

## DER EINFLUSS DER ABWASSERSUBSTANZEN MARLON A (ANIONEN-AKTIVES TENSID) UND BOR AUF DIE PHOTOSYNTHESE-RATE EINIGER SUBMERSER MAKROPHYTEN

B. LABUS, W. NOBEL, R. SMETANA & A. KOHLER

### Abstract

Some submerged hardwater macrophytes, *Elodea canadensis*, *Potamogeton lucens*, *Potamogeton crispus*, and *Groenlandia densa* were exposed to the anionic tenside (surfactant) MARLON A at concentrations, ranging from 0.5 to 5 mg MBAS/l (= methylene blue active substance) for periods of 20 days under controlled conditions in aquarium experiments (controlled factors: water temperature, light intensity and duration, nutrient and pollutant supply etc.). In softwater experiments the softwater species *Ranunculus penicillatus* and *Myriophyllum alterniflorum* were tested for 28 days with boron ( $H_3BO_3$ ) concentrations from 1 to 10 mg B/l.

Changes in the vitality of the plants during the experiments were monitored through measurement of the rate of net photosynthesis with an oxygen-electrode-system in an air-tight, transparent poly-acryl-glass chamber as discussed by Schuster, Kohler & Kreeb (1977).

### Results:

1. The anionic surfactant MARLON A caused a marked reduction in the photosynthetic values of all mentioned species, beginning at the ecologically still relevant concentration of 0.5 mg MBAS/l.
2. No toxic effect of current boron concentrations in West German rivers (2 mg B/l) could be detected in the tests with *Ranunculus penicillatus* and *Myriophyllum alterniflorum*.

### 1. Einleitung

Erste Ergebnisse zur Belastbarkeit submerser Makrophyten mit einzelnen Abwassersubstanzen im kontrollierten Aquariexperiment (kontrollierte Faktoren: Wassertemperatur, Beleuchtungsdauer und Belichtungsintensität, Nähr- und Schadstoffkonzentration, Belüftung und Turbulenz des Mediums) wurden bereits auf den Jahrestagungen der Gesellschaft für Ökologie in Saarbrücken 1973 (Glänzer 1974) und Wien 1975 (Kohler 1976) vorgestellt. Ihnen lag noch vorwiegend die Beurteilung der Vitalität belasteter Sprosse anhand des makroskopisch ermittelbaren Schädigungsgrades zugrunde.

Für neuere Untersuchungen zur Wirkung des anionischen Tensids MARLON A\*, sowie von Bor auf einige ausgewählte Submerse, konnte auf eine neuent-

Die Untersuchungen zur MARLON A-Verträglichkeit wurden aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die Untersuchungen zur Bor-Verträglichkeit aus Mitteln der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH (GSF) gefördert.

\* Für die freundliche Überlassung danke ich den Chemischen Werken Hüls.

wickelte OXI-Methode (Schuster, Kohler & Kreeb 1977) zurückgegriffen werden. Mit ihr können über die Veränderung der Photosyntheseleistung belasteter Sprosse eindeutiger quantitative Aussagen über die Verträglichkeit dieser Substanzen gemacht werden.

Die Sensitivität der Meßmethode gestattet vielfach bereits Aussagen über die Wirksamkeit geringer, schon umweltrelevanter Belastungskonzentrationen.

## 2. Testsubstanzen

### 2.1. *Das anionenaktive Tensid MARLON A*

MARLON A, ein Vertreter der Gruppe der sogenannten „weichen“ anionenaktiven Tenside (AAT) vom Typ der linearkettigen Alkylbenzolsulfonate (ABS) ist heute weitgehend mit 9 bis 18 Gewichtsanteilen als waschaktive Substanz in den gebräuchlichen Haushaltsdetergentien enthalten und gelangt vornehmlich mit den anfallenden Wasch- und Spülmittelfloten in die Gewässer. Entsprechend der Forderung des Detergentiengesetzes (1961/64) ist es innerhalb eines bestimmten Zeitraums durch ein definiertes Verfahren biologisch leicht, i.e. über 80% degradierbar, wird jedoch im Vergleich zu den bis 1964 üblichen „harten“ anionischen Produkten als biologisch aggressiver charakterisiert (Bock 1964, Janicke 1973).

Die AAT-Belastungswerte unserer Oberflächengewässer liegen heute in der Regel unter 0.1 bis 0.2 mg MBAS/l (= methylenblauaktive Substanz/l; anionische Tenside werden nach H 23 des Deutschen Einheitsverfahrens zur Wasseruntersuchung analytisch als Methylenblaukomplex erfaßt) angegeben (Huber 1969, Bock 1964). Zeitlich und lokal begrenzt muß jedoch noch mit erhöhten AAT-Belastungswerten gerechnet werden. Hinweise auf durchschnittliche AAT-Werte von 0.5 mg MBAS/l und AAT-Belastungsspitzen um 2 mg MBAS/l. etwa im Lech bei Augsburg (Huber 1969), sind durch eigene stichprobenhafte Untersuchungen an zwei kleineren Fließgewässern im Großraum Stuttgart, der Rems (0.7 mg MBAS/l) und der Körsch (2.5 mg MBAS/l) im Jahr 1976 bestätigt. Vielfach können Schaumbildungen, die besonders an Prallufeln oder unterhalb von Stauwehren auftreten, als orientierender Hinweis dafür gewertet werden, daß die hierfür als notwendig erachtete AAT-Grenzkonzentration von 1 mg MBAS/l erreicht bzw. überschritten ist.

### 2.2. *Bor*

Die Borbelastung der Flüsse und Seen hat in den letzten 20 Jahren u.a. durch die Verwendung natriumperborathaltiger Wasch- und Bleichmittel deutlich zugenommen. Die von Graffmann et al. (1974) in der Bundesrepublik ermittelten Borkonzentrationen liegen „noch“ unter 1 mg B/l (Rhein 0.2 mg B/l, Ruhr 0.5 mg B/l), in einigen Fällen auch darüber (Emscher bis zu 2 mg B/l).

Da allgemein durch Hydrolyse von Borverbindungen Borsäure entsteht und in wäßrigem Milieu somit der Borsäureranteil von Borverbindungen jedweder Herkunft überwiegt, wurde diese Borform als Testsubstanz gewählt.

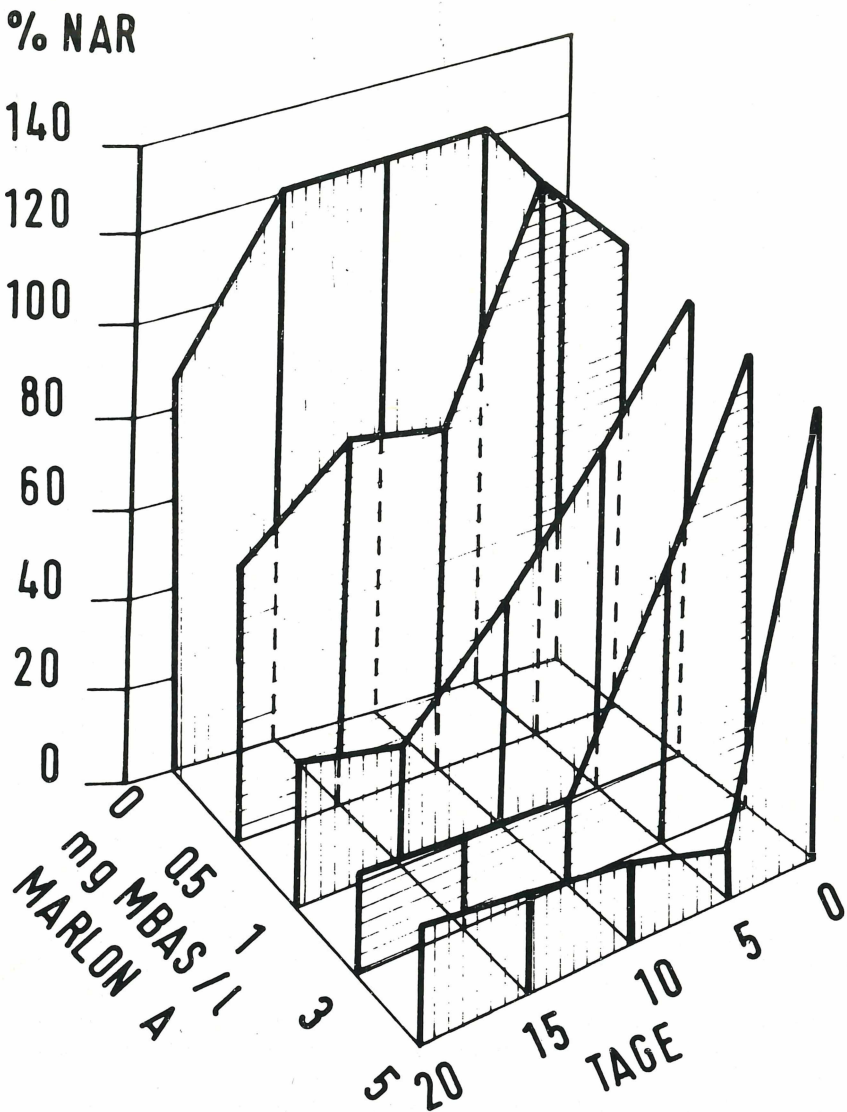


Abb. 1. Veränderung der Nettoassimilationsrate (NAR) von *Elodea canadensis* bei 20-tägiger Belastung mit dem anionenaktiven Tensid MARLON A (Die jeweils auf die Blattfläche bezogene Photosyntheseleistung ist bei Beginn des Versuchs für jede Belastungsstufe gleich 100% gesetzt).

### 3. Ergebnisse

#### 3.1 Belastungsversuche mit MARLON A

In jeweils 20-tägigen Experimenten belasteten wir einige Hartwassermakrophyten mit Konzentrationen von 0.5 bis 5 mg MBAS/l des Waschrohstoffs MARLON A. Getestet wurden in der Regel Gruppen von jeweils 4 Terminalsprossen in 9-facher Wiederholung. Die Messung der Nettoassimilationsrate und Gesamtblattfläche der Sprosse erfolgte im Fünf-Tage-Rhythmus.

In Abb. 1 sind am Beispiel von *Elodea canadensis* die Veränderungen der Nettoassimilationsrate (NAR), bezogen auf die Gesamtblattfläche über die Zeit und Konzentrationsachse zusammengestellt. Die Meßdaten jeder Konzentrationsstufe sind in diesem Koordinatensystem jeweils in Prozent der bei Beginn des Versuchs ermittelten Werte (= 100%) aufgetragen. Es ist zu ersehen, daß bei nahezu gleichbleibender Assimilationsleistung der Kontrollsprosse bei allen Belastungsstufen deutliche Einbußen an photosynthetischer Aktivität vorliegen. Bemerkenswert ist das — nach 15 bis 20 Tagen als signifikant ausgewiesene — Schädigungsverhalten der *Elodea*-Sprosse bei den umweltrelevanten AAT-Belastungskonzentrationen von 0.5 und 1 mg MBAS/l.

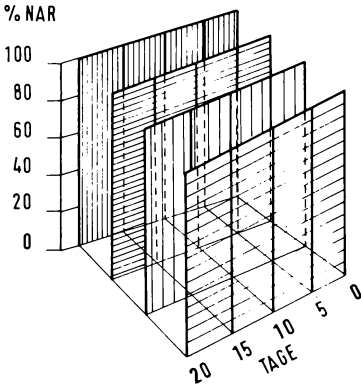
Einen zusammenfassenden Vergleich mit den Empfindlichkeiten der übrigen mit MARLON A belasteten meso- bis eutraphenten Hartwasserarten *Potamogeton lucens*, *Potamogeton crispus*, sowie *Groenlandia densa* gestattet die Abb. 2 Schwankungen der Kontrollwerte, die von Art zu Art verschieden ausfallen, sind hier zur vereinfachten Übersicht schon bereinigt (sie sind für jede Art an den einzelnen Terminen gleich 100 Prozent und die übrigen Werte hierzu jeweils in Relation gesetzt).

Bei allen Arten kann bei den einzelnen Belastungsstufen von einem Nachlassen der Nettoassimilationsleistung gesprochen werden. Dabei erweisen sich die beiden *Potamogeton*-Arten bei der geringsten Belastungskonzentration von 0.5 mg MBAS/l als wesentlich empfindlicher als etwa *Elodea canadensis* oder *Groenlandia densa*. Bereits eine relativ geringfügige Erhöhung der MARLON A-Konzentration um weitere 0.5 mg MBAS/l führt jedoch auch bei *Elodea* zu erheblichen Vitalitätseinbußen. Auffallend ist der steile Schädigungsverlauf bei den *Elodea*- und *Groenlandia*-Sprossen bei der deutlich überhöhten AAT-Belastungskonzentration von 5 mg MBAS/l; dies ist möglicherweise als Indiz dafür zu werten, daß beide Arten vor allem für kurzzeitig erhöhten AAT-Stress anfällig sind.

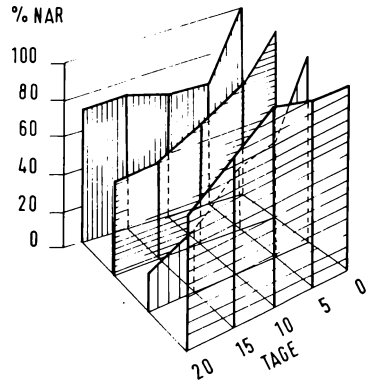
Das bei allen Arten stärker oder schwächer ausgeprägte makroskopische Schädigungsbild besteht in einer, bei steigender Belastungskonzentration und -dauer zunehmenden oliv-braunen Verfärbung der Blätter. Darüberhinaus konnten stellenweise völlig pigmentfreie Blattzonen festgestellt werden.

Die Schädigungsursache muß in der Interaktion der polaren, negativ geladenen Tensidmoleküle mit der Lipoidmatrix der zellulären und subzellulären Membranen gesehen werden, durch die die Umwandlung von aktivem Chlorophyll in das nicht mehr photosynthetisch wirksame Phäophytin begünstigt wird (Haisman & Clarke, 1975). Die auftretenden Pigmentverluste können möglicherweise dadurch erklärt werden, daß der Protein-Chlorophyllkomplex, durch Ten-

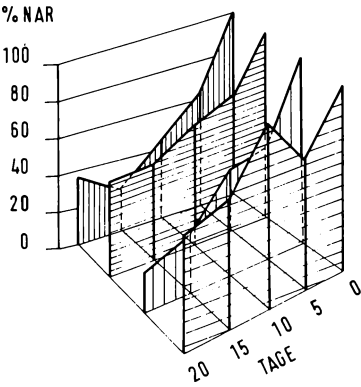
## KONTROLLE



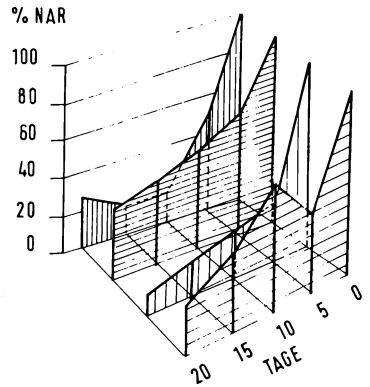
## 0.5 mg MBAS/l



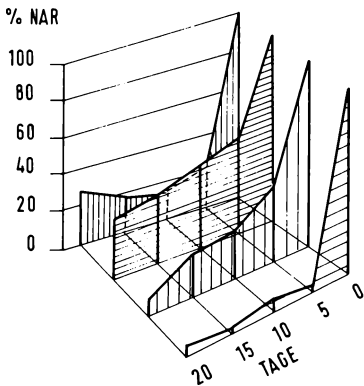
## 1.0 mg MBAS/l







## 3.0 mg MBAS/l



## 5.0 mg MBAS/l



-  ELODEA CANADENSIS
-  POTAMOGETON LUCENS
-  POTAMOGETON CRISPUS
-  GROENLANDIA DENSA

**NAR = NETTOASSIMILATIONSRATE**  
**IN % DER LEISTUNG VOR**  
**BELASTUNG (=100) BEI**  
**GLEICHZEITIGER KORREK-**  
**TUR UM DIE KONTROLL-**  
**WERTE, DIE FÜR JEDEN**  
**MESSTAG MIT 100% AN-**  
**GEGEBEN SIND.**

Abb. 2. Veränderung der Nettoassimilationsrate (NAR) von 4 submersen Makrophyten bei 20-tägiger Belastung mit dem anionenaktiven Tensid MARLON A.

Table 1. Toxische Schwellenwerte verschiedener Organismen des limnischen Ökosystems für anionenaktive Tenside (AAT).

Organismen	AAT-Typ	Chemische Verbindung	toxischer Schwellenwert in mg/l	Autoren
<b>FISCHE</b>				
Goldorfen	weich	LAS	5	Bock (1964)
<b>FISCHNÄHTIERE</b>				
Daphnien	hart	TBS	6 - 25	Janicke (1973)
	weich	LAS	2.5 - 5	Janicke (1973)
Chironomidenlarven	hart	TBS	27.5	Meinck et al. (1961)
Wasserschnecken sp.	weich	LAS	28	Janicke (1973)
Bachflohkrebse	weich	LAS	7	Janicke (1973)
<b>PROTOZOEN</b>				
	hart	TBS	10 - 25	Meinck et al. (1961)
	weich	LAS	2.5 - 5	Janicke (1973)
<b>BAKTERIEN</b>				
<i>Escherichia coli</i>	hart	TBS	62.5 - 125	Meinck et al. (1961)
	weich	LAS	50 - 100	Janicke (1973)
<i>Pseudomonas</i>	weich	LAS	12.5 - 25	Janicke (1973)
<b>ALGEN</b>				
Chlorophyceen	?	ABS	1 - 120	Janicke (1973)
<b>SUBMERSE MAKROPHYTEN</b>				
<i>Elodea canadensis</i>	weich	LAS	0.5	Labus et al. (1977)
<i>Potamogeton lucens</i>	weich	LAS	0.5	Labus et al. (1977)
<i>Potamogeton crispus</i>	weich	LAS	0.5	Labus u. Kohler (1976)
<i>Groenlandia densa</i>	weich	LAS	0.5	Labus et al. (1977)
<i>Ranunculus trichophyllus</i>	weich	LAS	0.5	Labus (n.p)

Anmerkungen: \* LC<sub>50</sub> = mittlere halbletale Konzentration

\*\* TL<sub>m</sub> = medium tolerance limit (96 h) nach Janicke (1973) S. 245 „im Prinzip mit LD<sub>50</sub> und LC<sub>50</sub> vergleichbar“.

LAS = Lineares Alkylbenzolsulfonat

TBS = Tetrapropylbenzolsulfonat

ABS = Alkylbenzolsulfonat

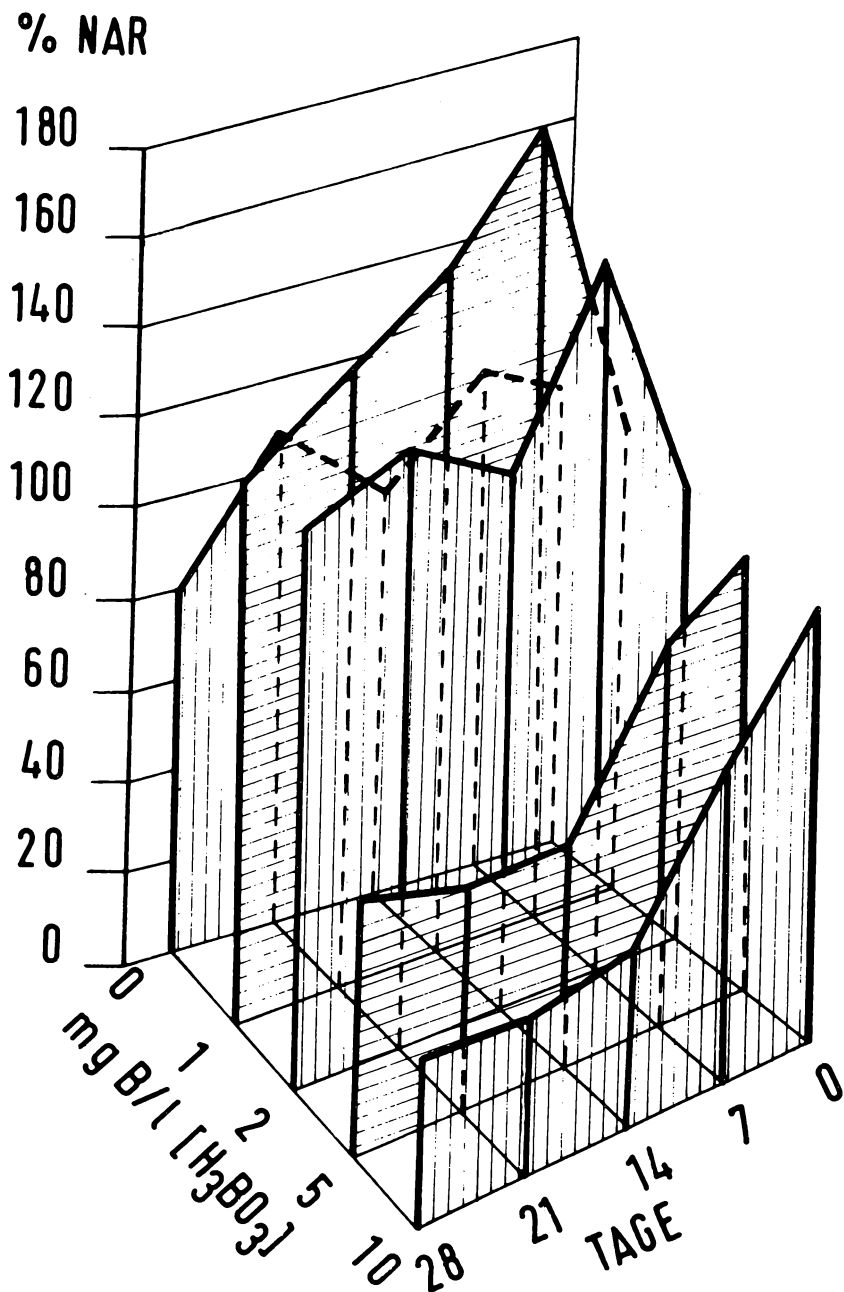


Abb. 3. Veränderung der Nattoassimilationsrate (NAR) von *Ranunculus penicillatus* bei 28-tägiger Belastung mit Bor (vorgelegt als  $H_3BO_3$ ).

side wasserlöslich gemacht, aus den Chloroplasten auszutreten vermag (Metzner 1961). Ebenso genannt werden können mögliche Veränderungen von Struktur- und enzymatisch aktivem Protein sowie Permeabilitätsveränderungen durch Ladungsverschiebungen an den Membranoberflächen (Jirgensson 1961).

Wie sensitiv unsere getesteten submersen Makrophyten auf AAT-Belastung reagieren, mag auch aus den Vergleichszahlen der Tab. 1 zur Reaktion verschiedener Organismen des limnischen Ökosystems hervorgehen, deren toxische Schwellenwerte deutlich über denen der submersen Makrophyten liegen.

### 3.2 Belastungsversuche mit Bor

Im Rahmen von Weichwasserexperimenten ( $30 \mu\text{S}$ ,  $1^\circ\text{dH}$ ) belasteten wir Sprosse der Weichwasserarten *Ranunculus penicillatus* und *Myriophyllum alterniflorum* mit Borgaben von 1, 2, 5 und 10 mg B/l (vorgelegt als  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Die Nettoassimilationsrate der Testsprosse wurde, da aufgrund ihrer Morphologie keine Blattflächenbestimmung möglich war, während des Experiments nur auf die Zahl der Sprosse (= 5) je Meßgruppe bezogen.

Bei *Ranunculus penicillatus* zeigen sich, wie aus dem Kurvenverlauf der Abb. 3 zu ersehen ist, erst bei Borgaben ab 5 mg/l Schädigungen. Im Konzentrationsbereich bis 2 mg B/l wurde das Gedeihen der Sprosse sogar merklich gefördert.

Bei *Myriophyllum* konnte eine solche Förderung nicht beobachtet werden. Jedoch blieben die Sprosse auch bei Konzentrationen bis 10 mg B/l im wesentlichen noch unbeeinflusst.

Beide Ergebnisse konnten bei Abbruch der Versuche, durch die dann mögliche Verwendung der Trockensubstanzgewichte der Sprosse als Bezugsgröße für die Photosyntheseleistung, bestätigt werden. Sie decken sich gut mit Unempfindlichkeitsresultaten, die in Vorversuchen von Pfaff (zit. in Kohler 1976) bei noch höheren Borkonzentrationen (bis 100 mg B/l) mit den Weichwassermakrophyten *Ranunculus peltatus*, *Callitriche hamulata* und *Isoetes lacustris* ermittelt worden waren. Wir glauben deshalb feststellen zu können, daß bei den aktuellen Borkonzentrationen unserer Oberflächengewässer durch Bor alleine wohl keine Schädigungen von submersen Makrophyten zu erwarten sind.

Zur Erlangung vertiefter Kenntnisse über das Resistenz- bzw. Schädigungsverhalten submerser Makrophyten gegen einzelne Abwassersubstanzen, sowie hinsichtlich der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die reale Gewässersituation, sind angesichts der multivariaten Einflüsse im limnischen Ökosystem noch weitere Untersuchungen geplant. Wir denken hier insbesondere an die Klärung von Fragen möglicher synergistischer bzw. antagonistischer Wirkungen anderer Belastungsfaktoren.

### Literatur

- Bock, K.J. (1964): Biologische Eigenschaften grenzflächenaktiver Stoffe. IV. Internationaler Kongreß über oberflächenaktive Stoffe, Brüssel: 829–839.  
Brendle-Neher, Th. (1972): Natriumperborat. Herstellung, Verwendung und Umweltbeeinflussung. Mels-Schweiz.

- Glänzer, U. (1974): Experimentelle Untersuchungen über das Verhalten submerser Makrophyten bei  $\text{NH}_4^+$ -Belastung. Ver. Ges. Ökologie, Saarbrücken 1973: 175–179. Den Haag.
- Graffmann et al. (1974): Spurenbestimmung von Bor in Oberflächengewässern und Trinkwässern. *Chemikerzeitung* 98: 499–504, Heidelberg.
- Haisman, D.R. & M.W. Clarke (1975): The Interfacial Factor in the Heatinduced Conversion of Chlorophyll to Pheophytin in Green Leaves. *J. Sci. Fd. Agric.* 26: 1111–1126.
- Huber, L. (1969): Über den Gehalt an anionenaktiven Tensiden in Oberflächengewässern. Wasser- und Abwasserforschung, Nr. 5 (Sonderdruck).
- Janicke, W. (1973): Schadwirkungen von Tensiden unter wasserwirtschaftlichen Gesichtspunkten. *Bundesgesundheitsblatt* 16: 242–246, 258–263.
- Jirgenssons, B. (1961): Effects of Detergents on the Conformation of Proteins. I. An Abnormal Increase of the Optical Rotatory Dispersion Constant. *Arch. Biochem. Biophys.* 94: 59–67.
- Kohler, A. (1976): Makrophytische Wasserpflanzen als Bioindikatoren für Belastungen von Fließgewässer-ökosystemen. Verh. Ges. Ökologie, Wien 1975: 255–276, Den Haag.
- Labus, B. & A. Kohler (1976): Die Wirkung anionenaktiver Tenside auf submerse Wasserpflanzen. *Daten u. Dokumente zum Umweltschutz d. Univ. Hohenheim* 19: 141–152.
- Labus, B. et al. (1977): Wirkung von toxischen Abwasserkomponenten auf submerse Makrophyten. *Angew. Bot.* (im Druck).
- Meinck, F. et al (1961): Über das Verhalten des Tetrapropylenbenzolsulfonats bei der Abwasserreinigung. *Schr. R. Ver. Wass.-Boden-u. Lufthy.* 19: 68–81.
- Metzner, P. (1961): Über die Wirkung von oberflächenaktiven Stoffen auf Chloroplasten. *Kulturpflanzen* 9: 222–229.
- Schuster, H., A. Kohler & K. Kreeb (1977): Eine neue Methode zur Beurteilung der Belastbarkeit von submersen Makrophyten. Verh. Ges. Ökologie, Göttingen 1976, Den Haag.

#### Anschrift der Verfasser:

Dipl. ing. agr. B. Labus, Dipl. agr. biol. W. Nobel, Ing. chem. grad. R. Smetana, Prof. Dr. A. Kohler, Institut für Landeskultur und Pflanzenökologie (05200) der Universität Hohenheim (LH), Postfach 106, 7000 Stuttgart 70.