

Originalarbeiten

Biologische Effekte von Hexachlorbenzol (HCB) in aquatischen Modellökosystemen

Norbert Caspers

Korrespondenzadresse: Prof. Dr. Norbert Caspers, Bayer AG, Institut für Umweltanalyse, Gebäude W 15, D-51368 Leverkusen

Zusammenfassung

Eine Langzeitstudie (08.05. – 14.11.1995) zum Verhalten und zu den biologischen Effekten von Hexachlorbenzol (HCB) in aquatischen Modellökosystemen erbrachte bei diskontinuierlicher (Nach-)Dosierung der Prüfsubstanz im Bereich ihrer Wasserlöslichkeit (5 µg/l bei 20°C) keine negativen Wirkungen für das Schutzgut "Aquatische Lebensgemeinschaften". Aus dieser Sicht wird eine Zielvorgabe von 5 µg/l als ausreichend erachtet, um Strukturen und Funktionen aquatischer Lebensgemeinschaften dauerhaft aufrecht zu erhalten.

Schlagwörter: Artenspektrum; Aquatische Lebensgemeinschaften; Benthon; Bioakkumulation; Experimentaltische; HCB; Hexachlorbenzol; Mesocosmos; Phytoplankton; Plankton; Zooplankton

Abstract

Biological Effects of Hexachlorobenzene (HCB) in Aquatic Model Ecosystems

A long-term study was performed on the fate and effects of hexachlorobenzene (HCB) in aquatic mesocosms. Discontinuous dosing of the sparingly soluble substance up to the limit of its water solubility (5 µg/l at 20°C) did not cause any significant effects on the aquatic communities. From this point of view, a quality objective of 5 µg/l is considered to maintain the structures and functions of aquatic communities on a long-term scale.

Keywords: Aquatic communities; benthon; bioaccumulation; experimental ponds; HCB; hexachlorobenzene; mesocosm; phytoplankton; plankton; species list; zooplankton

1 Einleitung

In Ergänzung zum bewährten Konzept, die aquatische Umwelt durch emissionsmindernde Maßnahmen vor Schadeinflüssen durch gefährliche Stoffe zu schützen, stellte der Bund/Länder-Arbeitskreis "Qualitätsziele" (BLAK-QZ) mit der Festlegung schutzgutbezogener Zielvorgaben erstmalig die Bedeutung des Immissionsprinzips im Gewässerschutz der Bundesrepublik Deutschland heraus. Für 28 Industriechemikalien, 7 Schwermetalle und 13 Pflanzenbehandlungsmittel wurden Zielvorgaben in Form konkreter Konzentrationsangaben benannt, die sich am ökotoxikologischen Wirkungspotential dieser Stoffe orientieren, zum Ausgleich bestimmter Unsicherheiten der Datenlage aber die Berücksichtigung zusätzlicher "Ausgleichsfaktoren" vorsehen. Bei ständiger Einhaltung dieser Zielvorgaben sollte "nach dem Stand der wissenschaftlichen Erkenntnisse nicht mit einer Gefährdung der betrachteten Schutzgüter zu rechnen sein". Ein zusammenfassender Bericht zur Erprobung dieser Zielvorgaben unter Praxisbedingungen steht zur Publikation an; wesentliche Teilaspekte wurden bereits veröffentlicht (LAWA-AK "ZV", 1995; 1996; 1997a; 1997b).

Während der (kontroversen) Diskussionsphase vor Einführung der neuen Konzeption wurden etliche Nachbesserungen vorgenommen, die insbesondere die Höhe der Ausgleichsfaktoren und die Möglichkeit zur Durchführung von "Schiedsanalysen" bei unklarer Datenlage betrafen. Strittig ist nach wie vor die numerische Festlegung bestimmter Ziel-

vorgaben im Einzelfall. So wurde am Beispiel von Hexachlorbenzol (HCB) und Trichlorethen die Datenbasis der Zielvorgaben (= Wirkungswerte zur chronischen Daphnientoxizität) einer kritischen Bewertung unterzogen (CASPERs et al., 1993). Ebenfalls am Beispiel von Hexachlorbenzol (CAS-Nr. 118-74-1; Wasserlöslichkeit: 5 µg/l bei 20°C) soll in der vorliegenden Arbeit hinterfragt werden, ob bei gering wasserlöslichen Substanzen die Festlegung von Zielvorgaben für das Schutzgut "Aquatische Lebensgemeinschaften" (Hexachlorbenzol: 0,01 µg/l) überhaupt sinnvoll ist, wenn in (experimentellen) Freilandssystemen bis zur Grenze der Wasserlöslichkeit keine akuten bzw. chronischen Schadeffekte zu beobachten sind.

Aus der Fülle der Befunde zur Wirkung und zum Verhalten der Prüfsubstanz sowie zu den abiotischen Randbedingungen muß an dieser Stelle eine Beschränkung auf wenige markante Aspekte vorgenommen werden. Weitere Unterlagen sind auf Anfrage beim Autor einzusehen.

2 Material und Methoden

Als Testsystem für diese Fragestellung wurden sechs künstliche Experimentaltische auf dem Gelände der Bayer AG in Leverkusen verwendet. Die quadratischen Experimentaltische – mit abgeschrägten Seitenflächen zur erleichterten Ansiedlung bodenorientierter Litoralarten – weisen bei Normalwasserstand eine Wasseroberfläche von 10-11 m²

und eine Tiefe (im zentralen Bereich) von 0,80 m auf; das Volumen beträgt 3,0-3,4 m³. Bei hohen sommerlichen Wassertemperaturen beschränkt sich das Besiedlungsspektrum auf wenige thermotolerante Arten ein, die ein Nahrungsnetz von schematischer Einfachheit bilden (→ *Tabelle 1*).

Der Aufbau der Biozönose erfolgte nach der Teichfüllung mit Trinkwasser (13.10.1994) über eine natürliche Sukzessionsreihe (windbedingter Eintrag von Fallaub etc., passive Verfrachtung bzw. aktiver Zuflug diverser Dauer- und Vermehrungsstadien biologischer Arten) ohne "Starthilfe" durch

Tabelle 1: Artenbestand der Experimentalteiche bei Versuchsbeginn (A) sowie während der Monate Juli/August 1995 (B). Grobe Häufigkeitsskalierung nach folgender Abstufung: - kein Vorkommen; + geringes Vorkommen; ++ aspektbildend

	A						B					
	Teich-Nr.						Teich-Nr.					
	1	2	3 Kon- trolle	4	5	6 Kon- trolle	1	2	3 Kon- trolle	4	5	6 Kon- trolle
Chlorophyceae												
Scenedesmus sp.	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Pediastrum boryanum	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+
Cosmarium sp.	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Bacillariophyceae												
Nitzschia div spp.	+	+	+	+	+	+	+	++	++	++	++	++
Rotatoria												
Keratella quadrata	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	+	+
Cladocera												
Simocephalus vetulus	++	++	++	++	++	++	+	+	+	+	+	+
Chydorus sphaericus	-	++	++	++	++	++	-	+	+	+	+	+
Copepoda												
Cyclops sp.	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Ostracoda												
Herpetocypris reptans	-	+	-	-	+	-	+	++	++	++	++	++
Ostracoda sp. indet.	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
Ephemeroptera												
Cloeon dipterum	-	-	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-
Odonata												
Sympetrum striolatum	++	++	++	+	+	+	++	++	+	+	+	+
Libellula sp.	++	++	++	+	++	+	-	-	-	-	-	-
Heteroptera												
Notonecta maculata	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Coleoptera												
Agabus sp.	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-
Guignotus pusillus	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
? Platambus maculatus (Larven)	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Platambus maculatus (Imagines)							+	+	+	+	+	
Chaoboridae												
Chaoborus flavicans	+	+	+	+	++	++	+	+	+	+	++	+
Chironomidae												
Ablabesmyia longistyla	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-
Macropelopia nebulosa	+	+	+	++	++	+	-	-	-	-	-	-
Procladius choreus	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
Cricotopus sylvestris	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Orthocladius glabripennis	++	++	++	++	-	+	-	-	-	-	-	-
Psectrocladius limbatellus	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Chironomus thummi	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Endochironomus sp.	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-
Glyptotendipes sp.	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
Micropsectra lindrothi	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
Tanytarsus holochlorus	-	++	++	++	++	++	+	-	+	+	+	-

eine gezielte Animpfung. Die Gleichverteilung der Organismen während einer zweiwöchigen Vorversuchsphase im April/Mai 1995 wurde durch den Einsatz einer Pumpe zwischen den Teichen sichergestellt. Eine völlige Gangparallelität der Entwicklungsreihen in den sechs Teichen ließ sich nicht erreichen, da die ungleich verteilten Larven größerer Raubinsekten (z.B. *Odonata*, *Heteroptera*, *Dytiscidae*) von der Pumpaktion nicht erfaßt wurden. Sechs Tage vor Studienbeginn (08.05.1995) wurde der Pumpenbetrieb eingestellt; die Verbindungen zwischen den Teichen wurden mechanisch unterbrochen, um sie als separate Einheiten benutzen zu können. Die Studie dauerte vom 08.05.1995 bis zum 14.11.1995.

Angesichts der geringen Wasserlöslichkeit und der hohen Volatilität (Henry-Konstante: $78 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ bei 20°C) von Hexachlorbenzol wurde ein Testdesign gewählt, das nach erstmaliger Einstellung einer gesättigten Lösung (nominal: $10 \mu\text{g/l}$; zur Beschleunigung lösungskinetischer Prozesse) eine wiederholte Nachdosierung auf der Basis analytischer (Minder-) Befunde vorsah (Teiche 1, 2, 4, 5). In zwei dieser vier mit Hexachlorbenzol behandelten Experimentalteiche wurde eine dreimalige Nachdosierung pro Woche vorgenommen (Teich 2, 5), in den beiden anderen eine einmalige Nachdosierung pro Woche (Teich 1, 4). Die Teiche 3 und 6 dienten als Kontrollteiche. Die angestrebten Testkonzentrationen bzw. der Applikationsmodus orientierten sich an den vorliegenden Daten zur chronischen aquatischen Toxizität, die eine hohe Empfindlichkeit planktischer Kleinkrebse belegen (CASPERS et al., 1993: 21d-NOEC *Daphnia magna*: $6,7 \mu\text{g/l}$).

Die Zugabe des Hexachlorbenzols erfolgte als fein pulverisierte Festsubstanz. Mit Hilfe von Flügelrührern wurde versucht, rasch eine möglichst homogene Verteilung der Prüfsubstanz in den Experimentalteichen sicherzustellen. Tabelle 2 gibt Auskunft über die Dosierung (Häufigkeit, Menge) und die Konzentrationen der Prüfsubstanz während der Studie.

Die Probennahmen für die chemischen Parameter (Prüfsubstanz: ein- bis dreimal wöchentlich, wasserchemische und -physikalische Kenngrößen: in der Regel einmal wöchent-

lich) erfolgten in der Teichmitte an der Wasseroberfläche. Die Bestimmungen der Prüfsubstanz in Wasser wurden nach Flüssig/Flüssig-Extraktion gaschromatographisch bestimmt (analytische Bestimmungsgrenze: 10 ng/l ; kalibrierter Meßbereich: $10\text{-}240 \text{ ng/l}$). Die Bestimmung der übrigen Parameter (Ammonium, Nitrit, Nitrat, o-Phosphat, BSB2, Leitfähigkeit) wurde mit DIN-genormten Verfahren durchgeführt. Calcium und Magnesium wurden mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bestimmt.

Zur quantitativen Entnahme von Planktonproben (einmal wöchentlich) wurde ein Planktonschöpfer (modifiziert nach RUTTNER) mit 1 m langem, skaliertem Haltegriff verwendet. Die Bearbeitung der mit Lugol'scher Lösung fixierten Proben richtete sich nach der systematischen Zugehörigkeit bzw. der Größenklasse der Plankter. Große Zooplankter (*Cladocera*) wurden unter dem Stereomikroskop bestimmt und ausgezählt. Wegen des räumlich und zeitlich unterschiedlichen Aggregations- und Wanderverhaltens dieser Arten in den Versuchsteichen und der damit verbundenen Probleme einer repräsentativen Probennahme bzw. der notwendigerweise beschränkten Anzahl paralleler Probenahmen ergaben sich gewisse Interpretationsschwierigkeiten. Eine Einschränkung des Artenspektrums der *Cladocera* infolge Substanzeinfluß war nicht erkennbar. Auf eine Darstellung in der vorliegenden Arbeit wird verzichtet.

Kleinere Zooplankter mit höheren Bestandsdichten wurden in einem Aliquot der eingeeengten Probe ausgezählt. Kleinere Phytoplankter wurden in Planktonkammern nach KOLKWITZ unter dem Umkehrmikroskop gezählt.

Quantitative Benthonproben wurden mit einer Dredge (rechteckiger Rahmen: $30 \times 20 \text{ cm}$) genommen. Nach der Auszählung -nur größerer, differenzierbarer Larvenstadien von *Chironomidae* und *Odonata*- wurden die Benthonorganismen wegen der Kleinräumigkeit der untersuchten Teiche wieder unversehrt zurückgegeben.

Zur Bestimmung der Bioakkumulation der Prüfsubstanz und zur Abschätzung der daraus erwachsenden Gefährdung für die aquatischen Lebensgemeinschaften wurden charakteri-

Tabelle 2: Dosierung und Konzentrationen der Prüfsubstanz Hexachlorbenzol (HCB) in den Experimentalteichen

	Experimentalteich					
	1	4	2	5	3 Kontrolle	6 Kontrolle
Soll-Konzentrationen (ng/l)	10 000	10 000	10 000	10 000	0	0
Nachdosierungen im Zeitraum 8.05.-13.10.1995 (Anzahl/Woche)	1x	1x	3x	3x	-	-
Eingetragene Stoffmenge (mg) im Zeitraum 8.05.-13.10.1995	517,2	493,4	1535,6	1496		
Ist-Konzentrationen (ng/l) im Zeitraum 8.05.-14.11.1995 (= % der Soll-Konzentrationen)	<10-3070 (<0,1-30,7)	<10-136 (<0,1-1,4)	<10-190 (<0,1-1,9)	<10-208 (<0,1-2,1)		

stische und häufige Vertreter der Produzenten (flottierende Algen), der Konsumenten I. Ordnung (Muschelkrebse: *Ostracoda*) und II. Ordnung (Rückenschwimmer: *Notonecta maculata*) ausgewählt. Im Zeitraum Juni bis August 1995, d.h. nach mindestens vierwöchiger Expositionsphase, wurden mehrfach die Konzentrationen an Hexachlorbenzol in diesen biologischen Matrices (C_B) und die Konzentrationen im Wasser (C_W) nach Flüssig/Flüssig-Extraktion mit Diethylether mittels GC-MS bestimmt. Die Biokonzentrationsfaktoren wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$BCF_F = \frac{C_B}{C_W} \left[\frac{\text{ng/g}}{\text{ng/ml}} \right] \quad (1)$$

Index F: bezogen auf Frischgewicht
 C_B Konzentration in der biologischen Matrix
 C_W Konzentration im Wasser

3 Ergebnisse

3.1 Meteorologische Parameter

Neben unmittelbaren Einflüssen durch die Prüfsubstanz hängt die biotische Entwicklung der Experimentalteiche vor allem von den klimatischen Bedingungen ab; um so mehr, als konstruktionsbedingt bei großem Oberflächen/Volumen-Verhältnis ein direkter Einfluß der Atmosphären gegeben ist. So überschritten in den Monaten Juni, Juli und August 1995 die gemessenen Maximaltemperaturen die 30°C-Grenze und lagen damit deutlich jenseits des Optimalbereichs vieler Stillwasserarten, die als potentielle Besiedler in Frage kamen. Im Juli wurden innerhalb von 24 h mit 11,1°C die höchsten Tag/Nacht-Differenzen der Wassertemperaturen im Verlauf der Studie registriert, die grundsätzlich stenotherme Arten von einer erfolgreichen Besiedlung der Experimentalteiche ausschließen.

Erhöhte Niederschlagsmengen führten in den Monaten Juni und September nach Überschreitung vorgegebener "Hochwassermarken" zum Abfluß von Oberflächenwasser und damit zu geringfügigen Konzentrationsabnahmen der Prüfsubstanz (maximal 3% der Gesamtelimination während der Studie).

3.2 Physikalische und chemische Parameter

Unter den physikalisch-chemischen Standortfaktoren hatten die Parameter des Sauerstoffhaushaltes den stärksten Einfluß als bestandsregulierender Faktor für die aquatischen Konsumenten. Der aktuelle Sauerstoffgehalt unterlag – kennzeichnend für hochproduktive Kleingewässer – in allen Experimentalteichen ausgeprägten diurnalen Schwankungen (→ Abb. 1). Mehrmonatige Zeitreihen von punktuellen Sauerstoffmessungen, stets zur gleichen Tageszeit durchgeführt, sind demgegenüber weniger aussagekräftig, da sie in der Regel keine Auskunft über kritische Sauerstoff-Minima (bzw. -Maxima) geben, die im Verbund mit anderen Wirkgrößen (z.B. Ammonium/Ammoniak) negative Effekte auf die Biozönose ausüben können. Darüber hinaus war ein steiler Sauerstoff-Gradient ausgebildet, der ein rasches Absinken der Sauerstoff-Werte im Bereich der Sedimentoberfläche auf weniger als 2 mg/l erkennen ließ. Das Sediment selber (Fallaub, Detritus) war anoxisch. Die Sauerstoffzehrung im Oberflächenwasser wies in allen Teichen starke und unregelmäßige Schwankungen auf, die keinen Bezug zum Prüfsubstoff erkennen ließen. Die Erklärung für dieses Phänomen liegt im witterungsbedingten Aufwirbeln bzw. erneuten Sedimentieren feinsten Detrituspartikeln. Dieser Vorgang führte zu sehr unterschiedlicher Anreicherung leicht abbaubarer organischer Stoffe im Oberflächenwasser. Daß dies nicht gangparallel in allen Teichen zur gleichen Zeit ablief, ließ sich vor Ort unmittelbar an der zeitlich versetzten Vertikalverfrachtung abgestorbener Algenflocken beobachten.

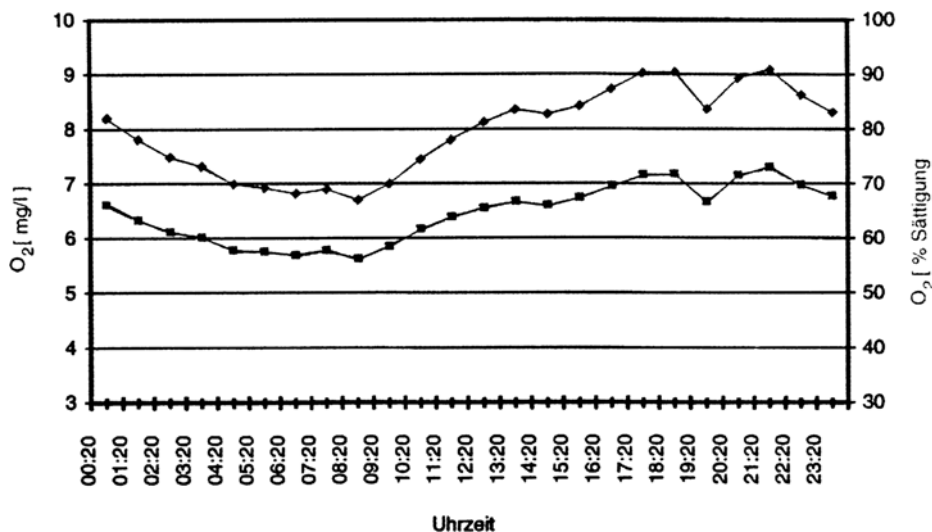


Abb 1: O₂-Tagesgang in Teich 5 am 20.08.1996 (Mittel aus je 6 Meßwerten)

Die meisten Typen von Kleingewässern unterliegen unter den Standortbedingungen Mitteleuropas einem erheblichen Eintrag an N- und P-haltigen allochthonen Materialien (z.B. Fallobst), die zusammen mit der autochthonen pflanzlichen Produktion eine breite trophische Grundlage für die Konsumenten-Ebenen der Nahrungspyramide bilden. In den artenarmen, aber individuenreichen Lebensgemeinschaften dominieren in der Regel r-Strategen, die für ihre Lebensprozesse unter günstigen Randbedingungen erhebliche Stoffmengen benötigen und sie in kürzester Zeit auch umsetzen. Diese kennzeichnend hohen turn-over-Raten auf allen Ebenen hoch-eutropher Systeme machen verständlich, daß Ergebnisse von Wasseranalysen nur statische Momentaufnahmen aus einem sehr dynamischen Umsatzgeschehen abbilden können. In den sechs Experimentalteichen lagen die Konzentrationen der N- und P-haltigen Pflanzennährstoffe während der gesamten Studiedauer unter der analytischen Bestimmungsgrenze der verwendeten Methoden ($\text{NH}_4\text{-N}$: 0,5 mg/l; $\text{NO}_2\text{-N}$: 0,1 mg/l; $\text{NO}_3\text{-N}$: 1,0 mg/l; o-PO_4 : 0,1 mg/l). N- und P-haltige Pflanzennährstoffe sind offensichtlich Minimumfaktoren; nach ihrer Freisetzung aus organischer Bindung durch bakteriellen Abbau werden sie unmittelbar wieder in das Nahrungsnetz eingeschleust. Die Fraktion des organismisch fixierten N und P dürfte weitaus größer sein als die der chemischen Analytik zugänglichen wasserlöslichen Komponenten. Dies gilt gleichermaßen für die Kontroll- und die Testteiche.

Die Leitfähigkeit wies – im Vergleich zwischen den Experimentalteichen bzw. im Verlauf der Studie – unter Schwankungen relativ niedrige Werte zwischen 200 und 350 $\mu\text{S}/\text{cm}$ auf. Lediglich Ende August 1995, zu einem Zeitpunkt mit verstärkten biologischen Umsätzen, zeigten Werte zwischen 350 und 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ erhöhte Ionenstärken infolge mineralisierter Stoffwechselendprodukte an.

3.3 Prüfsubstanz HCB

Der in der Wasserphase gelöste, im engeren Sinne bioverfügbare Anteil der Prüfsubstanz lag deutlich unter der anfänglichen Sollkonzentration von 10 $\mu\text{g}/\text{l}$. Zur Aufrechterhaltung von Istkonzentrationen im Bereich 10-200 ng/l waren häufige Nachdosierungen (ein- bis dreimal pro Woche) erforderlich. Um zu prüfen, inwieweit durch Sedimentations- oder Adsorptionsprozesse im Verlauf der Studie eine Anreicherung oder Depotbildung auf bzw. im Sediment stattfand und um etwaige Substanzverluste aus dem Teichsystem durch nicht-biologische Eliminationsmechanismen (Volatilität; Wasserabfluß) abschätzen zu können, wurde am Ende der Studie eine bilanzielle Erfassung des Hexachlorbenzols in den Teichkompartimenten Wasser und Sediment vorgenommen (\rightarrow Tabelle 3).

Tabelle 3 zeigt, daß nach Beendigung der Studie nur noch ein sehr geringer Teil der während der Studie eingetragenen HCB-Mengen wiedergefunden wurde, vornehmlich in der Schlammphase. Als Eliminationsweg kommt angesichts der physikochemischen Stoffeigenschaften von Hexachlorbenzol vor allem eine Volatilisierung der Prüfsubstanz in Frage. Der Abfluß von Oberflächenwasser in Perioden anhaltender Niederschläge spielte demgegenüber nur eine untergeordnete Rolle (max. 3% der Gesamtelimination).

Gezielte Eluierungsversuche nach Abbruch der Studie und Leerung bzw. Säuberung der Teichbecken zeigten, daß gewisse, im Vergleich zum Gesamteintrag jedoch äußerst geringe Stoffmengen adsorptiv an die Betonschalen der Experimentalteiche gebunden waren.

Tabelle 3: Stoffbilanz der mit Hexachlorbenzol behandelten Experimentalteiche bei Versuchsende (14.11.1995)

		Experimentalteich			
		1	4	2	5
1	Eingetragene Stoffmenge (mg) im Zeitraum 8.05.-13.10.1995	517,2	493,4	1535,6	1496,0
2	Konzentrationen bzw. Stoffmengen am Ende der Studie (14.11.1995)				
2.1	Konzentration in der Wasserphase (ng/l)	0,255	39	65	48
	Volumen Wasser (l)	3 420	3 080	3 230	3 190
	Stoffmenge in der Wasserphase (μg)	123	120	210	153
2.2	Konzentration in der Schlammphase ($\mu\text{g}/\text{g}$)	0,255	0,232	0,124	0,556
	Gewicht Schlamm (g)	4.000	8.600	6.200	41.700
	Stoffmenge in der Schlammphase (μg)	1.020	1.995	769	23.185
2.3	Summe Stoffmenge 2.1 und 2.2 in μg	1.143	2.116	979	23.338
	in % von 1	0,22	0,43	0,06	1,56
3	Stoffelimination in % von 1	99,78	99,94	99,57	98,44

3.4 Biologische Befunde

3.4.1 Phytoplankton

Die Phytoplankton-Lebensgemeinschaften aller Experimentalteiche zeigten während der Vegetationsperiode 1995 ein relativ artenarmes Spektrum: *Cosmarium* sp., mehrere einzellige, vorwiegend coccale Grünalgen und einige Diatomeen des *Navicula*- und *Nitzschia*-Typs, die im einzelnen nicht auf dem Artniveau bestimmt wurden.

Am Beispiel einer häufigen *Scenedesmus*-Art (→ Abb. 2), die vorwiegend als zweizelliges Zönobium auftrat, läßt sich beispielhaft zeigen, daß keine deutlichen Gangparallelitäten der Populationsentwicklung zwischen den beiden Kontrollteichen feststellbar waren und die Bestandsdichten in den behandelten Teichen – zumindest bis Ende August 1995 – eine ähnliche Abundanzdynamik aufwiesen wie im Kontrollteich 6. Diese wie auch ähnliche Befunde an den weniger häufigen Phytoplanktonern lassen keine Anhaltspunkte für negative Auswirkungen der Prüfsubstanz Hexachlorbenzol auf die Primärproduzenten der behandelten Teiche erkennen.

3.4.2 Zooplankton

Die Experimentalteiche weisen seit Jahren ein weitgehend übereinstimmendes Artenspektrum der Zooplankter auf. Unter den Rädertieren zeigte *Keratella quadrata* im Verlauf der Hexachlorbenzol-Studie einen annähernd zweigipfligen Populationsverlauf mit Peaks im Juli und im September 1995 (→ Abb. 3), wobei die Bestandsdichten im Kontrollteich 3 wiederum äußerst gering waren. Eine substanzbedingte Intoxikation dieses charakteristischen Vertreters der Zooplank-

ton-Zönose war nicht feststellbar; die divergierenden Entwicklungen zwischen Kontrollteich 6 und den übrigen Teichen (incl. Kontrollteich 3) gegen Ende der mehrmonatigen Studie weisen eher auf natürliche Differenzierungsprozesse der Lebensgemeinschaften hin.

Auf die Schwierigkeit, die Abundanzdynamik der *Cladocera* und *Copepoda* genauer zu verfolgen, wurde schon hingewiesen. Registriert man lediglich die Anwesenheit bzw. die Abwesenheit der Vertreter dieser systematischen Gruppen, so sind im Laufe der Studie lediglich saisonal bedingte Verschiebungen des Artenspektrums festzustellen (→ Tabelle 1).

3.4.3 Nekton

Die Lebensgemeinschaft der freischwimmenden Arten wurde von der Rückenschwimmer-Art *Notonecta maculata* dominiert, einer thermophilen Art vegetationsarmer Kleingewässer. Aus Eigelegen entwickelten sich die Junglarven während der Hexachlorbenzol-Studie in allen Teichen bis zum Imaginalstadium. Trotz des massiven Auftretens dieser räuberischen Art war der Einfluß auf die trophische Pyramide der Experimentalteiche verhältnismäßig gering, da die Wasserwanzen in erster Linie und sehr effektiv auf die Nahrungsquelle "notgelandeter Fluginsekten" auf der Wasseroberfläche zurückgriffen. Die Bestandsdichten waren wegen der Vagilität der Tiere wechselnd und schwer bestimmbar. Sie lagen bei den geschlechtsreifen Tieren bei ca. 30 Tieren pro Teich und damit im Bereich der Kapazitätsgrenze derartiger Kleingewässer. Artgemäßes Verhalten, Reproduktion und Wachstum dieser häufigsten Nekton-Art aller Teiche wurden offensichtlich durch die Zugabe der Prüfsubstanz Hexachlorbenzol nicht beeinträchtigt.

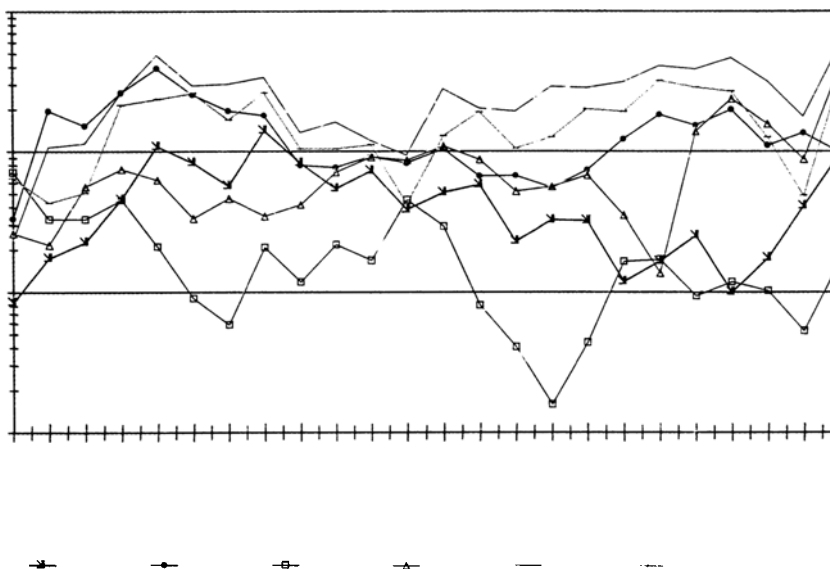


Abb 2: Populationsdynamik *Scenedesmus* sp. (2-zelliges Zönobium)

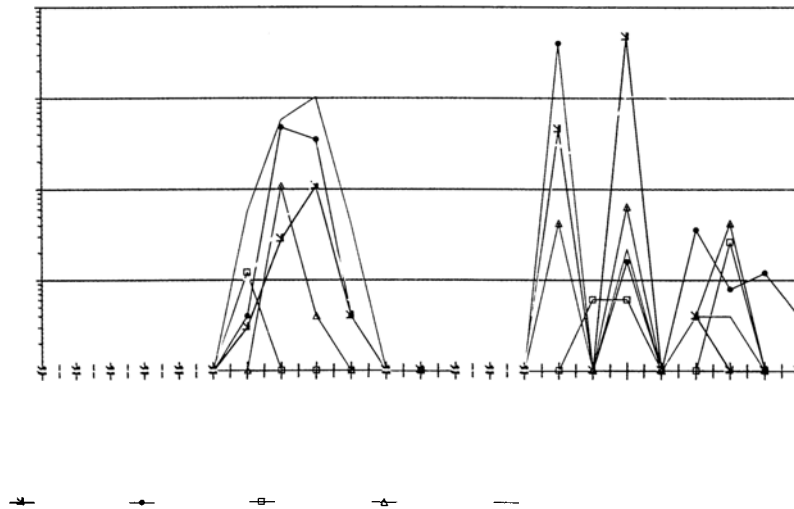


Abb 3: Populationsdynamik *Keratella quadrata*

3.4.4 Benthon

Die Zusammensetzung der benthalen Lebensgemeinschaft ist (im langjährigen Vergleich) sehr vom Einfluß des ökologischen Faktors "Zufall" geprägt, d.h. die Pionierarten rekrutieren sich in der Regel aus Arten nahegelegener Gewässer, die nach der Wasserfüllung der Experimentalteiche (zufällig) als erste Neuankömmlinge präsent sind.

Neben zwei Libellenarten (als K_{II} - bzw. K_{III} -Organismen) spielten im Jahr 1995 nur einige Zuckmückenarten eine gewisse Rolle. Die hämoglobinhaltigen und damit an niedrige Sauerstoffwerte adaptierten Larven von *Chironomus thummi* waren im Sediment aspektbildend. Die in den Experimentalteichen polyvoltine Art wies während der Sommermonate auffällig übereinstimmende Bestandsdichten auf wie in den Vorjahren, und zwar jeweils 10-50 Larven (Stadium V) pro 100 cm² Sedimentfläche. Das Artenspektrum und die Besiedlungsdichte aller sedimentbewohnenden Benthonorganismen zeigt im übrigen seit mehreren Jahren äußerst konstante Zahlen, unabhängig von der chemischen Natur und den (sich ggf. in anderen Teichkompartimenten manifestierenden) biologisch-ökotoxikologischen Wirkungen der eingesetzten Prüfsubstanzen.

3.4.5 Verschiebungen des Artenspektrums im Verlauf der Studie

Ein Vergleich des Artenspektrums vor Beginn bzw. nach zwei- bis dreimonatiger Laufzeit der Hexachlorbenzol-Studie (→ *Tabelle 1*) zeigt, daß bei der hier gewählten, groben Häufigkeitsskalierung der Arten keine divergierenden Entwicklungen, sondern lediglich saisonal bedingte Verschiebungen in den unterschiedlich behandelten Teichen feststellbar waren. Am deutlichsten war dies bei den Insekten mit wasserlebenden Larven und flugfähigen Imagines erkennbar.

Univoltine Arten mit fröhsommerlicher Emergenzperiode traten im Juli und August 1995 nicht mehr in Erscheinung bzw. waren nur mit unbestimmbaren Jungstadien in den Experimentalteichen vertreten. Polyvoltine Arten hingegen (z.B. *Chironomus thummi*) bzw. spätfliende Arten (z.B. *Sympetrum striolatum*, *Glyptotendipes sp.*, *Endochironomus sp.*) waren während der Sommermonate mit älteren Larvenstadien vertreten.

3.5 Bioakkumulative Prozesse

Aufgrund der hohen Lipophilie der Prüfsubstanz ($\log Pow = 5,50$; vgl. GEYER et al., 1991) und experimentell ermittelter Steady-State-Biokonzentrationsfaktoren in Fischen von maximal 420.000 (OPPERHUIZEN et al., 1988) war damit zu rechnen, daß neben nicht-biologischen Eliminationsmechanismen (→ *Tabelle 3*) auch biologische Vorgänge zu einer Verringerung der Konzentration in der Wasserphase (durch Adsorptionsprozesse an bzw. durch Akkumulationsprozesse in der biologischen Matrix) führen würden. Zur Klärung dieser Fragen wurden in Vertretern dreier Taxa, die jeweils unterschiedliche trophische Ebenen der Teichbiozönose darstellten (Produzenten, Konsumenten I. und II. Ordnung), die Gehalte an Hexachlorbenzol bestimmt und in Relation zu den jeweils aktuellen Konzentrationen in der Wasserphase der entsprechenden Teiche gesetzt (→ *Tabelle 4*). Die Quotienten stellen eine qualifizierte Abschätzung des Steady-State-BCF_F dar, da ihrer Bestimmung eine mindestens sechswöchige Hexachlorbenzol-Exposition in den Modellteichen vorausging.

Das Taxon "flottierende Algen" ist uneinheitlich zusammengesetzt. Es handelt sich um dichte Agglomerate photosynthetisch aktiver sowie abgestorbener Algen, die infolge eingeschlossener Gasblasen zusammen mit diversen flottierenden Partikeln (Detritus, Exuvien, Fallaub etc.) an der Wasseroberfläche trieben. Die hohen Gehalte an Hexachlor-

an diese flottierenden Algen während der häufigen Nachdosierungen bedingt sein. Andererseits sind aus der Literatur Anreicherungsfaktoren von $> 10^5$ bei der einzelligen Grünalge *Chlorella* durchaus bekannt (FREITAG et al., 1979).

Das Taxon "Ostracoda" umfaßt neben der dominierenden Art *Herpetocypris reptans* zu ca. 5 Gewichtsprozent eine weitere, undeterminierte Muschelkrebse. Der BCF_F -Faktor liegt für diese (epibenthalen) Muschelkrebse der vorliegenden Studie in der gleichen Größenordnung, die in der Literatur für (planktische) Blattfußkrebse angegeben wird (*Daphnia*: 9600; vgl. GEYER et al., 1991).

Die Hexachlorbenzol-Kontamination des Rückenschwimmers *Notonecta maculata* dürfte zu einem erheblichen Teil auf die oberflächenorientierte Lebensweise dieser Art und die damit verbundenen häufigen Kontakte mit Bereichen lokal erhöhter HCB-Konzentrationen bzw. zum Teil ungelösten Stoffpartikeln zurückzuführen sein. Die zusätzliche Aufnahme über den Nahrungspfad (vorwiegend Aussaugen notgelandeter Fluginsekten) spielt demgegenüber keine Rolle. Biomagnifikationsprozesse stellen ohnehin in aquatischen Systemen eher eine Ausnahme dar (DFG, 1987; OPPERHUIZEN, 1991).

Die o.g. hohen BCF-Faktoren führten bei den drei hier betrachteten Schlüsselarten der Experimentalteiche auch nach mehrmonatiger Studiendauer zu keinen erkennbaren Schadwirkungen wie z.B. Änderungen von Abundanz, Bewegung, Nahrungsaufnahme oder Fortpflanzung.

4 Zusammenfassung und Bewertung

Ziel der vorliegenden Modellökosystem-Studie mit Hexachlorbenzol als Prüfsubstanz sollte ursprünglich die Bestimmung des Mesocosm-NOEC/LOEC sein. Da akute und subakute

Schäden wegen der geringen Wasserlöslichkeit von $5 \mu\text{g/l}$ nicht zu erwarten waren – und tatsächlich auch ausblieben – konnte nur über eine Langzeitexposition der Prüfsubstanz im Bereich ihrer Wasserlöslichkeit eine Manifestation chronischer Schadeffekte erwartet werden. Angesichts der hohen Flüchtigkeit von Hexachlorbenzol (Henry-Konstante: $78 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ bei 20°C) war eine derartige Langzeitexposition nur über eine oftmalige Nachdosierung im Verbund mit häufigen analytischen Kontrollen der Testkonzentrationen sicherzustellen (\rightarrow Tabelle 2). In zwei Experimentalteichen (1, 4) wurde diese Nachdosierung einmal wöchentlich vorgenommen, in zwei weiteren Teichen (2, 5) je dreimal wöchentlich.

Bei dieser Vorgehensweise war eine zeitweilige Depotbildung ungelöster Stoffanteile in den Kompartimenten "Sediment" und "Wasseroberfläche" sowie eine Anreicherung auf bzw. in den biologischen Matrices nicht auszuschließen. Die in die Teiche eingetragenen Mengen an Hexachlorbenzol (ca. 500 mg in den Teichen 1 und 4, ca. 1.500 mg in den Teichen 2 und 5; \rightarrow Tabelle 3) zielten auf Nominalkonzentrationen im Bereich der maximalen Wasserlöslichkeit ab; die tatsächlich gemessenen Konzentrationen in der Wasserphase lagen jedoch im wesentlichen unter $1 \mu\text{g/l}$ (\rightarrow Tabelle 2).

Über einen sechsmonatigen Expositionszeitraum konnten keine negativen Einflüsse auf Artenspektrum und Bestandsdichte charakteristischer Bewohner von Kleingewässern festgestellt werden, d.h. eine Mesocosm-NOEC/LOEC ließ sich im Bereich der Wasserlöslichkeit von Hexachlorbenzol nicht bestimmen.

Bioakkumulative Prozesse in (bzw. adsorptive Prozesse an) charakteristischen Vertretern der Produzenten, Konsumenten I. und II. Ordnung führten im Vergleich zu den Kontrollteichen zu keinen Veränderungen charakteristischer Lebensleistungen.

Tabelle 4: Biokonzentrationsfaktoren (BCF_F) von Hexachlorbenzol (HCB) in verschiedenen biologischen Matrices. Nummern der Experimentalteiche [in eckigen Klammern]

Dauer der Exposition (Tage)	Biokonzentrationsfaktor (BCF_F) ^{a)}		
	flottierende Algen (incl. Detritus)	Muschelkrebse, vorwiegend <i>Herpetocypris reptans</i>	Rückenschwimmer <i>Notonecta maculata</i>
43	$1,2 \times 10^5$ [4]		
46			$5,9 \times 10^4$ [1]
46			$3,4 \times 10^4$ [5]
72			$2,3 \times 10^4$ [1]
72			$2,7 \times 10^4$ [5]
79	$2,2 \times 10^5$ [4]		
86			$0,7 \times 10^4$ [5]

$$a) \quad BCF_F = \frac{C_B}{C_W} \left[\frac{\text{ng/g}}{\text{ng/ml}} \right]$$

Index F: bezogen auf Frischgewicht
 C_B Konzentration von HCB in der biologischen Matrix
 C_W Konzentration von HCB im Wasser

Die überwiegende Zahl der wissenschaftlichen Experten betrachtet die Ergebnisse fundierter Modellökosystem-Studien und Ökosystem-Studien ("real world"-Situation) als gleichwertig (im Sinne einer Empfehlung zur Anwendung des Assessment-Faktors 1). In Konsequenz bedeutet dies, daß bei einer Extrapolation der Befunde der vorliegenden Studie auf die "real world"-Situation eine *Zielvorgabe von 5 µg/l* (maximale Wasserlöslichkeit von Hexachlorbenzol) als ausreichend erachtet wird, um Strukturen und Funktionen des Schutzgutes "Aquatische Lebensgemeinschaften" langfristig aufrechtzuerhalten. Da sich dieser Wert jedoch trotz massiver Nachdosierung unter den Expositionsbedingungen der vorliegenden Studie nicht analytisch nachvollziehen ließ, bleibt die kritische Frage nach der Sinnhaftigkeit einer Festlegung von Zielvorgaben für gering lösliche bzw. flüchtige Stoffe bestehen.

Nach dem bisherigen Diskussionsstand beträgt die *Zielvorgabe für aquatische Lebensgemeinschaften 0,01 µg/l*.

5 Literatur

- CASPERS, N.; HARTMANN, P.; KANNE, R.; KNOPP, G. (1993): Bund/Länder-Arbeitskreis "Qualitätsziele" (BLAK-QZ) - Problematik des Konzeptes bei der Festlegung von Zielvorgaben für Oberflächengewässer am Beispiel von Trichlorethen und Hexachlorbenzol. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 5, 265-270
- DFG (1987): Bioakkumulation in Nahrungsketten. Forschungsbericht, 327 Seiten. VCH, Weinheim
- FREITAG, D.; GEYER, H.; KLEIN, W.; KRAUS, A.G.; LAHANIATIS, E.; KORTE, F. (1979): An Approach for Comparative Screening of the Environmental Behaviour of Chemicals. Ecotox. Environ. Safety 3, 144
- GEYER, H.J.; SCHEUNERT, I.; BRÜGGEMANN, R.; STEINBERG, C.; KORTE, F.; KETTRUP, A. (1991): QSAR for Organic Chemical Bioconcentration in Daphnia, Algae, and Mussels. Sci. Total Environ. 109/110, 387-394
- LAWA-AK "ZV" (1995): Erprobung der Zielvorgaben von 28 gefährlichen Wasserinhaltsstoffen in Fließgewässern. Zusammenfassender Bericht, Stand: 18.08.1995
- LAWA-AK "ZV" (1996): Erprobung von Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in ausgewählten Fließgewässern: Vergleich von Belastungsdaten und Zielvorgaben für 28 organische Stoffe (1990-1993). UBA-Texte 17/96, Berlin
- LAWA-AK "ZV" (1997a): Erprobung der Zielvorgaben für Schwermetalle für die Schutzgüter "Aquatische Lebensgemeinschaften", "Schwebstoffe und Sedimente", "Trinkwasserversorgung", "Fischerei" und "Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen". Basis: Länderberichte 1996 (Stand: 10.01.1997)
- LAWA-AK "ZV" (1997b): Erprobung der vorläufigen Zielvorgaben für Wirkstoffe in Bioziden und Pflanzenbehandlungsmitteln für das Schutzgut "Trinkwasserversorgung". Zusammenfassung der Länderberichte (Stand: 10.07.1996)
- OPPERHUIZEN, A. (1991): Bioconcentration and Biomagnification: is a Distinction Necessary? In: Nagel, R.; Loskill, R. (Hrsg.): Bioaccumulation in Aquatic Systems, 67-80. VCH, Weinheim
- OPPERHUIZEN, A.; SERNE, P.; VAN DER STEEN, J.M.D. (1988): Thermodynamics of Fish/Water and Octan-1-ol/Water Partitioning of Some Chlorinated Benzenes. Environ. Sci. Technol. 22, 286-292

Eingegangen am: 17.09.1997
Akzeptiert am: 11.10.1997

Zur Literaturangabe Caspers et al., 1993

Bund/Länder-Arbeitskreis "Qualitätsziele (BLAK-QZ)":

Problematik des Konzeptes bei der Festlegung von Zielvorgaben für Oberflächengewässer am Beispiel von Trichlorethen und Hexachlorbenzol

N. Caspers, P. Hartmann, R. Kanne, G. Knoop

Nach dem von einem Bund/Länderarbeitskreis erarbeiteten Konzept zur Festlegung von Zielvorgaben für Oberflächengewässer erfolgt die Ableitung für das Schutzziel "Aquatische Lebensgemeinschaften" auf der Basis der niedrigsten veröffentlichten Wirkungswerte, die mit anerkannten Testverfahren ermittelt wurden. Die Problematik dieser Vorgehensweise wird am Beispiel von Hexachlorbenzol und Trichlorethen dargestellt. In beiden Fällen wären bei der Festlegung von Zielvorgaben publizierte Wirkungswerte zur

chronischen Daphnientoxizität heranzuziehen. Durch experimentelle Untersuchungen mit den heute verfügbaren Prüftechniken lassen sich diese veröffentlichten Wirkungswerte nicht bestätigen. Die neu ermittelten Daten zur chronischen Daphnientoxizität zeigen, daß die Zielvorgaben für beide Substanzen um den Faktor 10-100 höher angesetzt werden müssen. Sie zeigen auch, daß die Datenvalidierung ein unverzichtbarer Schritt bei der Festlegung von Zielvorgaben ist.