inkubation in wässriger Pufferlösung pH 6 wurden weniger als 5 % Metazachlor umgesetzt.

Der biologische Abbau von Metazachlor (1) läuft über verschiedenartige Mikroorganismen des Bodens. Bei einer Dotierung von Bodenproben mit Metazachlor sowie jeweils zusätzlich mit Cycloheximid (fungizides Antibiotikum), Novobiocin (bakterizides Antibiotikum) und Natriumazid (Totalbiozid) wurde ein gebremster Abbau von Metazachlor gegenüber Bodenproben ohne Behandlung mit Fungizid oder Bakterizid festgestellt, jedoch war die deutlichste Hemmung nach der Behandlung mit Natriumazid zu beobachten (Allen & Walker 1988).

Im Allgemeinen kann der Abbau von Metazachlor im Boden mit einer Zerfallsgleichung 1. Ordnung beschrieben werden, jedoch spielen für die Deutung der Zerfallskonstanten sowohl mikrobiologische als auch physikalisch-chemische Parameter eine Rolle (Allen & Walker 1987). Von Walker und Welch (1991) wurde auch der Abbau von Metazachlor an einer Bodenprobe (10 % Wassergehalt) unter Laborbedingungen bei $+20^\circ\text{C}$ getestet, wobei eine Halbwertszeit von etwas über 20 Tagen gefunden wurde. Von Aden *et al.* (1999) wurde der Abbau von Metazachlor an Bodenproben mit unterschiedlichem Wassergehalt bei verschiedenen Temperaturen unter Laborbedingungen untersucht. Bei $+30^\circ\text{C}$ lag die Halbwertszeit bei ca. 8 Tagen, bei $+20^\circ\text{C}$ bei ca. 16 Tagen, bei niedrigeren Temperaturen jedoch über 40 Tagen (s. Kap. 2.4.1.3).

2.2.4.2 Metabolisierung und nachweisbare Metabolite

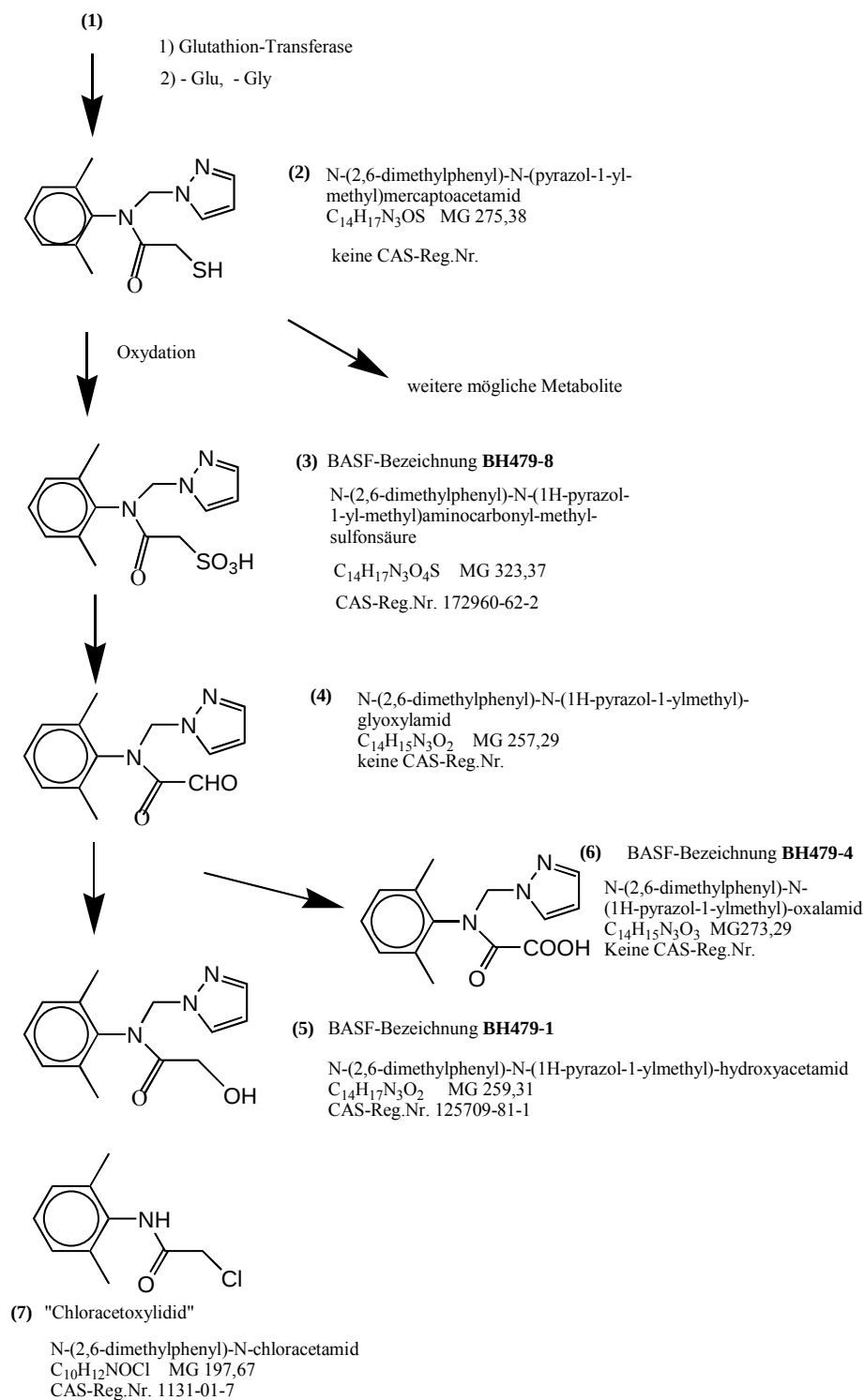


Abb. 4: Metabolisierungspfad von Metazachlor im Boden nach Cook *et al.* 1996

Ein bekannter Metabolisierungspfad (Abb. 4) im Boden ist der Angriff mit Glutathion-Transferase, bei dem das Chloratom (Cl) des Chloracetamids durch ein Schwefelatom (S) im Cystein eines Tripeptids substituiert wird. Über die Abspaltung von Glutaminsäure und Glycin wird schließlich intermediär ein Thiol vom Typ R-CH₂SH (2) freigesetzt, das durch Oxydation schnell in das Sulfonat (3) übergeht (Cook *et al.* 1996). Dieser Weg gilt auch für weitere Chloracetamid-Herbizide, wobei das entsprechende Sulfonat analytisch nachgewiesen werden kann.

Durch mikrobielle Desulfonierung entsteht hieraus intermediär der Aldehyd (4), der reduktiv in den Alkohol (5), Metabolit BH 479-1, sowie durch Oxydation in die Carbonsäure (6), Metabolit BH 479-4, überführt wird (Cook *et al.* 1996). Die Metazachlor-Metaboliten BH 479-1, BH 479-4 und BH 479-8 sind analytisch erfassbar.

Ein weiterer Metabolit entsteht durch Abspaltung des N-Methylpyrazol. Hierbei bildet sich das Chloracetamid des 2,6-Dimethylanilins (7). Aus dem freigesetzten 2,6-Dimethylanilin kann mikrobiell eine Kondensation mit Formaldehyd stattfinden, wobei ein Dimer entsteht, das bei Untersuchungen der Metabolisierungspfade anstelle von 2,6-Dimethylanilin in geringen Konzentrationen nachgewiesen wurde (Rouchaud *et al.* 1992).

Vom System Wasser-Sediment sind kaum Untersuchungen bekannt. Als Hauptmetabolit im wässrigen System wird BH479-4 angegeben (Keller 1990), darüber hinaus wird auch BH479-1 genannt. Berichtet wurde von einer Halbwertszeit zwischen 14 und 17 Tagen für Metazachlor im Wasser-Sediment-System bei aerobem Abbau unter Laborbedingungen bei Raumtemperatur (BASF 1989). Amerikanische Untersuchungen von Oberflächenwasser auf die zum Metazachlor analogen Metabolite von Acetochlor, Alachlor und Metolachlor (Ferrer *et al.* 1997, Scribner *et al.* 2000) unterscheiden nicht zwischen Metabolismus im Boden und Wasser-Sediment-System.

2.2.5 Ökotoxikologie

Ökotoxikologische Studien sind für Fische, Daphnien, Wasserpflanzen, Algen sowie Mikroorganismen publiziert (Tab. 2). Dabei zeigen Fische LC₅₀-Werte nach 96 h (50 %-ige Letalkonzentrationen) zwischen 4,4 und 15 mg·L⁻¹ (BASF 2003, FAO 1999). Daphnien erweisen sich mit einer 48 h-EC₅₀ (50 %-ige Effektkonzentration) von 22,3 mg·L⁻¹ als vergleichsweise wenig empfindlich (FAO 1999). Die höchste EC₅₀ von 176 mg·L⁻¹ nach 17 h erreichen Mikroorganismen im Belebtschlamm (BASF 2003).

Deutlich sensibler reagieren Wasserpflanzen mit EC₅₀-Werten zwischen 11 und 417 µg·L⁻¹ (11 - 14 d), wobei hier die submersen (untergetauchten) Pflanzen im Vergleich zu den emersen Pflanzen (Sumpfpflanzen) niedrigere EC₅₀-Werte aufweisen (Kubitza & Dohmen 2002). Die niedrigste 50 %-ige Effektkonzentration ist für die Kleine Wasserlinse *L. minor* mit 11 µg·L⁻¹ (7 d) ermittelt worden (Kubitza & Dohmen 2002). Bei Reiskeimlingen im wässrigen Milieu wurde mit einer EC₅₀ von 50 nM (13,9 µg·L⁻¹) ebenfalls ein vergleichsweise niedriger Wert ausgewiesen (Böger & Matthes 2002).

Verschiedene Grünalgenarten zeigten keine einheitliche ökotoxikologische Sensitivität an. So sind die 50 %-igen Effektkonzentrationen bei der Grünen Kugelalge *Chlorella spec.* mit 1,63 mg·L⁻¹ (96 h) fünfzigfach größer als bei *Pseudokirchneriella subcapitata* mit 31 µg·L⁻¹ (72h) (FAO 1999, BASF 2003).

Tab. 2: EC₅₀- und LC₅₀-Werte verschiedener Organismen bei Metazachlor-Applikation aus publizierten Laborstudien

Art	Organismus	Test	Ergebnis	Referenz
<i>Salmo gairdneri</i> (Regenbogenforelle)	Fisch	LC ₅₀ (96 h)	4,4 mg · L ⁻¹	BASF 2003
<i>Lepomis macrochirus</i> (Sonnenbarsch)	Fisch	LC ₅₀ (96 h)	15 mg · L ⁻¹	FAO 1999
<i>Cyprinus carpio</i> (Karpfen)	Fisch	LC ₅₀ (96 h)	15 mg · L ⁻¹	FAO 1999
<i>Daphnia magna</i>	Wasserfloh	EC ₅₀ (48 h)	22,3 mg · L ⁻¹	FAO 1999
<i>Lemna minor</i> (Kleine Teichlinse)	Schwimmblattpflanze	EC ₅₀ (7 d)	11 µg · L ⁻¹	Kubitza & Dohmen 2002
<i>Stratiotes aloides</i> (Krebsschere)	Wasserpflanze, submers	EC ₅₀ (14 d)	49 µg · L ⁻¹	Kubitza & Dohmen 2002
<i>Elodea canadensis</i> (Kanad. Wasserpest)	Wasserpflanze, submers	EC ₅₀ (14 d)	73 µg · L ⁻¹	Kubitza & Dohmen 2002
<i>Potamogeton natans</i> (Schwimm. Laichkraut)	Wasserpflanze, submers	EC ₅₀ (14 d)	> 200 µg · L ⁻¹	Kubitza & Dohmen 2002
<i>Ceratophyllum demersum</i> (Gem. Hornblatt)	Wasserpflanze, submers	EC ₅₀ (14 d)	32 µg · L ⁻¹	Kubitza & Dohmen 2002
<i>Myriophyllum heterophyllum</i> Verschiedenblättr. Tausendblatt	Wasserpflanze, submers	EC ₅₀ (14 d)	80 µg · L ⁻¹	Kubitza & Dohmen 2002
<i>Callitriche palustris</i> (Sumpfwasserstern)	Wasserpflanze, submers	EC ₅₀ (14 d)	24 µg · L ⁻¹	Kubitza & Dohmen 2002
<i>Oryza spec.</i> (Reiskeimlinge)	Wasserpflanze, emers	EC ₅₀	13,88 µg · L ⁻¹	Böger & Matthes 2002
<i>Iris pseudacorus</i> (Sumpf-Schwertlilie)	Wasserpflanze, emers	EC ₅₀ (11 d)	>417 µg · L ⁻¹	Kubitza & Dohmen 2002
<i>Hippuris vulgaris</i> (Tannenwedel)	Wasserpflanze, emers	EC ₅₀ (11 d)	>417 µg · L ⁻¹	Kubitza & Dohmen 2002
<i>Veronica beccabunga</i> (Bachungen- Ehrenpreis)	Wasserpflanze, emers	EC ₅₀ (11 d)	365 µg · L ⁻¹	Kubitza & Dohmen 2002
<i>Chlorella spec.</i> (Grüne Kugelalge)	Grünalge	EC ₅₀ (96 h)	1,63 mg · L ⁻¹	FAO 1999
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (-/-)	Grünalge	EC ₅₀ (72 h)	31 µg · L ⁻¹	FAO 1999
Mikroorganismen im Belebtschlamm		EC ₅₀ (17 h)	176 mg · L ⁻¹	BASF 2003



2.3 Material und Methoden

2.3.1 Beteiligte Labore

An der Durchführung der wasserchemischen und biologischen Analysen waren folgende Labore beteiligt:

Labor 1: Versuchsdesign, Versuchsvor- und Nachbereitung, Probenahme, Feldmessungen, Probenaufbereitung, lösliche Nährstofffraktionen (N, P, Si), Alkalinität, DOC, TOC, Chlorophyll, Seston, Zooplankton, Kap. 2.3.5, 2.3.6

Labor 2: Kationen: ausgesuchte Alkali-, Erdalkali und Schwer- und Halbmetalle, Kap. 2.3.5.5

Labor 3: Anionen: Cl, SO₄; Kap. 2.3.5

Labor 4: Nährstoffe N und P mit anorganischen und Gesamtfractionen, Phyto- und Protozooplankton, Kap. 2.3.5, 2.3.6

Labor 5: Versuchsdesign, Metazachlor und Metabolite, Kap. 2.3.4

Labor 6: Zooplankton, Kap. 2.3.6

2.3.2 Versuchsaufbau und Zeitplan

2.3.2.1 Versuchsdesign

Die Anzahl identischer Mesokosmen in der FSA ist auf das für eine statistische Auswertung erforderliche Minimum von jeweils 8 beschränkt (je 8 Rinnen und Teiche in der Halle und in der Außenanlage). Für das Design eines Effektversuches, bei dem das Vorliegen einer Konzentrations-Wirkungsbeziehung geprüft werden soll, ergeben sich 2 grundsätzliche Möglichkeiten:

1. Einteilung der jeweils 8 Systeme in eine Kontroll- und 3 Applikationsgruppen mit jeweils einem Replikat (Wiederholung) pro Ansatz.

Vorteil ist, dass alle Behandlungsgruppen im Doppelansatz gefahren werden und Streuungen durch Mittelung z.T. reduziert werden. Nachteil ist, dass nur drei Konzentrationsstufen verfügbar sind, die nur unter günstigen Bedingungen eine Konzentrations-Wirkungs-Beziehung abbilden können, ist die Auswahl der geeigneten Konzentrationsabstufungen schwer zu prognostizieren, wenn sowohl starke als auch schwache Wirkstoffeffekte erfasst werden sollen. Zur statistischen Auswertung bieten sich multivariate Verfahren wie der PRC (Principle Response Curves) an wie sie im Software-Paket CANOCO[®] zur Verfügung stehen. Im günstigsten Fall ist eine NOEC (no-observed-effect-concentration) für die Gesamtgemeinschaft ableitbar, d.h. einzelne Konzentrationsstufen können gegenüber der Kontrolle statistisch getestet werden.

oder

2. Einteilung in eine Kontrollgruppe mit mindestens 2 Replikaten und Behandlung der restlichen Systeme mit jeweils unterschiedlichen Konzentrationen.

Durch den Verzicht auf Replikate bei der Behandlung sind bis zu 6 Konzentrationsabstufungen verfügbar, mit denen eine Konzentrations-Wirkungs-Beziehung leichter abzubilden wäre. Der Nachteil ist jedoch, dass Streuungen einzelner Systeme nicht durch Mittelwertbildung der Replikate ausgeglichen werden. Da bei Einsatz der Probit-Ana-

lyse zur statistischen Ableitung sog. EC_x - oder LC_x -Werte (EC = effect concentration, analog: LC = lethal concentration) bei z.B. 50 % Effekt als EC_{50} oder LC_{50} (starke Effekte) berechnet werden können, wird eine monoton fallende Datenfolge benötigt. Sind die Messwertstreuungen groß und ist eine monoton fallende Beziehung nicht gegeben, kann eine Auswertung mit diesem Ansatz nicht erfolgen. Auch in diesem Fall ist eine multivariate Auswertung mit einem PRC-Ansatz beim Vorliegen einer Zeitserie möglich. Durch den Wegfall von Replikaten kann nur die Gesamtheit aller Behandlungsklassen auf Signifikanz gegenüber der Kontrolle getestet werden.

Da es sich um den ersten Effektversuche in der Anlage handelte und außerdem keine aussage-reichen Informationen zum Verhalten bei Mesokosmenstudien für diesen Wirkstoff vorlagen, wurde der EC_x -Ansatz³ (Alternative 2) gewählt. Die Kontrollgruppe wurde im Dreifachansatz (Triplikat) und die Applikation des Wirkstoffs jeweils im Einfachansatz ohne Wiederholung, aber mit 5 verschiedenen Konzentrationen bestimmt (Abb. 5).

Folgende Startkonzentrationen wurden ausgewählt: $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ und $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Metazachlor. Mit den ausgewählten Konzentrationen sollte sichergestellt werden, auftretende Effekte mit einer S-Kurve beschreiben zu können.

Die Zuordnung der einzelnen Systeme auf Kontroll- und Belastungsgruppen erfolgte per Losverfahren (Zufall). Um den Ablauf der Probenahme zu vereinfachen und Kontaminationen der dazu eingesetzten Geräte zu vermeiden, war die Zuordnung bei Teichen und Rinnen gleich (Abb. 5). Davon abweichend wurden die Randsysteme T8 und R8 als Kontrollsysteme „gesetzt“, da sich diese Systeme in der Einfahrphase 2002 wg. Seitenlichteffekte etwas anders entwickelt hatten und diese Abweichungen nicht als „falsch positive“ Wirkungen bei einer Wirkstoffdotierung interpretiert werden sollten. Maßnahmen zur Verringerung des Streulichtes waren bereits in der Einfahrphase ergriffen worden, jedoch war der Erfolg dieser Aktionen noch nicht absehbar (vgl. Abschlussbericht Einfahrphase UBA 2003, Kap. 3.1.3).

2.3.2.2 Etablierung der Systeme

Die technische Ausstattung der Fließ- und Stillgewässer-Simulationsanlage ist detailliert im Internet www.umweltbundesamt.de/fsa und bei Mohr *et al.* (2004) beschrieben.

Der weitere Versuchsaufbau war mit der Einrichtung der Hallensysteme im Rahmen der Einfahrphase weitgehend vorgegeben (s. ausführlich Abschlussbericht Einfahrphase UBA 2003: Kap. 3.2):

³ Bei Einsatz des EC_x -Ansatzes lässt sich neben den starken Effekten der EC_{50} auch eine LOEC (Low Observed Effect concentration) mit schwachen Effekten (EC_{10} oder EC_{20}) berechnen. Im Vergleich zur Berechnung einer NOEC (No Observed Concentration) weist dieser Ansatz methodische Vorteile auf (Pack 1993).

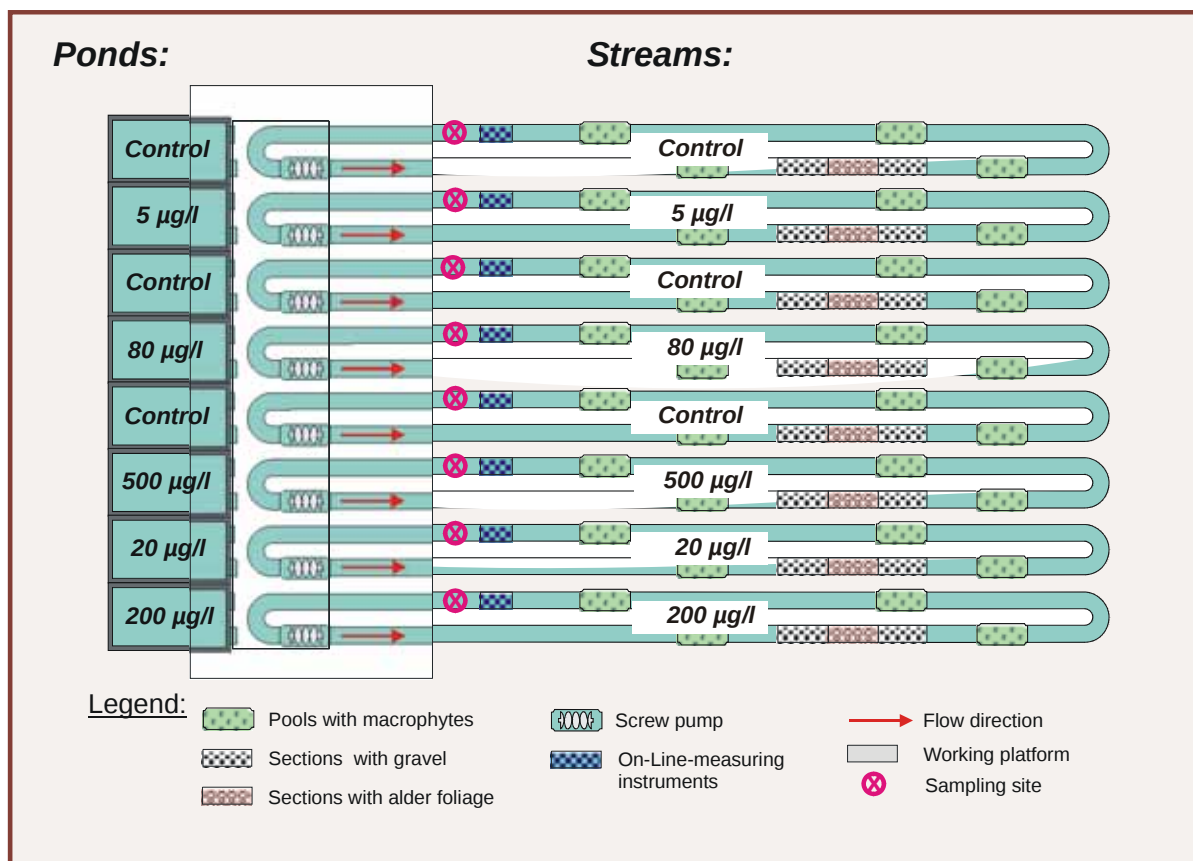


Abb. 5: Zuordnung und Verteilung von Kontrollen und Dotierungen auf die Teiche und Fließbrinnen im Rahmen des Metazachlor-Versuchs (04.-10.2003)

(ponds: Teiche, Streams: Fließbrinnen, pool: Erweiterungsbecken mit Makrophyten, gravel: Kies, alder foliage: Erlenlaub, screw pump: Schneckenpumpe, on-line-measuring instruments: Online-Messeinrichtungen, flow direction: Fließrichtung, working platform: Arbeitsbühne)

Die Fließbrinnen und die Teiche wurden bereits 2001 mit geprüften Mittelsand und konditioniertem Weichsediment befüllt (vgl. Abschlussbericht Einfahrphase UBA 2003, Kap. 3.2). In den Fließbrinnen wurden kurze Fließabschnitte mit Kies verschiedener Größenklasse sowie mit Erlenlaub befüllten Säcken ausgestattet (Abb. 5). Die Teiche wiesen ein Böschungsprofil auf, das einen Uferausschnitt simulierte. Die mittlere Wassertiefe lag bei den Rinnen bei 44,5 cm (Freiwasservolumen ca. 34 m³). Die Teiche hatten eine maximale Wassertiefe von 125 cm (Freiwasservolumen ca. 14 m³) (Abb. 6).

Bereits 2001 und 2002 wurden Makrophyten gezielt gepflanzt, die 2003 relativ einheitliche Bestände ausbildeten: In den Erweiterungsbecken der Rinnen waren jeweils artenrein das schwimmende Laichkraut (*Potamogeton natans* L.) (Becken C; Abb. 15) und das Quirlblättrige Tausendblatt (*Myriophyllum verticillatum* L.) vertreten (Becken B; Abb. 15). In den Teichen siedelte am Ufer teils ins Wasser hineinragend der Wasserknöterich (*Polygonum amphibium* L.) neben anderen emersen Sumpfpflanzen (Seggen *Carex spec.*, Schwertlilie *Iris pseudacorus* L., Sumpf-Vergissmeinnicht *Myosotis palustris* L.), die jedoch nur Kleinstbestände bildeten. Im oberen Flachwasserbereich der Uferböschung siedelte das schwimmende Laichkraut (*Potamogeton natans* L.) und im unteren Bereich und im „Tiefenwasser“ das Quirlblättrige Tausendblatt (*Myriophyllum verticillatum* L.) sowie benachbart an zwei Stellen die Armleuchteralge *Chara vulgaris* (Abb. 6).

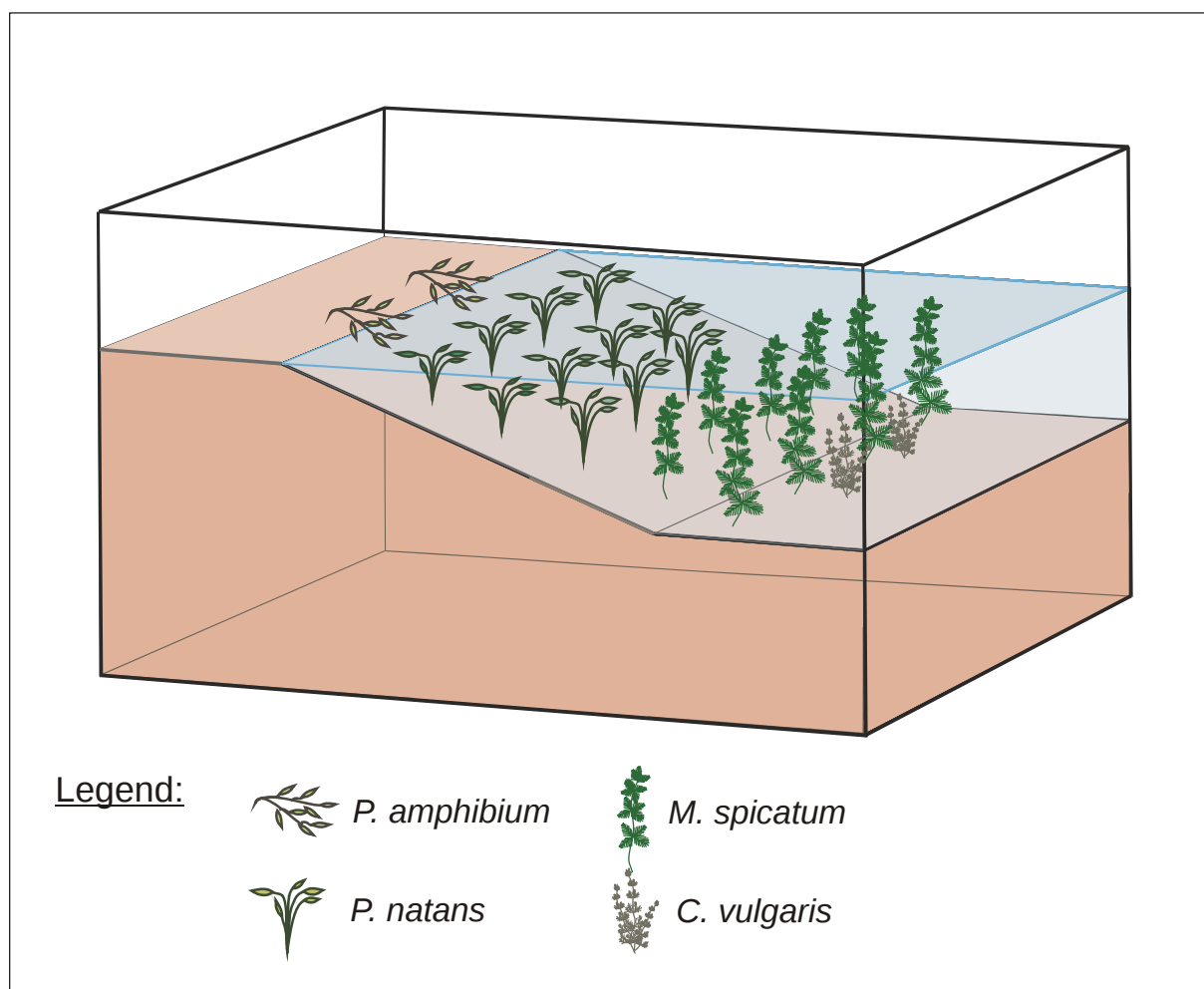


Abb. 6: Schematischer Querschnitt eines Versuchsteiches mit Böschung und der Makrophytenverteilung (Wasser-Knöterich: *P. amphibium*, Schwimmendes Laichkraut: *P. natans*, Quirlblättrige Tausendblatt : *M. verticillatum*, Armleuchteralge: *C. vulgaris*)

Vereinzelte traten in Rinnen und Teichen die Kanadische Wasserpest (*Elodea canadensis* Michx.), das gemeine Hornkraut (*Ceratophyllum demersum* L.), die Seekanne (*Nymphoides peltata* Hill.) sowie der Sumpfwasserstern (*Callitriche palustris* L. emend.) auf, die in der Folge diverser Anpflanzungsversuche in die Systeme gelangt waren. Diese Bestände waren meist sehr klein, z.T. nur temporär (*C. palustris*) vorhanden und spielten für die quantitative weitere Auswertung keine Rolle.

Die künstliche Beleuchtung (vgl. Abschlussbericht der Einfahrphase 3.1.3) wurde so ein- und ausgeschaltet, dass die über die Sheddachfenster natürlich eintretende Dämmerung dem Schaltvorgang eine Stunde vor- bzw. nachlief. Die an den Einlaufstutzen der Teiche montierten Ventilatoren (vgl. Abschlussbericht der Einfahrphase FSA, UBA 2003: Kap. 3.1.4) sorgten von 17 bis 23 Uhr und von 1 bis 7 Uhr durch Anblasen des Wasserkörpers für eine regelmäßige Umwälzung in den Teichen. Die Leitfähigkeit des Teich- bzw. Rinnenwassers wurde vor dem Versuch auf ca. $550 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bzw. ca. $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ eingestellt.

2.3.2.3 Spezielle Vorbereitungen der Mesokosmen

Im Anschluss an die Einfahrphase der FSA wurden die 8 Teiche und 8 Rinnen der Hallenanlage von Nov. 2002 bis April 2003 für den Metazachlor-Versuch vorbereitet.

Im Februar 2003 mussten zwei Teiche abgelassen werden, weil in einem Teich (Teich 2, der später mit $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dotiert wurde) eine fertigungsbedingte Leckage aufgetreten war und in dem anderen (Teich 7, der später mit $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dotiert wurde) die zahlreichen, über den gesamten Boden verteilten Glassplitter einer werksseitig fehlerhaft montierten und deshalb geplatzten HQI-Lampenscheibe beseitigt werden mussten. Im Teich 7 rutschte infolge des etwas zu schnellen Wasserablassens die Böschung vor allem im Bereich des gepflanzten Laichkrauts (*Potamogeton*) leicht ab. Die Böschung wurde nachmodelliert und Pflanzen nachbesetzt.

Im März 2003 wurden die über ein Jahr gewachsenen Makrophyten-Beständen durch Nach- und Umpflanzen in allen Teich- und Rinnen-Systemen angeglichen (Abb. 3).



Abb. 7: Tauchgang zur Nachpflanzung von Makrophyten in den Teichen vor der Wirkstoffapplikation (Quelle: Autoren)

Vor dem Animpfen der Systeme mit tierischen Organismen wurden die 2002 eingesetzten Stichlinge (*Gasterosteus aculeatus*) komplett aus den Teichen gefischt. Außerdem wurde überschüssiges Sediment aus den Rinnen abgesaugt. Danach wurden in den Rinnen die Erlenlaubsäcke (je 6 Stück) erneuert und dann mit ca. 70 Bachflohkrebsen (hauptsächlich *Gammarus pulex*) pro System neu besetzt. Ferner erfolgte Besatz bzw. Beimpfung aller Mesokosmen mit Freilandplankton sowie u.a. mit Tubifex, Teller- und Sumpfschnecken, Wasserwanzen, Käferlarven und Rückenschwimmern.



2.3.2.4 Zeitplan

Die wichtigsten Termine und Maßnahmen während des Metazachlor-Versuches sind in Tab. 3 zusammengefasst:

Tab. 3: Wichtige Maßnahmen in den Teich- und Rinnen-Mesokosmen während des Metazachlor-Versuches

Datum	System	Maßnahme
Ab 09.04.2003	Rinnen	Mischung der Wasserkörper untereinander über Heberschläuche
28.04.2003	Rinnen	Trennung der Systeme
Ab 14.05.2003	Teiche	Mischung der Wasserkörper untereinander über den Pumpensumpf bei gleichzeitig geöffneten Schotts
22.05.2003	Teichen	Trennung der Systeme
02.06.2003	Teiche und Rinnen	Applikation von Metazachlor
Ab 21.10.2003	Teiche	Versuchende und Endbonitierung (Ernte)
Ab 21.11.2003	Rinnen	Versuchende und Endbonitierung (Ernte)

Um eine gleiche Verteilung von Planktonorganismen und Nährstoffen zu erzielen, wurden die Wasserkörper der Teiche und Rinnen über einen längeren Zeitraum durchmischt (Tab. 3).

Das Messprogramm zum Metazachlor-Wirkversuch wurde im Zeitraum 08.04.03 - 06.10.03 mit insgesamt 14 Zeitserien, d.h. 14 Probennahmetermeninen pro Mesokosmos durchgeführt. Die Metazachlor-Analytik lief größtenteils zeitgleich dazu ab (Tab. 4).

Die deutlichen Verdunstungsverluste in den Mesokosmen der Hallenanlage vor allem in der warmen Jahreszeit wurden durch wiederholte Nachspeisungen von vollentsalztem Wasser ausgeglichen (Tab. 5). Für die Teiche und Rinnen ergaben sich mittlere Verdunstungsraten, die in der Periode 3.06.- 10.9.2002 etwa zwischen $0,9 - 2,3 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$ liegen.

Um die Nährstoffversorgung der Makrophyten in den Mesokosmen zu gewährleisten, wurden die Systeme bei Unterschreitung eines Schwellenwertes (für Silikat: $0,25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Si}$, für Nitrat: $0,10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NO}_3\text{-N}$ für Phosphat $0,003 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PO}_4\text{-P}$) mit Silikat, Nitrat und Phosphat gedüngt (Tab. 6). Generell erfolgte die Ausbringung durch einmaliges Aufsprühen der Nährlösung mit einer Gieskanne auf die Wasseroberfläche. Da die Phosphoraufnahme durch Wasserpflanzen nach einmaliger Dosierung sehr rasch erfolgte und das Phosphatangebot im Wasserkörper jeweils schnell absank, wurde Phosphat tropfenweise über einen Zeitraum mehrerer Tage zugeführt. Dosierte wurde über Spritzenkanülen, durch die die Nährlösung aus Kanistern langsam zutropfen konnte. Die Durchmischung erfolgte in den Rinnen über die Wasserströmung, in den Teichen mit Hilfe der durch die Ventilatoren erzeugten Wasserbewegung.



Tab. 4: Messprogramm (Biologie/Wasserchemie, Metazachlor-Analytik) für den Metazachlor-Wirkversuch

Datum Probennahme	Plankton/ Wasserchemie	Metazachlor Analytik Wasser	Metazachlor Analytik Sediment
08. 04.03	x	-	-
05. 05.03	x	-	-
26.05.03	x		-
02.06.03	-		-
03.06.03	x	x	-
04.06.03	-	x	
05.06.03	-	x	-
06.06.03	-	x	-
10.06.03	x	x	-
12.06.03	-	x	-
16.06.03	-	x	x
19.06.03	-	x	-
23.06.03	x	x	-
26.06.03	-	x	-
30.06.03	-	x	x
07.07.03	x	x	-
14.07.03	-	x	x
21.07.03	x	x	-
28.07.03	-	x	-
11.08.03	x	x	-
25.08.03	x	x	x
08.09.03	x	x	-
22.09.03	-	x	-
06.10.03	x	-	-
20.10.03	x	x	x

Tab. 5: Nachgespeiste Volumina an vollentsalztem Wasser zum Ausgleich von Verdunstungsverlusten

8 Teiche		8 Rinnen	
Datum	Wasserzufuhr (m³)	Datum	Wasserzufuhr (m³)
		11.6	5,6
19.6	5,63	19.6	5,61
10.7	5,81	8.7	14,32
15.7	3,05	14.7	3,45
1.8	3,05	28.7	10
21.8	8,8	20.8	15,6
10.9	7,06	9.9	17
Summe	33,4	Summe	71,58



Tab. 6: Nährstoffdosierungen in den Mesokosmen im Versuchsverlauf
(Gehalte stellen Nominalkonzentrationen dar)

Teiche		Rinnen	
Datum	Nährstoff (mg·L ⁻¹)	System	Nährstoff (mg·L ⁻¹)
10.02.03	Startdüngung P, N, Si, Spurenelemente	10.02.03	Startdüngung P, N, Si, Spurenelemente
05.05.03	NO ₃ -N: 0,5	05.05.03	NO ₃ -N: 0,5
05.05.03	Si: 2,0	05.05.03	Si: 2,0
18.06.03	NO ₃ -N: 1,0	18.06.03	NO ₃ -N: 1,0
01.07.03	PO ₄ -P: 0,04	26.06.03	PO ₄ -P: 0,02
04.07.03	Si: 2,0	04.07.03	Si: 2,0
11.07.03	PO ₄ -P: 0,04	11.07.03	PO ₄ -P: 0,04
15.07.03	PO ₄ -P: 0,04	15.07.03	PO ₄ -P: 0,08
06.08.03	PO ₄ -P: 0,04	01.08.03	PO ₄ -P: 0,16
26.08.03	Si: 2,0	26.08.03	Si: 2,0
28.08.03	PO ₄ -P: 0,08	28.08.03	PO ₄ -P: 0,08
28.08.03	NO ₃ -N: 3,0	28.08.03	NO ₃ -N: 3,0
02.10.03	PO ₄ -P: 0,04	02.10.03	PO ₄ -P: 0,08

Nach Beendigung des Metazachlor-Wirkversuches wurde das Versuchswasser mit der auf dem Versuchsfeld vorhandenen Mikrofiltrationsanlage (eine membrangestützte biologische Abwasserbehandlungsanlage des FG III 3.5) behandelt und so der Wirkstoffgehalt vor Abgabe des Versuchs-Wassers auf $\leq 10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ reduziert. Aufgrund der im Wirkstoffversuch ermittelten Restkonzentrationen waren 3 Rinnen und Teiche mit den höheren Wirkstoffkonzentrationen zu behandeln.

Tab. 7: Begleitende Kontrollanalysen während der Entsorgung von Metazachlor über die Mikrofiltrationsanlage

Probenahme	Entnahme-Datum	Art der Probe
1	05.11.2003	Mikrofiltration Zulauf und Ablauf
2	06.11.2003	Mikrofiltration Zulauf und Ablauf
3	07.11.2003	Mikrofiltration Zulauf und Ablauf
4	11.11.2003	Mikrofiltration Zulauf und Ablauf
5	24.11.2003	Mikrofiltration Zulauf und Ablauf
5	01.12.2003	Mikrofiltration Zulauf und Ablauf
6	03.12.2003	Aufstockung $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Metazachlor - MiFi Zulauf und Ablauf
7	05.12.2003	Aufstockung $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Metazachlor - MiFi Zulauf und Ablauf
8	08.12.2003	Mikrofiltration Zulauf und Ablauf

Hierzu wurde ein Ringleitungssystem mit einem der Hallenpumpensümpfe als Zwischenspeicher aufgebaut, um das Abwasser zur Membranfiltrationsanlage zu fördern (vgl. Kap. 2.4.1.4). Nach den hierfür notwendigen technischen Umbaumaßnahmen konnte am 03.11.

2003 mit der Entsorgung der mit Metazachlor belasteten Wässer begonnen werden. Das Wasser wurde mit einem Volumenstrom von 100 - 170 l·h⁻¹ in die Mikrofiltrationsanlage (MiFi) geleitet. Die Entsorgung konnte bereits in der 50. Kalenderwoche abgeschlossen werden. Während des gesamten Behandlungszeitraumes wurde die Reinigungsleistung der Membranfiltrationsanlage analytisch begleitet (Tab. 7).

2.3.3 Applikation von Metazachlor

Der Wirkstoff wurde von der BASF gekauft und lag in einer Reinheit von 98,2 % vor.

Die Wirkstoffapplikation erfolgte in den Teichen und Rinnen am 02.06.2003 im Zeitraum von 10.00 bis 13.00 Uhr. Die jeweiligen Applikationsmengen sind in Tab. 8 aufgelistet. Für die Dotierung der Rinnen wurde die jeweils erforderliche Menge an Metazachlor eingewogen und in einem 250-mL-Maßkolben mit Methanol aufgelöst. Die Lösungen wurden bis kurz vor der Dotierung im Kühlschrank aufbewahrt. Die Kontrollsysteme wurden entsprechend nur mit dem Lösungsvermittler Methanol dotiert.

Für die Teiche wurden die erforderlichen Mengen an Metazachlor insbesondere für die höheren Nominalkonzentrationen in mehreren Portionen eingewogen und in Methanol angelöst. Die methanolische Lösung wurde in mehrere Flaschen mit Betriebswasser gegeben und verrührt. Die größte Menge von 6,95 g Metazachlor wurde in 180 mL Methanol gelöst und in drei 10 L-Flaschen mit Betriebswasser gegeben. Die nächst kleinere Menge wurde in zwei 5 L-Flaschen mit Betriebswasser aufgelöst, für die kleinste Menge genügte eine 1 L-Flasche. Die wässrigen Dotierlösungen wurden im Pumpenkeller der FSA-Halle dunkel und kühl gelagert.

Tab. 8: Applizierte Metazachlor-Mengen

(bezogen auf Freiwasservolumen: Rinnen: je 33,3 m³, Teiche: je 13,9 m³)

Nominalkonzentration (µg·L ⁻¹)	Test-Systeme	Menge Wirkstoff je Rinne (g)	Menge Wirkstoff je Teich (g)
5	Teich 7 / Rinne 7	0,167	0,070
20	Teich 2 / Rinne 2	0,666	0,278
80	Teich 5 / Rinne 5	2,664	1,112
200	Teich 1 / Rinne 1	6,66	2,78
500	Teich 3 / Rinne 3	16,65	6,95

Für die Teiche wurde zur Ausbringung ein mobiler, konischer Edelstahlmischbehälter eingesetzt (Eigenbau, Abb. 8), in den der Inhalt der Flaschen mit dreimaliger Spülung überführt wurde. Bei allen Mischbehältern wurde die Menge an Methanol zu 180 mL ergänzt, für die Kontrollteiche wurden an Stelle einer Metazachlor-Lösung nur 180 mL Methanol zugegeben. Danach wurde der Mischbehälter mit Betriebswasser auf 50 l Endvolumen aufgefüllt und die Lösung mittels einer Pumpe auf die gesamte Wasseroberfläche der Teiche ausgebracht. Der Behälter wurde anschließend noch 3 x gespült und der Inhalt ebenfalls ausgebracht. Anschließend wurden alle Wasserkörper mit einem elektrischen Außenbordmotor je 2 x 3 min vollständig durchmischt. Um Kontaminationen durch Verschleppung zu vermeiden, erfolgte die Ausbringung nacheinander zunächst bei den Kontrollen und endete aufsteigend mit der höchsten Konzentration von 500 µg·L⁻¹. Die Dotierung dauerte ca. 2 Stunden.



Abb. 8: Applikation von Metazachlor in den Teichen mit einem mobilen Edelstahlmischbehälter
(Quelle: Autoren)

Für die Dotierung der Rinnen wurden die fest installierten Mischbehälter eingesetzt, in die der Inhalt des Messkolbens zusammen mit 500 l Betriebswasser gefüllt und gemischt wurde (Abb. 9). Der Auslass wurde über Motorventile am Vortag auf $0,5 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ justiert. Die Zudosierung dauerte jeweils knapp 17 Minuten. In dieser Zeit betrug die Fließgeschwindigkeit $0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, so dass die Ausbringung etwa 1 Wasserumlauf entsprach (Rinnenlänge ca. 105 m). Durch den permanenten Betrieb der Schneckenpumpen war eine weitere Homogenisierung des Wirkstoffs im fließenden Wasserkörper der Rinnen gewährleistet. Anschließend wurden die Behälter und Zulaufleitungen mit 200 l Betriebswasser gespült, das ebenfalls in die Rinnen lief.



Abb. 9: Applikation von Metazachlor in den Rinnen mit den fest installierten Mischbehältern
(Quelle: Autoren)

2.3.4 Spurenanalytik von Metazachlor und seiner Metabolite

Nach erfolgter Applikation von Metazachlor (Kap. 3.3.3) am 2. Juni 2003 wurden die dotierten Teiche und Rinnen bis zum 20. Oktober 2003 zunächst täglich, dann wöchentlich, dann 14-tägig bis monatlich vom Labor 5 beprobt und der Wirkstoff sowie 4 Metabolite analysiert. Hierzu fanden insgesamt 20 Beprobungsdurchgänge statt (s. Kap. 2.3.2.4).

Die Strukturformeln, die bei der GC-MS-Analyse zur Identifizierung und Quantifizierung genutzten Fragmentationen (m/z) der untersuchten Komponenten sowie die CAS-Registrier-nummern sind in Abb. 10 aufgelistet.

Für den Versuch zum Verhalten und Verbleib in einer Außenrinne und einem Außenteich waren 2 Methoden zur Analyse der neutralen Komponenten sowie des sauren Metaboliten eingesetzt worden (Abschlussbericht Einfahrphase FSA, UBA 2003: S. 140-152). Zur Bewältigung des erheblich größeren Probenaufkommens während des Wirkversuches wurde die bisher angewandte Analysenmethode so modifiziert, dass in einem Analysengang alle Komponenten erfasst und analysiert werden konnten.

Mit der modifizierten Analysenmethode wurden der Wirkstoff Metazachlor **(1)** sowie die Metabolite BH479-1 **(2)**, BH479-4 **(3)**, BH479-6 **(4)** und Chloracetoxylidid **(5)** aus den Wasserproben angereichert. Der saure Metabolit BH479-4 **(3)** konnte mit Pentafluorbenzylbromid (PFB-Br) zum Pentafluorbenzylester in Gegenwart der anderen neutralen Komponenten deri-

vatisiert werden. Die gaschromatographisch-massenspektrometrische Analyse (GC-MS) (Abb. 11) erfolgte im Selected Ion Modus (SIM).

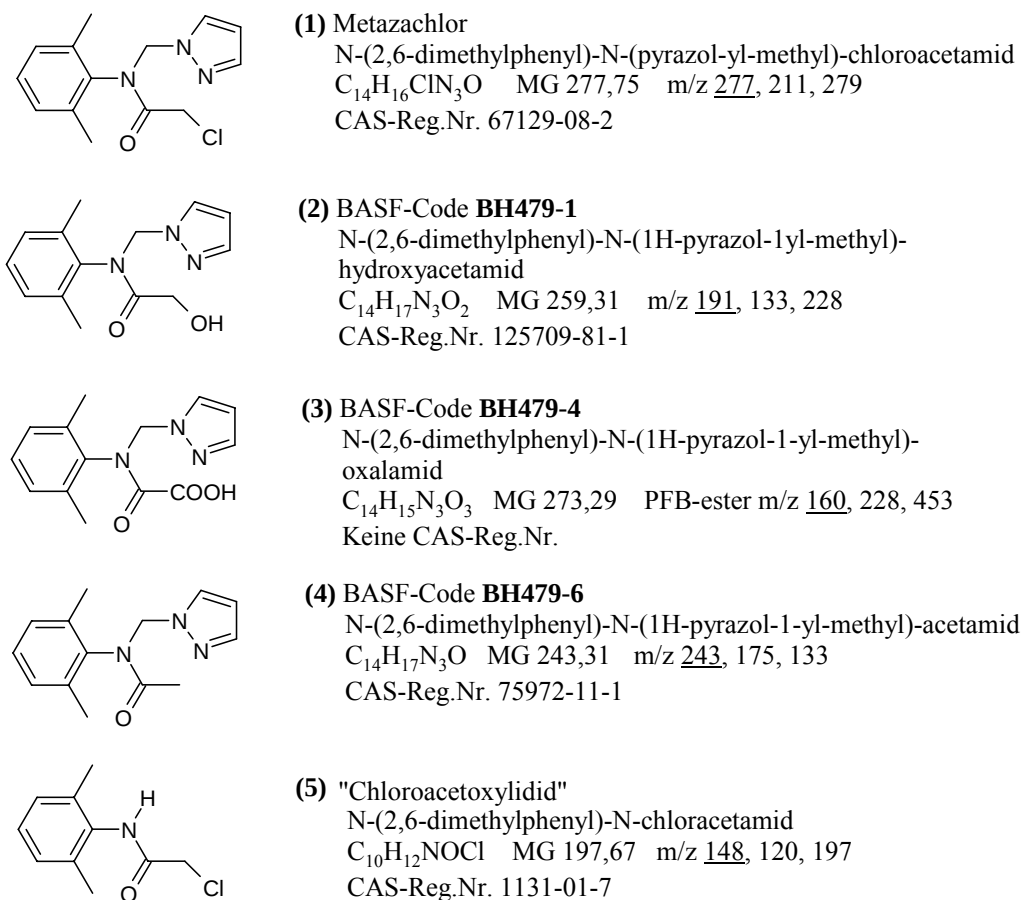


Abb. 10: Metazachlor und analysierte Metabolite
Struktur, UPAC-Name, Kennung im GC-MS (m/z) und CAS-Registriernummer

Abb. 12 zeigt den Anreicherungs- und Analyse-Prozess von Wasserproben aus den Teichen und Rinnen bei den niedrigen Nominalkonzentrationen $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ und $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Um den weiten Bereich der Nominalkonzentrationen reproduzierbar erfassen zu können, wurden für die höheren Nominalkonzentrationen 80, 200 und $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ zehnmal höhere Mengen an Surrogaten und internen Standards zugesetzt, jedoch nach der Derivatisierung mit 1 ml Dibromoctafluorbiphenyl-(DBOFB)-Lösung zurückgelöst.

Bei jedem Beprobungsdurchgang wurden von den 5 mit Metazachlor dotierten Teichen und Rinnen je 1 L Wasserprobe für eine Doppelbestimmung entnommen. Insgesamt fielen so 20 Wasserproben je Termin an. Aus unbelasteten Kontrollrinnen und -teichen wurden Wasserproben für die begleitende Qualitätssicherung entnommen und analysiert sowie unbelastete Wasserproben mit Lösungen aus Wirkstoff und Metaboliten mit unterschiedlichen Konzentrationen aufgestockt und analysiert. Somit konnten auch die Einflüsse der veränderlichen biologischen Matrix auf die Wiederfindungsraten möglichst zeitnah erfasst werden.



Abb. 11: Analyse von Metazachlor und Metabolite im Gaschromatographie-Labor
(Quelle: Autoren)

Aus Extrakten unbelasteten Wassers der Kontrollteiche und -rinnen, angereichert ohne Zusatz von Surrogaten und internen Standards, wurden durch Aufstockung und Derivatisierung matrixgestützte Standardlösungen zur Kalibrierung der GC-MS hergestellt. Für einen Probentermin fielen somit bis zu 50 Extrakte an.

Die GC-MS-Analysen wurden an 3 Geräten durchgeführt:

- System 1: GC HP5890/MSD HP 5970B (Fa. HEWLETT-PACKARD)
Trennkapillarsäule CPSil5CB, Länge 50m, i.D. 0,25mm, Dimethylpolysiloxan-Film 0,25µm (Fa. VARIAN), Proben aus Teichen mit höheren Konzentrationen
- System 2: GC HP6890/MSD HP 5973 (Fa. HEWLETT-PACKARD)
Trennkapillarsäule CPSil8CB, Länge 60m, i.D. 0,25mm, 5%-Phenyl-95%-Dimethylsiloxan-Film 0,25µm (Fa. VARIAN), Proben aus Rinnen mit höheren Konzentrationen
- System 3: GC 6890N/MSD 5973N (Fa. AGILENT)
Trennkapillarsäule CPSil5CB, Länge 50m, i.D. 0,25mm, Dimethylpolysiloxan-Film 0,12µm (Fa. VARIAN), Proben aus Rinnen und Teichen mit niedrigen Konzentrationen

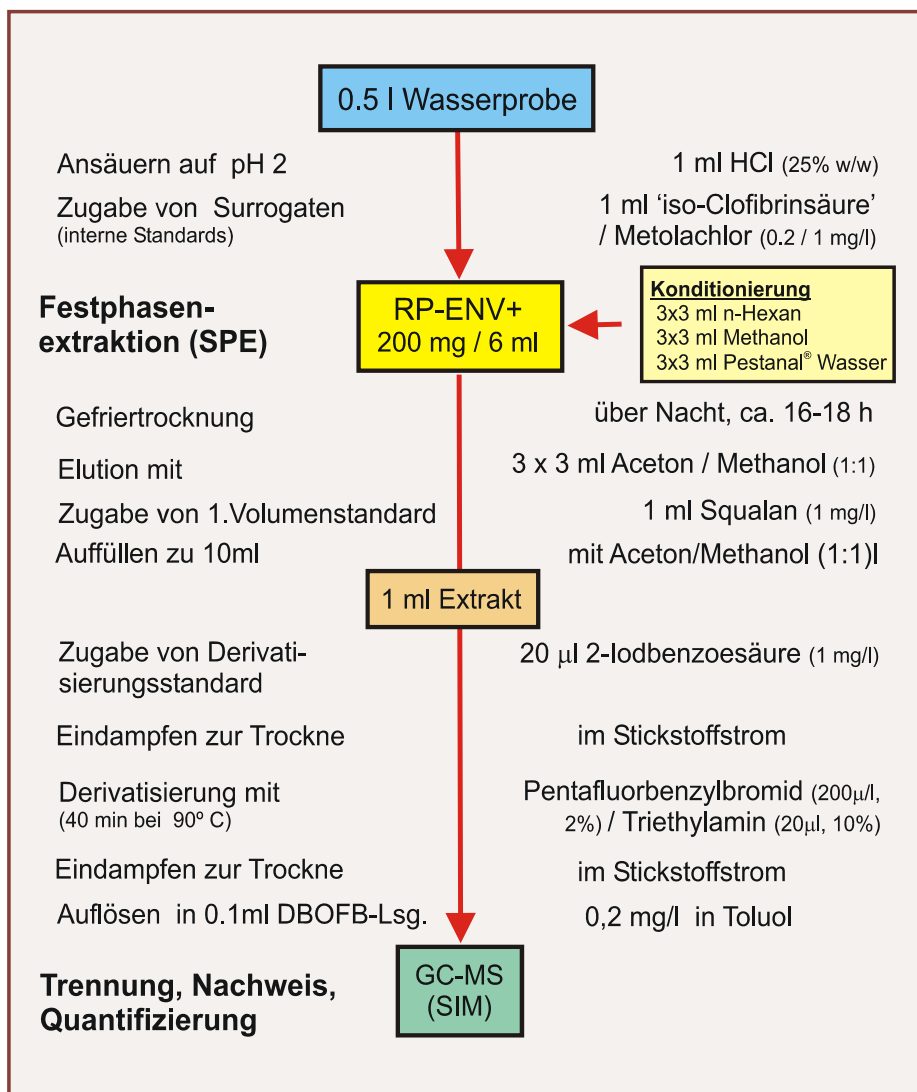


Abb. 12: Metazachlor und analysierte Metabolite - Kurzübersicht zur Analyse von Wasserproben

Die Daten der Probenextrakte wurden anhand der Wiederfindungsraten, berechnet aus den jeweils aktuellen Kontrollproben, korrigiert. Darüber hinaus wurde mit dem zum Probenahmezeitpunkt aktuellen Freiwasservolumen der dotierten Rinnen und Teiche eine Volumenkorrektur durchgeführt.

Tab. 9 zeigt die Kenndaten der Analysenmethode. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden aus der Standardabweichung des Ordinatenschnittpunktes der Kalibrierfunktionen, gegebenenfalls auch aus der Standardabweichung der Blindwerte in nicht aufgestockten Kontrollproben errechnet. Die Wiederholstandardabweichungen wurden aus den mit Wirkstoff und Metaboliten aufgestockten, unbelasteten Wasserproben, den Kontrollproben, erhalten. Aufgestockt wurde mit 4 verschiedenen Konzentrationsstufen, wobei die Abweichungen naturgemäß bei den niedrigeren Stufen höher ausfielen.



Abb. 13: Probenaufarbeitung
(Quelle: Autoren)

Die Daten der Probenextrakte wurden anhand der Wiederfindungsraten, berechnet aus den jeweils aktuellen Kontrollproben, korrigiert. Darüber hinaus wurde mit dem zum Probenahmezeitpunkt aktuellen Freiwasservolumen der dotierten Rinnen und Teiche eine Volumenkorrektur durchgeführt.

Tab. 9: Kenndaten der Methode zur Analyse von Metazachlor und seinen Metaboliten in Wasserproben

Substanz	Methode hohe Konzentrationen			Methode niedrige Konzentrationen		
	Nachweisgrenze [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Bestimmungsgrenze [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Wiederholstandardabweichung [%]	Nachweisgrenze [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Bestimmungsgrenze [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Wiederholstandardabweichung [%]
Metazachlor	0,12 - 0,20	0,34 - 0,58	4,5 - 10,6	0,01 - 0,08	0,03 - 0,32	6,0 - 13,0
BH479-1	0,11 - 0,19	0,33 - 0,58	9,3 - 15,3	0,020-0,024	0,056-0,072	10,7 - 13,8
BH479-4	0,05 - 0,06	0,14 - 0,20	4,7 - 19,3	0,020	0,060-0,064	8,6 - 11,7
BH479-6	0,02 - 0,04	0,06 - 0,12	4,4 - 8,7	0,008- 0,012	0,028-0,032	3,6 - 10,7
Chloracetoxyldid	0,05 - 0,11	0,15 - 0,32	5,5 - 10,9	0,004-0,008	0,012-0,024	4,5 - 9,8

Der Pegelstand in den Teichen wurde mit einer Messlatte während der Probenahme gemessen und daraus das Freiwasservolumen berechnet. Das Freiwasservolumen jeder Rinne wurde aus dem on-line gemessenen Pegelstand berechnet (vgl. Kap. 2.3.5.3), hierbei wurden die Werte 2 Stunden vor, während und 2 Stunden nach der Probenahme gemittelt.

Der Bezugswert V_0 des Freiwasservolumens wurde aus den Pegelständen in Rinnen und Teichen unmittelbar nach der Applikation von Metazachlor am 02.06.2003 errechnet. Der Volu-

menkorrekturfaktor ist der Quotient aus dem Volumen zur Probenahme und dem Bezugsvolumen.

Sedimentproben wurden aus den Teichen und Rinnen an den Versuchstagen Nr. 8, 21, 42, 84 und 140 (20.10.2003) entnommen. Proben von insgesamt ca. 500 - 1000 g pro Termin und Mesokosmos wurden mit einem Ekman-Birge-Greifer von mehreren Punkten des jeweiligen Teiches bzw. der Rinne entnommen und gemischt. Zur Bestimmung von Blindwerten und zur Erstellung dotierter Kontrollproben wurden auch Sedimente aus den unbelasteten Teichen und Rinnen entnommen.

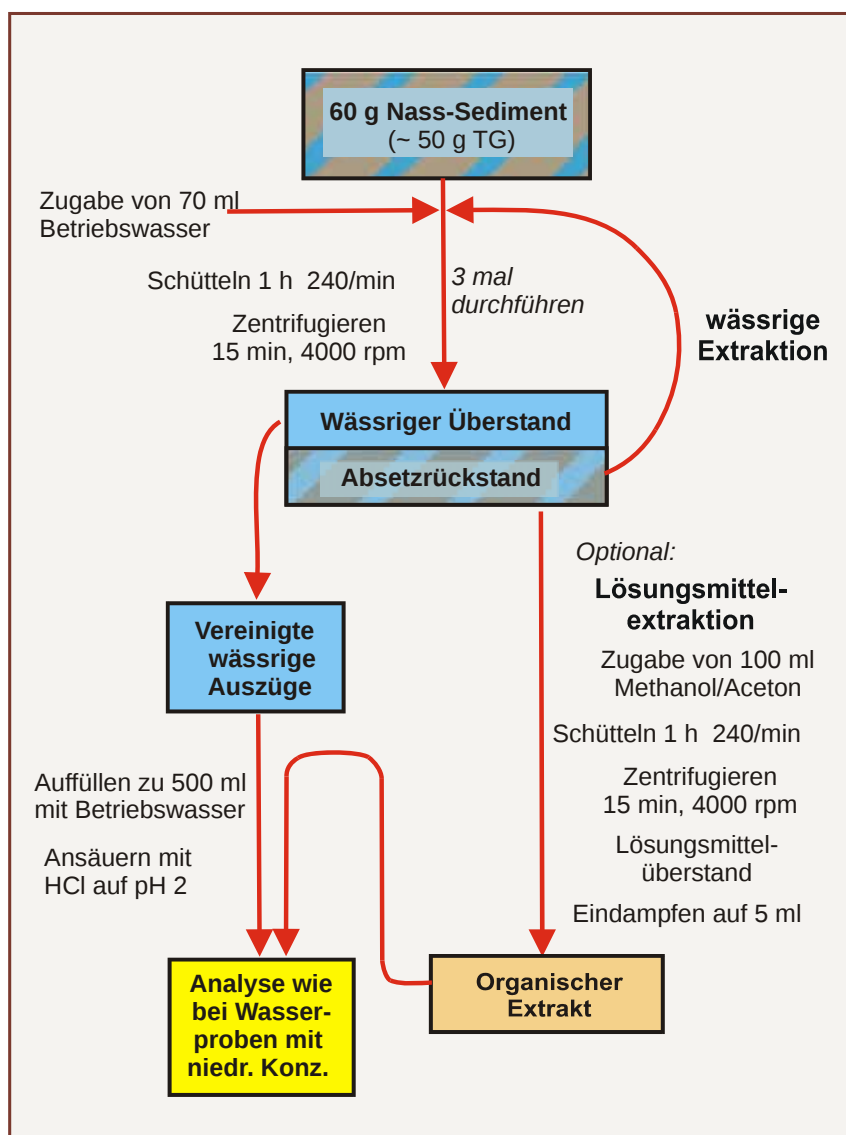


Abb. 14: Kurzübersicht zur Sedimentextraktion

Abb. 14 zeigt das Ablaufschema der Sedimentbehandlung bis zur Verdünnung der wässrigen und organischen Auszüge mit Wasser. Die Sedimentproben wurden bis zur Analyse in Aluminiumschalen bei -18° C eingefroren. Nach dem Auftauen wurden 60 g feuchtes Sediment

(ca. 50 g Trockenmasse) für 1 Stunde mit 70 mL Betriebswasser (Wasserwerk Versuchsfeld Marienfelde, enteisent und entmangant) geschüttelt, anschließend zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der Rückstand wurde noch zweimal in gleicher Weise behandelt. Der vereinigte wässrige Auszug wurde mit Betriebswasser zu 500 mL aufgefüllt, danach erfolgte die Anreicherung und Analyse wie von Wasserproben mit niedriger Konzentration (s. Abb. 12). Optional wurde nach dreimaliger Extraktion mit Wasser der Rückstand noch einmal mit 100 mL einer Mischung aus Aceton/Methanol (1:1) geschüttelt und die organische Lösung zentrifugiert. Die Lösung wurde unter reduziertem Druck auf ca. 3 - 5 mL eingeeengt, mit Betriebswasser zu 500 mL aufgefüllt und dann ebenfalls wie die Wasserproben mit niedriger Konzentration angereichert und analysiert.

Die exakte Bestimmung der Trockenmasse für jede Sedimentprobe wurde bei 105° C im Trockenschrank in Anlehnung an DIN 38409-1 durchgeführt. Gefunden wurden zwischen 74,4 und 86,9 % der Feuchtmasse, das sind bei 60g Feuchteinwaage zwischen 44,6 und 52,1 g Trockenmasse.

Kontrollproben aus unbelastetem Sediment wurden durch Auftropfen von Standardlösungen in Aceton auf 60 g feuchte Sedimentmasse hergestellt. Nach dem Auftropfen blieben die Proben 30 Minuten bei Raumtemperatur liegen und wurden dann mindestens für 16 - 18 Stunden (über Nacht) eingefroren. Nach dem Auftauen wurden diese Kontrollen zur Bestimmung der Wiederfindungsraten von Metazachlor und seiner Metaboliten wie die Proben des belasteten Sediments behandelt. Blindwertproben dienten zur Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen.

Tab. 10: Kenndaten der Methode zur Analyse von Metazachlor und seinen Metaboliten im Sediment von den Rinnen und Teichen

(n.b. = nicht bestimmt, TM = Trockenmasse)

Substanz	Nachweisgrenze [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ TM]	Bestimmungsgrenze [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ TM]	Wiederholstandardabweichung [%]
Metazachlor	0,36 - 0,76	1,1 - 2,5	7,7 - 12,5
BH479-1	0,63 - 1,00	2,1 - 3,0	7,0 - 17,7
BH479-4	0,06 - 0,09	0,20 - 0,24	5,2 - 11,0
BH479-6	0,08 - 0,11	0,25 - 0,32	4,2 - 9,4
Chloracetylidid	0,26	1,00	n.b.

Bei der Rinne und dem Teich mit der höchsten Nominalkonzentration ($500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) wurden wässrige und organische Auszüge getrennt analysiert und die gefundenen Gehalte addiert. Für die weiteren Rinnen und Teiche wurde der Gesamtgehalt anhand der Wiederfindungsraten aus wässrigen Extrakten berechnet. Bei den Rinnen und Teichen mit den zwei niedrigsten Nominalkonzentrationen (5 und $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) lagen die Messwerte für den Wirkstoff und die Metabolite unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Datenauswertung

Für die Berechnungen der DT_{50} -Werte wurden mit wiederfindungs- und volumenkorrigierten Konzentrationswerten von Metazachlor durchgeführt. Hierbei wurden auch Konzentrationsänderungen durch Verdunstung oder Nachspeisung von Wasser mitberücksichtigt.



Die Berechnungen der DT_{50} -Werte erfolgte mit dem Programm Origin V 7.5 (OriginLabs Corp.) unter Verwendung einer Gleichung für Abbau 1. Ordnung:

$$y = A1 \cdot e^{(-x/t1)} + y_0$$

Zur Berechnung der EC_{50} -Werte für die Makrophyten wurden neben den Nominalkonzentrationen als Bezugsgröße auch Realkonzentrationen als zeitlich gewichtetes Mittel (TWA = time weighted average) durch Integration der Abbaukurve 1. Ordnung ermittelt.

2.3.5 Chemisch-physikalische Analytik

2.3.5.1 Messprogramm

Zielsetzung zur Ausgestaltung des Routine-Messprogramms

Für den Wirkstoffversuch mit Metazachlor wurden zahlreiche physikalisch-chemische Begleitparameter in etwa 14-tägigen Abständen erhoben (Tab. 4). Das hier beschriebene Messprogramm ging aus folgenden Gründen weit über das hinaus, was allgemein in veröffentlichten oder zur Pflanzenschutzmittelzulassung vorgelegten Studien nach außen dokumentiert wird:

- Es diene der generellen Charakterisierung der Umweltsituation in den Versuchssystemen.
- Effekte auf Prozesse wie Photosynthese und Atmung (Einfluss auf die Funktion von Modell-Ökosystemen) konnten mit Hilfe dieses Datensatzes abgeleitet und statistisch geprüft werden.
- Anhand dieser Begleitparameter können Ausmaß und Erfolg der Steuerung von Mesokosmen-Versuchen dokumentiert, bewertet und ggf. auch verbessert werden (Nährstoffversorgung, Prozesslage in den Sedimenten, usw.).
- Der Datensatz diene der Überprüfung spezieller Deutungsversuche und Hypothesen bei Interpretation und Auswertung der Versuchsergebnisse.

Im Folgenden werden die Begleitparameter und ihre Bedeutung kurz vorgestellt. Im Anschluss werden die angewandten Methoden beschrieben.

Umfang des Messprogramms und Bedeutung einzelner Parameter

Bei der Probenahme vor Ort wurden - auch zur Überprüfung der Online-Messtechnik - mit **mobilen Feldsonden** schnell zu ermittelnde Messgrößen wie Sauerstoff, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, photosynthetisch aktive Strahlung (PhAR) als Vertikal-Tiefenprofile in den Teichen und als Eintiefenmessung in den flachen Fließrinnen erfasst. Messungen von Fließgeschwindigkeit (nur Fließrinnen) und Pegelständen (Teiche und Rinnen) gaben weitere Informationen über den Wasserhaushalt.

Zusätzlich wurden Wasserproben gezogen, um Nährstoffe, Hauptsalzkomponenten und Spurenelemente im Labor zu analysieren. Um die Nährstoffversorgung der Pflanzen (Makrophyten, Aufwuchs, Phytoplankton) zu dokumentieren und zu überwachen sowie wichtige Prozesse in den Nährstoffkreisläufen zu identifizieren, wurden neben den anorganischen Fraktio-



nen wie Phosphat ($\text{PO}_4\text{-P}$), Ammonium ($\text{NH}_4\text{-N}$), Nitrit ($\text{NO}_2\text{-N}$), Nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$) und lösliche Kieselsäure (Silikat, Si) auch die filtrierten und unfiltrierten Bestandteile des Gesamt-Phosphors (Ges-P filtriert, Ges-P) und des Gesamt-Stickstoffs (Ges-N filtriert, Ges-N) analysiert.

Die Zudosierung von anorganischen Nährstoffen war notwendig, um günstige Wachstumsbedingungen zu ermöglichen und so eine Wirkstoff bedingte Wachstumsminderung durch Vergleich von unbehandelten Kontrollen und behandelten Systemen detektieren zu können. Dazu musste den Pflanzen ein ausreichendes Nährstoffangebot zur Verfügung stehen. Obwohl die Mesokosmen-Systeme in ihren Dimensionen recht groß sind (UBA 2003), war eine schnelle Nährstoffrückführung durch biologische Prozesse nicht immer zu gewährleisten, d.h. Nährstoff verbrauchende Prozesse wie Photosynthese waren stärker ausgeprägt als mineralisierende Prozesse. Eine Düngung aller Systeme in größeren Abständen war daher notwendig. Die Gleichbehandlung (gleiche Dosierungsmengen je Systemtyp) wurden dabei eingehalten.

Phosphat-Phosphor ist in aquatischen Systemen i.d.R. das Schlüsselement, mit dem das Ausmaß der pflanzlichen Primärproduktion generell gesteuert werden kann (Gesetz vom Minimum von Liebig). Diese Steuerungsmöglichkeit wurde in den Mesokosmen eingesetzt. Als Ziel sollten nährstoffarme (oligotrophe) bis mäßig nährstoffversorgte (mesotrophe) Zustände erreicht werden. Grund war zum einen, dass oligotrophe Systeme einen höheren Schutzstatus als nährstoffreiche (eutrophe) Systeme genießen (Seltenheit dieser Ökosysteme und ihrer Arten, höherer Artenreichtum) und möglicherweise auch empfindlicher auf Wirkstoffe reagieren als eutrophe Systeme. Zum anderen haben oligotrophe Systeme im geringeren Maße als eutrophe die Tendenz, kurzzeitige Massenentwicklungen einzelner Organismenarten (z.B. als Wasserblüten) auszubilden, sondern zeigen einen eher verlangsamten Artenwechsel (species turn-over) bei geringerer Bestandsdichte und damit eine größere Kontinuität in den Artenbeständen. Dies ist für die statistische Auswertung von Mesokosmen-Versuchen günstig, weil dadurch die Streubreite biologischer Bestandsdaten bei Gleichbehandlung (z.B. in den Kontrollgruppen) gesenkt werden kann. Spontane Freisetzungen von Phosphat aus anaeroben Sedimentprozessen wurde durch Einsatz eines speziell konditionierten natürlichen Weichsedimentes begegnet (s. ausführlich Abschlussbericht der Einfahrphase UBA 2003: Kap. 3.2.2).

Nitrat-Stickstoff dient ebenfalls als Nährstoff für Pflanzen (Nitrat-Assimilation), es wird aber auch als Ersatz für Sauerstoff von speziellen Sedimentbakterien unter anaeroben Bedingungen verwendet (Denitrifikation). Zusammen mit dem Einsatz konditionierter Sedimente führt die Zugabe von Nitrat zu einer Unterdrückung der Desulfurikation und vermindert zusätzlich die Gefahr einer spontanen Phosphat-Freisetzung. Des Weiteren haben bakterielle Prozesse wie die Ammonifikation und Nitrifikation einen Einfluss auf anorganische Stickstoffverbindungen wie Ammonium und Nitrit. Die Versorgung mit Stickstoff erfolgte in den Mesokosmen in Form von Nitratsalzen.

Die **lösliche Kieselsäure** dient zur Versorgung von Kieselalgen (Bacillariophyceen) und speziellen Goldalgen (Chrysophyceen), die damit verkieselte Schalengehäuse bzw. Zellwandstrukturen aufbauen. Silikat ist für diese Organismen ein essentieller Nährstoff. In natürlichen Gewässern erfolgt die Silikat-Versorgung in Fließgewässern durch Einträge aus dem Einzugsgebiet (u.a. durch das Grundwasser) und in stehenden Gewässern zusätzlich durch eine Mobilisierung aus dem Sediment (u.a. bei Zirkulationsphasen). Um eine Unterversorgung dieser Organismengruppen zu verhindern, erfolgte in Abhängigkeit von den aktuellen Si-Gehalten eine intervallartige Zudosierung.

Wenn die biologische Aktivität allgemein zunimmt und die Versuchssysteme in ihrer Entwicklung „reifen“, sind der **gelöste organische Kohlenstoff** (DOC) und der **gesamte organi-**

sche Kohlenstoff (TOC) im Wasser erhöht. Neben der allgemeinen wasserchemischen Charakterisierung beeinflussen diese Parameter u.a. durch ihr Komplexierungsvermögen die Pflanzenverfügbarkeit z.B. von Spurenelementen wie Eisen, Kupfer oder Zink.

Der **Chlorophyll-Gehalt** im Wasser ist ein einfaches und grobes Maß für den Bestand an pflanzlichem Schwebeorganismen, die sich i.d.R. aus Phytoplankton und je nach Strömungssituation auch aus autotrophem Aufwuchs (Periphyton) rekrutieren können.

Tab. 11: Anzahl der physikalisch-chemischen und biologischen Analysen einzelner Parameter während des Metazachlor-Wirkversuches (04.-10.03) für die verschiedenen Labore

Parameter	Labor	Anzahl
Feldmessung		
Pegel (manuell)	Labor 1	224
Fließgeschwindigkeit (man.)	Labor 1	78
Sauerstoff (Konz., Sättigung, Temperatur), pH-Wert (inkl. Temp.), elektrische Leitfähigkeit (nLF, Temp), (Teiche: zusätzl. Tiefenprofile)	Labor 1	je 224
Photosynthetisch aktive Strahlung (PhAR) (Teiche: zusätzl. Tiefenprofile)	Labor 1	224
Laboranalysen		
Metazachlor-Analytik	Labor 5	200
Elektrische Leitfähigkeit (25° C)	Labor 1	224
Trübung (Turbidität)	Labor 1	224
Total organischer Kohlenstoff (TOC)	Labor 1	224
Gelöst organischer Kohlenstoff (DOC)	Labor 1	224
Alkalinität (DIN, Gran)	Labor 1	223
Silikat (Si)	Labor 1	224
Phosphat (PO ₄)	Labor 1	224
Phosphat (PO ₄), Ges-Phosphor, gelöst (Ges-P, gel.), Ges-Phosphor (Ges-P)	Labor 4	223
Ammonium (NH ₄), Nitrit (NO ₂), Nitrat (NO ₃), Ges-Stickstoff, gelöst (Ges-N, gel.), Ges-Stickstoff (Ges-N),	Labor 4	224
Chlorophyll (Ges- Chl a, Chl a + Pheo)	Labor 1	224
Phytoplankton, Protozooplankton	Labor 4/1	224
Zooplankton (>55 µm)	Labor 1/6	224
Sulfat (SO ₄), Chlorid (Cl)	Labor 3	224
Brom (Br)	Labor 3	176
Alkali- und Erdalkalimetalle (Na, K, Ca, Mg), Schwermetalle (Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, Ni, Co, Mo, Sn, Hg), sonst. Bor (B), Silizium (Si)	Labor 2	224

Zu den **Hauptsalzkomponenten** gehören die Kationen Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Natrium (Na) und Kalium (K) sowie die Anionen Hydrogencarbonat (Alkalinität, HCO₃), Sulfat (SO₄) und Chlorid (Cl). Calcium und Hydrogencarbonat sind im Kalk-Kohlensäure-System gekoppelt, das durch Prozesse wie Atmung (Respiration) und pflanzlicher Primärproduktion (Photosynthese) stark geprägt wird. Kalium ist u.a. auch ein Pflanzennährstoff und das Sulfat

wird u.a. auch von bakteriellen Sedimentprozessen beim Schwefelkreislauf z.B. bei der Desulfurikation und Sulfurikation beeinflusst. Die Gehalte von Natrium und Chlorid können allgemein zusammen mit anderen Tracern wie Bromid zur Bilanzierung des Wasserkörpervolumens herangezogen werden. Zudem lässt sich mit der Gesamtheit der Hauptsalzkomponenten eine sog. Ionenbilanz erstellen, mit der die Plausibilität der Einzelanalysen zusätzlich überprüfbar ist.

Spurenelemente wie lösliches Eisen, Mangan, Zink und andere Schwermetalle dokumentieren die Pflanzenverfügbarkeit wichtiger Mikronährstoffe im Wasser. Sie können im Einzelfall auch als Zeiger für externe Einträge ins System dienen. Die Elemente Eisen und Mangan werden ferner durch Redox-Prozesse im Sediment stark beeinflusst, so dass kurzfristige Konzentrationsänderungen im Wasserkörper auf solche sedimentbürtigen Prozesse hinweisen können.

Die Tab. 11 gibt einen Überblick über die Probenanzahl zur Begleitanalytik im Untersuchungszeitraum.

2.3.5.2 Probestellen

Die Wasserproben wurden standardmäßig bei den Teichen von der Arbeitsplattform und bei Fließrinnen an den Online-Messstationen gezogen (Abb. 15).

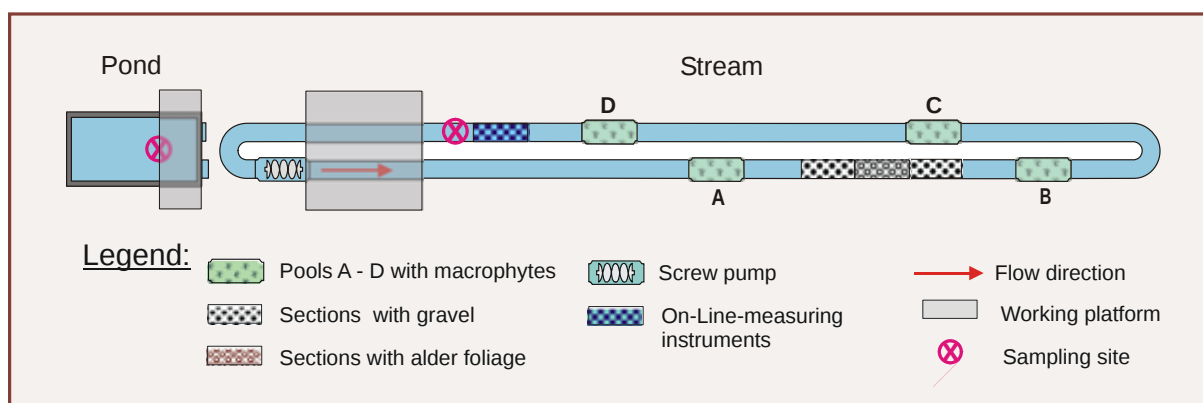


Abb. 15: Position der Probennahmestellen in Rinnen und Teichen im Rahmen des Metazachlor-Versuchs (04.-10.2003)

(Anlagenausschnitt; Wasserchemie, Phyto- und Protozooplankton, Zooplankton: nur Rinnen, ponds: Teiche, streams: Fließrinnen, pool: Erweiterungsbecken A - D mit Makrophyten, Abschnitte (sections) mit Kies (gravel) oder Laubblättern (alder foliage), screw pump: Schneckenpumpe, on-line-measuring instruments: Online-Messeinrichtungen, flow direction: Fließrichtung, working platform: Arbeitsbühne, sampling site: Probestelle)

2.3.5.3 Feldmethoden

Zur Vermeidung von Kontaminationen durch Verschleppung beim Einsatz von Probennahmegeräten wurde stets die Reihenfolge der Beprobung von den unbelasteten Systemen konzentrationsaufsteigend zu den belasteten Systemen eingehalten. Anschließend wurden die Geräte mehrfach gespült.



Hydrologische Untersuchungen (Labor 1)

Durch Online-Messung an den Fließbrinnen der FSA (Online-Messstationen) wurden Pegelstand (Füllhöhe) und Fließgeschwindigkeit sensorisch ermittelt und zentral im 60-Minutentakt gespeichert. Die eingesetzten Messeinrichtungen und die Sensoren sind in Tab. 12 aufgelistet. Handmessungen der Fließgeschwindigkeit zur Überprüfung der Online-Messungen wurden mit runden Auftriebskörpern ($\varnothing$: 3,5 bzw. 5 cm), die zu min. 90 % untergetaucht waren, auf einer Fließstrecke von min. 3 m durchgeführt (nur FSA Fließbrinnen).

In den Teichen der FSA wurde der Pegelstand manuell in den Auslassstutzen an einem Peilstab abgelesen.

Tab. 12: Online-Messgeräte und Sensoren für hydrologische Parameter

Parameter	Messwerterfassung	Messsensor	Firma
Pegel (Füllhöhe)	OCM/C	PL-517-3	Nivus
Fließgeschwindigkeit	OCM/C	OCR/D	Nivus
Pegel	NivuMaster	P6	Nivus

2.3.5.4 Wasseruntersuchungen

Feldmessungen (Labor 1)

Die Feldmessungen (Temperatur, O₂, Leitfähigkeit, pH, PhAR) erfolgten in den Fließbrinnen in 0,1 m Wassertiefe (WT), in den Teichen in 0,5 m WT. Zusätzlich wurden Tiefenprofilmessungen in den Teichen (Oberfläche OB - Grund GR in 0,25 bzw. 0,5 m Abständen) durchgeführt. Temperatur-, Sauerstoff-, pH-Wert- und elektrische Leitfähigkeitsprofile wurden mit Sonden (Fa. WTW, O₂: Oxi 197-S m. Messsonde Cellox 325 und Rührmotor BR 325, ohne Luftdruckkorrektur; pH: pH 197-S m. Messsonde TA 197 pH; LF: LF 197-S m. Messsonde TetraCon 325) ermittelt. Die Feldgeräte wurden vor jeder Probenahme kalibriert.

Die photosynthetisch aktive Strahlung (PhAR) wurde mit 2 waagerecht montierten Cosinus-UW-Sensoren (Typ LI-192SA) (Fa. LI-COR) gemessen, die jeweils die aufwärts und abwärts orientierte Strahlung erfassen. Zur Ermittlung der Beleuchtungsstärke wurde ein photometrischer Sensor LI-210SA (Fa. LI-COR) eingesetzt.

Online-Messungen (Labor 1)

Durch Online-Messung an den Fließbrinnen der FSA (Online-Messstationen) wurden die Standardparameter Wassertemperatur, Sauerstoff, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Trübung sensorisch ermittelt und zentral im 60-Minutentakt gespeichert. Folgende Messeinrichtungen und Sensoren wurden eingesetzt (Tab. 13).

Tab. 13: Online-Messgeräte, Armaturen und Sensoren für Standardparameter

Parameter	Messwerterfassung	Messarmatur	Messsensor	Firma
Wassertemperatur	FAM pH	UniDip pH / Redox / Temperatur	PT 100	Nivus
pH-Wert	FAM pH	UniDip pH / Redox / Temperatur	„pH-Sonde ohne Temperatursensor“	Nivus
Elektrische Leitfähigkeit	FAM Leitfähigkeit	UniDip pH / Redox / Temperatur	Rescon 4 m. Temp.sensor.	Nivus
O ₂ -Gehalt & -Sättigung	FAM Sauerstoff	UniDip Oxygen	Oxysafe (Clark-elektrode)	Nivus
Trübung	AT3	-/-	AS3	Monitek

Probennahme und weitere Probenbehandlung (Labor 1)

Wasserprobennahme:

Für die physikalisch-chemischen Analysen sowie für die Phyto- und Protozooplanktonanalysen erfolgte die Entnahme der Wasserproben an den Teichen mit einem 2,6 l RUTTNER-Wasserschöpfer (Höhe: 0,39 m; Fa. LIMNOS, Abb. 16) in 0,5 m Wassertiefe (Position der Probestellen siehe Abb. 15). An den Fließbrinnen wurden die Proben mit einem 5 L PP-Messbecher aus etwa 0,1 m Wassertiefe gezogen (Position der Probestellen s. Abb. 15). Die wasserchemischen Proben wurden in PP-Flaschen abgefüllt und temperiert in einer Kühlbox während Probenahme und Transport gelagert. Die weitere Probenaufbereitung erfolgte im Anschluss an die Probenahme.

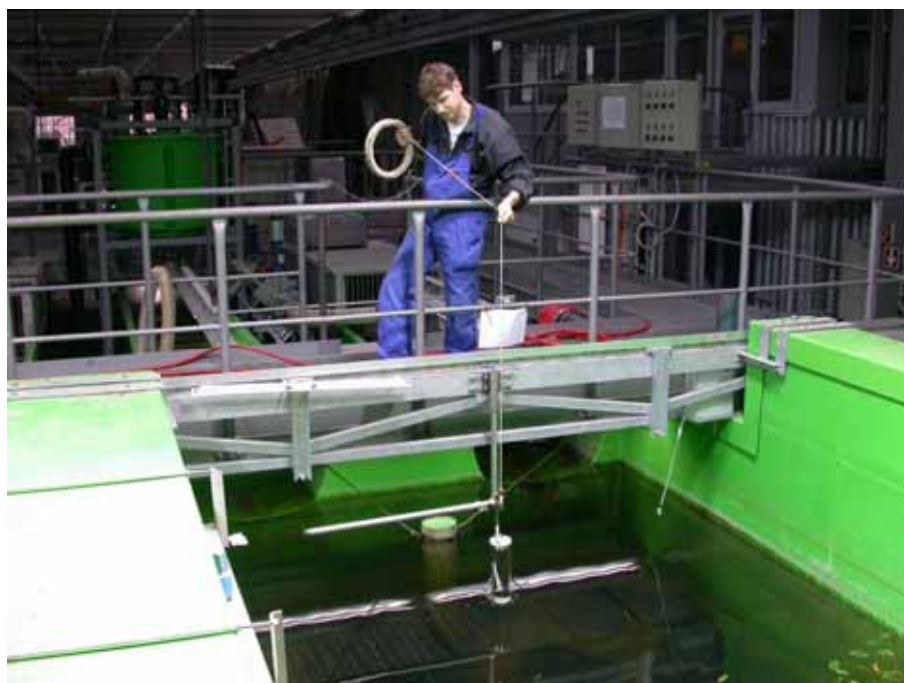


Abb. 16: Wasserprobennahme mit RUTTNER-Wasserschöpfer
(Quelle: Autoren)

Sedimentprobenahme:

Sedimentproben wurden in den Teichen und Rinnen an jeweils 2-3 Stellen mit einem Bodengreifer nach EKMAN-BIRGE (15 x 15 x 16 cm; Fa. HYDROBIOS) entnommen. Nach Ablauf des überstehenden Wassers wurden aus aliquoten Mengen jeweils eine Mischprobe zur Rückstandsanalyse auf Metazachlor und ausgewählte Metabolite erstellt.

2.3.5.5 Physikalisch-chemische Wasseranalysen

Labor 1

Für einige physikalisch-chemischen Analysen (gelöste Nährstoffe, Alkalinität, DOC, Metalle, Anionen, Kationen) mussten die Wasserproben über 0,45 µm Nylon-Membranfilter Typ NL 17 (Fa. S&S) filtriert werden (Abb. 17).

Verdünnungsschritte wurden mit Kolbenhubpipetten vorgenommen, um für die verschiedenen Analysenschritte optimale Konzentrationsbereiche zu erzielen. Die Einzelanalysen wurden jeweils unter Berücksichtigung von Eich- und Blindwerten durchgeführt.

Die **elektrische Leitfähigkeit** wurde bei +25° C ($\pm 0,1^\circ$ C) mit einem Messgerät LF 3000 (Fa. WTW) (Messsonde Tetracon 96-1,5) bestimmt. Die Zellkonstante wurde mit einer Eichlösung vor der Probenahme überprüft.

Die **Trübungsmessung** (NTU - nephelometrische Trübungseinheiten) wurde mit Hilfe eines Turbidimeters TURB 555 IR (Fa. WTW) unter Verwendung von drei Bereichsstandards durchgeführt (Bereich 0,01 - 100 NTU).



Abb. 17: Filtrationsanlage zur Wasserprobenaufbereitung
(Quelle: Autoren)



Die **Alkalinität** wurde titrimetrisch mit Salzsäure nach DIN EN ISO 9931 und mittels Gran-Plotts (Laura & Stumm 1989) ermittelt. Die Titration erfolgte computergesteuert mit einem Probenverdünner Microlab 500b (Fa. HAMILTON).

Zur **Chlorophyll- und Phäophytin**-Analyse wurden die Proben über ein Glasfaserfilter Type GF6 (Fa. S&S) filtriert, die Filter trocken gesaugt und bei -20° C gelagert. Die Filter wurden anschließend zerkleinert, mit ca. +80° C heißem Ethanol aufgeschlämmt und anschließend mit einem Ultraschallfinger UW 70 - SH 70 mit Steuergerät Sonoplus HD 2070 (Fa. BANDELIN) homogenisiert. Die Methode entsprach Nusch & Palme (1975) mod. nach DIN 38 412, Teil 16 (1986). Nach 24 h Standzeit im Dunkeln bei Raumtemperatur wurden die Proben zentrifugiert und der klare Überstand photometriert. Zur Messung diente das Spektralphotometer Lambda 2 (Fa. PERKIN ELMER). Die Berechnung der Chlorophyll a- und Phäophytin-Konzentration erfolgte nach Lorenzen (1967) (Wellenlängen 750, 665 nm). Zusätzlich wurde die Ges-Chlorophyll a-Konzentration nach Parsons & Strickland (1963) (trichromatische Methode; Wellenlängen 750, 665, 645, 630 nm) ermittelt.

Phosphat (PO₄-P) wurde als molybdat-reaktiver Phosphor nachgewiesen. Molybdatophosphorsäure wurde durch Ascorbinsäure und Kaliumantimonyltartrat zu Molybdänblau reduziert und photometrisch bei 882 nm detektiert (Golterman & Clymo 1971 basierend auf Murphy & Riley 1962, entspricht modifiziert EN 1189, 1996, D11). Zur Erfassung auch geringer PO₄-Gehalte wurden im Spurenbereich (<10 µg PO₄-P·L⁻¹) 5 cm-Küvetten eingesetzt.

Lösliche Kieselsäure (Silikat, Si) wurde als Molybdänblau-Komplex photometrisch bei 695 nm bestimmt (Karlgrén 1962 basierend auf Mullin & Riley 1955, entspricht modifiziert DIN 38 405 Teil 21 (1990)(D21). Probenahmegefäße, Analysenansätze, Reagenzien (soweit notwendig) und Kalibrierstandards wurden in Kunststoffgefäßen aufbewahrt.

Ammonium (NH₄-N) wurde als Indophenolblau bei 630 nm Wellenlänge detektiert (SSSS 1974, nach Chaney & Marbach 1962, entspricht modifiziert DIN 38 406, Teil 5, 1983 E5).

Nitrit (NO₂-N) wurde mit Hilfe der Gries-Ilosvay-Reaktion photometrisch bei 540 nm als Azofarbstoff bestimmt (Golterman & Clymo 1971 basierend auf Bendschneider & Robinson 1952, entspricht modifiziert EN 26 777 1993, D10 bzw. ISO 6777 1984).

Die Nährstoffe Phosphat (PO₄-P), Ammonium (NH₄-N), Nitrit (NO₂-N) und Kieselsäure (Si) wurden photometrisch mit dem Spektralphotometer Lambda 2 (Fa. PERKIN ELMER) detektiert.

Zur Bestimmung des **gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)** wurde ein TOC Analyzer Typ 5000 (Fa. SHIMADZU) (Filtration über 0,45 µm Filter, s.o.) eingesetzt. Die Bestimmung des **gesamt organischen Kohlenstoffs (TOC)** erfolgte aus der unfiltrierten Probe mit einem TOC Analyzer Typ TOC-600 (Fa. LFE). Da dieses Gerät auch im Online-Betrieb arbeitet und Probenwasser kontinuierlich im Zeitraum von ca. 15 - 20 min gezogen wird, wurden die Probengefäße stets gerührt, um Partikelsedimentation während der Messung zu verhindern. Bei der DOC- und der TOC-Bestimmung wurde der anorganische Kohlenstoff vorher durch Ansäuern und Entgasen entfernt. Die Proben wurden im Quarzrohr bei ca. +680° C (DOC) bzw. +950° C (TOC) im hochreinen Luftstrom über einen Oxidationskatalysator zu CO₂ verbrannt und mit Hilfe eines nicht dispersen IR-Detektors quantifiziert.



Labor 2

Die Bestimmung der Metalle **Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn** und **Zn** erfolgte mittels Massenspektrometrie mit einem induktiv gekoppelten Plasma als Ionenquelle (ICP-MS) am Quadrupol-ICP-Massenspektrometer PQ ExCell (Fa. THERMO ELEMENTAL). Die auf 2 % mit Salpetersäure angesäuerten Wasserproben wurden direkt gegen 2 %-salpetersaure Standards (4-Punkt-Kalibrierung) gemessen. Die Kontrolle der Richtigkeit erfolgte durch Analyse einer zertifizierten Standard-Referenz-Probe (SPSW 1, Fa. PROMOCHEM) in jeder Serie. Zur Quecksilber-Bestimmung mittels Kaltdampf-Atomabsorption diente das Fließinjektions-Quecksilber-System FIMS 400 (Fa. PERKIN-ELMER).

Dieselben Probenansätze wurden dann zur Bestimmung der Elemente **B, Ca, Fe, K, Mg, Na** und **Si** mittels Atomemissionsspektrometrie im induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES) analysiert. Hier wurde das optische Emissionsspektrometer IRIS Intrepid (Fa. THERMO ELEMENTAL) verwendet, ein Simultanspektrometer mit Echelle-Optik und CID-Halbleiterdetektor (Charge Injektion Device). Die Analysen der angesäuerten Wasserproben erfolgten ebenfalls direkt gegen 2 %-salpetersaure Standards in 4-Punkt-Kalibrierung.

Labor 3

Die Anionen **Chlorid (Cl)**, **Sulfat (SO₄)** und **Bromid (Br)** wurden mit einem Ionenchromatographen DX 500 mit Leitfähigkeitsdetektor ED 40 (Fa. DIONEX) getrennt und quantifiziert. Es wurde eine Trennsäule AS15 mit Vorsäule AG15 (quartäre Ammoniumgruppen) und Suppressor ASRS Ultra für Anionen (Fa. DIONEX) eingesetzt. Als Eluent wurde 38 mmol KOH verwendet (Eluent Generator EG 40, Fa. DIONEX) (DIN EN ISO 10304-1).

Labor 4

Die Beschreibung wurde gekürzt aus dem Methodenbericht der GFG (2002) entnommen:

Die Proben für die Nährstoffanalysen wurden gekühlt und dunkel ins Labor transportiert und unverzüglich nach der Probenanlieferung weiterbearbeitet. Die Nährstoffe wurden mit Hilfe der Fließinjektionsmethode (FIA) bei photometrischer Detektion analysiert. Nährstofffraktionen wurden über Glasfaserfilter GF/C (Porenweite 1,2 µm, Fa. WHATMAN) getrennt. Ab der Serie 4 wurden die Proben vom Auftraggeber durch Glasfaserfilter mit 0,4 µm Porenweite filtriert, um die Vergleichbarkeit mit den sonstigen Analysen zu gewährleisten. Die Konservierung der filtrierten wie auch der unfiltrierten Proben erfolgte mit 2 ml 4 % HgCl₂-Lösung pro Liter-Probe. Blind- und Eichwerte wurden jeweils den zu analysierenden Proben entsprechend vorbehandelt.

Die **PO₄-P Bestimmung** (Molybdatreaktiver Phosphor) basierte auf der Methode nach Murphy & Riley (1962). Hierbei wird Molybdatophosphorsäure durch Zinn-(II)-Chlorid zu Molybdänblau reduziert und photometrisch bei 720 nm (FIA) detektiert. Bei HgCl₂-fixierten Proben wurde Hg durch Zugabe von L-Cystein maskiert.

Zur Bestimmung des **Ges-P** und des **Ges-N** bzw. der jeweiligen **gelösten Gesamtfractionen** wurde ein modifizierter Aufschluss nach Koroleff (1976a, b) mit dem Aufschlussreagenz OXISOLV (Fa. MERCK) im Autoklaven bei 2 bar und +120° C durchgeführt. Ges-P wurde anschließend als PO₄-P und Ges-N nach online Abstumpfung auf pH 6 - 8 als NO₃-N mit Hilfe einer 2 - Kanal FIA bestimmt. **NO₂-N** wurde mit Hilfe der Gries-Ilosvay-Reaktion nach Bendschneider & Robinson (1952) als Azofarbstoff mit der FIA photometrisch bei 540 nm

analysiert. **NO₃-N** wurde mit Hilfe der FIA nach on-line Reduktion zu NO₂ mit verkupferten Cadmiumgranulat nach Wood *et al.* (1967) als Azofarbstoff bei 540 nm photometrisch mit der FIA ermittelt. **NH₄-N** wurde als NH₃ mit Hilfe der FIA bei 590 nm photometrisch bestimmt. Die Probe wird dabei in einen wässrigen Trägerstrom injiziert und mit einem Natriumhydroxidstrom vermischt. Das gebildete NH₃ reagiert nach Diffusion in einer Gas-Diffusionszelle mit einem Säure-Base-Indikatorgemisch (Kresolrot, Bromthymolblau, Bromkresolviolett).

Tab. 14: Analysenvorschriften und Bestimmungsgrenzen für ausgesuchte Parameter (GFG mbH)

Parameter	Bezeichnung	Vorschrift	Bestimmungsgrenze
Ges-N, Ges-N-gelöst	Bestimmung von Gesamtstickstoff (TN) nach Peroxodisulfat und Bestimmung des NO ₃ -N mit Fließanalysenverfahren (FIA) und spektrometrischer Detektion	KOROLEFF(1976) in Anlehnung an EN ISO 11905 1998-05	0,020 mg·L ⁻¹
NO ₂ -N NO ₃ -N	Bestimmung von Nitrit-Stickstoff, Nitrat-Stickstoff und der Summe von beiden mit der Fließanalytik (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion	DIN EN ISO 13395 1996-06	0,003 mg·L ⁻¹ 0,003 mg·L ⁻¹
NH ₄ -N	Bestimmung von Ammonium-Stickstoff mit Fließanalysenverfahren und spektrometrischer Detektion	DIN EN ISO 11732 1997-07	0,015 mg·L ⁻¹
Ges-P; Ges-P-gelöst	Bestimmung von Gesamtphosphor (TP) nach Oxidation mit Peroxodisulfat und Bestimmung des PO ₄ -P mit Fließanalysenverfahren (FIA) und spektrometrischer Detektion	DIN EN ISO 15681 (Entwurf)	0,020 mg·L ⁻¹
o-PO ₄ -P	Bestimmung von ortho-Phosphat-Phosphor mit Fließanalysenverfahren und spektrometrischer Detektion	DIN EN ISO 15681 (Entwurf)	0,003 mg·L ⁻¹

In der Tab. 14 sind für die zu untersuchenden Parameter die Analysenvorschriften und die Bestimmungsgrenzen zusammengefasst.

2.3.5.6 Sedimentanalysen

Labor 1

Zur Bestimmung des **Gesamtkohlenstoffs (TC)** im Sediment wurde ein TOC Analyzer Typ 5000 mit Feststoffmodul SSM-5000 A eingesetzt. (Fa. SHIMADZU). Die Entnahme der Proben erfolgte mit einem Mini-Stechrohr (Tiefe 0-2 cm und 0-5 cm).

Der Trockensubstanzgehalt wurde mit einem Feuchtemessgerät der Fa. METTLER Toledo HR 73 (Halogen Moisture Analyser) bzw. manuell nach Trocknung im Trockenschrank bei +105° C bestimmt.

2.3.6 Methoden zur biologischen Analytik

Für die Erfassung der Effekte des Herbizids Metazachlor auf die Lebensgemeinschaften (Biozönosen) in den Teich- und Rinnen-Mesokosmen wurden eine Vielzahl von biologischen Parametern während des Routinemessprogramms sowie bei der Endbonitierung untersucht, die in Tab. 15 zusammengefasst sind.

Tab. 15: Übersicht über die Versuche und die untersuchten Parameter

Ansatz	Endpunkte	Bearbeiter
Teich-Mesokosmen	Makrophytenbiomasse; Phytoplankton: Arten, Häufigkeiten, Biomasse; Zooplankton: Arten, Häufigkeiten und Biomasse	Labor 1
Rinnen-Mesokosmen	Makrophytenbiomasse; Phytoplankton: Arten, Häufigkeiten, Biomasse; Zooplankton: Arten, Häufigkeiten und Biomasse; Biomasse von <i>Lymnaea stagnalis</i>	Labor 1
Teich- und Rinnen-Mesokosmen	Längenwachstum von Makrophyten	Diplomarbeit Müller (2003)
Standardtests in den Teichen (<i>in situ</i>)	Vermehrung von <i>Spirodela polyrhiza</i>	Diplomarbeit Müller (2003)
Labortests als Standardtest und als Test mit Mesokosmen-Wasser	Algenwachstum, <i>Lemna</i> -Test	Diplomarbeiten Müller (2003) und Overbeck (2004)
Rinnen-Mesokosmen	Periphyton (autotropher Aufwuchs): Artenzusammensetzung in Summen-Parameter (PAM, Chlorophyll)	Diplomarbeit Overbeck (2004)
Biomonitor mit <i>Lymnaea stagnalis</i>	Verhalten	Diplomarbeit Wermann (2003)

2.3.6.1 Phyto- und Protozooplankton

Labor 1

Die Phyto- und Protozooplanktonproben wurden aus der Schöpfprobe für die wasserchemischen Analysen gewonnen (siehe Kap. 2.3.5). Zur Phyto- und Protozooplanktonanalyse wurde 100 mL des Schöpfwassers mit essigsaurer Lugol'scher Lösung (Thronsen 1978) fixiert.

Labor 4

Die Proben zur Phyto- und Protozooplanktonanalyse wurden qualitativ und quantitativ auf Phytoplankton und Protozoen (<60 µm Körpergröße) untersucht. Des Weiteren wurden Einzelfunde von Metazoen aufgelistet. Die Analyse des Planktons erfolgte an einem Umkehrmikroskop bei Hellfeldbeleuchtung (max. 790fache Vergrößerung) (Fa. LEITZ). Zur Artensprache wurden neben der Standardliteratur (z.B. Süßwasserflora von Mitteleuropa, Die Binnengewässer, usw.) auch aktuelle Sonderpublikationen verwendet. Außerdem wurden in Zweifelsfällen Fachkollegen konsultiert. Dominante und subdominante Taxa wurden weitgehend fotografisch dokumentiert. In der Regel erfolgte die Artenidentifikation soweit wie dies ohne zusätzliche Präparationen möglich war.

Die quantitative Analyse erfolgte in Anlehnung an die Methode von Utermöhl (1958). Es wurden herkömmliche Planktonkammern mit einem Innendurchmesser von 24 - 26 mm und einem Probenvolumen von ca. 50 ml verwendet. Bei hohen Planktondichten wurden zudem verschiedene Plexiglaskammern mit dem Innendurchmesser 12 mm (Außendurchmesser 30 mm) und Volumina von 9 bis 0,3 ml verwendet. Es wurden mindestens 90 % der Biomasse und Individuendichte erfasst. Die Zählung der Phytoplankter und Protozoen < 50 µm Größe wurde auf der Basis der Methode nach Utermöhl (1931a und b, 1958) durchgeführt. Abhängig von der Dichte und Größe des Planktons wurden die Plankter „flexibel“ gezählt, d.h. in der

Regel wurden Transektstreifen bzw. bei großen Taxa, z.B. *Ceratium*, die gesamte Sedimentationskammer ausgezählt. Bei hoher Dichte von einzelligen solitären Zellen, z.B. *Rhodomonas spec.* oder *Chlorella spec.*, wurden Kammern mit geringer Höhe verwendet. Bei dominanten Taxa wurden 4 Transektstreifen, um jeweils 45° gedreht, ausgewertet. Bei subdominanten Taxa (10- 30 % der Individuendichte oder der Biomasse) wurden mind. 25 Individuen, bei dominanten Taxa (Anteil > 30 %) mindestens 100 Individuen gezählt (Gesamtanzahl). Bei Vorkommen von Algenkolonien mit größerer Zellzahl wie z.B. *Microcystis spp.* wurden die Kolonien einer Teilprobe mit Hilfe eines Ultraschalldesintegrators unter Wasserbadkühlung desintegriert und am Umkehrmikroskop ausgewertet.

Das Biovolumen des Phytoplanktons wurde durch Annäherung an geometrische Körper, in Anlehnung an Rott (1981), Willén (1976) und Arbeitskreis Biologie der ATT (1998), ermittelt und an einer binärlogarithmischen Skala ausgerichtet (Arp 1997). Dabei wurden etwa 95 % der Biomasse erfasst. Das Auszählen erfolgte, abhängig von Größe und Dichte der Organismen, als Gesamt-Kammer- oder Transektzählung. Bei Biomasse dominanten Taxa wurde in der Regel die gesamte Kammer oder 4 Transekten einer Kammer ausgezählt.

2.3.6.2 Zooplankton

Labor 1

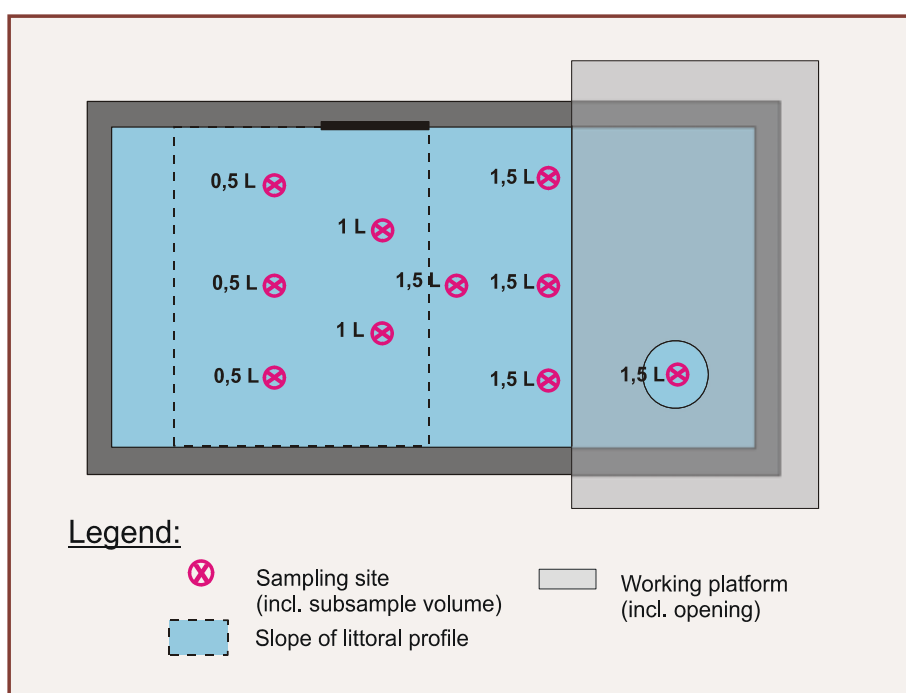


Abb. 18: Position der Probestellen am Teich (Aufsicht) zur Integral-Beprobung des Zooplanktons im Rahmen des Metazachlor-Versuchs (04.-10.2003)

(Literangaben beziehen sich auf Volumen der Unterprobe; Sampling site: Probestelle mit Volumenangabe Subsample, Working platform: Arbeitsbühne mit Öffnungsfenster)

Für die Zooplanktonanalysen (hauptsächlich Rädertiere und Kleinkrebse) wurden mit einem speziellen Planktonplexiglasrohr (Abb. 19; 100 cm Länge, 41 mm Innendurchmesser) nach

festen Schema (Abb. 18) an 10 Probestellen Teilproben mit definierten Wasservolumen gezogen und zu einer Mischprobe von 11 L vereinigt. Diese Prozedur diente dazu, eine annähernd volumenrepräsentative Probe zu ziehen, die eine mögliche „wolkenhafte“ Verteilung des größeren Zooplanktons (Patchiness) berücksichtigt (Böschungszone 3,5 L, Tiefenwasserzone 7,5 L; vgl. Abschlußbericht Einfahrphase UBA 2003, Kap. 3.4.8).

Zur Analyse des größeren Zooplanktons (große Kleinkrebse) wurden 10 L durch ein Planktonnetz (Maschenweite 55 μm) auf max. 50 ml eingeeengt, mit CO_2 -haltigem Wasser betäubt und anschließend in 4 % Formalin fixiert (Horn 1999).



Abb. 19: Zooplanktonprobennahme mit speziellem Planktonplexiglasrohr
(Quelle: Autoren)

Um eine schnelle Übersicht über die planktische Entwicklung der Versuchssysteme zu bekommen und ggf. schnell auf Veränderungen der Systeme reagieren zu können, wurde neben den fixierten Zooplanktonproben zur detaillierten Untersuchung auch lebende Zooplanktonproben aus dem Schöpfwasser für die chemisch-physikalischen Analysen entnommen. Dazu wurden 5 L des Wassers über ein Planktonnetz (Maschenweite 55 μm) auf max. 50 ml eingeeengt und gesondert abgefüllt. Die qualitative Auswertung erfolgte jeweils sofort nach der Probennahme.



Labor 6

Die qualitative Zooplanktonanalyse erfolgte, soweit möglich, bis auf Artniveau unter Verwendung eines Mikroskops der Fa. Carl Zeiss Jena (max. Vergr. 1440x) bzw. einer Stereolupe der Fa. LOMO (max. Vergr. 100x). Die quantitative Auszählung der Proben und die Darstellung der Ergebnisse wurden nach der von Schwoerbel (1980) beschriebenen Methodik durchgeführt. Dabei wurden planktonarme Proben vollständig ausgezählt. Individuenreiche Proben wurden definiert so weit verdünnt, bis mindestens 100 Individuen der häufigsten Art in einer Probe gezählt werden konnten. Bei extremer Dominanz wurde dafür die zweithäufigste Art genommen.

Die Biomasse der Crustaceen wurde aus der Trockengewichts-Längen-Relation (Bottrell *et al.* 1976) bestimmt, die der Rotatorien durch Frischgewichts-Längen-Relationen nach Ruttner-Kolisko (1977), wobei die Umrechnung von Frisch- zu Trockengewicht nach Pauli (1989) und Dumont *et al.* (1975) zur Anwendung kam. Zur Erhöhung der Effizienz der Biomassenbestimmung wurde die binärlogarithmische Volumenklassifizierung nach Arp (1997) verwendet, bei der die mittlere Länge einer Längenklasse einem Trockengewicht der Masse $2^n \mu\text{g}$ mit den Klassengrenzen $2^{n-0,5} \mu\text{g}$ bis $2^{n+0,5} \mu\text{g}$ zugeordnet wird. Dabei wurde bei kleineren Arten, wie z.B. den meisten Rotatorien, eine zuvor ermittelte durchschnittliche Größenklasse festgelegt, wogegen bei den größeren Arten bei jedem Tier in der Zählkammer die Größenklasse individuell bestimmt wurde. Bestimmt wurden Artenspektrum sowie die Abundanz (Individuendichte).

2.3.6.3 Makrophyten

Labor 1

Mit Versuchende (siehe Kap 2.3.2) wurde das Wasser aus den Systemen abgelassen, sämtliche Makrophyten quantitativ manuell geerntet und - soweit möglich - nach Arten vorsortiert (Abb. 20). Größere Wurzeln und Rhizome wurden ebenfalls entnommen. Das Pflanzenmaterial zur Makrophyten-Analyse wurde nach der Ernte sofort gespült und gesäubert und nochmals artenspezifisch sortiert. Das Frischgewicht wurde nach 5 min Schleudern mit einer Haushaltsschleuder (Type Zen, Fa. Zimmermann; bei ca. 2800 rpm) ermittelt. Anschließend wurde das Trockengewicht nach Trocknung bei $+105^\circ \text{C}$ bis zur Gewichtskonstanz (min 24 h) bestimmt. Das aschefreie Trockengewicht wurde nach min 6 h Glühen bei $+550^\circ \text{C}$ (Verbrennung organischer Substanz inkl. Schwefel) und anschließenden 2 h Glühen bei $+900^\circ \text{C}$ (Zersetzung von Kalk) erfasst. Bestandsdaten sind jeweils auf das abgeerntete System zu beziehen: z.B. 1500 g je Teich.



Abb. 20: Ernte des Makrophytenbestandes eines Teich- (oben links) und eines Rinnensystems (oben rechts) und Aufbereitung (Sortieren (unten links) und Schleudern (unten rechts)) (Quelle: Autoren)

2.3.6.4 Makrozoobenthos

Labor 1

Qualitative und quantitative Daten zur Entwicklung ausgewählter Makrofaunenelemente - hier insbesondere der Spitzschlammschnecke *Lymnaea stagnalis* - dienen der Feststellung eventueller Sekundäreffekte, z.B. Änderungen der Populationsgrößen oder des Individualwachstums bei herbivoren (Pflanzen fressenden) Arten infolge von Nahrungsmangel. Zusätzlich wurde die Eignung der Spitzschlammschnecke (*Lymnaea stagnalis*) als neuer Testorganismus für den Multispecies Freshwater Biomonitor® (MFB) in einer Diplomarbeit geprüft (Abb. 21; Wermann 2003).

Qualitative Analyse:

Die mikroskopische Bestimmung der Taxa erfolgte soweit es die Entwicklungsstadien der Organismen ermöglichten, bis zur Art bzw. Gattung (Wachs 1967, Wiederholm 1983).

Quantitative Analyse:

Die Benthosbeprobung erfolgte durch einfaches quantitatives Absammeln von Individuen ausgesuchter, großwüchsiger Tiergruppen insbesondere von Schnecken in den Rinnen und Teichen (nach Ablassen des Wassers) am Versuchende (Kap. 2.3.2).



Abb. 21: Messkammern des Multispecies Freshwater Biomonitors in einer Rinne
(Quelle: Wermann 2004)

Je 50 Schnecken der Art *Lymnaea stagnalis*, deren Individuen zu Versuchsbeginn etwa zu gleichen Teilen auf die Rinnen verteilt worden waren, wurden bei Versucheende aus jeder Rinne entnommen und auf 0,5 „cm below“, d.h. auf den „unteren halben Zentimeter“, vermessen. Aus der 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Rinne, der 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Rinne sowie 2 Kontrollrinnen wurden außerdem je 50 Tiere einzeln lebend gewogen und die Gehäusehöhe und -breite mit einer Schublehre auf den „unteren Millimeter“ genau bestimmt.

Fotodokumentation und Bild-gestützte Schwimmblattauswertung (Labor 1)

Die Teiche und Rinnen wurden zur Dokumentation des zeitlichen Verlaufs der biologischen Entwicklung im Anschluss an jede Routineprobenahme nach einem speziell dafür entwickelten Schema kartiert und anschließend mit einer hochauflösenden Digital-Kamera in identischer Weise fotografiert. Die ersten beiden Sheddachfensterreihen über den Teichen waren zuvor übermalt worden, um störende Spiegelungen an der Wasseroberfläche so klein wie möglich zu halten. Für die Vermeidung von Spiegelungen bei der Fotodokumentation der Vegetation in den Beruhigungsbecken der Rinnen wurde ein selbst gefertigter, mit Hilfe der Kräne jeweils in die richtige Position manövrierter, 7x4 m großer Fotoschirm (Abb. 22) eingesetzt. Der Endpunkt „Anzahl der Schwimmblätter beim Laichkraut *Potamogeton natans*“ wurde anhand der Fotos mit dem Bildauswerte-Programm *analySIS*® (Fa. SIS) dokumentiert, wobei alle sichtbaren Blätter mit mehr als 50 % grüner Fläche gezählt wurden. Dabei wurden die einzelnen Bilder in Wiederholungszählungen unabhängig voneinander von 3 bis 5 verschiedenen Personen ausgezählt.



Abb. 22: Fotoschirm-Eigenkonstruktion
(Quelle: Autoren)

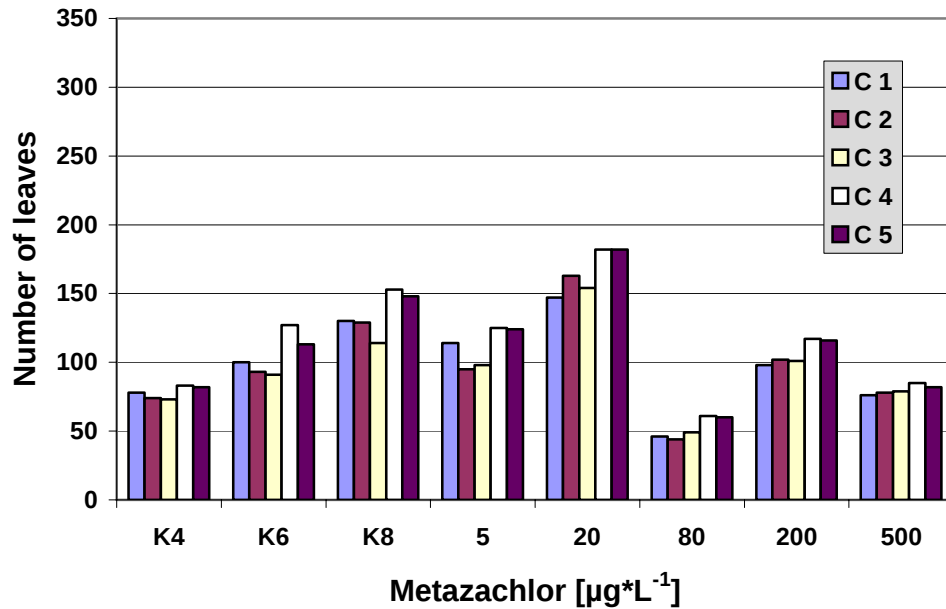


Abb. 23: Vergleich der Zählergebnisse von Schwimmblättern des Laichkrautes in den Rinnen bei Versuchstart (3. Juni 2003)
(C 1 bis C 5: verschiedene Zähler)



Die Güte der Schwimmblattzählungen wurden über den Vergleich der Zählergebnisse verschiedener Zähler für identische Teichfotos ermittelt. Die Zählungen waren für das Laichkraut sowohl in den Teichen als auch in den Rinnen gut reproduzierbar (Abb. 23). Der Variationskoeffizient V , dem Quotienten aus Standardabweichung und Mittelwert, lag in den Rinnen zu Beginn zwischen 0,02 und 0,1 (entsprechend V_{relativ}^4 von 1,4 bzw. 7,1 %), in den Teichen zwischen 0,01 und 0,19. Auf dem Höhepunkt der Schwimmblattentwicklung am 21.8. erreichte V in den Rinnen Werte zwischen 0,04 und 0,25, in den Teichen am 19.9. Werte zwischen 0,03 und 0,16. Die geringe Streubreite bei der Bildanalyse-gestützten Auswertung wird als hinreichend für den weiteren Einsatz dieser Methode angesehen.

Die geringen Abweichungen zwischen den Zählern sind z.T. darauf zurückzuführen, dass die Zählkriterien (mindestens 50 % der Blattfläche grün) individuell etwas verschieden ausgelegt wurden. Die tendenzielle höheren Zählergebnisse der Zähler 4 und 5 gegenüber den Zählern 1 - 3 (V der 2 Zähler 0,0-0,08 im Vergleich zu 0,02-0,1 zu den 3 Zählern) erklären sich mit einer höheren Bildvergrößerung bei der Auswertung (bei Überlappung der Einzelbilder erhöhte Gefahr von Doppelzählungen bei zugleich besserer Identifikation als bei kleinerer Vergrößerung).

2.3.7 Statistische Auswertung und graphische Darstellungen

2.3.7.1 Statistische Methoden

Signifikanztests

Die gesamte statistische Auswertung der Daten wurde von Labor 1 durchgeführt.

Die Signifikanz der Unterschiede im Frischgewicht bei den Spitzschlammschnecken wurde mit dem Welch-Test geprüft. Es handelt sich dabei um ein parametrisches, d.h. verteilungsabhängiges Verfahren für zwei unabhängige Stichproben zum Vergleich von Mittelwerten, das folglich Normalverteilung voraussetzt. Die Standardabweichungen beider Stichproben können sich aber im Gegensatz zum t-Test unterscheiden. Mit dem Kolmogoroff-Smirnoff-Test erfolgte zuvor die Prüfung der Güte der Anpassung unabhängiger Stichproben an die Normalverteilung (Kap. 2.4.3.2) (Sachs 1992).

Die Signifikanz der Unterschiede zwischen zwei unabhängigen Stichproben wurde bei wasserchemischen und biologischen Datensätzen ebenfalls mit dem Kolmogoroff-Smirnoff-Test (K-S-Test) geprüft (Sachs 1992). In diesem Anwendungsfall werden zwei empirische Verteilungen verglichen, ohne dass eine spezielle Verteilungsform vorgegeben ist (non-parametrischer Test) und geprüft, ob die Stichproben aus derselben Grundgesamtheit stammen. Eingesetzt wurden die Programme SPSS V. 11.0.1 (2001, SPSS Inc., Modul „Regression Models“) und STATISTICA V 5.5 (2000 StatSoft GmbH) (Kap. 2.4.2).

Die EC_{50} -Konzentrationen bei den Makrophyten wurden mittels Probit-Analyse berechnet. Dabei wird die Summenprozentkurve durch Probit-Transformation linearisiert und der mittlere Kurvenabschnitt höher gewichtet. Eingesetzt wurde das Programm SPSS V. 11.0.1 (2001, SPSS Inc., Modul „Regression Models“). Die Prozeduren verwenden Algorithmen, die in NPSOL (Fortran Programm zur Lösung nicht linearer Funktionen) (Gill *et al.* 1986) zur Schätzung von Modellparameter vorgeschlagen werden. Die Ergebnisse wurden stichprobenartig mit einem DOS-Programm überprüft, das am Institut für Toxikologie und Embryonal-

⁴ Zur Definition von V_{relativ} s. Sachs 1992

pharmakologie der FU-Berlin als Fortranprogramm von W. Schneider entwickelt wurde und auf den Prinzipien von Finney (1971) basiert (Kap. 2.4.3.1).

Multivariate Statistik

Für die Auswertung von umfangreichen Datensätzen mit einer Vielzahl von physikalisch-chemischen und biologischen Parametern bieten sich multivariate statistische Verfahren an. Zu ihnen gehören u.a. sog. Ordinationsverfahren, die für eine Sortierung entlang von Umweltgradienten (z.B. konzentrationsabhängiger Einfluss durch Substanzen auf Organismengesellschaften) geeignet sind. Dabei wird bei einer Vielzahl von Parametern mathematisch versucht, ein Maximum an Informationen (auch ein Maximum der Datenvariation) auf wenige Achsen abzubilden.

Hierbei unterscheidet man zwischen den

- indirekten Gradientenanalyse-Verfahren (unconstrained ordination), bei denen nur biologische Datensätze (z. B. Bestandsdaten einzelner Organismengruppen an verschiedenen Standorten mit verschiedenen Umwelteinflüssen) Eingang finden
- direkten Gradientenanalyse-Verfahren (constrained ordination), bei denen neben den biologischen Daten auch Umweltparameter (z.B. Wirkstoffkonzentrationen) und weitere Co-Parameter (Covariablen) verrechnet werden.

Ferner wird generell das Reaktionsverhalten von Organismen und Organismengruppen gegenüber Umweltparameter typisiert, in dem ein

- unimodales Verhalten (Anstieg mit optimalem Lebensbereich für einen Organismus und Abfall nach Überschreiten des Optimums in beiden Richtungen; Beispiel: pH-Wert, Salzgehalt, Bodenfeuchte) oder
- lineares Verhalten (response model; z.B. monoton fallende Reaktion eines Organismus bei Exposition gegenüber einem Wirkstoff; Beispiel Konzentrations-Wirkungs- oder Dosis-Wirkungsbeziehung)

angenommen wird.

Die Tab. 16 gibt eine kurze Übersicht und Einteilung ausgesuchter Ordinationsverfahren nach den oben genannten Kriterien.

Tab. 16: Übersichtstabelle über einige Ordinationsverfahren

Verfahren	unimodales Verhalten	lineares Verhalten
indirekte Analyse („unconstrained“)	Korrespondenz-Analyse (Correspondence Analysis; CA), Detrended Correspondence Analysis (DCA)	Hauptkomponenten-Analyse (Principal Response Curve Analysis; PCA)
direkte Analyse („constrained“)	Kanonische Korrespondenz-Analyse (Canonical Correspondence Analysis; CCA), Detrended Canonical Correspondence Analysis (DCCA)	Redundanzanalyse (Redundancy Analysis; RDA) Sonderfall: Partialanalyse Principal Response Curve (PRC)

Die Quellen der Streuung (Varianz) bei Mesokosmen-Versuchen können als die Varianzen in



der Zeit (variance of time), die Varianzen zwischen den Replikaten (variance of replicates) oder Varianzen, die auf die Behandlung durch den eingesetzten Wirkstoff zurückzuführen sind (variance of treatment), angegeben werden.

Für die Auswertung der Mesokosmen-Versuche ist die Varianz von Interesse, die auf die Behandlung (Wirkung der Substanz) zurückführbar ist. Dieser Anteil an der Gesamtvarianz kann mit einem spezialisierten Verfahren, einer sog. Partialanalyse der RDA als sog. „Principal Response Curve“, in einfacher graphischer Form mit der Zeit als x-Achse dargestellt werden (Tab. 16). Varianzen zwischen den einzelnen Proben (samples weight) zu einem Zeitpunkt wie auch die Sensitivität einzelner Arten (species weight) lassen sich neben der Signifikanz des Behandlungseffektes ableiten.

Dieses Verfahren wurde von Van Den Brink & Ter Braak (1998, 1999) entwickelt und ist im Programm CANOCO (CANONical Community Ordination) implementiert. CANOCO ist ein statistisches Spezialprogramm für sog. multivariate Verfahren wie sie in der Tab. 16 aufgeführt sind und wird weltweit für die Auswertung - auch von Mesokosmen-Versuchen - eingesetzt.

Es wurden Principal Response Curve (PRC) sowie Detrended Correspondence Analysis (DCA) eingesetzt.

Die Datensätze zum Phyto- und Zooplankton gingen zum einen so in die Bewertung ein, dass alle quantitativ erfassten Taxa (Arten, Sammelgruppen und höhere Rangstufen) inkl. der seltenen Funde für die PRC-Analyse ausgewertet wurden. Um den Einfluss zufälliger Einzelfunde bei der Auswertung zu senken (Verringerung des Datenrauschens) wurden zum anderen die Datensätze so gefiltert, dass nur Taxa mit hoher Stetigkeit (quantitativer Präsenz in min. 20 von je 112 Proben) selektiert und seltene Taxa von der weiteren Auswertung ausgeschlossen wurden (Kap. 2.4.3.3-2.4.3.4).

Für die statistische Auswertung der Phyto- und Zooplanktondatensätze wurden die Abundanzdaten wie folgt transformiert:

Phytoplankton und Protozooplankton: $Y = \log(1 \cdot X + 1)$ (hohe Abundanzen)

Zooplankton: $Y = \log(20 \cdot X + 1)$ (niedrige Abundanzen)

Eine Gewichtung von Arten oder Proben fand nicht statt. Die Signifikanz wurde mittels Split-Plottdesign bei 999 Permutationen ermittelt.

2.3.7.2 Graphische Darstellungen

Für graphische Darstellungen wurde Excel 2000 (Microsoft) und Origin V 7.5 (OriginLabs Corp.) eingesetzt. Für die graphischen Darstellungen der Pflanzenbiomassen (Feuchtgewicht, aschefreies Trockengewicht) bei Versuchende wurde neben dem arithmetischen Mittel der 3 Kontrollen auch die Spannweite („range“: minimaler und maximaler Wert) dargestellt.

2.4 Ergebnisse und Diskussion

2.4.1 Verbleib von Metazachlor

Freiwasser

In allen dotierten Rinnen und Teichen zeigte **Metazachlor** die typische Abbaukurve einer Abnahme 1. Ordnung. In den Rinnen und Teichen lagen die Halbwertszeiten für den Primärabbau von Metazachlor im Wasser dicht beieinander und wurden bei niedrigen Konzentrationen kleiner (vgl. Kap. 2.4.1.2). Die Bildung des sauren Metaboliten BH479-4 war in allen Rinnen und Teichen am größten. Abb. 24 zeigt ein typisches Kurvenmuster für die Abnahme von Metazachlor sowie für den Abbau oder die Bildung weiterer Metabolite, hier gemessen im Teich mit der Nominalkonzentration $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ an Metazachlor. Die höchsten Metabolitenkonzentrationen wurden für BH479-4 gefunden, eine Tendenz zur Neubildung war auch für den dechlorierten Metaboliten BH479-6 zu beobachten. Ein Rückgang fand bei den Metaboliten BH479-1 und Chloracetoxylidid statt. Beide Komponenten wurden schon zum Beginn der Beprobungen im Wasser nachgewiesen.

Da die Konzentrationen für Wirkstoff und Metabolite sich um einige Größenordnungen unterscheiden, ist die Darstellung im logarithmischen Maßstab vorteilhafter. Abb. 25 zeigt im logarithmischen Maßstab den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen an Metazachlor und Metaboliten im Wasser der Rinne mit Nominalwert $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Für Metazachlor sowie für die Metabolite BH479-1 und Chloracetoxylidid ist der Abbau gut zu erkennen. Eine deutliche Zunahme ist dagegen für BH479-4 und etwas schwächer für BH479-6 zu finden.

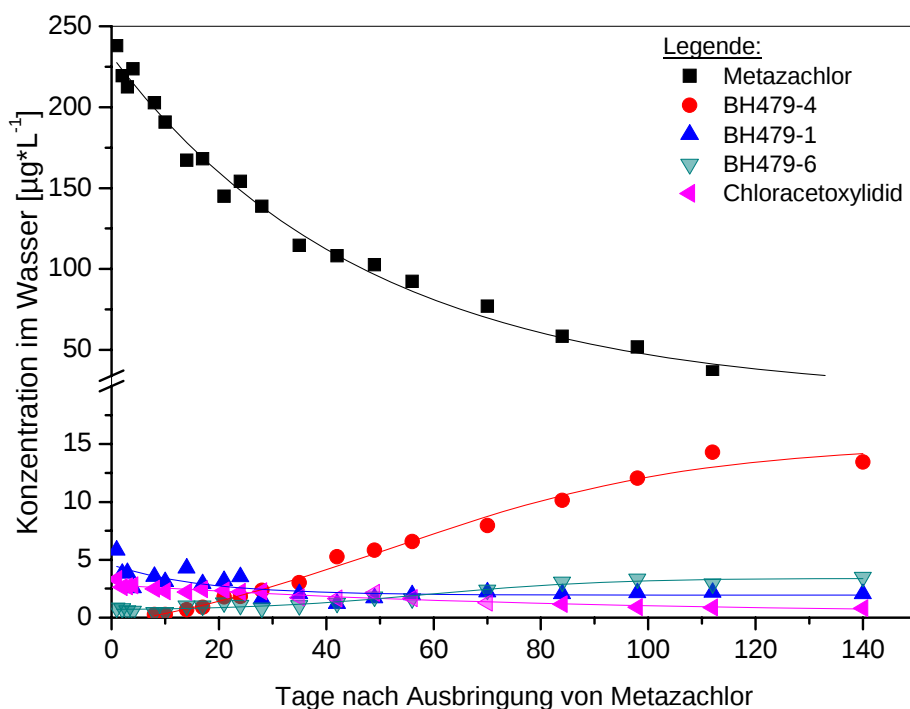


Abb. 24: Konzentrationsverlauf von Metazachlor und seiner 4 Metabolite im Teichwasser mit der Metazachlor-Nominalkonzentration $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

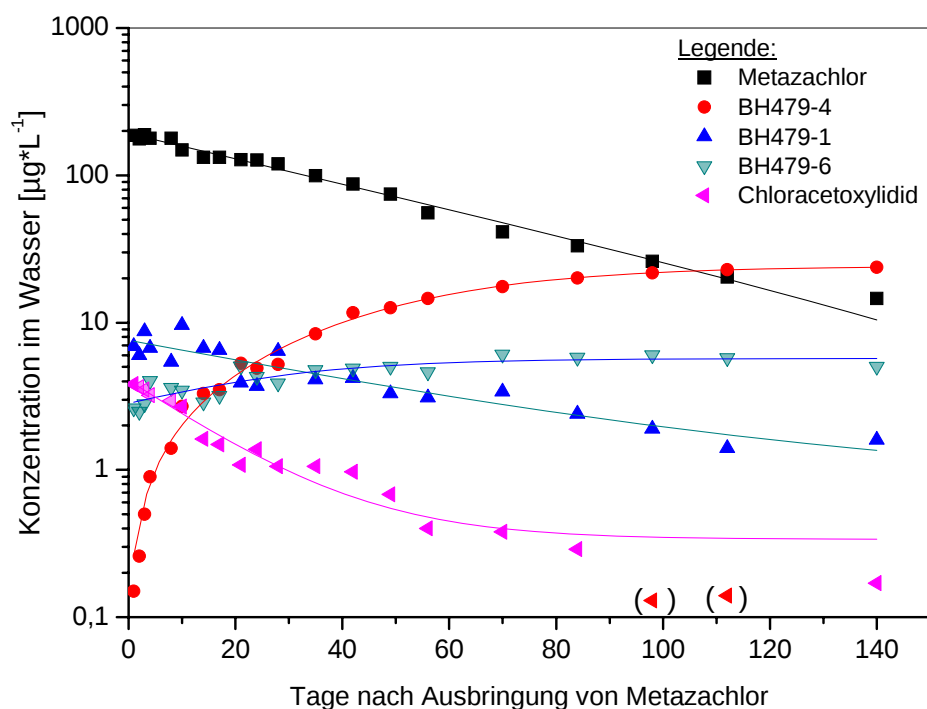


Abb. 25: Konzentrationsverlauf von Metazachlor und 4 Metaboliten im Rinnenwasser mit der Metazachlor - Nominalkonzentration $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Darstellung im logarithmischen Maßstab

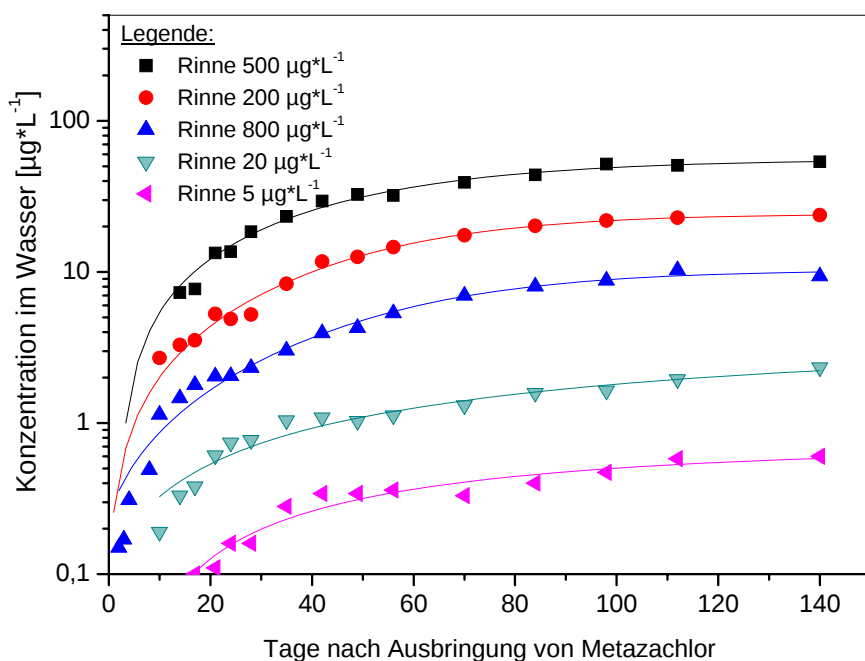


Abb. 26: Konzentrationsverlauf des sauren Metaboliten BH479-4 im Wasser der Rinnen

Zum Ende der Beprobung am 140. Versuchstag lagen die Konzentrationen an Metazachlor in den Rinnen zwischen 4,2 und 7,3 % des Nominalwertes bei Versuchsbeginn, nur in der Rinne 3 mit dem höchsten Nominalwert von $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ lag die Endkonzentration bei 11,8 %.

In den Teichen lagen die Metazachlor-Endkonzentrationen zwischen 11,8 und 15,7 % der Nominalkonzentration, nur in Teich 2 mit dem zweitniedrigsten Nominalwert von $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ wurden 7,3 % am Ende der Beprobungen gemessen.

Die Abb. 26 zeigt die Konzentrationsverläufe des Metaboliten **BH479-4** in den Rinnen. Im logarithmischen Maßstab lässt sich die Parallelität der Bildungskurven gut erkennen, analog gilt dies für die Teiche.

In den Rinnen erreichte der saure Metabolit BH479-4 zum Ende der Beprobungen Konzentrationen zwischen 10,7 und 12 % der Metazachlor-Nominalkonzentration (Molekularmassen unterscheiden sich nur um ca. 2 %, daher direkter Vergleich möglich). Die Konzentration von BH479-4 war am Ende des Versuches etwa doppelt so hoch wie die von Metazachlor. Nur beim höchsten Nominalwert $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ lagen Metazachlor und BH479-4 im gleichen Bereich.

In den Teichen zeigten Metazachlor und BH479-4 ein anderes Verhalten: In den zwei niedrig belasteten Teichen (5 und $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) lagen beide Komponenten am Ende der Beprobung etwa gleich auf, während in den höher belasteten Teichen (80 , 200 und $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) die Konzentrationen von BH479-4 nur etwa halb so hoch wie die von Metazachlor waren.

Der dechlorierte Metabolit **BH479-6** zeigte einen geringfügigen Anstieg der Konzentrationen. Schon zum Beginn der Messungen wurde BH479-6 in den Wasserproben nachgewiesen. Bei den hohen Nominalkonzentrationen war eine deutliche Zunahme von BH479-6 zu verzeichnen, z.B. in der Rinne mit der Startkonzentration $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ stieg die BH479-6-Konzentration von ca. $6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ auf $14 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ an. Im Teich mit derselben Startkonzentration stieg sie von $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ auf $8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ an. Bei den Rinnen und Teichen mit niedrigeren Nominalkonzentrationen verlief die Zunahme von BH479-6 deutlich geringer, zum Teil mit gleichbleibender Tendenz nach dem ersten Drittel des Versuchs.

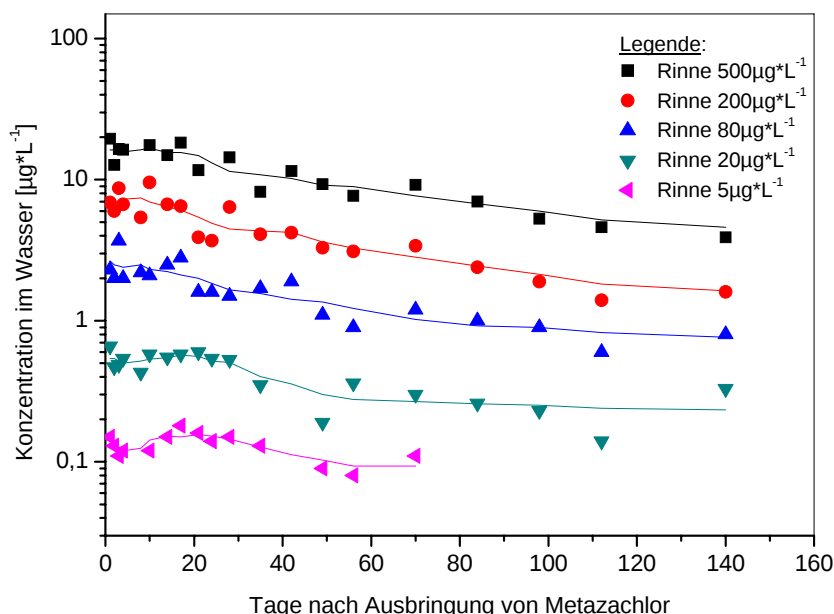


Abb. 27: Konzentrationsverlauf von BH479-1 im Wasser der Rinnen

Der Hydroxy-Metabolit **BH479-1** wurde schon beim 1. Beprobungsdurchgang in allen Wasserproben nachgewiesen und zeigte zu Beginn der Messungen die höchsten Konzentrationen. Abb. 27 zeigt den Konzentrationsverlauf in den Rinnen im logarithmischen Maßstab. Die Tendenz zur Abnahme ist deutlich zu erkennen. In der Rinne mit der Nominalkonzentration $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ lag die Anfangskonzentration an BH479-1 mit $19,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ bei 3,9 Gew-% des Nominalwertes, das sind ca. 4,2 Mol-% des Nominalwertes. Im Teich mit dem Nominalwert $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ lag die Anfangskonzentration an BH479-1 bei $5,8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, das sind 3,1 Mol-%, bezogen auf die Metazachlor-Nominalkonzentration. In den Rinnen und Teichen fand dann eine Abnahme der Konzentrationen an BH479-1 statt, wobei zum Ende der Messungen die Werte bei ca. 0,8 Mol-% in den Rinnen mit Nominalwert 500 und $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ lagen. Bei den Rinnen und Teichen mit den niedrigsten Nominalwerten wurden im Versuchsverlauf die Bestimmungsgrenzen für BH479-1 erreicht oder zum Teil unterschritten.

Auch **Chloracetoxylylid** war zum Beginn der Probenahmen in den Wasserproben schon in höchsten Konzentrationen der Versuchsreihe nachzuweisen. So wurden bei den hoch dotierten Rinnen und Teichen ($80, 200, 500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) zwischen $1,1$ und $8,9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Chloracetoxylylid gefunden. In der Rinne mit Nominalwert $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ wurden $0,24 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ festgestellt, im Teich mit der gleichen Nominalkonzentration $0,43 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Die Konzentrationen nahmen im Versuchsverlauf in Rinnen und Teichen ab. Abb. 28 zeigt den Konzentrationsverlauf von Chloracetoxylylid im Wasser der Teiche. Bei den drei am niedrigsten belasteten Teichen war die Bestimmungsgrenze vor dem Ende der Probenahmen unterschritten. Analoges war bei den Rinnen zu beobachten.

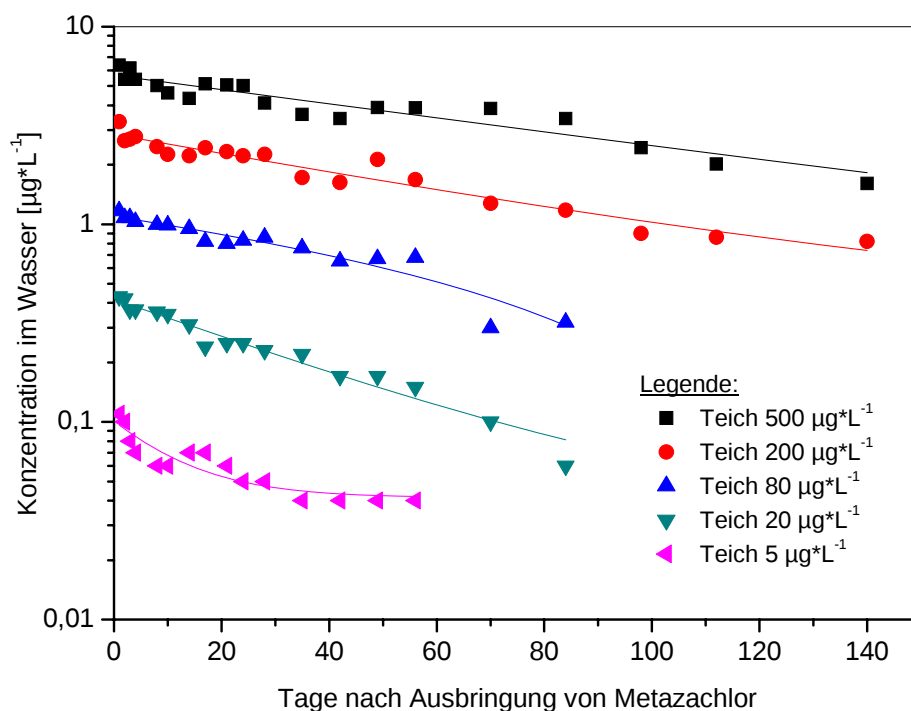


Abb. 28: Konzentrationsverlauf des Metaboliten Chloracetoxylylid im Wasser der Teiche
Darstellung im logarithmischen Maßstab

Nach der Applikation von Metazachlor gleich zum Beginn der Probenahmen lagen nur die

Konzentrationen des sauren Metaboliten BH479-4 unterhalb der Bestimmungsgrenze, dann aber war für BH479-4 der intensivste Zuwachs zu beobachten.

Obwohl die Metabolite BH479-1, BH479-6 und Chloracetoxyldid schon in den ersten Wasserproben nach der Applikation von Metazachlor zu finden waren, zeigte eine gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchung des zur Applikation eingesetzten kristallinen Wirkstoffes, dass es sich keinesfalls um Verunreinigungen handeln konnte. Da die Applikation am Montag, den 02.06.2003 stattfand, mussten die Dotierlösungen 3 - 4 Tage zuvor hergestellt werden.

Tab. 17: Minimum [Min], Maximum [Max] und Mittelwert [Mittel] der gemessenen Konzentrationen an Metazachlor und seiner Metabolite im Freiwasser der dotierten Rinnen

Nominalkonzentration Metazachlor	Substanz	Mittel [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Min [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Max [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Bemerkungen
5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 0,018 $\mu\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Metazachlor	3,12	0,21	6,18	exp. Abnahme 1. Ord..
	BH479 ⁻¹	0,11	n.n.	0,18	Abnahme
	BH479-4	0,22	n.n.	0,60	exponentielle Zunahme
	BH479-6	0,08	0,03	0,14	Zunahme-Tendenz
	Chloracetoxyldid	0,03	n.n.	0,07	Abnahme
20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 0,072 $\mu\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Metazachlor	10,85	1,22	22,11	exp. Abnahme 1. Ord..
	BH479 ⁻¹	0,41	0,14	0,66	Abnahme
	BH479-4	0,80	n.n.	2,33	exponentielle Zunahme
	BH479-6	0,40	0,19	0,72	Zunahme-Tendenz
	Chloracetoxyldid	0,09	n.n.	0,24	Abnahme
80 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 0,29 $\mu\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Metazachlor	44,4	4,44	79,3	exp. Abnahme 1. Ord.
	BH479 ⁻¹	1,71	0,56	3,68	Abnahme
	BH479-4	3,60	n.n.	10,3	exponentielle Zunahme
	BH479-6	1,60	1,14	2,19	Zunahme-Tendenz
	Chloracetoxyldid	0,59	n.n.	1,38	Abnahme
200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 0,72 $\mu\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Metazachlor	107,3	14,6	188,2	exp. Abnahme 1. Ord.
	BH479 ⁻¹	4,79	1,41	9,65	Abnahme
	BH479-4	9,07	0,15	23,8	exponentielle Zunahme
	BH479-6	4,32	2,49	6,09	Zunahme-Tendenz
	Chloracetoxyldid	1,53	n.n.	3,82	Abnahme
500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 1,80 $\mu\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Metazachlor	297,1	59,4	492,4	exp. Abnahme 1. Ord.
	BH479 ⁻¹	11,2	3,89	19,5	Abnahme
	BH479-4	21,5	0,19	53,7	exponentielle Zunahme
	BH479-6	9,48	5,66	14,5	Zunahme
	Chloracetoxyldid	3,67	0,20	8,88	Abnahme

Für die Dotierung der Rinnen wurden zunächst methanolische Lösungen des Wirkstoffs Metazachlor hergestellt (Kap. 2.3.3), die dann im Kühlschrank aufbewahrt wurden. Die Hydrolyse unter diesen Bedingungen ist unwahrscheinlich, dagegen müsste innerhalb von ca. 21 - 22 Stunden nach der Dotierung bis zur ersten Probenahme eine intensive Bildung von BH479-1 und Chloracetoxyldid stattgefunden haben, die sich dann verlangsamte und anschließend

der Abbau überwog. Auch BH479-6 wurde in den ersten 22 Stunden intensiv gebildet. Die verlangsamte Bildung setzte sich fort bei Rinne und Teich mit höchstem Nominalwert, während die Bildung und der Abbau in den anderen Rinnen und Teichen eher im Gleichgewicht lagen.

Tab. 18: Minimum [Min], Maximum [Max] und Mittelwert [Mittel] der gemessenen Konzentrationen an Metazachlor und Metabolite im Freiwasser der dotierten Teiche

Nominalkonzentration Metazachlor	Substanz	Mittel [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Min [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Max [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Bemerkungen
5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 0,018 $\mu\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Metazachlor	3,00	0,65	5,32	exp. Abnahme 1. Ord.
	BH479-1	0,09	n.n.	0,15	Abnahme
	BH479-4	0,16	n.n.	0,70	exponentielle Zunahme
	BH479-6	0,06	n.n.	0,09	Zunahme-Tendenz
	Chloracetoxylidid	n.n.	n.n.	0,11	Abnahme
20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 0,072 $\mu\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Metazachlor	12,3	1,47	21,7	exp. Abnahme 1. Ord.
	BH479-1	0,37	0,16	0,76	Abnahme
	BH479-4	0,57	n.n.	1,78	exponentielle Zunahme
	BH479-6	0,24	0,15	0,40	Zunahme-Tendenz
	Chloracetoxylidid	0,23	n.n.	0,43	Abnahme
80 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 0,29 $\mu\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Metazachlor	51,3	9,49	89,3	exp. Abnahme 1. Ord.
	BH479-1	1,11	0,58	2,09	Abnahme
	BH479-4	1,89	n.n.	5,81	exponentielle Zunahme
	BH479-6	0,63	0,21	1,45	Zunahme-Tendenz
	Chloracetoxylidid	0,72	n.n.	1,17	Abnahme
200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 0,72 $\mu\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Metazachlor	136,4	27,2	238,0	exp. Abnahme 1. Ord.
	BH479-1	2,79	1,23	5,82	Abnahme
	BH479-4	4,35	n.n.	14,3	exponentielle Zunahme
	BH479-6	1,50	0,44	3,49	Zunahme-Tendenz
	Chloracetoxylidid	1,99	0,82	3,31	Abnahme
500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 1,80 $\mu\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Metazachlor	335,2	78,3	597,5	exp. Abnahme 1. Ord.
	BH479-1	5,81	2,88	9,30	Abnahme
	BH479-4	12,1	n.n.	39,1	exponentielle Zunahme
	BH479-6	3,38	1,00	8,09	Zunahme
	Chloracetoxylidid	4,24	1,61	6,38	Abnahme

Die wässrigen Dotierlösungen für die Teiche standen 3 Tage kühl und dunkel im Pumpenkel-
ler der FSA-Halle (Kap. 2.3.3). Hätte in der wässrigen Lösung schon eine nennenswerte
Hydrolyse stattgefunden, wären im Teichwasser höhere oder mit den Rinnen vergleichbare
Konzentrationen an BH479-1 schon nach der ersten Probenahme gefunden worden. Dies war
jedoch nicht der Fall, die Konzentration in den Teichen lag überwiegend deutlich niedriger als
in den Rinnen.

Unter sterilen Bedingungen soll Metazachlor in feuchtem Bodenmaterial nach einem Monat
zu 95 - 100 % erhalten bleiben (Rouchaud *et al.* 1992), ebenso sollen weniger als 5 % in ste-
riler wässriger Pufferlösung bei pH 6 hydrolysieren. Bei dem Wirkversuch wurde vor und

während der Dotierung nicht unter sterilen Bedingungen gearbeitet und der pH-Wert des Betriebswassers lag bei 7,1.

Vergleich mit Freilandstudien

Den beschriebenen Metabolisierungspfad für Metazachlor (Kap. 2.2) haben alle Chloracetanilid-Herbizide gemeinsam. Von den Herbiziden Acetochlor, Alachlor und Metolachlor wird berichtet, dass die Wirkstoffe kurz nach der Ausbringung im Frühjahr in Oberflächengewässern am häufigsten nachzuweisen sind, während mit zeitlichem Abstand die Metabolite zunehmend überwiegen (Scribner *et al.* 2000). Eine herausragende Rolle spielen dabei die Oxalsäureanilid-Metabolite (OXA), wie es beim Metazachlor der Metabolit BH479-4 ist. In einem Monitoring von 51 Flüssen der USA wurden die OXA von Acetochlor, Alachlor und Metolachlor häufiger nachgewiesen als die Muttersubstanzen (Boxall *et al.* 2004). Die intensive Zunahme an BH479-4 während des Wirkversuchs hat diese Tendenz auch für Metazachlor bestätigt.

Sediment

In den Sedimenten konnten Gehalte von Metazachlor und Metaboliten oberhalb der Bestimmungsgrenze nur bei den 3 hoch belasteten Rinnen und Teichen ($80, 200$ und $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) gefunden werden. Bei der höchsten Belastungsstufe wurden die Gehalte von Metazachlor und Metabolite nach der wässrigen Extraktion der Rinnen- und Teichsedimente auch mit organischen Lösungsmitteln extrahiert (Aceton:Methanol 1:1) (vgl. Kap. 2.3.4). Die Abb. 29 und Abb. 30 zeigen den Verlauf der Gehalte an Metazachlor in den Sedimenten, berechnet aus den Konzentrationen im wässrigen und organischen Extrakt sowie aus der Summe von beiden. Im Rinnensediment liegen die Anteile an Metazachlor im organischen Extrakt bei 20 % der Anteile des wässrigen Extrakts, beim Teichsediment dagegen bleibt die Menge an Metazachlor im organischen Extrakt eher konstant.

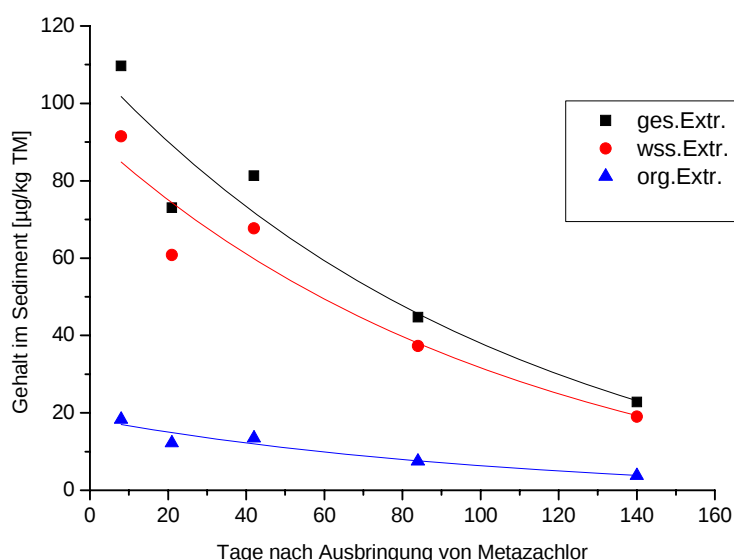


Abb. 29: Zeitlicher Verlauf des Metazachlor-Gehaltes im Sediment der Rinne mit Nominalwert $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (mit Wasser und Aceton/Methanol (1:1) extrahierbare Anteile und Summe von beiden)

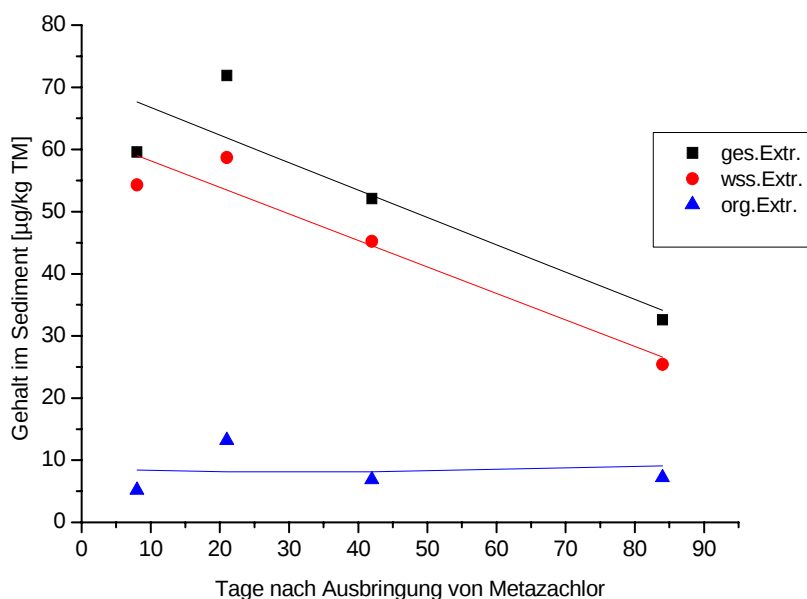


Abb. 30: Zeitlicher Verlauf des Metazachlor-Gehaltes im Sediment des Teiches mit Nominalgehalt von $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ mit Wasser und Aceton/Methanol (1:1) extrahierbare Anteile und Summe von beiden

Der saure Metabolit BH479-4 wurde zu 100 % mit der wässrigen Extraktion aus dem Sediment gelöst. Auch beim Hydroxy-Metaboliten BH479-1 wurden keine nennenswerten Anteile im organischen Extrakt nachgewiesen, jedoch wurde BH479-1 auch mit der wässrigen Extraktion nicht vollständig aus dem Sediment herausgelöst, wie Proben der Qualitätssicherung zeigten (Wiederfindung wässrige Extrakte 75 - 89 %). Für den dechlorierten Metaboliten BH479-6 waren im organischen Extrakt Anteile von 23 bis über 50 % im Vergleich zum wässrigen Extrakt zu finden. Eine Tendenz war daraus nicht abzuleiten.

Da schon in den Sedimenten der hochbelasteten Rinnen und Teiche die Konzentrationen insbesondere für die Metaboliten im organischen Extrakt im Bereich der Bestimmungsgrenze lagen, wurde bei den niedriger belasteten Sedimenten auf die Extraktion mit Aceton/Methanol verzichtet und der Gehalt aus den Wiederfindungsraten für die wässrige Extraktion berechnet. Tab. 19 zeigt die Gehalte an Metazachlor und Metaboliten in 3 Rinnen und Teichen mit dem zeitlichen Verlauf. Bei den am höchsten belasteten ist die Summe aus wässrigem und organischem Extrakt aufgeführt (s.o.).

Während bei Metazachlor die Tendenz zum Abbau im Sediment der Rinnen und Teiche zu erkennen ist, lässt sich beim sauren Metaboliten BH479-4 die Bildung auch in den Sedimenten beobachten, jedoch sind die Bildungskurven nicht so einheitlich wie in den Wasserproben.

Keine erkennbare Tendenz zur Bildung oder zum Abbau im Sediment lässt sich beim Metaboliten BH479-6 beobachten. Der Metabolit BH479-1 war nur bei der höchstbelasteten Rinne und dem Teich überhaupt nachweisbar, dabei lässt auch dort keine Tendenz zum Abbau oder zur Bildung herleiten. Chloracetoxylidid wurde in keiner Sedimentprobe aus den dotierten Rinnen und Teichen nachgewiesen.

Tab. 19: Zeitlicher Verlauf der Gehalte an Metazachlor und Metaboliten im Sediment der Rinnen und Teiche mit den 3 höchsten Nominalkonzentrationen

(n.n. = nicht nachweisbar, n.a. = nicht ausgewertet, Probenverlust)

Nominalkonzentration Metazachlor.	Versuchstag Substanz	8 d [µg·kg ⁻¹]	21 d [µg·kg ⁻¹]	42 d [µg·kg ⁻¹]	84 d [µg·kg ⁻¹]	140 d [µg·kg ⁻¹]
Rinne 80 µg·L⁻¹	Metazachlor	14,4	13,7	10,9	3,1	1,5
	BH479-1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	BH479-4	n.n.	0,50	0,72	1,25	2,09
	BH479-6	n.n.	0,6	0,7	1,6	1,9
	Chloracetoxylidid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Rinne 200 µg·L⁻¹	Metazachlor	32,7	31,0	18,9	10,1	7,0
	BH479-1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	BH479-4	0,5	1,2	1,4	3,2	6,1
	BH479-6	4,2	2,6	3,7	3,2	3,2
	Chloracetoxylidid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Rinne 500 µg·L⁻¹	Metazachlor	109,7	73,0	81,3	44,7	22,8
	BH479-1	3,6	2,6	3,7	2,2	n.n.
	BH479-4	1,3	3,4	4,7	5,5	5,5
	BH479-6	5,9	5,3	6,4	4,4	4,4
	Chloracetoxylidid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Teich 80 µg·L⁻¹	Metazachlor	7,8	10,7	7,6	3,8	2,9
	BH479-1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	BH479-4	n.n.	0,40	0,29	0,75	1,59
	BH479-6	1,5	0,6	1,1	1,7	4,1
	Chloracetoxylidid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Teich 200 µg·L⁻¹	Metazachlor	20,6	14,6	14,1	7,6	7,9
	BH479-1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	BH479-4	0,37	0,50	0,77	2,47	5,28
	BH479-6	1,2	3,9	4,6	6,0	3,7
	Chloracetoxylidid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Teich 500 µg·L⁻¹	Metazachlor	59,6	71,9	52,1	32,6	n.a.
	BH479-1	2,8	3,3	2,4	n.n.	n.a.
	BH479-4	0,7	2,8	2,4	3,5	n.a.
	BH479-6	5,0	6,1	4,3	8,5	n.a.
	Chloracetoxylidid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.

Ein Grund für den uneinheitlichen Zeitverlauf der Gehalte von Metazachlor und seiner Metaboliten im Sediment könnte in möglichen Inhomogenitäten auf der Sedimentoberfläche von Rinnen und Teichen begründet sein. Eine weitere Ursache kann im Ekman-Birge-Greifer zu suchen sein, der standardmäßig für solche Probennahmen eingesetzt wird. Dieser Greifer arbeitet wie eine Baggerschaufel, kann aber das Oberflächenwasser nicht zurückhalten, das zusammen mit dem Sediment zunächst geborgen wird. Durch das aus dem Greifer ablaufende Oberflächenwasser wird das Baggergut teilweise gespült und damit das Sedimentporenwasser ausgetauscht. Für gut wasserlösliche Stoffen wie Metazachlor und seine Metabolite ist dann

nicht zu unterscheiden, welcher Anteil Wasser zum Sediment gehört oder nur aus den Resten des ablaufenden Wassers stammt.

Eine verbesserte Methode zur Entnahme von Sedimentproben insbesondere bei leicht zugänglichen Sedimentoberflächen in Rinnen und Hälterungsbecken wird derzeit erprobt.

2.4.1.1 Wiederfindungsrate

Die Wiederfindungsrate des Wirkstoffs Metazachlor im Wasser der Rinnen- und Teichmesokosmen nach 24 h lag bei den Rinnen zwischen 93 - 114 % und bei den Teichen zwischen 106 - 119 %. Die Wiederfindung basiert hier auf analytische Einzelmessungen.

Die Wiederfindung wurde weiterhin mit Hilfe der Abbaufunktion 1. Ordnung nach 24 h berechnet. Hierbei gehen jeweils alle analytischen Messwerte in die Berechnung ein, so dass die so berechnete Wiederfindung von allen Messwerten der Serie gestützt wurde. Dieses Verfahren konnte angewendet werden, da das Bestimmtheitsmaß, das die Güte der Anpassung von empirischen Messwerten an die Funktion angibt, relativ groß war (s. Kap. 2.4.1.2). Die so berechneten Wiederfindungsraten lagen bei den Rinnen zwischen 96 - 121 % und bei den Teichen zwischen 99 - 114 %.

Tab. 20: Wiederfindungsrate nach 24 h im Wasserkörper von Rinnen und Teichen

(Konz. _{24h} mittels Funktion zur Abbaukinetik 1. Ordnung berechnet, recovery: Wiederfindung)

	Rinnen				Teiche			
	Einzelmesswert nach 24 h		berechnet aus Abbau-funktion		Einzelmesswert nach 24 h		berechnet aus Abbau-funktion	
Nominal-Konz. ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Konz. _{24h} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery (%)	Konz. _{24h} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery (%)	Konz. _{24h} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery (%)	Konz. _{24h} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery (%)
500	466,7	93	479,7	96	597,5	119	525,3	105
200	186,5	93	187,9	94	238,0	119	227,5	114
80	76,1	95	79,1	99	89,3	112	87,0	109
20	22,1	111	19,4	97	21,7	109	19,9	99
5	5,7	114	6,1	121	5,3	106	5,0	100

Für Metazachlor liegt eine jüngere Outdoor-Mikrokosmen-Studie vor (Noack *et al.* 2003), bei der 8 Teiche mit ca. 5 m³ „natürlichem Grundwasser“ und Inokula aus einem natürlichen Oberflächenwasser beimpft wurden. Nach 4wöchiger Einlaufphase im Juli wurde Metazachlor einmalig durch Aufsprühen auf die Oberflächen in 5 Teiche appliziert. Die Dosierung betrug nominal 10, 3,2, 0,1, 0,032 und 0,001 mg·L⁻¹. Drei Teiche dienten als Kontrolle. Nach einem Tag lag die Wiederfindungsrate des Wirkstoffs bei diesen Mikrokosmen zwischen 93 - 124 %.

2.4.1.2 DT₅₀ im Wasser

Die DT₅₀ ist eine Kenngröße, die die Halbwertszeit einer Stoffkonzentration in einem Medium beschreibt: Sie gibt die Zeitdauer an, bei der sich die Ausgangskonzentration der Muttersubstanz halbiert. Der Verlust an Muttersubstanz kann durch Abbauprozesse unter Bildung von

Tochtersubstanzen (Metaboliten) oder durch die Verlagerung der Substanz in andere Kompartimente (z.B. vom Wasser ins Sediment) erfolgen.

Für das Wasser der Teich- und Rinnen-Mesokosmen lassen sich die Konzentrationsabnahmen von Metazachlor mit einem Abbaumodell 1. Ordnung hinreichend genau beschreiben. Die so ermittelten DT_{50} -Werte sind für Rinnen und Teiche vergleichend in der Tab. 20 zusammengefasst.

Tab. 21: DT_{50} von Metazachlor im Wasserkörper von Rinnen und Teichen

(R^2 : Bestimmtheitsmaß zur Anpassung an eine Abbaukinetik 1. Grades)

Nominal-Konz. ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Rinnen		Teiche	
	R^2	DT_{50} (d)	R^2	DT_{50} (d)
500	0,990	44,2	0,975	47,9
200	0,987	36,1	0,990	39,3
80	0,981	34,6	0,970	37,4
20	0,974	32,5	0,960	43,9
5	0,961	27,0	0,977	38,3

Das Bestimmtheitsmaß R^2 , das die Abweichung von einer idealen Abbaukinetik-Funktion bemisst, ist ebenfalls in Tab. 21 aufgeführt. Die Extremwerte von R^2 liegen für die Teiche und Rinnen mit 0,96 bis 0,99 sehr nahe bei 1. Dies kann als Gütekriterium für die Versuchsdurchführung (Applikation, Messprogramm, Analytik) angesehen werden.

Vergleich Teiche und Rinnen

Die Spannen der DT_{50} -Werte liegen für die Rinnen zwischen 27 - 44 d (Mittel: 35 d) und für die Teiche zwischen 37 - 48 d (Mittel: 41 d). Die im Mittel um 6 Tage verlängerten DT_{50} -Werte in den Teichen könnte durch die unterschiedlichen Testsysteme verursacht sein:

- Durch die Strömung in den Rinnen werden Stoffverteilungs- und Abbauprozesse im Vergleich zu $\pm$ stagnierenden Bedingungen in den Teichen (wenn man von der vergleichsweise langsamen Wasserzirkulation durch den 12stündigen Ventilatorbetrieb in den Teichen absieht) eher beschleunigt.
- Das Oberflächen-Volumen-Verhältnis, d.h. das Angebot von Sediment- und Wandflächen der Mesokosmen zum Freiwasservolumen, ist in den Rinnen ca. 4,1 und in den Teichen ca. 2,2. Dieses größere relative Flächenangebot in den Rinnen begünstigt Sorptions- und biologische Abbauprozesse durch ein größeres Oberflächen- und Biofilmangebot.

Außerdem zeigt sich für die Rinnen mit sinkender Wirkstoffbelastung eine Abnahme der DT_{50} von 44 d (Startkonzentration: $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) und auf 27 d (Startkonzentration: $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; Tab. 21). Bei den Teichen ist hingegen bei sinkender Belastung keine monoton fallende Reihung zu ermitteln.

Angesichts der großen Streubreite der Messwerte bei den Sedimentanalysen und möglicher methodischer Probleme wird auf Berechnung von DT_{50} -Werten für das Sediment verzichtet.



Vergleich Fate- und Wirkstudie

Im Rahmen des Projektes „Einfahrphase FSA“ wurde bereits ein „Fate-Versuch“ mit dem Wirkstoff Metazachlor durchgeführt (Abschlußbericht „Einfahrphase FSA“, UBA 2003: Kap. 4.1), um erste Erfahrungen zur Verteilung und zum Verbleib sowie zur Analytik zu sammeln. Dieser Versuch wurde in einer Fließrinne und einem Teich in der Außenanlage im Herbst und Winter 2002 durchgeführt.

Bei dieser ersten Studie lagen die DT_{50} -Werte für die Rinne bei 48 d und für den Teich bei 118 d und unterschieden sich damit deutlich um den Faktor 2,5. Diese großen Unterschiede zwischen den Mesokosmen-Typen „Teich“ und „Rinne“ traten bei der Effektstudie in der Hallenanlage unter sommerlichen Bedingungen nicht auf (s.o.). Hier unterschieden sich die DT_{50} -Werte kaum (Mittlerer Faktor 1,2).

Was sind die Gründe für diese Unterschiede?

Die Einrichtung der Mesokosmen, die Applikation des Wirkstoffs und die analytische Methodik sind zwischen beiden Versuchen weitgehend vergleichbar und können für die Unterschiede nicht verantwortlich sein. Im Unterschied zur Hallensituation sind jedoch Faktoren wie Witterung und Sonnenstrahlung deutlich verschieden. So lag die Wassertemperatur während des Fate-Versuchs im Mittel bei $+6,3^{\circ}\text{C}$ (Spanne nach Online-Messdaten: $0 - 23,7^{\circ}\text{C}$), während die mittleren Temperaturen bei der Effektstudie in der Halle bei $+19,6^{\circ}\text{C}$ lagen (Spanne nach Sondendaten für Rinnen: $9,8^{\circ} - 25,2^{\circ}\text{C}$). Geht man davon aus, dass biologische Prozesse maßgeblich die DT_{50} Werte im Wasser beeinflussen (z.B. durch Primärabbau), so sind Effekte durch diese Prozesse durch Temperatureinflüsse zu erwarten.

Die Abb. 31 stellt den Zusammenhang zwischen der mittleren Wassertemperatur und den DT_{50} -Werten für beide Versuche graphisch dar. Ein möglicher Temperatureinfluss auf die biologische Aktivität wurde modellhaft mit Hilfe der Arrhenius-Funktion, die den Zusammenhang zwischen Temperatur und Aktivität näherungsweise und allgemein beschreibt, extrapoliert. Für den stoffspezifischen Q_{10} -Wert, der die Aktivitätserhöhung bei einer um 10° höheren Temperatur angibt, wurde eine Studie von Beulke (1998) herangezogen, in der der Primärabbau von Metazachlor in verschiedenen terrestrischen Böden und bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht wurde. Eine analoge Studie für den aquatischen Bereich zur Ableitung des Q_{10} -Wertes lag nicht vor. Mit Hilfe dieser Funktion und den höchsten und niedrigsten DT_{50} -Werten aus der vorliegenden Effektstudie wurde ein „Erwartungskorridor“ dargestellt, in dem der Bereich möglicher DT_{50} -Werte bei niedrigeren Wassertemperaturen mit einem einfachen Modellansatz extrapoliert wird (Abb. 31).

Die Abb. 31 zeigt, dass nur der DT_{50} -Wert des Freilandaußenteiches im „Erwartungskorridor“ liegt. Hingegen befindet sich der DT_{50} -Wert der Freilandrinne deutlich außerhalb dieses Bereiches. Obwohl die Wassertemperaturen 3,1 mal niedriger waren als bei der Effektstudie im Sommer, wird in den Rinnen unter Herbst und Winterbedingungen ein sehr ähnlicher DT_{50} -Wert erreicht. Während die DT_{50} für den Freilandteich durch die erwarteten temperaturabhängigen biologischen Prozesse recht gut vorhergesagt wurde, deutet die DT_{50} für die Freilandrinne auf zusätzliche Prozesse hin, die wenig von der Temperatur beeinflusst werden.

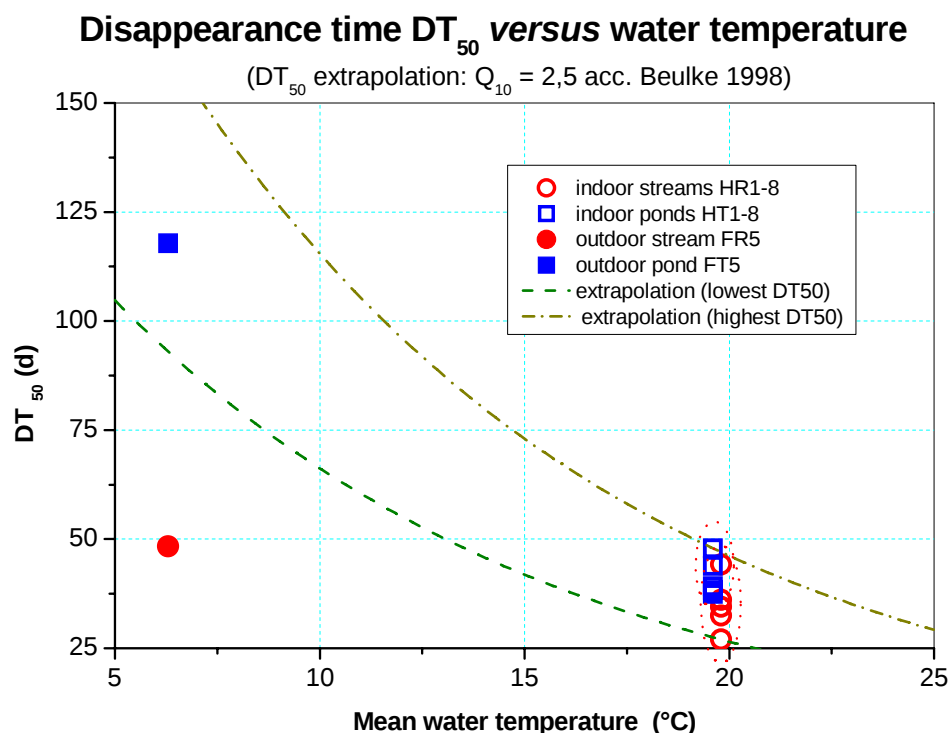


Abb. 31: Einfluss der mittleren Wassertemperatur auf die DT_{50} -Werte von Metazachlor im Wasserkörper mit Abschätzung der Temperaturabhängigkeit bei einem biologisch gestütztem Abbau

(Daten: „Fate-Versuch“ 2002, Effektstudie 2003)

Welche Prozesse kommen hier in Frage?

Neben dem biologischen Abbau⁵ sind generell auch abiotische Abbauprozesse von Bedeutung: Die Hydrolyse, d.h. die chemische Zersetzung im Kontakt mit Wasser, ist für Metazachlor kaum von Bedeutung (FAO 1999). Sie würde sich zu dem in Rinne und Teich annähernd gleich auswirken. Auch in Bezug auf direkte Photolyse, d.h. der direkten Wechselwirkung von UV-Strahlung mit dem Wirkstoff, ist kein relevanter Abbau zu erwarten, wie Messungen des Adsorptionsspektrums von Metazachlor zeigten. Die indirekte Photolyse hingegen, bei der durch UV-Strahlung weitere Substanzen wie Huminstoffe oder Nitrat sehr reaktive Hydroxyl- und Peroxyradikale oder sog. „Singulett-Sauerstoff“ entstehen, wäre ein möglicher Abbauprozess, der zur Erklärung herangezogen werden könnte und welcher nicht direkt durch die Temperatur gesteuert wird.

Nun erscheinen diese Diskrepanzen der DT_{50} -Werte für den Freilandteich und der -rinne zunächst widersprüchlich, da die Lichtexposition in der Außenanlage für beide Systeme auf den ersten Blick nicht als sehr verschieden angesehen werden. Auf den zweiten Blick gibt es jedoch in Bezug auf die Strahlungsexposition und ihre Auswirkung im Wasserkörper der Versuchssysteme Unterschiede:

⁵ Interessanterweise unterschied sich weder das Spektrum der nachgewiesenen Metaboliten noch ihre zeitliche Entwicklung oder Konzentrationshöhe im Außenteich und in der Außenrinne wesentlich. Dies kann als Indikator gewertet werden, dass sich auch die ihnen zugrunde liegenden biologischen Prozesse in beiden Systemen in Zeit und Ausmaß nicht wesentlich unterscheiden.

- Die Eindringtiefe der UV-Strahlung im Wasser beträgt nur wenige Zentimeter und ist u.a. stark von Trüb- und Farbstoffen abhängig. Das Ausmaß der Photolyse ist damit neben der Transparenz des Wassers auch von der verfügbaren Wasseroberfläche abhängig.

Die Wasseroberfläche beträgt bei den Rinnen ca. 104 m², jedoch sind nur ca. 66 % direktem Sonnenlicht ausgesetzt. Die Wasseroberfläche in den Teichen ist mit knapp 16 m² anzusetzen, jedoch ist die effektive Fläche, die im Laufe eines Tages durch Sonnenlicht bestrahlt werden kann, geringer, da Teichwände (ca. 1,5 m über Wasserspiegel) und Arbeitsbühne Schatten werfen. Durch den niedrigen Sonnenstand im Herbst und Winter wird ein größerer Bereich der Wasseroberfläche beschattet.

Die Außenrinnen sind hingegen nach Süden ausgerichtet und die Rinnenwände liegen nur ca. 0,3 m über dem Wasserspiegel. Damit werden knapp 69 m² Rinnenoberflächen direktem Sonnenlicht ausgesetzt, soweit die Bewölkung gering ist.

- Darüber hinaus findet in den Teichen der Außenanlage nur eine Wind induzierte Wasserbewegung statt (die zudem durch die hohen Teichwände deutlich reduziert ist), während das Wasser in den Rinnen strömt. Durch diese vergleichsweise hohe Wasserbewegung in dem relativ flachen Wasserkörper findet ein Austausch von Wasser auch an der Oberfläche statt, wo indirekte photolytische Prozesse vermutet werden. Dieser Flux von Wasser an die Oberfläche kann die abiotische Abbauprozesse von Metazachlor zusätzlich fördern und seine Abbaurate erhöhen.

Es lässt sich zusammenfassen, dass aus einer Vielzahl von Bedingungen wie dem Oberflächenangebot, der Höhe des Beckenrandes und resultierenden Beschattungssituation, den Fließwasserbedingungen und der Oberflächen-Volumen-Relation für eine indirekte Photolyse in der Außenrinne erheblich günstigere Bedingungen bestehen als im Außenteich.

Auch im Gespräch mit Vertretern der Fa. BASF, die diesen Wirkstoff herstellen (17.05.2004), sowie mit Mitarbeitern des FB IV (24.6.2004, 26.8.2004) wurde diese Hypothese als plausible Möglichkeit angesehen. Alternativerklärungen hierzu konnten von den Anwesenden nicht erbracht werden. Ein entscheidendes kleines Laborexperiment mit einem Tageslichtinkubator konnte bisher aus Kapazitätsgründen leider nicht durchgeführt werden.

Ein Vergleich der Metaboliten-Bildung im Versuch der Freilandrinne und mit dem Freilandteich im Herbst 2002 (s. Abschlussbericht Einfahrphase FSA, S. 140-152, UBA2003) zeigt, dass die Wassertemperatur ein maßgeblicher Faktor für die Bildung von BH479-4 sein muss, denn im Freilandversuch bei einer mittleren Wassertemperatur von 6° C erreichte der BH479-4 nur etwa 1,25 bis 1,6 % der Nominalkonzentration von Metazachlor.

2.4.1.3 Vergleich mit Labor- und Mikroskosmen-Studien

DT₅₀-Werte aus publizierten Studien liegen derzeit vor allem für terrestrische Böden vor (Tab. 22). Insbesondere Beulcke (1998) konnte für Metazachlor an drei verschiedenen Böden u.a. zeigen, dass steigende Temperatur und Wassergehalt den Abbau zunächst fördern, jedoch die Förderung des Abbaus bei hohen Temperaturen und Wassergehalten ausbleibt.

Die Vergleichbarkeit zwischen DT₅₀-Werten aus aquatischen Mesokosmen-Studien mit Laborstudien an terrestrischen Böden ist nur in beschränktem Umfang möglich. Jedoch lässt sich feststellen, dass die DT₅₀-Werte aus beiden Bereichen größenordnungsmäßig nicht wesentlich verschieden sind.

Vergleicht man die Ergebnisse aus der FSA insbesondere mit denen von Beulcke (1998), der auch Böden mit relativ hohem Wassergehalt untersuchte, so sind die DT₅₀-Werte aus aquatischen Mesokosmen im Temperaturbereich bei +20° C etwa 2 bis 5 mal größer als in terrestrischen Böden.

Tab. 22: Ausgewählte DT₅₀-Werte für Metazachlor aus dem terrestrischen und aquatischen Bereich
(Laborstudien mit terrestrischen Böden, Wasser-Sediment-Laborstudien, aquatische Mikro- und Mesokosmenstudien; R: Rinnen, T: Teich, MW: Mittelwert, PEC_{SW}: Predicted Environmental Concentration for surface water)

Medium Studientyp	DT50 (d)	Temperatur (° C)	Wasser (% TG)	Quelle
Boden ¹⁾ Laborstudie	ca. 20	20	10	Walker & Welch 1991
Boden ²⁾ Laborstudie	8 16 48 53	30 20 10 5	8 ⁴⁾ 12 ⁴⁾ 8 ⁴⁾ 16 ⁴⁾	Aden <i>et al.</i> 1999
Boden I ³⁾ Laborstudie	10 24 8 5 8	20 10 20 30 20	10 ⁴⁾ 15 ⁴⁾ 15 ⁴⁾ 15 ⁴⁾ 20 ⁴⁾	Beulcke 1998
Boden II ³⁾ Laborstudie	11 10 10	20 20 20	13 ⁴⁾ 19 ⁴⁾ 26 ⁴⁾	Beulcke 1998
Boden IV ³⁾ : Laborstudie	109 53 16 8 16	20 10 20 30 20	12 ⁴⁾ 36 ⁴⁾ 36 ⁴⁾ 36 ⁴⁾ 48 ⁴⁾	Beulcke 1998
Wasser Wasser-Sediment-Labor-Studie	5 bzw. 12 17,8 bzw. 18,5 PEC _{SW} 18,5	20 - 25 20 - 22	-/-	BASF 2003b, BASF 1989,1998a BASF 1998b
Wasser Mikrokosmen-Studie (outdoor Teiche)	T: 31 (11 - 56)	kein MW (15 - 22)	-/-	Noack <i>et al.</i> 2003
Wasser Mesokosmen-Studie (FSA Außenanlage)	R: 48 T: 118	6 (0 - 23)	-/-	UBA 2003
Wasser (FSA Innenanlage)	R: 35 (27 - 44) T: 41 (37 - 48)	19 (10 - 25) 19 (11 - 23)	-/-	diese Studie

- ¹⁾ Boden: 62 % Sand, 21 % Schluff, 17 % Ton, 1,9 % org. Substanz
²⁾ Boden: 77 % Sand, 13 % Schluff, 10 % Ton, 0,6 % org. Kohlenstoff
³⁾ Boden: I: 75 % Sand, 15 % Schluff, 10 % Ton, 1,3 % org. Kohlenstoff
II: 77 % Sand, 16 % Schluff, 7 % Ton, 2,3 % org. Kohlenstoff
IV: 79 % Sand, 13 % Schluff, 8 % Ton, 7,1 % org. Kohlenstoff
⁴⁾ Wassergehalt zum Vergleich umgerechnet

Für den aquatischen Bereich liegt seit kurzem eine Mikrokosmen-Studie vor (Noack *et al.* 2003) (weitere Details s.o. Kap. 2.4.1.1), bei der allerdings keine DT₅₀-Werte publiziert wurden. Sie lassen sich jedoch nachträglich für 4 Konzentrationsstufen berechnen (Zeitraum 1.



bis 49. Tag nach Applikation, 5 Probennahmenserien). Bei Anwendung des Abbaumodells 1. Ordnung ist jedoch die Güte der Anpassung in 3 von 4 Fällen relativ gering, so dass das Bestimmtheitsmaß R^2 im Mittel bei 0,77 (Spanne: 0,64 - 0,98) liegt. Als Ursache wird hier vor allem die Streuung der Messdaten angesehen. Auch die DT_{50} -Werte weisen mit 11 bis 56 d eine große Streubreite auf. Der Mittelwert von 31 d ist - bei sommerlichen Bedingungen im Freiland - am ehesten mit den Ergebnissen der Effekfstudie 2003 vergleichbar, die ebenfalls im Sommer, allerdings unter Hallenbedingungen durchgeführt wurde (s. Tab. 22).

Im Rahmen der Pflanzenschutzmittelzulassung werden standardmäßig sog. Wasser-Sediment-Laborstudien eingereicht, bei denen der Abbau und Verbleib des Wirkstoffs mittels ^{14}C -Markierung in der Gas-, Wasser- und Feststoffphase untersucht wird. Dabei wird auch eine DT_{50} für den wässrigen Überstand erhoben, die hier für 2 Studien vergleichend dargestellt wurde (Tab. 22). Genauere Informationen liegen zu älteren Studien vor (BASF 1989). Hier wurden jeweils Sedimentproben aus dem Rheinoberlauf und einem Teich zusammen mit dem jeweiligen Oberflächenwasser gezogen. Eine Sedimentmenge von 25 g Trockenmasse wurde mit 250 ml des Oberflächenwassers in speziellen 1 l Glasgefäßen überschichtet und mittels Magnetrührer das überstehende Wasser so bewegt, dass keine Sedimentresuspension (Aufwirbelung) auftrat. Über eine Membranpumpe wurden 15 - 30 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ Luft gezielt auf die Wasseroberfläche geblasen. Die Überschussluft wurde quantitativ über 3 verschiedene Adsorbergefäße geleitet, um gasförmige Abbauprodukte aufzufangen. Die Wirkstoffdosierung betrug ca. 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Es wurden jeweils Duplikate angesetzt und bis zu 90 d untersucht. Die Inkubation erfolgte bei Raumtemperatur und unter Abdunkelung. Die Auswertung dieser Daten wies für das Überstandswasser DT_{50} -Werte von 18 bis 19 d aus (BASF 1989a, Tab. 22).

Damit liegen die DT_{50} -Werte aus der Sediment-Wasser-Laborstudie (BASF 1989, 1989a) etwa um den Faktor 2 niedriger als in den Mesokosmen der FSA nachgewiesen wurden. Selbst zur Mikrokosmen-Studie von Noack *et al.* (2003) beträgt der Abstand noch etwa den Faktor von 1,6. Für die zweite Sediment-Wasser-Laborstudie, deren Eckwerte in einem Fachgespräch mit dem Hersteller vorgestellt wurden (BASF 2003b), würden sich noch größere Unterschiede zwischen Labor-Befunden und Mesokosmenstudien ergeben.

Welche Faktoren können solche Unterschiede bewirken:

Neben Größen wie der mikrobiellen Aktivität, der Sedimenttextur und -zusammensetzung und der Stoffkonzentration spielen weitere Faktoren für diese Laborstudien eine wichtige Rolle:

- Die ständige Wasserbewegung, die durch Anblasen der Wasseroberfläche sowie durch das Rühren des Überstandswassers erzeugt wird, sichern zum einen aerobe Bedingungen im Wasserkörper, verursachen aber auch in Sedimentnähe ständige Wasserturbulenzen. Obwohl eine Aufwirbelung von Sedimentpartikeln zu unterbinden ist, wird der Wasseraustausch zwischen Sedimentporen- und Überstandswasser erheblich gesteigert. Durch den erhöhten Wasseraustausch (Antransport von Sauerstoff und Wirkstoff, Abtransport von Stoffwechselendprodukten) wird letztlich auch die mikrobielle Aktivität im Sediment gesteigert. Bei strömungslosen Bedingungen sind mikrobielle Sedimentprozesse durch die geringe Diffusion stark Transport limitiert.
- Die unterschiedlichen Größenskalen zwischen einem 1 l Glaskolben und einem Freilandteich-Mesokosmos mit 14 m^3 Wasser haben auch Einfluss auf die geometrischen Relationen der Reaktionsräume. Das Verhältnis von Sedimentfläche zu Wasservolumen kann hier einen zusätzlichen Einfluss ausüben: Überschlagsmäßig stehen beim Laborversuch etwa 79 cm^2 Sedimentfläche einem Volumen von 0,25 l Überstandswasser gegenüber. Beim Teich-Mesokosmos ist eine Fläche von etwa 18 m^2 Sediment mit



ca. 14 m³ Wasser überstaut. Das Sedimentoberflächen-Volumenverhältnis beträgt beim Laboransatz ca. 31 und beim naturnäheren Teich nur 1,3. D.h. (wenn einheitliche Maße verwendet werden), dass das relative Flächenangebot im Labortest um ein Vielfaches (ca. 25mal) größer als in der Teich-Mesokosmen-Studie ist (auch bei Betrachtung der Rinnen bleiben große Unterschiede im Vergleich zur Laborstudie bestehen). Auch wenn diese Relationen nicht linear mit der Abbauleistung zu verrechnen sind, wird ein größeres relatives Flächenangebot mit sedimentgebundenen Biofilmen einen Abbauprozess relativ günstiger im Vergleich zum Wasservolumen umsetzen können als ein vergleichsweise relativ kleines Flächenangebot.

Fazit:

Die hier vorgestellten Untersuchungen der Effektstudie (2003) zusammen mit der Fate-Studie (2002) sind die ersten Mesokosmenstudien für diesen Wirkstoff. Versuchsvorbereitung und -durchführung sowie die für Metazachlor und seine Metabolite eingesetzte Analytik zeigte sich generell als belastbar.

- Die Konzentrationsabnahme der Muttersubstanz im Wasser ließ sich jeweils mit einer Abbaufunktionen 1. Ordnung mathematisch beschreiben. Der statistische Zusammenhang zwischen Funktion und empirischen Messwerten erwies sich - auch im Vergleich zu einer jüngst publizierten Mikrokosmenstudie - als hoch.
- Die mit Hilfe dieser Funktion ermittelten DT₅₀-Werte, die die Halbwertszeiten des Wirkstoffs im Wasser beschreiben, waren im Vergleich zu einer Sediment-Wasser-Laborstudie etwa um den Faktor 2 erhöht. Damit unterstreicht diese Studie, dass eine direkte Übertragbarkeit von kleinskaligen Labor-Studien auf großskalige Mesokosmen sowie auf die Freilandsituation zumindest für Metazachlor nicht direkt gegeben ist.
- Aus dem Vergleich der Studien, die unter outdoor und indoor-Bedingungen durchgeführt wurden, lässt sich ableiten, dass ein Temperatur unabhängiger Abbauprozess wie die indirekte Photolyse zu deutlich geringeren DT₅₀-Wert unter bestimmten Bedingungen führen kann.
- Der Metabolit BH479-4, erwies sich als das mengenmäßig wichtigste Abbauprodukt, das wenigstens zeitweise über 10 % der Muttersubstanzgehalte erreichte.
- Die Ergebnisse der Sedimentuntersuchungen unterstreichen die Schwierigkeit, in Sand dominierten Sedimenten ungestörte Proben zu ziehen. Verbesserung bei der Sedimentprobenahme werden z.Z. praktisch erprobt.
- Der Wirkstoffanteil, der sich nur nach Extraktion mit organischen Lösungsmitteln nachweisen ließ, zeigte in der höchsten Belastungsstufe im Laufe der Studie keine ausgeprägte Zunahme.

2.4.1.4 Entsorgung und Elimination von Metazachlor mittels Mikrofiltration

Die Einleitung von Abwasser in öffentliche Abwasseranlagen ist für das Land Berlin in der „Verordnung über die Genehmigungspflicht für das Einleiten gefährlicher Stoffe und Stoffgruppen in öffentliche Abwasseranlagen und ihre Überwachung (VGS), 14.03.1989“ geregelt. Hierbei gilt, dass Abwässer mit gefährlichen Stoffen aus bestimmten Herkunftsbereichen (Anlage 1) und Abwasser, dessen Schmutzfracht bestimmte gefährliche Stoffe (Anlage 2)

enthält oder Abwasser eines Stoffes/einer Stoffgruppe (Anlage 3) mit einem Abwasseranfall > 20 m³/d genehmigungspflichtig bzw. nach dem Stand der Technik zu reinigen sind.

Metazachlor ist weder namentlich noch als Stoffgruppe in Anlage 2 VGS geführt. Gemäß Anlage 3 VGS wird der Schwellenwert von Gesamtchlor (0,2 mg·L⁻¹) auch bei direkter Einleitung des Testwassers unterschritten.

Unabhängig davon wurde entschieden, den Metazachlor-Gehalt der zu entsorgenden Abwässer auf ≤ 10 µg·L⁻¹ zu reduzieren, da

- die Gesamtfrachten wegen der großen Wassermengen nicht unerheblich sind,
- dem Umweltbundesamt eine Vorbildfunktion zukommt.

Für die Vorbehandlung der Abwässer wurde nach vergleichender Prüfung verschiedener Techniken (u. a. Absorber, UV-Behandlung) unter dem Kosten-Leistungs-Aspekt die Aufbereitung in einer Mikrofiltrationsanlage (MiFi) beschlossen. Die Mikrofiltrationsanlage, eine membrangestützte biologische Abwasserbehandlung mit sehr hoher Biomassekonzentration, eignet sich wegen der hohen Schlamm-dichte besonders zur Elimination von organischen Verunreinigungen. Eine Pilotanlage (Abb. 32) des FG III 3.5 stand auf dem Versuchsfeld für die Entsorgung zur Verfügung.



Abb. 32: Pilot-Mikrofiltrationsanlage in der FSA-Halle
(Quelle: Autoren)

Es handelt sich hierbei um eine weitgehend geschlossene Anlage. Das Abwasser (Zulauf) wird in die erste Kaskade gefördert. Hier und in den weiteren 4 Kaskaden (Trockensubstanzgehalt ca. 15 - 20 g·L⁻¹) findet der mikrobielle Abbau organischer Substanzen statt. Aus Kaskade 4 wird das Flüssigkeit/Schlammgemisch in das Filterbecken gefördert und ein kleiner Teil filtriert (0,2 µm Porenweite). Der geringfügig aufkonzentrierte Schlamm wird wieder zurückgeführt (siehe Abb. 30). Die Pilotanlage kann im Normalbetrieb (alle 4 Kaskaden werden

belüftet), oder im Nitrifikations-/Denitrifikationsbetrieb gefahren werden. Hierbei werden nicht alle Belüftungskerzen betrieben, um eine sauerstofffreie Denitrifikationszone zu erhalten, zusätzlich ist die „Abtrennung“ einer Rücklösezone notwendig.

Zur Entsorgung und Behandlung des Metazachlor-haltigen Wassers wurde die Anlage im Nitrifikations-/Denitrifikationsmodus betrieben. Das Wasser wurde im Verhältnis 1:3 - 1:2 mit Abwasser gemischt und kontinuierlich der Anlage zugeführt (Tab. 23). Während eines Defektes der mechanischen Abwasseraufbereitung wurde für ca. 10 Tage Metazachlor-haltiges Wasser (ca. $170 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$) ohne Abwasserbeigabe zugeleitet.

Tab. 23: Eingestellte Betriebsparameter der Mikrofiltrationsanlage
(in Klammern zum Zeitpunkt des Defektes der mechanischen Abwasseraufbereitung)

Parameter	Wert
Zulauf-Teich-/Rinnenwasser	99 - 130 (170) $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$
(Mittelwert)	ca. $110 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$
Ablauf	300 (0) - 345 $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$
Zulauf-Abwasser	170 - 246 $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$
Zulauf-Abwasser, Mittelwert	ca. $235 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$
Verdünnungsfaktor	1:2,3 - 1:3,5
Schlammstärke	13,4 - 23,6 $\text{g TS}\cdot\text{L}^{-1}$

Für die Förderung des zu entsorgenden Wassers wurde eine Ringleitung mit einem Pumpensumpf als Zwischenspeicher aufgebaut. Das Wasser der Teiche und Rinnen wurden mit absteigender Konzentration zuerst in den Pumpensumpf abgelassen und mit einer Schneckenpumpe im Kreislauf zur MiFi gefördert. Über den erzeugten Vordruck war es möglich ohne weitere Pumpe über ein Ventil die Zulaufmenge einzuregeln.

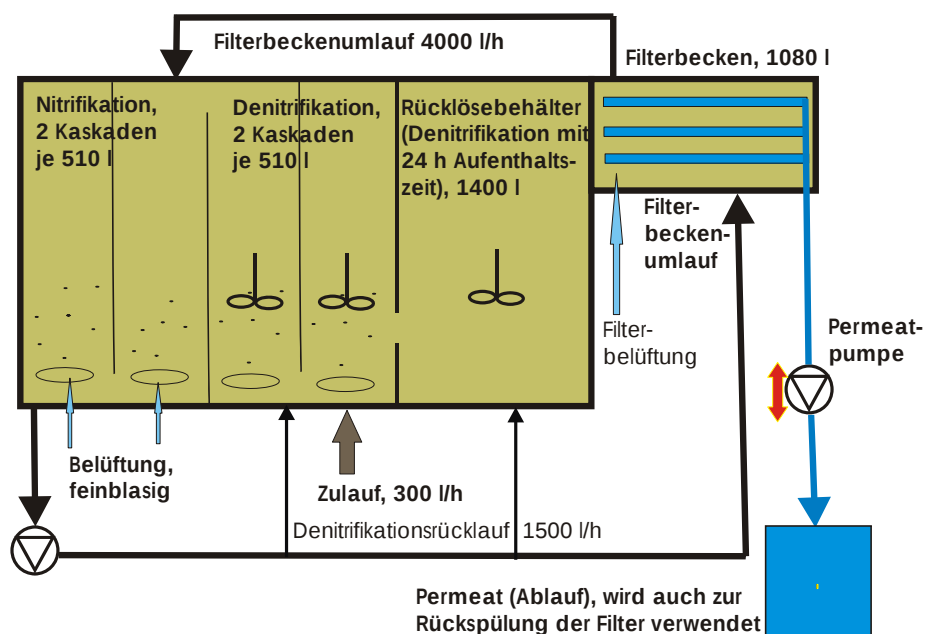


Abb. 33: Vereinfachtes Fließschema der Mikrofiltrationsanlage

Tab. 24: Betriebsdaten der Membranfiltrationsanlage

Chemischem Sauerstoffbedarf (CSB), Organischer Kohlenstoff (TOC), Ammonium, Nitrit, Nitrat, ortho-Phosphat, Gesamtstickstoff, Trockensubstanz (TS) und Glühverlust (GV) in Zulauf (Zul.), Ablauf (Abl.) und Rückführung (R)

	CSB				TOC		NH ₄ -N (mg·L ⁻¹)		NO ₂ -N (mg·L ⁻¹)		NO ₃ -N (mg·L ⁻¹)		PO ₄ -P (mg·L ⁻¹)		N _{ges}			TS			GV			
Datum/Zeit	Zul.	Zul. filt.	Abl.	Abl. online	Zul.	Abl.	Zul.	Abl.	Zul.	Abl.	Zul.	Abl.	Zul.	Abl.	Zul.	Abl.	Abl. Online	Zul.	R	Abl.	Zul.	R	Abl.	
29.10.03 9:30	1054	258	38		76,4	12,6	0,02	6,12	0,47	1,51	>20,8	<0,12	99,7	10,8				1,3	23,6	0,66	1,65	17,97	0,93	
05.11.03 9:00	762	292	35	27	89	0,1	0,02	0,03	0,53	2,86	13,4	0,89	83,9	19,3	2,6			1	13,4	0,66	0,38	10,25	0,07	
07.11.03 9:00	1149	321	<15		46,6	0,74	0,03	0,08	0,72	5,26	13,2	0,04	71,4	6,95				1,3	14,2	0,66	0,57	10,78	0,06	
10.11.03 9:00			<15			0,04		0,03		1,98		<0,05		<5				0,4	14,8	0,63	0,064	11,2	0,04	
21.11.03 9:30	>1600	519	29,9	5,54	87,4	0,09	0,04	0,03	1,49	4,61	>26	2,85	>120	<4,40	3,3			1,8	14,7	0,58	0,96	11,04	0,065	
26.11.03 9:00	689	376	20,7	7,1	61,4	0,79	0,03	0,06	0,39	7,38	11,3	0,54	83,5	9,92	4,4			1	16,3		0,38	12,23		
28.11.03 9:00	613	345	<15	8,6	44,6	0,03	0,03	0,03	0,74	3,59	9,32	<0,5	62,1	<5	2,4			0,9	16,4	0,58	0,31	12,46	0,07	
01.12.03 9:00	842	373	21,2		58,2	0,07	0,03	0,03	0,49	4,68	11,9	<2	77,8	6,9				1	17,2	0,56	0,42	13,09	0,079	
05.12.03 9:00	742	363	21,1	7,78	60,2	0,18	0,02	0,04	0,37	3,98	12,1	<0,5	78,7	5,89	4,2			1,1	18,2	0,66	0,43	13,94	0,66	
8.12.03 9:30	842	296	<15	6,84	47,8	0,11	0,02	0,05	0,47	4,72	12,9	<0,5		5,64	4,6			1,4	10,2	0,06	0,6	14,77	0,128	
10.12.03 9:00	390	270	17,1	6,8	30,6	0,04	0,02	0,03	0,2	2,72	6,19	0	40,9	<5	1,4			0,8	20,9	0,66	0,17	16,12	6,647	
12.12.03 9:00	708	337	<15	6,86	40,4	0,03	0,03	0,04	0,86	3,94	9,73	<0,5	61,2	<5	2,4			1,1	19,9	0,69		15,22	0,03	
17.12.03 9:00	684	265	<5,49	5,12	42,2	0,01	0,02	0,03	0,36	2,84	8,86	<0,5	58,5	4,18	5,4			0,9	20,3	0,65	0,34	15,5	0,11	
19.12.03 9:15	319	228	<6,4	5,6	49,6	0,03	0,02	0,02	0,73	4,4			37,6	5,13	3			0,8	14,1	0,66	0,23	10,7	0,13	
22.12.03 9:00	247	194	<15	6,14	32,4	0,03	0,02	0,04	0,42	4,67	5,1	<0,5	38,9	5,14	0,9			0,7	14,4	0,66				

Der Betriebszustand und die Reinigungsleistung der MiFi wurde durch begleitende Analysen verfolgt. In Tab. 24 sind die Analyseergebnisse zu den allgemeinen Betriebsdaten der Pilotanlage und in Tab. 25 die Ergebnisse der begleitenden Metazachlor-Analytik zusammengefasst.

Auf die Ergebnisdarstellung der ebenfalls untersuchten Metabolite (Chloracetoxylidid, BH479-6, BH479-1, BH479-4) wurde verzichtet, da mit Ausnahme eines Messwertes am 11.11.2003 alle anderen Messwerte im Ablauf auch unter Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors geringer waren als im Zulauf.

In Abb. 34 ist der Verlauf von Zu- und Ablauf graphisch dargestellt. Fehlende Messwerte wurden interpoliert, hierzu wurden neben den Messwerten aus Tab. 25 zusätzlich die Konzentrationswerte zum Ende des Wirkversuches berücksichtigt. In der Graphik ist zu erkennen, dass nach kurzer Adaptionsphase die Konzentration im Ablauf langsam unter einen Grenzwert von 4 µg·L⁻¹ absinkt. Vom 01.12. bis 05.12.2003 wurde durch Zudosierung von 89 bzw. 45 µg·L⁻¹

geprüft, wie die Anlage auf kurze Impulse mit höherer Metazachlor-Konzentration reagiert. Nach einem kurzen Anstieg auf $10,7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ sank der Wert noch während der Dotierung wieder unter $3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tab. 25: Ergebnis der Metazachlor-Analysen

Datum	Zeit	Zulaufkonzentration Metazachlor $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Quelle	Ablaufkonzentration Metazachlor $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
05.11.2003	0		Teich $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	10,96
06.11.2003	1		Teich $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	9,45
07.11.2003	2	66,9	Teich $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	7,38
11.11.2003	6	26,1	Teich $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	7,02
24.11.2003	19	18,4	Rinne $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (R500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	4,24
01.12.2003	26	18,2	Gemisch aus R80/200/500 $\mu\text{g}/\text{l}$ (R80-500 $\mu\text{g}/\text{l}$)	2,4
03.12.2003	28	105,4	Gemisch aus R80-500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ + Dotierung $89 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	10,7
05.12.2003	30	44,4	Gemisch aus R80-500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ + Dotierung $44 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	2,6
08.12.2003	33	12,8	Gemisch aus R80-500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ + Teich $80\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	2

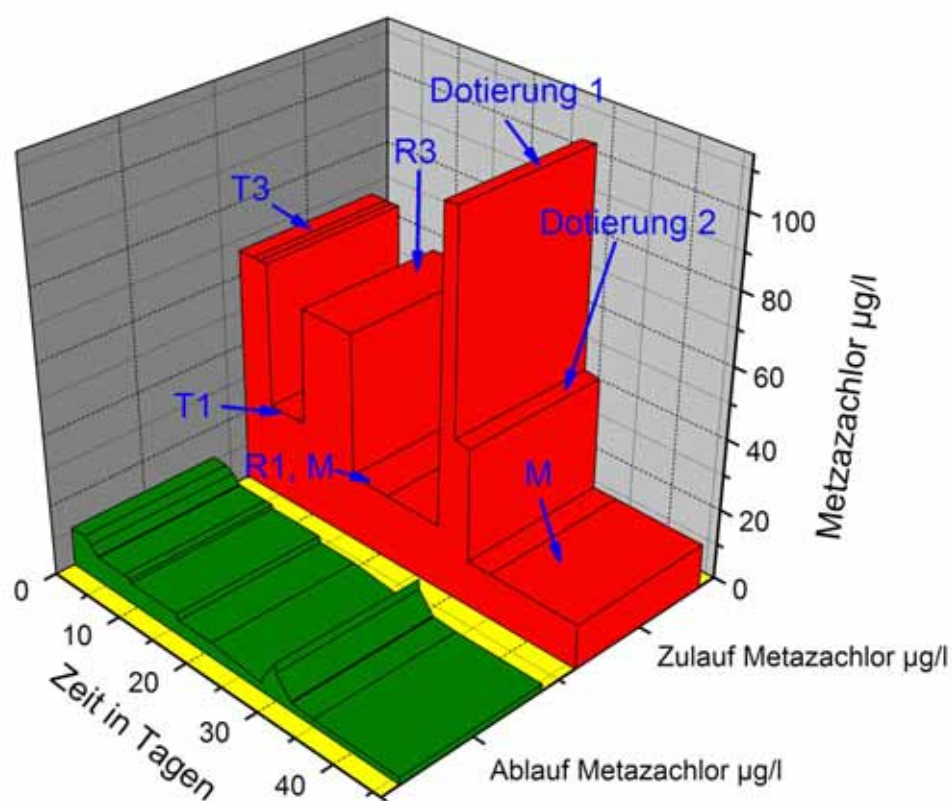


Abb. 34: Graphische Darstellung von Zulauf und Ablauf aus der Mikrofiltrationsanlage

(fehlende Messwerte wurden interpoliert; T: Teich; R: Rinne; Dotierung 1: $89 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; Dotierung 2: $45 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; M: Mischung von Wasser aus verschiedenen Rinnen und Teichen)



Bis auf eine kurze Adaptionsphase konnte das Ziel erreicht werden, die Ablaufkonzentration auf $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ zu reduzieren. Bereits während der Adaptionsphase wurde eine Elimination von $> 50 \%$ erreicht (bezogen auf den durch Abwasser verdünnten Zulauf). Während der Dotierung lag der Wirkungsgrad bei $75 - 85 \%$.

Es hat sich erwiesen, dass sich das Wasser aus den Versuchsanlagen der FSA durch eine Mikrofiltrationsanlage recht gut entsorgen lässt.

2.4.2 Chemisch-physikalische Parameter

2.4.2.1 Ergebnisse ausgewählter Parameter für die Teiche und Fließrinnen

2.4.2.1.1 Freiwasser

In den Tab. 26 und Tab. 27 sind statistische Kenngrößen zu einzelnen Parametern für die Teiche und Fließrinnen dargestellt. Neben dem Durchschnitt der jeweiligen Ergebnisse aus allen Teichen bzw. allen Rinnen wurden zusätzlich drei Gruppen gebildet, die sich jeweils aus den 3 Kontrollsystemen, 2 moderat belasteten (nom. $5, 20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) und 3 hochbelasteten Systemen (nom. $80, 200, 500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) zusammensetzen.

Die Ganglinien der Parameter für alle Teiche bzw. Rinnen sind zusätzlich einzeln im Anhang dokumentiert. Hier sind außerdem Mittelwert und Extrema (Minimum, Maximum) der jeweiligen Gesamtheit dargestellt, um die Lage des Einzelwertes im Vergleich zum Kollektiv besser beurteilen zu können.

Zum Testen auf Signifikanz wurde der Test nach Kolmogoroff und Smirnow (K-S-Test) eingesetzt. Hierbei werden zwei unabhängige Stichproben daraufhin geprüft, ob sie aus derselben Grundgesamtheit stammen (Kap. 2.3.7).

Im vorliegenden Fall wurde der Test jeweils einzeln zwischen Kontrollgruppe und den zwei Belastungsgruppen durchgeführt (s.o.). Die Gruppierung, d.h. die Zusammenfassung von Daten aus unterschiedlich belasteten Systemen, ist notwendig, um die Stichprobenanzahl und damit auch die Testschärfe zu erhöhen. Da Verteilungen verglichen werden, erfolgt die Testprüfung unabhängig vom zeitlichen Zusammenhang der Daten. Neun ausgewählte Parameter, die sich für die Teiche als signifikant bis hoch signifikant erwiesen haben, sind in ihrem zeitlichen Verlauf abgebildet (Abb. 35 und Abb. 36).

Wassertemperatur, Pegel und Fließgeschwindigkeit

Die Wassertemperaturen zeigten erwartungsgemäß in den Versuchsteichen und -rinnen einen sehr ähnlichen Verlauf. Die Mittelwerte unterschieden sich kaum (Teiche 18.8°C , Rinnen 19.0°C), nur die Streubreiten und Extremwerte (Tab. 26 und Tab. 27) waren in den Rinnen um 1 bis 2° leicht erhöht und lagen im Minimum bei 10° und Maximum bei 25°C . Ursache hierfür ist das deutlich größere Oberflächen-Volumenverhältnis der Rinnen, das dazu führte, dass Wasser-Temperaturanpassungen an geänderte Lufttemperaturen schneller erfolgten als in den kompakten Wasserkörpern der betonummantelten, etwa zur Hälfte in den Boden eingelassenen Teiche.

Die Pegel in den Rinnen (von Rinnengrund ohne Sediment gemessen, manuelle Messung) lagen im Mittel bei knapp 43 cm . Unterschiede zwischen einzelnen Belastungsgruppen sind vor allem auf methodische Messungenauigkeiten in den Rinnen zurückzuführen. Die Pegel an den Teichen geben nicht den Wasserstand über Grund an, sondern stellen relative Angaben dar



(Messung am Ausgangsstutzen). Änderungen im Wasserstand in beiden Versuchssystemen sind auf Verdunstung sowie auf Nachspeisung mit stark entsalztem Umkehrosmose-Wasser zurückzuführen. Bilanztechnisch relevante Leckagen traten im Versuchszeitraum nicht auf.

Die Fließgeschwindigkeit in den Rinnen lag im Mittel bei $0,15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, die Extremwerte lagen bei $0,08$ bzw. $23 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Photosynthetisch aktive Strahlung und Trübung

Die photosynthetisch aktive Strahlung (PhAR, Photonenflussdichte zwischen $400 - 700 \text{ nm}$ Wellenlänge) lag in den Rinnen in $0,1 \text{ m}$ Wassertiefe bei ca. $30 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und damit um 19% niedriger als im Vorjahr. In den Teichen lag die photosynthetisch aktive Strahlung in $0,5 \text{ m}$ Wassertiefe bei ca. $49 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, was einem Rückgang um 61% Prozent im Vergleich zum Vorjahr entsprach (s. UBA 2003). Ursachen hierfür war u.a. ein alterungsbedingtes Nachlassen der Lichtausbeute der Leuchtstoffröhren an den Rinnen sowie der HQI-Lampen an den Teichen. Bei den HQI-Lampen wurde außerdem die Lichtverteilung auf der Gesamtwasserfläche durch Einsatz mattierter Lampengläser und durch Kippen der Lampengehäuse verbessert. Dies führte jedoch punktuell an der Arbeitsbühne zu einem starken Rückgang der örtlichen Strahlung, wo die PhAR-Messungen standardmäßig erfolgten. Ein Auswechseln der Leuchtmittel ist seit 2002 noch nicht erfolgt.

Die Wassertrübung (Turbidität) ist in den Teichen im Mittel mit ca. $0,8 \text{ NTU}$ (Nephelometric Turbidity Units) sehr gering, während in den Rinnen im Mittel mit $5,1 \text{ NTU}$ mehr als 6fach höhere Werte erreicht wurden. Es konnte außerdem eine Zunahme der Trübung von den Kontrollen (Mittel: $3,6 \text{ NTU}$), über die moderat behandelten Systeme (Mittel: $4,5 \text{ NTU}$) bis $7,0 \text{ NTU}$ bei den hochbelasteten Fließbrinnen nachgewiesen werden. Zwischen Kontrollrinnen und hoch belasteter Rinnen konnte für die Rinnen signifikante Unterschiede mit Hilfe des K-S-Testes nachgewiesen werden (Irrtumswahrscheinlichkeit $p < 0,05$).

Sauerstoff und pH-Wert

Sauerstoff und pH-Wert werden zum einen durch physikalisch bzw. chemisch getriebene Gleichgewichtsprozesse (Lösungsgleichgewicht Luft-Wasser, Protonengleichgewicht durch Pufferung der im Wasser dissoziierten Substanzen) beeinflusst, zum anderen üben die biologischen Prozesse einen erheblichen Einfluss auf Mittellage und Amplituden dieser Parameter aus.

Die Sauerstoffganglinien werden stark von Primärproduktions- (i.d.R. Photosynthese) und Atmungsprozesse (Respiration) geprägt, deren Ausmaß sich in Über- als auch Untersättigungen niederschlagen kann. Da das Phytoplankton sowohl in den Teichen als auch in den Rinnen i.d.R. nur sehr geringe Bestände ausbilden konnte, sind Photosynthese-Effekte vor allem auf Makrophyten und autotrophen Aufwuchs (Periphyton) zurückzuführen (s. Kap. 2.4.3).

Der Sauerstoffhaushalt in den Fließbrinnen zeigte nur geringe Varianzen und war mit einer mittleren Sättigung von 98% nahezu ausgeglichen. Die einzelnen Belastungsstufen unterschieden sich nicht wesentlich. Die Extremwerte reichten von 74 bis 117% Sättigung und wiesen zeitweise respirationsbedingte Untersättigungen und photosynthesebedingte Übersättigung aus. In den Teichen wurde im Mittel 105% Sättigung erreicht, wobei die Extremwerte in den Teichen mit 65 bzw. 151% deutlich ausgeprägter waren als in den Rinnen. Die wirkstoffbehandelten Teichsysteme zeigten im Vergleich zu den Kontrollteichen im Mittel leicht geringere O_2 -Sättigungen, die bei 107% und in der höchsten Belastungsstufe bei knapp 103% lagen. Die Unterschiede sind jedoch nicht signifikant (Irrtumswahrscheinlichkeit $p > 0,10$).

Tab. 26: Statistische Kenngrößen ausgesuchter physikalisch-chemischer Parameter der Teich-Mesokosmen (inkl. Signifikanztest nach Kolmogoroff-Smirnoff) während des Metazachlor-Wirkversuches (Apr. - Okt. 2003)

Gruppierung als Gesamtheit aller Teiche, unbelastete Kontrollsysteme, moderat dosierte Systeme: (nominal: 5, 20 µg·L⁻¹) und als hoch dosierte Systeme (nom.: 80, 200, 500 µg·L⁻¹) (MW: Mittelwert, SD: Standardabweichung, N: Anzahl Mess-tage, Min: Minimum, Max: Maximum, weitere Abkürzungen: s. im Text) (Signifikanzschwellen beim Test gegenüber der Kontrolle durch Unterstreichungen des MW hervorgehoben: x: p<0,05, y: p<0,025, z: p<0,001)

Parameter	Einheit	Gesamtheit aller Teiche T1-T8					Kontrollen unbelastet: T4, T6, T8			Dosierung moderat: T2, T7			Dosierung hoch: T1, T3, T5		
		MW	SD	N	Min	Max	MW	SD	N	MW	SD	N	MW	SD	N
Pegel	cm	30,6	3,7	112	24,0	40,2	30,6	3,8	42	30,6	3,8	28	30,7	3,8	42
Fließgeschwindigkeit	m·s ⁻¹	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
Wassertemperatur	°C	18,8	3,2	112	11,0	23,4	18,7	3,2	42	18,7	3,2	28	18,9	3,3	42
O ₂ -Gehalt	mg·L ⁻¹	9,8	1,5	112	5,8	14,7	10,0	1,5	42	9,8	1,4	28	9,6	1,5	42
O ₂ Sättigung	%	105,0	14,3	112	64,9	151,4	107,0	14,9	42	105,5	15,0	28	102,7	13,3	42
pH-Wert		8,7	0,5	112	7,8	10,1	8,9	0,6	42	8,8	0,6	28	<u>8,4</u>	0,3	42
PhAR	µE·m ⁻² ·s ⁻¹	48,5	10,2	112	20,0	78,3	48,6	9,7	42	46,6	12,1	28	49,7	9,2	42
Turbidität	NTU	0,8	0,5	112	0,3	4,1	0,8	0,6	42	0,7	0,4	28	0,9	0,4	42
Elek. Leitfähigkeit 25° C	µS·cm ⁻¹	549,8	44,5	112	450,0	695,0	530,1	46,5	42	536,8	38,5	28	<u>578,1</u>	29,7	42
TOC	mg·L ⁻¹	4,6	1,1	112	2,6	8,2	4,6	1,2	42	4,5	1,0	28	4,8	1,0	42
DOC	mg·L ⁻¹	4,0	1,0	112	2,0	7,4	3,9	1,1	42	3,8	1,0	28	4,1	1,0	42
Alkalinität n. Gran	mM·L ⁻¹	1,14	0,38	111	0,53	1,94	0,98	0,39	42	1,05	0,40	27	<u>1,36</u>	0,23	42
Silikat Si	mg·L ⁻¹	1,80	1,80	112	0,03	9,06	1,40	1,46	42	1,81	2,03	28	2,19	1,91	42
Phosphat PO ₄ -P	mg·L ⁻¹	0,006	0,006	112	0,001	0,030	0,004	0,003	42	0,005	0,005	28	<u>0,009</u>	0,008	42
Ges-Phosphor filt.	mg·L ⁻¹	0,016	0,010	110	0,001	0,062	0,013	0,006	41	0,014	0,006	28	<u>0,020</u>	0,012	41
Ges-Phosphor	mg·L ⁻¹	0,024	0,012	111	0,003	0,066	0,022	0,011	42	0,023	0,012	28	0,027	0,013	41
(NO ₃ +NO ₂)-N	mg·L ⁻¹	0,399	0,675	112	0,001	2,942	0,287	0,561	42	0,245	0,498	28	<u>0,614</u>	0,825	42
Nitrit NO ₂ -N	mg·L ⁻¹	0,014	0,023	112	0,001	0,140	0,010	0,014	42	0,010	0,015	28	<u>0,022</u>	0,032	42
Ammonium NH ₄ -N	mg·L ⁻¹	0,036	0,036	112	0,001	0,207	0,029	0,037	42	0,024	0,023	28	<u>0,051</u>	0,037	42
Su. Stickstoff N anorg.	mg·L ⁻¹	0,44	0,68	112	0,00	2,98	0,32	0,56	42	0,27	0,49	28	0,66	0,83	42
Ges-Stickstoff filt.	mg·L ⁻¹	0,66	0,79	112	0,03	3,56	0,54	0,69	42	0,49	0,62	28	0,90	0,93	42
Ges-Stickstoff	mg·L ⁻¹	0,84	0,88	112	0,06	3,60	0,73	0,85	42	0,66	0,74	28	1,06	0,97	42
Ges-Chlorophyll	µg·L ⁻¹	2,4	1,5	112	0,7	10,8	2,0	1,1	42	2,2	1,2	28	<u>2,9</u>	1,8	42
Chlorid Cl	mg·L ⁻¹	57,3	6,0	112	34,0	72,2	57,2	6,2	42	57,1	6,0	28	57,5	6,0	42
Sulfat SO ₄	mg·L ⁻¹	126,3	19,6	112	80,3	170,0	125,5	19,7	42	127,1	21,2	28	126,5	19,0	42
Bromid Br	mg·L ⁻¹	1,01	0,34	88	0,05	1,42	1,03	0,35	33	1,00	0,33	22	1,01	0,34	33
Calcium Ca	mg·L ⁻¹	59,4	11,7	112	34,1	78,2	55,5	13,0	42	57,6	11,2	28	<u>64,4</u>	8,5	42
Magnesium Mg	mg·L ⁻¹	10,0	0,6	112	8,1	11,3	9,9	0,6	42	9,8	0,7	28	<u>10,3</u>	0,5	42
Natrium Na	mg·L ⁻¹	35,5	6,4	112	23,9	49,5	35,3	6,3	42	35,3	6,2	28	35,8	6,6	42
Kalium K	mg·L ⁻¹	1,3	0,8	112	0,3	3,4	0,9	0,6	42	0,9	0,4	28	<u>2,0</u>	0,7	42
Bor B	mg·L ⁻¹	0,04	0,01	112	0,01	0,06	0,03	0,01	42	0,03	0,01	28	<u>0,04</u>	0,01	42
Eisen Fe	µg·L ⁻¹	29,6	24,3	112	10,0	165,2	31,3	26,6	42	28,5	23,9	28	28,7	22,7	42
Mangan Mn	µg·L ⁻¹	1,46	1,24	112	0,25	10,33	1,47	1,55	42	1,28	0,87	28	1,58	1,10	42
Zink Zn	µg·L ⁻¹	1,06	0,87	112	0,05	4,55	1,15	0,95	42	0,80	0,65	28	1,15	0,89	42
Kupfer Cu	µg·L ⁻¹	2,46	1,02	112	1,00	6,59	2,48	1,07	42	2,34	1,06	28	2,53	0,95	42
Blei Pb	µg·L ⁻¹	0,10	0,01	112	0,05	0,10	0,10	0,01	42	0,10	0,01	28	0,10	0,01	42
Cadmium Cd	µg·L ⁻¹	0,04	0,04	112	0,01	0,14	0,04	0,04	42	0,04	0,04	28	0,04	0,04	42
Chrom Cr	µg·L ⁻¹	0,20	0,15	112	0,01	0,58	0,18	0,14	42	0,20	0,15	28	0,24	0,16	42
Nickel Ni	µg·L ⁻¹	1,15	0,55	112	0,45	3,49	1,04	0,45	42	1,14	0,64	28	1,27	0,56	42
Kobalt Co	µg·L ⁻¹	0,14	0,04	112	0,04	0,29	0,14	0,05	42	0,14	0,04	28	0,14	0,03	42
Molybdän Mo	µg·L ⁻¹	1,46	0,33	112	0,67	2,06	1,44	0,34	42	1,41	0,29	28	1,50	0,34	42

Tab. 27: Statistische Kenngrößen ausgesuchter physikalisch-chemischer Parameter der Rinnen-Mesokosmen (inkl. Signifikanztest nach Kolmogoroff-Smirnoff) während des Metazachlor-Wirkversuches (Apr. - Okt. 2003)

Gruppierung als Gesamtheit aller Rinnen, unbelastete Kontrollsysteme, moderat dosierte Systeme: (nominal: 5, 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) und als hoch dosierte Systeme (nom.: 80, 200, 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (MW: Mittelwert, SD: Standardabweichung, N: Anzahl Mess-tage, Min: Minimum, Max: Maximum, weitere Abkürzungen: s. im Text) (Signifikanzschwellen beim Test gegenüber der Kontrolle durch Unterstreichungen des MW hervorgehoben: x: $p < 0,05$, y: $p < 0,025$, z: $p < 0,001$)

Parameter	Einheit	Gesamtheit aller Rinnen R1-R8					Kontrollen unbelastet: R4, R6, R8			Dosierung moderat: R2, R7			Dosierung hoch: R1, R3, R5		
		MW	SD	N	Min	Max	MW	SD	N	MW	SD	N	MW	SD	N
Pegel	cm	42,9	1,6	112	38,0	47,9	42,4	1,6	42	43,1	1,4	28	43,2	1,6	42
Fließgeschwindigkeit	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	0,15	0,03	78	0,08	0,23	0,16	0,03	29	0,15	0,03	19	0,15	0,02	30
Wassertemperatur	$^{\circ}\text{C}$	19,0	4,0	112	9,8	25,2	18,9	4,1	42	19,0	4,1	28	19,0	4,1	42
O ₂ -Gehalt	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	9,2	1,1	112	6,8	11,4	9,2	1,1	42	9,2	1,2	28	9,1	1,1	42
O ₂ Sättigung	%	98,5	7,7	112	74,3	117,0	99,0	7,7	42	98,6	8,3	28	98,0	7,4	42
pH-Wert		8,3	0,2	112	7,8	8,8	8,3	0,2	42	8,3	0,2	28	8,3	0,2	42
PhAR	$\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	30,1	5,2	112	16,3	44,0	29,2	4,7	42	30,4	5,1	28	30,8	5,7	42
Turbidität	NTU	5,1	5,0	112	0,6	27,8	3,6	3,8	42	4,5	4,4	28	<u>7,0</u>	5,8	42
Elek. Leitfähigkeit 25° C	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	492,7	71,4	112	195,0	585,0	486,0	73,3	42	493,3	55,9	28	499,1	79,2	42
TOC	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	6,2	2,5	112	1,8	14,0	5,8	2,5	42	6,5	2,8	28	<u>6,4</u>	2,3	42
DOC	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	4,6	2,0	112	0,7	10,4	4,4	1,9	42	4,8	2,2	28	4,8	2,1	42
Alkalinität n. Gran	$\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$	1,84	0,37	112	0,87	2,49	1,80	0,42	42	1,83	0,33	28	1,89	0,36	42
Silikat Si	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0,85	0,85	112	0,00	3,70	0,74	0,74	42	0,93	0,92	28	0,91	0,92	42
Phosphat PO ₄ -P	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0,004	0,005	112	0,000	0,044	0,004	0,005	42	0,005	0,003	28	0,004	0,006	42
Ges-Phosphor filt.	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0,014	0,008	112	0,001	0,055	0,014	0,009	42	0,015	0,008	28	0,013	0,008	42
Ges-Phosphor	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0,023	0,014	112	0,003	0,080	0,023	0,014	42	0,022	0,011	28	0,023	0,016	42
(NO ₃ +NO ₂)-N	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0,412	0,588	112	0,001	2,324	0,340	0,554	42	0,411	0,603	28	0,486	0,615	42
Nitrit NO ₂ -N	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0,006	0,006	112	0,001	0,032	0,006	0,007	42	0,005	0,004	28	0,005	0,004	42
Ammonium NH ₄ -N	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0,046	0,067	112	0,001	0,342	0,049	0,069	42	0,050	0,075	28	0,041	0,058	42
Su. Stickstoff N anorg.	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0,459	0,574	112	0,004	2,325	0,389	0,545	42	0,461	0,585	28	0,527	0,599	42
Ges-Stickstoff filt.	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0,70	0,73	112	0,01	2,90	0,59	0,68	42	0,72	0,73	28	0,81	0,77	42
Ges-Stickstoff	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0,93	0,83	112	0,07	2,98	0,81	0,82	42	0,97	0,85	28	1,03	0,83	42
Ges-Chlorophyll	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	8,4	10,3	112	0,8	67,2	6,4	5,3	42	9,8	14,3	28	9,6	10,8	42
Chlorid Cl	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	44,1	6,6	112	21,0	64,1	44,6	7,4	42	44,2	5,5	28	43,6	6,6	42
Sulfat SO ₄	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	93,2	15,0	112	40,9	139,0	95,4	17,2	42	93,2	11,5	28	91,0	14,7	42
Bromid Br	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0,98	0,33	88	0,05	1,42	0,98	0,33	33	0,98	0,33	22	0,99	0,34	33
Calcium Ca	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	62,8	12,9	112	25,2	84,0	61,7	14,2	42	63,4	10,9	28	63,4	13,0	42
Magnesium Mg	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	7,3	1,4	112	2,1	8,7	7,1	1,4	42	7,3	1,2	28	7,3	1,5	42
Natrium Na	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	27,0	7,5	112	6,9	39,5	26,9	7,6	42	27,0	7,3	28	27,2	7,7	42
Kalium K	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2,5	1,0	112	0,4	4,3	2,3	1,0	42	2,6	0,9	28	2,8	1,0	42
Bor B	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0,05	0,01	112	0,03	0,07	0,05	0,01	42	0,05	0,01	28	0,05	0,01	42
Eisen Fe	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	23,9	18,1	112	6,0	128,7	25,7	21,4	42	18,3	12,1	28	25,9	17,5	42
Mangan Mn	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1,56	1,57	112	0,27	10,17	1,70	2,00	42	1,25	0,82	28	1,64	1,47	42
Zink Zn	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0,90	1,74	112	0,05	17,45	0,73	0,66	42	0,95	0,98	28	1,02	2,65	42
Kupfer Cu	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	3,02	1,24	112	0,84	7,53	2,85	1,05	42	3,04	1,36	28	3,17	1,35	42
Blei Pb	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0,10	0,04	112	0,05	0,36	0,10	0,04	42	0,10	0,05	28	0,10	0,01	42
Cadmium Cd	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0,04	0,04	112	0,01	0,13	0,04	0,04	42	0,04	0,04	28	0,04	0,04	42
Chrom Cr	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0,26	0,15	112	0,03	0,89	0,25	0,17	42	0,25	0,13	28	0,27	0,15	42
Nickel Ni	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1,11	0,48	112	0,55	2,69	1,06	0,44	42	1,14	0,50	28	1,13	0,50	42
Kobalt Co	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0,13	0,04	112	0,05	0,24	0,12	0,04	42	0,13	0,04	28	0,14	0,04	42
Molybdän Mo	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1,68	0,46	112	0,42	2,85	1,64	0,41	42	1,71	0,47	28	1,71	0,49	42



Wegen des Verbrauchs an Kohlensäure und an Hydrogenkarbonat ist durch die pflanzliche Photosynthese ein Anstieg des pH-Wertes zu erwarten. Das Ausmaß dieses Anstieges ist neben dem Prozess der Photosynthese u.a. auch durch den Puffergehalt an Hydrogenkarbonat (Alkalinität) bestimmt. Durch die Zehrung an anorganischen Karbonat zur Photosynthese wird gleichzeitig dessen Pufferkapazität gezehrt, so dass pH-Anstiege bei sinkender Alkalinität zunehmen.

Im Mittel lag der pH-Wert in allen Teichen (Gesamtheit) bei 8,7 (Extrema: 7,8 bzw. 10,1). Bezogen auf die unbelasteten Kontrollsysteme wurde ein pH von im Mittel 8,9 erreicht, während in der Gruppe der höchsten Belastung nur ein pH-Wert 8,4 nachzuweisen war. Im Signifikanztest war dieser Unterschied hoch signifikant (Irrtumswahrscheinlichkeit $p < 0,001$). Die moderat belastete Gruppe lag im Mittel bei pH 8,8 und unterschied sich damit nicht signifikant von der Kontrollgruppe. Bei den Rinnen waren keine Wirkstoff bedingten Effekte zu beobachten.

Nährstoffe

Da die Versuchssysteme allgemein als Nährstoffsinken fungierten, die zu einer erheblichen Nährstoffzehrung an organischer Fracht im Wasserkörper führten, war mehrfach eine Zudosierung von Phosphor (Phosphat), Stickstoff (Nitrat) und löslicher Kieselsäure (Silikat als Natronwasserglas) im Untersuchungsverlauf notwendig (s. Kap. 2.3.2). Die Intensität der Zehrungsprozesse führte bei einmaliger Dosierung von Phosphat innerhalb von wenigen Tagen zu einer sehr schnellen Abnahme. Um die Zuführung von Phosphat nicht zu stoßartig zu gestalten, wurde ab Juni/Juli 2004 die Phosphat-Nährlösung über Kanister tropfenweise den Systemen zugeführt (Tab. 6). Nitrat und Silikat wurden weiterhin stoßweise dosiert, da hier die Zehrung sehr viel langsamer verlief und das entsprechend erhöhte Nährstoffangebot über einen längeren Zeitraum verfügbar war (Abb. 35-Abb. 36). Stets wurden alle Systeme gleichbehandelt, so dass alle Teiche bzw. Rinnen jeweils die gleiche Menge an Nährstoffen erhielten.

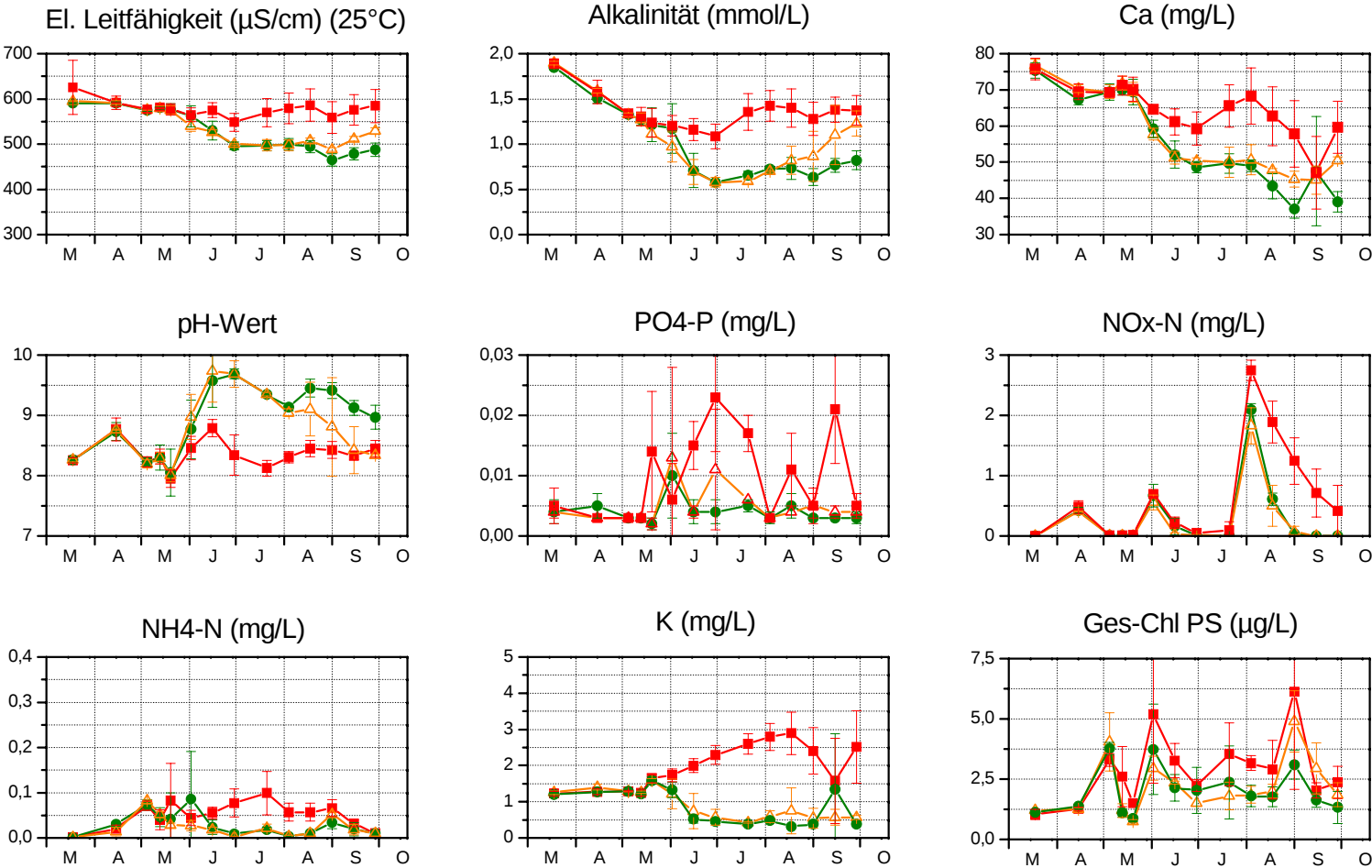
Die mittleren Phosphat-Konzentrationen lagen in allen Fließrinnen bei $0,004 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PO}_4\text{-P}$, während der filtrierte Gesamt-Phosphor bei $0,014 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ges-P}$ filt und der Gesamt-Phosphor bei $0,023 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ges-P}$ lagen. Die Unterschiede zwischen den Belastungsstufen der Rinnen waren im Mittel sehr gering und nicht signifikant ($p > 0,10$), obwohl es kurz- und mittelfristig in den einzelnen Systemen zu erheblichen Schwankungen der P-Gehalte kam.

In allen Teichen waren die mittleren Phosphat-Gehalte mit $0,006 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PO}_4\text{-P}$ gegenüber den Rinnen nur leicht erhöht. Vergleicht man jedoch die Systeme (Kontrolle, moderat und hoch belastet), so waren die Mittelwerte von Kontrolle mit $0,004 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PO}_4\text{-P}$ und der moderat belasteten Gruppe mit $0,005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PO}_4\text{-P}$ von der hoch belasteten Gruppe mit $0,009 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PO}_4\text{-P}$ deutlich verschieden. Der Unterschied zwischen Kontrolle und hoch belasteter Gruppe ist im K-S-Test hoch signifikant ($p < 0,001$). Auch für den Parameter „filtrierbarer Gesamt-Phosphor“ zeichnete sich eine entsprechende Reihung ab (Tab. 26) und war bei der hoch belasteten Gruppe signifikant von der Kontrolle verschieden ($p < 0,025$). Beim unfiltrierten Gesamt-Phosphor zeigte sich ebenfalls eine entsprechende Reihung der Mittelwerte von $0,022 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ges-P}$ bei den Kontrollen bis hin zu $0,027 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ges-P}$ bei der hoch belasteten Gruppe, ohne jedoch aufgrund der großen Streubreite signifikant zu sein ($p > 0,10$). In den Rinnen konnten bei den verschiedenen Phosphorfraktionen keine signifikanten Unterschiede konstatiert werden.

Abb. 35: Vergleich der Teiche (FSA Hallenanlage: HT1-T8) - ausgewählte physikalisch-chemische Parameter (Teiche nach Belastung gruppiert)

Legende:

—●— Kontrollgruppe, —△— Belastung moderat (5, 20 µg/L), —■— Belastung hoch (80, 200, 500 µg/L)

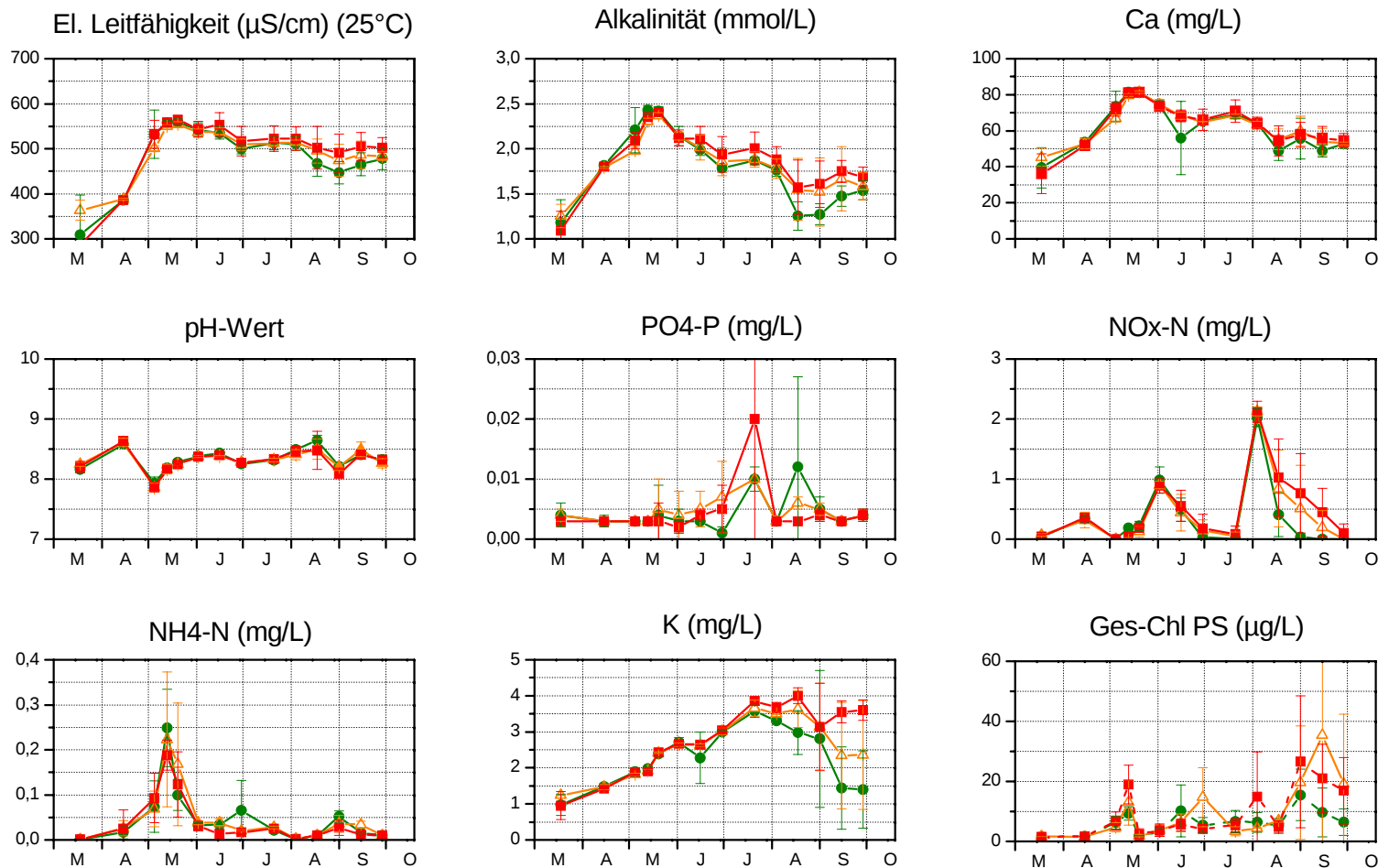


Metaza_2_FSA_Stat_H_T1_8.opj - HT1Gr1

Abb. 36: Vergleich der Fließbrinnen (FSA Hallenanlage: HR1-R8) - ausgewählte physikalisch-chemische Parameter (Rinnen nach Belastung gruppiert)

Legende:

—●— Kontrollgruppe, —△— Belastung moderat (5, 20 µg/L), —■— Belastung hoch (80, 200, 500 µg/L)



Metaza_2_FSA_Stat_H_T1_8.opj - HT1Gr2



Die Stickstoffgehalte wurden insgesamt drei Mal durch Düngung von Nitrat im Untersuchungszeitraum aufgestockt. Dies zeichnete sich in den Ganglinien aus der Summe Nitrit und Nitrat ($\text{NO}_x\text{-N}$), sowie beim filtrierten und Gesamt-Stickstoff für die Teiche und die Rinnen deutlich ab (Abb. 35 und Abb. 36, Tab. 6). Bei gleicher Dosierung waren auch die mittleren Gehalte in beiden Systemen kaum verschieden (Tab. 26, Tab. 27). Signifikante Unterschiede traten wiederum bei den Teichen zwischen Kontrollgruppe und hoch belasteter Gruppe auf. Dabei waren die mittleren Gehalte von Ammonium hoch signifikant ($p < 0,001$), von Nitrit und der Summe von Nitrit und Nitrat ($\text{NO}_x\text{-N}$) signifikant ($p < 0,05$; $p < 0,025$) verschieden und in der Kontrollgruppe immer niedriger als in der hoch belasteten Gruppe (Tab. 26).

Diese Unterschiede sind sowohl beim Phosphor wie auch beim Stickstoff generell auf eine verringerte Nährstoffaufnahme durch die Primärproduzenten aufgrund des Herbizid-Einflusses in den hoch belasteten Systemen zurückzuführen. Diese Effekte sind vor allem bei den anorganischen und gelösten Fraktionen nachweisbar.

Beim Nitrat ist als Zehrungsquelle neben der Nährstoffaufnahme durch Makrophyten zusätzlich die bakterielle Denitrifikation von Bedeutung, die zum Abbau organischer Substanz in sauerstofffreien Bereichen wie z.B. dem Sediment führt. Eine verstärkte Denitrifikation in den Kontrollen gegenüber den hoch belasteten Systemen ist u.a. damit erklärbar, dass das Ausmaß sedimentierter organischer Substanz in den unbelasteten Kontrollsystemen durch das stärkere Pflanzenwachstum höher war und damit auch mehr Substrat für die Denitrifikation zur Verfügung stand.

Auch die erhöhten Nitrit-Gehalte in den hoch belasteten Systemen können unterschiedliche Ursachen haben: Pflanzen nehmen zur Stickstoffversorgung bevorzugt Ammonium, alternativ auch Nitrat auf, das jedoch pflanzenintern unter Energieaufwand zu Ammonium reduziert (Nitrat-Reduktion, Nitrat-Assimilation) werden muss. Die Nutzung von Nitrit als N-Quelle ist bisher nur für wenige Algen beschrieben. Für marine Algen wurde diskutiert, ob z.B. bei Lichtmangel eine Störung der pflanzlichen Nitrat-Reduktion unter Nitrit-Freisetzung auftreten kann (Kohl & Nicklisch 1988).

Nitrit wird auch durch bakterielle Prozesse freigesetzt: Es entsteht zum einen als Zwischenprodukt bei der Nitrifikation von Ammonium, das in der Folge bakteriell zu Nitrat umgesetzt wird. Dieser Prozess ist - wie auch die Photosynthese - ein Energie freisetzender Prozess unter Bildung von Biomasse (Chemoautotrophie) und wurde generell durch die erhöhten Ammonium-Gehalte in den hochbelasteten Systemen insbesondere im August und September gefördert. Andererseits können erhöhte Nitrit-Gehalte auch aus der bakteriellen Denitrifikation, dem heterotrophen Abbau organischer Substanz unter Nutzung von Nitrat als e-Akzeptor, stammen, wenn z.B. die Versorgung mit fäulnisfähiger organischer Substanz als C-Quelle nicht ausreichend ist und die Reduktion von Nitrat zu Distickstoff bereits beim Nitrit abbricht. Ein Indiz dafür wäre auch der verlangsamte Rückgang der NO_x -Konzentrationen nach der Düngung im Herbst in den höher belasteten Systemen.

Eine endgültige Klärung bleibt offen, es ist jedoch hervorzuheben, dass auch potentielle Wirkungen auf bakterielle Prozesse hier indiziert werden können, die nicht in Zusammenhang mit der Nährstoffversorgung von pflanzlichen Makrophyten und Periphyton stehen.

Silikat erreichte im Mittel in den Teichen $1,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Si}$, wobei ein Anstieg von der Kontrollgruppe mit $1,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Si}$, zur moderat belasteten Gruppe mit $1,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Si}$ und zur hoch belasteten Gruppe mit $2,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Si}$ zu konstatieren war. Die Unterschiede waren aufgrund der großen Streubreite jedoch nicht signifikant ($p > 0,10$). In den Rinnen wurde im Gesamtmittel $0,85 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Si}$ erreicht, die Unterschiede zwischen Kontroll- und Belastungsgruppen waren



jedoch ebenfalls nur gering (Kontrollgruppe: $0,74 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Si}$, hoch belastete Gruppe: $0,91 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Si}$). Die Zehrung von Silikat erfolgte durch die Aufnahme und das Wachstum von benthischen (d.h. auf Substrat siedelnden) Kieselalgen. Durch die wesentlich größere Besiedlungsfläche an Weichsediment und Hartsubstrat in den Rinnen wirkte sich hier ein Rückgang an Makrophyten als Aufwuchsträger geringer aus als in den Teichen, so dass durch das Wachstum dieser Gruppe auch die Silikatgehalte in den Rinnen stärker gezehrt wurden als in den Teichen.

Organischer Kohlenstoff und Chlorophyll

Die Gehalte an gesamt-organischem Kohlenstoff (TOC) und gelöst-organischem Kohlenstoff (DOC) waren in den Teichen und Rinnen zunächst deutlich reduziert und lagen zwischen $1,5$ bis knapp $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}$. Im Untersuchungszeitraum nahmen die Gehalte, insbesondere in den Rinnen deutlich zu und erreichten Ende Mai/Anfang Juni ein Maximum und stabilisierten sich in der Folge auf einem mittleren Niveau wieder. Der Anstieg im Mai /Juni erklärt sich durch die Etablierung einer bestandsreichen Aufwuchsgemeinschaft, insbesondere einer Fadenalgenflora, die aus Jochalgen (Conjugatophyceen) bestand und die zum Sommeranfang stark im Bestand zurückging. Außerdem bildete sich ein Phytoplankton-Maximum in den Fließrinnen aus, das ebenfalls zur Bestandsspitze beitrug.

Im Mittel lagen die TOC-Gehalte in den Rinnen (Gesamtheit) bei $6,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}$ (DOC: $4,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}$) und bei den Teichen bei $4,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}$ (DOC: $4,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}$). Der partikuläre organische Kohlenstoffanteil (Differenz von TOC und DOC) war in den Rinnen aufgrund von Partikeldrift im Vergleich zu den Teichen deutlich erhöht. Zwischen Kontrollgruppe und hoch belasteten Rinnen zeigte sich beim K-S-Test ein signifikanter Unterschied ($p < 0,05$). Dies erklärt sich aus der starken Reduktion von Fadenalgen und höheren Wasserpflanzen, die nur eine reduzierte mechanische Filterwirkung in der fließenden Welle ausüben konnten. Dieser signifikante Unterschied war auch optisch deutlich sichtbar und wurde durch Trübungsmessungen bestätigt (s.o.).

Die Ges-Chlorophyll-Gehalte waren in den Teichen allgemein sehr gering und lagen im Mittel bei $2,4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Eine Zunahme war von den Kontrollteichen mit $2,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, über die moderat belasteten Teiche mit $2,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ bis zu den hoch belasteten Teichen mit $2,9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Ges-Chl zu ermitteln. Der Unterschied zur Kontrolle war bei den hoch belasteten Teichen im K-S-Test signifikant ($p < 0,025$). In den Rinnen lagen die Ges-Chlorophyll-Gehalte im Mittel bei $8,4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, wobei die Werte in der moderat belasteten Gruppe mit $9,8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ und in der hoch belasteten Gruppe mit $9,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ deutlich höher waren als in den Kontrollrinnen mit $6,4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Diese Unterschiede waren jedoch nicht signifikant ($p < 0,10$).

Elektrische Leitfähigkeit und Hauptsalzkomponenten

Die elektrische Leitfähigkeit ist ein Summenparameter, der näherungsweise den Salzgehalt im Wasser charakterisiert und deshalb in engem Zusammenhang mit den Hauptsalzkomponenten steht.

Der Anstieg von Leitfähigkeit und Hauptsalzkomponenten in den Monaten April und Mai in den Rinnen war vor allem auf eine gezielte externe Einspeisung von stärker salzhaltigem Betriebswasser zurückzuführen (Abb. 36), um den Salzgehalt in allen Fließsystemen auf ein gleiches Niveau zu bringen.



In den Teichen wurden durchschnittlich $550 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ gemessen, wobei ein deutlicher Anstieg von den Kontrollteichen mit $530 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, über $537 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ in den moderat belasteten Teichen bis zu $578 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ in den hoch belasteten Gruppen zu verzeichnen war. Wiederum ist der Unterschied zwischen Kontrolle und hoch belasteten Gruppen hoch signifikant ($p < 0,001$) wie auch für Calcium ($p < 0,001$), Magnesium ($p < 0,05$) und der Alkalinität ($p < 0,001$; Tab. 26 und Tab. 27). Die Ursachen liegen hier im Kalk-Kohlensäure-System, in das die Photosynthese durch Verbrauch von anorganischen Kohlenstoff eingreift und bei dem gleichzeitig ein gesteigerter pH-Wert zur Ausfällung von Calciumcarbonat beiträgt. Berechnet man aus aktuellen Gehalten an Calcium und Alkalinität, pH-Wert und Leitfähigkeit die Calcium-Sättigung im Freiwasser, so werden keinerlei Übersättigungen ausgewiesen (max. Ca-Sättigung für alle Teiche wie Rinnen: 36 %). Da sich die Photosynthese durch Makrophyten und autotrophen Aufwuchs im wesentlichen Oberflächen gebunden vollzieht, sind Kalkfestlegungen vor allem an den Grenzflächen der Biofilme und im Makrophytenbestand auf den assimilierenden Flächen zu erwarten. Dort kann es in geringem Umfang auch zur Mitfällung von Magnesiumcarbonat kommen, das ebenfalls relativ schwerlöslich ist (Löslichkeitsprodukte: MgCO_3 : $1,3 \cdot 10^{-5} (\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1})^2$; CaCO_3 : $4,8 \cdot 10^{-9} (\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1})^2$; Sontheimer *et al.* 1980). Neben der Photosynthese als treibender „Prozessmotor“ ist außerdem noch die Aufnahme von Kalk in den Gehäusen von Schnecken anzuführen. Zwar sind hierzu keine weiteren Studien durchgeführt worden, jedoch können tierische Organismen ebenfalls zu einer erheblichen Senkung des gelösten Kalks im Wasser beitragen. Nach Augenschein gab es aber bei allen Teichen keine stark unterschiedliche Schneckenbesiedlung, wenn auch eine quantitative Bestandserhebung wegen der dichten Pflanzenbestände nicht durchgeführt werden konnte.

Die Komponenten Natrium, Chlorid und Sulfat zeigen jeweils in allen Systemen (Rinnen und Teiche) kein auffälliges Verhalten, d.h., dass sich die Mittelwerte in den einzelnen Gruppen nicht wesentlich unterscheiden (s. Tab. 26 und Tab. 27). Die kaum fluktuierenden Sulfat-Gehalte zeigen an, dass Sulfat-produzierende oder -zehrende Prozesse (bakterielle Desulfurikation und Sulfurikation) in den Systemen im Untersuchungszeitraum nicht relevant waren. In Systemen, die bereits älter sind und stärker lokal fäulnisfähige organische Substanz angereichert haben, können diese Prozesse durchaus von Bedeutung sein und bilanztechnisch erfasst werden (Ripl *et al.* 1994).

Die Zunahme von Natrium-Ionen während des Versuches ist in erster Linie auf die Verwendung von Natriumsalzen bei der Düngung zurückzuführen und indiziert somit keinen Aufsalzungseffekt. Dies wird auch durch das Bromid angezeigt, das als Tracer Anfang Juni auf nominal $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Br zudosiert wurde, um die Wasservolumina in den Teichen und Rinnen zusätzlich zu bemessen. Im Mittel ergaben sich nur Abweichungen von $\pm 1 - 3 \%$ zum erwarteten Volumen.

Anders hingegen ist die Situation beim Kalium: hier zeigt sich sowohl in den Teichen als auch in den Rinnen ein Trend mit deutlich erhöhten Kaliumgehalten in der hoch belasteten Gruppe (Teiche: Kontrolle $0,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$: hoch belastete Gruppe $2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Rinnen: Kontrolle $2,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$: hoch belastete Gruppe $2,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Diese Zunahme ist bei den Teichen hoch signifikant ($p < 0,001$). Als Ursache hierfür wird die Nutzung des Elementes Kalium als Pflanzennährstoff angesehen, die bei gutem Pflanzenwachstum in den Kontrollen zu einer verstärktem Aufnahme aus dem Freiwasser führt. Das Pflanzenwachstum pro Volumeneinheit war in den Teichen deutlich ausgeprägter als in den Rinnen, so dass hier die Effekte stärker waren. Die Zehrungen (Minimum $0,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ K) weisen außerdem darauf hin, dass es zukünftig notwendig sein kann, bei intensivem Pflanzenwachstum gezielt nachzudüngen, um Mangelsymptome und Wachstumseinbußen zu verhindern. Gesteigerte Kalium-Retention ist bei gutem Pflan-



zenwachstum bereits von Ripl *et al.* (1994) in einem künstlichem Schilfpolder bilanziert worden.

Auch beim Bor konnte eine geringfügig stärkere Retention in den Kontrollteichen gegenüber der hoch belasteten Gruppe nachgewiesen werden (Teiche: Kontrolle $0,35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$: hoch belastete Gruppe $0,40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), die im K-S-Test als signifikant ($p < 0,025$) ausgewiesen wurde und ebenfalls auf die Nutzung als Nährelement für das Pflanzenwachstum angesehen wird.

Schwermetalle

Ausgesuchte Schwermetalle wurden als Spurenelemente sowohl den Rinnen wie auch den Teichen vor Versuchbeginn zudosiert. Im Untersuchungsverlauf zeigten sich bei Schwermetallen teils kurzfristige Konzentrationsspitzen. Diese Einzelpeaks wurden durch eine Reihe von Prozessen verursacht, die nicht immer im einzelnen Ereignissen oder Prozessen zu zuordnen waren. Die Eisen- und Mangangehalte werden u.a. stark von Redox-Prozessen geprägt, wobei Mangan i.d.R. bei anaeroben Bedingungen erhöhte Konzentrationen im Poren- und Freiwasser erreichen kann. Eisen wird als schwarzes Eisensulfid schwerlöslich im Sediment gebunden wie man anhand der schwarzen Färbung von Weichsedimentbereichen sehen konnte. Darüber hinaus können kurzzeitig geänderte Betriebsprozesse (Einspeisung von Wasser, Änderung der Fließgeschwindigkeit) zu kurzzeitigen Konzentrationssprüngen führen. Da eine Auswertung der Online-Messdaten in den Rinnen aus Zeitgründen zurückgestellt werden musste, wird hier auf eine detailliertere Diskussion verzichtet.

Auffallend sind jedoch die Schwermetalle Quecksilber und Cadmium, die den Systemen nicht gezielt zugeführt wurden. Cadmium wurde im Vorjahr 2002 mit nahezu konstant niedrigen Gehalten nachgewiesen (UBA 2003), die etwa bei $0,03 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ lagen. Im Rahmen des Wirkversuchs 2003 zeigte sich jedoch für die Rinnen und Teiche eine erhebliche Zunahme auf ca. max. $0,13 - 0,14 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Cd, die zudem in Ausmaß und Zeitmuster in beiden Systemen überaus ähnlich verliefen. Dies lässt auf einen großflächigen, gleichmäßigen Eintrag in der Halle schließen, der von Mai bis Juli sein Maximum erreichte. Daneben zeigt sich für das Quecksilber Ende Mai/Anfang Juni ebenfalls ein kurzzeitiger, besonders in den Teichen sehr ausgeprägter Anstieg. Die genauen Ursachen sind noch nicht bekannt. Es kommen für das Quecksilber mögliche Einträge aus den HQI-Lampen (Quecksilberdampflampen) in Frage. Es sind jedoch bisher keine Leuchtmittel implodiert, allerdings platzten zwei Lampenscheiben (Kap. 2.3.2.3). Potentielle Einträge könnten auch aus einer Spezialgartenerde stammen, die zum Anwachsen der Unterwasserpflanzen in mobilen Gefäßen verwendet wurde. Darüber hinaus wurden in der FSA-Halle umfangreiche Bauarbeiten für die Büros an der Ostseite zeitgleich durchgeführt. Bei der Rohbauerstellung kam es - trotz Planenabdeckung - zeitweise zu deutlichen Staubimmissionen durch Schleif-, Schneid- und Schweißarbeiten in die Halle, die möglicherweise zu erhöhten Schwermetalleinträgen geführt haben.

2.4.2.1.2 Sediment

Die Bezugsgrößen Sediment-Kohlenstoffgehalt und Sediment-Trockensubstanz wurden für die Teiche bestimmt. Wie auch aus Freilandfeldstudien allgemein bekannt ist, erwies sich die Verteilung des Weichsedimentes in den Mesokosmen zum Versuchsende generell als sehr heterogen. Während bei den Teichen der Weichsedimentanteil mit der Wassertiefe zunahm, waren die Verteilung in den Rinnen örtlich sehr heterogen und auch von Rinne zu Rinne verschieden. Für die Teiche ließen sich durch das Zusammenfassen von mehreren entnommenen



Einzelproben nach einheitlichem Schema an verschiedenen Stellen des jeweiligen Teiches vergleichbare Ergebnisse erzielen (Tab. 28, Abb. 37).

Tab. 28: Ergebnisse der Gesamtkohlenstoff- und Trockensubstanzbestimmung von Sedimentproben aus den Teichen

Nr.	Probe	TC (0-2 cm) in %	TC (0-5 cm) in %	TS (0-2 cm) in g·g ⁻¹	TS (0-5 cm) in g·g ⁻¹	TC·TS ⁻¹ (0-2 cm) in %	TC·TS ⁻¹ (0-5 cm) in %
4	Kontrolle 1	0,393	0,376	0,777	0,612	0,506	0,613
6	Kontrolle 2	0,688	0,443	0,54	0,593	1,274	0,747
	Kontrolle 3	0,389	0,362	0,79	0,639	0,492	0,566
7	5 g·L ⁻¹	0,362	0,352	0,708	0,665	0,511	0,529
2	20 g·L ⁻¹	0,656	0,406	0,553	0,499	1,186	0,812
5	80 g·L ⁻¹	0,364	0,315	0,725	0,616	0,502	0,511
1	200 g·L ⁻¹	0,811	0,668	0,761	0,659	1,066	1,013
3	500 g·L ⁻¹	1,059	0,861	0,676	0,647	1,567	1,330

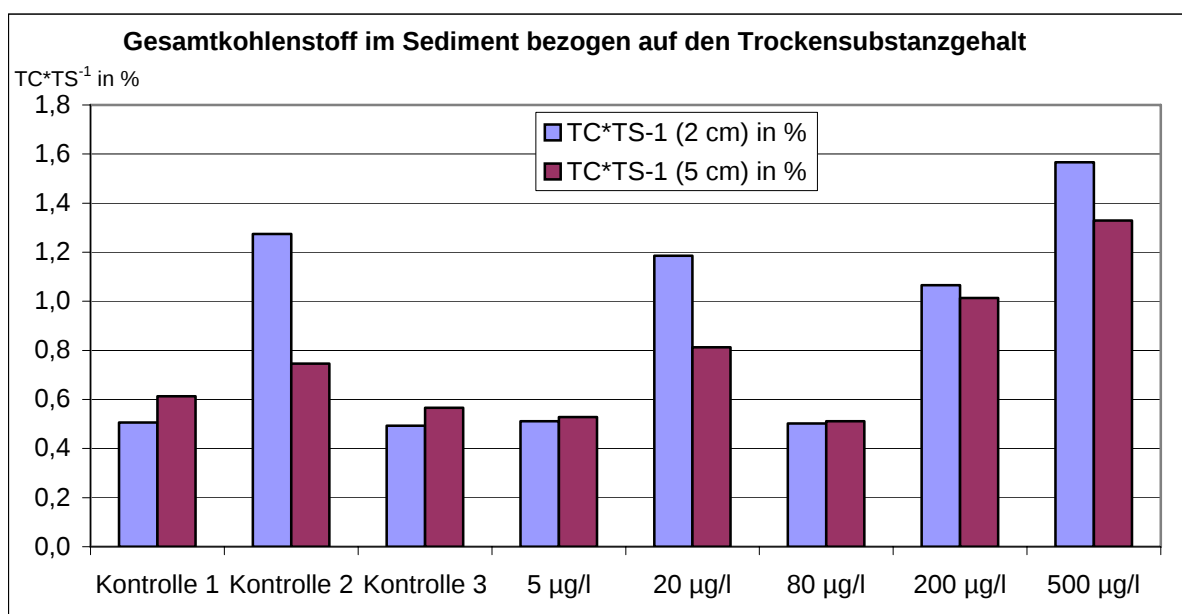


Abb. 37: Gesamtkohlenstoffgehalt (TC) in den Teichsedimenten bezogen auf die Trockensubstanz (TS)

Generell war der Gesamt-Kohlenstoffgehalt in den Teichen mit 0,5 - 1,3 % TC·TS⁻¹ (5 cm) als relativ gering zu bewerten. Der organische Anteil, der hier nicht differenziert wurde, war sicherlich noch geringer.

Die Abb. 37 zeigt über alle Standorte insgesamt eine Abnahme des Kohlenstoffgehaltes mit der Sedimenttiefe. Dies deutet darauf hin, dass sich ein Teil des Kohlenstoffs durch teichinterne Prozesse im Laufe des Versuches autochthon in den jüngeren, d.h. oberen Sedimentschichten abgelagert hatte.

In Hinblick auf die Wirkstoffdosierung weisen die Sedimente der beiden am höchsten be-



lasteten Teiche trotz der insgesamt hohen Streuung der Messwerte erkennbar die höchsten Kohlenstoffgehalte auf, die um etwa 60 - 100 % höher waren als in den Teichsedimenten der Kontrollen. Die höheren C-Gehalte in den Sedimenten gehen einher mit einem starken Rückgang an Makrophytenbiomasse durch den Wirkstoffeinsatz. Es ist anzunehmen, dass der Sedimentkohlenstoff durch Abbauprozesse dieser Makrophyten während des Versuches aufgestockt wurde.

2.4.2.2 Fazit chemisch und physikalischer Parameter

Von den in den Tab. 26 und Tab. 27 dargestellten 41 Parametern zeigten bei statistischer Prüfung im Kolmogoroff-Smirnoff-Test 15 Parameter einen signifikanten Unterschied zwischen den Kontroll- und hoch belasteten Gruppen (Konzentrationen nom. 80, 200, 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (Irrtumswahrscheinlichkeit mindestens: $p < 0,05$). In 6 Fällen waren die Unterschiede davon sogar hoch signifikant ($p < 0,001$).

Insbesondere in den Teichen wurden für 13 Parameter Signifikanzfälle identifiziert. Die Ursachen für diese Häufung der Signifikanzen in den Teichen ist auf die große Bestandsdichte von Makrophyten, die Bodenoberfläche und Wasserkörper nahezu maximal besiedeln konnten, zurückzuführen. Damit wurden auch funktionelle Effekte durch den Herbizideinsatz im Wasser nachweisbar. In den Rinnen hingegen, wurde zunächst nur ein geringer Anteil der Sedimentoberfläche durch Makrophyten besiedelt, so dass hier zwar durchaus messbare, allerdings nur in 2 Fällen signifikante Effekte durch Herbizideinsatz zu konstatieren waren.

Die Effekte sind vor allem auf ein reduziertes Makrophytenwachstum zurückzuführen und geben insgesamt ein konsistentes Bild ab. So wurde bei verringerter Photosynthese weniger anorganischer Kohlenstoff verbraucht, was in der Folge höhere Hydrogenkarbonat-, Calcium- und Magnesiumgehalte, eine höhere elektrische Leitfähigkeit und niedrigere pH-Werte verursachte. Anorganische Nährstoffe wie Stickstoff, Phosphor und Kalium werden ebenfalls weniger gezehrt. Durch den Wirkstoff bedingten Rückgang der Makrophyten breiteten sich Phytoplanktongruppen im Freiwasser aus, die resistenter als höhere Pflanzen (Kormophyten) und Grünalgen (Chlorophyceen) sind, was durch erhöhte Chlorophyll-Gehalte in den hoch belasteten Systemen nachgewiesen wurde. Außerdem ist eine reduzierte bakterielle Denitrifikation durch ein geringeres Angebot an fäulnisfähiger organischer Substanz (Bestandesabfall) bei den hoch belasteten Systemen als indirekter Effekt möglich. Ob auch ein direkter Einfluss auf die bakteriellen Prozesse der Denitrifikation oder Nitrifikation durch den Herbizideinsatz besteht, der durch erhöhte Nitrit-Gehalte indiziert sein könnte, kann hier nicht abschließend geklärt werden.

In den Rinnen hingegen zeigte sich bei hohem Wirkstoffeinsatz eine erhöhte Partikeldrift, die infolge reduzierter Partikelretention durch die deutlich reduzierten Makrophytenbestände zu signifikant erhöhten Gesamtorganischer Kohlenstoffgehalten und zu einer erheblichen Wassertrübung führten.

Durch den Einsatz des Herbizids Metazachlor wurde damit nicht nur eine Bestandsenkung der Makrophyten (Struktur von Ökosystemen) erzielt (s. Kap. 2.4.3.1), sondern es waren auch deutliche Effekte auf die Nähr- und Stoffkreisläufe auszuweisen (Funktion von Ökosystemen). Es wurde außerdem deutlich, dass funktionale Effekte durch Herbizid-Einsatz erst dann signifikant in der wasserchemischen Zusammensetzung nachweisbar werden, wenn starke Effekte auf die Zielorganismen (hier Makrophyten) auftreten und diese den Mesokosmen in hohem Umfang besiedeln und prägen.



Darüber hinaus wurde durch die Erhebung umfangreicher Begleitparameter nicht nur die ausreichende Versorgung der Pflanzen mit Nährstoffen dokumentiert und überwacht, um z.B. kurzfristig Maßnahmen zu ergreifen (Mangelsituationen, pH-Schwankungen, usw.), sondern es wurde auch ein Tracer (Bromid) zur Überwachung der Wasservolumina eingesetzt und unerwartete externe Schwermetalleinträge registriert, die zukünftig zu vermeiden sind.

Ferner wird in zukünftigen Versuchen dieser Art auch die Erfassung von Sedimentparametern (wie organischer Kohlenstoff, usw.) ausgebaut und erweitert werden.

2.4.3 Biologische Parameter

2.4.3.1 Makrophyten

Makrophyten haben in aquatischen Ökosystemen eine bedeutende Rolle, da sie als Primärproduzenten neben den Mikroalgen die Basis des aquatischen Nahrungsnetzes bilden. Ferner stabilisieren sie mit ihrer Durchwurzelung das Sediment, binden Nährstoffe wie z.B. Phosphor und Stickstoff, bieten mikroskopisch kleinen Aufwuchsorganismen (Periphyton, Protozoen u.a.) Oberfläche zur Besiedlung und dienen als Nahrungsquelle oder geschützter Lebens- und Fortpflanzungsraum für viele tierische Organismen. Insgesamt stabilisieren Makrophyten das Ökosystem und bereichern es durch ihre strukturelle Vielfalt (Odum 1980, Wetzel 1983). Da das Herbizid Metazachlor gezielt das Wachstum von höheren Pflanzen hemmt, war eine direkte Schädigung von Makrophyten in den Teich- und Rinnen-Mesokosmen zu erwarten (vgl. Kap. 2.2.2).

Die Entwicklung der in den Sedimenten verwurzelten Makrophytenbestände im Versuchsverlauf wurde durch Fotoserien in Teichen und Rinnen qualitativ (Kap. 2.4.3.1.1) sowie partiell durch eine bildgestützte Auswertung quantitativ dokumentiert (Kap. 2.4.3.1.2). Die Gesamtbestände (Feucht- und Trockengewicht) aller Makrophyten konnten durch eine Endbonitierung (Gesamternte) am Versuchsende ermittelt werden. Detail-Ergebnisse hierzu werden im Folgenden berichtet.

Quantitative Bestandserhebungen (Feuchtgewicht, Sprosslänge, usw.), die die Entwicklung während des Wirkversuches widerspiegeln, wurden an speziell exponierten Makrophytenbeständen im Rahmen einer Diplomarbeit (Müller 2003) vorgenommen. Außerdem wurden Messungen der Photosynthese mittels PAM- (Pulsamplituden-modulierte) Fluoreszenzmessungen durchgeführt. Diese Ergebnisse werden im Rahmen des Berichtes auszugsweise dargestellt (Kap. 2.4.3.1.4).

Darüber hinaus wurden Effektkonzentrationen (EC_{50}), soweit möglich mittels Probit-Analyse berechnet und vergleichend diskutiert (Kap. 2.4.3.1.7).

2.4.3.1.1 Qualitative Bestandsentwicklung

Die Makrophytenbestände in den Teichen und Rinnen zeigten (Abb. 38 für die Teiche) jeweils zu Beginn des Versuches Ähnlichkeiten in der Artenzusammensetzung und Bestandsgröße.

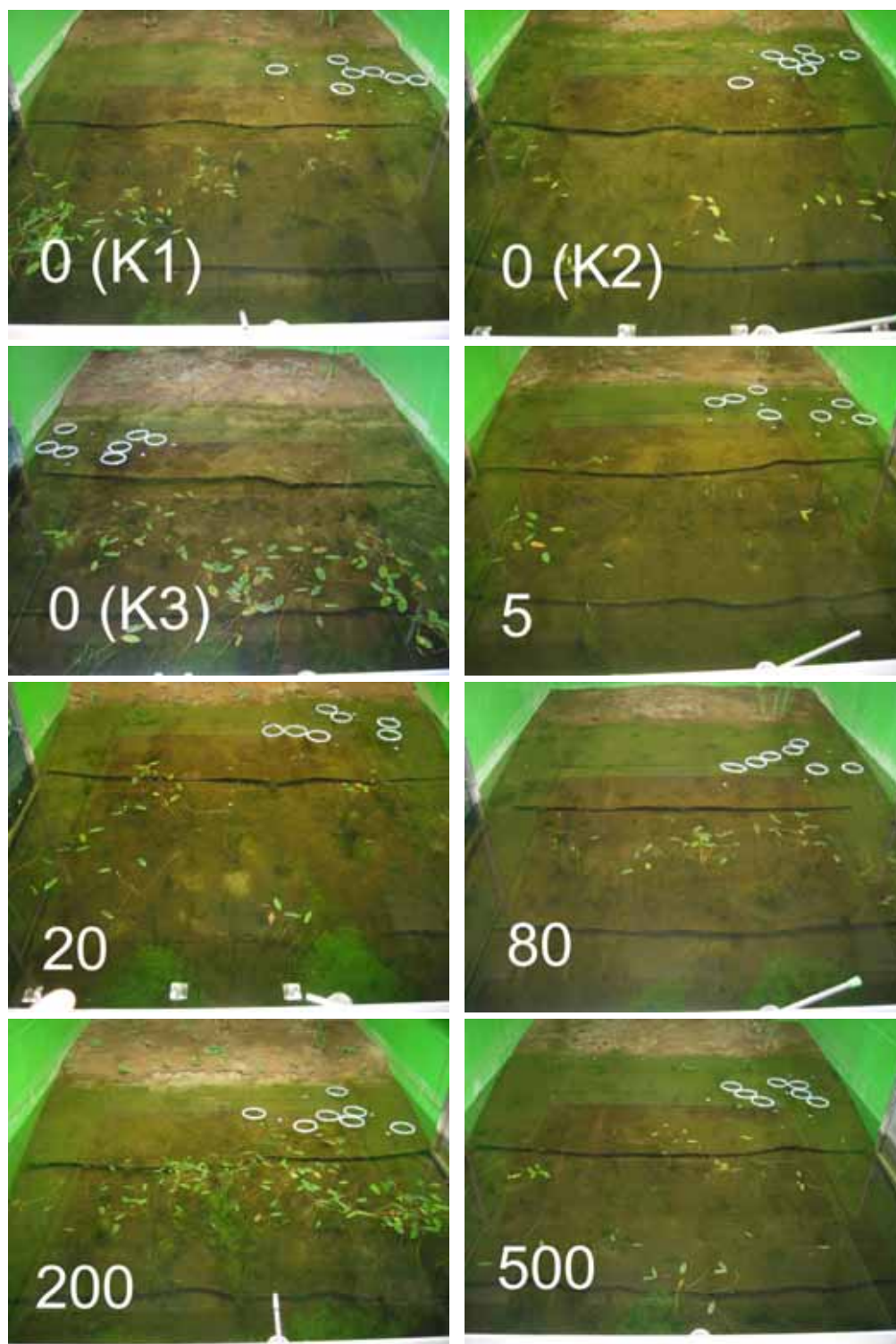


Abb. 38: Aufsicht auf die Teich-Mesokosmen vor Applikation von Metazachlor
 K1-K3 sind die Kontrollen. 5, 20, 80, 200 und 500 bedeuten die Konzentrationsstufen in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Es sind vor allem die Schwimmblätter des Laichkrauts *Potamogeton natans* zu sehen.

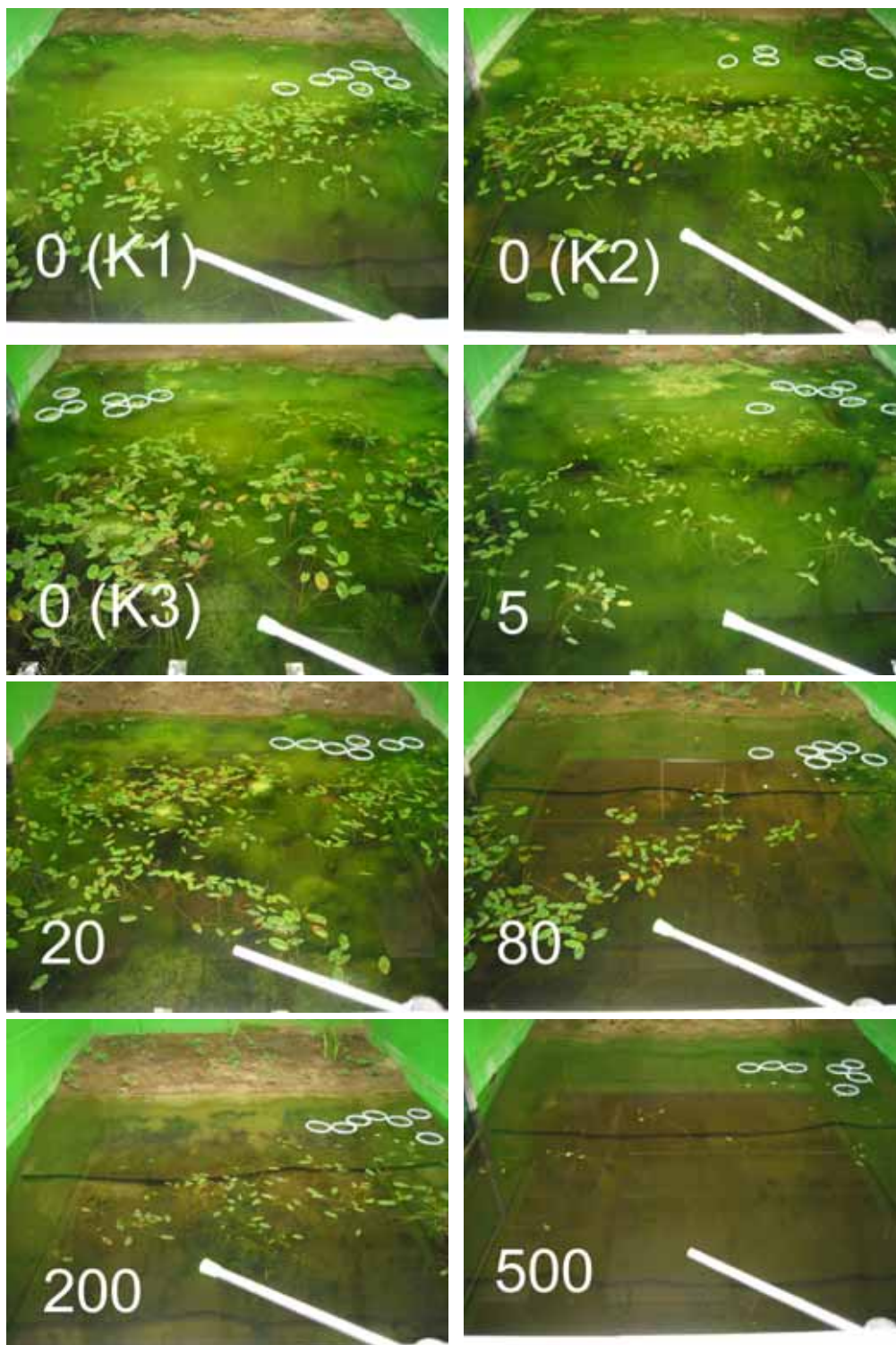


Abb. 39: Aufsicht auf die Teich-Mesokosmen 7 Wochen nach Metazachlor-Applikation

K1-K3 sind die Kontrollen. 5, 20, 80, 200 und 500 bedeuten die Konzentrationsstufen in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Es sind vor allem die Schwimmblätter des Laichkrauts *P. natans* und auftreibende Fadenalgenmatten zu sehen. Im Vordergrund sind untergetaucht das Quirlblättrige Tausendblatt *M. verticillatum* sowie die Armleuchteralge *Chara vulgaris* andeutungsweise zu erkennen. (Quelle: Autoren)

Dazu trugen gezielte Bepflanzungsmaßnahmen im Vorfeld des Versuches bei. Probleme bereitete das stark wurzelnde Laichkraut, weil die Angleichung des Bestandes nach Augenschein vorgenommen wurde. Bei dieser im Sediment mitunter weit verwurzelten Pflanze konnte dieser Teil des Wachstumspotentials nicht richtig eingeschätzt und entsprechend berücksichtigt werden.

Sieben Wochen nach der Applikation von Metazachlor zeigten die Kontrollteiche sowie die schwach belasteten Teiche einen erheblichen Zuwachs an Pflanzenbiomasse (Abb. 39). Im Vergleich zu den stark belasteten Systemen waren per Augenschein deutliche, konzentrationsabhängige Unterschiede in der Entwicklung der Wasserpflanzen zu erkennen. Ein erheblicher Rückgang der Bestände war in den Teichen ab einer Metazachlor-Startkonzentration von $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ zu konstatieren. Im Teich mit $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Startdosierung hatten sich besonders stark die Fadenalgen zu Ungunsten des Laichkrauts entwickelt.

2.4.3.1.2 Bildgestützte Schwimmblattzählungen für das Laichkraut

Das Schwimmende Laichkraut *P. natans*, das - wie schon der Artname andeutet - gut sichtbare Schwimmblätter ausbildet, eignete sich in besonderem Maße für eine bildgestützte Auswertung von Fotoserien, da sich die Schwimmblätter auf der Wasseroberfläche nur gering überlappen und sich relativ gleichmäßig verteilen. Anhand der Anzahl der Schwimmblätter lässt sich die zeitliche Entwicklung und das Reaktionsverhalten des Laichkrauts gegenüber dem Wirkstoff Metazachlor verfolgen und dieser Parameter als Vitalitäts- und Biomassenindikator einsetzen (Abb. 38 + Abb. 39).

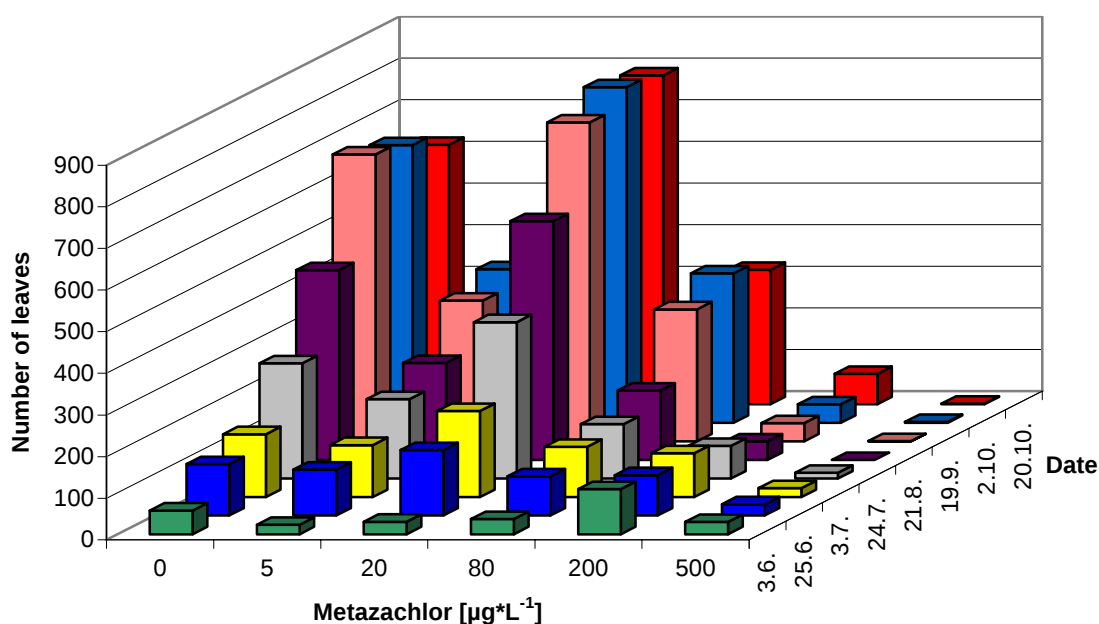


Abb. 40: Zeitlicher Verlauf (date) der Schwimmblattausbildung (number of leaves) des Laichkrautes (*Potamogeton natans*) nach einmaliger Metazachlor-Applikation in den Teichen.

Die Kontrolle 0 ist als Mittelwert der 3 Kontrollen dargestellt. 5, 20, 80, 200 und 500 bedeuten die Konzentrationsstufen in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.



Startsituationen in den Teichen und Rinnen

Die Anzahl der Schwimmblätter variierte am 2. Juni bei Versuchbeginn: In den Teichen lagen die Werte mit maximal 109 bei $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ und mit minimal 23 bei $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ sowie bei den Rinnen mit maximal 154 bei $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ und mit minimal 49 bei $80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Abb. 40 und Abb. 42). Zwar wurde versucht, vor Versuchsbeginn durch Ausdünnen und Umpflanzen die unterschiedlich ausgebildeten Laichkrautbestände per Augenschein anzugleichen, jedoch sind solche Maßnahmen bei einer Art wie *P. natans* mit hohem Spross- und Wurzelanteil im Sediment nur beschränkt erfolgreich. Der Variationskoeffizient der 3 Kontrollteiche lag zu Versuchsbeginn bei 0,49 und ging dann auf Werte zwischen 0,06 und 0,25 (Versuchende) zurück.

Trotz der Startdifferenzen bildeten sich bei *P. natans* im weiteren Verlauf deutliche Trends im Biomasse- und Blattzuwachs ab, die sowohl auf direkte als auch auf indirekte Effekte von Metazachlor hinwiesen (Abb. 40 und Abb. 42).

Schwimmblattentwicklung in den Teichen

In den drei Kontrollen der Teiche (Abb. 40) erhöhte sich die Zahl der Schwimmblätter innerhalb von 108 Tagen um das Zwölffache von im Mittel 57 auf 689. Das Bestandsmaximum wurde im September erreicht, im Oktober setzte Seneszenz (Alterung) und ein leichter Rückgang der Blattzahlen ein wie er auch in natürlichen Gewässern zu beobachten ist. Dieses Verhalten kann z.B. durch einen Rückgang der Wassertemperaturen wie auch die saisonangepasste Reduzierung der Beleuchtungsdauer ausgelöst werden. Auch bei den belasteten Teichen mit 5 , 20 und $80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Wirkstoff trat jeweils bis September ein monoton steigender, deutlicher Bestandszuwachs ein. Besonders ausgeprägt war er bei $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Wirkstoffgehalt, der ab Juli stets größer als in den jeweiligen Kontrollbeständen war. Bei den Konzentrationen 5 und $80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ hingegen wurden deutlich geringere Blattzahlen als in den Kontrollen und im $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Teich ausgebildet.

In den Teichen mit den höchsten Metazachlor-Konzentrationen von 200 und $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ trat unmittelbar nach der Applikation jeweils ein deutlicher Rückgang der Schwimmblattzahlen ein (Abb. 40). Bis zum Versuchsende reduzierte sich ihr Bestand um 33 bzw. 93 %. Ab September war im $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Ansatz eine leichte Erholung des Bestands im Vergleich zum Vormonat (von 44 auf 73 Blätter) zu verzeichnen.

Die Entwicklung der Schwimmblattzahlen in den Teichen mit mehr als $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Startkonzentrationen zeigten im Versuchsverlauf ab Juli stets eine monoton fallende Abnahme von niedriger zu hoher Wirkstoffbelastung. Diese Abnahme ist als Konzentrations-Wirkungsbeziehung zu interpretieren. Stoffbezogene Effekte ließen sich für den Endpunkt „Anzahl der Schwimmblätter“ jedoch nicht beim Vergleich der Kontrollen und der beiden Teiche mit 5 und $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Wirkstoffgehalt feststellen. Diese Systeme wiesen ab Juli stets eine Reihung der Blattzahlen von „ $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1} < \text{Kontrolle} < 20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ “ auf. Zwei Ursachen konnten dafür identifiziert werden:

- Die Fadenalgen (*Cladophora glomerata*, *Spirogyra spec.*) bildete ab $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ erhebliche geringere Bestände, während sie in den Kontrollen und besonders frühzeitig im Teich mit $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Wirkstoff sehr große Massenbestände ausbildeten. Teils aufschwimmend breiteten sie sich dort vom Ufer in den weiteren Freiwasserkörper der Teiche aus und konkurrierten zunächst mit dem Laichkraut im Flachwasser, zeitlich verzögert auch mit den Tausendblatt- und Armleuchteralgen-Beständen im Tiefenwasser um Licht und Nährstoffe (vgl. Abb. Bestandsschema Teich, Kap. 2.3.2). Diese Kon-

kurrenz durch Fadenalgen dürfte das Laichkraut in den Kontrollen und im Teich mit $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ an einer maximalen Bestandsausbildung behindert haben. Erst bei reduzierter Konkurrenz durch die Fadenalgen bei $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ entwickelte sich das Laichkraut stärker und konnte eine größere Anzahl von Schwimmblättern ausbilden. Ab $80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ zeigte sich eine direkte Wirkung auf die Schwimmblattentwicklung, die bei den Fadenalgen schon bei $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ einsetzte.

- Es ist beim $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Teich nicht auszuschließen, dass durch das Abrutschen der Böschung 4 Monate vor Versuchsbeginn (Gründe vgl. Kap. 2.3.2) der Bestand an Rhizom- und Wurzelbiomasse von *Potamogeton* im Vergleich z.T. geschädigt bzw. am schnellen Wachstum behindert war. Außerdem war durch die Rutschung der bereits etablierte Biofilm (Aufwuchs) auf der Böschung stark gestört (Aufreißen der zuvor besiedelten Flächen), so dass eine Ausbreitung von vegetativen Stadien (Fäden) wie auch eine Ansiedlung durch mobile Zoosporen der Fadenalgen zumindest zeitweise sehr begünstigt war und auch die rasche Ausbreitung zu Versuchsbeginn erklären könnte.

Schwimmblattentwicklung in den Rinnen

Im ersten Monat nach der Wirkstoffzugabe lag der prozentuale Zuwachs an Schwimmblättern (bezogen auf die jeweilige Blattzahl zu Versuchsbeginn) in den drei Kontrollen wie auch in den wirkstoffbelasteten Rinnen (Startkonzentration 5, 20 und $80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) im Bereich von 76 - 133 % (Kontrollrinnen 76 - 133 %, Rinnen 5, 20 und $80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$: 84, 60, 78 %; Abb. 42). Erst ab $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ erfolgte mit 20 % eine deutliche geringere Zunahme bzw. bei $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ sogar eine Abnahme (-59 %) im Vergleich zum Vormonat (Abb. 41). Damit zeigte sich in den ersten 4 Wochen für die Kontrollen wie für die mäßig wirkstoffbelasteten Rinnen (5, 20 und $80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) ein Blattwachstum, dass im Wesentlichen von der Größe des Startbestandes und nicht vom Wirkstoff beeinflusst wurde. Erst bei höheren Konzentrationen ($\geq 200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) erfolgte innerhalb von 4 Wochen eine Reaktion durch die Wirkstoffzugabe bei der Ausbildung der Schwimmblätter.

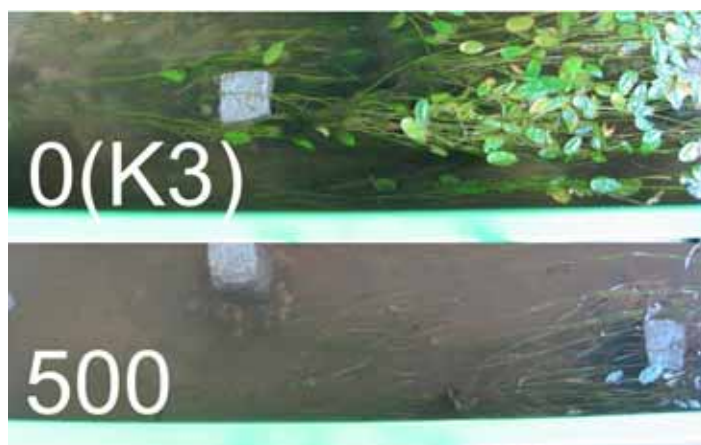


Abb. 41: Das Laichkraut *Potamogeton natans* im Beruhigungsbecken des $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Ansatzes (unten) im Vergleich zur Kontrolle 3 (oben) 7 Wochen nach Applikation

(Quelle: Autoren)

Ab Oktober nahm die Anzahl der Schwimmblätter in den Kontrollen und in der Rinne mit 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ deutlich ab. Eine Bestandserholung war zwischen August bis Oktober (21.8. bis 2.10.03) bei den Konzentrationen von 20, 80 und 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ zu konstatieren, die 6, 32 und 8 % Zuwachs im Vergleich zum Vormonat aufwiesen. Im November war in allen Rinnen ein Rückgang infolge von Alterung zu verzeichnen.

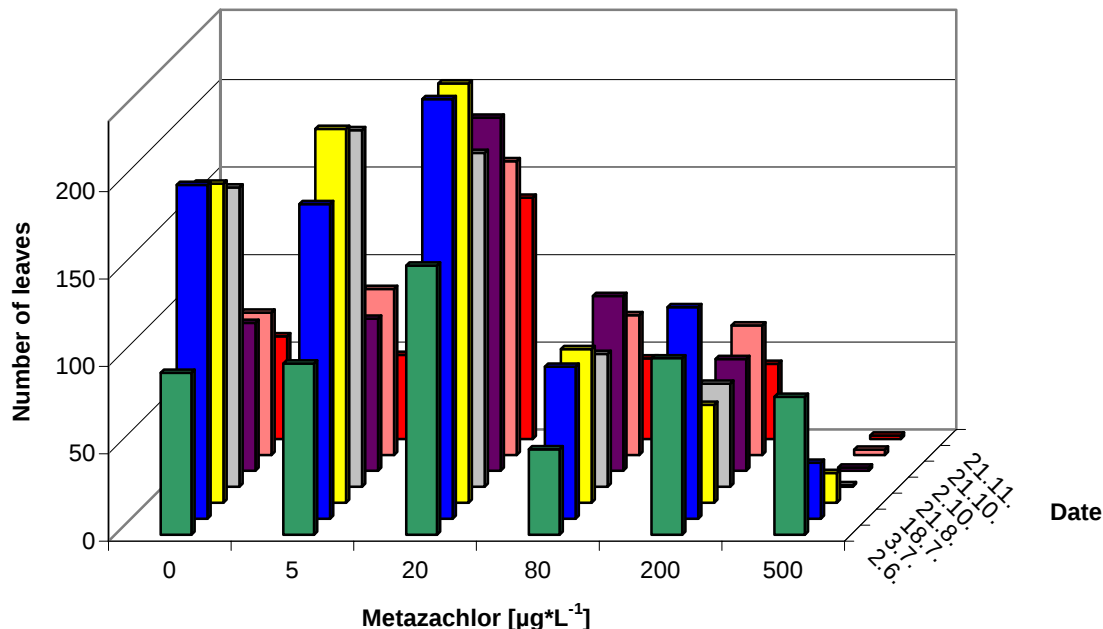


Abb. 42: Zeitlicher Verlauf (date) der Schwimmblattausbildung (number of leaves) des Laichkrautes (*Potamogeton natans*) nach einmaliger Metazachlor-Applikation in den Rinnen

Die Kontrolle 0 ist als Mittelwert der 3 Kontrollrinnen dargestellt. 5, 20, 80, 200 und 500 bedeuten die Konzentrationsstufen in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Wie auch für die Teiche erreichte der Bestand in der Rinne mit 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ i.d.R. die höchste Schwimmblattzahl (Ausnahme 21.8.03). Im Unterschied zu den Teichen war der Bestand in der Rinne mit 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nicht deutlich geringer als der in den Kontrollen und reichte sich z.B. an 3 Bonitierungsterminen (18.7., 2.10. und 21.10.) sogar mit „Kontrolle < 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ < 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ “ entsprechend der Belastung.

Betrachtet man den Konzentrationsbereich von 20 bis 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, so zeigten sich ab Mitte August bei steigender Wirkstoffkonzentration gleichmäßig fallende Blattbestände. In diesem oberen Belastungsbereich zeichnete sich für das Laichkraut - wie schon in den Teichen - seit Mitte Juli eine deutliche Wirkung gegenüber Metazachlor ab, die weitgehend einer Konzentrations-Wirkungsbeziehung folgte (Abb. 42).

Im unteren Belastungsbereich von 5 bis 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ und für die Kontrollen waren die unterschiedlichen Startbestände von *P. natans* und auch die Einflüsse durch Fadenalgen für die weitere Entwicklung bei den Schwimmblätter relevant:

- Die Massenentwicklung der Fadenalgen setzte allgemein in den Rinnen ab Juli ein und erreichte im August/September ihren Höhepunkt. Große Algenbestände wurden wiederum in den Kontrollen und in der schwach belasteten Rinne mit 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ beobachtet.

Bestandsminderungen der Fadenalgen traten - wie auch in den Teichen - durch den Wirkstoff beeinflusst ab $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ auf.

- Der Zuwachs der Schwimmblätter war in den ersten 4 Wochen des Versuchs (bis Juli) auf die jeweiligen Bestandsgrößen der Ausgangspopulationen zurückzuführen (s.o.). Im weiteren Verlauf traten - im Gegensatz zu den Teichen - kein nennenswerter Zuwachs mehr auf. Die Gründe für diese Wachstumstagnation (vgl. Wachstum bei den Teichen) bleiben zunächst unklar. Nährstoffmangel wird aber eher ausgeschlossen. Im September und Oktober waren die Blattzahlen bei den Kontrollen und der $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Rinne deutlich rückläufig.
- Die Nährstoffkonkurrenz zwischen Fadenalgen und Laichkraut war in den Rinnen aufgrund der Strömungsbedingungen zunächst kaum relevant. Lichtkonkurrenz und Störungen beim Gasaustausch an der Blattoberfläche über Stomata (Spaltöffnungen auf den Blättern) traten unmittelbar auf, wenn angeschwemmte Fadenalgen die Laichkraut-Schwimmblätter durch die strömungsbedingte Zuglast unter die Wasseroberfläche drückten. Die Zuglast durch angetriebene Fadenalgen kann außerdem zu einem vorzeitigen Abreißen der Blattstiele führen. Es ist zu erwarten, dass seneszente Schwimmblätter bei hoher Fadenalgenlast relativ rasch abreißen und aus dem Bestand ausgetragen werden. Erhöhte Seneszenz ist saisonabhängig im Herbst zu erwarten. Außerdem entziehen sich so untergetauchte Schwimmblätter der bildgestützten Fotoauswertung und gehen zum jeweiligen Zeitpunkt nicht in die Auswertung ein. So sind die erheblichen Rückgänge bei den Blattzahlen der Kontrollen und der Rinne mit $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ab Oktober zu erklären. Bei der Rinne mit $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ war diese Belastung sicherlich weniger relevant, da hier der Bestand an Fadenalgen aufgrund der Wirkstoffeffekte deutlich reduziert war und sich somit auch die Zugbelastung auf die Schwimmblätter weniger stark ausprägte.

2.4.3.1.3 Endbonitierung der Makrophytenbiomasse am Versuchsende

Am Versuchsende wurde die gesamte Makrophytenbiomasse zunächst in den Teichen und wegen des erheblichen Arbeitsaufwandes 4 Wochen später auch in den Rinnen vollständig geerntet, unmittelbar gespült, möglichst artenrein sortiert und gewogen.

Als Gesamtmakrophytenbiomasse (Summe aller erntefähigen Makrophyten) wurden alle untergetauchten submersen Makrophyten betrachtet, die sich vor allem aus Fadenalgen (hauptsächlich *Cladophora glomerata*, mit bis zu ca. 20 % Anteil auch aus *Spirogyra spec.*, beides Vertreter aus der Gruppe der Grünalgen; Chlorophyceae), dem Schwimmenden Laichkraut *P. natans* und dem Quirlblättrigen Tausendblatt *M. verticillatum* zusammensetzten.

Außerdem wurden weitere Makrophyten geerntet und als Gesamtbestand erfasst:

- Fadenalgen (Gattung *Vaucheria* aus der Gruppe der Gelbgrünalgen; Xanthophyceae; nur Teiche),
- Armleuchteralgen (*Chara vulgaris*; überwiegend Teiche, vereinzelt in den Rinnen),
- Gemeines Hornblatt (*Ceratophyllum demersum*; vereinzelt in Rinnen und Teiche),
- Kanadische Wasserpest (*Elodea canadensis*; vereinzelt in Rinnen und Teiche),
- Krauses Laichkraut (*Potamogeton crispus*; nur vereinzelt in Teichen).



In der Regel bildeten diese Gruppen jedoch keine größeren, auswertungsrelevanten Bestände, so dass detaillierte Darstellungen entfallen (Ausnahme *Vaucheria spec.*, s.u.):

Gesamtmakrophytenbiomasse in den Teichen

In den Teichen betrug die geerntete Gesamtbiomasse der Makrophyten bei Versuchsende in allen 3 Kontrollen im Mittel 10,1 kg FG pro Teich (Spanne 9,6 -11,0) (aschefreies TG: 1,4 - 1,7; Abb. 43). In den mit Metazachlor dotierten Teichen waren die Gesamtbestände stets geringer. Die Bestandsreduktion folgte weitgehend einer Konzentrations-Wirkungsbeziehung, wobei ein deutlicher Rückgang zwischen 20 und 80 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ einsetzte. Ausnahmen bildeten nur die Teiche mit 5 und 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, die nicht einer gleichmäßig fallenden Beziehung folgten. Der Anteil der fädigen Grünalgen am Gesamtbestand war vor allem in den Kontrollen und den geringen Konzentrationen hoch und erreichte hier 28 - 62 % des Feuchtgewichts. In den höchsten Belastungsgruppen sinkt ihr Anteil auf 0.

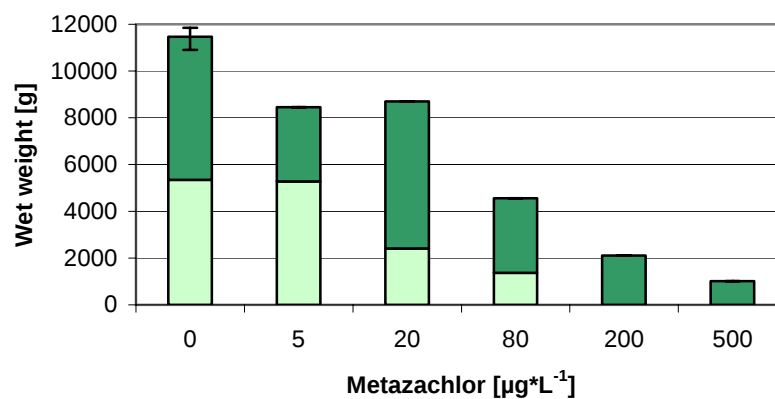


Abb. 43: Erntebare Gesamtmakrophytenbiomasse (Feuchtgewicht; wet weight) je Teich am Versuchsende (21.10.03)

kumuliert aus der Biomasse fädiger Grünalgen (helle Säulenstapel) und der Biomasse aller übrigen Wasserpflanzen ohne *Polygonum* (dunkle Säulenstapel). Der Fehlerbalken der Kontrolle zeigt Minima und Maxima (Spannweite, range) für die 3 Replikate. 0, 5, 20, 80, 200 und 500 bedeuten die Konzentrationsstufen in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Gesamtmakrophytenbiomasse in den Rinnen

In den Rinnen erreichte die geerntete Gesamtbiomasse der Makrophyten bei Versuchsende in allen 3 Kontrollen im Mittel 11,6 kg FG pro Rinne (ATG: 1,6 kg) (Abb. 44) zwar auch die höchsten Bestände, jedoch war die Streubreite zwischen den einzelnen Kontrollrinnen erheblich (Spanne 5,2 -15,6). In den mit Metazachlor dotierten Systemen erreichte nur die 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Rinne annähernd das Niveau der Kontrollen, während ab 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ erheblich geringere Phytobiomassen geerntet werden konnten (Reduktion 9,2 -11,3 im Vergleich zur Kontrolle). Der Anteil der fädigen Grünalgen am Gesamtbestand war mit bis zu 86,9% deutlich höher als in den Teichen mit bis zu 55 %.

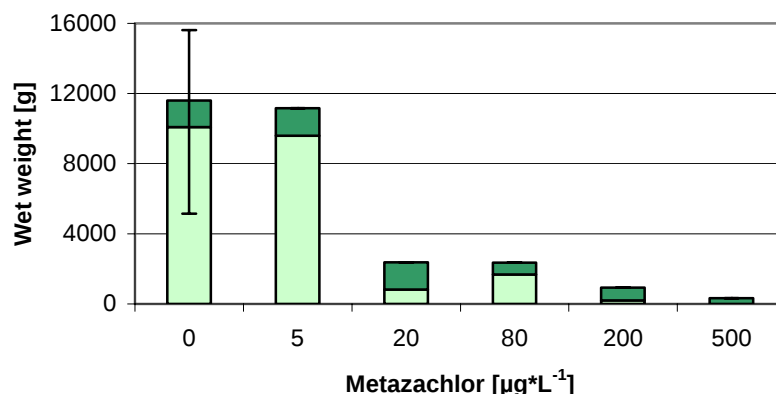


Abb. 44: Erntebare Gesamtmakrophytenbiomasse (Feuchtgewicht; wet weight) je Rinne am Versuchende (21.11.03)

kumuliert aus Fadenalgenbiomasse (helle Säulenstapel) und der Biomasse aller übrigen Wasserpflanzen (dunkle Säulenstapel). Der Fehlerbalken der Kontrolle zeigt Minima und Maxima (Spannweite, range) für die 3 Replikate. 0, 5, 20, 80, 200 und 500 bedeuten die Konzentrationsstufen in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Ernteerträge einzelner Arten in den Teichen

In den Teichen wiesen sowohl die Feuchtgewichte als auch die aschefreien Trockengewichte bei den fädigen Grünalgen klare konzentrationsabhängige Effekte auf: während bei $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ keine Unterschiede zur Kontrolle auftraten, setzten ab $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Wirkstoffgehalt erhebliche Bestandsminderungen ein. In den Systemen mit 200 und $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ waren keine erntefähigen fädigen Grünalgen mehr verfügbar. An ihre Stelle waren Gelbgrünalgen getreten (s.u.).

Konzentrationsabhängige Effekte setzten beim schwimmenden Laichkraut *P. natans* und beim Quirlblättrigen Tausendblatt *M. verticillatum* (Abb. 45) erst oberhalb einer Konzentration von $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ein. Im Bereich unterhalb von $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Dosierung waren die Bestände bei den Kontrollteichen und dem $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Teich deutlich geringer oder bestenfalls entsprechend so groß wie bei der $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Dosierung. Damit unterschieden sie sich deutlich von einer Konzentrations-Wirkungsbeziehung.

Die Biomasse von *P. natans* ist bei $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ im Vergleich zur Kontrolle und zum $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Ansatz auffällig gering, was durch das Feucht- wie auch durch das aschefreie Trockengewicht belegt ist. Ein entsprechendes Muster ist auch bei der bildgestützten Zeitserienauswertung der Schwimmblätter von *P. natans* ermittelt worden und auf Böschungsrukschung sowie der Konkurrenz zu den fädigen Grünalgen zurückzuführen (siehe ausführlich: Kap. 2.4.3.1.2, s.o.).

Das im Tiefenwasser siedelnde *M. verticillatum* war durch die Böschungsrukschung im $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Ansatz kaum betroffen und somit - wie auch in den Kontrollen - nur der Licht- und Nährstoffkonkurrenz durch fädige Grünalgen ausgesetzt. Damit wurden in den Kontrollen wie auch im $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Ansatz annähernd gleiche Bestände erreicht. Erst bei einem Rückgang der fädigen Grünalgen bei $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ besonders im Tiefenbereich konnte das Tausendblatt deutlich größere Bestände ausbilden. Außerdem bildet *M. verticillatum* im Gegensatz zu *P. natans* keine Schwimmblätter aus und ist so einer stärkeren Beschattung durch auf und untergetauchte Fadenalgen ausgesetzt (Lichtkonkurrenz).

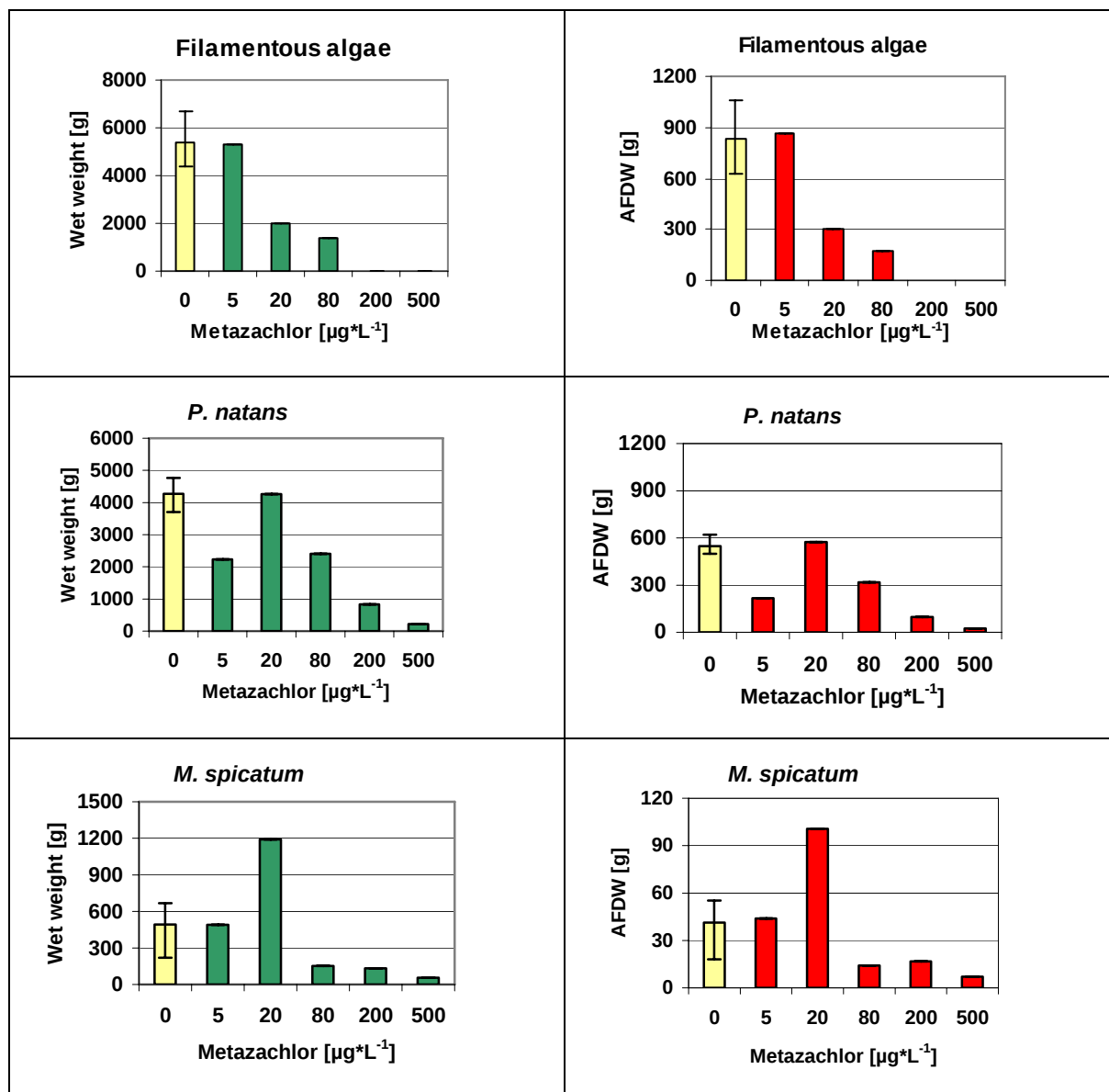


Abb. 45: Erntebare Phytobiomasse ausgesuchter Makrophyten je Teich am Versuchende (21.10.03)

Linke Spalte: Feuchtwicht, wet weight; rechte Spalte: aschefreies Trockengewicht, AFDW; Taxa: fädige Grünalgen (Filamentous algae: *Cladophora glomerata* und *Spirogyra spec.*), Laichkraut (*P. natans*), Quirlblättriges Tausendblatt (*M. verticillatum*). 0, 5, 20, 80, 200 und 500 bedeuten die Konzentrationsstufen in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Neben den fädigen Grünalgen (Chlorophyceae), die sich aus *Cladophora glomerata* und *Spirogyra spec.* zusammensetzten, traten in den Teichen ab $80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Metazachlor weitere Fadenalgen auf, die zur Gruppe der Gelbgrünalgen (Xanthophyceae; *Vaucheria spec.*) gehörten (Abb. 46). Im Gegensatz zu den Grünalgen traten Bestandsmaxima bei den fädigen Gelbgrünalgen erst bei der höchsten Metazachlor-Belastung auf. Das Biomasseniveau war jedoch im Vergleich zu den Massenbeständen der Grünalgen (5350 g FG, Mittel der Kontrollen) mit max. 522 g FG je Teich gering.

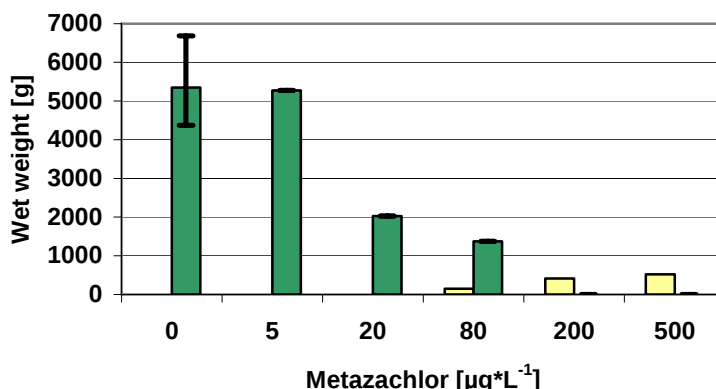


Abb. 46: Feuchtwicht (wet weight) der fädigen Grünalgen (dunkelgrün) und der fädigen Gelbgrünalgen (hellgelb) in den Teich-Mesokosmen im Vergleich
(Der Fehlerbalken gibt die Spannweite der Kontrollen an.). 0, 5, 20, 80, 200 und 500 bedeuten die Konzentrationsstufen in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Durch den Wegfall der deutlich sensibleren fädigen Grünalgen war der Lebensraum für robustere Arten der Gattung *Vaucheria* freigeworden, die diese ökologische Nische entsprechend nutzen konnten. Im Rahmen von Felduntersuchungen im Freiland zur Erstellung eines Bewertungsverfahrens mit Hilfe des Phytobenthos zur Umsetzung der EU-WRRL wurden Vertreter der Gattung *Vaucheria* allgemein als „Störzeiger“ betrachtet, die Standorte erhöhter Saprobie und Trophie sowie Salinität bevorzugen (Schaumburg *et al.* 2004). Im weiteren Sinne kann der Einsatz eines herbiziden Wirkstoffs auch als Systemstörung verstanden werden, der resistenteren Vertretern aus der Gattung *Vaucheria* Vorteile verschaffen kann.

Eine solche Artenverschiebung durch eine Umweltchemikalie muss sich funktional nicht zwangsläufig negativ auf ein Ökosystem auswirken. Allerdings bieten Makrophyten potentielle Siedlungsfläche für viele Aufwuchsorganismen (Periphyton, Protozoen etc.). Die fädigen Gelbgrünalgen wurden - im Gegensatz zur Grünalge *Cladophora glomerata* - nach makroskopischen Eindruck wie auch nach mikroskopischer Beobachtung kaum von Aufwuchsorganismen besiedelt. Berücksichtigt man zusätzlich die auf ein Zehntel reduzierte Bestandsdichte des Lebensraums „Fadenalgen“ bei der höchsten Belastung von $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ und den geringen spezifischen Besiedlungsgrad durch Periphyton, so sind mit dieser Artenverschiebung durch den deutlichen Rückgang an Aufwuchsgemeinschaften funktionale Veränderungen auf Ökosystemebene zu erwarten.

Ernteerträge einzelner Arten in den Rinnen

Sowohl die Feuchtgewichte als auch die aschefreien Trockengewichte der fädigen Grünalgen wiesen in den Kontrollrinnen erhebliche Streubreiten auf, die sich um den Faktor 4,5 (Frischgewicht) bzw. 3,5 (Trockengewicht) unterschieden und im Mittel bei 10,09 kg FG bzw. 1,49 kg TG lagen (Variationskoeffizienten 62 bzw. 54 %).

Auch die Konzentrations-Wirkungsbeziehungen bildeten sich hier weniger deutlich ab als in den Teichen: Während der Fadenalgenbestand im $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Ansatz etwa dem der Kontrollen entsprach, trat bei $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ eine erhebliche Reduktion auf, die mit 830 g FG nur 8 % des $5 \mu\text{g}$ -Ansatzes und nur 49 % des $80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Ansatzes erreichte.

Diese Ergebnisse deuten generell auf eine größere Heterogenität der Rinnensysteme hin. (vgl. auch bildgestützte Auswertung bei *P. natans*, Kap. 2.4.3.1.2). Dies wird auch durch folgende Beobachtung gestützt:

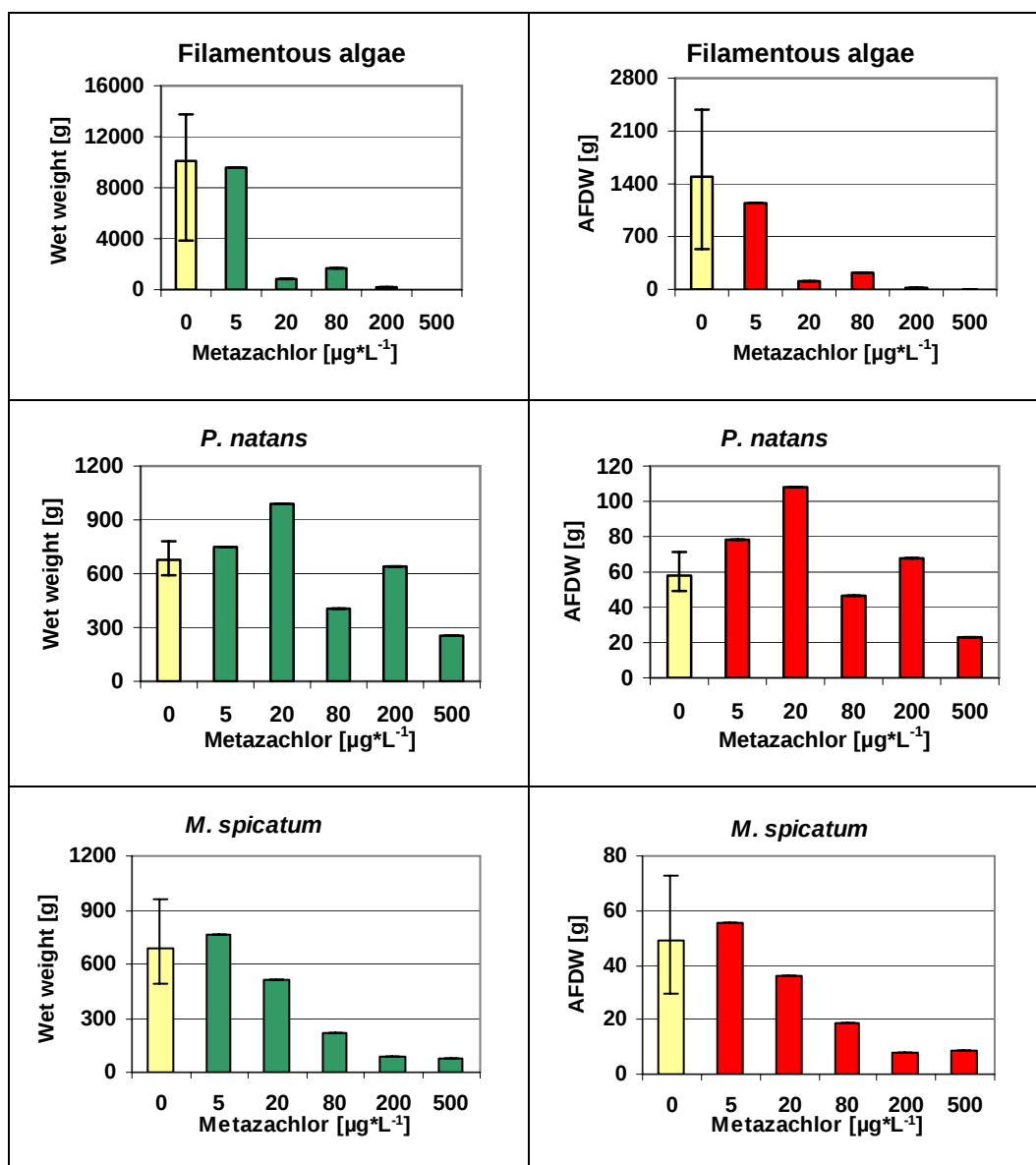


Abb. 47: Erntebare Phytobiomasse ausgesuchter Makrophyten je Rinne am Versuchende (21.11.03)

Linke Spalte: Feuchtgewicht, wet weight; rechte Spalte: aschefreies Trockengewicht, AFDW; Taxa: fädige Grünalgen (Filamentous algae: *Cladophora glomerata* und *Spirogyra spec.*), Laichkraut (*P. natans*), Quirlblättriges Tausendblatt (*M. verticillatum*). 0, 5, 20, 80, 200 und 500 bedeuten die Konzentrationsstufen in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Ab dem 04.07.03 wurde die Fließgeschwindigkeit von $0,10$ auf $0,15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ in allen Rinnen angehoben, um durch erhöhte Turbulenzen die Sedimentation von Detritus und Blaualgenbewuchs auf den Makrophyten zu reduzieren und den Bedingungen in Fließgewässern noch näher zu kommen. Dadurch wurde überraschenderweise nur in der $20 \mu\text{g}$ -Rinne eine erhöhte,



mehrwöchige Trübung ausgelöst, wie durch das Routinemessprogramm und die Online-Messungen bestätigt wurde. Neben zeitweise erhöhten Chlorophyll-Gehalten ⁶ stiegen auch die TOC-Konzentrationen an. Diese Befunde deuten darauf hin, dass Unterschiede in der Struktur des Sedimentuntergrundes und seines Aufwuchses vorgelegen haben könnten, die zu einer größeren Resuspension von Partikeln in dieser Rinne beitrugen.

Des Weiteren kann die Ausbreitung der Fadenalgen passiv durch Drift von Fadenalgenabschnitten erfolgen, die an geeignete Substrate angeschwemmt werden. Eine feste „Verankerung“ an der Substratoberfläche kann jedoch nur durch Schwärmer (Zoosporen oder Gameten) erfolgen, die zeitweise freibeweglich sind, sich dann auf dem Untergrund festsetzen und unter Rhizoidbildung (wurzelähnliche Verankerungen) zu verzweigten Fadenalgen auswachsen (Hoek *et al.* 1995). Sind beispielsweise die Bedingungen zum Ansiedeln auf Substraten durch die örtlichen Biofilme während der Schwarmphase ungünstig, in der bewegliche Zoosporen oder Gameten ausgebildet werden, wird die Ausbreitung der Fadenalgen und ihre Bestandsentwicklung zumindest beeinträchtigt. Zur Struktur und Dichte der Biofilme konnten aufgrund von Kapazitätsengpässen keine zusätzlichen Studien durchgeführt werden. Auch die Ergebnisse der Diplomarbeit über das Periphyton in den Rinnen (Overbeck 2004) verfügen nicht über die zur weiteren Klärung dieser Fragen benötigte Bearbeitungstiefe.

Bei *P. natans* zeigten die Biomassenbestände am Versuchsende annähernd das gleiche Muster wie die Schwimmblattzahlen zu Beginn des Versuches (vgl. Abb. 42 und Abb. 47). Es ist daher nicht auszuschließen, dass die unterschiedlich großen Startpopulationen von *P. natans* in den Rinnen die Effekte des Wirkstoffs z.T. überdeckt haben. Der Rückgang bei den Schwimmblättern in den 200 und 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ belasteten Rinnen ab Juli zeigt jedoch negative Effekte durch den Wirkstoff an.

Auf die Schwierigkeit, einheitliche Startpopulationen bei einer stark Rhizom- und Wurzel-ausbildenden Pflanze herzustellen, ist bereits in Kap. 2.4.3.1.1 eingegangen worden. Die im Vergleich zur bildgestützten Blattzählung höheren Biomassenbestände in der 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Rinne lassen sich auf einen erhöhten Anteil an verbraunten, chlorotischen Blättern zurückführen, die bei der Blattzählung (mindestens 50 % des Blattes mussten grün sein) nicht erfasst, jedoch bei der Feucht- und Trockengewichtsbestimmung mitgewogen wurden.

Deutliche Konzentrations-Wirkungsbeziehungen lassen sich hingegen bei *M. verticillatum* ableiten: Die Kontrollbestände zeigten mit einem Variationskoeffizienten von 35 % eine im Vergleich zu den Fadenalgen geringere Streubreite. Die Bestände in der 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Rinne lagen im Ausfallrahmen der Kontrollen, erst bei 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ setzte eine Bestandsminderung ein, die bei steigender Konzentration einem gleichmäßigen Trend folgte. Die Unterschiede für *M. verticillatum* im Vergleich zu den Teichsystemen erklären sich aus der geringeren Konkurrenz zu den Fadenalgen: Durch die geringere Wassertiefe und Wasserströmung blieb eine permanente Beschattung durch die Fadenalgen aus, da ein „Freiwedeln“ der Sprosse möglich war. Nährstoffdosierung und Strömung sicherten in den Rinnen eine bessere Versorgung mit pflanzlichen Nährstoffen, auch innerhalb des „Bestandsdickichts“, als es bei den Teichen mit zeitweisen Lüfterbetrieb und geringer Wasserzirkulation möglich war.

⁶ Es wurde außerdem in diesem Zeitraum eine tagesperiodische Trübungsrhythmik durch die Online-Messungen in dieser Rinne angezeigt, die auf biologische Aktivität spezieller Organismen hindeutet: Aufsteigen in die Wassersäule während der Dunkelphase, Absinken während der Hellphase.



Zwischenfazit:

Der Versuch in den Teichen hat eindrucksvoll gezeigt, dass in Mesokosmen-Experimenten neben reinen Konzentrations-Wirkungsbeziehungen auch indirekte Effekte infolge von interspezifischer (zwischenörtlicher) Konkurrenz auftreten können, die dann direkte Stoffwirkung z.T. überlagern und maskieren.

Die Ergebnisse für die Makrophyten in den Rinnen weisen auf die Notwendigkeit hin, möglichst einheitliche Startbedingungen vor Versuchsbeginn herzustellen. Stark wurzelnde Pflanzenpopulationen wie *P. natans* lassen sich schwer vor ihrem Sommeraustrieb in den Bestandsgrößen einschätzen und im Bestand harmonisieren, wenn sie nicht völlig aus dem Substrat ausgegraben werden sollen. Hier muss entweder der technische Aufwand erhöht werden oder es sollten weitere, in mobilen Gefäßen wurzelnde Pflanzen mit einheitlicher Startbestandsgröße im Verlauf des Versuches bonitiert werden.

Des Weiteren verdeutlicht die Diskussion, dass ähnliche Phänomene, die in Teichen und Rinnen auftreten, auch vor dem Hintergrund der jeweiligen Systemeigenschaften (Still- und Fließgewässersysteme) spezifisch zu analysieren und zu diskutieren sind.

2.4.3.1.4 Untersuchungen zum Längenwachstum von *M. verticillatum*

Ergänzende Untersuchungen zum Wachstum von *Myriophyllum verticillatum* wurden im Rahmen einer Diplomarbeit (Müller 2003) durchgeführt. Der Parameter „Längenwachstum“ war für die Untersuchung der Effekte von Metazachlor auf Makrophyten besonders wichtig, da dieses Herbizid gezielt das Wachstum von Pflanzen hemmt (vgl. Kap. 2.2). Die Pflanzen wurden vor dem Versuchsbeginn sortiert, einzeln vermessen und jeweils in besonderen Topfeinsätzen in den Versuchssystemen exponiert.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten in den Teichen nach 81 Tagen Exposition eine ausgeprägte Konzentrations-Wirkungsbeziehung (Abb. 48). Die Unterschiede zwischen Belastungs- und Kontrollgruppe sind ab $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ stets signifikant ($p \leq 0,05$). Konkurrenzeffekte mit den fädigen Grünalgen wirkten sich hier nicht auf das Ergebnis aus, da der Versuchsansatz bereits beendet war, bevor die Fadenalgen verstärkt auftraten.

In den Rinnen zeigte sich keine abgestufte Konzentrations-Wirkungsbeziehung in der Sproßlänge: Hier war in allen Metazachlor dotierten Ansätzen ein extrem verringertes, im Ausmaß relativ ähnliches Wachstum zu verzeichnen (Abb. 48). Alle Belastungsgruppen ($5 - 500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) waren signifikant verschieden zur Kontrolle.

Der zeitliche Verlauf der Sproßlängenentwicklung von *M. verticillatum* in den Rinnen (Abb. 49) macht deutlich, dass in den Kontrollen und in den schwach belasteten Rinnen ($5, 20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) zunächst bis zum 43. Versuchstag ein Längenzuwachs auftrat. Nur in den höher belasteten Rinnen $\geq 80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ fand kein relevantes Längenwachstum der Sprosse statt. Vom 59. Versuchstag an sank zunächst die Sproßlänge in der $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Rinne auf das Niveau der höher kontaminierten Rinnen. Am 73. Tag war dann eine entsprechende verkürzte Sproßlänge auch in der $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Rinne festzustellen, während die Pflanzen in den Kontrollen nochmals stark die Sproßlänge erhöhten.

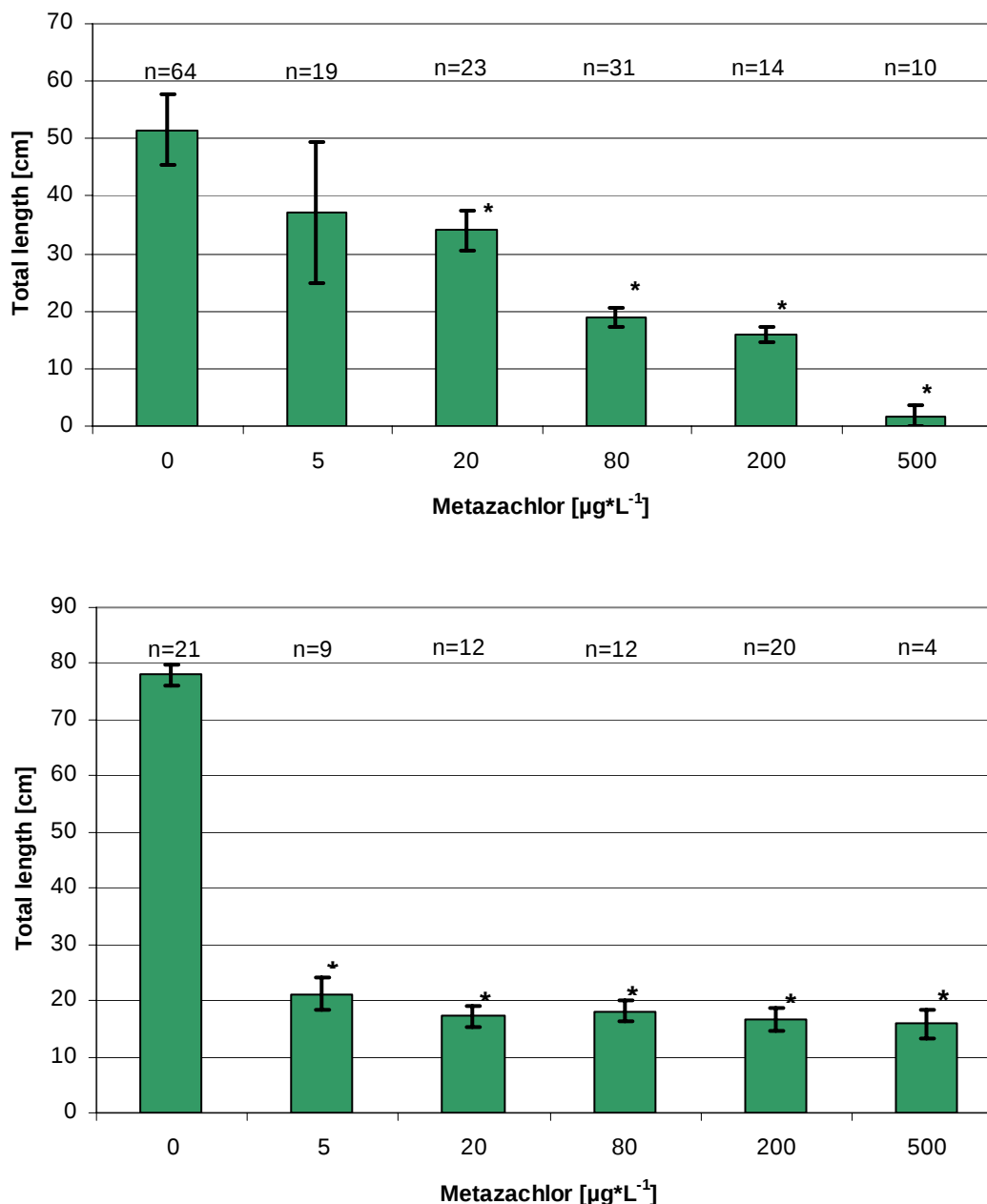


Abb. 48: Gesamtlänge (Spross und Seitentriebe) von *M. verticillatum* nach 81 Tagen Inkubationszeit mit Metazachlor in den Teich-Mesokosmen (oben) und in den Rinnen nach 73 Tagen (unten).

Mediane $\pm$ Standardfehler, * = signifikant verschieden zur Kontrolle. 0, 5, 20, 80, 200 und 500 bedeuten die Konzentrationsstufen in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Beim Parameter Sprosslänge wird eine Zunahme als Längenwachstum der Sprossachsen gedeutet. Eine Abnahme der mittleren Sprosslänge im zeitlichen Verlauf entspricht einem Verlust an Pflanzenbiomasse. Dieser Verlust kann durch Lysis des gesamten Sprosses oder an dessen Teilen erfolgen. Unter strömenden Bedingungen bedeutet dies ein Abreißen und Forttreiben der betroffenen Sprossabschnitte aus ihrem Halterungsbehälter. Sind davon längere Sprosse stärker betroffen als kurze Sprosse, sinkt die mittlere Sprosslänge. Insofern kann dieser Parameter unter den Bedingungen in der fließenden Welle nicht direkt als Maß für

Wachstum angesehen werden. Allerdings signalisieren lasierte Sprossabschnitte auch negative Stoffeffekte auf die Pflanze.

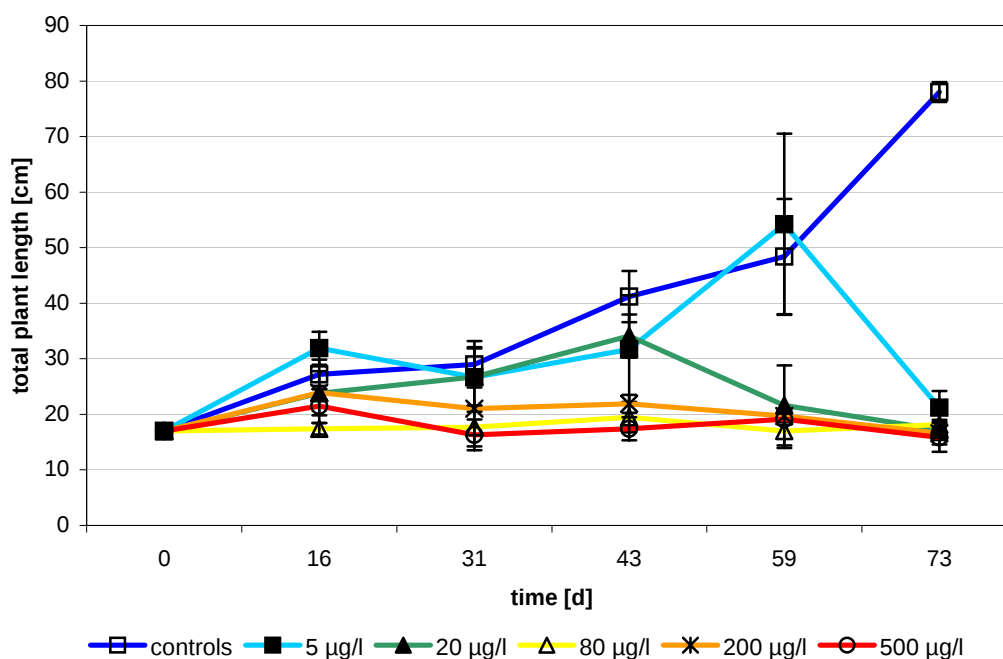


Abb. 49: Entwicklung der Gesamtlänge beim Quirlblättrigen Tausendblatt (*Myriophyllum verticillatum*) in den Rinnen im Versuchsverlauf. Mediane $\pm$ Standardfehler

Zur Deutung dieser Befunde könnte die Studie von Hindelang (1993) herangezogen werden. Darin wird eine Anreicherung des Wirkstoffes in den betroffenen Pflanzen beschrieben. Dadurch dass der Wirkstoff Metazachlor irreversibel⁷ an speziellen Enzymkomplexen bindet, die für den Fettsäurestoffwechsel wichtig sind (vgl. Kap. 2.2), kommt es höchstwahrscheinlich zu einer Anreicherung eines Enzym-Metazachlor-Komplexes im pflanzlichen Gewebe. Je besser eine Pflanze wächst, um so stärker benötigt sie bestimmte Fettsäuren, um ihre Zellmembranen zu bilden. Bei hoher akuter Exposition durch Metazachlor oder bei längerer, aber geringerer Exposition kann das Enzymsystem durch die andauernde Blockierung mit Metazachlor für den Fettsäurestoffwechsel zum Erliegen kommen, so dass die Pflanze ihr Wachstum einstellt und Gewebe partiell lysieren bzw. absterben kann.

Der stärkere Effekt in den Fließrinnen im Vergleich zu den Teichen lässt sich damit erklären, dass *M. verticillatum* in den Kontrollen der Teiche eine geringere Sprosslänge als in den Rinnen erreichte, was vielleicht ein Hinweis für ein geringeres Wachstum infolge Lichtmangels (Exposition am Rande des Lichtkegels in der tiefsten Wasserzone des Teiches) sein kann. In Hinblick auf den Wirkmechanismus für Metazachlor ist folgende Verallgemeinerung zulässig: Je schneller eine Pflanze wächst, desto stärker kann Metazachlor auch auf ihr Wachstum einwirken. Schnellwachsende Arten, die über die entsprechend

⁷ **Irreversibel** sind solche Reaktionen, bei denen der Inhibitor fest am Enzym gebunden bleibt. Das Enzym ist damit "vergiftet" und kann nicht mehr an der Katalyse teilnehmen. Es muss neu hergestellt werden.

empfindlichen Enzymkomplexe verfügen wie die fädigen Grünalgen und *Lemna minor*, haben sich als hoch sensitiv erwiesen (vgl. Tab. 29 und Tab. 30).

Außerdem hat auch - wie schon ausgeführt - die ständig ziehende Strömung an den Sprossen einen stark sortierenden Einfluss, da Gewebeschäden an der Sprossachse schnell zu einem Abreißen der Sprossabschnitte führen können.

Um den Verdacht einer Anreicherung von Metazachlor in den Pflanzen zu bestätigen, wurden Voruntersuchungen an Armleuchteralgen veranlasst, die ebenfalls 2003 in den Teichen exponiert waren. Beim ersten Screening konnten Metazachlor-Metabolite im Pflanzenmaterial nachgewiesen werden (Mailahn, FG IV 2.5, Spurenanalytik, mündl. Mitteilung). Aufgrund dieser Befunde wurde eine kleinere Studie veranlasst, in der u.a. auch die Anreicherung des Wirkstoffs und seiner Metaboliten in verschiedenen Wasserpflanzen untersucht wird. Diese Studie wurde im September 2004 in einem Hälterungsbecken in der Halle der FSA begonnen und dauert voraussichtlich bis Anfang November.

2.4.3.1.5 Mono-Spezies-Labortests

Neben den Mesokosmen-Studien in den Teichen und Rinnen wurden auch Labortests mit zwei Wasserlinsen-Arten im Rahmen einer Diplomarbeit (Müller 2003) durchgeführt. Die methodische Einarbeitung und apparative Ausstattung dieser Versuche erfolgte durch das FG IV 2.6 des Umweltbundesamtes.



Abb. 50: Testorganismen Wasserlinse *L. minor* (links) und *S. polyrhiza* (rechts)
(Quelle: Ruth Müller)

Neben dem OECD Standardansatz nach Richtlinie 221 mit der Art *Lemna minor* L. (Ansatz *L. minor* I), welcher ein sehr nährstoffreiches Kunstmedium (Steinberg-Medium) und Dauerlicht vorschreibt, wurde als Testmedium Wasser aus den Kontrollrinnen (Ansatz *L. minor* II) eingesetzt, das sehr viel nährstoffärmer war und die Versuchsbedingungen in den Mesokosmen widerspiegelte. Ferner war die photosynthetisch aktive Strahlung (PhAR) reduziert, die Photoperiode wies einen Hell-Dunkelzyklus (kein Dauerlicht) auf und die Wassertemperatur war um ca. 8° reduziert. Dies entsprach näherungsweise den Bedingungen wie sie zeitgleich in den Mesokosmen-Versuchen vorherrschten.

Zusätzlich wurde mit *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleid. eine weitere, weit verbreitete Wasserlinsen-Arten getestet (Ansatz: *S. polyrhiza* I). Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind auszugsweise in der Tab. 29 dargestellt.

L. minor weist mit einer EC_{50} von $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ im Standard-OECD-Test (Labor-Test: *L. minor* I) eine hohe Empfindlichkeit auf. Obwohl die Testbedingungen im modifizierten Test (Labor-Test: *L. minor* II) in Bezug auf Nährmedium und Beleuchtung für ein maximales Wachstum der Kontrollen suboptimal war (weniger verfügbare Nährstoffe, geringeres Lichtangebot, geringere Wassertemperatur) wurde mit $6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Metazachlor eine EC_{50} ermittelt, welche sich nicht wesentlich vom Ergebnis des Standardtests unterscheidet.

Tab. 29: Übersicht über drei Wachstumshemmungstests an den Organismen *L. minor* und *S. polyrhiza* mit dem Herbizid Metazachlor (nach Müller 2003)

Testansatz	<i>L. minor</i> I	<i>L. minor</i> II	<i>S. polyrhiza</i> I
Medium	Standardmedium	Filt. Rinnenwasser	Filt. Rinnenwasser
PHAR [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	80 - 120 (24 h)	30 - 65 (13 h : 11d)	80 - 120 (24 h)
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	24 ± 2	16 ± 2	$24 \pm 2^{\circ}\text{C}$
pH-Wert	5,5	8,2	8,2
Wachstumsrate der Kontrollen (Zuwachs Blattoberfläche·Tag ⁻¹)	0,30	0,08	0,22
Wachstumsrate der Kontrollen (Zuwachs Blattzahl·Tag ⁻¹)	0,31	0,10	0,22
Konzentrationsbereich [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	5,5 - 150	4 - 64	2,5 - 500
Hemmung der Wachstumsrate [%] (Blattoberfläche) zur Kontrolle	4,77 - 103,9	42,13 - 111,31	4,69 - 65,76
Hemmung der Wachstumsrate [%] (Blattzahl) zur Kontrolle	2,95 - 83,3	7,97 - 37,5	1,34 - 53,48
EC_{50} (Blattoberfläche)	5	6	74

Die weitere Wasserlinsen-Art *S. polyrhiza* zeigte bei Verwendung von Rinnenwasser aus den Fließgewässer-Mesokosmen zwar auch ein relativ hohes Wachstum der Kontrollen, die EC_{50} war mit $74 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ jedoch 12x höher als bei *L. minor*. Da früh eine Chlorosebildung (Ausbleichen grüner Schwimmblattabschnitte) auch in den Kontrollen einsetzte und der pH-Wert von 8,1 bis 10,1 (Extrema) zum Versuche anstieg, ist die geringere Empfindlichkeit von *S. polyrhiza* nicht als artspezifisch zu bewerten, sondern auf die ungünstigen Wuchsbedingungen bei diesem Labortest zurückzuführen. Für eine Wiederholung des Versuchs und eine weitergehende Optimierung im Rahmen der Diplomarbeit war jedoch wenig Zeit verfügbar.

Bemerkenswert ist, dass auch unter den Licht- und Nährstoffverhältnissen - wie sie in den Mesokosmen-Versuchen gegeben sind - niedrige Effektkonzentrationen bei einzelnen Organismen erreicht wurden als im Labor unter speziell optimierten Wuchsbedingungen. Damit zeigt sich, dass es für einzelne Fragestellungen, die sich aus den Ergebnissen einer Mesokosmen-Studie ergeben, sinnvoll ist, kleine Mono-Spezies-Test unter Laborbedingungen durchzuführen, um die in den Mesokosmen gewonnenen Ergebnisse besser beurteilen bzw. absichern zu können.



2.4.3.1.6 Photosyntheseleistung

Stoffbedingte Störungen wie z.B. bei der pflanzlichen Photosynthese lassen sich mit Hilfe moderner Messfahren nachweisen. Dabei handelt es sich i.d.R. um Kurzzeitmessungen, die relativ schnell zu einem quantifizierbaren Ergebnis führen. Problem aller Schnellverfahren ist die große Streubreite der Aktivitätsparameter. Um ein repräsentatives Ergebnis zu erzielen, muss der Messaufwand (Stichproben) entsprechend erhöht und der zeitliche Abstand zwischen den Messintervallen verkürzt werden. Darüber hinaus sind die einzelnen Messverfahren hochspezifisch, d.h. sie erfassen spezielle physiologische Prozesse.

Dem gegenüber wird bei der Ermittlung der Biomasse (Gewicht, Sprosslänge, usw.) während und am Ende eines Versuchs die „integrale Reaktion“ eines Organismus auf die Summe aller Veränderungen und Einflüsse eines Stoffes in einem Zeitabschnitt abgebildet. Spezielle physiologische Prozesse und kurzzeitige Aktivitätsschwankungen (z.B. Nahrungsaufnahme, Photosynthese) lassen sich damit nicht direkt erfassen. Jedoch sind die Auswirkungen auf Organismenebene eindeutig (verminderter Wuchs, reduzierte Reproduktion usw.).

Um einen Einfluss des Wirkstoffes Metazachlor auf einen Teilprozess der Photosynthese, der Aktivität des nicht-zyklischen Photosystems II (PS II) *in vivo* an *L. minor* zu *ermitteln*, wurde Pulsamplituden-modulierte (PAM) Fluoreszenzmessungen im Rahmen einer Diplomarbeit (Müller 2003) durchgeführt. Diese PAM-Technik ermöglicht die Bestimmung der Lichtquantenausbeute und der Elektronentransportrate eines einzelnen PS II mithilfe von Lichtsättigungspulsen (Schreiber 1985).

Akute Effekte auf die Leistung des PS II von *Lemna minor* konnten damit nicht nachgewiesen werden, da sich die Kontrollpflanzen in den PAM-Untersuchungen aus den verschiedenen Versuchsansätzen (mit Lichtlimitation und Lichtsättigung) nicht signifikant von den mit dem Wirkstoff behandelten Pflanzen der Art *L. minor* unterscheiden. Berücksichtigt man den Wirkmechanismus von Metazachlor, das vor allem in den nicht direkt mit der Photosynthese gekoppelten Lipid-Stoffwechsel eingreift, so wird die geringere Empfindlichkeit dieses Verfahrens auch plausibel. Da Metazachlor über den Lipid-Stoffwechsel direkt auf Zellmembransynthese und Wachstum wirkt, ist in diesem Fall der klassische integrale Parameter Biomasse geeigneter als eine spezielle Messung des Photosystems II.

Die PAM-Fluorimetrie ist derzeit ein oft eingesetztes Verfahren in der Ökologie und Ökotoxikologie und war von Mitarbeitern aus dem Umweltforschungszentrum Leipzig (UFZ) sowie dem Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei Berlin (IGB) im Rahmen unserer Kooperation für die Diplomarbeiten favorisiert und empfohlen worden.

2.4.3.1.7 Effektkonzentrationen (EC₅₀)

Die Effektkonzentration EC₅₀ gibt die Schadstoffkonzentration an, bei der eine 50 %ige Wirkung (z.B. Biomassenreduktion) der Testorganismen in Bezug auf die unbehandelte Kontrollgruppe einsetzt. Sie ist eine Kenngröße für akute, d.h. starke Wirkungen einer Substanz auf Organismen. In der Tabelle Tab. 30 sind die EC₅₀-Werte für verschiedene Makrophytenarten bzw. -gruppen den Ergebnissen einer Studie gegenübergestellt, die auf der SETAC-Tagung in Wien 2002 von Kubitza und Dohmen (BASF) präsentiert wurde. Da durch den Verzicht auf Replikate bei den Wirkstoffkonzentrationen nicht immer eine gleichmäßig fallende Beziehung ermittelt werden konnte (Gründe s. Kap. 2.4.3.1.3), wurde die statistische Auswertung (Probit-Analyse) in diesen Fällen modifiziert (s. Fußnoten bei Tab. 30). Für *P. natans* in den Rin-



nen musste aufgrund der starken indirekten Effekte auf eine statistische Auswertung verzichtet werden (s. Kap. 2.4.3.1.3).

Generell lässt sich feststellen:

- Die Unterschiede der EC_{50} Werte zwischen den Parametern Feuchtgewicht und asche-freies Trockengewicht (ATG) sind relativ gering und basieren auf der hohen Autokorrelation beider Parameter. Auf die aufwendige ATG-Bestimmung könnte in Zukunft unter bestimmten Bedingungen verzichtet werden.
- Die Unterschiede zwischen der Nominal-Konzentration (Startkonzentration) und dem zeitlich gewichteten Mittel (TWA) unterschieden sich deutlich und erreichten bei den Teichen einen Faktor von 2,3 - 2,6 und bei den Rinnen von 3,0 - 3,8. Die Unterschiede erklären sich aus dem Rückgang der Metazachlor-Konzentration im Freiwasser während der 140 bzw. 170tägigen Exposition (Kap. 2.4.1). Die Auswahl der Bezugsgröße beeinflusst erheblich die Höhe der EC_{50} -Werte. Bei einem Wirkstoff, der sich z.B. wenig im Wasser abbaut oder dessen Wirkung schnell zu Beginn der Exposition einsetzt, wäre ein Bezug auf die Nominalgehalte sinnvoll. Bei dem jetzigen Stand des Wissens wird für den Wirkstoff Metazachlor allerdings der Bezug auf die zeitlich gewichtete Konzentration als repräsentativer angesehen, da ein deutlicher Rückgang von Metazachlor während der Exposition auftrat und die Wirkung des Wirkstoffs erst zeitverzögert je nach Stärke des Wachstums der Organismen einsetzte.
- Die EC_{50} -Werte der Gesamt-Makrophytenbiomasse lagen in den Teichen zwischen 13 - 16 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (TWA von FG und ATG) und in den Rinnen zwischen 3 - 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Da fädige Grünalgen den erntebaren Gesamtbestand an Makrophyten dominierten (Kap. 2.4.3.1.3), wird dieses Ergebnis stark von der hohen Empfindlichkeit der Fadenalgen auf den Wirkstoff geprägt, die bei den Teichen EC_{50} -Werte zwischen 9 - 11 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ und bei den Rinnen zwischen 3 - 4 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (TWA von FG und ATG) erreichten (Tab. 30).
- Im Vergleich zu den fädigen Grünalgen wurden für die beiden anderen Makrophyten-Arten deutlich höhere EC_{50} -Werte ermittelt, die beim Quirlblättrigen Tausendblatt *M. verticillatum* in den Teichen um ca. 2,6fach und in den Rinnen um 4,7fach höher als bei den fädigen Grünalgen waren. Für das schwimmende Laichkraut *P. natans* konnte nur ein Vergleich für die Teiche aufgestellt werden, wo die EC_{50} -Werte etwa 4,4 über denen der fädigen Grünalgen lagen (Tab. 30).

Warum reagieren fädige Grünalgen so empfindlich?

Die dominierende Art der fädigen Grünalgen war *Cladophora glomerata*. Diese Art gehört zu den Grünalgen (Chlorophyta), die stammesgeschichtlich mit den höheren Pflanzen (Spermatophyta) vergleichsweise nah verwandt sind und über einen ähnlichen Fettsäurestoffwechsel verfügen. Außerdem können sie sich sehr rasch vermehren, so dass bei dem vorliegenden Wirkstoffmechanismus relativ starke, negative Auswirkungen zu erwarten sind. Die Effekte sind möglicherweise auch deshalb ausgeprägter als bei höheren Pflanzen, weil der Schadstoff aufgrund des anderen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses schneller von den Fadenalgen aufgenommen wird. All diese Eigenschaften prädestinieren fädige Grünalgen für eine hohe Sensitivität, die aufgrund der langen Expositionszeit (140 bzw. 170 d) sicherlich noch verstärkt worden ist.



Ist das Ergebnis für das Freiland relevant?

Die Fadenalge *Cladophora glomerata* ist ubiquitär verbreitet und besiedelt die unterschiedlichsten aquatischen Standorte im Still- und Fließgewässerbereich bis hin zu Brackgewässern (s. u.a. Hoek *et al.* 1995, Schaumburg *et al.* 2004). Wenn sich eine so weitverbreitete Art als sensitiv gegenüber einem Wirkstoff erweist, dann wird damit die feldökologische Relevanz unterstrichen. *Cladophora glomerata* ist kein Standardtestorganismus wie bestimmte ein- oder wenigzellige Grünalgen (z.B. *Selenastrum capricornutum*) oder die kleine Wasserlinse (*L. minor*), die von den Pflanzenschutzmittel (PSM)-Herstellern als besonders empfindlich und damit als überkonservative Stellvertreterarten für die Beurteilung der Auswirkungen auf Ökosysteme angesehen werden. Dieser Argumentation folgend, werden die Einschränkungen für PSM oft als „zu hart“ kritisiert. Das Ergebnis für *C. glomerata* spricht dem entgegen und zeigt zugleich den Vorteil von Mesokosmen-Studien: Es treten Effekte bei den Arten auf, die nicht zu den wenigen, routinemäßig in Mono-Spezies-Test eingesetzten Standard-Labortestorganismen gehören.

Die Unterschiede der EC₅₀-Werte einzelner Arten zwischen den Rinnen- und Teich-Systemen, d.h. zwischen Still- und Fließwasserbedingungen wurden besonders bei den fädigen Grünalgen deutlich, die in den Rinnen mit dem Faktor 2 - 2,6 (nominal) bzw. 2,8 - 3,0 (TWA) deutlich sensibler reagierten. Bei *M. verticillatum* war dies weniger ausgeprägt (nominal: Faktor 1 - 1,3; TWA: 1,5 - 1,6), zeigte jedoch den gleichen Trend. Eine Erklärung für die höhere Empfindlichkeit der Makrophyten in den Rinnen könnte die Strömung sein: Durch die Wasserströmung ist die Versorgung mit Nährstoffen und der Abtransport von Stoffwechselschlacken eher gewährleistet als unter stagnierenden Bedingungen eines Stillgewässers, wo die Grenzschichten an den Pflanzenoberflächen eher wie Transportbarrieren fungieren. Die pflanzlichen Organismen können dadurch schneller wachsen bzw. auch bei niedrigen Nährstoffkonzentrationen ein relativ hohes Wachstum aufrecht erhalten, da der Stofffluss hoch bleibt. In der älteren limnologischen Literatur wurde dieses Phänomen etwas blumig als „eutrophierende Wirkung“ der Strömung bezeichnet (Ruttner 1962). Durch die Strömung wird aber auch der Kontakt und die Aufnahme mit einem Schadstoff beschleunigt. Da Metazachlor ein Schadstoff ist, der auf das pflanzliche Wachstum wirkt, sind die negativen Folgen in den Fließrinnen bei den Zielorganismen deutlicher als in den Teichen ausgeprägt.

Durch die Auswertung der zeitlichen Betrachtung der Schwimmblätter des Laichkrauts *P. natans* via Bildauswertung in den Teichen konnte gezeigt werden, dass dessen Empfindlichkeit nach 140 Tagen im Vergleich zu dem Ergebnis für 21 Tage um den Faktor 2,4 zunimmt (Tab. 30). Die Ergebnisse der Längenzuwachsmessungen von Müller (2003) unterstreichen nochmals dieses Ergebnis, da auch für das Quirlblättrige Tausendblatt *M. verticillatum* die Empfindlichkeit gegenüber Metazachlor mit der Zeit zunimmt.

Der Umfang veröffentlichter ökotoxikologischer Studien beschränkt sich bei Metazachlor auf eine emerse Wasserpflanze und auf Algen (Imamura & Yoshida 1987, Weishaar & Boger 1987, Weishaar *et al.* 1988). In Bezug auf die untersuchten Makrophyten-Arten ist nur ein Poster-Handout (Kubitza & Dohmen 2002) zugänglich gewesen. Ohne auf die Versuchsbedingungen dieser Studie eingehen zu können, die in einer größeren vertraulichen Studie im Detail dokumentiert sind, werden unter den im vorliegenden Bericht beschriebenen Mesokosmen-Bedingungen für *P. natans* um den Faktor 2 (Teich, nominal, FG) und für Vertreter der Gattung *Myriophyllum* (s. Fußnote 3 der Tabelle) um den Faktor 1,4 bzw. 1,7 (Teich bzw. Rinne, je nominal, FG) niedrigere EC₅₀-Werte als unter Labortestbedingungen ermittelt. Be-

rücksichtigt man die EC₅₀-Werte, die aus dem Parameter Sprosslänge ermittelt wurden, so fallen die Unterschiede noch deutlicher aus.

Dieser Vergleich ist sicherlich nicht zu generalisieren, da die Vergleichsstudie vielleicht unter suboptimalen Bedingungen lief. Zumindest sind EC₅₀-Werte aufgrund der unterschiedlichen Expositionszeiten (14 d vs. 140 bzw. 170 d) nicht direkt vergleichbar. Trotzdem können diese EC-Werte, die in der ersten Mesokosmen-Wirkstudie ermittelt wurden, durchaus als Erfolg angesehen werden. Sie stehen dem alten „Vor-Urteil“ entgegen, dass bewertungsrelevante Resultate aus sog. „empfindlichen Labortests“ durch solche aus „unempfindlichen Mesokosmenstudien“ zwangsläufig verwässert werden.

Tab. 30: Effektkonzentrationen EC₅₀ (µg·L⁻¹) für verschiedene Pflanzenarten bzw. Organismengruppen und Testsysteme

(FG: Frischgewicht, ATG: Asche freies Trockengewicht, SL: Sprosslänge, SA: Schwimmblattanzahl, TWA: zeitliche gewichtetes Mittel der Wirkstoffkonzentration, nom.: nominale Startkonzentration des Wirkstoffs, UBA: unsere Studie; Müller: Diplomarbeit Ruth Müller 2003)

Testsystem	Expositions- dauer d	<i>P. natans</i>			<i>M. verticillatum</i>			Fädige Grünalgen		Gesamt-Makrophyten-Biomasse		Quelle
		FG	ATG	SA	FG	ATG	SL	FG	ATG	FG	ATG	
Mesokosmen- Teiche (UBA)	TWA: 140	44 ¹⁾	43 ¹⁾	32 ¹⁾	24 ²⁾	27 ²⁾	-	11	9	16	13	UBA
	TWA: 81	-	-		-	-	12	-	-	-	-	Müller
	nom.: 140	102 ¹⁾	102 ¹⁾	77 ¹⁾	59 ²⁾	64 ²⁾	-	26	23	38	32	UBA
	nom.: 21			182 ¹⁾	-	-	-					UBA
Mesokosmen- Rinnen (UBA)	TWA: 170	-	-	36 ²⁾	15	18	-	4	3	5	3	UBA
	TWA: 73	-	-	-	-	-	< 5	-	-	-	-	Müller
	nom.: 170	-	-	86 ²⁾	46	64	-	13	9	19	11	UBA
Labor-Test (BASF)	nom.: 14	>200	-	-	80 ³⁾	-	-	-	-	-	-	Kubitza & Dohmen (2002)

¹⁾: Teich mit 5 µg·L⁻¹ nicht verrechnet wg. Störung durch Böschungsrutschung und Konkurrenz mit fädigen Grünalgen, s. Kap. 2.3.2.3

²⁾: Kontrolle und Teich bzw. Rinne mit 5 µg·L⁻¹ wg. Konkurrenz mit fädigen Grünalgen nicht verrechnet, da kleiner als Teich bzw. Rinne mit 20 µg·L⁻¹; Ansatz m. 20 µg·L⁻¹ als 100 % verrechnet

³⁾: laut Poster wurde verwandte Art *M. heterophyllum* eingesetzt; nach mündl. Mitteilung der Autoren auf der SETAC in Prag 2004, bestehen bzgl. der Artansprache Zweifel und könnte es sich auch um *M. verticillatum* gehandelt haben

2.4.3.2 Makrozoobenthos

Aus Kapazitätsgründen und aus der zu erwartenden geringen Toxizität von Metazachlor für Makroinvertebraten (vgl. Kap. 2.2.5) wurde, stellvertretend für diese Tiergruppe, nur der Bestand der Wasserschnecke *Lymnaea stagnalis* in den Fließrinnen am Ende des Versuches untersucht. Wasserschnecken spielen in aquatischen Systemen eine wichtige Rolle als Konsumenten von totem organischen Material, wie z.B. abgestorbenen Pflanzenteilen, und vor allem als Weidegänger von Aufwuchsorganismen. Sie können auch als sehr effiziente „biologische Abfallbeseitiger und Rasenmäher“ betrachtet werden.

Obwohl bei den Wasserschnecken keine Primär-Effekte durch das Herbizid erwartet wurden, konnten Unterschiede in der Entwicklung der Schneckenpopulationen im Verlauf des Experimentes zwischen den Kontrollen und belasteten Systemen beobachtet werden: Die Spitzschlammschnecken erschienen in den Kontrollrinnen sehr viel größer. Auffällig war zudem

die hohe Anzahl von relativ kleinen Lymnaeen in der Rinne mit der höchsten Metazachlor-Konzentration (Abb. 51).

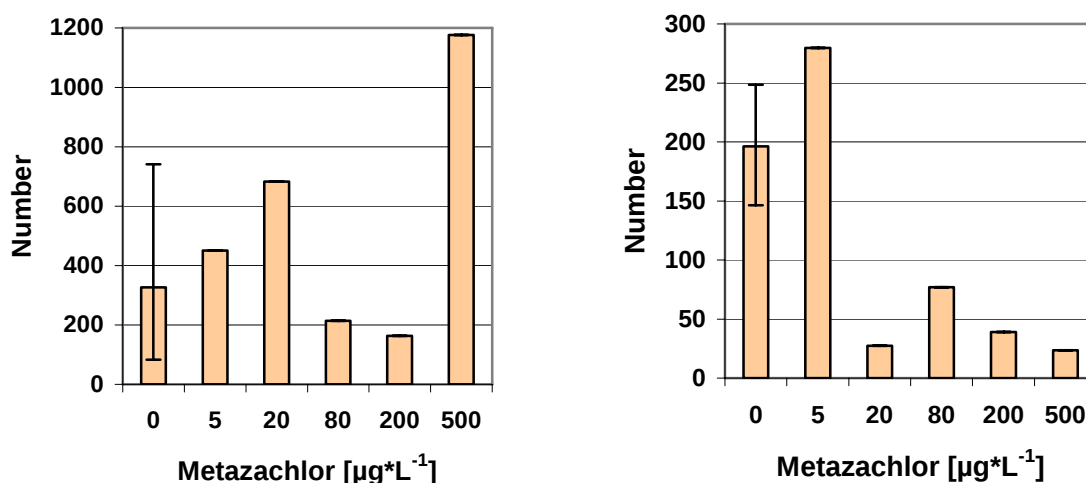


Abb. 51: Gesamtzahl der Spitzschlammschnecken pro Rinne bei Versuchsbeginn (links) und Gesamtzahl der Spitzschlammschnecken > 3 cm Gehäuselänge (rechts) pro Rinne bei Versuchsbeginn.

Die Balken geben die Spannweite der Kontrollen (minimaler und maximaler Wert) an. 0, 5, 20, 80, 200 und 500 bedeuten die Konzentrationsstufen in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

An Unterproben von jeweils 50 Tieren pro Rinne wurden daraufhin Messungen zur Gehäuselänge und -breite sowie zum Feuchtgewicht durchgeführt. Diesen Messungen zufolge waren die Schnecken in den Kontrollen i.d.T. signifikant größer und schwerer als in den dotierten Rinnen (Abb. 52).

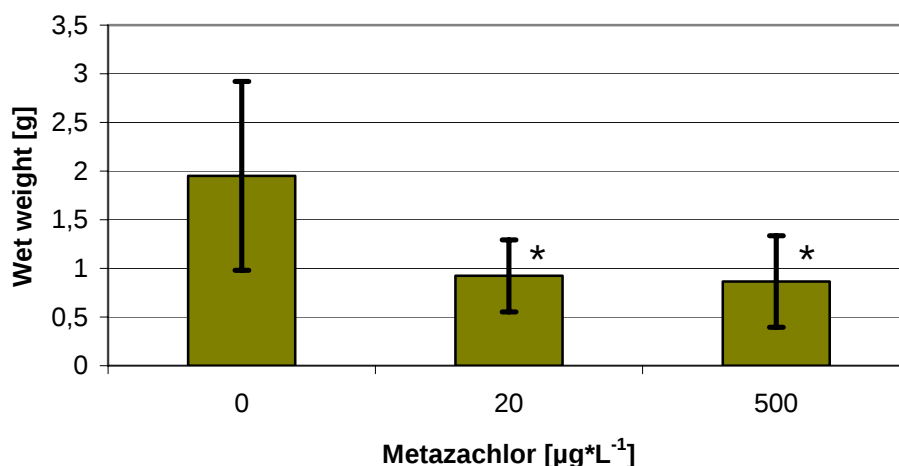


Abb. 52: Individualgewichte von je 50 Spitzschlammschnecken im 20 und im 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Ansatz im Vergleich zu den Kontrollen 1 und 2 als arithmetisches Mittel mit Standardabweichung.

* = die Unterschiede zu den Kontrollen sind statistisch signifikant (Welch-Test $t_{0,05} = 9,309$ bzw. $9,215 > 1,656$)

Die Berechnung der Gesamtbiomasse der Schnecken für die entsprechenden Rinnen bot ein überraschendes Ergebnis: 2 Kontrollen und alle Metazachlor-Ansätze bis auf die höchste Stufe (in Abb. 53 hell hervorgehoben) zeigten ein durchaus plausibles, den Makrophyten-Ergebnissen entsprechendes Muster (wo weniger Makrophyten sind, da haben Schnecken auch weniger zu fressen und können somit schlechter wachsen), während in der Kontrollrinne 4 und dem höchsten Metazachlor-Ansatz ($500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) - beide in Abb. 53 dunkel hervorgehoben - die Biomasse der Spitzschlammschnecken sehr viel höher als erwartet war.

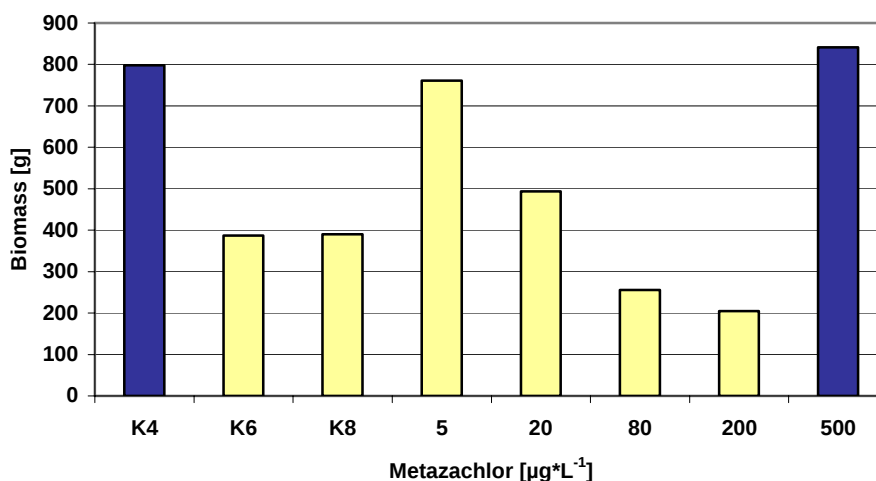


Abb. 53: Gesamtbiomasse der Spitzschlammschnecken pro Rinne bei Versuchsende
Für die Kontrollen (K4, K6 und K8) und die behandelten Systeme (5, 20, 80, 200 und $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Dieser auf den ersten Blick erstaunliche Befund wird durch die Arbeit von Higgins & Hann (1995) gestützt. In ihrem Enclosure-Experiment (mit künstlich isolierten Gewässerbereichen) nahm die Anzahl weidender Schnecken in den Ansätzen stark zu, in denen die Makrophyten zuvor völlig entfernt worden waren. Als Ursache vermuten die Autoren ein verbessertes Nahrungsangebot durch einen Anstieg der Periphyton-Biomasse infolge des Fehlens der um Licht und Nährstoffe konkurrierenden Makrophyten. In der Tat traten im Metazachlor-Versuch qualitative Veränderungen im Periphyton in der mit $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dotierten Rinne im Vergleich zur Kontrolle auf (Overbeck 2004). Diese Verschiebungen haben sich in den Rinnen im Vergleich zum Experiment von Higgins & Hann (1995) langsamer vollzogen. Folglich weisen die im Rahmen des Routine-Messprogramms erhobenen Daten zum Biomonitoring für die hochbelasteten Rinnen bis zum 13.8. zunächst einen starken Rückgang der Schnecken $>3\text{cm}$ Gehäuselänge aus: Im $200 \mu\text{g}$ -Ansatz von 73 Tiere zu Versuchstart auf 14 und im $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ - Ansatz sogar von 70 auf 3 Tiere. Bis zum 20.8. waren dann allerdings ausschließlich in der besagten Kontrolle K4 und in der $500 \mu\text{g}$ -Rinne außerordentlich zahlreiche Laichballen abgelegt worden, die die Grundlage für die sehr hohen Schnecken-Abundanzen in der am höchsten belasteten Rinne bei Versuchsende bildeten. Die Tatsache, dass von Juni bis September in diesen und nur in diesen beiden Rinnen die Versuche mit dem Multispecies Freshwater Biomonitor® (MFB) durchgeführt worden waren (Wehrmann 2003), in denen wiederholt Schnecken in den Testkammern durch neue ersetzt und zusätzlich mit Wasserlinsen ge-



füttert worden, könnte diese Entwicklung noch etwas verstärkt haben: Stress und bessere Kondition durch die Fütterung können generell bei Schnecken zu höherer Laichaktivität und Vermehrung beitragen. Diese Bedingungen haben aber die besondere Entwicklung dieser beiden Systeme nicht grundsätzlich verursacht. Nichtsdestotrotz sollten in Zukunft alle Parallelansätze eines Wirkversuches auch für solche Parameter völlig identisch behandelt werden, die zunächst als für den Effekt irrelevant angesehen werden.

Unter Auslassung der Ergebnisse der Kontrolle 1 und des $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Ansatzes würde sich bezogen auf die Nominal- wie auch die Realkonzentration eine für diese beobachteten Sekundäreffekte erstaunlich geringe EC_{50} von 111 bzw. $40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ errechnen. Bei wenigen Untersuchungen zu Effekten von Metazachlor auf Fische und Wirbellose liegen die EC_{50} -Werte und die NOECs im Milligrammbereich (FAO 1999). Die Sekundär-Effekte dürften auf die Einschränkung des Nahrungsangebots durch die Wirkung des Herbizids zurückgehen (vgl. 2.4.3.1). Starker Hinweis darauf sind auch die in den *in-situ*-Versuchen mit *Spirodela polyrhiza* in den Teichen beobachteten, massiven Wasserlinsen-Verluste durch Wegfraß von Schnecken vor allem in den Ansätzen, in denen die anderen Wasserpflanzen durch Metazachlor weitgehend vernichtet waren (Müller 2003).

Die Spitzschlammschnecken erwiesen sich im ansonsten bewährten Multispecies Freshwater Biomonitor[®] (MFB) wegen der multikausalen Verhaltensreaktionen und der daraus resultierenden großen Streuungen als wenig geeigneter Testorganismus im Bezug auf den möglicherweise durch die Chemikalie gesetzten Stress (Wermann 2003).

2.4.3.3 Phytoplankton

Phytoplankter (Algen) stellen als Primärproduzenten genauso wie die Makrophyten die Basis des Nahrungsnetzes dar und sind somit essentiell für aquatische Systeme. Durch ihr sehr schnelles Wachstum können sie Nährstoffe rasch umsetzen, Biomasse produzieren und somit vielen Zooplanktern wie z.B. Rotatorien (Rädertieren) oder Crustaceen (Kleinkrebsen) als Nahrungsgrundlage dienen (Lampert & Sommer 1993). Die einzelnen Gruppen des Phytoplanktons sind zum Teil sehr artenreich (z.B. Cyanophyceen: 1.000-2.000 Arten, Chlorophyceen: >3.000 Arten, Bacillariophyceae: >10.000; Geisler & Kies 2003) und können sich z.T. erheblich in ihrer Physiologie und ihren ökologischen Ansprüchen an die Umwelt unterscheiden. Daher ist es insbesondere in Effektstudien wichtig, das Phytoplankton auf Artenniveau zu untersuchen.

In den Teichmesokosmen wurden während der Untersuchungsperiode 61 Phytoplanktonarten identifiziert, wobei vor allem Taxa (Arten, Sammel- und höhere Ranggruppen im weiteren Sinne) aus den Gruppen der Chlorophyceen und Bacillariophyceen vertreten waren (Tab. 31). Die Abundanz des artenreichen Phytoplanktons in den Teichmesokosmen war im Durchschnitt eher niedrig ($<10.000 \text{ Ind}\cdot\text{mL}^{-1}$). Im Frühjahr vor der Metazachlor-Applikation dominierten die Chlorophyceen (*Chlorella vulgaris* und *Scenedesmus* cf. *dimorphus*) ab Mai konnten sich verstärkt die Cryptomonaden durchsetzen. Dominant waren dabei die Arten *Rhodomonas minutum* und *Cryptomonas* cf. *erosa*.

Von den insgesamt 71 angesprochenen Taxa in den Rinnen-Mesokosmen waren vor allem Arten aus der Gruppe der Chlorophyceen, Bacillariophyceen und Cyanophyceen vertreten (Tab. 31). Im Mittel war das Phytoplankton in noch geringeren Abundanzen vorhanden als in den Teichen ($< 5000 \text{ Ind}\cdot\text{mL}^{-1}$). Während die Frühjahrsblüte vorwiegend von den Chlorophyceen (*Monoraphidium contortum* und *Monoraphidium komarkovae*) gebildet wurde, dominierten im Sommer nach der Applikation von Metazachlor eher die Bacillariophyceen

(*Centrales* spp. und *Fragilaria ulna*). Generell waren in beiden Systemen (Teichen und Rinnen) jeweils zu den einzelnen Probennahmentagen immer nur wenige Arten dominant.

Tab. 31: Anzahl der Phytoplanktontaxa der verschiedenen Großgruppen in den Teichen und Rinnen während des Untersuchungszeitraumes

Phytoplanktongruppen	Anzahl Taxa Teiche	Anzahl Taxa Rinnen
Bacillariophyceae (Kieselalgen)	17	23
Chlorophyceae (Grünalgen)	18	16
Chrysophyceae (Goldalgen)	2	8
Conjugatophyceae (Jochalgen)	5	4
Cryptophyceae (Schlundalgen)	6	5
Cyanophyceae (Blaualgen; Cyanobakterien)	9	13
Dinophyceae (Feueralgen)	3	1
Haptophyceae	-	1
Euglenophyceae	1	-
Insgesamt	61	71

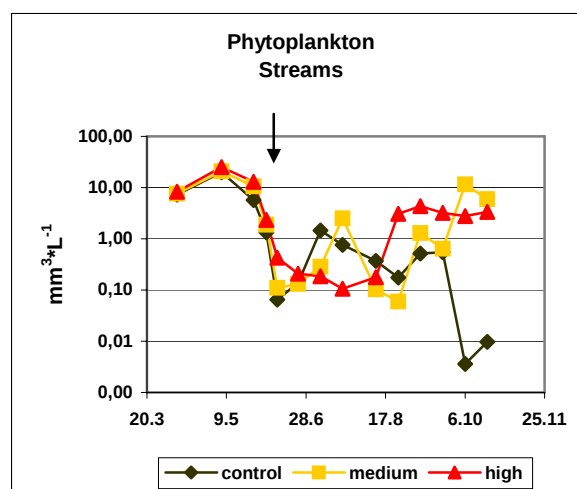
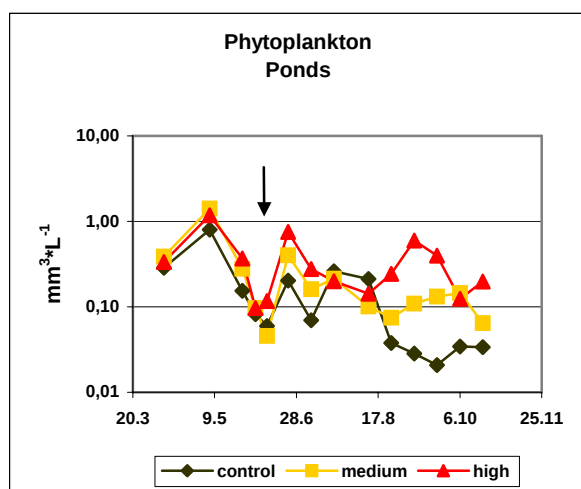


Abb. 54 Biovolumen des Phytoplanktons in den Teichen (ponds) und Rinnen (streams) im zeitlichen Verlauf

Darstellung der Mittelwerte für die Kontrollen (control) und den verschiedenen Metazachlor-Applikationen (medium: 5, 20; high: 80, 200, 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Pfeile markieren den Tag der Applikation.

Die niedrigen Gesamtdichten des Phytoplanktons in den Teichen und Rinnen zu Beginn der Untersuchungsperiode sind auf das niedrige Nährstoffregime zurückzuführen (siehe Kap. 2.4.2). Das Nährstoffregime wurde bewusst niedrig gehalten, um die Systeme in ihrer biologischen Entwicklung auf einem nährstoffarmen Niveau besser steuern zu können. Außerdem



werden nährstoffarme Ökosysteme allgemein als Schutzgut und als potentiell empfindlichere Systeme im Rahmen von Mesokosmen-Versuchen angesehen. Um jedoch eine Unterversorgung mit Nährstoffen zu vermeiden und um das Wachstum der Makrophyten und des Phytoplanktons etwas zu fördern (der Wirkstoff Metazachlor greift ja in den Wachstumsprozess von Pflanzen ein), wurde nach Metazachlor-Applikation das Nährstoffniveau angehoben (siehe hierzu auch Kap. 2.3.2 und 2.4.2). Diese Nährstoffhöhung führte in den Kontrollen und niedrig kontaminierten Mesokosmen (5 und 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) zu einem verstärkten Makrophyten- und Fadenalgenwachstum. Auch das Phytoplankton profitierte von der Nährstoffdosierung und vermutlich auch von der veränderten Konkurrenzsituation mit den Makrophyten. In den mittleren und hoch kontaminierten Teich- und Rinnen-Mesokosmen kam es zum Ende des Versuches zu einem Anstieg des Gesamt-Biovolumens des Phytoplanktons (Abb. 54). Diese Unterschiede waren für das Phytoplankton in den Teichen für alle Behandlungsgruppen und in den Rinnen für die hoch belastete Gruppe signifikant (KS Test: $p < 0.05$). Diese Förderung spiegelt sich auch in den Chlorophyll-Werten wieder (vgl. Kap. 2.4.2.1).

Im Weiteren werden die Effekte von Metazachlor auf die Phyto- und Protozooplanktongemeinschaften in den Teichen und Rinnen unter Einbeziehung aller relevanten Arten anhand des multivariaten Auswerteverfahrens PRC (Principle Response Curve) anschaulich dargestellt und diskutiert.

Principle Response Curve (PRC) Analyse

PRC basiert auf Ordinationsverfahren, bei denen Datensätze mit vielen Variablen auf wenige Parameter (Dimensionen) reduziert werden. Die PRC- Technik ist speziell für Mikro- und Mesokosmen-Experimente entwickelt und optimiert worden und visualisiert die in ihrer Komplexität schwer auszumachenden Unterschiede in den Populationsentwicklungen von Organismen zwischen der Kontrolle (Control) und den Behandlungsgruppen (Treatments) entlang einer zeitlichen Achse. Dabei wird bei einer Vielzahl von Parametern mathematisch versucht, ein Maximum an Informationen (auch ein Maximum der Datenvariation) auf wenige Achsen (typischerweise 2) abzubilden. Für die Auswertung der Mesokosmen-Versuche ist die Varianz von Interesse, die auf die Behandlung (Wirkung der Substanz) zurückführbar ist. Dieser Anteil an der Gesamtvarianz kann mit der PRC in einfacher graphischer Form mit der Zeit als x-Achse dargestellt werden. Varianzen zwischen den einzelnen Proben (samples weight) zu einem Zeitpunkt wie auch die Sensitivität einzelner Arten (species weight) lassen sich neben der Signifikanz des Behandlungseffektes ableiten. Mit dem Permutationstest kann die Signifikanz der einzelnen Behandlungsgruppen oder des gesamten Behandlungsregime geprüft werden ($n \geq 2$ bei Kontrolle und Behandlung). Genauere Erläuterungen sind im Kap. 2.3.7 zu finden.

Um den Verlauf der Populationsentwicklungen einzelner relevanter Planktonarten in den Teichen und Rinnen in bezug auf die Darstellung der Effekte von Metazachlor übersichtlicher zu gestalten, wurden drei Gruppen gebildet, die sich jeweils aus den 3 Kontrollsystemen, 2 moderat belasteten (nom. 5, 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) und 3 hochbelasteten Systemen (nom. 80, 200, 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Metazachlor) rekrutieren. Die Ganglinien der hier aufgeführten Arten für alle Teiche und Rinnen sind zusätzlich einzeln im Anhang dokumentiert.

PRC Analyse für das Phyto- und Protozooplankton in den Teich-Mesokosmen

Für die PRC-Analyse wurden die Daten für das Phyto- und Protozooplankton zusammen analysiert, da diese Gruppen in aquatischen Systemen häufig in ähnlichen Dichten vorkommen (Abb. 55).

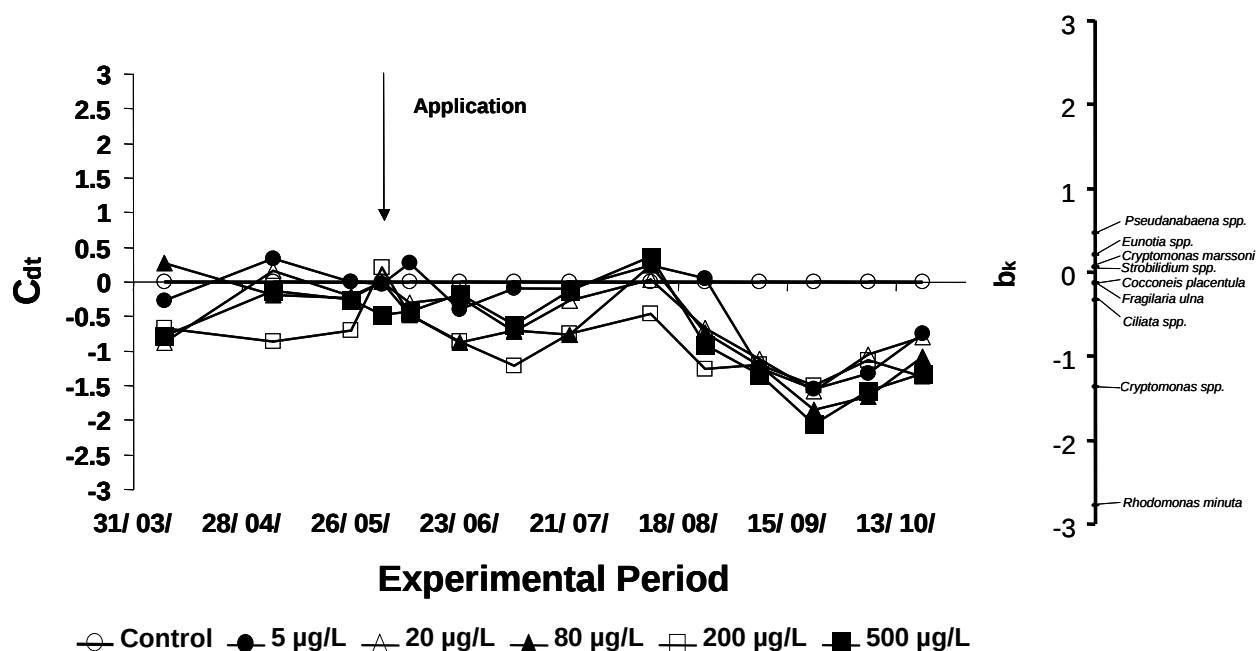


Abb. 55 Principle-Response-Kurven (PRC) des Phyto- und Protozooplanktons in den Teich-Mesokosmen

Datensatz mit ausgewählten Taxa, die mind. in 21 Proben quantitativ erfasst wurden. Ausgehend von der gesamten Varianz können 59 % der zeitlichen Varianz und 34 % der Metazachlor-Applikation zugeordnet werden. Von der Varianz (C_{dt}), die durch die Metazachlor-Applikation erklärt werden kann, sind 34,6 % durch die PR-Kurven präsentiert. Die verschiedenen Ganglinien verdeutlichen die Reaktion des Phyto- und Protozooplanktons für die verschiedenen Metazachlor-Behandlungen (Control (Kontrolle), 5, 20, 80, 200 und 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Metazachlor) über die Zeit (Experimental Period). Die Species Weights (b_k) zeigen die Sensitivität der Arten in Bezug zur PRC. Negative Gewichte können als Förderung und positive Gewichte als Hemmung durch Metazachlor interpretiert werden.

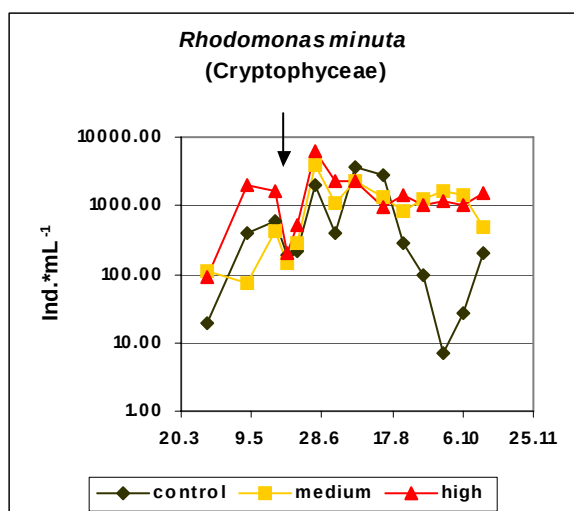
Die PRC-Analyse ergab keinen konzentrationsbezogenen Zusammenhang der Phyto- und Protozooplanktonentwicklung in den behandelten Teichmesokosmen. Ausgehend von der gesamten Varianz werden auf der horizontalen Achse der graphischen Darstellung der PRC-Analyse 59 % den Probennahmetagen (variance of time, Tab. 32) und 34 % der Metazachlor-Applikation (variance of treatment, Tab. 32) zugeschrieben. Von der Varianz, die durch die Metazachlor-Applikation erklärt werden kann, sind 32,6 % durch die vertikale Achse präsentiert (Abb. 55, variance of species-environmental relation, siehe Tab. 32). Obwohl die PRC-Analyse insgesamt keine starken Effekte durch die Metazachlor-Behandlung ausgewiesen hat (keine C_{dt} -Werte $> 2,5$, keine eindeutige Konzentrations-Wirkungsbeziehung, die Species-Environmental-Relation bildet nur 11,7 % von der gesamten Varianz ab; Abb. 55, Tab. 32), unterschieden sich die Kontrollen zum Versuchsende hin signifikant von den Metazachlor dotierten Ansätzen (Permutationstest $p < 0,05$; Tab. 33).

Die Ermittlung der Species Weights (Sensitivität der Arten in Bezug zur PRC) ergab negative Werte für die Phytoplanktonarten *Rhodomonas minuta* und *Cryptomonas* spp. (Gruppe der Cryptomonaden), d.h. dass sie in den Metazachlor dotierten Systemen abundanter (individu-

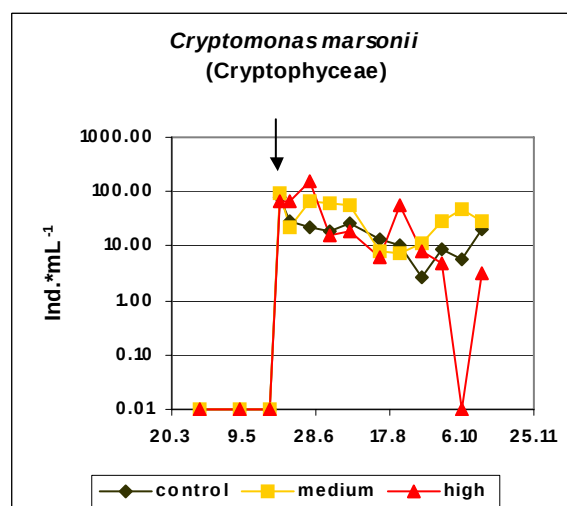
enreicher) waren als in den Kontrollsystemen (Abb. 55, Abb. 56A und B). Andere Phyto- und Protozooplanktonarten wurden nicht durch Metazachlor beeinflusst.

Tab. 32: Kenngrößen der PRC-Analyse - Phyto- und Protozooplankton für die Teiche (ponds) und Rinnen (streams).

PCR-Analysis	Ponds	Streams
Sum of all eigenvalues	0.415	0.294
Sum of all canonical eigenvalues	0.338	0.211
p-value 1 st canon. Axis	0.657	0.436
p-value all canon. Axis	0.098	0.461
Variance of time	58.5 %	70.6 %
Variance of replicate	7.7 %	8.3 %
Variance of treatment	33.8 %	21.1 %
Variance of species-environmental relation	34.6 %	30.5 %



A



B

Abb. 56 Abundanzverlauf (gruppiert, log transformiert) von *Rhodomonas minuta* (A) und *Cryptomonas marsonii* (B)

Darstellung der Mittelwerte für die Kontrollen (control) und den verschiedenen Metazachlor-Applikationen (medium: 5, 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; high: 80, 200, 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) in den Teichen über den Versuchszeitraum. Abundanzverlauf für die einzelnen Systeme je Art sind im Anhang zu finden. Pfeile markieren den Tag der Applikation.

Die Förderung der Cryptomonaden *Rhodomonas minuta* und *Cryptomonas marsonii* in den belasteten Systemen, die sich ab August insbesondere bei *Rhodomonas minuta* für die moderat und hoch belasteten Systeme abzeichnete (siehe Abb. 56 A und B; $p < 0,005$), kann mit der physiologischen Wirkung von Metazachlor erklärt werden: Metazachlor hemmt die Syn-

these von langkettigen Fettsäuren (insbesondere von linolenischen Fettsäuren mit C18:3 Verhältnissen), die für die Bildung von Membranen benötigt werden. Dabei wird ein wichtiges Enzym zur Kettenverlängerung blockiert (Weisshaar *et al.* 1988, Böger, 2003; siehe Kap. 2.2.2). Vor allem Phytoplankter der Gruppe der Chlorophyceen besitzen einen hohen Anteil an linolenischen Fettsäuren und können somit direkt geschädigt werden, während die Cryptomonaden, zu denen *R. minuta* und *C. marsonii* gehören, neben den linolenischen Fettsäuren auch noch eine Reihe von anderen Fettsäuren bilden können - wie z.B. Eicosapetaensäuren (EPA) und Stearidonsäuren (Ahlgreen *et al.* 1990, Müller-Navarra 1995, Weiler 2001) - und somit von der Metazachlor-Hemmung nur bedingt betroffen sind. Die sehr spezifische Wirkung von Metazachlor gepaart mit den unterschiedlichen Fettsäurezusammensetzungen der einzelnen Phytoplanktongruppen bzw. -arten (z.B. Grünalgen vs. Bacillariophyceen und Cryptomonaden; Vergleich Kap. 2.2.5) könnte erklären, warum die PRC-Analyse keine konzentrationsabhängigen Beziehungen zwischen den Phytoplanktongemeinschaften in den unterschiedlichen Behandlungen angezeigt hat.

PRC-Analyse für das Phyto- und Protozooplankton in den Rinnen-Mesokosmen

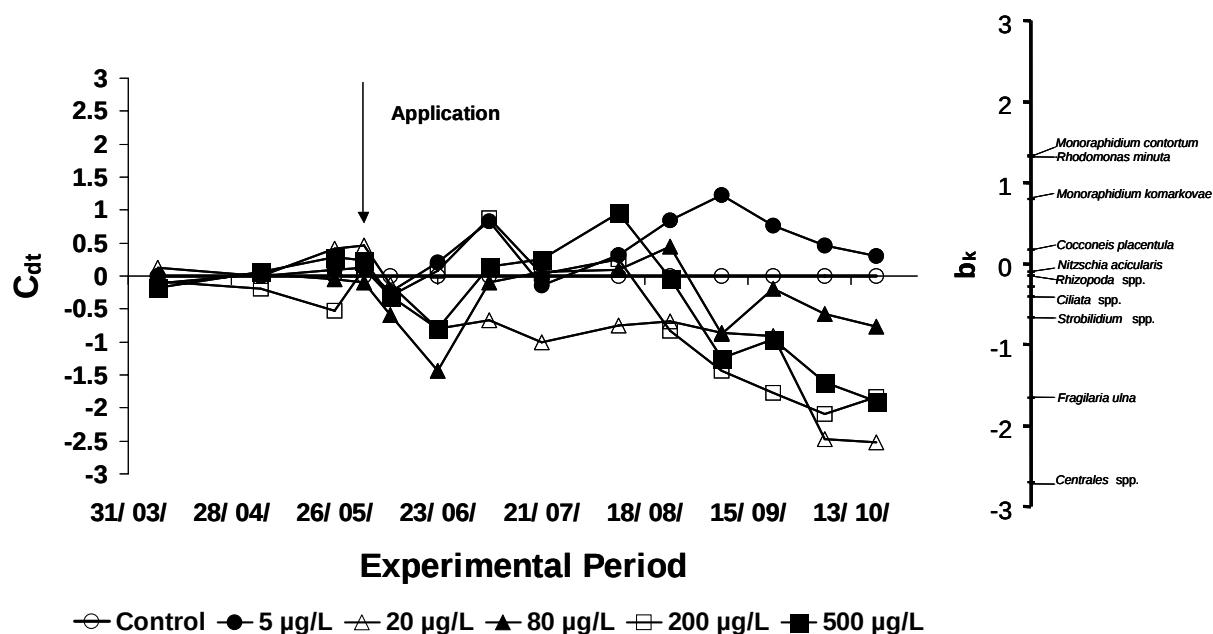


Abb. 57 Principle-Response-Kurven (PRC) des Phyto- und Protozooplanktons in den Rinnen-Mesokosmen

Datensatz mit ausgewählten Taxa, die mind. in 21 Proben quantitativ erfasst wurden. Ausgehend von der gesamten Varianz können 70,6 % der zeitlichen Varianz und 21,1 % der Metazachlor-Applikation zugeordnet werden. Von der Varianz (C_{dt}), die durch die Metazachlor-Applikation erklärt werden kann, sind 30,5 % durch die PR-Kurven präsentiert. Die verschiedenen Ganglinien verdeutlichen die Reaktion des Phyto- und Protozooplanktons für die verschiedenen Metazachlor-Behandlungen (Control (Kontrolle), 5, 20, 80, 200 und 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Metazachlor) über die Zeit (Experimental Period). Die Species Weights (b_k) zeigen die Sensitivität der Arten in Bezug zur PRC. Negative Gewichte können als Förderung und positive Gewichte als Hemmung durch Metazachlor interpretiert werden.

Zwar konnte wie für die Teich-Mesokosmen auch für die Phyto- und Protozooplanktongemeinschaften in den Rinnen keine konzentrationsabhängige Beziehung durch die PRC analy-

siert werden, aber zum Ende des Versuches hin scheint sich die Phyto- und Protozooplanktongemeinschaft in der mit $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ kontaminierten Rinne deutlich von der Kontrolle und den anderen Behandlungen abzuheben (Abb. 57). Bei der PRC-Analyse wurden 72 % von der Gesamtvarianz den Probennahmetagen und 21 % der Metazachlor-Konzentration auf der horizontalen Achse zugeschrieben. Von der Varianz, die durch die Metazachlor-Applikation erklärt werden kann, sind nur 21,1 % durch die PR-Kurven erklärt (Tab. 32). Auch hier sind die Ergebnisse der PRC-Analyse durch die Überlagerung von direkten und indirekten Effekten in Kombination mit der insgesamt sehr niedrigen Abundanzen zu erklären. Durch den Permutationstest wurden nur 3 einzelne Probennahmetermine als signifikant von den Kontrollen identifiziert (Tab. 33).

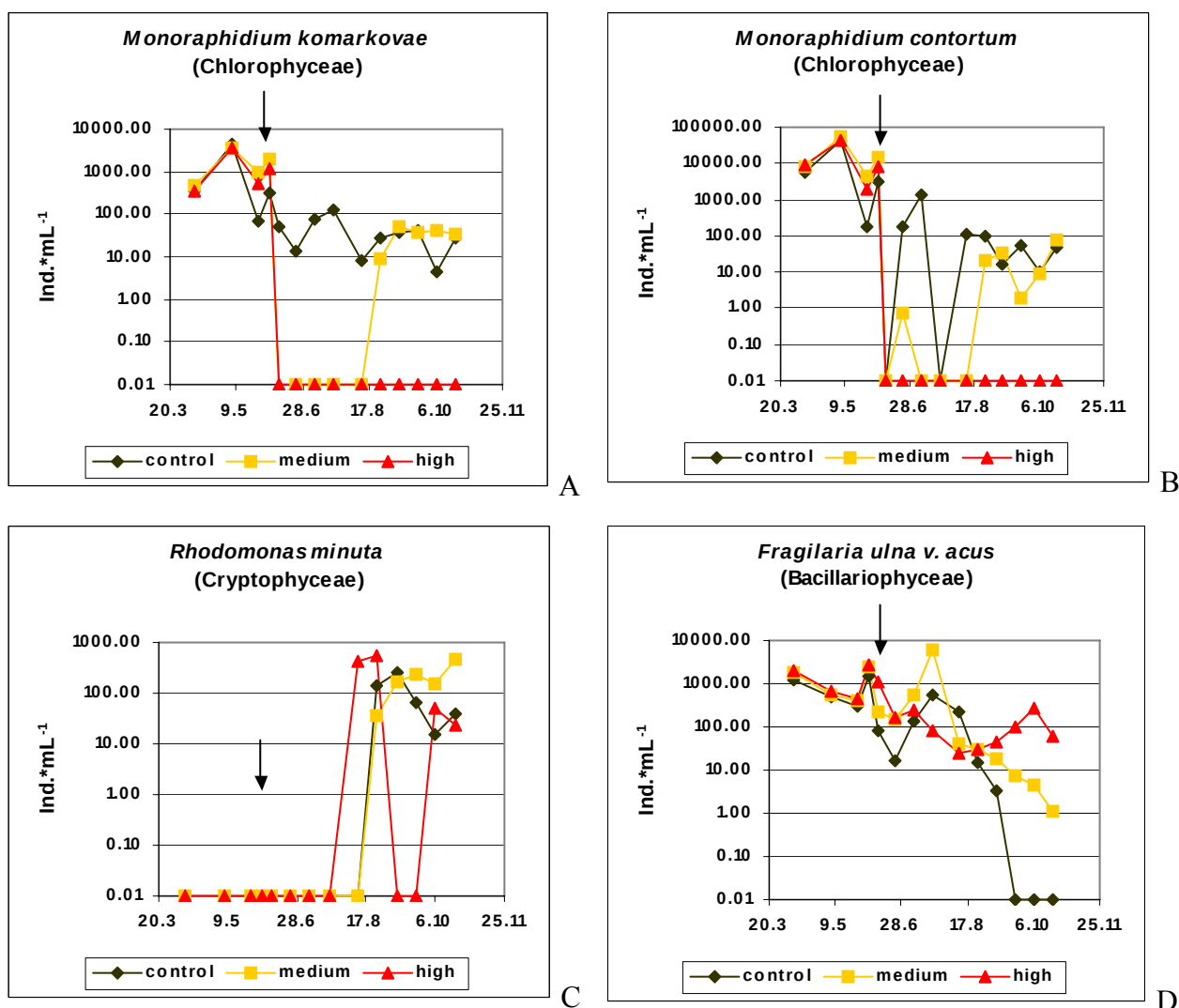


Abb. 58 Abundanzverlauf (gruppiert, log transformiert) von *Monoraphidium komarkovae* (A), *Monoraphidium contortum* (B), *Rhodomonas minuta* (C) und *Fragilaria ulna v. acus* (D)

Darstellung der Mittelwerte für die Kontrolle (control) und die verschiedenen Metazachlor Applikationen (medium: $5, 20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; high: $80, 200, 500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) in den Rinnen über den Versuchszeitraum. Abundanzverlauf für die einzelnen Systeme je Art sind im Anhang zu finden. Pfeile markieren den Tag der Applikation.

Die Phytoplanktonarten *Monoraphidium komarkovae*, *Monoraphidium contortum* und *Rhodomonas minuta* haben in der PRC-Analyse hohe positive Species Weights (b_k) bekommen, sie wurden also im Vergleich zur Kontrolle in den kontaminierten Ansätzen eher gehemmt (Abb. 57, Abb. 58 A-C). Schaut man sich den Populationsverlauf der Chlorophyceenart *M. komarkovae* an, so wird dieses Ergebnis bestätigt: man sieht direkt nach der Metazachlor Applikation - mit Ausnahme der Kontrollsysteme - einen starken Abfall der Dichte in den moderaten und hoch belasteten Systemen (Abb. 58 A). Auch dass sich zum Herbst hin, als die Metazachlor-Konzentrationen im Wasserkörper allgemein erheblich zurückgingen, diese Art nur wieder in den 2 mittleren Konzentrationen entwickeln konnten (Startkonzentration: 5 und 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), legt nahe, dass *M. komarkovae* direkt durch Metazachlor geschädigt wurde. Ein sehr ähnliches Bild zeichnet sich bei *M. contortum* ab (Abb. 58 B). Der K-S Test ergab zudem hoch signifikante Unterschiede zwischen den Kontrollen und den hoch belasteten Systemen für beide Arten ($p < 0.001$). Die Vermutung einer direkten Schädigung durch die Metazachlor-Applikation wird dadurch noch bekräftigt, dass die Gruppe der Chlorophyceen durch die Wirkung von Metazachlor direkt betroffen ist (wie bereits oben erwähnt; Weisshaar et. al 1988, Weiler 2002, Böger 2003) und auch Hindelang (1993) in ihrer Mesokosmen-Studie mit Metazachlor einen starken Rückgang der Chlorophyceen (z.B. *Monoraphidium cornutum*, *Monoraphidium convolutum* und *Oocystis parva*) beobachten konnte, während sich die Cryptomonadenart *Cryptomonas ovata* gut unter Metazachlor-Einfluss entwickelten.

Tab. 33: Permutationstest - Phyto- und Protozooplankton

Signifikanzen (p-Werte) der einzelnen (sampling date) für die Teiche (ponds) und Rinnen (streams). $P < 0,05$ bedeutet, dass die Kontrollen signifikant von den Metazachlor-Ansätzen unterschiedlich sind. (fett und kursive hervorgehoben)

Sampling date	p-value ponds (all canon. Axis)	p-value streams (all canon. Axis)
8. Apr. 03	0.185	0.698
5. May 03	0.370	0.274
26. May 03	0.080	0.718
3. Jun. 03	0.385	0.862
10. Jun. 03	0.149	0.013
23. Jun. 03	0.291	0.243
7. Jul. 03	0.035	0.346
21. Jul. 03	0.168	0.428
11. Aug. 03	0.005	0.163
25. Aug. 03	0,002	0.516
8. Sep. 03	0.071	0.016
22. Sep. 03	0.008	0.111
6. Oct. 03	0.024	0.081
20. Oct. 03	0,024	0.046

Rhodomonas minuta als Vertreter der Gruppe der Cryptomonaden wurde allerdings in den Rinnen auch mit einem positiven Species Weight belegt. Hier wird also durch die PRC-Analyse eine Hemmung angedeutet, während die PRC-Analyse in den Teichen eine Förderung dieser Art ergeben hat. Das Ergebnis der PRC-Analyse für die Rinnen widerspricht der An-

nahme, dass Cryptomonaden bedingt durch ihre andere und vielfältigere Fettsäurezusammensetzung nur gering durch Metazachlor beeinflusst werden (Weisshaar *et al.* 1988, Weiler 2001). Der Populationsverlauf von *R. minuta* zeigt dann auch, dass sich höhere Abundanzen erst gegen Ende des Untersuchungszeitraums sowohl in den Kontrollen als auch in den moderat und hoch belasteten Systemen entwickelt hatten (Abb. 58 C). Die Unterschiede im K-S Test zwischen Kontrollen und Behandlungen (medium, high) waren zudem nicht signifikant ($p > 0,1$). Die Ergebnisse für die Species Weights aus der PCR-Analyse sind also immer nur gekoppelt mit dem Abundanzverlauf zu interpretieren und könnten wie in diesem Fall mitunter zu falschen Rückschlüssen führen.

Fragilaria ulna v. *acus* und *Centrales* spp. gehören zu der Gruppe der Bacillariophyceen (Diatomeen) und wurde in der PRC-Analyse mit einem negativen Species Weight belegt (Abb. 57). Der Populationsverlauf dieser Art bestätigt entsprechend den Trend zu einer Förderung in den moderat und hoch belasteten Rinnen (Abb. 58 D). Allerdings sind die Abundanzen zum Ende des Versuches sehr gering und der K-S Test ergab keine Signifikanzen ($p > 0,5$). Generell haben Diatomeen wie die Cryptomonaden eine andere Fettsäurezusammensetzung als die Chlorophyceen (überwiegend Palmitolensäuren und EPAs; Weiler 2002), weshalb sie möglicherweise weniger stark auf die Metazachlor Belastung reagierten und deshalb in den dotierten Systemen leicht gefördert werden konnten. Auch in Untersuchungen des Periphytons, die im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt wurden, wurde - wenn auch nicht konzentrationsabhängig - der Trend zu einer höheren Dominanz von Diatomeen in den belasteten Rinnen deutlich (Overbeck 2004).

2.4.3.4 Crustaceen- und Rotatorien-Zooplankton

Zooplankter nehmen vor allem im Nahrungsnetz stehender Gewässer eine zentrale Rolle durch ihre Funktion als Algenfresser und als Hauptnahrungsquelle für vielen Insektenlarven und Fischen ein (Lampert & Sommer 1993).

Tab. 34: Anzahl der Zooplanktonarten für verschiedene Großgruppen in den Teichen und Rinnen während des Untersuchungszeitraumes

Zooplanktongruppen	Teiche	Rinnen
Rotatorien (Rädertiere)	21	18
Cladoceren (Blattfußkrebse)	20	13
Copepoden (Ruderfußkrebse)	8	3
Insgesamt	49	34

Im gesamten Untersuchungszeitraum konnten in den Teichen 49 und in den Rinnen 34 verschiedene Zooplanktonarten nachgewiesen werden (Tab. 34). Bedingt durch die geringe Phytoplanktondichte (siehe auch Kap. 2.4.3.3) war auch die Zooplanktondichte in den Teichen und Rinnen über den gesamten Versuchszeitraum gering und zu den einzelnen Probennahmetermen dominieren nur wenige Arten in den Systemen. Im Frühjahr noch vor der Applikation von Metazachlor waren in den Teichen vor allem Rotatorien (*Brachionus calyciflorus*, *Synchaeta* spp., *Keratella quadrata*, *Polyarthra dolichoptera*), cyclopoide Nauplien und die kleine Cladoceren Art *Bosmina longirostris* vorherrschend, während in den Rinnen nur die Rotatorienarten *K. quadrata* und *Lecane* spp. sowie cyclopoide Nauplien und Copepoditsta-

dien in höheren Abundanzen präsent waren. Im Sommer und Herbst kam es bedingt durch die Metazachlor-Applikation sowohl in den Teichen als auch in den Rinnen zu Unterschieden in der Zooplanktonzusammensetzungen der einzelnen Systeme. Tendenziell folgten die Planktonentwicklungen aber natürlichen Sukzessionen⁸, d.h. im Sommer dominierten vorwiegend die Cladoceren, während im Herbst wieder Rotatorien und Copepoden vorherrschten.

PRC-Analyse für das Zooplankton in den Teich-Mesokosmen

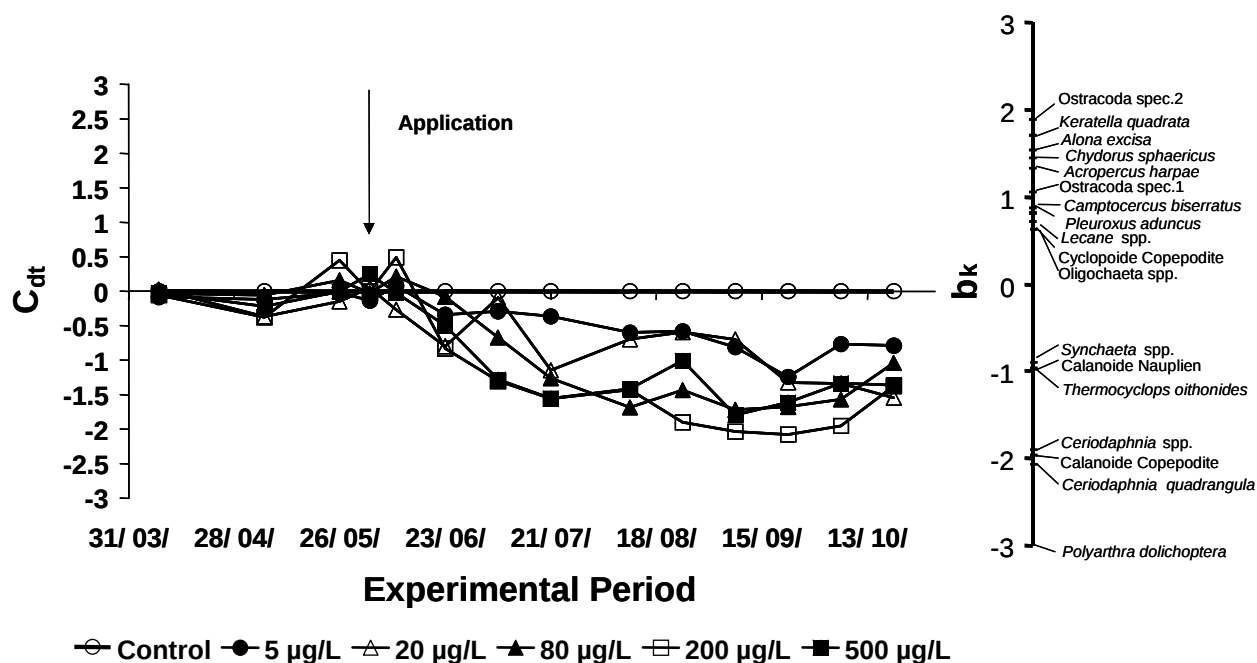


Abb. 59 Principle-Response-Kurven (PRC) des Zooplanktons in den Teich-Mesokosmen

Datensatz mit ausgewählten Taxa, die mind. in 21 Proben quantitativ erfasst wurden. Ausgehend von der gesamten Varianz können 55,6 % der zeitlichen Varianz und 33,9 % der Metazachlor-Applikation zugeordnet werden. Von der Varianz (C_{dt}), die durch die Metazachlor-Applikation erklärt werden kann, sind 31,6 % durch die PR-Kurven präsentiert. Die verschiedenen Ganglinien verdeutlichen die Reaktion des Zooplanktons für die verschiedenen Metazachlor-Behandlungen (control (Kontrolle), 5, 20, 80, 200 und 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Metazachlor) über die Zeit (experimental period). Die Species Weights (b_k) zeigen die Sensitivität der Arten in Bezug zur PRC. Negative Gewichte können als Förderung und positive Gewichte als Hemmung durch Metazachlor interpretiert werden. Alle Gewichte zwischen - 0,5 und +0,5 wurden nicht abgebildet, da weder Hemmung noch Förderung vorlag.

Die PRC-Analyse (siehe hierzu auch Kap. 2.3.7 und 2.4.3.3) zeigt keine klare konzentrationsabhängige Auseinanderentwicklung der Zooplanktongemeinschaften in den Teich-Mesokosmen (Abb. 59). Ausgehend von der gesamten Varianz wird 55,6 % der zeitlichen Varianz und 33,9 % der Metazachlor Applikation zugeschrieben. Von der Varianz, die durch die Metazachlor Applikation erklärt werden kann, ist 31,6 % durch die vertikale Achse präsentiert (Abb. 59, Tab. 35). Zwar hebt sich die Zooplanktongemeinschaft in den Kontroll-

⁸ Zeitliche Veränderung der Artenzusammensetzung einer Lebensgemeinschaft (Sommer 1994)

len deutlich von denen in den dotierten Systemen ab (Abb. 59, Permutationstest Tab. 36), aber die Gemeinschaften in den unterschiedlichen Konzentrationsansätzen sind nur wenig unterschiedlich. Tendenziell ist der Trend zu erkennen, dass die Zooplanktongemeinschaften in den 2 niedrigen Konzentrationsansätzen (5 und 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) ähnlicher zu den Kontrollteichen als die in den höher kontaminierten Systemen (Abb. 59) sind. Der Permutationstest ergab für den 2. und die letzten 8 Probennahmetage signifikante Unterschiede zwischen den Kontrollen und den Behandlungen (Tab. 36). Dass der 2. Probennahmetag auch unterschiedlich zu den „Behandlungen“ war, obwohl noch gar kein Metazachlor appliziert wurde, lag an der extrem geringen Varianz der Kontrollen untereinander.

Ostracoden (Muschelkrebse), *K. quadrata* (Rotatorie), *Alonella excisa* (Abb. 60 A), *Chydorus sphaericus* und *Acroperus harpae* (3 Cladoceren-Arten) haben in der PRC-Analyse hohe Species Weights (b_k) bekommen, d.h. dass sie im Vergleich zur Kontrolle in den kontaminierten Ansätzen nur noch in geringeren Abundanzen vertreten waren, während *Polyarthra dolichoptera*, *Ceriodaphnia quadrangula* und calanoide Copepodite negative Species Weights besitzen, d.h. sie häufiger in den dotierten Ansätzen als in den Kontrollen vorkamen (Abb. 59).

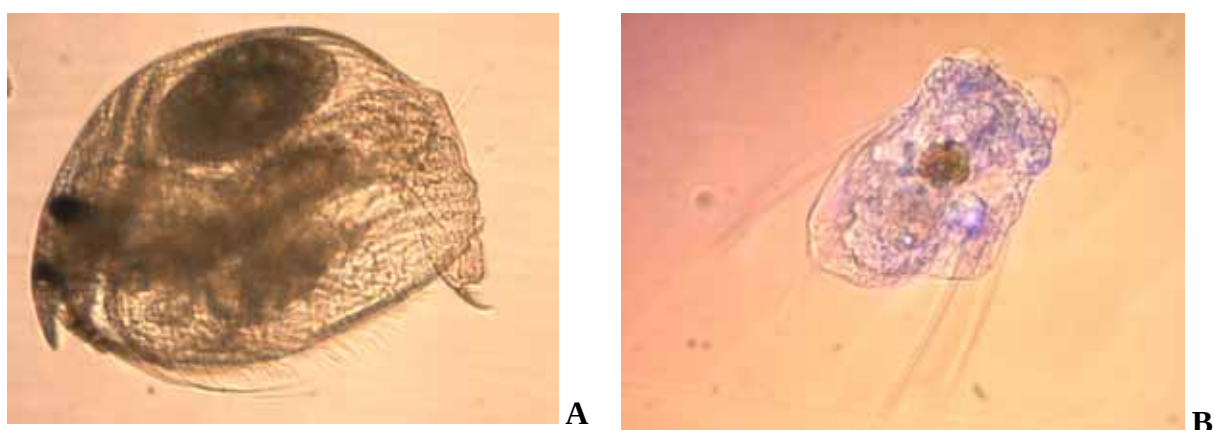


Abb. 60: *Allonella excisa* (A) und *Polyarthra* sp. (B)

(Quelle: Autoren)

Wie in Kapitel 2.4.3.1 gezeigt wurde, bildeten sich 2 Arten von Teichsystemen aus: makrophytenreiche (Kontrollen, 5 und 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) und makrophytenarme Teiche (80, 200 und 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; deshalb auch die Bildung der Gruppen „Kontrollen“, „moderat“ und „hoch belastete Systeme“). Damit einhergehend veränderte sich in den Systemen auch der Stoffhaushalt (s. Kap. 2.4.2.1) sowie die Phytoplanktonzusammensetzung (siehe Kap. 2.4.3.3) mit zunehmender Metazachlor-Konzentration. Direkte Effekte auf die Zooplanktongemeinschaft sind unwahrscheinlich, da Metazachlor eine sehr spezifische herbizide Wirkung besitzt und zudem die Toxizitäten für Zooplanktontiere sehr gering sind (EC_{50} (48 h) für *Daphnia magna*: 22,3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, FAO 1999; siehe Kap. 2.2.5).

Durch diese Veränderung der Lebensraumstruktur, der Konkurrenzsituationen und Nahrungsbedingungen in den belasteten Systemen können die beobachteten Effekte auf das Zooplankton also indirekter Natur sein. Arten wie *A. excisa* (Abb. 60), *C. sphaericus*, *A. harpae*, *Campocercus biserratus* oder *Pleuroxus aduncus* (mit positiven Species Weight > 0.5) sind phytophile Arten, die sich bevorzugt zwischen Wasserpflanzen aufhalten oder an Wasserpflanzen entlang klettern, um deren Aufwuchs abzuweiden (Flößner 2000). Am Beispiel der phytophi-



len Cladoceren-Art *A. exisa* zeigt sich deutlich, dass sich nur in den von Makrophyten und Fadenalgen dominierten Systemen (Kontrollen und moderat belastete Systeme) ab August höhere Abundanzen entwickeln konnten (Abb. 61 A). Somit spielt der veränderter Lebensraum eine Rolle für das Verschwinden bzw. die fehlende Präsenz dieser und anderer phyto-philer Arten in den belasteten Teichmesokosmen.

Tab. 35: PRC-Analyse für den gesamten Versuchszeitraum - Zooplankton: Vergleich Teiche Rinnen.

PCR-Analysis	Ponds	Streams
Sum of all eigenvalues	0.44	0,423
Sum of all canonical eigenvalues	0.339	0.316
p-value 1 st canon. Axis	0.039	0.022
p-value all canon. Axis	0.138	0.195
Variance of time	55.6	57.7
Variance of replicate	10.5	10.7
Variance of treatment	33.9	31.6
Cumulative percentage variance of species-environmental relation	31.6	21.1

Tab. 36: Permutationstest - Zooplankton

Signifikanzen (p-Werte) der einzelnen Probennahmetage (sampling date) für die Teiche (ponds) und Rinnen (streams). $P < 0,05$ bedeutet, dass die Kontrollen signifikant von den Metazachlor Ansätzen unterschiedlich sind (fett und kursiv hervorgehoben).

Sampling date	p-value ponds (all canon. Axis)	p-value streams (all canon. Axis)
8. Apr. 03	0.483	0.516
5. May 03	0.026	0.327
26. May 03	0.382	0.920
3. Jun. 03	0.274	0.019
10. Jun. 03	0.606	0.012
23. Jun. 03	0.568	0.410
7. Jul. 03	0.011	0.259
21. Jul. 03	0.002	0.543
11. Aug. 03	0.004	0.027
25. Aug. 03	0.006	0.007
8. Sep. 03	0.002	0.008
22. Sep. 03	0.004	0.005
6. Oct. 03	0.003	0.138
20. Oct. 03	0.001	0.336

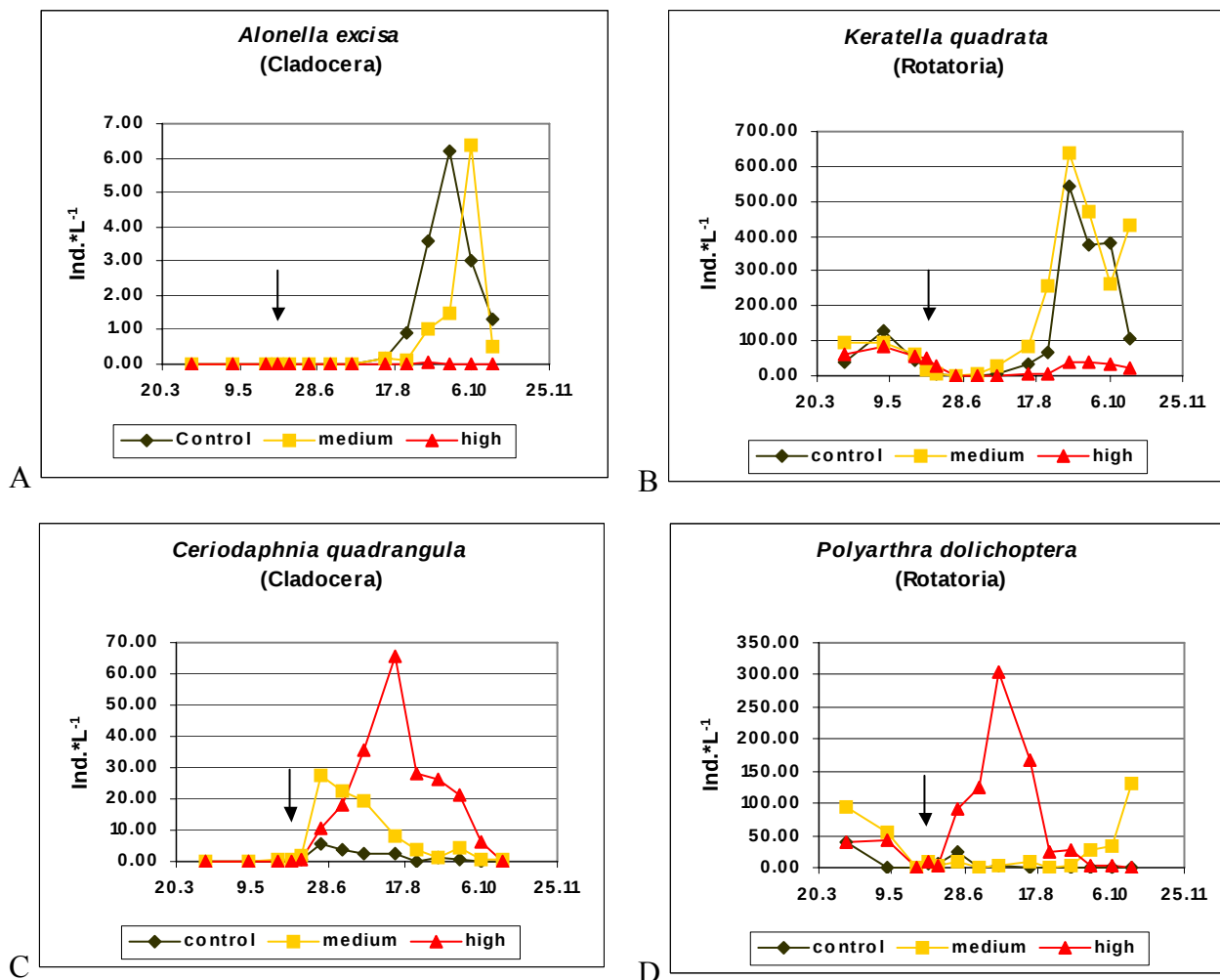


Abb. 61 Abundanzverlauf (gruppiert) von *Alonella excisa* (A), *Keratella quadrata* (B), *Ceriodaphnia quadrangula* (C) und *Polyarthra dolichoptera* (D)

Darstellung der Mittelwerte für die Kontrollen (control) und den verschiedenen Metazachlor-Applikationen (medium: 5, 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; high: 80, 200, 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) in den Teichen über den Versuchszeitraum. Abundanzverlauf für die einzelnen Systeme je Art sind im Anhang zu finden. Pfeile markieren den Tag der Applikation.

Die Rotatorie *K. quadrata* kommt ähnlich wie *A. excisa* nur in den Kontrollen und in den moderaten Konzentrationen zum Herbst hin in höheren Abundanzen vor (Abb. 61 B), obwohl sie ein typischer Plankter der Freiwasserzone (Pelagial) von Teichen und Seen ist (Koste 1978). Hier könnten Konkurrenzeffekte für das Verschwinden in den höher kontaminierten Teichen verantwortlich sein: Die Cladoceren-Art *C. quadrangula*, die vom Sommer bis zum Herbst hinein in den höher dotierten Teichen (Gruppe „high“, Abb. 61 C) stark präsent ist (Unterschied sind hoch signifikant; $p < 0.001$), hat ein ähnliches Nahrungsgrößenpektrum wie *K. quadrata* (Bogdan & Gilbert 1984). Zudem können größere Cladoceren in der Regel bei gleicher Zeit mehr Nahrung aus dem Wasser filtrieren als Rotatorien, weshalb *C. quadrangula* in den hoch dotierten Teichen konkurrenzstärker gewesen sein und somit *K. quadrata* verdrängt haben könnte. *Ceriodaphnia quadrangula* hingegen war in den Kontrollen und moderat dotierten Teichen nur in geringen Abundanzen vertreten. Es ist zu vermuten, dass der Plankter durch die fädigen Algen Probleme mit dem Filtrieren hatte. Dieses Phänomen der Interferenzkonkurrenz (Sommer 1994) tritt dann auf, wenn große Algen wie Blaualgen oder

aber auch fädige Algen den Filtrierapparat der Tiere blockieren und somit die Nahrungsaufnahme über einen längeren Zeitraum gestört ist. Die kleinere Rotatorien-Art *K. quadrata*, die Nahrung anstrudelt und nicht filtrierte, hat vermutlich keine Probleme mit den fädigen Algen und war demnach in den Kontrollen und niedrig dotierten Teichen konkurrenzstärker als *C. quadrangula*.

Polyarthra dolichoptera (siehe Abb. 60 B und Abb. 61 D) hat durch die Metazachlor-Applikation eine Förderung gerade in den hoch dotierten Systemen erfahren (Abb. 59, Abb. 61 D; $p < 0,01$). In diesen Systemen kam es zu einem verstärkten Vorkommen von Cryptomonaden (s. auch Kap. 3.4.3.3). Da *P. dolichoptera* bevorzugt Cryptomonaden frisst (Bogdan & Gilbert 1984, Dieguez & Gilbert 2002), könnte es bedingt durch die veränderte Nahrungssituation zu den höheren Abundanzen in den hoch belasteten Teichen gekommen sein.

PRC Analyse für das Zooplankton in den Rinnen-Mesokosmen

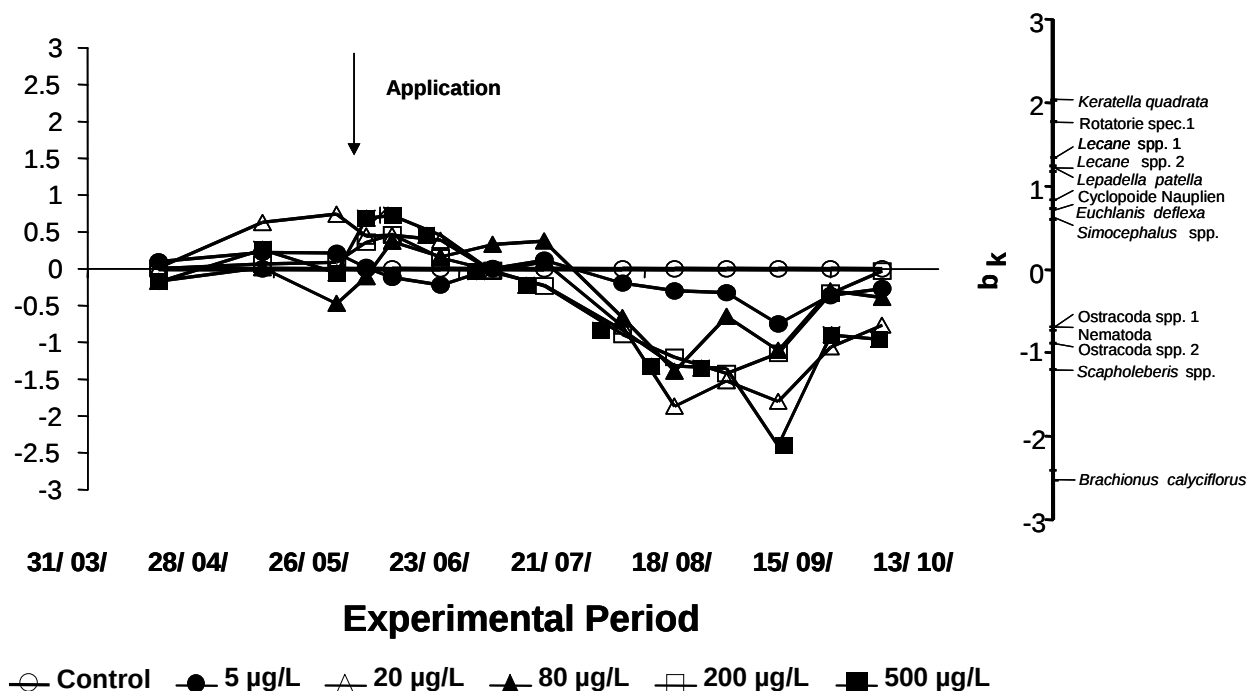


Abb. 62 Principle-Response-Kurven (PRC) des Zooplanktons in den Rinnen-Mesokosmen

Datensatz mit ausgewählten Taxa, die mind. in 21 Proben quantitativ erfasst wurden. Ausgehend von der gesamten Varianz können 57,7 % der zeitlichen Varianz und 31,6 % der Metazachlor-Applikation zugeordnet werden. Von der Varianz (C_{dt}), die durch die Metazachlor-Applikation erklärt werden kann, sind 21,1 % durch die PR-Kurven präsentiert. Die verschiedenen Ganglinien verdeutlichen die Reaktion des Zooplanktons für die verschiedenen Metazachlor-Behandlungen (control (Kontrolle), 5, 20, 80, 200 und 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Metazachlor) über die Zeit (experimental period). Die Species Weights (b_k) zeigen die Sensitivität der Arten in Bezug zur PRC. Negative Gewichte können als Förderung und positive Gewichte als Hemmung durch Metazachlor interpretiert werden. Alle Gewichte zwischen - 0,5 und +0,5 wurden nicht abgebildet, da weder Hemmung noch Förderung vorlag.

Wie für die Teich Mesokosmen wurde auch für die Zooplanktongemeinschaft in den Rinnen keine konzentrationsabhängige Beziehung durch die PRC indiziert (Abb. 62). Bei der PRC-Analyse wurden ausgehend von der Gesamtvarianz 57,7 % der zeitlichen Varianz und 31,6 % der Metazachlor-Konzentration (horizontale Achse) zugeschrieben. Von der Varianz, die durch die Metazachlor-Applikation erklärt werden kann, sind 21,1 % durch die vertikale Achse erklärt. Signifikante Unterschiede zwischen den Kontrollen und den dotierten Rinnen wurden an 2 Probennahmetagen direkt nach der Applikation und zum Ende des Versuches hin ermittelt (Tab. 36).

Die PCR-Analyse berechnete positive Species Weights (Hemmung) für die Arten *K. quadrata* und *Lecane* spec. und negative Werte (Förderung) für *Brachionus calyciflorus* und *Scapholeberis* sp. Wie auch bei den Teichen war in den Rinnen kein direkter Einfluss von Metazachlor auf die Zooplankter zu erwarten. Insgesamt waren die beobachteten Effekte nur schwach ausgeprägt, da das Zooplankton nach der Metazachlor-Applikation nur noch in geringen Abundanzen vorhanden war (bedingt durch die geringen Phytoplanktondichten). *Keratella quadrata* konnte sich nach der Metazachlor-Applikation nur in den Kontrollen im Herbst in geringen Abundanzen entwickeln (Abb. 63 A). Dass *K. quadrata* in den moderat und hoch dotierten Rinnen kaum vorkam, lag vermutlich an der Nahrungssituation. In diesen Systemen dominierten die Diatomeen *Fragilaria ulna* und *Centrales* spp., die für *K. quadrata* als Nahrung wahrscheinlich zu groß war (siehe Kap. 2.4.3.3, Pourriot 1977). *Brachionus calyciflorus* hingegen, der in den hoch dotierten Mesokosmen häufiger vorkam, kann ohne weiteres Nahrungspartikel bis zu 40 µm Länge und 10 µm sphärischen Durchschnitts ingestieren (Abb. 63 B; Rothhaupt 1990; Mohr & Adrian 2000, Mohr & Adrian 2002).

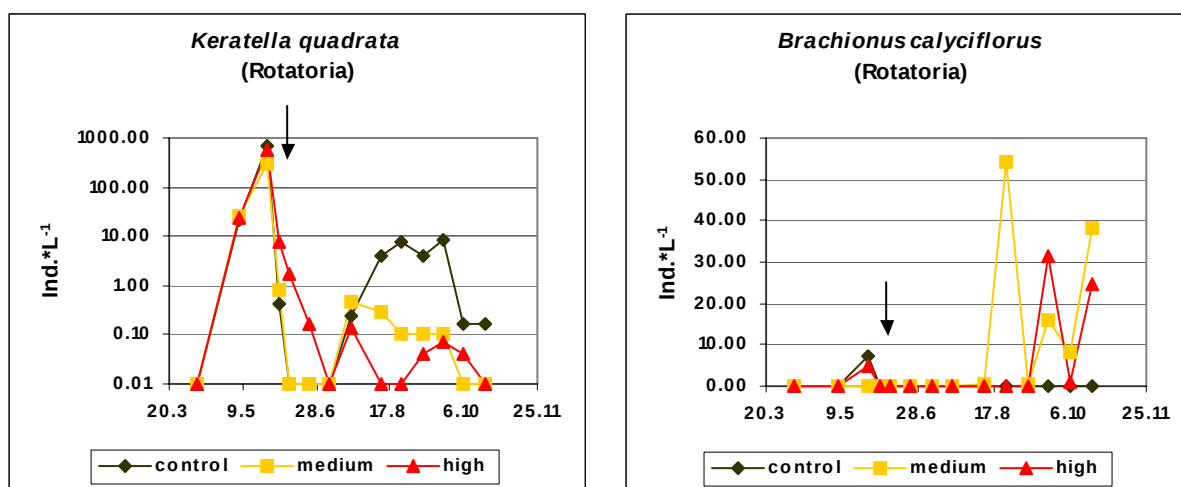


Abb. 63 Abundanzverlauf (gruppiert) von *Keratella quadrata* (A) und *Brachionus calyciflorus* (B)

Darstellung der Mittelwerte für die Kontrollen (control) und den verschiedenen Metazachlor-Applikationen (medium: 5, 20 µg·L⁻¹; high: 80, 200, 500 µg·L⁻¹) in den Rinnen über den Versuchszeitraum. Abundanzverlauf für die einzelnen Systeme je Art sind im Anhang zu finden. Pfeile markieren den Tag der Applikation.



2.4.3.5 Fazit biologische Parameter

Makrophyten

Wie durch die spezifische Wirkung von Metazachlor zu erwarten war, hatten alle untersuchten Makrophyten in den Teichen und Rinnen direkt auf die Belastung reagiert:

- Es konnten Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen für verschiedene Arten in den Teichen und Rinnen ermittelt werden.
- Die EC_{50} -Werte wurden angesichts des Wirkstoffabbaus über die Versuchszeit (140 Tage für die Teiche und 170 Tage für die Rinnen) nicht für die Nominal- sondern die für die Realkonzentrationen berechnet. Die Werte liegen um den Faktor 4 bis 5 unter den Ergebnissen aus Laborstudien. Der häufig zitierte Einwand, Mesokosmen reagierten aufgrund der Pufferwirkungen von Ökosystemen unempfindlicher als Labortests, wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung nicht gestützt. Für die in diesen Versuchen besonders empfindlichen Fadenalgen in den Fließrinnen errechnet sich eine LOEC (Lowest Observed Effect Concentration) als EC_{20} von $1,4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ für das Feuchtgewicht bzw. von $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ für das aschefreie Trockengewicht.
- Teilweise wurden direkte Schädigungen durch Metazachlor durch indirekte Effekte wie die Förderung durch den Wegfall von Konkurrenz um Licht und Nährstoffe überlagert. Dieses Phänomen wurde besonders in den stark Makrophyten-dominierten Teich-Mesokosmen deutlich. Ergebnisse dieser Art lassen sich nur in Mesokosmenstudien erzielen. Monospezies-Labortests können diese Informationen nicht liefern.
- Schnell wachsende Makrophytenarten wie die Wasserlinse *Lemna* und auch die fädigen Grünalgen waren die sensibelsten Arten gegenüber Metazachlor. Da Metazachlor in den Wachstumsprozess eingreift, ist dieser Befund plausibel.
- Das Monitoring der zeitlichen Entwicklung des Längenwachstums von *Myriophyllum* zeigte, dass die Pflanzen mit zunehmender Expositionszeit immer sensibler auf Metazachlor reagierten, obwohl die Gesamtkonzentrationen des Wirkstoffs immer weiter abnahmen.
- Die entwickelte Fotodokumentation einschließlich der bildgestützten Analyse der zeitlichen Entwicklung - insbesondere von Schwimmblätter-bildenden Makrophyten wie *Potamogeton natans* - hat sich bewährt und unterstreicht die Ergebnisse der Biomassebestimmung bei Versuchsende. Zudem visualisieren die Bilder eindrücklich die Effekte von Metazachlor auf das gesamte Ökosystem. Die Zählstrategie kann durch zusätzliche, getrennte Erfassung verbraunter, chlorotischer Blätter verbessert werden. Als schwierig erweist sich die Erfassung untergetauchter Pflanzenbestände.
- Die Art der Feuchtgewichtsbestimmung ergab eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten für das Trocken- und aschefreie Trockengewicht. Der Einsatz einer simplen Haushaltswäscheschleuder zur Ermittlung des Feuchtgewichtes bei den Makrophyten hat sich also - auch mit Blick auf die großen anfallenden Pflanzenmengen - bewährt. Ein Verzicht auf die aufwendige Bestimmung des aschefreien Trockengewichts kann daher in Zukunft je nach Fragestellungen möglich sein.
- Für zukünftige Versuche sollte „mobiles Grün“ in den Mesokosmen eingesetzt werden, um den Arbeitsaufwand bei der Ernte zu verringern und die Auswertung statistisch besser abzusichern. Jedoch wird auch weiterhin die direkte Bepflanzung großer Sedimentbereiche der Mesokosmen mit stationären Wasserpflanzen erforderlich sein, um u.a. für



Wassertiere mittelfristig geeigneten Besiedlungsraum vor Versuchsbeginn zu liefern und für die Nähr- und Schadstoffe wichtigen Austauschprozesse zwischen Wasser und Sediment realitätsnah gestalten zu können.

- Einmalige Störungen der Versuchssysteme, wie die Rutschung in einem Teich, die Monate vor Versuchsbeginn stattfanden, können durchaus noch Auswirkungen auf den anschließenden Wirkstoffversuch haben. Eine sorgfältige und vorsichtige Vorbereitung der Versuche wird damit unterstrichen.

Makrozoobenthos

Schnecken als Weidegänger von Makrophyten können indirekt durch Metazachlor über den Rückgang von Makrophyten geschädigt werden:

- Indirekte Effekte (Gewichtsverlust) durch Reduktion der Nahrung konnten bei Schnecken in den Rinnen-Mesokosmen beobachtet werden.
- In Zukunft sollten alle Parallelansätze eines Wirkversuches auch für solche Parameter völlig identisch behandelt werden, die zunächst als für den Effekt irrelevant angesehen werden.

Phytoplankton

Da Metazachlor einen spezifischen Syntheseweg von bestimmten Fettsäuren hemmt, verschiedene Algengruppen aber unterschiedliche Synthesewege und unterschiedliche Fettsäurezusammensetzungen haben können, war zu vermuten, dass die einzelnen Taxa der Phytoplanktongruppen unterschiedlich auf die Metazachlor-Behandlung reagieren würden.

- Die Grünalgen haben, bedingt durch ihre Fettsäurezusammensetzung, sensitiver auf Metazachlor reagiert als Schlund- und Kieselalgen, die in den dotierten Systemen sogar noch gefördert wurden.
- Die Phytoplanktondichte war in den Teichen und Rinnen insgesamt niedrig, weshalb die Effekte von Metazachlor auf einzelne Arten teilweise nur schwach ausgeprägt waren.
- Die erhöhten Phytoplanktonbiovolumina der dotierten Systeme deuten darauf hin, dass Phytoplanktongruppen, die weniger empfindlich auf den Wirkstoff reagieren, das erhöhte Nährstoffangebot in den Rinnen und Teichen verstärkt nutzen und größere Biomassenbestände ausbilden können.

Zooplankton

Obwohl durch die geringe Toxizität von Metazachlor gegenüber tierischen Organismen (bedingt durch die sehr spezifische Wirkung des Stoffes) kein direkter Effekt auf das Zooplankton zu erwarten war, konnten indirekte Effekte durch die Principle Response Curve Analyse und den zeitlichen Entwicklungsverlauf einzelner Arten aufgezeigt werden:

- Durch die Veränderung der Lebensraumstruktur insbesondere in den Teich-Mesokosmen hin zu makrophytenarmen Systemen, kam es in den höher belasteten Systemen

(80, 200 und 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) zu einem Rückgang von phytophilten Arten, die vorwiegend an Makrophyten weiden bzw. zwischen ihnen entlang klettern.

- Veränderte Konkurrenzsituationen führten vermutlich dazu, dass sich typische Plankter des Freiwassers trotz höheren Freiwasseranteils nicht in den makrophytenärmeren Systemen entwickeln konnten.
- Durch die Metazachlor-Behandlung hat sich das Phytoplanktonartenspektrum verschoben und somit auch die Nahrungsbedingungen für viele Zooplankter. Dieses ist wahrscheinlich der Grund, warum gerade Arten, die bestimmte Nahrung bevorzugt fressen, nur in bestimmten Systemen zu finden waren.

2.5 Schlussfolgerungen

Diese Kapitel enthält Schlussfolgerungen, die bei einem weiteren Versuch zur Prüfung der Wirkung eines Stoffes zu berücksichtigen bzw. bei der Bewertung von Mesokosmenstudien generell zu beachten sind.

2.5.1.1 Methodische Betrachtungen zu multivariaten Analysen

Bevor eine PRC-Analyse durchgeführt wird, können die zugrunde liegenden Datensätze vorab verschiedenartig bearbeitet werden. Für die von uns durchgeführten Analysen, wie in den Kap. 2.4.3.3 und 2.4.3.4 dargestellt, wurde der jeweilige Datensatz auf die dominanten Arten hin ausgedünnt (genauere Methodik siehe Kap. 2.3.7) und für den gesamten Untersuchungszeitraum betrachtet. Welchen Einfluss unterschiedliche Bearbeitungen des Datensatzes auf die Ergebnisse der PRC-Analyse haben, wird im Weiteren dargestellt und diskutiert.

Der Beobachtungszeitraum

Verändert man die Länge des Beobachtungszeitraumes (z.B. Streichung des Zeitraums vor der Behandlung), die in die PRC-Analyse eingeht, so hat das Einfluss auf die gesamten Analyseergebnisse. Die Ergebnisse der PRC-Analyse für den gesamten Versuchszeitraum einschließlich eines mehrwöchigen Versuchsvorlaufs und für den Zeitraum ab der Applikation von Metazachlor bis zum Versuchsende sind in der Tab. 37 und Tab. 38 vergleichend für die Teiche und Rinnen gegenübergestellt (Phyto- und Protozooplankton, Zooplankton). Hat man den Fall, dass vor der Schadstoffapplikation die Entwicklung der einzelnen Systeme sehr parallel läuft (Gleichtakt der Systeme) und sie sich nach der Applikation die Systeme auseinander entwickeln, so wird z.B. die gesamte PRC-Analyse schwächer ausfallen als wenn nur die Phase nach der Applikation betrachtet würde. Das war bei allen Planktondatensätzen von den Teichen und Rinnen der Fall (siehe Tab. 37 und Tab. 38). So sind zum Beispiel ausgehend von der Gesamtvarianz unter Einbeziehung der gesamten Untersuchungszeitraumes für das Zooplankton in den Teichen 33.9 % der Behandlung zuzuschreiben, während bei dem gekürzten Datensatz insgesamt 44.6 % der Behandlung zuzuschreiben sind (Tab. 37).

Diese Beispiele sollen verdeutlichen, dass bei der Beurteilung einer PRC-Analyse genau darauf geachtet werden muss, welcher Untersuchungszeitraum betrachtet wurde. Letztendlich müssen durch die Verkürzung des Zeitraumes nicht unbedingt immer bessere Ergebnisse resultieren. Bei hoher Varianz der Dichten vor der Behandlung (kein Gleichtakt) könnten sich

durchaus auch unter Einbeziehung eines längeren Beobachtungsraumes bessere Analyse-Werte erzielen lassen.

Tab. 37: PRC-Analyse - Zooplankton: Vergleich Teiche (ponds) und Rinnen (streams)

„Inclusive“ bedeutet, dass Werte aus dem gesamten Untersuchungszeitraum für die Analyse eingegangen sind; „without“ bedeutet, dass nur Werte nach der Metazachlor Dotierung für die Analyse eingegangen sind.

PCR-Analysis	Ponds		Streams	
	inclusive	without	inclusive	without
Sum of all eigenvalues	0.444	0.582	0.423	0.536
Sum of all canonical eigenvalues	0.339	0.446	0.316	0.401
p-value 1 st canon. Axis	0.039	0.039	0.022	0.022
p-value all canon. Axis	0.138	0.138	0.195	0.217
Variance of time	55.6 %	41.8 %	57.7 %	46.4 %
Variance of replicate	10.5 %	13.6 %	10.7 %	13.5 %
Variance of treatment	33.9 %	44.6 %	31.6 %	40.1 %
Variance of species-environmental relation	31.6 %	34.9 %	21.1 %	23.8 %

Reduktion des Datensatzes auf ökosystemrelevante Arten

Bei Phyto- und Zooplanktonuntersuchungen kommen eine Reihe von Arten häufig nur sporadisch und in sehr geringer Abundanz während des gesamten Untersuchungszeitraums vor. Ökologisch betrachtet wird solchen Arten oft weniger Gewicht beigemessen, was im Einzelfall jedoch zu prüfen ist. Generell stellt sich bei Effektstudien die Frage, ob die Datensätze mittels definierte Filter nur auf relevante, d.h. häufig auftretende Arten hin „ausgedünnt“ werden sollten, um die PRC-Analyse nicht mit einer großen Menge an Daten - auch von Arten mit sehr geringer Kontinuität (Stetigkeit) zu überfrachten (noise suppression) und damit zu weniger aussagekräftigen Ergebnissen zu kommen. In den in Kap. 2.4.3.3 und 2.4.3.4 diskutierten PRC-Analysen wurden vorab Filter zur Reduktion der Datensätze angewandt (siehe hierzu auch Kap. 2.3.7).

Welchen Unterschied es macht, solche Filter nicht zu verwenden, wird in Abb. 64 verdeutlicht. Vergleicht man diese PRC-Analyse für das Phyto- und Protozooplankton in den Rinnen für den gesamten Datensatz (Abb. 64, Tab. 38) mit der PRC-Analyse für den eingeschränkten Datensatz (Tab. 38; Kap. 2.4.3.3 Abb. 57), so ist festzustellen, dass sich der Verlauf der Ganglinien zwar stark verändert hat und die Species-Weights für die Arten höher oder niedriger ausgefallen sind, die Gesamtaussagen aber trotzdem sehr ähnlich ausfallen: 1) Es ist auch unter Einbeziehung des gesamten Datensatzes keine konzentrationsabhängige Auseinanderentwicklung der behandelten Systeme zu erkennen und 2) die Arten *M. komarkovae*, *M. contortum* und *R. minuta* haben ebenfalls die höchsten positiven und die Arten *Fragilaria ulna* v. *acus* und *Centrales* spp. die niedrigsten negativen Species Weights bekommen.

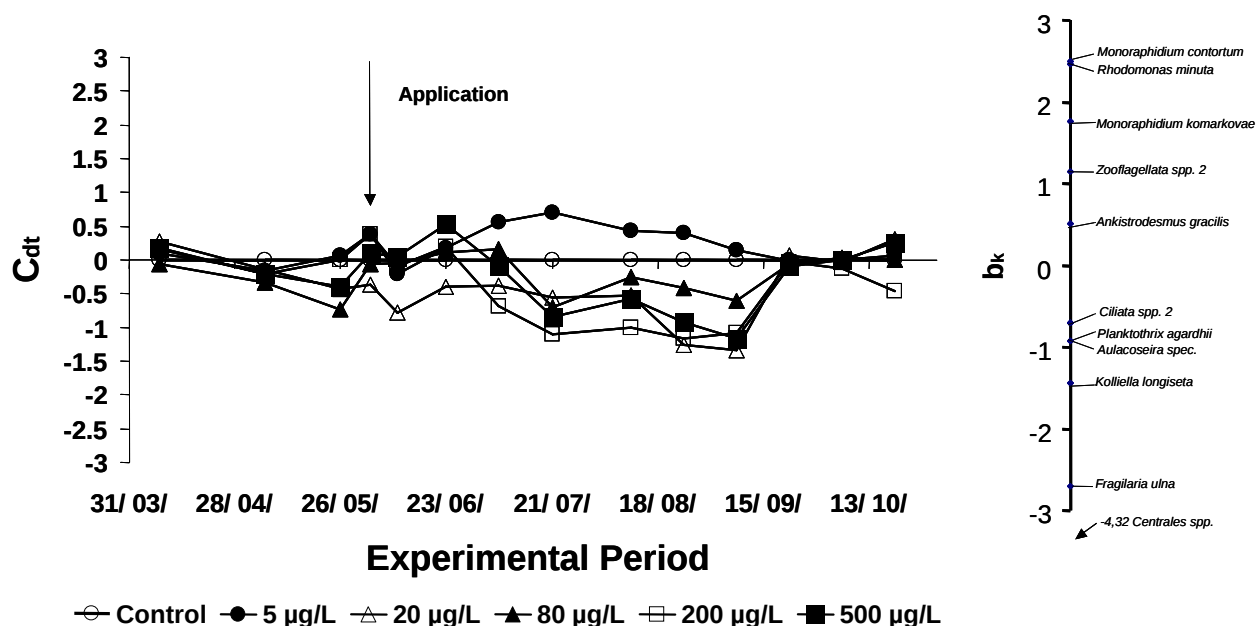


Abb. 64 Principle Response Kurven (PRC) des Phyto- und Protozooplanktons in den Rinnen-Mesokosmen

Datensatz mit ausgewählten Taxa, die mind. in 21 Proben quantitativ erfasst wurden. Ausgehend von der gesamten Varianz können 67,2 % der zeitlichen Varianz und 24,7 % der Metazachlor-Applikation zugeordnet werden. Von der Varianz, die durch die Metazachlor-Applikation erklärt werden kann, sind 21,5 % durch die PR-Kurven präsentiert. Die verschiedenen Ganglinien verdeutlichen die Reaktion des Phyto- und Protozooplanktons für die verschiedenen Metazachlor-Behandlungen (control (Kontrolle), 5, 20, 80, 200 und 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Metazachlor) über die Zeit (experimental period). Die Species Weights (b_k) zeigen die Sensitivität der Arten in Bezug zur PRC. Negative Gewichte können als Förderung und positive Gewichte als Hemmung durch Metazachlor interpretiert werden.

Tab. 38: PRC-Analyse - Phyto- und Protozooplankton: Vergleich des Datensatzes für die Rinnen (streams) mit gesamtem (all data) und mit gefiltertem Datensatz (selected data).

„Inclusive“ bedeutet, dass Werte aus dem gesamten Untersuchungszeitraum für die Analyse eingegangen sind; „without“ bedeutet, dass nur Werte nach der Metazachlor-Dotierung für die Analyse eingegangen sind.

PCR-Analysis	Streams (all data)		Streams (selected data)	
	inclusive	without	inclusive	without
Sum of all eigenvalues	0.328	0.571	0.294	0.562
Sum of all canonical eigenvalues	0.247	0.433	0.211	0.406
p-value 1 st canon. Axis	0.401	0.419	0.436	0.419
p-value all canon. Axis	0.061	0.77	0.461	0.322
Variance of time	67.2	42.9	70.6 %	43.8 %
Variance of replicate	8.1	13.8	8.3 %	15.6 %
Variance of treatment	24.7	43.3	21.1 %	40.6 %
Variance of species-environmental relation	21.5	23.4	30.5 %	34.2 %

Tab. 39: Übersicht der Standardabweichung der Ordination (length of gradient)

Wert in Klammer: nur den Zeitraum nach der Behandlung betrachtet.

Planktongruppe	Testsystem	length of gradient - alle Arten	length of gradient - Arten selektiert
Phyto- und Protozooplankton	Teiche	3,33	2,03
	Rinnen	3,96	2,80
Rotatorien- und Crustaceenplankton	Teiche	2,37	2,21
	Rinnen	2,87	2,75

Dass die Reduktion des Datensatzes auf relevante Arten aber durchaus notwendig ist, zeigen die Ergebnisse der **Korrespondenzanalyse** (Detrended Correspondence Analysis - DCA). Die Anwendung der DCA dient zur Beurteilung, ob die verwendeten Datensätze eher einem unimodalen oder einem linearen Verhalten folgen (siehe hierzu auch Kap. 2.3.7). Die Standardabweichung der Ordinationsachsen (SD) „length of gradient“ kann als Maß für die Verteilung der Organismendaten angesehen werden:

- bei $SD \leq 2$ sollten lineare Modelle zum Einsatz kommen,
- bei $SD \geq 4$ ist ein unimodaler Ansatz zu favorisieren,
- bei SD zwischen 3 - 4 können beide Modelle angewendet werden (ter Braak 1995).

Generell zeigt sich, dass die Datensätze mit allen Arten höhere Gradientenwerte erreichen als die Datensätze mit Selektion (siehe Tab. 39). Dies erklärt sich so, dass Arten mit geringer Präsenz / zeitlicher Kontinuität / sporadischen Vorkommen ein unimodales Verhalten scheinbar anzeigen, während Arten mit hoher Präsenz dem Typus nach ein eher lineares Verhalten im Bezug zur Metazachlor Behandlung ausbilden können.

Beim Vergleich des kleinwüchsigen Phyto- und Protozooplanktons mit dem Rotatorien- und Crustaceenplankton zeigten die Gradientenwerte (length of gradient) für Datensätze mit allen quantitativ erfassten Arten (keine Selektion auf hoher kontinuierlicher Präsenz in den Proben) bei den kleinwüchsigen Planktonkomponenten deutlich höhere Werte. Hier deutet sich ein höherer „species turnover“ an, der ein unimodales Verhalten anzeigt. Die größere Artenfluktuation erklärt sich aus den kürzeren Generationszeiten dieser Größenklasse. Kleine Organismen vermehren sich generell schneller als größere. Beim Phytoplankton beispielsweise sind Verdopplungsraten unter Feldbedingungen innerhalb von 1-2 Tagen zu erwarten (Feibicke 1994). Die Zyklendauer beim Rotatorien- und Crustaceenplankton liegt dagegen bei mehreren Tagen bis zu einigen Wochen und Monaten.

Bei einem 14tägigen Probennahmeregime können Bestandsentwicklungen des kleinwüchsigen Phyto- und Protozooplanktons nur teilweise erfasst und abgebildet werden. Besonders Arten mit geringer und kurzzeitiger Präsenz finden sich in den Proben eher zufällig wieder und erhöhen so den Gradientenwert. Im Rahmen dieser Studie, wo das Hauptaugenmerk auf die Stoffwirkung auf Makrophyten ausgerichtet war, konnte aus Gründen der Fragestellung und der verfügbaren Arbeitskapazität kein engeres Probennahmeraster durchgeführt werden. Bei der Planung und Durchführung von Effektstudien mit Schadstoffen, die primär Planktonorganismen schädigen, ist ein engeres Probennahmeregime (z.B. jede Woche) ratsam.

Eine eindeutige Zuordnung zu einem linearen Modellansatz wird nur für den Datensatz zum Phyto- und Protozooplankton-Datensatz bei den hochpräsenten Arten (mehr als 20 quantitative Nachweise innerhalb der Datensatzes) nachgewiesen. Die anderen Fälle sind grenzwertig.

2.5.1.2 Wirkung von Metazachlor auf die Systeme

Die einmalige Applikation von Metazachlor hat sich auf allen ökosystemaren Ebenen (chemisch-physikalische und biologische Parameter) in den Teich- und Rinnen-Mesokosmen ausgewirkt (Abb. 65). Durch die herbizide Wirkung von Metazachlor werden primär Makrophyten in Gewässern geschädigt. Makrophyten stehen an der Basis von aquatischen Nahrungsnetzen. Sie beeinflussen durch ihren Stoffwechsel (Photosynthese) und ihr Wachstum den Stoffhaushalt und Stoffkreislauf von Ökosystemen. Daher ist es naheliegend, dass neben den direkten Effekten, auch sehr viele indirekte Effekte infolge der Behandlung mit Metazachlor auftreten können. Mit dieser Mesokosmen-Studie konnten sowohl direkte (Reduktion der Wasserpflanzenbiomasse, Reduktion von Grünalgen) als auch einige indirekte Effekte (Artenverschiebung bei den fädigen Algen, Mangel an pflanzlicher Nahrung für die Schnecken, Konkurrenzvorteile einiger Phyto- und Zooplanktonarten) aufgezeigt werden (Abb. 65).

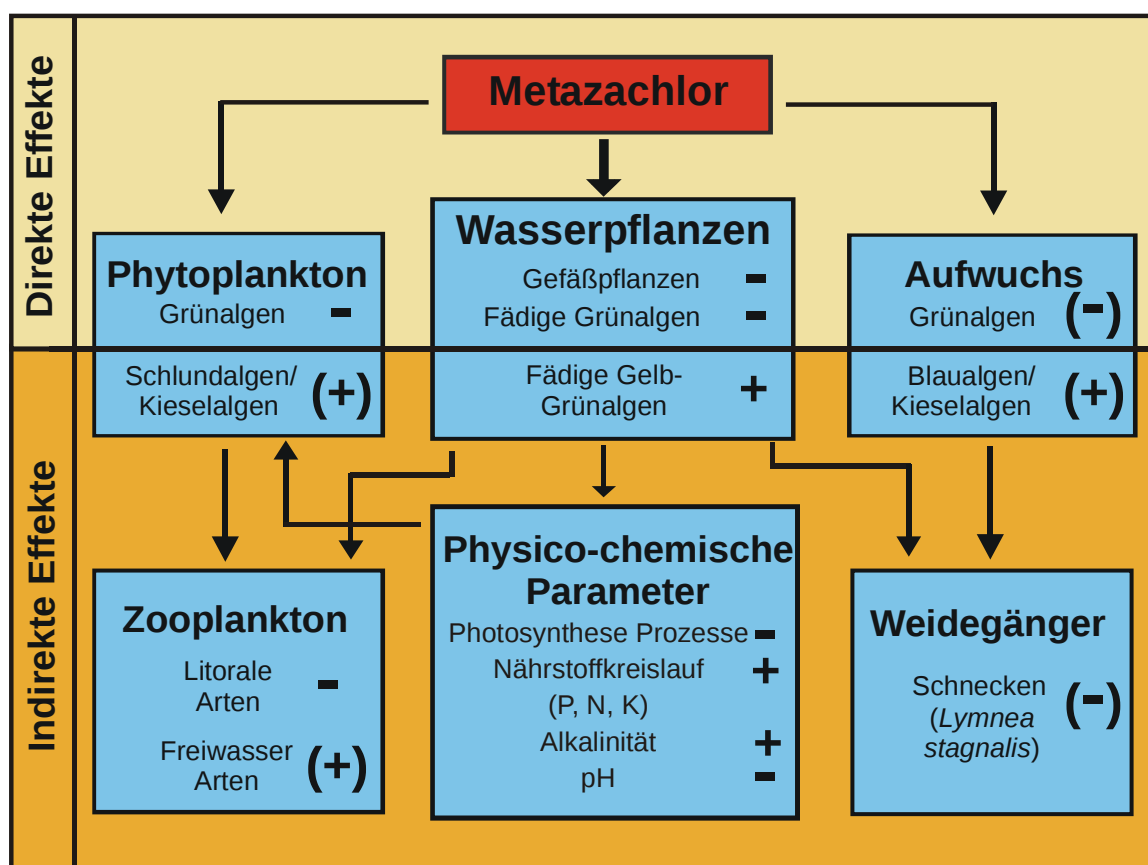


Abb. 65: Schematische Zusammenfassung der direkten und indirekten Effekte von Metazachlor auf die Teich- und Rinnen-Mesokosmen

Minus-Zeichen deutet eine Reduktion und Plus-Zeichen eine Förderung der Organismen an. Zeichen in Klammern bedeuten, dass die Effekte nicht stark ausgeprägt waren.



Gerade indirekte Effekte, die durch die hoch komplexen Interaktionen zwischen den einzelnen Organismengruppen entstehen, sind nur in Mesokosmenstudien aufzuzeigen. Natürlich können die indirekte Effekte je nach Zusammensetzung der Lebensgemeinschaften in einem Ökosystem unterschiedlich sein. Dabei kann das Nichtvorhandensein nur eines Faktors wie z.B. eines Konkurrenten zu ganz anderen indirekten Effekten führen: ohne Konkurrent kommt es zu einer Förderung, mit Konkurrent zu einer Hemmung. Solche unterschiedlichen Reaktionen einer Art in Bezug auf denselben Stressor stehen aber in keinem Widerspruch zueinander, wenn man sie auf Grundlage der genauen Kenntnisse der Interaktionen zwischen den Organismen untereinander und ihren Bedürfnisse an die Umwelt plausibel erklären kann. Für die Bewertung von indirekten Effekten eines Stoffes auf Organismen in Mesokosmenstudien lässt sich also keine „schwarze oder weiße Schablone“ anwenden.

Die Ergebnisse der Mesokosmen-Studie verdeutlichen vor allem, wie wichtig es ist, möglichst viele unterschiedliche Parameter zu messen. Dadurch dass selbst mit einem umfangreichen Messprogramm, nicht alle Parameter bzw. biologischen Endpunkte erfasst oder richtig abgebildet werden können, bleiben aber vermutlich noch viel mehr direkte und indirekte Effekte unentdeckt.

Dass es noch einigen Klärungsbedarf über die genaue Wirkung des eigentlich schon „alten“ Wirkstoffes gegeben hat, zeigen vor allem die Hinweise auf potentielle „Langzeit-Wirkungen“ von Metazachlor auf Wasserpflanzen, die erstmalig in Mesokosmenstudien detektiert wurden (Hindelang 1993, Müller 2004). Metazachlor ist ein spezieller Wirkstoff, der gezielt in die Wachstumsprozesse von Pflanzen eingreift, d.h. je schneller eine Pflanze wächst, um so schneller und stärker kann der Stoff wirken. Aus diesem Grunde waren die sehr schnell wachsenden und sich schnell reproduzierende Teichlinse *Lemna minor* im Labor Standardtest sowie die fädigen Grünalgen in der Mesokosmen-Studie die empfindlichsten Organismen (Kap. 2.4.3.1). Dadurch dass sich die Wirkung von Metazachlor auf langsamer wachsende Arten wie das Laichkraut oder das Quirlblättrige Tausendblatt auch nur langsamer auswirkt, steigt also die Empfindlichkeit der Pflanzen mit zunehmender Länge des Beobachtungszeitraums. Für wachstumshemmende Wirkstoffe ist daher fraglich, ob Kurzzeittests von 7 bzw. 17 Tagen für die Risikobewertung geeignet sind. Auch die unterschiedlichen Reaktionen verschiedenen Phytoplanktongruppen gegenüber Metazachlor lässt die Frage offen, ob ein Standard-Algentest für die Bewertung solch komplex wirkender Stoffe ausreicht, um alle Reaktionen verschiedenster Algengruppen mit ihrem spezifischen Stoffwechsel abzubilden.

Die der Abb. 65 dargestellten Effekte von Metazachlor, die sich für einige Arten schon ab $5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ des Wirkstoffes klar abzeichneten, könnten allgemein auch in jedem anderen stark Makrophyten dominierten System auftreten, das durch einen Metazachlor-Eintrag gefährdet ist. Potentiell vom Metazachlor-Eintrag betroffene aquatische Systeme können die z.T. stark verkrauteten Grabensysteme zwischen landwirtschaftlich genutzten Flächen oder kleine Fließgewässer und Teiche sein, da

- Metazachlor vorwiegend im Herbst ausgebracht wird, wenn die Temperaturen niedrig sind, und der Stoff, wie die vorliegende Studie zeigte, deutlich langsamer abgebaut wird als im Labor ermittelt und
- es je nach Bodenbeschaffenheit der anliegenden Nutzfläche bei Starkregenereignissen zu erheblichen Metazachlor-Einträgen kommen kann, da es als Vorlaufherbizid verwendet wird, d.h. noch keine Pflanzendecke vorhanden ist und der Boden potentiell schneller abgeschwemmt wird.



In Anbetracht der Tatsache, dass Metazachlor in Oberflächengewässern mit Konzentrationen von $0,8$ bis $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ gemessen wurde (Flusseinzugsgebiete; Kreuger 1998, Kreuger *et al.* 1998) ist eine Belastung feldnaher Teich- und Fließgewässer durch höhere Konzentrationen von Metazachlor möglich. Eine Schädigung der ubiquitären fädigen Grünalgen, die in dieser Mesokosmen-Studie mit einer LOEC (Lowest Observed Effect Concentration) als EC_{20} von $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ für das aschefreie Trockengewicht in den Rinnen besonders empfindlich reagiert haben, ist also nicht auszuschließen.

2.5.1.3 Eignung der Systeme für Fate- und Effektstudien

Fate-Studien

Die Teiche und Rinnen der Außen- und Hallenanlage der FSA haben sich im Rahmen der von uns durchgeführten Fate-Studien (Metazachlor I und II, MTBE) als sehr geeignet herausgestellt, weil

- dank der guten technischen Ausrüstung der Anlage schnell eine gleichmäßige Verteilung und kontinuierliche Belastung gewährleistet ist,
- der Einfluss des Sedimentes auf den Abbau untersucht werden kann,
- durch Hintereinanderschalten von Rinnen auch punktuelle Einträge simulierbar sind,
- in Abhängigkeit von der Prüfkonzentration der Abbau bei natürlicher Konvektion oder vollständige Mineralisierung detektierbar sind,
- mögliche Störungen bei der Entnahme von Sediment-, Wasser- und Porenwasserproben aufgrund der Größe der Anlage im Gegensatz zu kleineren Versuchseinheiten vertretbar gering sind,
- durch die Verfügbarkeit von unterschiedlichen Licht- und Temperaturbedingungen, die durch die Außen- und Hallenanlage der FSA vorgegeben sind, unterschiedliche Fragestellungen behandelt bzw. Fragen geklärt werden können,
- die Flexibilität der Anlage (Variation aller Parameter bis hin zu Sediment bzw. größeren Strukturelementen wie Steine oder Totholz) die Anpassung an unterschiedlichste Untersuchungsgegenstände auch innerhalb eines Versuches erlaubt.

Die enge Verzahnung der Planung und Organisation mit der versuchsbegleitenden organischen Spurenanalytik für die entsprechenden Schadstoffe hat dabei entscheidend zum Erfolg der bisher durchgeführten Untersuchungen beigetragen (s. auch Kap. 4).

Für Fate-Studien empfiehlt sich vorrangig die Außenanlage der FSA, da die natürlichen Licht- und Temperaturbedingungen die Betrachtung realistischer Umweltszenarien gestatten. Die Intensität des natürlichen Lichtes kann zudem je nach Fragestellung durch Abdeckung der Rinnen mit unterschiedlichen Materialien gesteuert werden. Auf diese Weise lassen sich auch natürliche Licht- und Schattenwechsel simulieren.

Hydrologische Untersuchungen zum Strömungsverhalten und damit zum Stoffeintrag in das hyporheische Interstitial (Wasser-Sediment-Austauschbereich) in den Rinnen (siehe auch Kap. 3.3) konnten einen wichtigen Beitrag für bessere Abschätzung des Verhaltens und Verbleibs von Stoffen in zukünftigen Fate-Untersuchungen liefern.

Das Vorschalten von Fate- vor Effektstudien hat sich als sinnvoll erwiesen, da sich das Stoffverhalten in Hinblick auf die Konzentrationsabstufung bei der Effektstudie besser beurteilen



lässt. Zudem können Untersuchungen von biologischen Parametern während einer Fate-Studie wichtige Anhaltspunkte für die Auswahl biologischer Endpunkte beim geplanten Effektversuch bieten. Da die Studien je nach Abbauverhalten des Stoffes nur ein paar Monate dauern und nur 2 Systeme benötigt werden (Kontrolle + Behandlung), können unter der Voraussetzung, dass Verfügbarkeit entsprechender Analyseverfahren, mehrere Versuche im Jahr gefahren werden.

Effektstudien

Die Ergebnisse des ersten Effektversuches mit dem Herbizid Metazachlor haben gezeigt, dass sich beide Systemtypen (Teiche und Rinnen) für Effektstudien mit Herbiziden eignen, da in beiden Systemen

- direkte wie indirekte Effekte aufgezeigt und
- gleichsinnige Ergebnisse erzielt wurden.

Durch die starke Präsenz von Makrophyten in den Teichmesokosmen waren die indirekten Effekte von Metazachlor hier deutlich ausgeprägter als in den Rinnen. Für weitere Effektstudien in den Rinnen wäre es sinnvoll, sie mit einem größeren Makrophytenbestand auszustatten. Zudem sollte in zukünftigen Studien verstärkt „mobiles Grün“ eingesetzt werden (siehe auch Kap. 2.4.3.5), damit die Startbiomassen bekannt und die eingesetzten Mengen für jedes System gleich sind. Somit kann auch der zeitliche Verlauf der Biomasseentwicklung verfolgt werden.

Für die Untersuchung der Wirkung von Insektiziden auf die Teich- und Fließbrinnenbiozöosen konnten noch keine Erfahrungen gesammelt werden. Voraussetzung für solche Untersuchungen wären generell eine funktionelle und artenreiche Makroinvertebraten- sowie Zooplanktongemeinschaft in beiden Systemtypen. Die Besiedlung der Teiche mit Makroinvertebraten durch gezielte Animpfungen verlief bereits erfolgreich und wurde im Jahr 2004 durch zusätzliche Anflugmöglichkeiten für Insekten in die Halle (Kap. 3.3) optimiert. In den Fließgewässern und damit in den Fließbrinnen spielen Makroinvertebraten eine bedeutend größere Rolle als in den Teichen. Durch die Größe der Anlage und den damit verbundenen eingeschränkten Anflug von Insekten, müssen verstärkt und gezielt Organismen eingebracht werden. Zudem müssen verschiedene Habitatstrukturen (Habitat= charakteristischer Standort einer Art) wie Totholz, Laub und Makrophyten zur Verfügung stehen, um den Organismen ausreichend Lebensraum zu bieten. Zur Zeit wird im Rahmen einer Doktorarbeit untersucht, welche Habitatstrukturen und Makroinvertebraten auf welcher Weise in die Rinnen eingebracht werden müssen und welche Arten sich letztendlich ansiedeln (siehe Kap. 3.3). Sind diese Probleme gelöst, können in den Rinnen auch Effektstudien mit Insektiziden durchgeführt werden.

Beim Einsatz von Rinnen für Effektstudien sollte berücksichtigt werden, dass die Anlage i.d.R. im Kreislauf gefahren wird, d.h. mit dieser Betriebsweise ein kontinuierlicher Eintrag eines Stoffes simuliert werden kann. Bei der Auswahl der zu testenden Stoffe sollte dieser Umstand berücksichtigt werden.

Wie sich beim Metazachlor-Wirkversuch und zuvor bereits bei der Einfahrphase gezeigt hat, ist eine Stabilisierungsphase bei der Einrichtung der Systeme für Effektversuche von Vorteil, in der Systeme ökologisch reifen. In dieser Zeit können sich Makrophytenbestände ausbilden und Primärbesiedler wie Fadenalgen zurückdrängen. Zudem kann sich auch eine eingespielte Planktonzönose ausbilden und sich das Nährstoffregime der Systeme einpendeln. Mit Blick



auf eine hohe Qualität der Ergebnisse ist daher anzustreben, an umfangreichen Effektversuchen eine Phase u.a. der Auswertung, Wiederstellung eines geeigneten Ausgangszustand der Systeme, Detailversuche und Planung des nächsten Versuches anzuschließen. Alternativ dazu können Effektversuche abwechselnd in den Teichen und Rinnen durchgeführt werden. Das würde konkret für den Routinebetrieb bedeuten, dass die Datenauswertung des Versuches 1 (z.B. in den Teichen), die Durchführung des Versuches 2 in den Rinnen und die Vorbereitung des Versuches 3 (wieder in den Teichen) parallel ablaufen müsste.

3 Interne und externe Projekte

3.1 Einfluss der direkten Sonneneinstrahlung auf die Absterberate von Bakterien und Viren in Gewässern mit Blick auf die Novellierung der EU-Badegewässerrichtlinie

Fachgebiet II 1.4 (Mikrobiologie und Parasitologie) ⁹

Erste Ergebnisse aus den Freilandfließbrinnen der FSA von 2002 wiesen darauf hin, dass die Sonnenstrahlung einen Einfluss auf die Absterberaten von mikrobiellen Fäkalindikatoren, *E. coli* und intestinale Enterokokken, haben könnte (vgl. Abschlussbericht der Einfahrphase UBA 2003: Kap. 4.2). Vom 29.10. bis 8.11. und vom 1.12. bis zum 17.12.2003 wurden zwei weitere Experimente in zwei im Kreislauf betriebenen Fließbrinnen der Außenanlage der FSA durchgeführt. Dazu wurde eine der beiden Rinnen dem Sonnenlicht exponiert und die andere über die ganze Länge mit einer lichtdichten Folie abgedeckt. Nach einmaliger Beimpfung der Fließbrinnen mit 2 % abgesetztem Rohabwasser wurde täglich die Konzentration von Indikatorbakterien und Coliphagen bestimmt. Die Quantifizierung von *E. coli* und intestinalen Enterokokken erfolgte jeweils nach DIN EN ISO 939308-3 (2000) und DIN EN ISO 7899-1 (2000). Die Bestimmung von F-spezifischen und somatischen Coliphagen wurde nach der Methode 1602 der EPA durchgeführt. Zur Bestimmung von (F⁺)-Coliphagen diente *E. coli* K13 während für die somatischen Coliphagen den *E. coli*-Stamm WG5 als Wirtsorganismus genommen wurde.

Die Inaktivierungsverläufe der untersuchten Mikroorganismen in den Fließbrinnen (Abb. 1 A 1B) zeigten, dass in beiden Rinnen die bakteriellen Indikatoren schneller inaktiviert wurden als die Coliphagen. In der offenen, vor Sonnenlicht ungeschützten Rinne waren nach fünf Tagen ca. 4 % der (F⁺)-Phagen und über 10% der somatischen Phagen, aber nur 0,5 % der bakteriellen Indikatoren nachweisbar (Abb. 66 A). Nach zwei Wochen waren ca. 0,1% der (F⁺)-Phagen und 5 % der somatischen Phagen, aber weniger als 0,01 % der Bakterien nachweisbar.

Die somatischen Coliphagen wiesen eine längere Überlebensfähigkeit als die (F⁺)-Coliphagen auf. Setzt man das Verhältnis von Coliphagen zu Bakterien zur Zeit null gleich 1, dann nimmt das Verhältnis von (F⁺)-Phagen zu Bakterien in der offenen Rinne nach zwei Wochen den Wert 10, von somatischen Phagen einen Wert knapp unter 500 an.

Allerdings fand in der abgedeckten Anlage die Inaktivierung von allen untersuchten Mikroorganismen langsamer statt (Abb. 66 B). Nach zwei Wochen waren auf Grund der noch langsameren Inaktivierung der Phagen teilweise noch drastischere Unterschiede als in der offenen Rinne zu beobachten: ein Verhältnis von 1000 von (F⁺)-Coliphagen zu *E. coli* und eins von 5000 von somatischen Coliphagen zu *E. coli*. Die Verhältnisse der Phagen zu den intestinalen Enterokokken waren etwas geringer.

Sowohl unter Sonneneinstrahlung als auch bei abgedecktem Fließrinne wurden die Indikatorbakterien viel schneller inaktiviert als die Bakteriophagen. Daher wäre die Einführung eines Indikators, der das Verhalten von Viren in der Umwelt besser simuliert als die Indikatorbakterien, eine sinnvolle Ergänzung der EU-Badegewässerrichtlinie. Als möglicher Parameter würden sich die hier untersuchten Bakteriophagen als bakterielle Viren anbieten. Die wissenschaftliche Datenlage erlaubt aber im Moment noch keine Aussage zu sinnvollen Grenzwerten.

⁹ Dr. Juan López-Pila, Dr. R. Szewzyk, Dr. H. Dizer

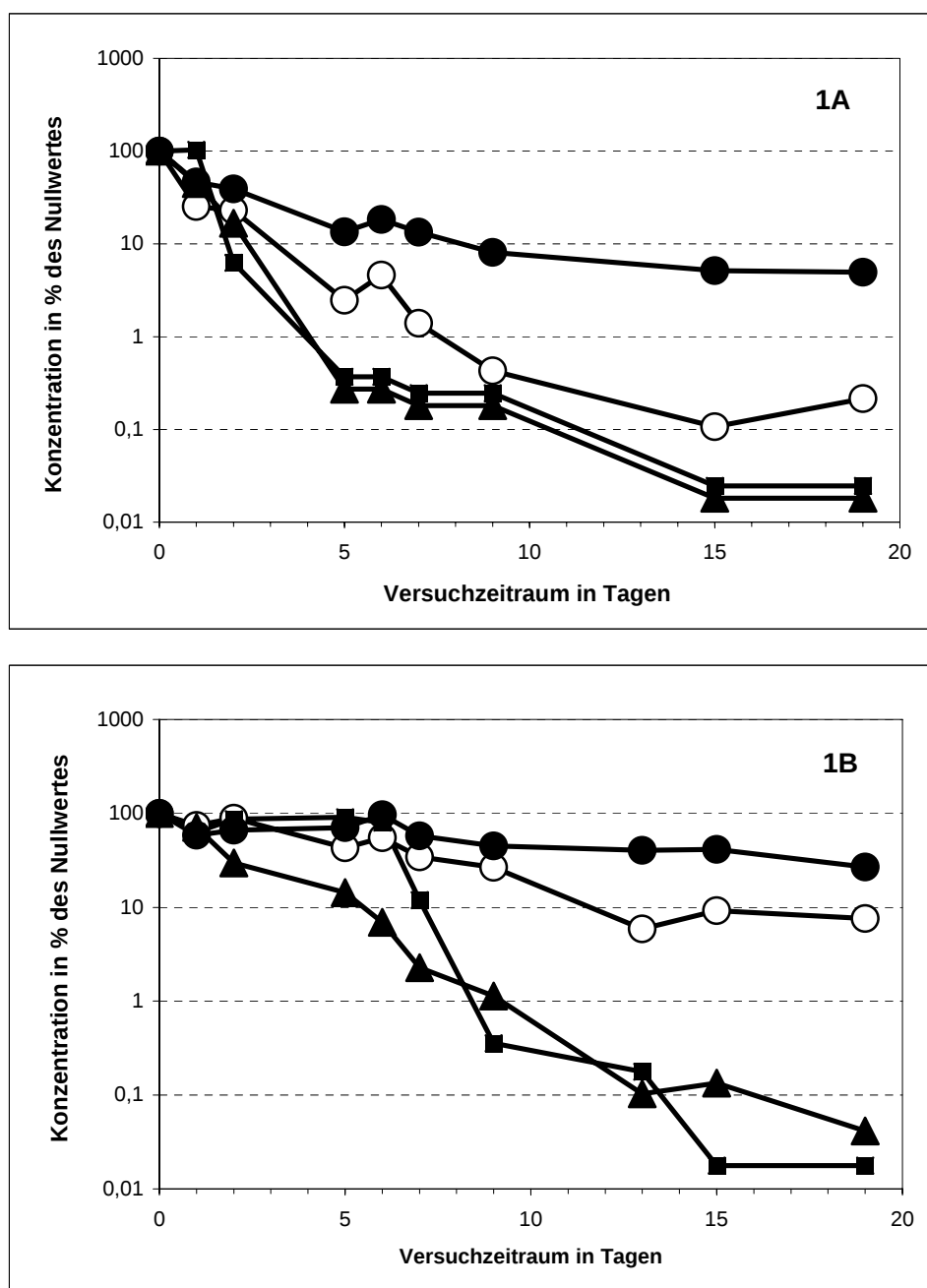


Abb. 66: Zeitlicher Verlauf des Absterbens von *E. coli*, intestinalen Enterokokken und Coliphagen in einer offenen (A) und einer bedeckten Fließrinne (B) ohne sonstige Einleitungen.

Nach Zugabe zu jedem der Fließgerinnen von 0,7 Kubikmetern abgesetzten Rohabwassers (2% des Gesamtvolumens) wurde täglich die Konzentration der Bakterien und Phagen im Fließwasser bestimmt. Somatische Coliphagen (●); (F⁺)-Coliphagen (○); *E. coli* (■); Intestinale Enterokokken (▲).

3.2 Optimierung natürlicher Prozesse zur Uranretention in Feuchtgebieten und adäquat konstruierten ökotechnologischen Anlagen („constructed wetlands“)

TU Dresden, Institut für Allgemeine Ökologie¹⁰

Oberflächenwasser und Grundwasser sind weltweit in relevanten Anteilen und besonders durch Bergbau mit Uran und Arsen verunreinigt. Seit dem Beginn des Bergbaus im Erzgebirge im 12. Jahrhundert werden bis heute diese Elemente - bei Uran auch seine radioaktiven Zerfallsprodukte - in die Umwelt freigesetzt. Die Belastungen erreichten mit dem sogenannten „Wismut-Bergbau“ nach 1945 neue Dimensionen, als gezielt Uran gefördert wurde. Sachsen und Thüringen sind historisch für Uranerze das drittgrößte Fördergebiet der Welt. Die europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) fordert bis 2015 einen guten ökologischen und chemischen Zustand für die Gewässer der Mitgliedstaaten. Dieses Ziel kann nur erreicht werden, wenn Schadstoffe aus Bergbaugebieten bereits im Bereich der Kontaminationsquellen zurückgehalten und festgelegt werden. Uranerzbergbau fand in für Deutschland nach EU-Wasserrahmenrichtlinie relevanten Flusseinzugsgebieten auch im Schwarzwald (Rhein), in der Tschechischen Republik (Elbe) und in Frankreich (Rhein) statt. Der Wasserpfad ist auf Grund der vergleichsweise hohen Wasserlöslichkeit von Uran besonders betroffen. Uran ist deshalb auch ein Problemstoff bei der Gewinnung von Trink- und Mineralwasser, der aufgrund der gegenwärtigen Diskussion zur Einführung eines Grenzwertes zukünftig eine stärkere Beachtung finden wird. Aus geochemischen Gründen treten erhöhte Uranwerte häufig gemeinsam mit erhöhten Arsenwerten auf.

Uran ist auf Grund seiner radioaktiven und vor allem seiner chemisch-toxischen Eigenschaften ein Gefahrstoff. Radiologisch sind besonders einige seiner radioaktiven Zerfallsprodukte bedeutsam (²²⁶Radium, ²²²Radon, ²¹⁰Blei, vgl. Meinrath *et al.* 1999). Die Wasseraufbereitung erfordert mit konventionellen Technologien einen hohen Aufwand. Die Kosten erreichen die Größenordnung von Milliarden Euro (Kuntze *et al.* 2004). Die Aufwendungen sind zur Zeit zum Schutz der Bevölkerung unumgänglich. Die Kosten werden steigen, weil für Uran und Arsen die Grenz- und Richtwerte deutlich gesenkt werden müssen. Die WHO empfiehlt als tolerierbare tägliche Aufnahmemenge mit dem Trinkwasser eine Menge von $0,6 \mu\text{g U}\cdot\text{kg}^{-1}$ Körpergewicht (Gilman *et al.* 1998). Demzufolge empfahl die EPA (1998) einen Werte von $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ und legte sich auf einen Wert von $30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ fest (EC 1998, ATSDR 1999). Auf Grund neuester Erkenntnisse, insbesondere zur chemisch-toxischen Wirkung, diskutiert die LAWA zur Zeit u.a. einen Höchstwert für Trinkwasser von $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Trotz der Möglichkeiten mit chemischen Technologien hohe Frachten mit hohen Schadstoffkonzentrationen an Punktquellen (Dimension: Tonnen- bis Kilotonnenbereich pro Jahr in „Tailing-Wässern“ aus Spülteichen ehemaliger Aufbereitungsanlagen und Grubenwässern gefluteter Gruben) zu bewältigen (Gatzweiler *et al.* 1996, Jakubick & Kahnt 2002) gibt es einen Bedarf für alternative, kostengünstige Lösungen, um insbesondere folgende Wässer zu behandeln:

- niedrige Konzentrationen (Spuren), aber mit hohen jährlichen Frachten infolge vieler diffuser Einträge im Einzugsgebiet (typisch für Altbergbaugebiete im Erzgebirge)
- relativ niedrige Frachten, aber hohe Konzentrationen, typisch für lokale Sickerwasserstellen unterhalb von Halden und „Tailings“ der Erzaufbereitung

¹⁰ Autoren: Brackhage C, Dudel G, Mkandawire M., Ross J.-H., Weiske A.

- Punktquellen mit abnehmender Konzentration der Schadstoffe, aber mit jährlichen Frachten von erheblicher Dimension (kg bis t), die für die nächsten Dekaden und Jahrhunderte freigesetzt werden

In Ergänzung und möglicherweise sogar als Alternative zu den chemisch-technologischen Verfahren könnten ressourcenschonende „konstruierte“ Feuchtgebiete, die „sonnenenergiegetrieben“ biogeochemische Prozesse ausnutzen, zur Reinigung etabliert werden (Dudel *et al.* 2001a, b, 2004). Die Attraktivität solcher Verfahren ist hoch, da sich die Kosten der Sanierung mittels großtechnischer Verfahren der Objekte, die sich in der Hand der Sanierungsgesellschaft „Wismut GmbH“ befinden, auf mehrere Milliarden Euro belaufen und voraussichtlich noch über Jahrzehnte anfallen werden. Weitere kleinere, aber zahlreiche kontaminierte Objekte, die Kommunen, Land und Bund gehören, werden z.Z. erst gesichert und sind noch nicht saniert. Weltweit besteht ein Markt für eine kostengünstige Reinigung von Gruben- und Tailing-Wässern.

Sogenannte „constructed wetlands“ (Kadlec & Knight 1996, Kadlec *et al.* 1993) werden bereits seit einigen Jahren nicht nur erfolgreich zur Reinigung von kommunalen Abwässern und Deponie-Sickerwässern, sondern auch von sehr sauren Grubenwässern eingesetzt (sogenannten AMD- und RAPS-Technologien, Younger *et al.* 2002). Die komplexe Biogeochemie des Urans und weiterer Schadstoffe erfordert aber insbesondere für die o.g. belüfteten schwach sauren bis alkalischen Wässer neuartige Lösungen. Das gilt auch für Wässer, die durch neue Verfahren zur *in-situ*-Immobilisierung (z.B. innerhalb der „Tailingkörper“) der Schadstoffe (Uran, Arsen, Radium) chemisch verändert werden (Bearbeitung im BMBF-Projektverbund).

Solche alternativen Lösungen werden in einem BMBF-Verbundvorhaben (*Teilprojekt: „Umweltentlastungspotentiale von natürlichen und naturadäquat konstruierten Feuchtgebieten für kontaminierte Wässer des Uranbergbaus.“ BMBF-Projektträgerschaft Wassertechnologie und Schlammbehandlung*) experimentell vom Institut für Allgemeine Ökologie und Umweltschutz der TU Dresden geprüft (Förderkennzeichen 02WBO222).

Die Eliminationsleistung künstlicher Feuchtgebiete oder einzelner Kompartimente (Biozöosen, Populationen von Organismen), die Schadstoffe festlegen können, soll dabei gesteuert und optimiert werden.

Grundlage bildet die Erkenntnis, dass Kompartimente natürlicher Feuchtgebiete für diese Spurenstoffe Senken bilden. In Sedimenten und in Rhizomen, Wurzeln bzw. der Wurzelrinde kann die Urankonzentration der Trockenmasse den Prozentbereich erreichen (Brackhage & Dudel 2002, Brackhage *et al.* 2004). Solche Konzentrationen werden nur in besonders abbauwürdigen Erzen („high grade ore“), z.B. in Kanada, erreicht. Die Festlegung ist lokal zumindest über Jahrzehnte hinweg stabil (Dienemann *et al.* 2002, Dienemann *et al.* 2003, Dudel *et al.* 2001, 2004, Kalin *et al.* 2002). Es kann eine Immobilisierung prognostiziert werden (Lagerstättenbildungen an Sedimenten oder vermittelt über Bio-Mineralbildungen). Als Beleg dafür können auch Urananreicherungen in Torf, Braunkohle, Steinkohle und Schiefer herangezogen werden.

Als Steuergrößen werden berücksichtigt:

- pH-Wert und Redoxpotential (Eh),
- Wasserhärte/Ionenstärke,
- Ressourcen (Nährstoffe, wie Phosphor und Eisen) und
- gelöster und feinpartikulärer organischer Kohlenstoff (Detritus, Bestandesabfall).



Im Blickpunkt stehen die chemischen Erscheinungsformen von Uran (Thermodynamik) und ihre Umwandlung in unlösliche Formen (Kinetik). Die Prognose erfolgt mittels geochemischer Modellierung (PHREEQ+ Code).

Folgende Prozesse werden berücksichtigt:

- Sorption/Komplexierung/Fällung an und Aufnahme in Wurzeln und Rhizomen von Makrophyten, Algen und Aufwuchs (Periphyton, „Biofilme“),
- Sorption/Komplexierung am gelösten und partikulären organischen Kohlenstoff,
- Sorption/Fällung/Mitfällung an Metalloxiden bzw. Oxihydraten (z.B. Eisenhydroxiden),
- Primärproduktion und ihre Steuerung durch das Ressourcenangebot (besonders wachstumslimitierende Nährstoffe, wie Phosphat) sowie ihre Hemmung durch Schadstoffstress,
- Sedimentation von Detritus, Bestandesabfall (organischer Kohlenstoff, Biominerale) Dauersedimentbildung.

3.2.1 Nachweis der Uran-Elimination aus dem Wasserpfad in natürlichen Feuchtgebieten in Uranbergbaufolgelandschaften

Im Abstrom des ehemaligen Uranbergbaugebietes Neuensalz-Zobes (Sachsen) wurden im Abstrom der Tailings (Spülteiche, industrielle Absetzanlagen) von 2002-2004 regelmäßig der Wasserpfad und ausgewählte Kompartimente der Lebensgemeinschaften (Helophyten, emerse und submerse Makrophyten, Aufwuchsalgen, Plankton, Detritus/Bestandesabfall und Sedimente) beprobt. Ziel war es, die Eliminationsleistung bei gegebenen wasserchemischen Verhältnissen in den seit zirka 40 Jahren entwickelten Biozönosen *in-situ* zu quantifizieren. Ein kontinuierliches Monitoring von Wassermenge und -güte sollte zudem eine Bilanzierung der Gesamtleistung ermöglichen. Für die Bearbeitung dieser Problemstellung wurde ein Feuchtgebiet im Abstrom des Tailings Zobes ausgewählt. Das Feuchtgebiet wird aus einem Tailingwasserüberlauf und mehreren Quellen, die teilweise aus einem gefluteten Grubengebäude gespeist werden, durchströmt. Als mögliche Schadstoffsенke fungiert ein flacher Teich (ca. 500 m³) mit submersen und emersen Makrophyten.

Im Wasserpfad wurden Uran-Konzentrationen von 100-300 µg·L⁻¹ ständig nachgewiesen. Die im Abfluss des Teileinzugsgebietes gemessenen Uranfrachten schwanken zwischen 0,1 und 1 kg pro Tag (Abb. 67). Der sogenannte Forellenbach entwässert über den Rabenbach in die Talsperre Pöhl, die keine Trinkwassertalsperre ist.

In Aufwüchsen (Biofilmen), Pflanzenkompartimenten wie Fronds von Wasserlinsen, Feinwurzeln der Erlen oder des Schilfs und in bestimmten Sedimenthorizonten wurden Uran- und Arsenakkumulationen nachgewiesen, die lokal das Konzentrationsniveau der besten Uranerzlagerstätten erreichen (mehrere Gramm Uran·kg⁻¹ Trockenmasse, Dudel *et al.* 2004, Mkandawire *et al.* 2004 a, b, c, Mkandawire & Dudel 2004 a oder b.). Dennoch findet gegenwärtig keine bedeutende Abnahme von Uran im Wasserpfad statt. Die Frachtminderung beträgt in der Regel weniger als 10 %, vereinzelt wurde auch ein erhöhter Uranaustrag festgestellt (Remobilisierung, Erosion). Eine Ursache für die geringe Retentionsleistung im Referenzgebiet sind durch Tracer-Tests nachgewiesene zu geringe Verweilzeiten im Wasserpfad und eine Kurzschlussströmung im Teich, der weitestgehend mit Sedimenten gefüllt ist. Es finden zwar Retentionsprozesse für Uran statt, sie dominieren jedoch nicht den Stofftransport. Eine Steige-

rung der Uranfestlegungsrate durch Steuerung und Optimierung der Prozesse erscheint prinzipiell möglich. Eine nachhaltige Uranretention ist von der Gewässerstruktur, hydrologischen, geochemischen Verhältnissen und von der Biozönosestruktur und ihren Funktionen abhängig.

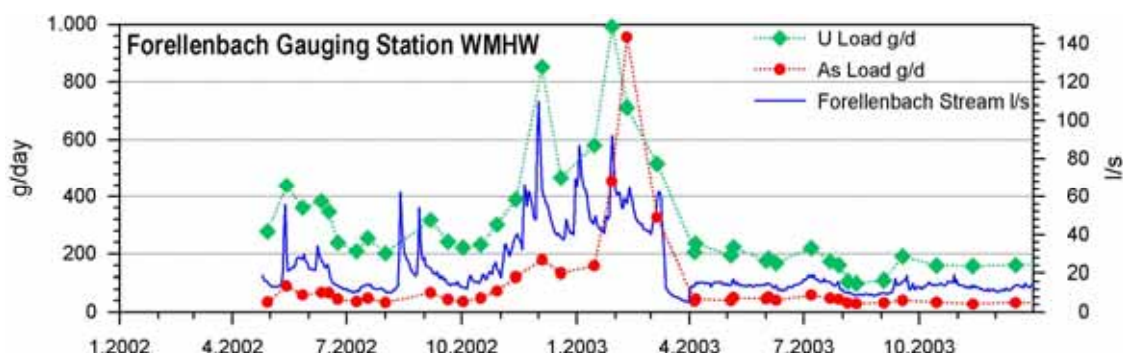


Abb. 67: Tageswerte der Uran- und Arsenfrachten im Abfluss des Feuchtgebietes „Forellenteich“ unterhalb eines Tailings und von Grubenwasser gespeister Quellen im Gebiet Neuensalz-Zobes

(veränderte Abflussverhältnisse und Frachten ab März/April 2003 durch Installation eines Umflutkanals zum Hochwasserschutz des Tailingdammes. Der Kanal leitet anteilig die belasteten Wässer um das Feuchtgebiet herum und entwässert direkt in die Vorflut).

3.2.2 Experimentelle Hypotheseprüfung (Steuerung und Optimierung der Uranelimination aus dem Wasserpfad)

3.2.2.1 Fließ- und Stillgewässersimulationsanlage UBA Berlin

Eine Möglichkeit zur Identifizierung, Steuerung und Optimierung von Retentionsprozessen in aquatischen Systemen sind Mesokosmenanlagen. Mesokosmen sind abgegrenzte, teilweise geschlossene Freiluftexperimentalanlagen zur Simulation der natürlichen Umwelt (Odum 1984). Als Prozessraum repräsentieren sie die Skala zwischen Labor und Freiland. Die natürlichen Randbedingungen sind zum Teil vollständig kontrollier- bzw. steuerbar und es können simultan und replikativ Mehrfachversuche durchgeführt werden. Es handelt sich um weitestgehend geschlossene Systeme, die sich näherungsweise im „steady state“ (Fließgleichgewicht) betreiben lassen. Ohne Systemausträge eignen sie sich daher zur Erstellung vollständiger Stoffbilanzen (Massebilanz), bei denen Wege und Verbleib eines Stoffes, d.h. Quellen und Senkenprozesse verfolgt und quantifiziert werden können. Der Einsatz umweltgefährdender Stoffe ist möglich. Experimente in einem manipulierten natürlichen Gerinne im Abstrom der o.g. Tailings konnten wegen 2002 und 2003 am Damm stattfindender Tiefbaumaßnahmen nicht durchgeführt werden, bei denen die hydrologischen Verhältnisse verändert und die Biozönosen zerstört wurden. Experimente unter natürlichen wasserchemischen Verhältnissen waren im Rahmen des laufenden Projektes nicht mehr möglich. Es bot sich die Möglichkeit, einen Teil der Versuche kurzfristig in der FSA in Berlin durchzuführen. Nachteilig war dabei, dass die natürlichen wasserchemischen Verhältnisse mit synthetischem Wasser aufwendig simuliert werden mussten. Strahlenschutzvorschriften erlaubten es nicht, mit natürlichen Schadstoffkonzentrationen und -qualitäten (Uranzerfallsreihe besonders ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb sowie Arsen) zu arbeiten. Auch die natürlichen Lebensgemeinschaften konnten in Bezug auf Zahl und Umfang nur in Teilen eingesetzt werden. Als entscheidende Vorteile erwie-



sen sich aber folgende Aspekte, welche die Nachteile (zumindest teilweise) ausgleichen oder aufheben konnten:

1. Im Unterschied zu seinen Zerfallsprodukten wird Uran über den Wasserpfad in großen Mengen weit verfrachtet (s.o.). Seine Chemotoxizität steht im Vordergrund. Weitere o.g. Schadstoffe bleiben (vorerst) unberücksichtigt.
2. Es ist eine exakte Nachbildung und Steuerung natürlicher wasserchemischer und hydraulischer Verhältnisse und ihre kontinuierliche Erfassung (Kinetik, Tracer-Studien) möglich.
3. Im Vergleich zur sorbierenden, akkumulierenden und exsudierenden Biomasse kann eine vergleichsweise große Wassermenge ($>20 \text{ m}^3$) eingesetzt werden. Die Rückwirkung der Organismen auf das Milieu im Verlaufe des Wachstums, Sedimentation usw. durch den Entzug von Nährstoffen, Schadstoffen, Ausscheidungen (z.B. Protonen) im Bereich von Tagen oder Wochen ist vernachlässigbar gering (außer CO_2 -Entzug bei starkem, schnellem Algenwachstum). Damit ist es möglich, bei nahezu konstanten wasserchemischen Verhältnissen, aber dynamischer biologischer Aktivität (Primärproduktion, Sedimentation/Atmungsverluste) quantitativ den Weg des Schadstoffs zu verfolgen (Innovation gegenüber bisherigen experimentellen Prüfungen in Mikro- und Mesokosmen).
4. Die für experimentelle Hypothesenprüfungen wichtigsten Prämissen (Variation nur einer Einflussgröße möglich; kontrollierte, steuerbare oder konstante Umweltbedingungen, Reproduzierbarkeit) können erfüllt werden.

Schließlich war von entscheidendem Vorteil, dass erstmalig auch eine Steuerung des pH-Wertes bzw. Ressourcenangebotes (Phosphat versus verfügbarer anorganischer Kohlenstoff) erprobt werden konnte.

Die Versuche gliederten sich problemorientiert in zwei Phasen:

- I. Uran-Sorption (Kinetik und Quantität) unter (weitestgehend) konstanten wasserchemischen Verhältnissen und Biomassen der Organismen

Ziel war es, zu Beginn die Festlegung von Uran an der Biomasse und an den von ihr beeinflussten anorganischen Oberflächen im Bereich von Minuten, Stunden und Tagen unter natürlichen Bedingungen zu verfolgen. Außerdem sollte die Dimension der Uranelimination erstmalig in einer vollständigen Bilanz zur Bemessung experimenteller Ansätze und einer Steuerung abgeschätzt werden.

Als potentielle Senken mussten berücksichtigt werden: Gefäß- und Rinnenoberflächen, Pflanzsubstrate (Kies), Aufwuchs (Biofilme der Rinnen- und Pflanzenoberflächen) und Detritus (incl. Bestandesabfall) in Pflanzkörben und Rinnen. Die Experimente wurden am Ende der Vegetationsperiode im September 2003 durchgeführt.
- II. Uran-Sorption und -Akkumulation im Verlaufe dynamischer Biomasseentwicklung (Primärproduktion) und Sedimentbildung (wasserchemische Verhältnisse im steady state)

Ziel war es, (i) die Sorptionsexperimente unter veränderten wasserchemischen Verhältnissen (erhöhte Wasserhärte bzw. Calciumkonzentration) zu wiederholen und anschließend (ii) bei zunehmender Biomasse (Wachstum) die *Akkumulation von Uran an und in den organischen Kompartimenten* zu quantifizieren. Im Ver-

laufe der Vegetationsperiode sollten *Stoffflüsse* quantifiziert werden (z.B. an die Primärproduktions- und Sedimentations-Rate gekoppelte Uranimmobilisierungsrate). In Verbindung damit wurde der Frage nachgegangen, in welchem Umfang Uran mit seinen sehr leicht wasserlöslichen chemischen Erscheinungsformen (karbonatische Spezies) aus neutralen und leicht basischen Wässern durch Pflanzen oder Algen „sonnenenergiegetrieben“ aus dem Wasser entfernt werden kann. Die Reinigung solcher Wässer mit chemisch-technischen Verfahren erfordert extreme pH-Veränderungen und damit in den gepufferten Wässern einen erheblichen Säure- oder Baseneintrag mit entsprechenden Aufwendung (s.o.) und Folgen für die Umwelt.

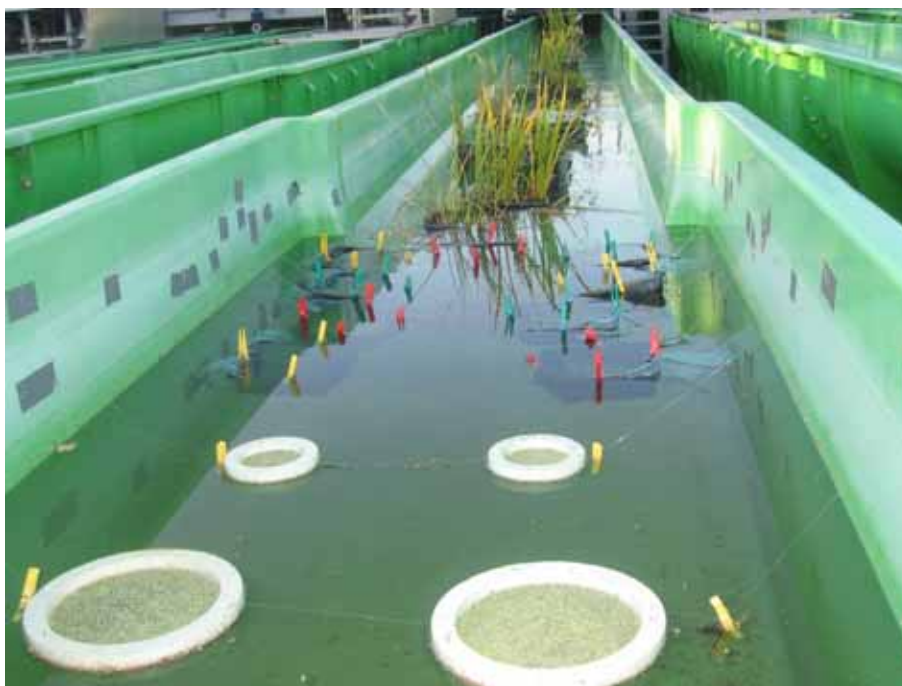


Abb. 68: Exponate von Teichlinsen (Schwimmringe), submersen und emersen Wasserpflanzen (Tauch- und Standtöpfe) in der Fließrinne mit Erweiterungsbecken während der Uran-Exposition
(Quelle: Autoren)

Die Experimente wurden im Verlaufe der Vegetationsperiode 2004 durchgeführt. Für die Versuche wurden die Rinnen 2 und 6 als Kontroll- bzw. Belastungsrinne in der Außenanlage eingesetzt. Substrate wie Sand und Kies wurden in die Rinnen erst mit den Makrophyten (Anzucht in Vorkulturen in unkontaminierten Pflanzenkörben mit definierter Quarzkiesfraktion) eingebracht. Weichsediment (Detritus) bildete sich erst im Verlaufe mehrwöchiger Versuche in den Vertiefungsbecken aus (Abb. 68, pools). Vergleichbares gilt für Biofilme (Periphyton, Protozoen etc.), die auf den Rinnenwänden und Kiesoberflächen aufwuchsen.

Bei einem mittleren Wasserstand von 30 cm betrug das Freiwasservolumen 28 m^3 . Die elektrische Leitfähigkeit wurde zu Beginn auf etwa $340 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ und der pH-Wert zwischen 7,0 und 7,3 (Versuch I) bzw. auf $600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ und der pH-Wert bei 7,4-7,6 stabilisiert (Versuch II). Im Langzeitversuch II ist es gelungen durch eine innovative CO_2 -Dosierung die durch die Photosynthese verursachten Verluste zu kompensieren, denn eine vollständige natürliche Nachlieferung, z.B. aus Quellen und Respiration war in der Anlage nur in geringem Umfang

gegeben. Damit wurde erreicht, dass das Uran während des Versuches in denselben leichtlöslichen chemischen Erscheinungsformen (Spezies) wie in den natürlichen Wässern vorlag.

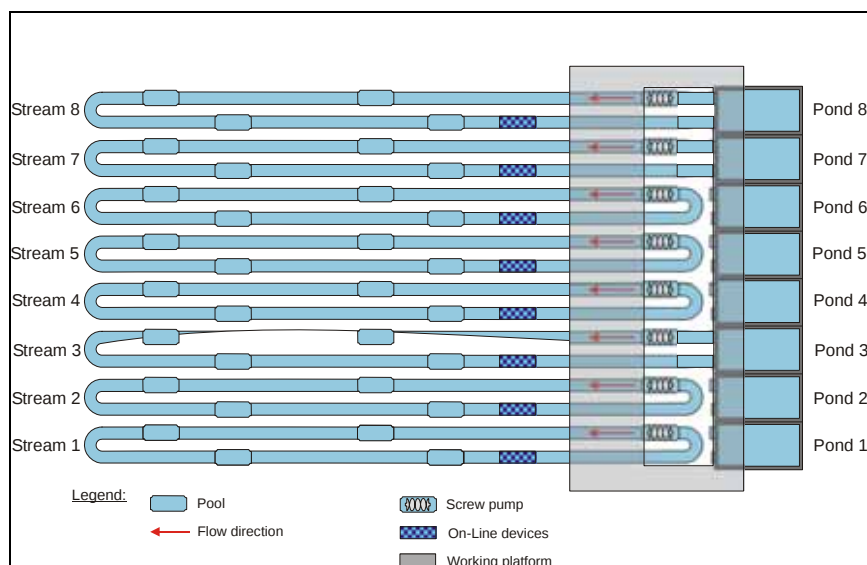


Abb. 69: Außensysteme der Fließ- und Stillgewässersimulationsanlage (FSA) des UBA in Berlin-Marienfelde.

Die Bereitstellung der Anlage und Messinfrastruktur erfolgte gegen Entgelt durch das Umweltbundesamt. Die Versuchsplanung, -durchführung (Dotierung, CO₂-Regime, Spezialanalytik zu Uran und Tracern, Einbringen von Makrophyten, Aufwuchsträgern und Sedimentfallen) sowie die Entsorgung und Endreinigung oblag der TU Dresden (Arbeitsgruppe Prof. G. Dudel).

Nach Versuchsende wurde das uranhaltige Wasser durch eine Säule mit einem speziellen Ionenaustauscher (Adsorber) der Fa. Wisutec GmbH geleitet und anschließend mit Konzentrationen von weniger als 15 µg·L⁻¹ in das Abwasser gegeben. Im Freiwasser der Rinne 6 betrug die Urankonzentration zu diesem Zeitpunkt etwa 75 µg·L⁻¹. Sämtliche mobilen Feststoffe wurden entfernt und gesondert entsorgt. Die Anlage wurde mechanisch gereinigt und mit verdünnter Säure und Betriebswasser gespült. Damit wurde ein Ablaufwert erreicht, der den WHO-Empfehlungen für Trinkwasser entspricht. In der Diskussion befindliche Grenzwerte wurden deutlich unterschritten (s.o.).

Vor Versuchbeginn wurde der GFK-Kunststoff, der in den Fließrinnen der FSA eingesetzt wird, auf sein Sorptionsverhalten gegenüber Uran geprüft. Diese Versuche zeigten, dass pro m² nur einige Mikrogramm Uran sorbiert wurden. Sie werden bereits durch stark verdünnte organische Säure quantitativ rückgelöst, so dass eine nachhaltige Fixierung auszuschließen ist. Die Versuche wurden beim Sächsischen Landesamt für Umwelt und Geologie (2003) sowie beim Berliner Landesamt für Gesundheitsschutz und technische Sicherheit (LaGetSi 2003, 2004) angemeldet. Beim Einsatz von Uran wurden nur analysenreine Laborchemikalien verwendet. Zum einen war dies ein Produkt der Fa. Merck (²³⁵U reduziert) zum anderen ein Altbestand (Reichenberger, Leipzig) mit natürlicher Isotopenzusammensetzung (eigene Messungen). Die eingesetzte Uran-Menge lag weit unterhalb der von der Strahlenschutzverord-

nung festgelegten Grenze von $6 \cdot 10^{-1} \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ für die uneingeschränkte Freigabe von festen Stoffen und Flüssigkeiten (s. StrschV, Anlage III, Tabelle 1).

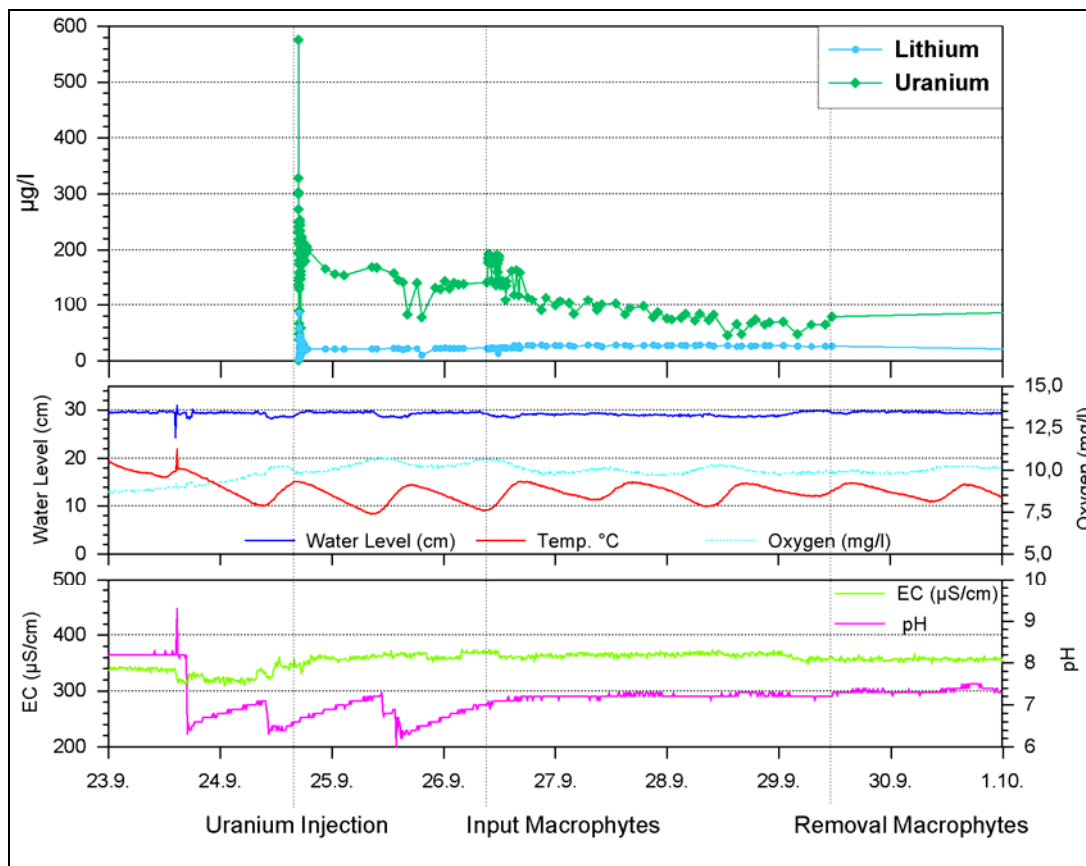


Abb. 70: Verlauf der Urankonzentration, eines inerten Tracers (Li), des Wasserstandes, der Wassertemperatur, der Sauerstoffkonzentration, der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes 2003 in der Fließrinne 6 der FSA.

Zur Quantifizierung der Uran-Sorption und -kinetik (Uranretentionsversuch I) an Aufwüchsen (Biofilmen) der Rinnenoberfläche (vor dem „Input Macrophytes“) und durch Makrophyten (submerse und emerse Wasserpflanzen), ihrem Substrat sowie assoziiertem Detritus (Phase zwischen „Input“ und „Removal Macrophytes“)

Am 24.09.2003 erfolgte die Urandotierung in einer Fließrinne des UBA in Marienfelde. Abb. 70 zeigt den Urankonzentrationsverlauf der wichtigsten Kenngrößen in den folgenden Tagen (Schwierigkeiten bei der Pufferung der pH-Werte sind zu erkennen). Innerhalb weniger Stunden erfolgte eine gleichmäßige Durchmischung und eine geringe Sorption von Uran an Oberflächen. Am 26.09.2003 wurden Sumpf- und Wasserpflanzen (verschiedene Ökotypen von *Phragmites australis*, *Thypha latifolia*, *Phalaris arundinacea*, *Juncus effusus*, *Glyceria maxima*, *Sparganium erectum*) in Kieskörben und Wasserlinsen *Lemna minor* in Schwimmrinnen eingesetzt (Abb. 68). Es erfolgte eine deutliche Verminderung der Urankonzentrationen im Wasser. Eine Kompartiment bezogene Differenzierung (Pflanzenkompartimente, Kies, Detritus, allochthoner Feststoffeintrag) steht zum Teil noch aus. Es wurden allein durch die schnellen Sorptionsprozesse Konzentrationswerte an der Biomasse erreicht, wie sie im Freiland und einer Schilfmesosokosmenanlage der TU Dresden bestimmt wurden, wo Wurzelraum-

prozesse bei unterschiedlicher Verweilzeit (pumping rate) im Blickpunkt standen (Abb. 71, Abb. 72).

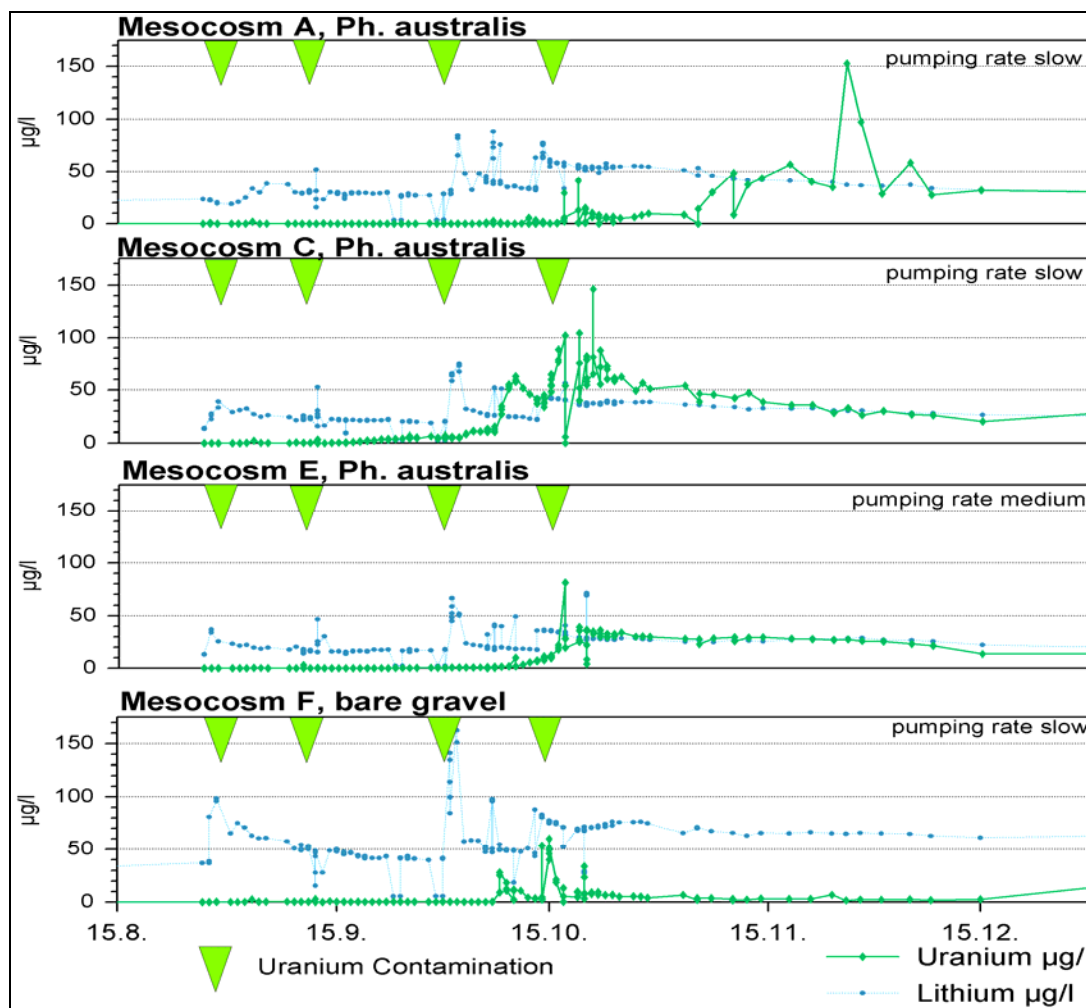


Abb. 71: Verlauf der Uran- und Lithiumkonzentration (inertler Tracer) im Abfluss einer Schilf-Mesokosmos-Anlage der TU Dresden nach mehrfacher Dotierung (grüne Pfeile)

Größe der mit Kies gefüllten Behälter: 2m³, geschlossener 3-jähriger Schilfbestand ohne freie Wasseroberfläche.

Der Langzeitversuch II (Vegetationsperiode 2004) befindet sich noch in der Auswertung. Durch die mit Kies gefüllten Behälter wurden die ersten Urandotierungen vollständig sorbiert, erst die dritte und vierte Dotierung führten zu nachweisbaren Urankonzentrationen im Mesokosmenwasser. Im nicht mit Schilf bepflanzten Vergleichsmesokosmos „F“ wurde eine stärkere Retention als in mit Schilf bepflanzten Behältern festgestellt. Der Effekt wird wahrscheinlich durch eine stärkere Biofilmentwicklung und fehlende Belüftung durch die Schilfwurzeln verursacht. Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen. Die Konzentrationsverläufe (Kinetik) zeigen eine ähnliche Dynamik wie in der Fließgewässer-Simulationsanlage.

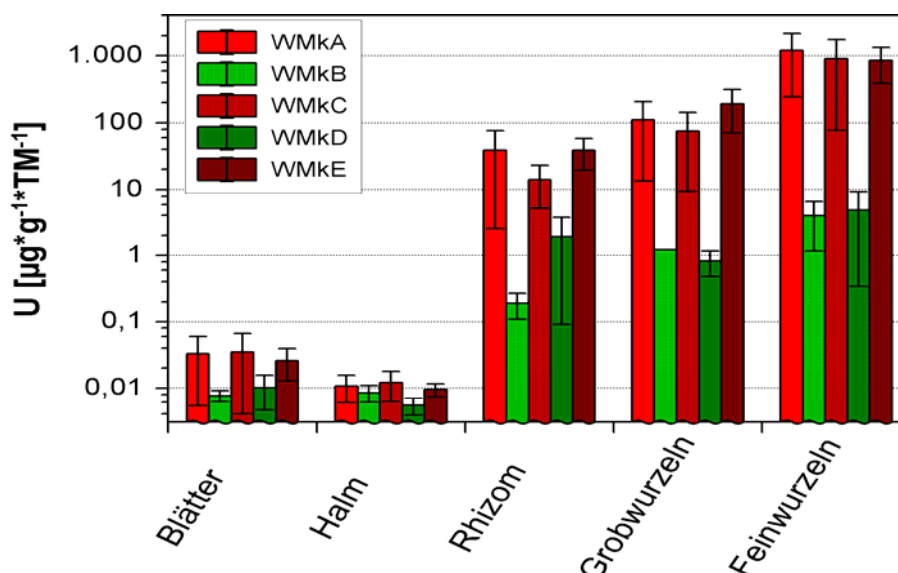


Abb. 72: Uran-Konzentration in Schilfkompartmenten nach einjähriger Versuchsdauer in urandotierten Mesokosmen (rot) und in Referenz-Mesokosmen (grün)
Konzentrationsdarstellung in logarithmischer Skala.

3.2.3 Schlussfolgerungen

Die wasserchemischen, hydrologischen Bedingungen und die bekannte natürliche Festlegung von Uran lassen sich in Mesokosmen simulieren. Das Problem, dass einzelne Festlegungsprozesse in einem natürlichen Gewässer nur schwer oder nicht identifiziert und optimiert werden können, kann somit gelöst werden. Grundlage für ihre Steuerung und die Optimierung der Prozesse ist die Beachtung geochemischer und hydrologischer Randbedingungen. Die Systeme bieten die Möglichkeit die biologischen Prozesse unter definierten (konstanten oder kontinuierlich veränderten) Randbedingungen zu analysieren und zu identifizieren. Eine externe Steuerung der Uranretention über die Veränderung der wasserchemischen Verhältnisse erscheint auch *in-situ* möglich. Vorerst sollte hierzu eine Pilotanlage etabliert werden, in welcher Dimensionierung und Wirkungsgrad überprüft werden können. Als gesichert gilt, dass relevante Mengen von Uran durch biologische Prozesse fixiert werden. Bedeutsam ist dabei die Biozönosestruktur und ihr Zuwachs in Wechselwirkung mit dem Milieu (hydrologischen und chemischen Verhältnisse) in den Feuchtgebieten oder adäquat konstruierten Anlagen („constructed wetlands“). Unter welchen Randbedingungen relevante Mengen von Uran aus dem Wasserpfad durch die Leistung der aquatischen Lebensgemeinschaften eliminiert werden, soll die Auswertung der in diesem Jahr durchgeführten Langzeitexperimente ergeben. Darüber hinaus sind neue Ergebnisse zur Ökotoxikologie des Urans zu erwarten.

Es ist geplant, einen Workshop am Umweltbundesamt im Dezember 2004 unter Beteiligung weiterer Projektverbundpartner und Kooperationspartner zu diesem Thema im Rahmen des Projektes „Umweltentlastungspotentiale von natürlichen und naturadäquat konstruierten Feuchtgebieten für kontaminierte Wässer des Uranbergbaus“ durchzuführen.

Bei einem fachübergreifenden Forschungsansatz, welcher skalenübergreifend mit Labor- und Mesokosmen-Versuchen abgestimmt wird, besteht die große Chance in relativ kurzer Zeit die wissenschaftlichen Grundlagen für die Planung, Gestaltung *einschließlich* der Steuerung und Optimierung kostengünstiger und effizienter „constructed wetlands“ für Uran und Arsen zu erarbeiten.

3.3 Einfluss von Totholz auf den vertikalen Wasseraustausch in Sandbächen

Brandenburgische Technische Universität Cottbus (BTU), Lehrstuhl Gewässerschutz,
Forschungsstelle Bad Saarow ¹¹

Hintergrund und Zielsetzung

Das hyporheische Interstitial (HI) - das Lückensystem fluvialer Sedimente als Übergangszone zwischen fließender Welle und Grundwasserbereich - leistet vielfältige Gewässerfunktionen (Lebensraum vieler aquatischer Organismen und ein wichtiges Teilkompartiment für Stoffumsetzungsprozesse in Fließgewässern). Im HI von Sandbächen umströmt das Bachwasser mit zur fließenden Welle stark verlängerter Aufenthaltszeit ausgedehnte Sedimentoberflächen, die durch Mikroorganismen besiedelt sind. In Bächen erfolgen weit über 90 % des Stoffumsatzes in diesem Teilkompartiment. Die Ausdehnung und die Funktionsfähigkeit des HI hängt wesentlich von der Größe des Wasseraustauschs zwischen der frei fließenden Welle und dem Porenwasserraum der Sedimente und damit von den hydraulischen Bedingungen ab.



Abb. 73: Beispiel für einen natürlicher Bach mit Totholz (Schlaube, Lieberose Heide)
(Quelle: M. Mutz)

¹¹ Autoren: M. Mutz, E. Kalbus (je BTU), S. Meinecke (UBA)

Die mikrobiellen Umsatzraten im Bach werden durch den advektiven Transport (Fließrichtung als bevorzugte Transportrichtung) von einerseits Substraten und Sauerstoff aus dem Bachwasser in das HI und andererseits Stoffwechselendprodukten aus dem HI in die frei fließende Welle des Baches bestimmt. Ein geringer vertikaler Wassertransport kann daher der Flaschenhals für den Stoffumsatz eines Baches sein und damit z.B. die Selbstreinigung von biologisch abbaubaren Belastungen einschränken.

Dieser vertikale Wasser- und Stoffaustausch wird in Tieflandbächen mit nur geringem Gefälle und ohne nennenswerte Wasserspiegelsprünge wahrscheinlich durch kleinräumige Druckgradienten auf der Gewässersohle angetrieben (Mutz und Rohde 2003). Solche Druckgradienten entstehen beim Um- und Überströmen von Hindernissen und Gewässerbettstrukturen und sind u.a. für in einem Sandbett eingebettete und überströmte Kugeln in Laborexperimenten nachgewiesen (Hutchinson und Webster 1998). Es wird vermutet, dass in naturnahen Sandbächen Totholz ebenfalls solche Austauschprozesse auslöst bzw. fördert.

Tab. 40: Durchgeführte Experimente

Bezeichnung	Versuch
CONTROL-1	ebene Sandsohle; $v = 0$
CONTROL-2	ebene Sandsohle; $v = 0$
SAND-1	ebene Sandsohle; $v = 0,14 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
SAND-2	ebene Sandsohle; $v = 0,11 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
WOOD-1	Sohle mit Holz und Strukturen; $v = 0,13 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
WOOD-2	Sohle mit Holz und Strukturen nach temporär erhöhtem Abfluss; $v = 0,13 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
WOOD-3	Sohle mit Holz und Strukturen nach temporär erhöhtem Abfluss; $v = 0,16 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Totholz ist ein Strukturelement naturnaher Tieflandbäche (Abb. 73) und erzeugt insbesondere in Sandbächen komplexe turbulente Strömungen und ausgeprägte Gerinnestrukturen (Mutz *et al.* 2000, Mutz 2003).

Ziel des in der FSA durchgeführten Experimentes war es zu erforschen, ob und wie durch Holzeintrag der vertikale Wasseraustausch zwischen fließender Welle und Sedimentporenwasserraum in einem Sandbach verändert wird. Die Untersuchungen bilden eine Grundlage für alternative Bewirtschaftungskonzepte kleiner Tieflandbäche. Darin sollen durch Pflege der Ufergehölze ein naturgemäßer Holzeintrag und damit eine nachhaltig Verbesserung der gewässerinternen Selbstreinigungsprozesse gefördert werden.

Ein solcher Versuch kann nur unter kontrollierten Bedingungen in einer zirkulierenden Fließrinne durchgeführt werden. Diese Fließrinne muss zu den Tieflandbächen vergleichbare Reynoldszahlen¹² sowie Sohlstrukturen vergleichbarer Dimension aufweisen.

Methoden

In zwei Fließrinnen in der Hallenanlage der FSA wurden vergleichende Untersuchungen mit und ohne Holz durchgeführt. Die Rinnen waren mit 20 cm Quarzsand (Porosität = 0.34)

¹² Dimensionslose Kennzahl, die das Verhältnis von Trägheits- zu Reibungskräften darstellt. Sie charakterisiert die Umströmung eines Körpers bzw. Durchströmung eines Hohlraumes von einem Fluid.

gefüllt. Der Wasserstand betrug zwischen 11,5 und 12,5 cm. Die Versuche wurden bei mittleren Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 10 bis 20 cm·s⁻¹ durchgeführt (Tab. 40).

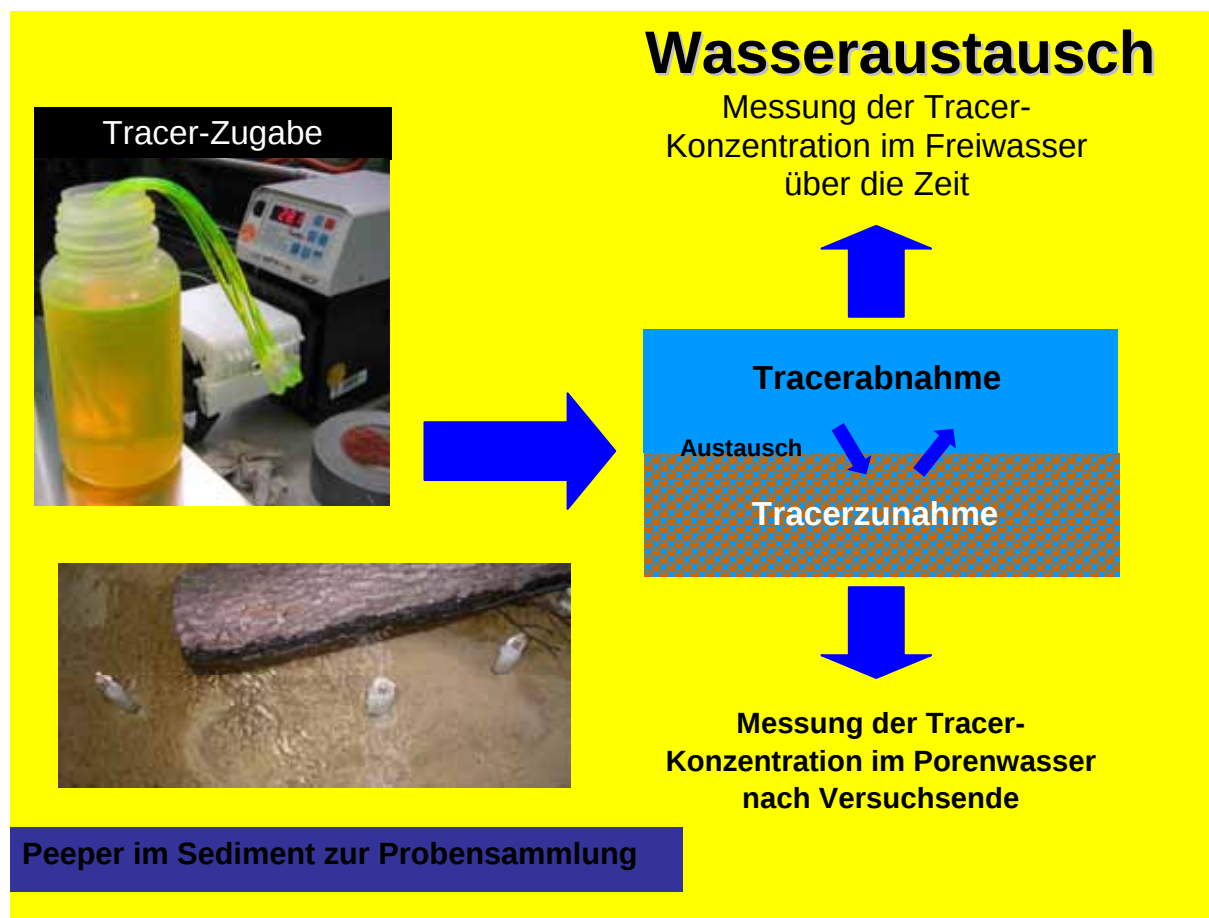


Abb. 74: Tracer-Zugabe, Peeper und schematische Darstellung des Wasseraustausches

Das Holz - insgesamt 50 Holzobjekte entsprechend 5,5 dm³ Holz·m⁻² Gewässersohle - wurde so eingebracht, dass sich eine für holzreiche Bäche typische natürliche Position und Dichte ergab. Nach Einbringung der für den Versuch vorgesehenen Holzmenge wurden die Rinnen auf die entsprechende Fließgeschwindigkeit eingestellt und so mindestens 8 Tage bis zur Tracer-Zugabe betrieben, um die Anpassung der Sandsohle an die veränderten hydraulischen Bedingungen zu ermöglichen. Die Position des Holzes und die durch dessen Einbringung verursachten Sohlstrukturänderungen wurden photogrammetrisch und durch direkte Vermessung erfasst und über 2,5d-Modellierung der Sohle mit GIS (ARC/Info) quantifiziert.

Der vertikale Wasseraustausch wurde über die Abnahme eines in die fließende Welle eingemischten gelösten Tracers (Uranin, C₂₀H₁₀O₅Na₂) mit der Zeit gemessen (Abb. 74). Um die Photooxidation des lichtempfindlichen Tracers während der mindestens 7 Tage andauernden Experimente zu verhindern, wurden die Rinnen mit lichtdichter Folie abgedeckt. Durch die lange Fließzeit konnten auch geringe Austauschraten mit ausreichender Sicherheit bestimmt werden. Die Kinetik der Tracer-Abnahme in der fließenden Welle wurde durch Onlinemessung der Fluoreszenz (Turner Field Fluorometer 10-AU-005) sowie durch Messungen aus geschöpften Wasserproben (Hitachi F-2000 Fluoreszenz-Spektralphotometer) erfasst. Am Ende eines Experiments wurde die Tiefenverteilung des Tracers im Sediment-Porenwasser aus Se-

dimentkernen und zuvor exponierten Peepern (Porenwassersammler mit mehreren abgegrenzten Kammern zur Erfassung vertikaler Konzentrationsprofile) ermittelt.

Ergebnisse

In Folge des Holzeintrages wurden 47 % der Gewässersohle umstrukturiert, nach der Simulation eines erhöhten Abflusses durch vorübergehende Erhöhung der Fließgeschwindigkeit auf $0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ stieg der umstrukturierte Anteil auf 72 % (Abb. 75). Die Hochwassersimulation vergrößerte insbesondere die Ausdehnung der Sandrippelbereiche (ripples) und die Ausdehnung der Tiefstellen durch Strömungsabriss an längs ausgerichteten Holzobjekten (deflector pools).

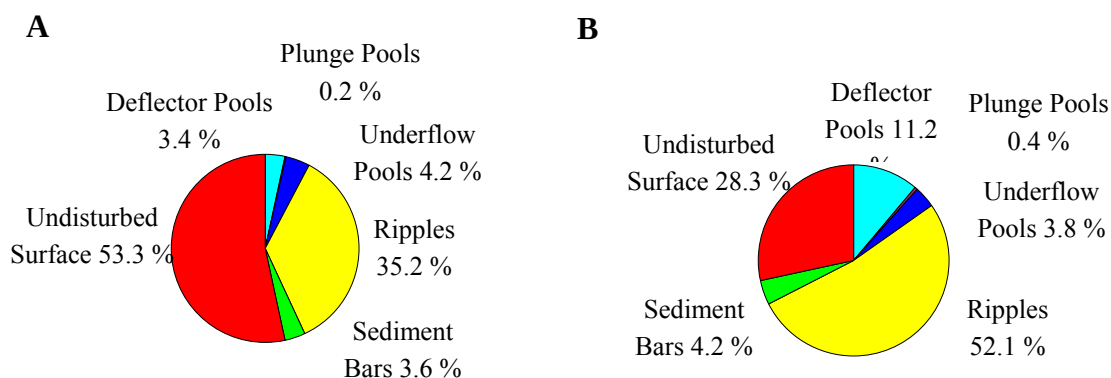


Abb. 75: Relative Ausdehnung der durch Holz ausgelösten Sohlstrukturen

A bei einer mittleren Strömung von $13 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, B nach Simulation eines erhöhten Abflusses durch vorübergehenden Erhöhung auf $20 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Messungsbedingungen $13 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$)

Ohne Strömung war kein vertikaler Wasseraustausch messbar. Mit Strömung ergab sich sowohl bei ebener Sohle ohne Holz als auch bei der nach Holzeintrag strukturierter Sohle ein gut messbarer Austausch. Die Kinetik der Tracer-Abnahme zeigte klar zwei sich überlagernde Austauschprozesse mit unterschiedlich hohen Austauschraten (Abb. 76). Die Austauschrate des intensiveren Prozesses wurde in allen Experimenten durch den Holzeintrag signifikant erhöht, während die Rate des schwächeren Austauschprozesses durch den Holzeintrag nicht verändert wurde (Abb. 77).

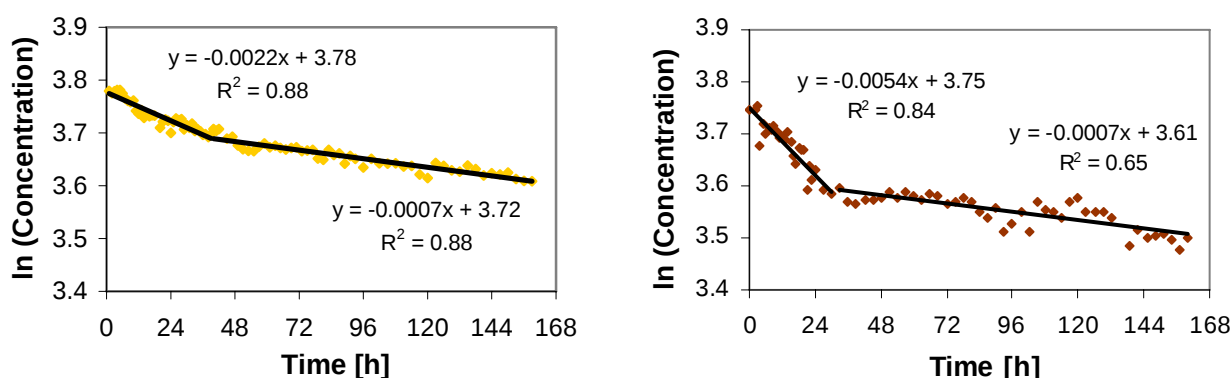


Abb. 76: Kinetik der Konzentrationsabnahme des Tracers in der fließenden Welle
Linke Abbildung ohne Holz, rechte Abbildung nach Holzeintrag.

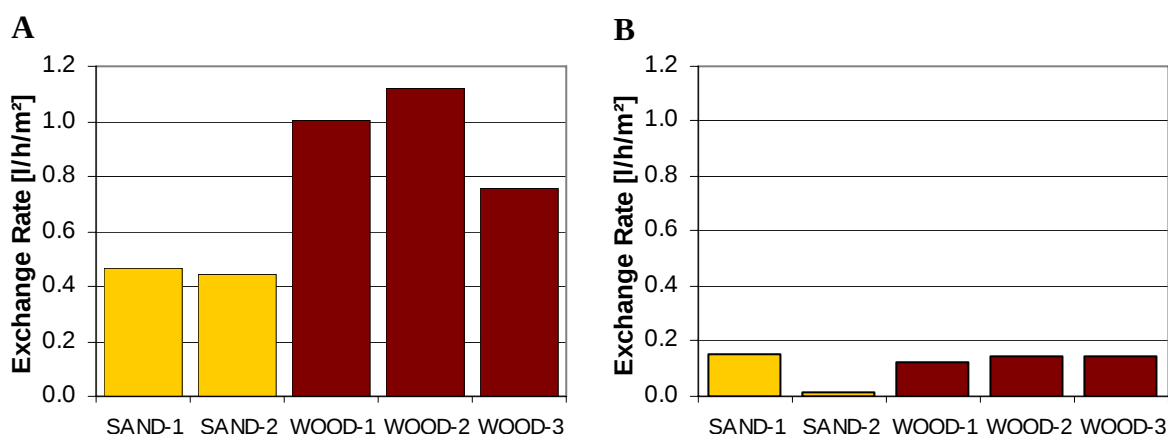


Abb. 77: Austauschraten der beiden sich überlagernden Teilprozesse des vertikalen Wasseraustauschs
A intensiverer Teilprozess, B schwächerer Teilprozess. SAND = Austauschraten ohne Holz, WOOD = Austauschraten mit Holz bei drei verschiedenen Strömungsbedingungen..

Während der Versuche wurden erwartungsgemäß überwiegend die oberen Schichten des Porenraumes des 20 cm tiefen Sedimentes ausgetauscht. Die Eindringtiefe zeigte eine starke räumliche Variabilität (Abb. 78), war aber in den Versuchen mit Holz signifikant erhöht. Insbesondere an den durch Holz verursachten Sedimenttransportkörpern (Sandriffel) ergab sich eine starke Tracereinmischung. Holzobjekte erhöhten aber auch direkt die Tracereinmischung im unmittelbaren Rückstaubereich der Objekte. Die Muster der Tracereinmischung an ausgewählten Holzobjekten und Sohlstrukturen entsprachen nur zum Teil den aus der technischen Hydraulik ableitbaren Modellvorstellungen über den vertikalen Wasseraustausch an Sohlstrukturen.

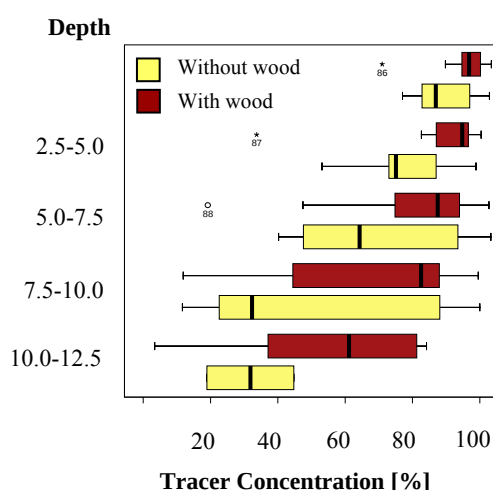


Abb. 78: Eindringtiefe des Tracers in die Gewässersohle in Versuchen mit und ohne Holz
Angabe der Tracer-Konzentration in % der Freiwasserkonzentration.



Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Durch Holzeintrag wird in Sandbächen der vertikale Wasseraustausch zwischen fließender Welle und hyporheischem Interstitial gesteigert. Der Austausch erfolgt in zwei sich überlagernden Teilprozessen unterschiedlicher Intensität. Holz erhöht die Austauschrate des intensiveren Prozesses und steigert die Eindringtiefe von Bachwasser in das Gewässerbett. Durch Holz ausgelöste Sohlstrukturen als auch die direkte hydraulische Wirkung des Holzes verursachen die verbesserte Koppelung von Freiwasser und Porenraum. Die Ergebnisse haben Bedeutung für die Bewirtschaftung von Sandbächen und weisen auf eine mögliche Steuerung der Selbstreinigungskapazität der Gewässer durch Förderung eines naturgemäßen Holzeintrags. Die Arbeiten werden derzeit zur Publikation in einer internationalen wissenschaftlichen Fachzeitschrift aufbereitet.



3.4 Untersuchung des Ausgasungsverhaltens volatiler Stoffe aus Fließgewässern

Universität Osnabrück, Institut für Umweltsystemforschung ¹³

Zur Beurteilung der Umweltgefährdung durch organische Substanzen werden neben aufwendigen Monitoring-Programmen auch Modelle zur Expositionsabschätzung und Risikobewertung wie EUSES (EC 1996) verwendet. Derartige Multimodiamodelle beschreiben die Umwelt meist als homogen durchmischte Kompartimente mit vielfältigen Abbau- und Transferprozessen. In der letzten Zeit wurden verstärkt auch georeferenzierte Modelle untersucht, die die Möglichkeit eröffnen, Konzentrationsverläufe räumlich bezogen zu berechnen und den Zusammenhang zwischen Emission und Immission modellhaft abzubilden. Hier ist unter anderem das Modell GREAT-ER (Geo-referenced Regional Exposure Assessment Tool for European Rivers) zu nennen (Fejtel *et al.* 1996), das im Rahmen eines Projektes des Umweltbundesamtes für zwei große deutsche Flusseinzugsgebiete aufbereitet und evaluiert wurde (Hess *et al.* 2004).

Organische Chemikalien unterliegen nach ihrer Einleitung in Vorfluter vielfältigen Prozessen der Umwandlung, Anreicherung und Elimination. Die Ausgasung aus dem Wasserkörper (Volatilisierung) ist einer der wichtigsten Eliminationsprozesse, mit dem Chemikalien aus aquatischen Ökosystemen entfernt werden. Eine wesentliche Voraussetzung für den Einsatz von Expositionsmodellen wie GREAT-ER ist die richtige Beschreibung und Parametrisierung der eingehenden Modellteile. Vergleiche von gemessenen und modellierten Konzentrationen entlang des Mains haben gezeigt, dass die Quantifizierung der Ausgasung für viele Stoffe mit großen Unsicherheiten behaftet ist (Klasmeier & Matthies 2001). Um die Volatilisierung unter natürlichen Bedingungen zu ermitteln, müssen Umwelteinflüsse wie Temperatur, Wasser- und Luftbewegung sowie mittlere Wassertiefe berücksichtigt werden. Das Ausmaß, in dem diese Parameter die Ausgasung aus natürlichen Gewässern beeinflussen, ist momentan nicht hinreichend bekannt. Eine detaillierte Untersuchung zu den Auswirkungen der wesentlichen Einflussgrößen auf die tatsächliche Ausgasungsrate semivolatiler (halbflüchtiger) und volatiler Stoffe aus natürlichen Gewässern ist deshalb dringend erforderlich.

3.4.1 Versuchsdurchführung

Im Jahr 2003 wurden in den Fließbrinnen der FSA insgesamt 7 Versuchsreihen zur Ausgasung von Methyl-tertiärbuthylether (MTBE) bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen (mit/ohne Sediment, Fließgeschwindigkeit $0,1 - 0,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, Temperatur) durchgeführt. Diese Versuche dienten als Vorversuche zur Identifizierung der wichtigsten Einflussparameter und der Größenordnung ihrer möglichen Auswirkungen auf die Ausgasungsrate von MTBE in Fließgewässern.

Die Versuche wurden in 106 m langen Rinnen durchgeführt, wobei das Wasser in den Rinnen mittels einer Schneckenpumpe mit konstanter Fließgeschwindigkeit ($0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ bzw. $0,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) im Kreis geführt wurde. Der Wasserstand in den Rinnen betrug während der Versuche etwa 35 – 40 cm, woraus ein Freiwasservolumen von 32 – 38 m³ resultierte. Es wurden für jeden Versuch jeweils 3300 mL MTBE (2,5 kg) in etwa 400 L Wasser gelöst und kontinuierlich zu dem Versuchswasser so zudosiert, dass die gesamte Menge genau während eines Rinnenumlaufs eingemischt wurde. Dadurch wurde sehr schnell eine gleichmäßige, homo-

¹³ Autoren: Klasmeier, J. (Uni Osnabrück), Meinecke, S. (UBA)

gene Verteilung des MTBE in der gesamten Wasserphase erreicht, was die Voraussetzung für die kinetische Auswertung der Ausgasung ist.

Die Abnahme der MTBE-Konzentration mit der Zeit wurde durch kontinuierliche Messungen der Konzentration an Gesamt-Kohlenstoff (TC) im Wasser der Versuchsrinnen ermittelt. Ein Ausblasen des anorganischen Kohlenstoffs (CO_2) vor der Analyse war aufgrund der relativ hohen Flüchtigkeit von MTBE nicht möglich, da hierbei auch nicht quantifizierbare Anteile der Zielsubstanz aus der Probe entfernt worden wären. Der Messwert beinhaltet somit neben dem organischen Kohlenstoff (dem MTBE) auch den anorganischen Kohlenstoff der im Betriebswasser gelösten Substanzen (im wesentlichen CO_2). Der dadurch verursachte „TC-Blindwert“ betrug bei den Versuchen etwa $15 - 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ und unterlag keinen größeren Schwankungen. Die rechnerische Startkonzentration an MTBE bei den einzelnen Versuchen betrug etwa $70 - 80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, der TC-Anteil des MTBE zu Versuchsbeginn lag also mit etwa $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ deutlich über dem Blindwert. Die gemessenen Startkonzentrationen von $60 - 70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ TC bestätigten diese vorab gemachten Abschätzungen. Der Versuch wurde beendet, wenn die gemessene TC-Konzentration über 12 Stunden nicht mehr signifikant abnahm. Dies war in der Regel nach 3-4 Tagen der Fall. Zusätzlich wurde in einem Versuch eine Überprüfung durch spezifische MTBE-Analysen von regelmäßigen Stichproben mittels Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektion (GC/FID) durchgeführt. Bei diesem Versuch wurde aufgrund der sehr viel geringeren Nachweisgrenze und des geringeren Blindwertes der GC/FID-Analytik gegenüber der TC-Analytik etwa 1 Woche weiter gemessen.

3.4.2 Auswertung

Der zeitliche Verlauf der Konzentrationsabnahme wurde zunächst grafisch aufgetragen. Die Ergebnisse deuteten darauf hin, dass die Abnahme näherungsweise nach einer Kinetik erster Ordnung verläuft. Im Idealfall würde dies bedeuten, dass die Randbedingungen des Versuchs (Fließgeschwindigkeit, Luft-Turbulenzen, Temperaturen) nur in einem solchen Ausmaß während der einzelnen Versuche variierten, dass kein signifikanter Effekt auf die Ausgasungsrate auftritt. In diesem Fall ist die Ausgasung lediglich proportional zur Konzentration in der Wasserphase. Aus den Messdaten wurde deshalb unter Annahme einer Kinetik erster Ordnung für jeden Versuch eine Ausgasungsrate (k_{volat}) mittels Regressionsanalyse berechnet. Die Auswertung der spezifischen Analysedaten für MTBE im Kontrollversuch erfolgte separat.

3.4.3 Vorläufige Ergebnisse

Abb. 79 zeigt beispielhaft die Ergebnisse der TC-Messung und die Wassertemperatur in einem der Vorversuche. Die exponentielle Abnahme der TC-Konzentration ist aus der Abbildung gut zu erkennen. Des weiteren ist der Tagesgang der Temperatur mit einer Amplitude von etwa 8°C zu sehen. Die Ergebnisse der anderen Versuche zeigten sowohl für die TC-Abnahme als auch für die Temperatur einen sehr ähnlichen Verlauf. Die Amplitude des Tagesgangs der Temperatur ist allerdings in den anderen Versuchen mit $3 - 5^\circ \text{C}$ etwas geringer.

Die Konzentrationsabnahme von MTBE ermittelt als TC-Abnahme ließ sich in allen sieben Versuchen gut mit einer Kinetik erster Ordnung anpassen. Die mittels spezifischer GC/FID-Analytik ermittelten Konzentrationen im Kontrollversuch stimmten gut mit den TC-Werten nach Abzug des Blindwertes überein. Die ermittelten Ausgasungsraten unterschieden sich um weniger als 10 %, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die TC-Messwerte eine ausreichend genaue Abschätzung der Ausgasungsraten für den Zweck der Vorversuche erlauben.

Die Messwerte im niedrigen Konzentrationsbereich (bis $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), die mit dem TC-Gerät nicht erfasst werden können, ließen keine Anzeichen einer Konzentrationsabhängigkeit der Kinetik erkennen, da sich bei der Regressionsanalyse auch für diesen Wertebereich dieselbe Geschwindigkeitskonstante für die Ausgasung ergab. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ergaben für die 7 Vorversuche Halbwertszeiten für die Ausgasung von 6 - 33 Stunden.

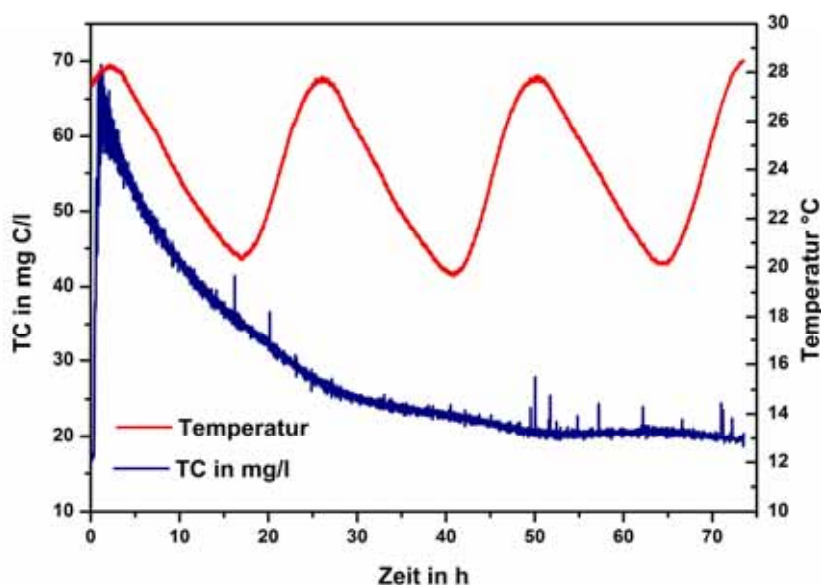


Abb. 79: MTBE-Abnahme bei $0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ Fließgeschwindigkeit dargestellt als TC-Abnahme (TC= total carbon) über die Zeit

Einfluss der Fließgeschwindigkeit

Je ein Versuchsansatz mit einer Fließgeschwindigkeit von $0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ und $0,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ lief bei einer mittleren Wassertemperatur von ca. 24°C ab. Somit ist keine Auswirkung der Temperatur auf die beobachtete Ausgasungsrate zu erwarten. Die Ergebnisse dieser 3 Versuche bestätigen die Vermutung, dass mit zunehmender Fließgeschwindigkeit die Ausgasung von MTBE aus dem fließenden Wasser beschleunigt wird. Die ermittelten Ausgasungsraten nehmen mit zunehmender Fließgeschwindigkeit signifikant zu. Die berechneten Halbwertszeiten betrugen 17h ($0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 10h ($0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) und 6h ($0,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Dabei ist auffällig, dass die Zunahme der Ausgasung mit der Fließgeschwindigkeit nicht linear zu verlaufen scheint. Die Daten deuten stattdessen auf eine schwach ausgeprägte exponentielle Zunahme hin.

Einfluss der Temperatur

Die Temperaturwerte weisen wie erwähnt eine Tag/Nacht-Schwankung mit einer Amplitude von $3 - 8^\circ \text{C}$ auf (siehe Abb. 79). Diese Schwankungen wirken sich nicht signifikant auf die Ausgasungskinetik aus. Die Ergebnisse aller Versuche lassen sich mit einer einheitlichen (mittleren) Ausgasungsrate gut anpassen, sodass eventuell auftretende kurzfristige Schwankungen aufgrund der Temperaturänderungen nicht negativ ins Gewicht fallen.

Andererseits ist eine deutliche Zunahme der ermittelten Ausgasungsraten mit höherer mittlerer Temperatur in den jeweiligen Versuchen bei gleicher Fließgeschwindigkeit, aber unterschiedlichen mittleren Temperaturen zu beobachten. Theoretisch sollte der Einfluss der Temperatur durch die Temperaturabhängigkeit des Wasser/Luft-Verteilungskoeffizienten (K_{AW}) erklärbar sein. Hierzu sind aber weitere Untersuchungen nötig, da die Ergebnisse der Vorversuche keine eindeutigen Schlüsse zulassen. So würde sich bei Hochrechnung der bisherigen Ergebnisse die Halbwertszeit der Ausgasung bei $0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ Fließgeschwindigkeit im Temperaturintervall 16° bis 25° C und bei $0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ im Intervall 2° bis 24° C verdoppeln.

Einfluss von Turbulenzen

Bei einer Fließgeschwindigkeit von $0,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ wurde ein zusätzlicher Ansatz durchgeführt, bei dem durch das Einsetzen von Steinquadern in das Fließgerinne künstlich Turbulenzen in der Wasserphase erzeugt wurden. Die durchschnittlichen Wassertemperaturen waren in beiden Ansätzen mehr oder weniger gleich (16° C bzw. 17° C), so dass kein signifikanter Einfluss der Temperatur zu erwarten ist. In dem „turbulenten Ansatz“ wurde eine deutlich erhöhte Ausgasung gegenüber dem Kontrollversuch ermittelt. Die Halbwertszeit verringerte sich von ca. 9 h auf etwa 6 h. Dieser Vorversuch bestätigt eindeutig einen möglichen Einfluss der Morphologie auf die Ausgasung von organischen Chemikalien aus natürlichen Fließgewässern. Bei erhöhter Rauigkeit des Flussbettes ist mit zunehmenden Turbulenzen und somit erhöhter Ausgasung zu rechnen.

Einfluss von Sorption

Grundsätzlich ist die Möglichkeit einer Beeinflussung der Ergebnisse durch Sorption an der Oberfläche der Versuchsrinnen sowie an das Sediment (sofern vorhanden) bei der Auswertung der Ergebnisse in Betracht zu ziehen. Für MTBE, das einen sehr geringen K_{OC} -Wert (14) aufweist, war dies allerdings nicht zu erwarten. Die Ausgasungsraten in zwei Vorversuchen in Rinnen mit und ohne Sediment und ansonsten gleichen Randbedingungen (Fließgeschwindigkeit, Temperatur) waren nicht signifikant verschieden. Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme, dass die Ausgasung von MTBE in den bisherigen Versuchen nicht durch Sorptionsvorgänge irgendwelcher Art beeinträchtigt wird.

3.4.4 Zusammenfassung

Die 7 Versuchsserien bestätigen, dass die Fließrinnen-Mesokosmen der FSA auch für Ausgasungsversuche von volatilen Stoffen gut geeignet sind. Das Ausgasungsverhalten ließ sich stets mit einer Kinetik 1. Ordnung befriedigend beschreiben, wobei Halbwertszeiten zwischen 6 bis 33 h ermittelt wurden.

Auch der Einsatz der TOC-Online-Messgeräte, bei dem Summenparameter wie der TC (Gesamtkohlenstoff) die Abnahme der Stoffkonzentration im Wasser analytisch dokumentieren, erwies sich im Vergleich zu einem speziellerem gaschromatischen Verfahren (GC/FID) als durchaus praxistauglich.

Wie zu erwarten war, wurde die Ausgasung bei größerer Fließgeschwindigkeit beschleunigt, jedoch ist der Einfluss nicht linear, sondern durch eine Exponentialfunktion beschreibbar.



Turbulente Bedingungen trugen deutlich zur Beschleunigung der Ausgasung bei, so dass die Rauigkeit der Gewässersohle für verfeinerte Modelle berücksichtigt werden sollte.

Der Einfluss der Wassertemperatur auf den Austrag volatiler Stoffe erwies sich nach den bisherigen Ergebnissen bei höherer Fließgeschwindigkeit deutlich geringer als bei langsamerer.

3.4.5 Ausblick

Insgesamt zeigen die durchgeführten Versuche, dass Fließgeschwindigkeit, Temperatur und Turbulenz der Wasserphase die Ausgasung von MTBE aus Fließgewässern beeinflussen. Aufgrund der begrenzten Anzahl an Versuchen ist jedoch noch keine ausreichend abgesicherte quantitative Aussage über den Einfluss einzelner Parameter auf die Ausgasungsrate von MTBE möglich.

Auch der mögliche Einfluss der Windgeschwindigkeit kann mit den bisherigen Versuchsreihen nicht im ausreichenden Maße überprüft werden. Hierzu müssen noch ergänzende Versuche unter kontrollierten, möglichst einheitlichen Bedingungen durchgeführt werden. In weiteren Versuchsreihen sollen die Ergebnisse der bisherigen Versuche bestätigt werden sowie möglichst quantitative Beziehungen für den Einfluss einzelner Parameter auf die Ausgasungsrate ermittelt werden. Zusätzlich muss die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Substanzen geprüft werden. Dazu ist geplant, Versuche mit zwei häufig verwendeten Duftstoffen durchzuführen. Diese Stoffe werden auf Basis ihrer spezifischen Eigenschaften so ausgewählt, dass eine unproblematische Handhabung gegeben ist und diese mit einer deutlich niedrigeren Startkonzentration (Faktor 1000-10000) parallel zum MTBE eingesetzt werden können. Die spurenanalytische Messung der Proben auf MTBE bzw. die beiden Duftstoffe werden in Kooperation mit der TU Dresden und der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

4 Optimierung für den weiteren Betrieb

4.1 Anlagentechnik

Der technische Betrieb der FSA konnte durch zahlreiche Veränderungen und Verbesserungen weiter optimiert werden. Hierbei wurde hauptsächlich auf die Erfahrungen aus der Einfahrphase zurückgegriffen. Ziel der Veränderungen und Verbesserungen beim Anlagenbetrieb war es, zum einen das Versuchsumfeld weiter an naturnahe Bedingungen anzupassen und zum anderen die Qualität bei der Sicherstellung des technischen Betriebs zu gewährleisten.

Im Folgenden werden die vier wichtigsten Projekte hierzu näher erläutert:

1. **Lichtmanagement:** Im Dezember 2002 wurden zusätzlich je 2 Quecksilberdampf lampen (HQI) à 400 W über den 8 Teichen der Hallenanlage installiert und in Betrieb genommen (Abb. 80). Diese von der Fa. SEMPERLUX finanzierte Aufstockung der Teichbeleuchtung von je 2 x 2000 W HQI-Leuchten war erforderlich, da die zunächst vom genannten Auftragnehmer installierte Ausleuchtung der Teiche nicht der Leistungsbeschreibung entsprach (vgl. Abschlußbericht Einfahrphase, UBA 2003, Kap. 3.1.3.2). Über den je 4 Beruhigungsbecken der 8 Fließrinnen in der Halle wurden im Dezember 2003 je eine weitere Leuchtstofflampe installiert. Damit ist jedes dieser Beruhigungsbecken mit vier Leuchten gleichmäßig und gut ausgeleuchtet. Im März 2003 wurden ca. 200 Meter grüne Kunststoffplanen aufgehängt, um unerwünschtes Streulicht von den Seitenfenstern auf die Versuchssysteme in der Halle zu unterbinden. Diese Maßnahme beruht auf den Ergebnissen der Einfahrphase, im Rahmen derer sich die zunächst aufgehängten weißen Folien als nicht ausreichend erwiesen hatten (vgl. Abschlußbericht Einfahrphase, UBA 2003, Kap. 3.1.3.4)



Abb. 80: Lampengestell über einem Teich in der Halle mit 2 x 2000 W HQI-Leuchten (Mitte) sowie den beiden 400 W HQI-Leuchten.

Im Hintergrund sind die durch Folien abgehängten Seitenfenster zu erkennen (Quelle: Autoren)



2. **Temperaturmanagement:** Die FSA-Halle besitzt eine Temperatur-/Luftfeuchterege-lung, die sowohl für den Sommer- als auch für den Winterbetrieb ausgelegt ist. Hierzu werden entweder Lüftungssysteme (Abluftventilatoren, Seitenfenster, Dachklappen) zu- oder abgeschaltet oder die Fußbodenheizung aktiviert. Eine Verbesserung der dazu gehörigen Regelung über die Gebäude-Leittechnik (GLT) konnte schon im Jahre 2002 erfolgreich umgesetzt werden. Als besonders effektiv zur Kühlung der Halle bei hei-ßen Sommern erwies sich das Öffnen von gegenüberliegenden Kranbahntoren bzw. -klappen (hohe Luftwechselzahl, Durchzug). Zudem bestand die Notwendigkeit, den Anflug von Insekten in die Halle zu ermöglichen (s. u.). Aus diesem Grund wurden im Juni 2003 an den beiden äußeren Kranbahntoren (Breite mal Höhe: (4 x 4 m) der Süd-seite sowie am mittleren Kranbahntor der Nordseite eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) installiert und mit dem elektrischen Antrieb verschaltet. Über eine Schaltuhr können die Tore automatisch geöffnet und geschlossen werden. Durch mehrstündiges Öffnen der drei Kranbahntore in den frühen Morgenstunden kann so nicht nur eine gute Abkühlung der Halle erreicht und zugleich der Betrieb der Abluft-ventilatoren stark reduziert werden (Energie- und Kostenersparnis). Auch der für Oberflächengewässer typische Temperaturtagesgang in den Fließbrinnen- und Teich-systemen wird besser abgebildet. Zum Schutz vor eindringenden weiteren Kleintieren wie Vögeln und zum Schutz vor Einbruch erhielten die drei Kranbahntore je ein ab-schließbares Flügelgittertor mit vorgehängtem, feinmaschigem Netz und rundum montierten Bürsten.
3. **Insektenanflug:** Um den Anflug von nachtaktiven Insekten in die Halle zu erhöhen (s. Kap. 3.3), wurden im Juli 2003 an den drei automatisch betriebenen Toren je eine Leuchtstoffleuchte installiert. Die Leuchten wurden parallel zum Öffnen und Schlie-ßen der Tore über Nacht mittels SPS geschaltet. Als eine weitere Verbesserungsmaß-nahme hierzu konnte im August 2004 eine Schaltung installiert werden, die je zwei Leuchtstofflampen für jeden Teich im Wechsel zu den o.g. HQI-Leuchten schaltet. Beide Maßnahmen gewährleisten, dass Fluginsekten in die Halle gelockt werden und sich möglichst gleichmäßig auf die Teiche verteilen, um sich anzusiedeln und ihre Eier abzulegen.
4. **Teichventilatorenbetrieb:** Für die windinduzierte Umwälzung des Wassers in den Teichen (Halle) stehen Ventilatoren zur Verfügung (Abb. 81). Der vom Ventilator er-zeugte, künstliche Wind überstreicht die Wasseroberfläche diagonal vom Ausgang des Rinnenanschlusstutzens in Richtung Teichufer (vgl. Abschlussbericht der Einfahr-phase 3.4.6.2). Im September 2004 konnte eine Erweiterung der Ventilatorsteuerung in Betrieb genommen werden, bei der jeder der 8 Ventilatoren individuell über eine 5-stufige Leistungsstufe individuell gefahren werden kann. Die z. Zt. über eine Schalt-uhr gesteuerten Belüftungszeiten werden in der nächsten Ausbaustufe in die Steue-rungssoftware der FSA implementiert und sind von dort analog zu der Beleuchtung schaltbar.



Abb. 81: Ventilator mit Ausströmöffnung über der Wasseroberfläche des Teiches
(Quelle: Autoren)

Des Weiteren wurden Umbauten an den Wasserversorgungs- und Entsorgungssystemen vorgenommen, welche die Programme zur Steuerung und Messdatenerfassung sowie die Techniken zum Befüllen der Systeme mit Sediment verbessern. Für den Arbeitsschutz der Mitarbeiter konnten verschiedenste Maßnahmen (Sicherheitskennzeichnungen, persönliche Schutzausrüstung, Unterweisungen nach Arbeitsschutzgesetz) umgesetzt werden. Für die Pflanzenhaltung wurden in der Halle sechs Rundstrombecken samt HQI-Leuchten, Wasserumwälzeinrichtung und Spannungsversorgung aufgestellt und im Außenbereich vier Rundstrombecken in den Boden eingelassen (vgl. 4.2). Außerdem wurden die Prüflisten zur Anlagen- und Elektrotechnik vervollständigt, wodurch die Wartung und Reparatur von Anlagenteilen und Geräten effektiver gestaltet werden konnte.

4.2 Anzucht von Makrophyten

Die während der Einfahrphase in den Systemen gepflanzten Makrophyten mussten wegen des fehlenden zeitlichen Vorlaufes größtenteils käuflich erworben werden. Der Einkauf ist vom Wachstum und damit von den Witterungsbedingungen abhängig, da diese Pflanzen im Freiland geerntet werden. Um zukünftig eine von der Jahreszeit unabhängige Versorgung mit Makrophyten zu gewährleisten und somit auch hinsichtlich der Auswahl von Startterminen für neue Versuche unabhängiger zu werden wurden sechs Rundstrombecken (Abb. 82) für die Halle und vier weitere für den Außenbereich beschafft. Die Becken in der Halle wurden mit HQI-Leuchten bestückt, die Außenbecken an der Nordseite der FSA-Halle in den Boden eingelassen, damit sie im Winter nicht durchfrieren können.



Abb. 82: Rundstrombecken mit Beleuchtung in der Hallenanlage der FSA
(Quelle: Autoren)



Abb. 83: Entnahme von *Elodea canadensis* (Kanadische Wasserpest) aus der Plane (Brandenburg) für die
Hälterung in den Rundstrombecken
(Quelle: Autoren)

In allen Becken haben sich durch Bepflanzung mit Material aus den Kontroll-Mesokosmen und von verschiedenen Standorten im Freiland (Berlin: Britzer Garten, Brandenburg: Plane;

siehe Abb. 83) und regelmäßige, durch Messungen überwachte Düngung gute, an die Verhältnisse in den Mesokosmen angepasste Pflanzenbestände entwickelt, die nun für die weitere Verwendung zur Verfügung stehen. Eines der Rundstrombecken in der Halle dient zudem als Hälterungsbecken im Metazachlor-Anreicherungsversuch.

4.3 Übertragbarkeit des Simulationsgegenstandes „Tieflandbach“

Während Teichmesokosmen in der ökotoxikologischen Forschung allgemein ein akzeptiertes Instrument für Effektstudien darstellen, werden die Einsatzmöglichkeiten von Fließgewässer-Mesokosmen für entsprechende Fragestellungen kontrovers gesehen (Campbell *et al.* 1999). Im Vordergrund stehen dabei Fragen der Handhabbarkeit von Fließgewässer-Mesokosmen, insbesondere der Übertragbarkeit der Verhältnisse in den Fließrinnen auf die Natur und umgekehrt (Abb. 84).



Abb. 84: Bardenitzer Fließ
(Quelle: S. Hensel)

Im Vergleich zu stehenden Gewässern zeichnen sich natürliche Fließgewässer (nicht etwa denaturierte Kanäle) durch eine meist höhere Strukturvielfalt und einen vorwiegend allochthonen (von außen kommenden) Eintrag von Nährstoffen (z.B. durch Laubeintrag) aus. Demzufolge werden sie überwiegend von Makrozoobenthos wie z.B. Laub zerkleinernden Crustacea (Krebstiere) und anderen Ernährungstypen wie Weidegängern, Filtrierern und räuberischen Insektenlarven besiedelt. Um eine möglichst naturnahe Abbildung natürlicher Fließgewässer in den Rinnen der FSA zu simulieren, soll im Rahmen eines Vorhabens die Übertragbarkeit des Simulationsgegenstandes „Tieflandfluss“ in Fließsysteme der FSA unter besonderer Berücksichtigung der Etablierung von Makroinvertebraten behandelt werden. Ferner sollen Besatz-Methoden für Makrozoobenthos-Arten entwickelt bzw. optimiert werden, mit denen die biologische Etablierung von Fließgewässer-Mesokosmen erleichtert und verkürzt werden

kann. Das Vorhaben ist in 3 Phasen gegliedert: 1) Auswahl eines Referenzgewässers und Erfassung der dort bestehenden Habitatstrukturen für das Makrozoobenthos, 2) Übertragung der Habitatstrukturen und Methodenentwicklung zur Ansiedlung von ausgewählten Makrozoobenthosgruppen aus den Referenzgewässern in die Fließbrinnen der FSA und 3) Etablierung methodischer Standards für Effektstudien in den Rinnen.



Abb. 85: Barolder Fließ
(Quelle: S. Hensel)

Nach eingehender Beratung mit Frau Prof. Kiel (Hochschule Vechta), dem Landesumweltamt Brandenburg und Dr. Mutz (TU Cottbus) wurde zunächst eine umfassende Recherche zu Daten über Fließgewässer im Umkreis von etwa 70 km um Berlin vorgenommen. Im Anschluss daran wurde eine Vielzahl dieser Gewässer, die nach Datenlage als mögliche Referenzgewässer für das Projekt in Frage kommen könnten, in Augenschein genommen, kartiert, auf das Vorkommen von Zielarten untersucht und katalogisiert. Bei der Auswahl der geeigneten Referenzgewässer kam es vor allem darauf an, dass die Fließgewässermorphologie (Breite, Tiefe, Wasserstand) und Gewässereigenschaften (Fließgeschwindigkeit und Beschattungsgrad) denen in den Rinnen der FSA ähneln. Zudem waren u.a. die Strukturgüte, Wasserqualität, die Umfeldnutzung, der Gewässertyp, Wasserführung, das Temperaturregime und die Erreichbarkeit wichtige Entscheidungskriterien.

Zwei besonders geeignete Gewässer - das Bardenitzer (Kr. Potsdam-Mittelmark, Abb. 84) und das Barolder Fließ (Kr. Dahme-Spreewald, Abb. 85)- werden seit 2004 routinemäßig im Hinblick auf die Fauna und Abiotik beprobt und GIS-tauglich (Geographisches Informationssystem) kartiert. In diesem Zusammenhang wurden die erforderlichen zahlreichen Genehmigungen und umfangreichen Zuarbeiten der verantwortlichen Naturschutzbehörden, der Jagd- und Angelvereine, der Naturschutzverbände, der Unterhaltungsverbände, Gewässerwarte und Grundstückseigner gesichert.



Abb. 86: Wässern des Erlenholzes
(Quelle: Autoren)

Die Vorbereitungen der acht Rinnen in der Hallenanlage der FSA für die Übertragung der wichtigsten Habitatstrukturen aus den Referenzgewässern begann im Februar 2004 mit der Beschickung von Sand, Feinsediment und Wasser (Vorgehen unter Berücksichtigung der in der Einfahrphase gewonnenen Erfahrungen, vgl. Abschlussbericht Kap. 3.4.9). Da Totholz ein wichtiges Strukturelement in einem der Referenzgewässer ist, wurden (mit Genehmigung) 4 Erlen gefällt, in Stücke gesägt und mehrere Monate in einer Hälterungsrinne gewässert (Abb. 86). Schimmelbildung wurde mit gelegentlichem Wasserwechsel und einer starken Belüftung unterbunden. Die im Anschluss an das Wässern nicht mehr schwimmfähigen Holzstücke dienten zunächst der Strukturierung der Sedimentsohle im Rahmen der Versuche zum vertikalen Stoffaustausch in der Hallenrinne 1 (vgl. Kap. 3.3). Die in diesen Hydraulik-Versuchen der TU-Cottbus gewonnenen Erkenntnisse wurden bei der Verteilung der Totholzkörper berücksichtigt und wurden in allen acht Hallenrinnen in identischer Weise vorgenommen. Im Anschluss daran erfolgte die Bepflanzung der Beruhigungsbecken mit Wasserpest (*Elodea canadensis*) und Igelkolben (*Sparganium emersum*).

Der Aspekt des natürlichen Anflugs der Fließgewässervesokosmen durch Insekten, deren Larven sich in den Rinnen der Außenanlage entwickeln, ist derzeit Gegenstand einer Diplomarbeit in Zusammenarbeit mit der Universität Potsdam. Im Rahmen dieser Arbeit wurde in zwei Rinnen der Außenanlage im Sommer 2004 wiederholt auf das Makrozoobenthos unter-

sucht. Beide Rinnen waren in gleicher Weise mit unterschiedlichen Strukturelementen (Makrophyten, Steinen, Totholz etc.) und Exponaten (verschiedene künstliche Substrate, Abb. 87) als Besiedlungssubstrat ausgestattet.



Abb. 87: Verschiedene Exponate (künstliche Substrate) als Sammler für Makrozoobenthos
(Quelle: Autoren)

Parallel dazu wurden stehende und fließende Gewässer im Umkreis bis zu 20 km von der FSA entfernt anhand einer Übersichtskartierung erfasst. Auf der Grundlage verschiedener Parameter, wie z.B. Strömung, Makrophyten- und Röhrlichtbestand, Beschattungsgrad, wurden die Gewässer kategorisiert. Nach einer Auswahl dieser Gewässer wurde anschließend ebenfalls das Makrozoobenthos untersucht, um Rückschlüsse auf das Besiedlungspotential des Umlandes zu erhalten und Vergleiche mit der Besiedlung der zwei Mesokosmen auf dem Versuchsfeld anzustellen. Die Diplomarbeit wird voraussichtlich Ende 2004 abgeschlossen sein. Die Ergebnisse sind für das Gesamtprojekt bei der Beurteilung der Frage wichtig, ob und in welchem Umfang bestimmte Insektenlarven auf natürlichem Wege in die Mesokosmen gelangen können, also keines Besatzes bedürfen. Inwieweit der Einbau der Gittertore in der FSA-Halle neben dem Temperatur-Management auch den Anflug von Insekten verbessert (vgl. Kap. 4.1), wird im Rahmen des Gesamtprojektes beantwortet, das Ende 2006 abgeschlossen wird.

4.4 IT-Infrastruktur

4.4.1 Optimierung der IT-gestützten Online-Messdatenerfassung

Die Technik der Still- und Fließgewässer-Simulationsanlage wird über ein Standardbussystem (RS-485-Kommunikationsschnittstellen) geregelt und gesteuert. Über einen zweiten Kommunikationsstrang erfolgt die Übertragung der Messwerte der Online-Messstellen (Abschlussbericht „Einfahrphase“ UBA 2003: Kap. 3.3.2).

Die Steuerung und Messerfassung erfolgt in getrennten HP VEE (Visual Engineering Environment) basierten Programmen. Die Messerfassungssoftware erlaubt eine dateibasierte Speicherung von Zeitreihen aus individuell (Parameter, Fließrinne) auszuwählenden Einzelmesswerten.

In Vorgriff auf die zu etablierende Datenbank wurde in Ergänzung zu der dateibasierten Messerfassung eine Applikation entwickelt (Eigenentwicklung), die Statistiken (Mittelwerte, Gesamtmittelwerte, Median, Standardabweichung) über alle Online-Messstellen erstellen und per BDE (Borland Database Engine) und ODBC (Open Database Connectivity) direkt in die Datenbank speichern kann. Über Kontrollfunktionen (Über- oder Unterschreitung verschiedener Schwellenwerte) mit automatischer Benachrichtigung sollen Gerätestörungen noch schneller erkannt und die Qualität der Messungen weiter verbessert werden. Der erste Prototyp befindet sich zur Zeit in der Testphase und soll weitgehend zeitgleich mit der Fertigstellung der neuen Datenbank in den Produktivbetrieb übergehen (Abb. 88).



Abb. 88: Messerfassungssoftware (aktuelle Messwerte und graphisches Fenster)

Die Software bietet neben einer tabellarischen und graphischen Darstellung aktueller Online-Messwerte die Möglichkeit einer zyklischen Speicherung von statistisch aufbereiteten Messdaten in eine beliebige Datenbank

Die Online-Messstellen der Hallen- und Außenanlage sind fest an den Fließrinnen installiert, da in der Planungs- und Bauphase noch von einer überwiegenden Nutzung als gekoppelte Teich-Rinnen-Systeme ausgegangen wurde. Für verschiedene Fragestellungen müssen die FSA-Teichsysteme jedoch getrennt von den Fließrinnen betrieben werden. Bei dieser Betriebsweise ist die Online-Messerfassung für die Teichsysteme nicht nutzbar. Daher wurde ein Konzept zur Um- bzw. Nachrüstung entsprechender Sensoren (Temperatur, Füllstand) erarbeitet, das basierend auf einer Erweiterung des Bussystems nur geringe Anpassungen der Messerfassungssoftware erfordert und somit kostengünstig realisiert werden kann. Die Erweiterung der Online-Messerfassung um Teichparameter soll im Jahr 2005 erfolgen.

4.4.2 Laborsoftware

Für die Steuerung des Alkalinitätsmessstandes, der TOC-Ventilumschaltung, der Dosierung von Feinchemikalien per Spritzenpumpe und für die Erfassung von Zeitserien für bis zu 4

beliebige Parameter (sofern die entsprechenden Messgeräte über analoge oder digitale RS232 oder USB-Ausgänge verfügen) wird eine selbst entwickelte Software (Abb. 89) eingesetzt. Die letzte Softwareversion (Implementierung der TOC-Ventilumschaltung) wurde im Februar 2003 fertiggestellt. Die Software ist komplett in der IDE (Integrated Development Environment) Borland Delphi erstellt. Durch den hohen Abstraktionsgrad (Objektorientierte IDE) und die gleichzeitige Möglichkeit über Komponenten einfach auf Hardware zugreifen zu können, sind auch komplexe Gerätesteuern mit vergleichsweise geringem Aufwand realisierbar.

Die Software wird kontinuierlich weiterentwickelt. Die nächste Erweiterung sieht die Einbindung des Pipettierroboters, die Integration der Chlorophyllmessung und die Ergänzung von Datenbankfunktionalitäten zwecks Ablösung der dateibasierten Datenhaltung vor. Mit Fertigstellung der FSA-Datenbank sollen dann Analyseergebnisse auf Wunsch auch direkt in die zentrale Datenbank abgelegt werden können.

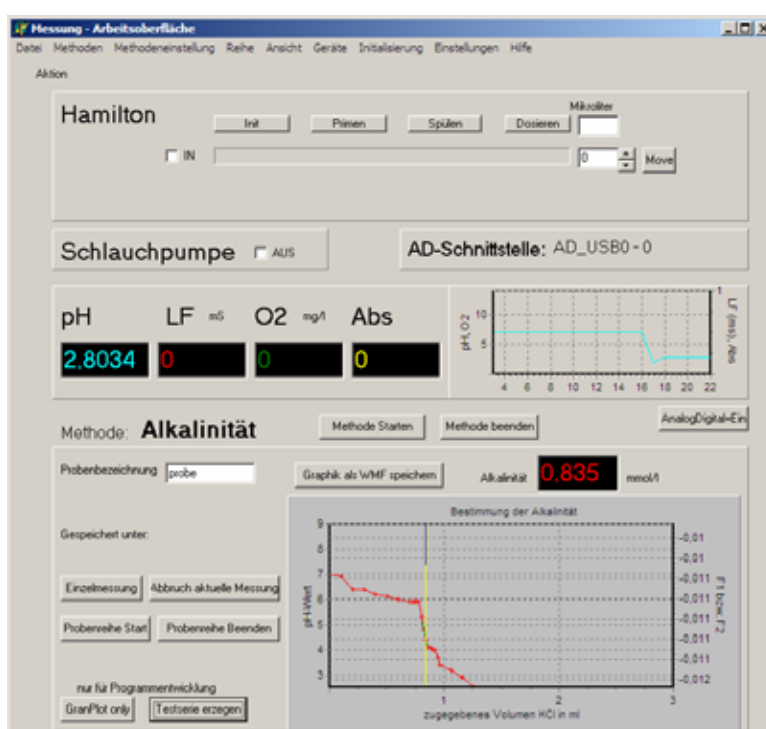


Abb. 89: Oberfläche der Labormesssoftware (Methode Alkalinität)

4.4.3 FSA-Datenbank

Neben den sehr umfangreichen Daten der Online-Messtechnik fallen im Betrieb der FSA je nach Projekt und Fragestellung unterschiedlichste physikalisch-chemische Analysen, biologische Untersuchungen (Phytoplankton, Zooplankton, Zoobenthos, Makrophyten, ggf. Bakterien und Pilze) und Bezugsdaten an realen Gewässern sowie vergleichende Klimadaten an. Aufgrund der Erfahrungen in der Einfahrphase ist mit einem Volumen von bis zu 2 Millionen Rohdaten pro Jahr zu rechnen (Abschlussbericht „Einfahrphase“ UBA 2003, Kap. 3.3.2).

Diese Rohdaten fallen in unterschiedlichsten Formen und Formaten an z. B.:

- Online-Messdaten in TSV-Dateien (zukünftig teilweise auch Direktablage in Datenbank),

- Analyseprotokolle verschiedener Messgeräte in nativen Formaten, Papierformat, Excel-, CSV-, TSV-Formaten,
- Feldprotokolle handschriftlich,
- Zeitreihen abhängig vom eingesetzten Datenlogger z. B. in ASCII-, Excel-, Papierformat,
- Wetterstationsdaten Marienfelde im CSV- oder Dbase-Format,
- Klimastationen des Deutschen Wetterdienstes (DWD) in aufzubereitenden ASCII-Dateien,
- Biologische Daten im Excel-Format,
- Berichte von Auftragslaboratorien im Word- oder Excel-Format,
- Verwaltungsdaten (z. B. Projektdaten, Projektkosten, Probenaufbereitung).

Protokolle, Berichte, Messdaten und Qualitätssicherungsdaten bedürfen einer systematischen Ablage in einem Datenbank-System.

4.4.3.1 Konzeption der FSA-Datenbankanwendung

Die FSA-Datenbank ist weniger als Informationsdatenbank, sondern im originären Sinne als strukturierte Datenablage und zentrales Arbeitsinstrument konzipiert. Dieser Ansatz ist im hohen Datenaufkommen und der Notwendigkeit der fachlichen Interpretation der Messdaten begründet.

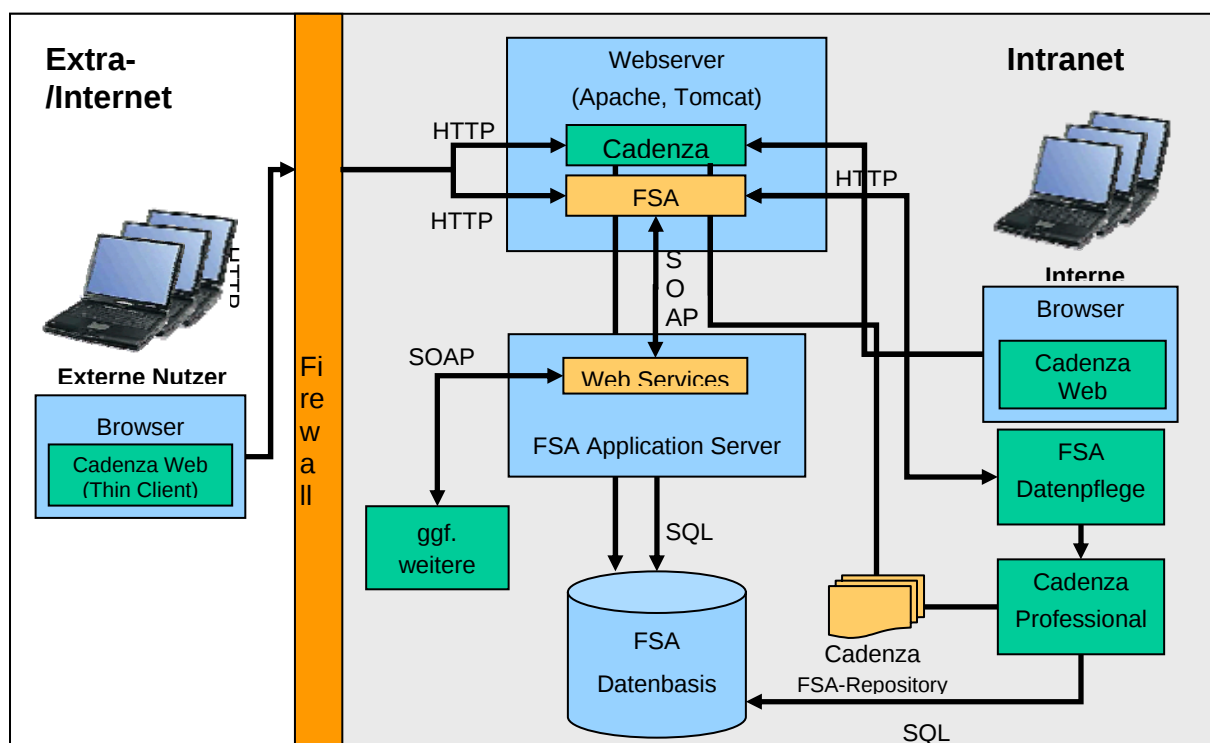


Abb. 90: Drei-Schichten-Modell mit Softwarekomponenten

Die Anwendungssoftware wird in Anlehnung an zentrale Arbeitsabläufe modular realisiert werden:

- Zentrale Datenpflege- und Verwaltungskomponente mit einfachem Importmodul für standardisierte ASCII und/oder Excel-Dateien,
- Labordokumentenverwaltung mit Versionskontrolle und komplexer Importfunktionalität,
- Reportmodul für die fachspezifische Auswertung der Daten,
- Reportmodul zur Erzeugung dynamischer Webseiten projektbezogener oder öffentlich verfügbarer Daten.

Die Plattform disy Cadenza

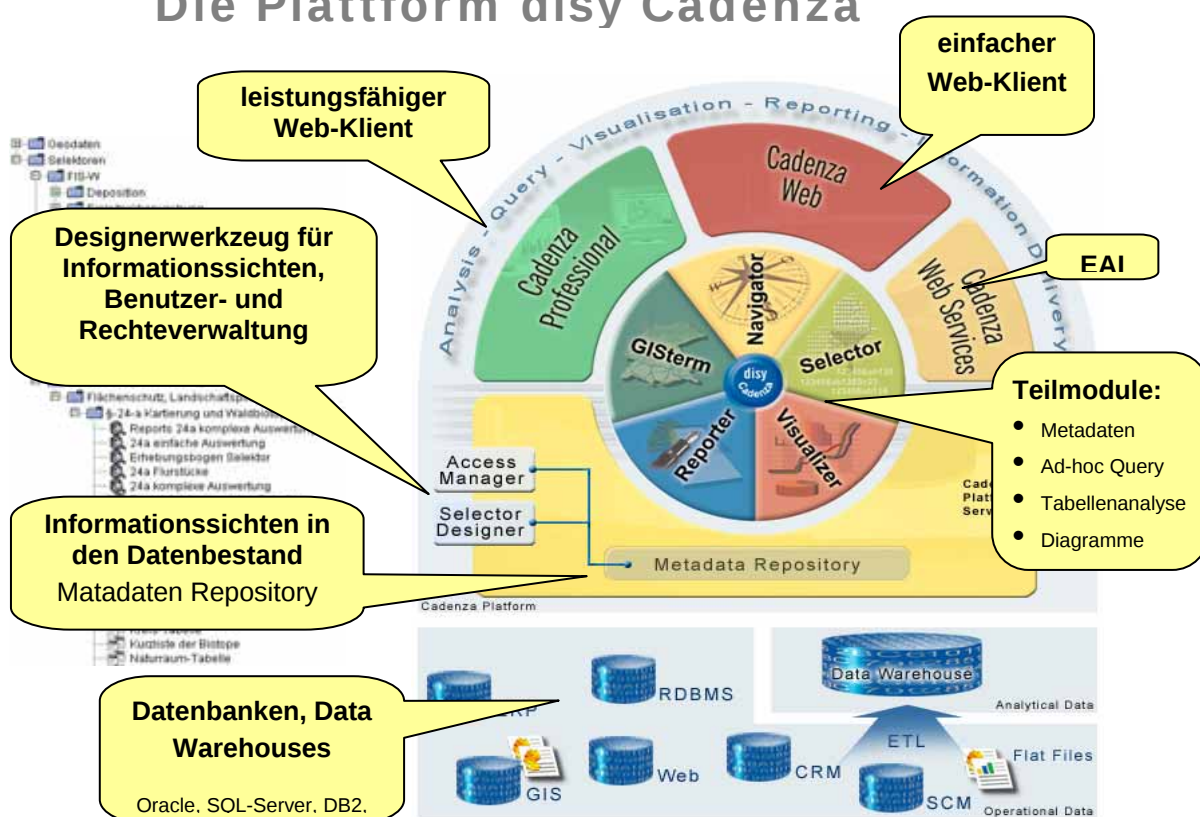


Abb. 91: Übersicht Plattform „disy Cadenza“

Die Module werden jeweils als eigenständige Applikationen lauffähig sein. Für die Kommunikation zwischen den Modulen werden entsprechende Schnittstellen vorgesehen.

Das Angebot der Fa. ISB/DISY umfasst neben der ausgeschriebenen Realisierung der zentralen Datenpflege- und Verwaltungskomponente zusätzlich bereits beide Reportmodule.

Das Projekt FSA-DB wird als 3-Schichten-Modell auf Basis von Java 2 EE realisiert (siehe Abb. 90). Serverseitig wird der eigentliche Datenbestand von dem Datenbankmanagementsystem (DBMS) MS SQL Server 2000 verwaltet. Die zweite Schicht besteht aus Applikationsserver (JBoss), Webserver (Apache) und ServletContainer (Jarkata Tomcat). Letzterer imple-

mentiert die offiziellen Servlet- und JavaServerPages (JSP) Spezifikationen entsprechend Java 2 EE.

Für die Entwicklung des Clients wird die Open Source Java-Entwicklungsumgebung EC-LIPSE 3.0 eingesetzt.

Für das gesamte Projekt werden mit Ausnahme des DBMS (UBA-Hausstandard) Open Source-Applikationen verwendet. Die fertigen Anwendungen werden weitgehend plattformunabhängig sein (Voraussetzung ist nur eine Java Runtime Environment - JRE).

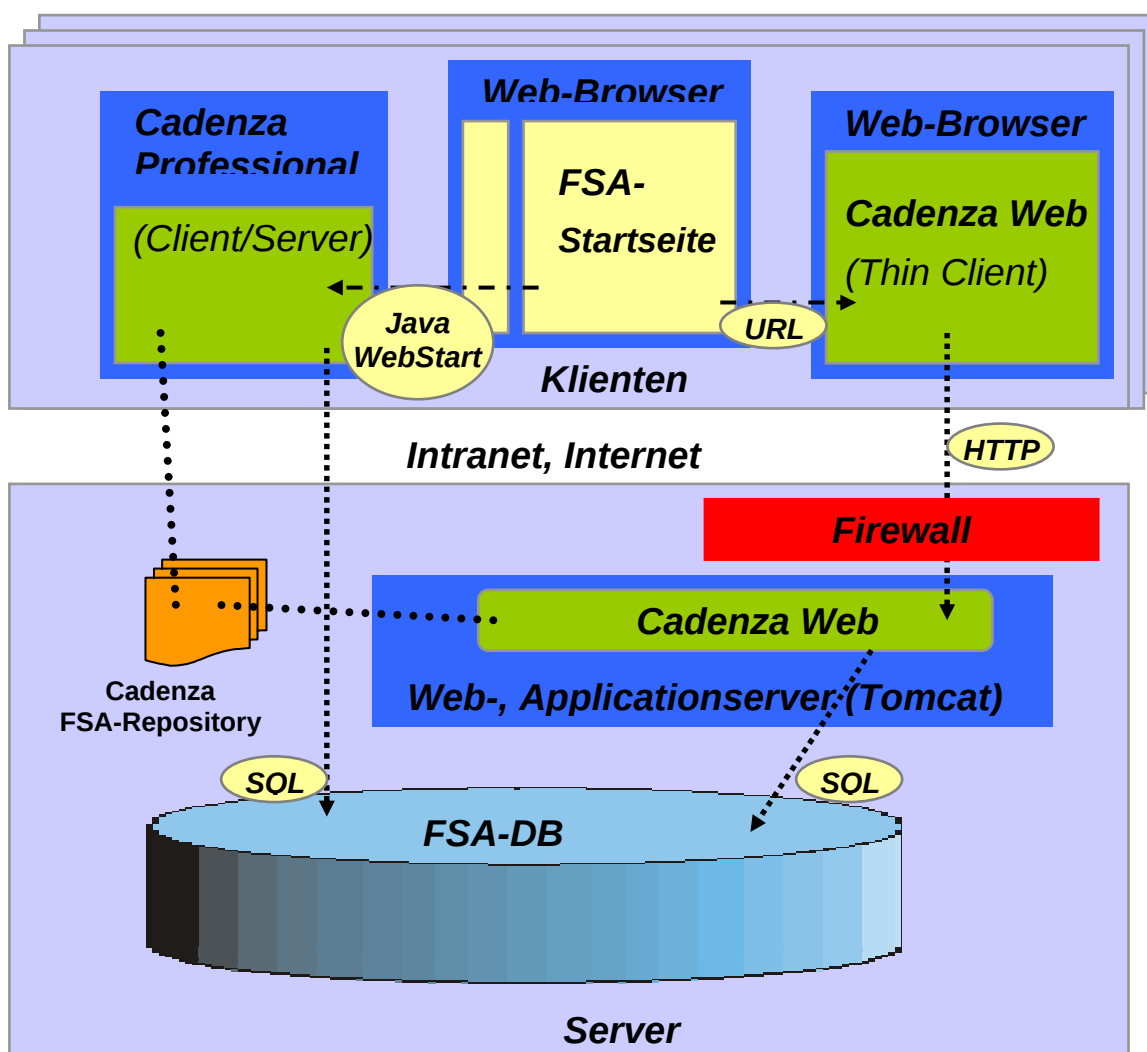


Abb. 92: Zwei- bzw. Dreischichtenmodell der Cadenza Plattform

Das Zentrale Datenpflege- und Verwaltungsmodul wird als Java-Applikation entwickelt. Auf die Realisierung als Web-Applikation wurde aus Performancegründen (z.B. bei hierarchisch gestaffelten Auswahllisten, Eingabepfahrungen) bewusst verzichtet. Um den Nachteil der Versionspflege zu minimieren, wird die Web-Start-Technik eingesetzt. Ein externer Einsatz außerhalb des UBA erscheint vorerst wenig sinnvoll, da die Daten vor Ort erhoben werden. Die Applikation kann jedoch externen Arbeitsgruppen innerhalb des UBA zur Nutzung zur Ver-



fügung gestellt werden. Prinzipiell ist auch ein externer Zugriff (bei entsprechender Portfreischaltung) denkbar. Die Plattformunabhängigkeit gewährleistet den Einsatz auf nahezu beliebigen Systemen z.B. Apple OS X, Solaris und dem im universitären Umfeld beliebten Linux).

Die Reportmodule werden mit dem Produkt DISY Cadenza Professional (Modul 3) bzw. DISY CadenzaWeb (Modul 4) realisiert. Die Cadenza Plattform (Abb. 91) wurde im Rahmen der VKoopUIS (VKoopUIS 2004) entwickelt und kann daher vom UBA ohne Lizenzkosten genutzt werden. Der Einsatz dieses Produktes, führt damit zu einer deutlichen Reduktion der Entwicklungskosten (geschätzte Ersparnis ca. 35.000 Euro), da nur geringe Anpassungen an die Spezifika der FSA-Datenbank vorgenommen werden müssen.

Cadenza Professional, eine leistungsfähige Java-Applikation, erlaubt die Ausführung komplexer Recherchefunktionen und die Erstellung von optischen ansprechenden Reports. Es greift per SQL direkt auf die Datenbank zu (Abb. 92).

Cadenza Web hingegen ist als 3-Schichten-Modell (Web) entwickelt worden (Abb. 92). Hierbei kommt dieselbe Umgebung wie beim Datenpflege- und Verwaltungsmodul zur Anwendung.

Cadenza Web ist zwar weniger leistungsfähig als die Professional-Version, erlaubt aber einfachen Zugriff über das Internet. Der Datenzugriff kann individuell gesteuert werden. Dieses Produkt soll daher vorzugsweise externen Arbeitsgruppen zur Verfügung gestellt werden, da hiermit über das Internet ein Fernzugriff auf den eigenen Projektdatenbestand möglich ist. Ebenfalls vorgesehen ist der Einsatz für die Erweiterung der FSA-Internet-Präsentation, um interpretationssichere Daten (z. B. Klimadaten Marienfelde) der interessierten Öffentlichkeit jeweils aktuell zur Verfügung stellen zu können.

5 Öffentlichkeitsarbeit

Die Zahl der Besuche einschließlich Führungen durch die FSA ist seit Abgabe des Abschlußberichtes der Einfahrphase abermals deutlich gestiegen (Tab. 41 und Tab. 42).

Tab. 41: Besucher der FSA im Jahr 2003

Datum	Personen, Einrichtungen	Thema, Grund
22.01.2003	Koreanische Besucher (KOWACO) im FG II 4.3	Information
11.02.2003	Prof. M. Matthies, Uni Osnabrück,, Inst. F. Umwelt-systemforsch., Hr. Scharenberg (FG IV 2.2)	Kooperation und Nutzungsinteresse: Austrag volatiler Stoffe aus Fließgewässern
17.02.2003	Frau Dr. A. Gerhardt, LimCo International,	Kooperation: Makroinvertebraten
19.02.2003	Prof. Hansen (TU Berlin) und zwei Mitarbeiter der Fließgewässer-Simulationsanlage von Elf-Aquitaine (F)	Information
07.03.2003	Prof. Schwaiger, Dekan d. FB. Architektur und Bauingenieurwesen und Prof. Böttge, Wasserwirtschaft und Umwelttechnik d. Hochschule Anhalt (FH), Dessau	Mögliche Zusammenarbeit vereinbart. Konkretisierung bei einem Gegenbesuch in Dessau
12.03.2003	Delegation aus Syrien, Besuch im UBA im Rahmen des RISE-Projektes	Information
02.04.2003	MdB O. Fricke	Information des Haushaltsausschusses
03.04.2003	Hervé Suty (Vivendi-Water, Direktor von Anjou Recherche)	Information
07.04.2003	MdB Frau Ferner	Information des Rechnungsprüfungsausschusses
06.05.2003	Dr. G.S. Park und H.M. Park National Fisheries Research & Development Institute Incheon, Korea	Information
16.05.2003	Kanadische Delegation ISO/CEN, John H. Carey, Generaldirektor des National Water Research Institute	Information
10.06.2003	TV-Team Radio Berlin-Brandenburg (SFB)	Information der Öffentlichkeit



Abb. 93: Besuch des Fördervereins Technologiestiftung Berlin e.V. (TSB)
(Quelle: Autoren)



Abb. 94: Exkursion im Rahmen der Jahrestagung der Deutschen Limnologische Gesellschaft (DGL) in
Potsdam
(Quelle: Autoren)

Tab. 42: Besucher der FSA im Jahr 2004

Datum	Personen, Einrichtungen	Thema, Grund
18.03.2004	Dr. Peter Seel, Hessisches LA Umwelt& Geologie	Information
06.05.2004	Förderverein Technologiestiftung Berlin e.V. (TSB), www.technologiestiftung-berlin.de (Abb. 93)	Information
17.05.2004	Dr. Dohmen, Dr. Kubitza BASF	Diskussion Metazachlor-Ergebnisse
28.05.2004	Prof. Schürmann UFZ Halle-Leipzig	Nutzungsinteresse
08.06.2004	Vorträge/Besichtigung im Rahmen der Fachfortbildung der Umweltschutzdozenten der Bundeswehr	Information
15.06.2004	BMF (Nährbaß, Tretter, Ref. II C4)	Information
24.06.2004	Öffentl. Informationsveranstaltung (siehe Homepage)	Information der Öffentlichkeit
07.07.2004	Dr. R. Jahn, H. Kusber, A. Güntsch vom Botanischen Garten und Botanischen Museum, Berlin-Dahlem, FU	Information
17.07.2004	Tagesspiegel-Reihe „Der Besondere Tag“	Information der Öffentlichkeit
20.07.2004	Öffentl. Informationsveranstaltung (siehe Homepage)	Information der Öffentlichkeit
11.08.2004	Verwaltungsleiter Bayrisches LA Wasserwirt., VP/ALZ	Information
28.08.2004	2. amtsinterne Vorstellung der Metazachlor-Ergebnisse	amtsinterne Zusammenarbeit
01.09.2004	Öffentliche Informationsveranstaltung (siehe Homepage)	Information der Öffentlichkeit
06.09.2004	Dr. Pusch (IGB, Berlin) und Mitarbeiter	Nutzungsinteresse Klimafolgenforschung
09.09.2004	Dr. Höhne, Herr Bock, LUA Brandenburg	Kooperation Metazachlor BB
10.09.2004	Prof. John Giesy, Michigan State University, USA	Kooperationsinteresse
17.09.2004	IBG-Mitarbeiter und Studierende der FU Berlin	Information
24.09.2004	Exkursion im Rahmen der Jahrestagung der Deutschen Limnologische Gesellschaft (DGL) in Potsdam (Abb. 94)	Information
15.10.2004	Dr. Mutz (TU Cottbus)	Nutzungsinteresse
28.10.2004	Prof. Berschauer (BAYER)	Information

Gruppen- und Personenbesuche im Rahmen der Ausbildung, Praktika

Das attraktive Ausbildungsangebot der FSA ist seit Abgabe des Abschlussberichtes der Einführphase wiederum stark wahrgenommen worden. Neben 3 eintägigen Besuchen von Schüler- und Studentengruppen (Tab. 43) sind diesmal 2 Schul- und sogar 12 Berufspraktikanten über mehrere Wochen bzw. Monate betreut worden. Die breiten, modernen und sehr praxisnahen Ausbildungsmöglichkeiten für Berufspraktikanten von Fachhochschulen und Technischen Universitäten sowie für Auszubildende mit dem Berufsabschluss Biologisch- oder Chemisch-Technische(r)-AssistentIn (BTA) haben sich in diesen Einrichtungen herumgesprochen. Die Einbindung der FSA in die Forschungs- und Ausbildungsregion Berlin-Brandenburg schreitet damit zügig voran.

Tab. 43: Ausbildung, Praktika, Diplomarbeiten, Dissertationen und Exkursionen

Datum	Personen, Einrichtungen	Thema, Grund
05.06.2003	Dr. G. Gunkel mit Studierenden der TFH Berlin, Wasserbau	Exkursion
01.-05.03 u. 04.-09.03	2 DiplomandInnen, TFH	Praktikum
13.06.2003	Studierende der TFH Saarbrücken	Exkursion
23.06.2004	Dr. Kalnowski mit Studierenden der TU Berlin	Exkursion
24.08.2004	Verwaltungs-AZUBIS des UBA	Exkursion
	2 Schüler	Praktikum
08.03 u. 07.-08.2004	3 Schüler, Technikerschule Berlin	Praktikum
02.-03.2004	1 Firmenpraktikant	Praktikum
04.-05.03 u. 03.-04.04	3 Studierende, Uni Potsdam, FU	Universitätspraktikum
09.03-08.04, 11.-12.03 und 04-05.2004	3 Praktikanten aus der Arbeitsförderung	Praktikum
05.-07.2004	CTA-Schülerin, Lise-Meitner-Schule	Praktikum
06.-07.2004	BTA-Schülerin, Lise-Meitner-Schule	Praktikum
03.-12.03, 04.-12.2003 und 03.-11.2004	3 Diplomandinnen der Universitäten FU-Berlin, Potsdam und Hamburg	Diplomarbeit
02.2004 bis dato	1 Doktorandin, Hochschule Vechta	Dissertation
06.12./13.12.04	Studierende der FU-Berlin, Seminar „Spez. Aspekte / Themen der Ökotoxikologie“	Exkursion

Medienaktivitäten 2003/2004

Es wurden folgende Medien genutzt, um die Anlage einer breiten Öffentlichkeit vorzustellen:

- Die Homepage über die FSA, das Projekt Einfahrphase und weitere Projekte wurde aktualisiert und bei dieser Gelegenheit grundlegend neugestaltet (<http://www.umweltbundesamt.de/fsa/index.htm>),
- Beitrag für den Deutschlandfunk (DLF), „Nachrichten aus Umwelt und Landwirtschaft“ am 12.02.03 und für WDR 5 („Leonardo“) am 20.02.03 gesendet (Autor: Christoph Podewils),
- 01.03.03: UBA-Pressemitteilung,
- 12.02.03: Pressegespräch mit Fototermin,
- 14.02.03: „Kunstfluss unter dem Hallendach“, Berliner Zeitung (Kerstin Viering),
- 18.02.03: „Der Bach unterm Dach“ Süddeutsche Zeitung (Roland Knauer),
- 19.02.03: „Die Entgifter von Berlin“, BZ,
- 19.02.03: „Gefahren in künstlichen Flüssen“, Berliner Abendblatt, Lokalausgabe Schöneberg,
- 19.02.03: „Forscher simulieren den Wannsee“, Berliner Wochenblatt, Lokalanzeiger Tempelhof,
- 20.02.03: Live-Interview für 88,8 (Radio, SFB) um 7.45 Uhr,



- 25.02.03: 19.30 Uhr Fernsehbeitrag im ORB (Brandenburg Aktuell),
- 29.02.03: Aufzeichnung eines Beitrages für d. Bayerischen Rundfunk. Wurde am 01.03.03 in BR5 und zu einem späteren Zeitpunkt auch im „Landfunk“ gesendet (Autor: Nikolaus Neumaier),
- 05.06.03: Aufnahme eines Radiobeitrages für das Deutschland-Radio (Herr Mike Scheller).
- 14.07.03: Fernsehbeitrag im Bay. Rundfunk. Magazin „Unkraut“ (Autor: Herr Szele-nyi),
- 02.09.03: Fernsehbeitrag im arte-Wissenschaftsmagazin „Archimedes“ um 19.00 Uhr (Autor: Herr Szelenyi),
- 04.09.03: SFB-Wissenschaftsredaktion „Einsteins Erben“: Beitrag über die Untersu-
chung von Metazachlor in der FSA (Autor: Susanne Nessler),
- 10.04: Beitrag im Editorial der GIT Laborfachzeitschrift zum Stand der Umweltanaly-
tik und zur Position von Mesokosmen-Studien für die Überprüfung des Stoffverhal-
tens von Troge (2004).
- 02.11.04: Aufnahmen und Interview für das 3Sat-Magazin „nano“ (Autor: H. Drach-
sel)

In Vorbereitung/Anfragen:

- 25.08.04: Anfrage des Bayerischen Rundfunks, Wissenschaftsmagazine (TV) für
Fernsehbeitrag
- Dezember 2004: Beitrag in den VDI-Nachrichten (Autor: K. Spilok)
- Januar 2005: Beitrag in Natur und Kosmos (Autor: K. Spilok)

Fachveröffentlichungen

Wissenschaftliche Zeitschriften (anonym begutachtet)

Mohr, S., Feibicke, M., Ottenströer, T., Meinecke, S., Berghahn, R., Schmidt, R. (2004) : Enhanced experimen-
tal flexibility and control in ecotoxicological mesocosm experiments - A new outdoor and indoor pond
and stream systems. Environ. Sci. & Pollut. Res. (OnlineFirst), 1-3.

Artikel in anonym begutachteten wissenschaftlichen Zeitschriften in Vorbereitung

Feibicke, M., Mailahn, W., Mohr, S., Berghahn, R., Meinecke, S., Ottenströer, T., Schmidt, R.: Differences in
fate of the herbicide Metazachlor between indoor and outdoor pond and stream mesocosms.

Mohr, S., Feibicke, M., Berghahn, R., Meinecke, S., Ottenströer, T., Schmidt, R.: Impact of the herbicide Meta-
zachlor in freshwater pond and stream mesocosms. I. Response of macrophytes and its consequences for
total ecosystem function.

Mohr, S., Feibicke, M., Berghahn, R., Meinecke, S., Ottenströer, T., Schmidt, R.: Impact of the herbicide Meta-
zachlor in freshwater pond and stream mesocosms. II. Effects on plankton communities by chemical
stress, competition and changed habitat structure.



Müller, R., Hilt, S., Mohr, S., Feibicke, M., Berghahn, R.: Chronic effects of metazachlor on different macrophyte species in pond and stream mesocosms.

Vorträge

Mohr, S., Berghahn, R., Feibicke, M., Meinecke, M., Ottenströer, T., Schmidt, R. (2003): Lessons learned from the pilot phase of the new mesocosm system of the German EPA. Jahrestagung von SETAC-Europe in Hamburg, April 2003.

Diplomarbeiten

Kassner, C. (2003) : Entwicklung und Anwendung elektrochemischer Messroutinen zur Beurteilung von biochemo-physikalischen Austauschprozessen an der Wasser-Sediment-Kontaktzone in Fließ- und Stillwasser-Mesokosmen. Dipl.-Arb. FH Bingen, 155 pp.

Wermann, F. (2003) : Eignung der Spitzschlammschnecke *Lymnaea stagnalis* L. als neuer Testorganismus für den Multispecies Freshwater Biomonitor® (MFB). Dipl.-Arb. FH Mittweida, 108 pp.

Müller, R. (2003) : Wirkung des Herbizids Metazachlor auf aquatische Makrophyten in Fließ- und Stillgewässer-Mesokosmen. Dipl.-Arb., FU-Berlin, 87 pp.

Overbeck, M. (2004) : Vergleich von Testsystemen unterschiedlicher ökologischer Komplexität für den Einsatz von Mikroalgen als Zielorganismen in Effektstudien. Dipl.-Arb. Univ. Hamburg,

Poster auf nationalen und internationalen Fachtagungen

Feibicke, M., Mailahn, W., Mohr, S., Berghahn, R., Meinecke, M., Ottenströer, T., Schmidt, R.(2003): Fate study on Metazachlor in lotic and lentic mesocosms. Jahrestagung von SETAC-Europe in Hamburg, April 2003

Müller, R., Hilt, S., Mohr, S. (2003): Wirkung des Herbizids Metazachlor auf aquatische Makrophyten in Fließ- und Stillgewässer-Mesokosmen. DGL-Jahrestagung in Köln, September 2003

Overbeck, M., Feibicke, M., Schmitt-Jansen, M., Kausch, H. (2003): Akute und chronische Effekte des Herbizids Metazachlor auf Mikroalgen in verschiedenen Testsystemen. DGL-Jahrestagung in Köln, September 2003

Wermann, F., Gerhardt, A., Mohr, S. (2003): Eignung der Schlammschnecke *Lymnaea stagnalis* als neuer Testorganismus für den Multispecies Freshwater Biomonitor® (MFB). Jahrestagung von SETAC-Europe in Hamburg, April 2003

Feibicke, M., Mailahn, W., Mohr, S., Berghahn, R., Meinecke, S., Ottenströer, T., Schmidt, R. (2004): Effects of the herbicide Metazachlor in lotic and lentic mesocosms I: Fate of Metazachlor and selected metabolites. Jahrestagung SETAC-Europe in Prag, April 2004

Mohr, S., Feibicke, M., Berghahn, R., Meinecke, S., Schmiediche, R., Schmidt, R. (2004): Effects of the herbicide Metazachlor in lotic and lentic mesocosms - II: Effects on macrophytes. Jahrestagung SETAC-Europe in Prag, April 2004

Kalbus, E., Mutz, M., Meinecke, S. (2004) Totholz steigert den vertikalen Wasseraustausch in Sandbächen. DGL-Jahrestagung in Potsdam, September 2004

Mohr S., Feibicke M., Müller, R., Berghahn R., Meinecke S., Schmidt R. (2004): Direkte und indirekte Effekte des Herbizids Metazachlor auf Makrophyten in Fließ- und Stillgewässer-Mesokosmen. DGL-Jahrestagung in Potsdam, September 2004



Feibicke M., Mailahn, W., Mohr S., Berghahn R., Meinecke S., Schmidt R. (2004): Verhalten und Verbleib des Herbizids Metazachlor und ausgewählter Metaboliten in Fließ- und Stillgewässer-Mesokosmen. DGL-Jahrestagung in Potsdam, September 2004

Teilnahme an nationalen und internationalen Fachtagungen

- April 2003, Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC). Jahrestagung von SETAC-Europe in Hamburg. Vortrag und 2 Poster
- September 2003, Deutsche Gesellschaft für Limnologie (DGL). Jahrestagung in Köln. 2 Poster
- April 2004, Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC). Jahrestagung von SETAC-Europe in Prag. 2 Poster
- September 2004, Deutsche Gesellschaft für Limnologie (DGL). Jahrestagung in Potsdam. 3 Poster

6 Literatur

- Aden, K., Gottesbüren, B. & Richter, O. (1999): Parameter estimation using pesticide degradation experiments under varying soil temperatures and soil water contents. In: Del Re, A.A.M., Brown, C., Errera, G., Evans, S.P., Trevisan, M. (Eds.): Human and environmental exposure to xenobiotics, Proceedings of the XI Symposium Pesticide Chemistry, September 11-15, 1999 in Cremona/Italy, p.89-99. La Goliardica Pavese, Pavia/Italy.
- Ahlgren, G., Lundstedt, L., Brett, M.T. & Forsberg, C. (1990): Lipid composition and food quality of some freshwater phytoplankton for cladoceran zooplankters. *J. Plankton Res.* 12, 809-818.
- Allen, R. & Walker, A. (1987): The influence of soil properties on the rates of degradation of metamitron, metazachlor and metribuzin. *Pesticide Science* 18, 95-111.
- Allen, R. & Walker, A. (1988): Effects of microbial inhibitors on the degradation rates of metamitron, metazachlor and metribuzin in Soil. *Pesticide Science* 22, 297-305.
- Arbeitskreis Biologie der ATT (1998): Erfassung und Bewertung von Planktonorganismen. AG Trinkwassertalsperren e.V. Arbeitskreis Biologie, ATT Techn. Inf. NR. 7, 1-150.
- Arp, W. (1997): Ein methodischer Ansatz zur Planktonuntersuchung am Beispiel Berliner und Brandenburger Gewässer. Dissertation Technische Universität Berlin, 187 pp.+ Anhang.
- ATSDR (1999): U.S. Agency for toxic substances and disease registry: Toxicological profile of uranium.
- BASF (1989): The aerobic aquatic metabolism of ¹⁴C-Metazachlor. BASF-Report 2856, #BASF89/0362.
- BASF (1998a): Estimation of the half-life of Metazachlor in the water-phase during aerobic aquatic metabolism. Study Code CALC-103, #BASF98/10671.
- BASF (1998b): Calculation of predicted environmental concentrations (PEC) of Metazachlor in soil, groundwater and surface water following application to oilseed rape. Study Code CALC-102, #BASF98/10674.
- BASF (2003a): Sicherheitsdatenblatt, BASF Aktiengesellschaft.
- BASF (2003b): Mündl. Mitteilung. Limburger Hof: Besuch am 20.03.2003.
- Bendschneider, K. & Robinson R.J. (1952): A new spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water. *J. Mar. Res.* 11, 87-96.
- Beulke, S. (1998): Untersuchung und mathematische Beschreibung des Abbaus von Herbiziden in Abhängigkeit von Wirkstoffverfügbarkeit, mikrobieller Biomasse und Aktivität. TU Braunschweig: Dissertation, 319 pp. + Anhang. ISBN 3-8265-3941-9.
- Bogdan, G. & Gilbert, J.J. (1984): Body size and food size in freshwater zooplankton. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 81, 6427-6431.
- Böger, P (2003): Mode of action for chloroacetamides and functionally related compounds. *J. Pestic. Sci.* 24, 324-329.
- Böger, P., Matthes, B. (2002) : Inhibitors of biosynthesis of very-long-chain fatty acids. In: Böger, P., Wakabayashi, K., Hirai, and K. (Ed.): *Herbicide Classes in Development*. Springer, Berlin, 117-137.
- Bottrell, H.H., Duncan, A., Gliwicz, Z.M., Grygierek, E., Herzig, A., Hillbricht-Ilkowska, A., Kurasawa, H., Larsson, P. & Weglenska, T. (1976): A review of some problems in zooplankton production studies. *Norw. Journ. Zool.* 24, 419-456.
- Boxall, A.B.A., Sinclair, C.J., Fenner, K., Kolpin, D. & Maund, S.J. (2004): When Synthetic Chemicals Degrade in the Environment. - *Environmental Science & Technology* 38, 369A-375A.
- Brackhage, C, Scholz, O. & Dudel, E.G. (2004): The role of rhizofiltration and compartmentation in the removal of uranium and heavy metals from mining leachates using wetlands. Conference Abstracts, 7th Intecol International Wetlands Conference Utrecht, p. 41, <http://www.bio.uu.nl/intecol>.



- Brackhage, C. & Dudel, E.G. (2002): Long-term differences in transfer and accumulation of potentially toxic trace elements and radionuclides in trees on uranium mining dumps (Erzgebirge, Germany). In: Merkel, B., Planer-Friedrich, B. & Wolkersdorfer, Ch. (Eds.). Uranium in aquatic systems. Springer, Berlin, p. 471-477.
- BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2004): Verzeichnis zugelassener Pflanzenschutzmittel. <http://www.bvl.bund.de/pflanzenschutz/psmdbstart.htm>.
- Caquet, T., Lagadic, L. Sheffield, S.R. (2000): Mesocosms in Ecotoxicology (I): Outdoor Aquatic System. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 165, 1-38.
- Campell, P.J., Arnold, D.J.S., Brock, T.C.M., Grandy, N.J., Heger, W., Heimbach, F., Maund, S.J., Streloke, M., (1999): Guidance Document on higher-tier aquatic risk assessment for pesticides (HARAP). SETAC, 179 pp.
- Chaney, A.L. & Marbach, E.P. (1962): Modified reagents for determination of urea and ammonia. Clin. Chem. 8, 130-132.
- Cook, A.M., Laue, H. & Field, J.A. (1996): Bacterial desulfonation of the ethanesulfonate metabolite of the chloroacetanilide herbicide metazachlor. Environ. Sci. Technol. 30, 1129-1132.
- Dieguez, M.C. & Gilbert, J.J. (2002): Suppression of the rotifer *Polyarthra remata* by the omnivorous copepod *Tropocyclops extensus*: predation or competition. J. Plankton Res. 24, 359-369.
- Dienemann, C., Dudel, E.G., Dienemann, H. & Stolz, L. (2002): Retention of radionuclides and arsenic by algae downstream of U mining tailings environment. In: Merkel, B., Planer-Friedrich, B. & Wolkersdorfer, Ch. (Eds.): Uranium in aquatic systems. Springer Berlin, p. 605-613.
- Dienemann, H., Dudel, E.G. & Stolz, L. (2003): Selektive Akkumulation von Radionukliden und Arsen in natürlichen Feuchtgebieten und künstlichen Fließstrecken. Tagungsberichte der Deutschen Gesellschaft für Limnologie (DGL/SIL) Band 2, 779-784.
- DIN 38 405 Teil 21 (1990)(D21): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D). Photometrisches Verfahren von gelöster Kieselsäure.
- DIN 38 406 (Teil 5) (1983)(E5) : Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E). Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs.
- DIN EN 1189 (1996)(D11): Wasserbeschaffenheit. Bestimmung von Phosphor. Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat, Deutsche Fassung EN 1189.
- DIN EN 26 777 (1993)(D10): Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von Nitrit; Spektrometrisches Verfahren (ISO 6777:1984), Deutsche Fassung EN 26777.
- DIN EN ISO 10304-1 (1995): Wasserbeschaffenheit. Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie. Teil 1: Verfahren für gering belastete Wässer (ISO 10304-1:1992), Deutsche Fassung.
- DIN EN ISO 9963-1 (1996): Wasserbeschaffenheit. Bestimmung der Alkalinität. Teil 1: Bestimmung der gesamten und der zusammengesetzten Alkalinität (ISO 9963-1:1994); Deutsche Fassung EN (ISO 9963-1:1995).
- Downing, J.A. (1984): Sampling the benthos of standing waters. In: Downing, J.A. & Rigler, F.H. (Eds.). A manual on methods for the assessment of secondary productivity in freshwaters. Blackwell Scientific Pub., Oxford, London, Edinburgh, Boston, Melbourne.
- Dudel E.G., Brackhage, C., Dienemann, H., Mkandawire, M. & Weiske, A. (2004): Capacity of natural attenuation of trace, contaminants from uranium mine tailing waters in nature-like constructed wetlands. In: Jarvis, A.P., Budgeon, B.A. & Younger P.L. (Eds.). Mine water. Process, policy, progress. Springer Berlin, (in press).



- Dudel, E.G. (2001): Naturprozesse und ökotechnologische Verfahren zur Sanierung von Schäden des Uran-Erzbergbaus. VDI Nachrichten 575, 211-222.
- Dudel, E.G., Brackhage, C., Dienemann, H., Mkandawire, M., Rotsche, J. & Weiske, A. (2001): Principles and limitations for natural attenuation of radionuclides in former uranium mining and milling sites. Proceedings of the 8th Int. Conference of Radioactive Waste and Environmental Management, Am. Soc. of Mech. Engineers (ASME) & US Dept. of Energy (DOE) (2001), 235-243.
- Dumont, H.J., Van de Velde, I., & Dumont, S. (1975): The dry weight estimate of biomass in a selection of cladocera, copepoda and rotifers from the plankton, periphyton and benthos of continental waters. *Oecologia* 19, 75-97.
- DVWK (1998): Hydrogeochemische Stoffsysteme. II. DVWK Schriften 117.
- EC (1998): Council directive 98/83/EC of 3 November 1998 on water quality of water intended for human consumption.
- Eckermann, C., Matthes, B., Nimtz, M., Reiser, V., Lederer, B., Böger, P. & Schröder, J. (2003): Covalent binding of chloracetamide herbicides to the active site cysteine of plant type II polyketide synthases. *Phytochemistry* 64, 1045-1054.
- European Commission (EC, 1996): EUSES - the European Union System for the Evaluation of Substances. Institute of Public Health and the Environment (RIVM), The Netherlands. Available from European Chemicals Bureau, Ispra, 1996.
- FAO (1999): FAO (Food and agriculture organization) specifications and evaluations for plant protection products. Metazachlor, 17 pp. <http://www.fao.org/waicent/faoinfo/agricult/agp/>.
- Feibicke, M. (1994): Strukturelle und funktionelle Studien zum Phytoplankton und Zooplankton in einer hypertrophen Brackwasserförde (Innere Schlei, Westliche Ostsee). *Dissertationes Botanicae* 225.
- Feijtel T., Boeije G., Matthies M., Young, A., Fox, K., Holt, M., Koch V., Schröder, R., Cassani, G., Schowanek, D., Rosenblom, J. & Niessen, H. (1997): Development of a Geography-referenced Regional Exposure Assessment Tool for European Rivers - GREAT-ER. *Chemosphere* 34, 2351-2374.
- Ferrer, E., Thurman, E.M. & Barceló, D. (1997): Identification of ionic chloroacetanilide-herbicide metabolites in surface water and groundwater by HPLC/MS using negative ion spray. *Anal. Chem.* 69, 4547-4553.
- Finney, D.J. (1971): Probit analysis. 3rd ed. Cambridge.
- Flößner, D. (2000): Die Haplopoda und Cladoceras Mitteleuropas. Backhuys Publishers, Leiden, 428 pp.
- Gatzweiler, R. Jakubick, A.T. & Pelz, F. (1996): Wismut Sanierung. Konzepte und Technologien. *Geowissenschaften* 14, 448-451.
- Geisler, U. & Kies, L. (2003): Artendiversität und Veränderungen in der Algenflora zweier städtischer Ballungsgebiete Deutschlands: Hamburg und Berlin. Nova Hedwegia, Beiheft 126. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 777 pp.
- GFG mbH (Gesellschaft für Gewässerbewirtschaftung) (2002): Methodenbericht Nr. 1G02, 13.11.2002, Projekt: Z 1.4 - 06 706/06 MA/0703/02.
- Gill, P.E., Murray, W., Saunders, M.A. & Wright, M.H. (1986): User's guide for NPSOL (Version 4.0). Report SOL 86-2, Department of Operations Research, Stanford University, California.
- Gilman, A.P., Villeneuve, D.C. & Scours, V.E. (1998): Uranyl nitrate 28-day and 91-day toxicity studies in the Sprague-Dawley rat. *Toxicological Studies* 41, 117-128.
- Golterman, H.L. & Clymo, R.S. (1971): Methods for Chemical Analysis of Fresh Waters. IBP Handbook No 8. Blackwell Scientific.
- Haberer, K. (1989): Pflanzenschutzmittel und Rheinwasserwerke. *Gwf Wasser/Abwasser* 130, 510-516.



- Hess O., Schröder, A., Klasmeier, J. & Matthies M. (2004): Modellierung von Schadstoffflüssen in Flusseinzugsgebieten. Texte 19/04, Umweltbundesamt Berlin.
- Higgins, S., Hann, B.J. (1995): Snail grazer-periphyton interactions: the effects of macrophyte removal, inorganic nutrient addition, and organic nutrient addition. UFS Annual Report 30, 28-35.
- Hindelang, D. (1993): Wirkungen von Herbizid- und Herbizid-Insektizid-Kombinationsbelastungen in aquatischen Modellökosystemen unter besonderer Berücksichtigung des Pestizidnachweises mit ELISA. Diss. TU München, Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau, 300 pp.
- Hoek v.d., C., Mann, D.G. & Jahns, H.M. (1995): Algae. An introduction to phycology. Cambridge University Press.
- Horn, W. (1999): Metazooplankton. In: Tümpling, W. & Friedrich, G. (Eds.). Methoden der biologischen Wasseruntersuchung. 2. Biologische Gewässeruntersuchung. Gustav Fischer, Jena, p. 53-76.
- Hurst, S. (2002): Remediation 700 years of mining in Saxony: A heritage from our mining. J. Mine Water and the Environment, Special Issue: Large scale modelling of the environment 21, 3-6.
- Hutchinson, P.A. & Webster, I.T. (1998): Solute uptake in aquatic sediments due to current-obstacle interactions. J. Env. Eng. 124, 419-426.
- Imamura, H.K. & Yoshida, T. (1987): Studies on the toxic effects of mollinate in rainbow trout. J. Pharm. Sci. 76, 127 (abstract).
- Jakubick, T. & Kahnt, R. (2002): Remediation orientated use of conceptual site model at WISMUT GmbH: Rehabilitation of the Trünzig tailings management area. In: Merkel, J B, Planer-Friedrich B. & Wolkersdorfer, C. (Eds.). Uranium in the aquatic environment. Springer Berlin, p. 9-24.
- Jonasson, P. (1958): The mesh factor in sieving techniques. Verh. internat. Limnol. 13, 860-866.
- Kadlec R.H., Bastiaens, W. & Urban, D.T. (1993): Hydrological design of free water surface treatment wetlands. In: Moshiri, G.A. (Ed.): Constructed Wetlands for Water Quality Improvement, pp. 77-86. Boca Raton: Lewis Publishers.
- Kadlec, R.H. & Knight, R.L. (1996): Treatment Wetlands. Lewis Publishers, Boca Raton.
- Kalin, M., Kiessig, G. & Kuechler, A. (2002): Ecological water treatment processes for underground uranium mine water: Progress after three years of operating a constructed wetland. In: Merkel, J.B, Planer-Friedrich B. & Wolkersdorfer, C. (Eds.). Uranium in the aquatic environment. Springer, Berlin, p. 587-598.
- Karlgrén, L. (1962): Vattenkemiska analysmetoder. Laborskript (schwedisch).
- Keller, W. (1990): Gas chromatographic determination of BH479-4 in soil and water. BASF-Report No. 2888. Methode Nr. 617-04, Mitt. Biol. Bundesanst. Land-Forstwirtschaft. H. 326 (1997).
- Klasmeier, J. & Matthies, M. (2001): Application of the Geography-Referenced Environmental Assessment Tool for European Rivers (GREAT-ER) in the Catchment of the River MAIN (Germany). Projekt-Abschlußbericht, Institut für Umweltsystemforschung Osnabrück.
- Kohl, J-G. & Nicklisch, A. (1988): Ökophysiologie der Algen. Fischer, Stuttgart.
- Koroleff, F. (1976): Determination of phosphorus. In: Grasshoff, K. (Eds.). Methods of Seawater Analysis, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 117-125.
- Koste, W. (1978): Rotatoria. Die Rädertiere Mitteleuropas. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Kreuger, J. (1998): Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Sweden, 1990-1996. Sci. Total Environ. 216, 227-251.
- Kubitza, J. & Dohmen, G.P. (2002): Effect of Metazachlor on submerged and emergent aquatic plants. SETAC Wien 2002, Poster BASF.
- Kunze, Ch., Glombitza, F., Geerth, A., Kiessig, G. & Kuechler, A. (2002): Long-term stability and resilience of passive mine water treatment facilities: A joint experimental and simulation approach. In: Merkel, J.B,

- Planer-Friedrich B. & Wolkersdorfer, C. (Eds.). Uranium in the aquatic environment. Springer Berlin, Heidelberg, New York, 597-604.
- Kussatz, C., Gies, A. & Schudoma, D. (1999) : Bewertungsstrategien und Risikoanalyse. Wasser. In: Oehlmann, J. & Markert, B. (Eds.). Ökotoxikologie. Ökosystemare Ansätze und Methoden. Ecomed, Landsberg / Lech, 463-469.
- Lampert, W. & Sommer, U. (1999): Limnoökologie. Thieme verlag, Stuttgart, New York, 489 pp.
- Laura, S. & Stumm, W. (1989): Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer. 3. Aufl., VDL, Zürich.
- Lorenzen, C.J. (1967): Determination of chlorophyll and phaeo-pigments: spectrophotometric equations. Limnol. Oceanogr. 12, 343-346.
- LUA (2001) : Pflanzenschutzmittel in der Umwelt. Studien und Tagungsberichte des Landesumweltamtes Brandenburg 44.
- Meinrath, G., Volke, P., Merkel, B. & Dudel, E.G. (1999): Determination and interpretation of uranium contents in environmental samples. Fresenius Analytical Chemistry 134, 91-124.
- Mkandawire, M. & Dudel, E.G. (2004 a): Assignment of *Lemna gibba* L. (duckweed) bioassay for *in situ* ecotoxicity assessment. Aquatic Ecology 38 (in press).
- Mkandawire, M. & Dudel, EG (2004 b): Accumulation of arsenic in *Lemna gibba* L. (duckweed) in tailing waters of two abandoned uranium mines in Saxony, Germany. Science of the Total Environment 332 (in press).
- Mkandawire, M. & Dudel, G.E. (2002): Uranium attenuation from tailing waters by floating macrophyte *Lemna gibba* L. In: Merkel, J.B., Planer-Friedrich B. & Wolkersdorfer, C. (Eds.). Uranium in the aquatic environment. Springer, Berlin, 623-630.
- Mkandawire, M., Dudel, E.G. & Taubert, B. (2004) : Accumulation of Uranium of *Lemna gibba* L. (Duckweed) in relation to milieu conditions of tailing water in abandoned uranium mines in Germany. In: Jarvis, A.P., Budgeon, B.A. & Younger P.L. (Eds.). Mine water - process, policy, progress. Springer, Berlin (in press).
- Mkandawire, M., Lyubun, Y.V., Kosterin, P.V. & Dudel, E.G. (2004) : Toxicity of arsenic species to *Lemna gibba* L. and influence of phosphate on arsenic bioavailability. Environmental Toxicology 19 (1), 26-35.
- Mkandawire, M., Taubert, B. & Dudel, E.G. (2004) : Capacity of *Lemna gibba* L. (Duckweed) for uranium and arsenic phytoremediation in mine tailing waters. International Journal of Phytoremediation 6 (4), (in press).
- Mohr, S. & Adrian, R. (2000): Functional responses of the rotifers *Brachionus calyciflorus* and *Brachionus rubens* feeding on armored and unarmored ciliates. Limnol. Oceanogr. 45, 1175-1179.
- Mohr, S. & Adrian, R. (2002): Effects of *Brachionus calyciflorus* and *Brachionus rubens* on a manipulated freshwater microbial community. J. Plankton Res. 24 (1), 25-31.
- Müller, R. (2003): Wirkung des Herbizids Metazachlor auf aquatische Makrophyten in Fließ- und Stillgewässer-Mesokosmen. Dipl.-Arbeit, FU Berlin, 87 pp. + Anhang.
- Müller-Navarra, D.C. (1995): Biochemical versus mineral limitation in *Daphnia*. Limnol. Oceanogr. 40, 1209-1214.
- Mullin, J.B. & Riley, J.P. (1955): The colorimetric determination of silicate with special reference to sea and natural waters. Anal. Chim. Acta 12, 162-176.
- Murphy, J. & Riley J.P. (1962): A modified method for the determination of phosphate in natural waters. Anal. Chim. 27, 31-36.



- Mutz, M. & Rhode A. (2003): Processes of surface-subsurface water exchange in a low energy sand-bed stream. *International Review of Hydrobiology* 88 (4-4), 290-303.
- Mutz, M. & Rhode A. (2003): Processes of surface-subsurface water exchange in a low energy sand-bed stream. *International Review of Hydrobiology*. 88(4-4): 290-303.
- Mutz, M. (2000): Influences of wood an flow patterns and channel morphology in a low energy sand-bed stream reach. *International Review of Hydrobiology* 85, 107-121.
- Mutz, M. (2000): Influences of wood an flow patterns and channel morphology in a low energy sand-bed stream reach. *International Review of Hydrobiology*, 85: 107-121.
- Mutz, M. (2003): Hydraulic effects of wood in streams and rivers. In: Gregory, S., Staley, K., & Gurnell, A., (Eds.). *The ecology and management of wood in world rivers*. American Fisheries Society, Bethesda, Maryland, 93-108.
- Mutz, M., Schlieff, J. & Orendt, C. (2001): Morphologische Referenzzustände für Bäche im Land Brandenburg. Landesumweltamt Brandenburg (Hrsg.): *Studien und Tagungsberichte* 33: 1-73, Potsdam.
- Noack, U., Geffke, T., Balasubramanian, R., Papenbrock, J., Braune, M. & Scheerbaum, D. (2003): Effects of the herbicide metazachlor on phytoplankton and periphyton communities in outdoor mesocosms. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 31, 482-490.
- Nusch, E.A. & Palme, G. (1975): *Biologische Methoden für die Praxis der Gewässerüberwachung*. GWF-Wasser/Abwasser 116, 532-534.
- Odum, E.P. (1980): *Grundlagen der Ökologie*. I + II. Thieme, Stuttgart.
- Odum, E.P. (1984): The mesocosm. *Bioscience* 34, 558-562.
- Overbeck, M. (2004): Vergleich von Testsystemen unterschiedlicher ökologischer Komplexität für den Einsatz von Mikroalgen als Zielorganismen in Effektstudien. Diplomarbeit, Universität Hamburg.
- Pack, S. (1993): A review of statistical data analysis and experimental design in OECD aquatic toxicology test guidelines. Shell Research prepared for OECD, Sittingbourne, UK.
- Parsons, T.R. & Strickland J.D.H. (1963): Discussion of spectrophotometric determinations of marine-plant pigments, with revised equations for ascertaining chlorophylls and carotenoids. *J. Mar. Res.* 21, 155-163.
- Pauli, H.R. (1989): A new method to estimate individual dry weights of rotifers. *Hydrobiologia* 186/187, 355-361.
- Pourriot, R. (1977): Food and feeding habits of Rotifera. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.* 8, 243-260.
- Ripl, W., Feibicke, M., Heller, S. & Markwitz, M. (1994): Nährstoffeliminierung aus einem belasteten Fließgewässer mit Hilfe eines bewirtschafteten Schilfpolders. Teil 1 + 2. Bericht Nr. 4G95. TU Berlin, GFG mbH. Berlin.
- Rothhaupt, K.O. (1990): Differences in particle size-dependent feeding efficiencies of closely related rotifer species. *Limnol. Oceanogr.* 35, 16-23.
- Rott, E. (1981): Some results from phytoplankton counting intercalibrations. *Schweiz. Z. Hydrol.* 43/1, 34-62.
- Rouchaud, J., Metsue, M., van Himme, M., Bulcke, R., Gillet, J., & Vanparys, L. (1992): Soil degradation of metazachlor in agronomic and vegetable crop fields. *Weed Science* 40, 149-154.
- Ruttner, F. (1962): *Grundriss der Limnologie*. 3. Aufl. De Gruyter, Berlin.
- Ruttner-Kolisko, A. (1977): Suggestions for biomass calculation of plankton rotifers. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.* 8, 71-76.
- Sachs, L (1992): *Angewandte Statistik*. 7. Aufl. Berlin: Springer.
- Samara, C., Lintelmann, J., Kettrup, A. (1994): Liquid chromatographic determination of n-herbicides in surface by using diode array detection and multicomponent analysis. *Fresenius Envir Bull* 3, 534-539.

- Schaumburg, J., Schmedtje, U., Schranz, C., Köpf, B., Schneeder, S., Meilinger, P., Stelzer, D., Hofmann, G., Gutowski, A. & Foerster, J. (2004): Erarbeitung eines ökologischen Bewertungsverfahrens für Fließgewässer und Seen im Teilbereich Makrophyten und Phytobenthos zur Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie. BMBF (FKZ 0330033), LAWA (O 11.03), Abschlussbericht, 635 pp.
- Schmalfuß, J., Matthes, B., Mayer, P., Böger, P. (1998) : Chloracetamide mode action, I: Inhibition of very long chain fatty acid synthesis in *Scenedesmus acutus*. Z. Naturforsch. 53, 995-1003.
- Schmidt, R. & Brockmeyer, R. (2002): Vorkommen und Verhalten von Expektorantien, Analgetika, Xylometazolin und deren Metaboliten in Gewässern und bei der Uferfiltration. Vom Wasser 98, 37-54.
- Schreiber, U. (1985) : Detection of rapid induction kinetics with a new type of high-frequency modulated chlorophyll fluorometer. Photosynthesis Research 9, 261-272.
- Schwoerbel, J. (1980): Methoden der Hydrobiologie, Süßwasserbiologie. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, New York.
- Scribner, E.A., Thurman, E.M. & Zimmerman, L.R. (2000): Analysis of selected herbicide metabolites in surface and ground water of the United States. - The Science of the Total Environment 248, 157-167.
- Sontheimer, H., Spindler, P., & Rohmann, U. (1980): Wasserchemie für Ingenieure. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte der Institut Universität Karlsruhe (TH).
- Sournia, A. (1978): Phytoplankton manual UNESCO Monographs on Oceanographic Methodology No. 6, Paris, 337 pp.
- SSSS (1974): Svensk Standard Sveriges Standardiseringskommission, Standardkommittén för miljömätteknik, SIS 02 81 34, Förslag 1974-11-15.
- Stan, H.J. & Linkerhägner, M. (1992): Identifizierung von 2-(4-Chlorphenoxy)-2-methyl-propionsäure im Grundwasser mittels Kapillar-Gaschromatographie mit Atomemissionsdetektion und Massenspektrometrie. Vom Wasser 79, 75-88.
- Thronsdon, J. (1978): Preservation and storage. In: Sournia, A. (Eds.). Phytoplankton manual. UNESCO monographs on oceanographic methodology No. 6, Paris, 69-74.
- Troge, A. (2004): Umweltanalytik wird präziser. GIT Labor-Fachzeitschrift 10, 889.
- UBA (Umweltbundesamt) (2002): Einfahrphase Fließgewässer-Simulationsanlage (FSA). Zwischenbericht, 59 pp. + Anhang.
- UBA (Umweltbundesamt) (2003): Einfahrphase Fließgewässer-Simulationsanlage (FSA). Abschlussbericht, 189 pp. + Anhang.
- Utermöhl, H. (1931a): Neue Wege in der quantitativen Erfassung des Planktons (mit besonderer Berücksichtigung des Ultraplanktons. Verh. Intern. Verein. Limnol. 5, 567-596.
- Utermöhl, H. (1931b): Über das umgekehrte Mikroskop. Arch. f. Hydrobiol. 22, 643-645.
- Utermöhl, H. (1958): Zur Vervollkommnung der quantitativen Phytoplankton-Methodik. Mitt. int. Verh. Limnol. 9, 1-38.
- Van Den Brink, P. & Ter Braak, C. (1998): Multivariate analysis of stress in experimental ecosystems by Principal Response Curves and similarity analysis. Aquat. Ecol. 32, 163-178.
- Van Den Brink, P. & Ter Braak, C. (1999): Principal Response Curves: Analysis of time-dependent multivariate responses of a biological community to stress. Env. Toxicol. Chem. 15, 1143-1153.
- VKoopUIS (2004): Vereinbarung zwischen dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und dem Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg über die Kooperation bei Konzeptionen und Entwicklungen von Software für Umweltinformationssysteme. Bonn 2001, aktualisiert 2004

- Walker, A. & Welch, S.J. (1991): Enhanced degradation of some soil-applied herbicides. *Weed Research* 31, 49-57.
- Weiler, W. (2001): Die Relevanz von Fettsäuren in der Ernährung von *Daphnia*. Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, <http://edoc.hu-berlin.de/dissertationen/weiler-winfried-2001-11-30/>.
- Weishaar, H. & Boger, P. (1987): Primary effects of chloroacetamides. *Pestic. biochem. Physiol.* 28, 286-293.
- Weishaar, H., Retzlaff, G., & Boger, P. (1988): Chloroacetamide inhibition of fatty acid synthesis. *Pestic. biochem. Physiol.* 32, 212-216.
- Wermann, F. (2003) Eignung der Spitzschlammschnecke *Lymnaea stagnalis* L. als neuer Testorganismus für den Multispecies Freshwater Biomonitor® (MFB). Dipl.-Arb. Hochschule Mittweida (FH), 108 pp.
- Wetzel, R.G. (1983): *Limnology*. Saunders, Philadelphia, 760 pp.
- Whitman, W.G. (1923): A preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas adsorption. *Chem. Metall. Eng.* 29, 146-148.
- Willén, E. (1976): A simplified method of phytoplankton counting. *Br. Phycol. J.* 11, 265-278.
- Wood, E.D., Armstrong, F.A.J. & Richards, F.A. (1967): Determination of nitrate in sea water by cadmium-copper reduction to nitrite. *J. mar. biol. Ass. U.K.* 47, 23-31.
- Younger, P.L., Banwart, S.A., & Hedin, R.S. (2002): *Mine water. Hydrology, pollution, remediation. (Environmental pollution strategies)*. Kluwer, Dordrecht, 464 pp.
- Zullei-Seibert, N. (1990) : Vorkommen und Nachweisbarkeit von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel- Wirkstoffen in Roh- und Trinkwässern der Bundesrepublik Deutschland. Institut für Wasserforschung GmbH Dortmund & Dortmunder Stadtwerke AG.