

Sonderdruck: Verhandlungen der Gesellschaft für Ökologie, Göttingen 1976.

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE AKKUMULATION UND WIRKUNG VON HERBIZIDEN BEI BENTHISCHEN SÜSSWASSERTIEREN

B. STREIT & J. SCHWOERBEL

Abstract

Effects of the herbicide atrazine on freshwater invertebrates were studied. Long-term studies are urgently recommended for any evaluation of the toxicity of herbicides. Mortality increased with increasing observation time, even at low concentrations of 1 ppm. ^{14}C -atrazine is taken up from water according to a hyperbolic function of time and reaches a maximum value within a few hours. Total adsorption capacity increased with increasing concentration in the water according to the Freundlich adsorption isotherm. Elimination was observed to occur within 24 hours in leeches. Within the animal atrazine is distributed according to the lipid content of the organs. The other herbicides studied, 2,4 - D and Paraquat, showed another distribution.

1. Einleitung

Pestizide sind heute in der Umwelt, und speziell auch im Gewässer, allgegenwärtig, und es ist dringend notwendig, über ihre möglichen Auswirkungen eine Vorstellung zu haben und Daten zu erarbeiten, die es erlauben, die zukünftige noch stärkere Pestizidproduktion in ihrer Bedeutung und potentiellen Gefahr abzuschätzen. Jede Pestizidanwendung bringt eine Umweltbelastung mit sich, und nur eine umfassende Kenntnis ihrer Wirkung im Ökosystem erlaubt uns, Nutzen und Schaden gegeneinander abzuwägen und optimale Wege in der Pestizidanwendung aufzuzeigen.

Um die Verteilung und Dynamik von Pestiziden in der Umwelt abzuschätzen und zu beurteilen, sind verschiedene Modelle vorgeschlagen worden (z.B. Robinson 1967, Harrison et al. 1970, Randers & Meadows 1971). Meist wird für solche Modelle die gesamte Biosphäre in Kompartimente eingeteilt, z.B. in die Wassermasse, die Atmosphäre, den Boden und die lebenden Organismen, und zwischen diesen Kompartimenten werden Austauschraten aufgrund der spezifischen physikalisch-chemischen Eigenschaften angenommen, wie Löslichkeitsverhalten, Dampfdruck, Sorptionsverhalten, abiologischer Abbau, ferner der Art der Ausbringung und schließlich der Kenntnisse über das Verhalten in Organismen. Die Rolle dieser Organismen, ihre Abbaukapazitäten für die jeweilige Substanz und die internen Transportkoeffizienten und Akkumulationsfaktoren zwischen den trophischen Ebenen, die oft als Subkompartimente in die Modellbildung eingehen, sind aber meist sehr unklar (Edwards 1975).

Von allen organischen Pestiziden, die heute in die Umwelt eingebracht werden, machten die Herbizide in den letzten Jahren einen bedeutenden und prozentual stets zunehmenden Anteil aus (Ashton & Crafts 1973). Zwar gelten sie als vergleichsweise wenig gefährlich für Tiere, doch sind noch sehr selten Langzeitwir-

kungen und Anreicherungsraten bestimmt worden (zur Übersicht vgl. Maas & Pestemer 1975).

Die Aufgabe, die wir uns gestellt haben, betrachtet nur einen kleinen Ausschnitt aus diesem Gesamtaspekt. Es sollen zunächst an einem ausgewählten Herbizid die Wege und Mengen gemessen werden, wie Herbizide aus der wässrigen Phase in aquatische Organismen gelangen, welche Effekte sie dort zeigen, und welche Akkumulationsfaktoren schließlich in Nahrungsketten auftreten können. Während Schadstoffe in Pflanzen und Mikroorganismen nur über den gelösten Zustand gelangen können, sind bei Tieren immer zwei Möglichkeiten zu unterscheiden: direkte Aufnahme gelöster Substanzen über die Körperoberfläche und Aufnahme über kontaminierte Nahrung.

2. Physikalisch-chemische und biochemische Eigenschaften von Atrazin

Unsere Untersuchungen werden zunächst mit dem Herbizid Atrazin durchgeführt, das als Selektivherbizid und in Kombinationspräparaten auch als Totalherbizid eingesetzt wird und in die Gewässer gelangen kann. Es zeigt eine verhältnismäßig geringe Wasserlöslichkeit von ungefähr 33 mg/l bei 20°C (die Angaben variieren etwas) und einen sehr niederen Dampfdruck von nur $3 \cdot 10^{-7}$ Torr, das heißt die Substanz ist kaum flüchtig.

Atrazin ist relativ stabil und wird abiologisch und biologisch nur langsam abgebaut. Einige der bisherigen Erkenntnisse über den abiologischen und biologischen Abbau sind in der Abbildung 1 zusammengefaßt: Eine Hydroxylierung anstelle des Chlor-Atoms und eine N-Dealkylierung der Seitenketten entstehen abiologisch und biologisch. Im Säugetierorganismus (Ratte und Kaninchen) treten Oxidationen in der Alkylseitenkette auf, so daß die entstehende Karbonsäure als gut lösliche Verbindung mit dem Urin ausgeschieden wird (Böhme & Bär 1967, Bakke et al. 1972). Über den Metabolismus in andern Tieren ist noch nichts bekannt. Höhere Pflanzen legen Atrazin mindestens teilweise nach Verbindung mit Glutathion in einem unlöslichen, wahrscheinlich proteingebundenen Endprodukt fest (Shimabukuro 1975) und auch bei Planktonalgen scheinen unlösliche Verbindungen eingegangen zu werden (Böhm & Müller 1976).

3. Toxizität und subletale Schädigung

Unsere Untersuchungen werden an folgenden vier Tierarten durchgeführt: *Ancylus fluviatilis* (Gastropoda — Basommatophora), *Glossiphonia complanata* (Annelida — Hirudinea), *Helobdella stagnalis* (Annelida — Hirudinea), *Prodiamesa olivacea* (Diptera — Chironomidae). Die beiden Egelarten wurden jeweils frisch am Bodenseeufer gesammelt. *Ancylus fluviatilis* wurde für die Toxizitätsuntersuchungen jeweils frisch aus einer Bachpopulation entnommen, für die Messung der Anreicherung hingegen meist aus einer Fließwasserhälterungsanlage verwendet. *Prodiamesa olivacea* wurde in einem verunreinigten Abschnitt eines Schwarzwaldbaches (Mettma) gesammelt.

Zunächst wurden die Aussagemöglichkeiten, die man durch Messung der

sogenannten LC₅₀-Werte gewinnen kann, untersucht. Folgende Terminologie ist gebräuchlich:

Man versteht unter der

LC₅₀ (lethal concentration) diejenige Konzentration eines Schadstoffes im Wasser, bei der 50% der Versuchstiere innerhalb einer bestimmten Zeit, z.B. 48 Stunden, sterben. Diese Größe ist nicht mit der LD₅₀ zu verwechseln, die sich auf eine oral oder eventuell intravenös verabreichte Dosis bezieht. Ein ähnliches Mass wie die LC₅₀ ist die

EC₅₀ (effective concentration). Das ist diejenige Konzentration, bei der 50% aller Individuen innerhalb einer bestimmten Zeit einen eindeutig feststellbaren Schädigungseffekt zeigen, z.B. Immobilität, die oft leichter als der Eintritt des Todes zu messen ist. Die

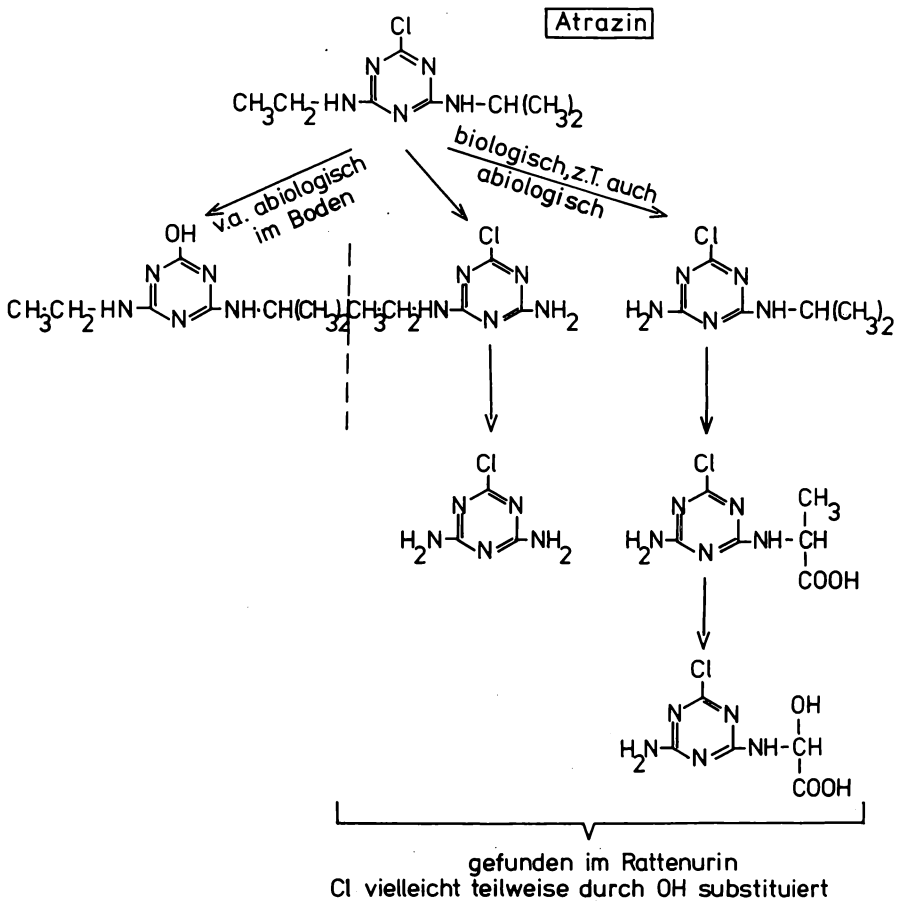


Abb. 1. Einige bisher bekannte Abbauewege von Atrazin. Nach verschiedenen Autoren./ Degradation of atrazine according to various authors.

ET₅₀ (effective time) ist diejenige Zeit, die notwendig ist, damit bei einer bestimmten Konzentration 50% aller Individuen die zu beobachtende Reaktion zeigen.

Statt dem Index „50“ kann bei allen diesen Symbolen auch eine andere Zahl stehen, die sich dann eben auf die entsprechende Prozentzahl bezieht.

Die über 48 oder 96 Stunden gemessenen LC₅₀-Werte sind für Atrazin, wie für viele Herbizide, relativ hoch. Bei Fischen sind Werte von 4 – 100 ppm (mg/l) bekannt geworden (Frank et al. 1963, Walker 1964, Lüdemann & Kayser 1965, Bathe et al. 1972, Gunkel & Kausch 1976). Bei Invertebraten sind bisher noch keine Werte gemessen worden. Unsere eigenen Untersuchungen haben bei *Ancyclus fluviatilis* gezeigt, daß der Wert je nach physiologischem Zustand der Tiere, der wiederum von der Jahreszeit abhängt, verschieden hoch ist. Im Frühjahr wurde eine LC₅₀ über 96 Stunden von ca. 32 ppm Atrazin gemessen. Die Tiere wurden in kleinen Erlenmeyer-Gefäßen mit künstlichem Aufwuchs auf Membranfilter in der jeweiligen Atrazinslösung gehalten. Auch die Egel erwiesen sich als jahreszeitlich unterschiedlich sensibel. Ein wesentlich besseres Mass als die über eine fixe Zeitdauer gemessene LC₅₀ ist die Darstellung von Überlebenskurven und die Bestimmung der „effective time“. In der Abbildung 2 sind am Beispiel von *Helobdella stagnalis* die langfristigen Überlebenskurven bei 0 ppm, 1 ppm, 4 ppm und 16 ppm Atrazin aufgetragen. Nach 48 Stunden leben noch sämtliche der insgesamt eingesetzten 80 Tiere und nach 96 Stunden ist erst eines

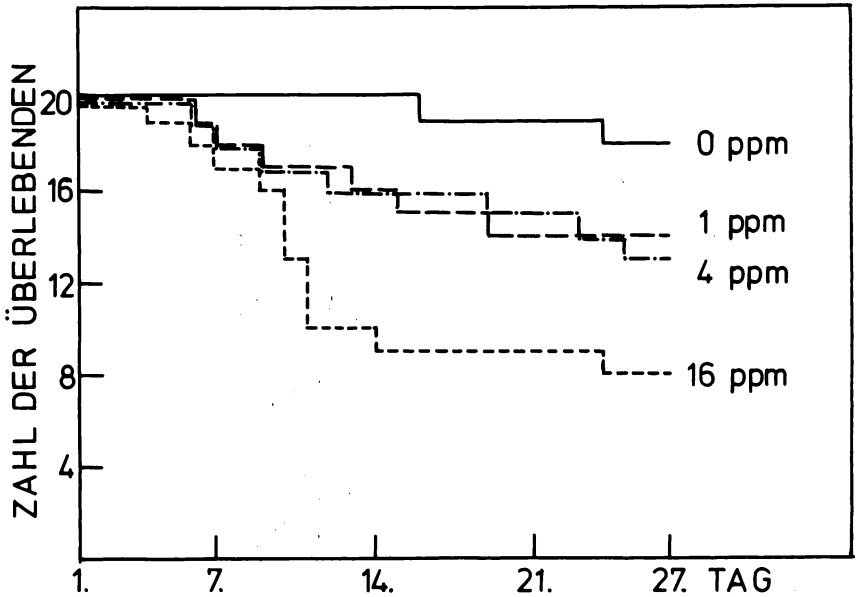


Abb. 2. Überlebenskurven von *Helobdella stagnalis* (Hirudinea) bei verschiedenen Atrazinkonzentrationen. Zu Beginn wurden je 20 Tiere eingesetzt. Gefüttert wurde mit Chironomidenlarven./Survival curves of *Helobdella stagnalis* (Hirudinea) in varying concentrations of atrazine.

aus der 16 ppm-Serie gestorben. Im weiteren Verlauf des Versuchs treten aber nach 1½ Wochen starke Unterschiede im Prozentsatz überlebender Tiere auf. Für den gesamten 27-tägigen Verlauf der Untersuchung läßt sich nach Abzug der Blindwerte eine LC_{50} von 9,85 ppm Atrazin bei einem 95%igen Vertrauensbereich von 5,2 – 14,3 ppm berechnen (Verfahren von Spearman-Kärber). Aus der Abbildung läßt sich die „effective time“ bei bestimmten Konzentrationen ungefähr ablesen. Schon bei der geringen Konzentration von 1 ppm liegt die ET_{10} , d.h. die Zeit, nach welcher 10% der Tiere infolge Atrazinvergiftung sterben, bei 6 Tagen, die ET_{25} bei 14 Tagen. Bei der vergleichsweise hohen Persistenz von Atrazin muß bereits diese niedere Konzentration von 1 ppm Auswirkungen auf die Abundanz der Egel haben. Eine untere Schwellenwertkonzentration, bei der kein Einfluß des Atrazins auf die statistische Überlebenszeit mehr gefunden wird, konnte bis jetzt nicht ermittelt werden und existiert möglicherweise gar nicht, wenn mit genügend grossem statistischem Material gearbeitet wird (vgl. auch Gunkel & Kausch 1976).

Als subletale Schädigung werden Beeinträchtigungen im Wachstum, in der Eiablage, der Eientwicklung, der Ingestion und Assimilation sowie Störungen im Betriebsstoffwechsel (z.B. stark erhöhte Respiration) untersucht, also diejenigen Größen, die sich auf das ökologische Gleichgewicht im Gewässer auswirken müssen. Dieser Aspekt der Beeinflußung durch Herbizide hat sich als sehr komplex erwiesen, da der wechselnde physiologische Zustand der Versuchstiere sehr verschiedene Reaktionen der Herbizideinwirkung zeigen kann. Hier soll eine Messreihe aus dem Frühjahr angeführt werden (nach M. Peter, in Vorb.):

Ancylus fluviatilis wurde Anfang April aus einer Freilandpopulation gesammelt und während 6½ Wochen auf einem auf Membranfilter dargebotenen Aufwuchs gehalten (näheres zur Methodik dieser Aufwuchspräparation in Streit 1975), wobei im Versuchswasser stets eine bestimmte Herbizidkonzentration aufrecht erhalten wurde. Die Untersuchungen wurden mit je 10 Tieren bei 0 ppm, 1 ppm, 4 ppm und 16 ppm Atrazin durchgeführt. In der Tabelle 1 sind einige der Ergebnisse zusammengestellt. Der Anteil der bei Versuchsende überlebenden Tiere war bei Atrazineinwirkung etwas erniedrigt, zeigt aber keine klare Tendenz. Die Gesamteikapselgröße (gemessen als Eier pro Kapsel) und die durchschnittliche Eizahl pro Tag nehmen gleichmäßig ab. Eine völlig schadlose Konzentration ist nicht zu erkennen. Schon ab 1 ppm Atrazin treten Beein-

Tabelle 1 Subletale Schädigung von *Ancylus fluviatilis* durch Atrazin-Einwirkung. Pro Versuchsreihe wurden je 10 Tiere eingesetzt. Versuchsdauer: 7.4.–17.5 1976. Nach M. Peter (in Vorb.).

Konzentration	Überlebende Tiere bei Versuchsende	Abgelegte Eikapseln	Total der abgelegten Eier	Eier pro Kapsel
0 ppm	10	144	466	3,24
1 ppm	8	89	283	3,18
4 ppm	6	64	201	3,14
16 ppm	7	46	127	2,76

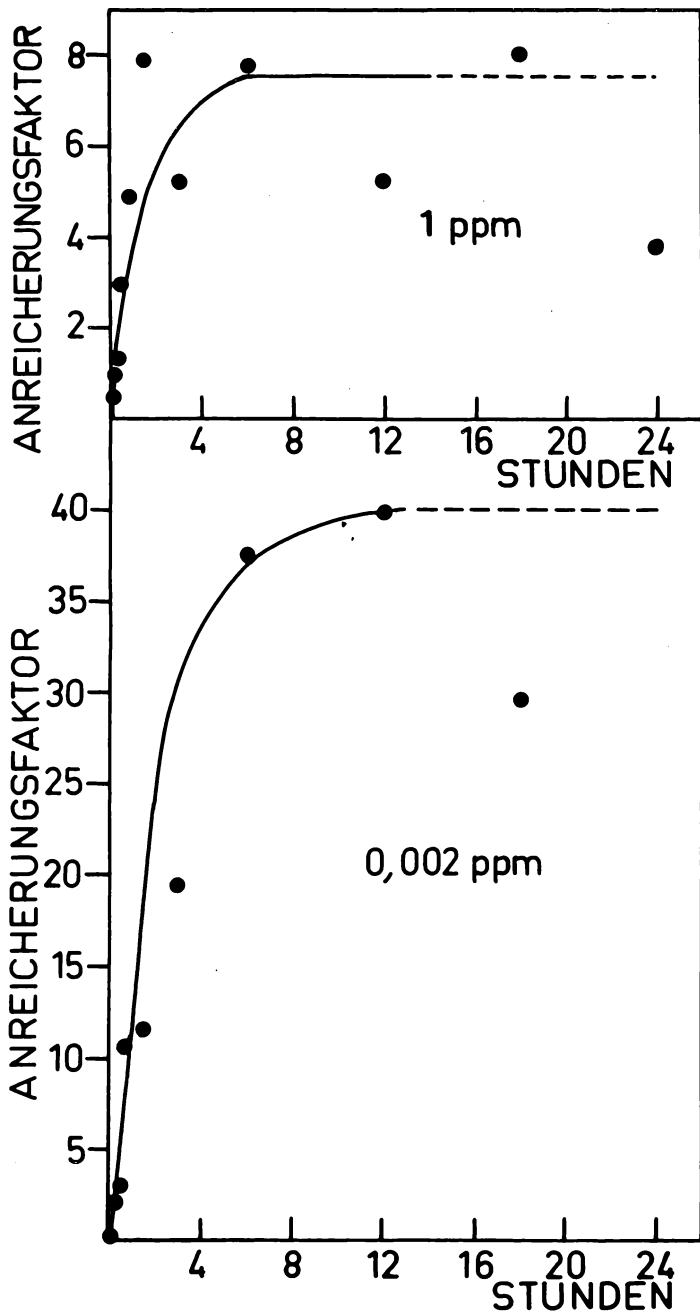


Abb. 3. Anreicherung von ^{14}C -Atrazin direkt aus dem Wasser bei *Glossiphonia complanata* (Hirudinea). Innerhalb weniger Stunden wird ein Plateauwert erreicht. 19°C . / Accumulation of ^{14}C -atrazine directly from water into *Glossiphonia complanata* (Hirudinea).

trächtigungen auf. Bei zunehmender Konzentration entwickelt sich zudem nur ein gewisser Prozentsatz aller Eier. Wenn die Tiere in fließendem Wasser gehalten werden, werden mit steigender Atrazinkonzentration zunehmend mehr Tiere abgetrieben, da sie sich nicht mehr am Untergrund festhalten können (bei 16 ppm bereits 100%). Diese Untersuchungen sind gegenwärtig noch im Gange.

4. Aufnahme und Abgabe von ^{14}C -markiertem Atrazin

Um die Aufnahmekinetik von Atrazin im Tierkörper zu verfolgen, arbeiten wir mit ^{14}C -Ring-markiertem Atrazin. Wie in der Abbildung 3 am Beispiel von *Glos-*

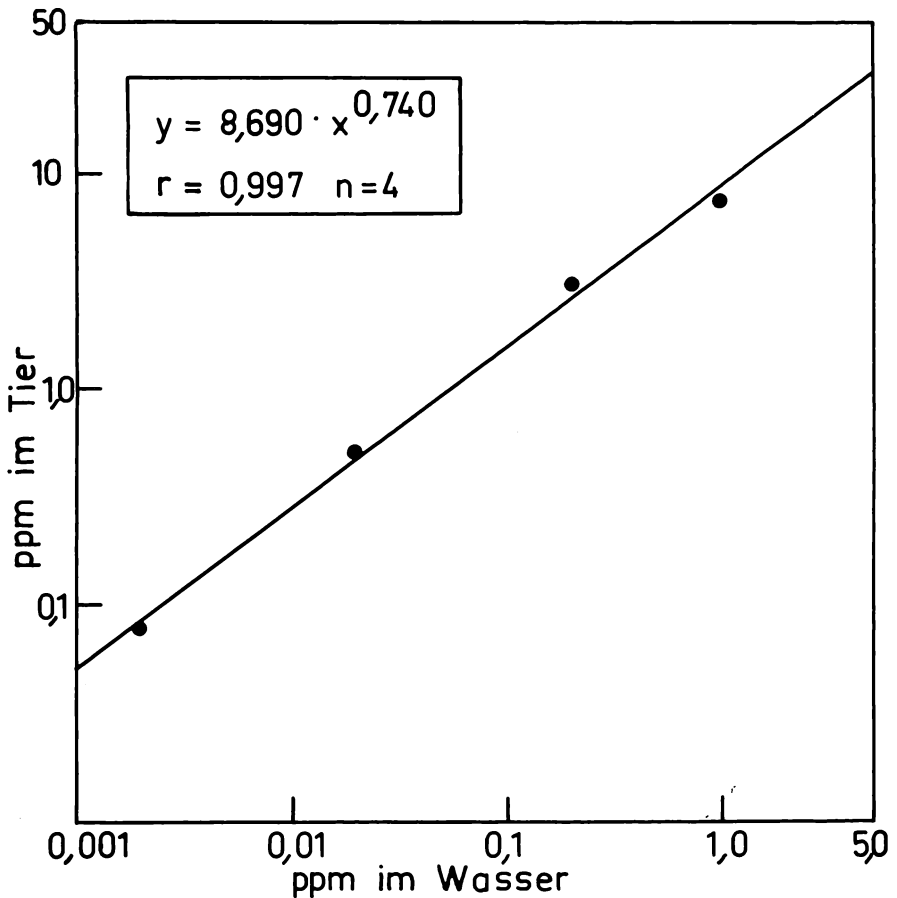


Abb. 4. Zusammenhang zwischen der ^{14}C -Atrazin-Konzentration im Wasser und in den Tieren (*Glossiphonia complanata*, 19°C) im Plateaubereich. / Relation between ^{14}C -atrazine concentration in water and within the animals (*Glossiphonia complanata*) at maximum level concentrations.

siphonia complanata bei 2 ppb (2 µg Atrazin/1) und bei 1000 ppb = 1 ppm (1 mg Atrazin/1) gezeigt wird, reichert sich dieses Herbizid innerhalb weniger Stunden bis zu einem Maximalwert an. Als Akkumulationsfaktor wird hier das Verhältnis der Konzentration im Tier (bezogen auf Frischgewicht) zur Konzentration im Medium bezeichnet. Akkumulationsfaktoren müssen als relative Größen stets auf die gleiche Bezugsbasis gestellt werden, in unserem Falle also Frischgewicht des Tieres, das näherungsweise dem Volumen gleichgesetzt wird, zum Volumen Wasser. Im Falle der Schnecken wurde allerdings die Schale nicht mitgewogen. Folgendes ist aus der Abbildung ersichtlich:

Bei höheren Konzentrationen ist zwar die absolute Höhe der im Tierkörper nach einiger Zeit festgelegten Atrazinmenge auch höher, relativ ist aber der Anreicherungsfaktor geringer als bei niedriger Konzentration. Weiter ist ersichtlich, daß das Plateau bei höheren Konzentrationen rascher erreicht wird als bei niedrigeren Konzentrationen. In der Abbildung 4 ist im doppelt-logarithmischen Maßstab die absolute Konzentration im Tier bei verschiedenen Aussenkonzentrationen aufgetragen. Die Punkte liegen entlang einer Kurve der Form

$$y = 8,690 \cdot x^{0,740}$$

(y = Konzentration im Tier in ppm; x = Konzentration im Medium in ppm).

Eine gleichartige Beziehung ließ sich auch für *Ancylus fluviatilis* finden, doch ist dort zwar die absolute Höhe, nicht aber die Kurvenneigung (d.h. mathematisch die Größe des Exponenten in der obigen Formel) niedriger. Diese Beziehung entspricht formal der Adsorptionsisotherme, wie sie Freundlich für die Adsorption von Substanzen an unbelebten Oberflächen gefunden hat. Die Aufnahme oder „Sorption“ von Atrazin aus dem Wasser in tierische Organismen folgt also dem gleichen Gesetz, wie es auch für unbelebte Körper gilt. Auch bei Planktonalgen hat Böhm (in Vorb.) eine solche Beziehung für die Sorption von Atrazin gefunden, und die Lindanaufnahme aus dem Wasser in Tiere erfolgt nach Hansen (1976) ebenfalls diesem Gesetz.

Vergleichsweise sind in der Tabelle 2 bei 4 benthischen Süßwassertieren das mittlere Naßgewicht der verwendeten Versuchsindividuen, der Akkumulationsfaktor bei 0,2 ppm Atrazin aus dem Wasser im Plateaubereich der Anreicherungskurve und schließlich der Zeitpunkt zusammengestellt, bis zu dem dieses Plateau erreicht wird.

Tabelle 2. Akkumulationsfaktor und benötigte Zeit bis zum Erreichen des Plateaus. Versuchstemperatur 19° C, ausg. *Prodiamesa olivacea* (15° C).

	mittleres Nassgewicht in mg	Akkumulationsfaktor	Zeit bis zum Erreichen des Plateauwertes
<i>Ancylus fluviatilis</i>	3,0	2,5	ca. 3 Stunden
<i>Helobdella stagnalis</i>	7,9	2,8	ca. 3 Stunden
<i>Prodiamesa olivacea</i>	3,4	5,0	6–10 Stunden
<i>Glossiphonia complanata</i>	51,7	15,5	ca. 3 Stunden

Die Höhe der Anreicherungsfaktoren ist mit dem Frischgewicht nur schwach korreliert. Für Fische ist ein solcher Zusammenhang bei DDT, allerdings nur innerhalb einer Art, gefunden worden (Eberhardt 1975). Es besteht auch nicht ein direkter Zusammenhang mit dem prozentualen Fettanteil. Trotzdem scheint dieser einen gewissen Einfluß auf die Höhe der Anreicherung zu haben. Läßt man *A. fluviatilis* im Winter (als der obige Wert bestimmt wurde) hungern, nimmt der Lipidgehalt rasch ab und liegt nach 2 Tagen auf etwa der Hälfte des Ausgangswertes. Der Akkumulationsfaktor von Tieren, die zwei Tage zuvor gehungert haben, liegt dann aber auch bei nur 1,8 im Vergleich zu normal 2,5. Ein weiterer Hinweis dafür, daß der Fettgehalt eine Rolle spielt, ist die Tatsache, daß die fetteiche Mitteldarmdrüse von *A. fluviatilis* einen besonders hohen Atrazingehalt zeigt, nämlich nach 3 Stunden Expositionszeit 39% des Atrazingehaltes im Tier, obwohl sie gewichtsmäßig nur etwa 14% ausmacht. Durchschnittlich ist also in der Mitteldarmdrüse eine 2,8-fach höhere Atrazin-Konzentration als im Gesamt-Tier, resp. eine 4,5-fache Anreicherung gegenüber dem Durchschnittswert des übrigen Körpers. Der Lipidgehalt normaler Wintertiere beträgt in der Mitteldarmdrüse etwa 31% vom Trockengewicht, somit rund das 2,4-fache im Vergleich zum Restkörper mit 13%.

Werden Atrazin-kontaminierte Tiere in Atrazin-freies Wasser gesetzt, so verlieren sie verhältnismäßig schnell den Schadstoff aus ihrem Körper. Allerdings wissen wir bis jetzt nicht, ob dieses wieder ausgeschiedene „Atrazin“ wirklich das unveränderte Atrazin ist, oder ob es metabolisch verändert wurde. In der Abbildung 5 ist am Beispiel von *Glossiphonia complanata* die Eliminations-

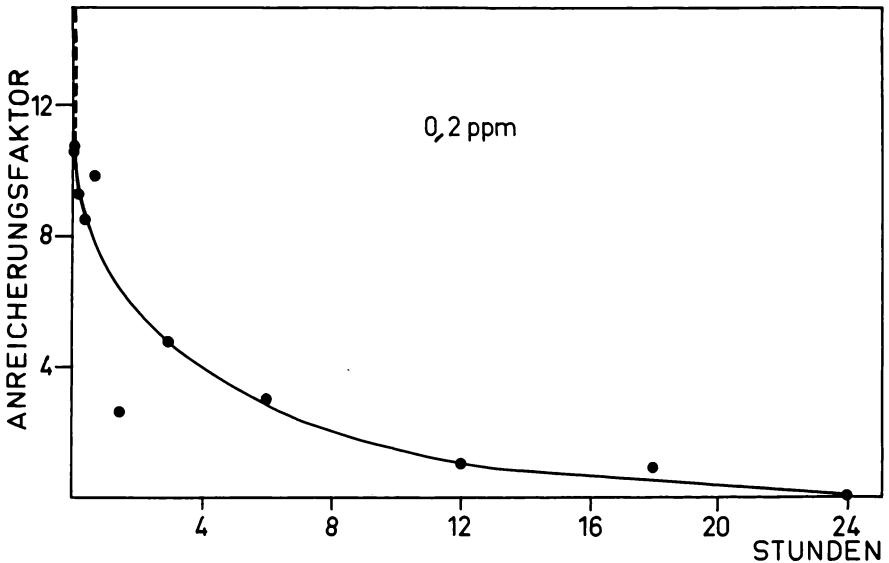


Abb. 5. Elimination von ^{14}C -Atrazin aus den Tieren in atrazinfreiem Umgebungswasser. Die Tiere waren vorher 3 Stunden bei 0,2 ppm ^{14}C -Atrazin gehalten worden (*G. complanata*). / Elimination of ^{14}C -atrazine from animals in atrazinefree water. The animals were kept prior to the treatment in 0.2 ppm ^{14}C -atrazine for 3 hours (*G. complanata*).

kinetik dargestellt. Nach ungefähr 24 Stunden ist praktisch kein radioaktives Atrazin mehr in den Tieren nachzuweisen. Die Auswaschzeit betrug in diesem Falle etwa die 8-fache Zeit wie die Beladung des Körpers von *G. complanata*, die nach etwa 3 Stunden schon vollständig war. — Bei *A. fluviatilis* verlief der Auswaschvorgang ähnlich.

Die Einstellung eines Plateauwertes nach einiger Zeit ist also jedenfalls Ausdruck eines stationären Zustandes mit einem Input-Output-Gleichgewicht.

5. Untersuchungen mit andern Herbiziden

Natürlich kann das eine Herbizid Atrazin nicht stellvertretend alle Herbizide repräsentieren. Einige Untersuchungen wurden deshalb auch mit Vertretern anderer chemischer Gruppen durchgeführt. Die gut wasserlösliche 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) wird (in Säureformulierung, nicht als Ester) innerhalb 24 Stunden von *A. fluviatilis* nicht aus dem Wasser angereichert, sondern die in den Tieren gefundenen Mengen sind kleiner als der Aussenkonzentration entspricht. Paraquat ist im chemischen Verhalten insofern ganz anders, als es eine kationische Form eines Herbizids ist. Die Aufnahmekinetik ^{14}C -markierten Paraquats zeigte eine andere Form als bei Atrazin und führte nicht wie dort innerhalb einiger Stunden zu einem Plateau. Ein weiterer Unterschied liegt in der Verteilung innerhalb der Tiere. Während sich Atrazin in fettreichen Organen bevorzugt anreichert, folgt Paraquat ganz andern Gesetzen (Streit, in Vorb.). Hier sollen die Vielzahl der möglichen Aufnahmekinetiken, Sorptionskapazitäten und der Wirkung nicht diskutiert, sondern nur erwähnt werden, um die Bedeutung der Atrazinuntersuchungen abzugrenzen.

6. Schlußfolgerungen und Ausblick

Unser Ziel ist es, grundlegende Untersuchungen über subletale Schädwirkungen von Herbiziden durchzuführen, sowie den Anreicherungsmechanismus, die Anreicherungshöhe und die Elimination der Herbizide an tierischen Organismen zu untersuchen. Noch fehlen uns auch für unser Modellherbizid Atrazin viele Daten für einen Gesamtüberblick über die ökologischen Auswirkungen, doch lassen sich schon mehrere Beziehungen erkennen:

Die Angabe einer während 48 Stunden oder 96 Stunden gemessenen LC_{50} muß mit großer Vorsicht als Mass für die toxische Wirkung einer Substanz betrachtet werden. Wesentlich aussagekräftiger ist eine vollständige Aufzeichnung der Überlebenskurven und daraus der Bestimmung der ET-Werte. Für Bodentiere dürfte eine Testdauer von vier Wochen angemessen sein, jedenfalls sollte die Versuchsdauer solange dauern, bis sich bei noch längerer Beobachtung keine wesentlich höhere Mortalität mehr einstellt (vgl. auch Gunkel & Kausch 1976). Ein weiteres Kriterium für die Versuchsdauer ist andererseits die zu erwartende Persistenz eines Schadstoffes im Gewässer. Von Triazininen ist bekannt, daß sich eine vergleichsweise hohe Konzentration über einige Wochen halten kann (Maier-Bode 1972), also in der gleichen zeitlichen Größenordnung

liegt. Möglicherweise gelingt es, einigermaßen das Verhältnis der Konzentration, wie sie eine LC_{50} -Bestimmung über 2-4 Tage ergibt, und der Konzentration, die auch langfristig keine erkennbaren Schädigungen zeigt, festzulegen. Die bisherigen Daten deuten daraufhin, daß dieses Verhältnis bei etwa dem Faktor 10–100 liegen dürfte und sicher nur ein recht grobes Umrechnungsmass darstellen würde. Ähnlich hohe Unterschiede für kurzfristige, über 4 Tage gemessene, und langfristige, über 10 Monate gemessene Toxizitätsuntersuchungen haben auch Mount & Stephan (1967) für andere organische Schadstoffe bei Fischen gefunden.

Die Tatsache, daß die direkte Atrazin-Aufnahme aus dem Wasser bei Tieren der Freundlich'schen Adsorptionsisotherme folgt, und die Aufnahme- und Abgabe-Kinetiken stets weitgehend gleichartig verlaufen, läßt hoffen, daß die Modellbildung, die wie eingangs erwähnt, oft am fehlenden Datenmaterial über die Beziehung zu den lebenden Organismen scheitert, grundsätzlich durch mathematische Beziehungen möglich sein dürfte. Allerdings sind die Beziehungen für verschiedene Herbizide, v.a. wenn sie verschiedenen chemischen Stoffklassen angehören, sehr variabel, und ein Modell über die Umweltdynamik eines Herbizids wird sich also zunächst sicher nur für einen bestimmten Schadstoff erstellen lassen. Die untersuchten Tiere zeigten für Atrazin alle relativ niedere Anreicherungsfaktoren aus dem Wasser auf, der im untersuchten Konzentrationsbereich bis maximal etwa 40 geht. Das sind um Zehnerpotenzen niedrigere Werte als sie bei PCB oder DDT gefunden werden (Södergren & Svensson 1973). Zur Bewertung von Atrazin bezüglich seiner Gefährlichkeit finden sich also die positive Tatsache, daß es nur relativ schwach angereichert und rasch eliminiert wird, sowie die negativen Befunde, daß es relativ persistent ist und, wie experimentell gezeigt wurde, langfristig tatsächlich auch toxisch wirken kann.

In den Untersuchungen fehlt allerdings bis jetzt noch der wichtige Aspekt der Schadstoff-Anreicherung über die Nahrungskette, die die Akkumulationsfaktoren sicherlich anhebt. Welcher Weg quantitativ bedeutender ist, derjenige über das Wasser oder derjenige über die Nahrung, muß untersucht werden. Dies ist sicherlich für unterschiedliche Aussenkonzentrationen und für verschiedene Schadstoffarten sehr verschieden. Mindestens zwei Nahrungsketten-Typen müssen ferner unterschieden werden. Ein Weg führt vom lebenden Pflanzenmaterial über Primärkonsumenten zu den Karnivoren, ein anderer vom wahrscheinlich stets stark mit Schadstoffen beladenen Detritus über Detritivore zu den Karnivoren. Dies zu untersuchen wird unsere zukünftige Hauptaufgabe sein.

Summary

The use of organic pesticides is still increasing. Models that allow us to predict the future contamination of the environment by pesticides have been proposed, but obviously have only a limited value, as data on long-term effects to living organisms and their accumulation and degradation capacities are mostly non-existent. This is especially true for herbicides.

Long-term effects of atrazine, a herbicide of the s-triazine group, were studied with four widespread benthic invertebrates: *Ancylus fluviatilis* (Basommato-

phora), *Glossiphonia complanata* and *Helobdella stagnalis* (both Hirudinea) and *Prodiamesa olivacea* (Chironomidae). An incipient lethal level of atrazine could not be detected even at the low concentration of 1 ppm, which led to a shortening of statistical life-time in *Helobdella stagnalis* (Fig. 2) and others. Sublethal effects were also found even at a concentration of 1 ppm, including a reduced egg production in *A. fluviatilis* (Table 1), failure of egg-development in some cases, and an inability to live in flowing water. LC₅₀-values, measured for 48 hours were found to be about 10–100 times higher in comparison to long-term concentrations that showed no effect.

Atrazine is taken up into aquatic organisms according to a hyperbolic function of time (Fig. 3), showing a constant maximum already after a few hours. The relation between the concentration in the water and within the animals at maximum levels corresponds to the following equation for the leech *Glossiphonia complanata* (Fig. 4):

$$y = 8.690 \cdot x^{0.740}$$

Elimination occurs within 24 hours in *G. complanata* (Fig. 5). In the other benthic invertebrates tested (*Helobdella stagnalis*, *Ancyclus fluviatilis*, *Prodiamesa olivacea*) atrazine kinetics showed similar patterns (Table 2). Within *A. fluviatilis*, atrazine was accumulated especially in the midgut gland, which showed the highest content of lipids. Other herbicides tested (2,4-D; Paraquat) differed markedly in their uptake kinetics and distribution within the animals.

Dank

Dieses Projekt wird von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogrammes „Nahrungskettenprobleme“ unterstützt. Wir danken Fr. R. Mummert für ihre wertvolle technische Assistenz.

Literatur

- Ashton, F.M. & A.S. Crafts (1973): Mode of action of herbicides. Wiley & Sons, New York. 504 pp.
- Bakke, J.F., J.D. Larson, & C.E. Price (1972): Metabolism of atrazine and 2-hydroxy-atrazine by the rat. *J. Agr. Food Chem.* 20: 602.
- Bathe, J.F., L. Ullmann & K. Sachse (1972): Toxizitätsbestimmung von Pflanzenschutzmitteln an Fischen. *SchrReihe Ver. Wass.-Boden-Luftbyg.* Berlin-Dahlem. H. 37: 241–256.
- Böhm, H.-H. & H. Müller (1976): Model studies on the accumulation of herbicides by microalgae. *Naturwiss.* 63: 296.
- Böhme, C. & F. Bär (1967): Über den Abbau von Triazin-Herbiciden im tierischen Organismus. *Fd. Cosm. Tox.* 5: 23–28.
- Eberhardt, L.L. (1975): Some methodology for appraising contaminants in aquatic systems. *J. Fish. Res. Bd. Can.* 32: 1852–1859.
- Edwards, C.A. (1975): Persistent pesticides in the environment. CRC Press. 2nd ed.: 170 pp.

- Frank, P.A., R.H. Hodgson, & R.S. Comes (1963): Evaluation of herbicides applied to soil for control of aquatic weed in irrigation canals. *Weeds* 11: 124–128.
- Gunkel, G. & H. Kausch (1976): Die akute Toxizität von Atrazin (s-Triazin) auf Sandfelchen (*Coregonus fera* Jurine) im Hunger. *Arch. Hydrobiol./Suppl.* 48: 207–234.
- Hansen, P.-D. (1976): Versuche zur experimentellen Anreicherung von Lindan (γ -HCH) in einer Nahrungskette aus *Chlorella spec.* — *Daphnia magna* (Straus) und *Gasterosteus aculeatus* (Linné). Dissertation Hamburg 1976.
- Harrison, H.L., O.L. Loucks, J.W. Mitchell, D.F. Parkhurst, C.R. Tracy, D.G. Watts & V.J. Jr. Yannacone (1970): Systems studies of DDT transport. *Science* 170: 503.
- Lüdemann, D. & H. Kayser (1965): Beiträge zur Toxizität von Herbiziden auf die Lebensgemeinschaft der Gewässer. Teil I: Fische. *gwf* 106: 220–223.
- Maas, G. & W. Pestemer (1975): Nebenwirkungen chemischer Unkrautbekämpfungsmittel. Rentsch-Verlag Stuttgart. 71 pp.
- Maier-Bode, H. (1972): Verhalten von Herbiziden in Wasser, Schlamm und Fischen nach Applikation in Fischteichen. *SchrReihe Ver. Wass.-Boden-Lufthyg.* Berlin-Dahlem H. 37: 67–75.
- Mount, D.I. & C.E. Stephan (1967): A method for establishing acceptable toxicant limits for fish — Malathion and the ethanol ester of 2,4-D. *Trans. Am. Fish. Soc.* 96: 185–193.
- Randers, J. & D.L. Meadows (1971): System simulation to test environmental policy: a sample study of DDT movement in the environment. System Dynamics Group, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge.
- Robinson, J. (1967): Dynamics of organochlorine insecticides in vertebrates and ecosystems. *Nature* 215: 33.
- Shimabukuro, R.H. (1975): Herbicide metabolism by glutathione conjugation in plants. In: F. Coulston & F. Korte, Environmental Quality and Safety, Thieme Stuttgart. Vol. 4: 140–148.
- Södergren, A. & Bj. Svensson (1973): Uptake and accumulation of DDT and PCB by *Ephemera danica* (Ephemeroptera) in continuous-flow systems. *Bull. Environ. Cont. Toxic.* 9: 345–350.
- Streit, B. (1975): Experimentelle Untersuchungen zum Stoffhaushalt von *Ancylus fluviatilis* (Gastropoda — Basommatophora). 1. Ingestion, Assimilation, Wachstum und Eiablage. *Arch. Hydrobiol./Suppl.* 47: 458–514.
- Walker, Ch.R. (1964): Simazine and other s-triazine compounds as aquatic herbicides in fish habitats. *Weeds* 12: 134–139.

Anschrift der Verfasser:

Dr. Bruno Streit und Prof. Dr. Jürgen Schwoerbel, Limnologisches Institut, Mainaustrasse 212, D-7750 Konstanz-Egg.