

**Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt
für Land- und Forstwirtschaft
Berlin-Dahlem**

Heft 215

September 1983



**Entwicklung und Erprobung eines terrestrischen
Modell-Ökosystems bestehend aus einer Vegetationskammer
und einem Agrarökosystem-Modellausschnitt für
quantitative ökochemische Verhaltensstudien
von Umweltchemikalien**

Von

Evelyn Schärer

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
Institut für Pflanzenschutzmittelforschung, Berlin-Dahlem

Berlin 1983

Herausgegeben

*von der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
Berlin-Dahlem*

Kommissionsverlag Paul Parey, Berlin und Hamburg
Lindenstraße 44-47, D-1000 Berlin 61

ISSN 0067-5849

ISBN 3-489-21500-1

Das vorliegende Manuskript wurde als
Dissertation vom Fachbereich Biologie
der Freien Universität genehmigt.

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Schärer, Evelyn:

Entwicklung und Erprobung eines terrestrischen Modell-Ökosystems
bestehend aus einer Vegetationskammer und einem Agrarökosystem-
Modellausschnitt für quantitative ökochemische Verhaltensstudien
von Umweltchemikalien / von Evelyn Schärer. Hrg. von d.
Biolog. Bundesanst. für Land- u. Forstwirtschaft Berlin-Dahlem. –
Berlin; Hamburg: Parey [in. Komm.], 1983. –

(Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land-
und Forstwirtschaft Berlin-Dahlem; H. 215)

ISBN 3-489-21500-1

NE: Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
<Berlin, West; Braunschweig>:
Mitteilungen aus der ...

© Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrages, der Entnahme von Abbildungen, der Funk-
sendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung
in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.
Werden einzelne Vervielfältigungsstücke in dem nach § 54 Abs. 1 UrhG zulässigen Umfang
für gewerbliche Zwecke hergestellt, ist an den Verlag die nach § 54 Abs. 2 UrhG zu zahlende
Vergütung zu entrichten, die für jedes vervielfältigte Blatt 0,40 DM beträgt.

1983 Kommissionsverlag Paul Parey, Berlin und Hamburg, Lindenstraße 44-47, D-1000 Berlin 61.
Printed in Germany by Arno Brynda GmbH, 1000 Berlin 62.

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
1. <u>EINLEITUNG</u>	9
1.1 Stand der Modell-Ökosystem-Entwicklung	12
1.2 Zielsetzung der Arbeit	16
2. <u>ENTWICKLUNG EINES TERRESTRISCHEN MODELL-ÖKOSYSTEMS</u>	18
2.1 Vegetationskammer	18
2.1.1 Allglas-Vegetationskammer	20
2.1.1.1 Aufbau der Kammer	20
2.1.1.2 Bodenbehälter	22
2.1.1.3 Vorrichtungen zur Klimagegestaltung und -überwachung	26
2.1.1.3.1 Temperatur und Luftfeuchte	26
2.1.1.3.2 Belüftung	28
2.1.1.3.3 Beleuchtung	29
2.1.1.3.4 Wasserversorgung	30
2.1.1.3.5 Registrierung der Meßwerte	34
2.1.2 Adsorptionssystem für flüchtige Anteile von Testsubstanz und höhermolekularen organischen Metaboliten	35
2.1.2.1 Adsorptionsmaterial	35
2.1.2.2 Anordnung des Adsorptionsmaterials und Abluftführung	37
2.1.2.3 Adsorptionsvorgang	37
2.1.2.4 Eignungsprüfung des Adsorptionssystems	40
2.1.3 Absorptionssystem für den Endmetaboliten Kohlendioxid sowie für niedermolekulare organische Metaboliten	41
2.1.3.1 Abzweigung eines Analysen-Teilstromes aus dem Gesamt- Abluftstrom	42
2.1.3.2 Absorption von Kohlendioxid sowie von niedermolekularen organischen Metaboliten aus dem Analysen-Teilstrom	43
2.1.3.2.1 Absorptionsgefäße	43
2.1.3.2.2 Absorptionsflüssigkeit	44
2.1.3.2.3 Messung des Anteils an radioaktiv markiertem Kohlendi- oxid in der Absorptionsflüssigkeit	47
2.1.3.2.4 Bestimmung des radioaktiv markierten Kohlendioxid-Gehaltes im Gesamt-Abluftstrom	49

	<u>Seite</u>	
2.1.3.3	Eignungsprüfung des Absorptionssystems	49
2.2	Ökosystem-Modellausschnitt	54
2.2.1	Allgemeine Kriterien für die Auswahl und Zusammenstellung des Ökosystem-Modellausschnittes	54
2.2.2	Zusammensetzung des Ökosystem-Modellausschnittes "Wirsingkohlfeld"	55
2.2.3	Lebensweise der ausgewählten Organismen	57
2.2.3.1	Hauptnahrungskette: Brassica oleracea - Pieris brassicae - Apanteles glomeratus	57
2.2.3.2	Phytophage	58
2.2.3.3	Saprophage	58
2.2.3.4	Zoophage	59
2.2.4	Beziehungsgefüge im Ökosystem-Modellausschnitt "Wirsingkohlfeld"	59
2.2.5	Bereitstellung des Tiermaterials	62
2.2.5.1	Pieris brassicae	62
2.2.5.2	Apanteles glomeratus	62
2.2.5.3	Deroceras reticulatum	63
2.2.5.4	Lumbricidae	63
2.2.5.5	Diplopoda und Isopoda	63
2.2.5.6	Chilopoda	63
2.3	Anwendung des Modell-Ökosystems	64
2.3.1	Einbringen des Ökosystem-Modellausschnittes in die Vegetationskammer	64
2.3.2	Applikation der Testchemikalie	65
2.3.3	Aufarbeitung und Analytik der Systemkomponenten	65
2.3.4	Erstellung der Gesamtbilanz	67
3.	<u>BILANZIERUNGEN ORGANISCHER TESTCHEMIKALIEN IN VERSCHIEDENEN MODELLSYSTEMEN</u>	70
3.1	Allgemeines	70
3.2	Aufbau und Durchführung der Versuche	71
3.2.1	Auswahl der Testchemikalien (Wirkstoffe)	71
3.2.1.1	Hexachlorbenzol als Modellverbindung persistenter Chemikalien	71

	<u>Seite</u>	
3.2.1.2	Monolinuron als Modellverbindung nicht-persistenter Chemikalien	72
3.2.2	Herstellung der verschiedenen Applikationslösungen	73
3.2.2.1	Hexachlorbenzol	73
3.2.2.2	Monolinuron	74
3.2.3	Applikation der Testchemikalien	74
3.2.3.1	Sprühapplikation der Suspensionen von Hexachlorbenzol und Monolinuron auf Boden und Pflanzen	74
3.2.3.2	Tröpfchenapplikation der acetonischen Monolinuron-Lösung auf den Boden	74
3.2.4	Erfassung der flüchtigen Anteile von Wirkstoff und möglichen radioaktiv markierten Metaboliten	74
3.2.4.1	Wirkstoff und organische Metaboliten	74
3.2.4.2	Kohlendioxid	75
3.2.5	Versuchsabbruch und Aufarbeitung der Systemkomponenten	75
3.2.5.1	Extraktion des Wirkstoffes und möglicher Metaboliten	75
3.2.5.1.1	Pflanzen	75
3.2.5.1.2	Tiere	76
3.2.5.1.3	Boden	76
3.2.5.1.4	Polyurethan-Schaumstoffstopfen	76
3.2.5.2	Verbrennung	77
3.2.5.2.1	Tiere	77
3.2.5.2.2	Boden ohne Pflanzenbewuchs	77
3.2.5.2.3	Boden mit Pflanzenbewuchs	78
3.2.5.3	Dünnschichtchromatographie zur Trennung von Wirkstoff und Metaboliten	78
3.2.6	Radioaktivitätsmessungen	79
3.3	Bilanzierung von Hexachlorbenzol im System "Boden und Luzerne"	80
3.3.1	Material und Methoden	80
3.3.1.1	Systemkomponenten	80
3.3.1.2	Klimatische Bedingungen	80
3.3.1.3	Testchemikalie	81
3.3.1.4	Applikation	81
3.3.1.5	Versuchsdauer	81
3.3.1.6	Rückstandsbestimmungen	81

	<u>Seite</u>	
3.3.2	Ergebnisse	82
3.3.2.1	Netto-Applikationsmenge	82
3.3.2.2	Verflüchtigte Wirkstoffanteile	82
3.3.2.3	Rückstände im Boden	83
3.3.2.4	Rückstände in den Pflanzen	83
3.3.2.5	Gesamtbilanz	84
3.3.3	Diskussion	86
3.4	Bilanzierung von Monolinuron im System "Boden"	88
3.4.1	Material und Methoden	88
3.4.1.1	Systemkomponenten	88
3.4.1.2	Klimatische Bedingungen	88
3.4.1.3	Testchemikalie	88
3.4.1.4	Applikation	88
3.4.1.5	Versuchsdauer	89
3.4.1.6	Rückstandsbestimmungen	89
3.4.2	Ergebnisse	89
3.4.2.1	Netto-Applikationsmenge	89
3.4.2.2	Verflüchtigte Wirkstoffanteile und mögliche Phenylharnstoff-Metaboliten	90
3.4.2.3	Verflüchtigter Endmetabolit Kohlendioxid	92
3.4.2.4	Rückstände im Boden	92
3.4.2.5	Gesamtbilanz	94
3.4.3	Diskussion	94
3.5	Bilanzierung von Hexachlorbenzol im Ökosystem-Modellausschnitt "Wirsingkohlfeld"	99
3.5.1	Material und Methoden	99
3.5.1.1	Systemkomponenten	99
3.5.1.2	Klimatische Bedingungen	99
3.5.1.3	Testchemikalie	100
3.5.1.4	Applikation	100
3.5.1.5	Versuchsdauer	100
3.5.1.6	Rückstandsbestimmungen	100
3.5.2	Ergebnisse	101
3.5.2.1	Netto-Applikationsmenge	101

	<u>Seite</u>	
3.5.2.2	Versuchsverlauf	101
3.5.2.3	Verflüchtigte Wirkstoffanteile	102
3.5.2.4	Rückstände im Boden	104
3.5.2.5	Rückstände in den Pflanzen	105
3.5.2.6	Rückstände in den Tieren	106
3.5.2.7	Gesamtbilanz	109
3.5.3	Diskussion	109
3.5.3.1	Abtrift und verflüchtigte Wirkstoffanteile	110
3.5.3.2	Rückstände im Boden	112
3.5.3.3	Rückstände in den Pflanzen	113
3.5.3.4	Rückstände in den Tieren	113
3.6	Bilanzierung von Monolinuron im Ökosystem-Modell- ausschnitt "Wirsingkohlfeld"	117
3.6.1	Material und Methoden	117
3.6.1.1	Systemkomponenten	117
3.6.1.2	Klimatische Bedingungen	118
3.6.1.3	Testchemikalie	118
3.6.1.4	Applikation	118
3.6.1.5	Versuchsdauer	118
3.6.1.6	Rückstandsbestimmungen	119
3.6.2	Ergebnisse	120
3.6.2.1	Netto-Applikationsmenge	120
3.6.2.2	Versuchsverlauf	120
3.6.2.3	Verflüchtigte Wirkstoffanteile	122
3.6.2.4	Verflüchtigter Endmetabolit Kohlendioxid	123
3.6.2.5	Rückstände im Boden	124
3.6.2.6	Rückstände in den Pflanzen	125
3.6.2.7	Rückstände in den Tieren	127
3.6.2.8	Gesamtbilanz	131
3.6.3	Diskussion	131
3.6.3.1	Abtrift und verflüchtigte Wirkstoffanteile	132
3.6.3.2	Endmetabolit Kohlendioxid	133
3.6.3.3	Rückstände im Boden	136
3.6.3.4	Rückstände in den Pflanzen	137
3.6.3.5	Rückstände in den Tieren	138

	<u>Seite</u>	
3.6.3.6	Bezugsgrößen für die berechneten Rückstandsmengen (mg/kg-Gehalte)	141
3.6.3.7	Anreicherungs-faktoren	142
4.	<u>ZUSAMMENFASSENDER DISKUSSION DER ERGEBNISSE UND IHRER RELEVANZ IN DEN BEREICHEN ÖKOCHEMIE UND ÖKOTOXIKOLOGIE</u>	145
5.	<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	150
6.	<u>SUMMARY</u>	155
7.	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	159

1. EINLEITUNG

"We believe all citizens have the inherent right to the enjoyment of pure and uncontaminated air and water and soil, and that no one should be allowed to trespass upon it by his carelessness or his avarice or even his ignorance."

Diese 1869 vom Massachusetts Board of Health verabschiedete Resolution (Zitat in Vesilind 1975) erscheint heute, mehr als 100 Jahre später, als unerfüllbares Ideal:

In unserer Gesellschaft ist ein wesentlicher Teil des wirtschaftlichen Handelns auf die Produktion und den Verbrauch chemischer Stoffe gerichtet. Das qualitative und quantitative Spektrum der chemischen Produktion hat Dimensionen erreicht, die kaum noch zu überschauen sind (vgl. Schmidt-Bleek und Wagenknecht 1979). Wenige dieser Substanzen werden gezielt in die Umwelt entlassen, eine Vielzahl jedoch gelangt unkontrolliert in die Biosphäre, wo sie als Umweltchemikalien¹ Gefahren bzw. Schädigungen hervorrufen können. Es wundert nicht, daß bei der großen Vielfalt, z.T. auch unkritisch verwendeter Chemikalien sich Berichte über Umweltschäden häufen, die Anlaß zu großer Besorgnis geben und Gegenmaßnahmen dringend erforderlich machen.

In der Vergangenheit sind die umweltgefährdenden Eigenschaften vieler Substanzen oft erst erkannt worden, nachdem sie bereits über längere Zeit Verwendung gefunden und Schäden sich manifestiert hatten. Dies hat in Wissenschaft und Öffentlichkeit verstärkt die Forderung aufkommen lassen, Chemi-

¹Das Umweltprogramm 1971 bezeichnet als Umweltchemikalien

"Stoffe, die durch menschliches Zutun in die Umwelt gebracht werden und in Mengen oder Konzentrationen auftreten können, die geeignet sind Lebewesen, insbesondere den Menschen zu gefährden. Hierzu gehören chemische Elemente oder Verbindungen organischer oder anorganischer Natur, synthetischen oder natürlichen Ursprungs. Das menschliche Zutun kann mittelbar oder unmittelbar erfolgen, es kann beabsichtigt oder unbeabsichtigt sein. Der Begriff Lebewesen umfaßt in diesem Zusammenhang den Menschen und seine belebte Welt einschließlich Tieren, Pflanzen und Mikroorganismen."

kalien bereits prospektiv, d.h. vor ihrer wirtschaftlichen Produktion und Verwendung auf ihre Umweltverträglichkeit bzw. Gefährlichkeit hin zu bewerten, um so eine Gefährdung der Natur und des Menschen vermeiden zu können.

Das Umweltverhalten einer Chemikalie ist bestimmt durch eine Reihe von Faktoren. Maßgeblich sind

- die in die Umwelt abgegebenen Mengen,
- das Anwendungsmuster,
- die Verteilung und der Verbleib in den verschiedenen Umweltkompartimenten (Exposition),
- das Wirkungspotential auf einzelne Organismen oder Organismengemeinschaften und damit auf die Struktur und Funktionsfähigkeit der Ökosysteme (Ökotoxizität).

Für die meisten Umweltchemikalien waren bislang bestenfalls physikalisch-chemische Eigenschaften bekannt. In der Bundesrepublik Deutschland ist durch das Chemikaliengesetz¹ (1980) geregelt, daß zukünftig das physikalisch-chemische Datenspektrum durch Angaben über An- und Abreicherung sowie über toxi-kologische und ökotoxikologische Wirkungen ergänzt wird.

Der derzeitige Entwicklungsstand der Datenerhebung auf den oben genannten Gebieten und damit der allgemeine Kenntnisstand zur Umweltverträglichkeit von Chemikalien läßt jedoch noch große Lücken offen:

- 1) Die mögliche Verteilung und der Verbleib einer Umweltchemikalie in den verschiedenen Umweltmedien, ihre Abbaubarkeit und Persistenz sowie auch das Akkumulationspotential werden oftmals aus singulären Tests oder aus ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften abgeleitet, obwohl entsprechende Korrelationen wegen des ungenügenden empirischen Datenmaterials bisher nicht mathematisch faßbar sind.
- 2) Die entwickelten Testverfahren, mit denen Erkenntnisse über Kurz- und Langzeittoxizität von Umweltchemikalien (wie z.B. Teratogenität, Mutagenität und Cancerogenität) an einzelnen Organismenarten gewonnen werden sollen, lassen wesentliche Aspekte unberücksichtigt. So wird u.a. die

¹Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen vom 16. September 1980
BGBI. I, S. 1718

Beeinflussung der Wirkungen von Chemikalien durch andere, also die additiven und synergistischen Effekte, nicht erfaßt.

- 3) Die Ökotoxizität wurde bislang lediglich durch toxikologisch ausgerichtete Reaktionen einzelner, sogenannter Indikatororganismen beurteilt. Diese Organismen stellen zwar - soweit möglich - ein Spektrum verschiedener physiologischer und biochemischer Reaktionstypen dar, ihr Beitrag und ihre Bedeutung für Struktur und Funktion von Ökosystemen wird jedoch noch nicht hinreichend berücksichtigt.

Neben den genannten Unzulänglichkeiten der Datenermittlung über Umweltchemikalien bleibt darüber hinaus die grundsätzliche Frage offen, wie die erhaltenen Belastungsprüfdaten bewertet werden sollen und ob und wie weit sie auf reale Umweltsituationen übertragbar sind. Eine Antwort auf diese Fragestellung wird jedoch erst dann möglich sein, wenn relevante Parameter erarbeitet sind, die das Funktionsgefüge von Ökosystemen und die steuernden Faktoren der Selbstregulationsfähigkeit hinreichend charakterisieren, und daraus Kriterien zur Bewertung von Belastungen auf der Organisations-ebene der Ökosysteme abgeleitet werden können.

Bei der Aufklärung des gegenwärtig noch nahezu unbekanntes Umweltverhaltens von vielen Fremdchemikalien bildet die Gewinnung von Erkenntnissen über deren Verteilung und Verbleib in den verschiedenen Umweltkompartimenten einen wichtigen Ausgangspunkt.

Die sichersten Auskünfte können nur durch Untersuchungen an Ökosystemen selbst erhalten werden. Da derartige Untersuchungen zur Exposition von Chemikalien - wie im folgenden erläutert wird - jedoch schwer überschaubar sind bzw. lückenhaft bleiben, ergibt sich, wie in vielen wissenschaftlichen Fachdisziplinen die Notwendigkeit mit Modellen zu arbeiten, in denen sonst nicht kontrollierbare Faktoren steuerbar und im allgemeinen auch reproduzierbar werden:

- Im Ökosystem ist wegen seiner komplexen Struktur das Auffinden der Verteilungswege und -muster von Fremdchemikalien schwierig. Gewinnbare Ergebnisse bleiben zudem lückenhaft, da das Freiland bezüglich dieser Stoffe ein "offenes System" darstellt, aus dem z.B. die flüchtigen Komponenten verloren gehen. In Modellsystemen kann hingegen durch spezielle Versuchsgestaltung der Verbleib von Fremdchemikalien wesentlich leichter und auch weitgehend lückenlos verfolgt werden. Die verlustlose Erfassung

der Verteilung ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil die Umweltverträglichkeit von Chemikalien hinsichtlich des Schädigungspotentials für andere Ökosysteme maßgeblich von den flüchtigen Komponenten mit bestimmt wird.

- Im Freiland findet man häufig infolge der hohen Vorbelastung bereits eine Vielzahl von nicht identifizierten Schadstoffen, die auf das Umweltverhalten wechselseitigen Einfluß ausüben können, der in der Regel jedoch unbekannt bleibt. In Labor- oder Modellsystemen hingegen sind beim Einsatz mehrerer Chemikalien derartige Wechselwirkungen klar erkennbar.
- Schließlich wirken im Freiland in jeder Vegetationsperiode wechselnde, nicht reproduzierbare Klimafaktoren auf die Systeme ein, die entscheidenden Einfluß auf die Verteilung und den Verbleib von Chemikalien haben.

Aus diesen Gründen sind verschiedene, labormäßig betriebene Modell-Ökosysteme¹ entwickelt worden, in denen Testchemikalien appliziert werden mit dem Ziel, deren Verbleib in den Medien Wasser, Boden, Luft sowie innerhalb von Organismengemeinschaften zu verfolgen. Aus den gewonnenen Expositionsdaten sollen dann Schlüsse bezüglich Translokation, Akkumulation, Verflüchtigung sowie Ab- und Umbau der Fremdchemikalien im System abgeleitet werden (vgl. Metcalf 1977).

1.1 Stand der Modell-Ökosystem-Entwicklung

Eine Vielzahl von Modellen besteht aus einer künstlich zusammengestellten Biozönose zur Simulation einer Nahrungskette aus dem aquatischen (Isensee et al. 1976, Sugiura et al. 1976, Hansen 1980, Hinga et al. 1980), aus dem aquatisch-terrestrischen (Lichtenstein et al. 1978, Virtanen et al. 1979) sowie aus dem terrestrischen Bereich (Cole et al. 1979, Dugast 1980).

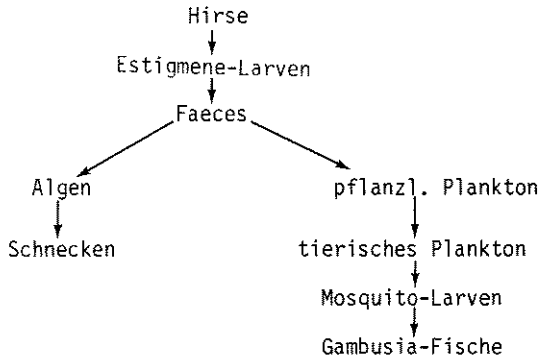
In ihrer Konzeption basieren sie auf dem von Metcalf et al. (1971) entwickelten Modell-Ökosystem. In diesem wird ein terrestrischer Primärproduzent mit

¹Mit dem Begriff Modell-Ökosystem wird eine Funktionseinheit bestehend aus einem Behälter und einem Ökosystem-Modellausschnitt benannt. Der Behälter nimmt den Ökosystem-Modellausschnitt auf und kann mit Vorrichtungen zur Steuerung von Klimafaktoren versehen sein. Der Ökosystem-Modellausschnitt setzt sich zusammen aus den Umweltmedien Boden, Wasser und Luft, sowie einer Modell-Biozönose mit Pflanzen und / oder Tieren sowie Mikroorganismen.

einer ^{14}C -markierten organischen Testchemikalie (in der Regel einem Pflanzenschutzmittel) kontaminiert und deren Weitergabe an die im nachfolgenden Schema aufgeführten Glieder aus dem terrestrischen sowie dem aquatischen Bereich verfolgt:

terrestrischer Bereich

aquatischer Bereich



Die Untersuchungen in derartigen, relativ einfach aufgebauten und leicht handhabbaren Systemen geben vornehmlich Informationen über den Metabolismus¹ sowie über die Bioakkumulation der betreffenden Chemikalien.

Kennzeichnend für die zitierten Systeme ist, daß die Versuche in offenen Behältnissen durchgeführt werden. In diesen "offenen Systemen" können die sich verflüchtigenden Wirkstoffanteile und möglichen Metaboliten der applizierten Testchemikalien nicht erfaßt werden. Dies bedeutet, daß der Anteil, der im natürlichen Lebensraum über das Medium Luft in andere Ökosysteme gelangt und dort Gefahren darstellen kann, in seiner qualitativen und quantitativen Zusammensetzung nicht ermittelt wird. Auch kann bei der offenen Versuchsführung die Bestimmung der Mineralisierungsrate, einer wichtigen, den Totalabbau von organischen Chemikalien kennzeichnenden Größe, nämlich das Maß des entstandenen Endmetaboliten Kohlendioxid, nicht bestimmt werden.

In den letzten Jahren sind nun "geschlossene", kontrolliert belüftete Systeme entwickelt worden, deren Behältnisse Sorptionsvorrichtungen zur quantitativen

¹In dieser Arbeit kennzeichnet der Begriff Metabolismus im Zusammenhang mit Umweltchemikalien jegliche Veränderung in der Molekülstruktur (Umwandlung und Abbau) der Originalverbindung.

Aufnahme verflüchtigter Chemikalienanteile aus der Abluft enthalten.

Sowohl die Zusammensetzung der Ökosystem-Modellausschnitte, die ausschließlich dem terrestrischen Bereich entstammen, als auch der apparative Aufbau der Behältnisse sind bei den einzelnen bislang entwickelten Systemen von unterschiedlicher Komplexität und Funktionsfähigkeit:

1) Die von Schuphan (1977) entwickelten geschlossenen "Ganzglas-Kulturgefäße" (Fassungsvermögen bis zu 30 l) ermöglichen vollständige Bilanzierungen von auf Einzelpflanzen gebrachten ^{14}C -markierten Testchemikalien (bisher Pflanzenschutzmittel) wegen der realisierten quantitativen Erfassung der Anteile an flüchtigem Ausgangswirkstoff und radioaktiv markierten Metaboliten, einschließlich des Endmetaboliten $^{14}\text{CO}_2$ (Schuphan und Ebing 1977 und 1978, Ebing und Schuphan 1979).

2) Ein größeres und zudem in der technischen Ausstattung weitaus komplexeres und kostenintensiveres System als bei Schuphan ist die von Figge¹ (1977) entwickelte "Stoffwechselbox" (Fassungsvermögen 470 l) "...für quantitative Untersuchungen zur Erfassung des Verbleibs und/oder Abbaus von Fremdstoffen auf und in der Pflanze und im Boden" (Figge 1978).

Hervorzuheben sind Einrichtungselemente der Stoffwechselbox, die eine Simulation des während der Versuchsdauer jeweils herrschenden Freilandklimas bezüglich einiger für das Pflanzenwachstum wesentlicher Klimaelemente ermöglichen. Der so bedeutsame Klimafaktor "Wind" bleibt jedoch dabei ausgeschlossen. Statt dessen ist nur eine sehr geringe Belüftung von einem 2,5fachen Luftaustausch des freien Kammervolumens pro Stunde realisiert.

Die derart gering bemessene Belüftung bedingt neben dem großen Problem der Kondenswasserbildung wesentliche Nachteile hinsichtlich der Aussagefähigkeit der Untersuchungsergebnisse. Da die Verflüchtigung einer applizierten Chemikalie stark beeinflusst ist durch die herrschenden Windverhältnisse (Burkhard und Guth 1981), ist die Übertragbarkeit der im System erzielten Verflüchtigungsraten auf Freilandverhältnisse kaum möglich.

¹Gesellschaft für naturwissenschaftliche-technische Dienste mbH,
Hamburg (Natec)

Darüber hinaus können sich bei der Betrachtung des Metabolismus insofern Fehler ergeben, als Anteile des gebildeten Endmetaboliten $^{14}\text{CO}_2$ von den Pflanzen reassimiliert werden und durch den Einbau in pflanzeigene Verbindungen für die Bestimmung der Mineralisierungsrate der eingesetzten Testchemikalie verloren gehen.

- 3) Die von Beall et al. (1976) entwickelte "Mikroagrärökosystem-Kammer" (Fassungsvermögen 863 l), die bisher verwendet wurde für Verhaltensstudien von ^{14}C -markierten Pflanzenschutzmitteln in Systemen bestehend aus Boden und verschiedenen Kulturpflanzen (Nash et al. 1977, Nash und Beall 1980 a,b) wird bei einer Belüftung von 2,5 m³/min betrieben, was einem 234fachen Luftaustausch des freien Kammervolumens pro Stunde entspricht.

Für die Erfassung verflüchtigter Wirkstoffanteile und höhermolekularer organischer Metaboliten ist ein Sorptionssystem installiert, welches die Substanzen aus der Abluft an Schaumstoffmaterial bindet. Die adsorbier-ten Chemikalien können für den quantitativen Nachweis mit Lösungsmitteln wieder herausgelöst werden. Die Erfassung des so bedeutenden Endmetaboliten $^{14}\text{CO}_2$ ist in diesem System nicht vorgesehen. Dies bedeutet, daß quantitative Bilanzierungen nur für persistente Verbindungen möglich sind. Das Verhalten leicht metabolisierbarer Substanzen, die bis zur Stufe des Kohlendioxids abgebaut werden, kann hingegen nicht untersucht werden.

- 4) Die von Gillet und Gile¹ (1976) sowie in einer Weiterentwicklung von Gile et al. (1982) entwickelte "Mikrokosmos-Kammer" (Fassungsvermögen 476 l) fand bisher Verwendung für Verhaltensstudien von ^{14}C -markierten Pflanzenschutzmitteln in Systemen bestehend aus Boden, Pflanzen und Tieren (Gile und Gillet 1979 a,b, 1981; Gile et al. 1980, 1982). Nach dem neuesten Entwicklungsstand wird die Kammer betrieben bei einer Belüftung von 300 l/min, was einem 51fachen Luftaustausch des freien Kammervolumens pro Stunde entspricht. Eine Erfassung des $^{14}\text{CO}_2$ ist nicht realisiert.

Die Modell-Biozönose umfaßt im Vergleich zu den Systemen von Schuphan, Figge und Beall et al. neben Pflanzen auch Tiere verschiedener Trophieebenen. Die Auswahl der Tiere erfolgte jedoch vornehmlich nach praktischen Gesichtspunkten, wie Laborverfügbarkeit und leichte Handhabbarkeit

¹Umweltbehörde der USA "Environmental Protection Agency" (EPA)

und nicht primär nach ihrer ökologischen Bedeutung, d.h. ihrem Beitrag zu Funktion und Struktur ihres eigentlichen Ökosystems.

Eine zusammenfassende Betrachtung zeigt zwei wesentliche Unzulänglichkeiten der bisher entwickelten "geschlossenen" Systeme auf. Zum einen bieten die apparativen Voraussetzungen entweder die Möglichkeit einer vollständigen Bilanzierung applizierter Testchemikalien (einschließlich aller Abbauprodukte) bei sehr geringer Belüftung (Schuphan; Figge), oder aber sie realisieren eine größere Belüftung in besserer Annäherung an die natürlichen Windverhältnisse ohne $^{14}\text{CO}_2$ -Erfassung (Beall et al.; Gile et al.). Zum anderen wurde bei der Zusammenstellung der Ökosystem-Modellausschnitte bisher nicht angestrebt, von einem terrestrischen Ökosystem auszugehen und eine modellhafte Organismengemeinschaft zusammenzustellen, die die ökologische Bedeutung der Organismen als wichtiges Auswahlkriterium berücksichtigt.

Die geschilderten Mängel der bisher entwickelten "geschlossenen" Modell-Ökosysteme bildeten die Ausgangssituation für die vorliegende Arbeit.

2.2 Zielsetzung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit wurde mit folgenden Zielsetzungen durchgeführt:

- 1) Konstruktion eines relativ einfach handhabbaren und kostengünstig herstellbaren Kammersystems (Vegetationskammer) zur Aufnahme von terrestrischen Ökosystem-Modellausschnitten. Der apparative Aufbau sollte die Möglichkeit zur vollständigen Bilanzierung applizierter ^{14}C -markierter Testchemikalien geben. Dies schließt die Erfassung der flüchtigen Anteile an Ausgangsverbindung, der radioaktiv markierten organischen Metaboliten und des Endmetaboliten $^{14}\text{CO}_2$ mit ein.
- 2) Annäherung des Klimafaktors "Wind" an die Freilandverhältnisse durch eine intensive Belüftung der Kammer.
- 3) Zusammenstellung eines Ökosystem-Ausschnittes, der für ein terrestrisches Ökosystem als ein Modell gelten kann.

Bei der Entwicklung des Vegetationskammersystems lenkte die Forderung nach einer vollständigen Bilanzierungsmöglichkeit der Testchemikalie die besondere Aufmerksamkeit auf die Erfassung und den Nachweis von flüchtigen Anteilen. Ausgangsverbindung und Umwandlungsprodukte, einschließlich des Kohlendioxids sollten bei hoher Belüftungsrate des Systems quantitativ erfaßt werden. Entsprechend waren die Konstruktion und die Funktionsprüfungen der dafür notwendigen Sorptionssysteme von besonderer Bedeutung. Sie bildeten die Grundlage für einen anschließenden Eignungsnachweis des Gesamtsystems für vollständige, hinsichtlich der einzelnen Systemkomponenten differenzierbare Bilanzierungen persistenter sowie leicht metabolisierbarer Testchemikalien.

Der im Anschluß an Konstruktion und Erprobung des Vegetationskammersystems zusammenzustellende Ökosystem-Ausschnitt sollte modellhaft ein Agrar-Ökosystem¹ repräsentieren. Diese Auswahl wurde getroffen, weil im Agrarbereich ständig große Mengen Umweltchemikalien (1980 in der Bundesrepublik Deutschland z.B. 20.857 t Herbizide, 6.549 t Fungizide, 2.341 t Insektizide, 3.183 t sonstige Behandlungsmittel²) ausgebracht werden, deren Umweltverhalten noch nicht hinreichend aufgeklärt ist, deren ökotoxikologische Wirkungen sich hingegen bereits manifestieren, wie z.B. im Rückgang der Artenvielfalt (vgl. Sukopp et al. 1978, Sukopp 1981).

Nach der Zusammenstellung des Ökosystem-Modellausschnittes sollte die Eignung des gesamten Modell-Ökosystems für quantitative Verhaltensstudien von organischen Fremdchemikalien getestet und nachgewiesen werden.

¹Der Begriff Ökosystem wird hier auch für Systeme verwendet, die aufgrund menschlichen Eingreifens ihre Selbstregulation weitgehend eingebüßt haben (wie z.B. das Agrarland), in denen die abiotischen und biotischen Komponenten jedoch nicht ihre Bedeutung verloren haben, und deren Biotope für eine beträchtliche Artenzahl zur bestimmenden Umwelt geworden sind (vgl. Geiler 1971, Tischler 1980).

²Statistisches Jahrbuch über Ernährung, Landwirtschaft und Forsten der Bundesrepublik Deutschland 1981
Landwirtschaftsverlag, Münster-Hiltrup

2. ENTWICKLUNG EINES TERRESTRISCHEN MODELL-ÖKOSYSTEMS

2.1 Vegetationskammer

Ausgehend vor allem von den Erfahrungen von Beall et al. (1976) wurde eine Neukonstruktion einer Vegetationskammer zur Aufnahme terrestrischer Ökosystem-Modellausschnitte entworfen und während des Aufbaus und der Erprobung zahlreichen Modifikationen unterworfen.

Abb. 1 gibt eine Gesamtansicht der Kammer wieder.

Besonderheiten der Kammer sind die steuerbare Belüftung sowie die nachgeschalteten Sorptionssysteme zur Erfassung flüchtiger Chemikalienanteile. Diese bilden die technische Voraussetzung, um den Verbleib applizierter, ^{14}C -markierter Fremdchemikalien in terrestrischen Ökosystem-Modellausschnitten möglichst verlustlos zu bilanzieren.

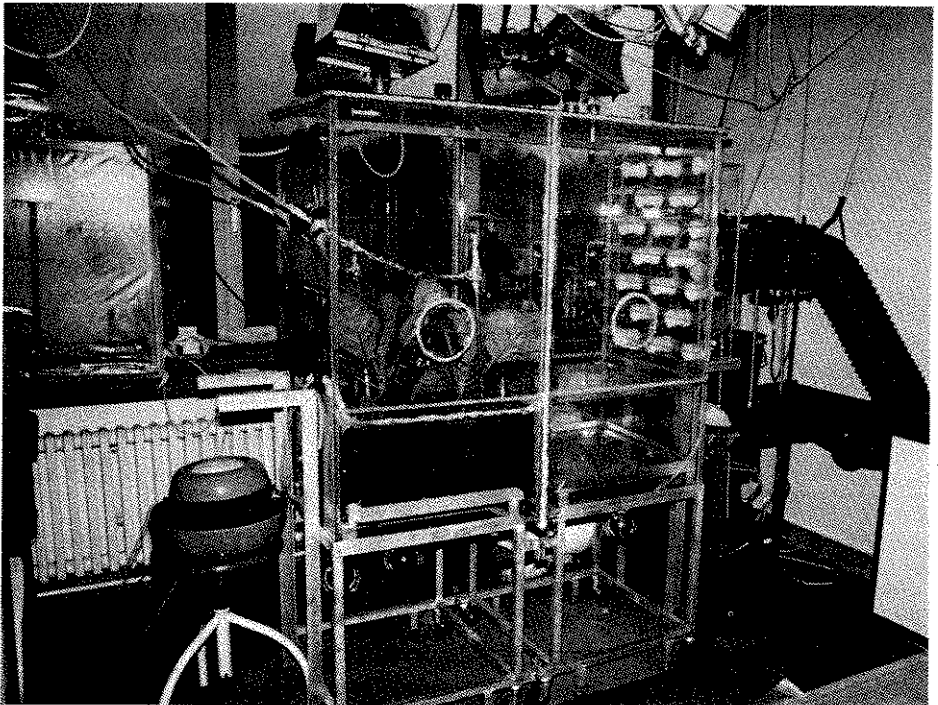


Abb. 1 Vegetationskammer

Die Prinzipskizze in Abb. 2 verdeutlicht den schematischen Aufbau der gesamten Anlage:

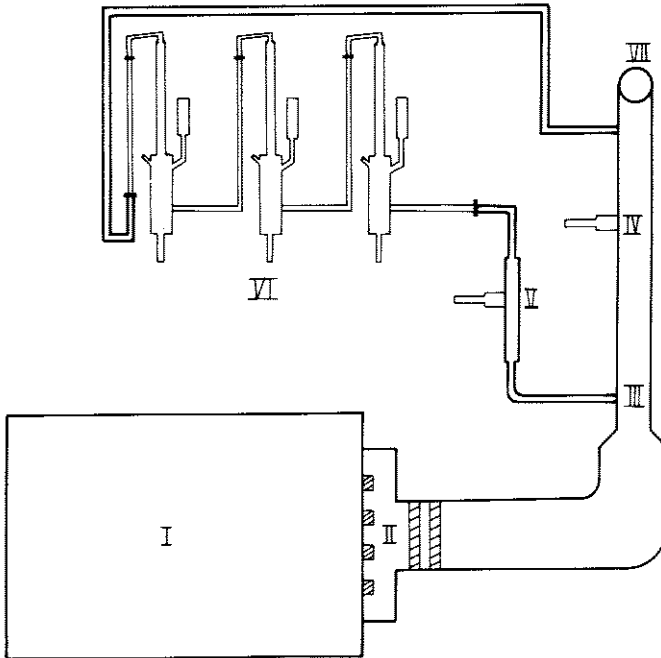


Abb. 2 Schematischer Aufbau der Vegetationskammer-Anlage

- I Vegetationskammer
- II Adsorptionssystem für flüchtige Anteile von organischen Testverbindungen und höhermolekularen organischen Metaboliten
- III Abzweig eines Teilstromes aus dem Gesamt-Abluftstrom
- IV Abluft-Hauptstrom mit einer Meßvorrichtung zur Erfassung des Luftdurchsatzes
- V Abluft-Teilstrom mit einer Meßvorrichtung zur Erfassung des Luftdurchsatzes
- VI Absorptionssystem für Kohlendioxid sowie für flüchtige, niedermolekulare organische Metaboliten
- VII Sauggebläse

2.1.1 Allglas-Vegetationskammer

2.1.1.1 Aufbau der Kammer

Die Vegetationskammer wurde selbsttragend aus 0,4 cm starken Tempax[®] - Glasscheiben mit Hilfe eines transparenten Silikonklebers (Silicon-Fugendichtung; Praktikus-Chemie) und der Verstärkung dienenden Glas-Eckstäben (Kantenlänge 1 cm) gefertigt.

Das Glasmaterial (Jenaer Glaswerk Schott & Gen.) wurde wegen seiner Durchlässigkeit für UV-Strahlen (bei 300 nm 20% Transmission; bei 310 nm 50% Transmission), die für die photochemische Zersetzung von Chemikalien von besonderer Bedeutung sein können, gewählt. Die rahmenlose Konstruktion sollte eine maximale Ausleuchtung der Kammer (vgl. Abschnitt 2.1.1.3.3) gewährleisten.

Abb. 3 zeigt detailliert den Aufbau der Vegetationskammer insgesamt. In Abb. 3 a - 3 d sind maßstabsgetreue Abwicklungen wesentlicher Einzelteile dargestellt.

Die Vegetationskammer setzt sich aus zwei zusammenfügbaren Untereinheiten (Hälften) zusammen, die jeweils auf fahrbaren Leichtmetall-Untergestellen installiert sind. Durch die Zweiteilung wird ermöglicht, nur in einer der Hälften zu applizieren und den Übergang der Fremdchemikalie in den unkontaminierten Teil zu verfolgen. Darüber hinaus wird das Einbringen der Systemkomponenten sowie der Abbau eines Bilanzierungsversuches erleichtert (vgl. Abschnitt 2.3).

Die beiden Kammerhälften haben jeweils eine Grundfläche von 60 x 60 cm und eine Höhe von 115 cm. An den einander zugekehrten offenen Seiten wird mittels silikonbeschichteter Glasflansche ein luftdichtes Zusammenfügen der Teilhälften ermöglicht. Die Frontscheiben der beiden Kammerhälften enthalten je eine durch Glasplatten verschließbare Manipulieröffnung von 12 cm Durchmesser.

Für die Belüftung der Kammer befinden sich in den Seitenwänden (Abb. 3a und 3b) beider Hälften, die nach dem Zusammenfügen einander gegenüberstehen, 12 (Luft Eintritt, linke Kammerhälfte) bzw. 18 Öffnungen (Luft Austritt, rechte Kammerhälfte) von 5 cm Durchmesser.

Die Lüftungslöcher tragen zur Außenseite hin jeweils 4 cm lange Glasrohrstutzen gleichen Durchmessers. Auf der Luft Eintrittseite dienen sie als

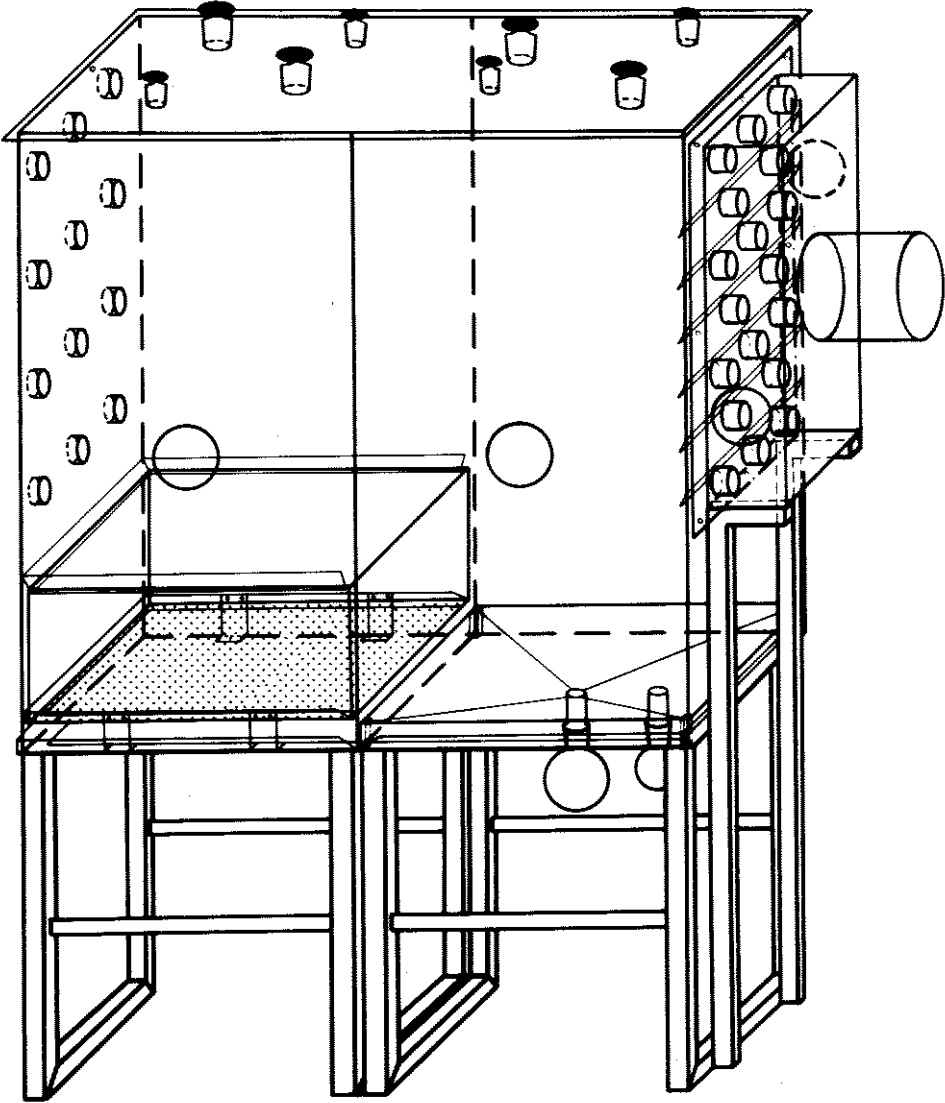


Abb. 3 Allglas-Vegetationskammer

Befestigungsmöglichkeit für Schaumstofffilter zum luftdurchlässigen Abschluß der Kammer. Die Stutzen auf der Luftaustrittseite halten eine breitere Schicht Schaumstoffmaterial zur Adsorption flüchtiger Anteile Testsubstanz und höhermolekularer Metaboliten (vgl. Abschnitt 2.1.2.2). Zum Schutz dieses Schaumstoffes vor Beregnungswasser sind an den Innenwänden der Kammer über jeder Reihe der Lüftungslöcher 4,5 cm breite Glasstege mit Hilfe von Silikonkleber leicht abwärts geneigt angebracht.

Eine abnehmbare 0,4 cm starke Tempax® - Glasscheibe (Abb. 3c), die auf den mit Silikon beschichteten Glas-Flanschenden der senkrechten Glaswände aufliegt, verschließt die Kammer von oben luftdicht. Die Abdeckplatte enthält Öffnungen mit aufgeklebten Normalschliffstutzen (NS 29 und NS 45) zur Einführung von Meßsonden und anderen Hilfsmitteln. Weiterhin ist an der Deckplatte die Beregnungsanlage befestigt (vgl. Abschnitt 2.1.1.3.4).

In den Glasboden (Abb. 3 d) jeder Kammerhälfte (Glasstärke 0,6 cm) ist ein Ablaufstutzen mit Normalschliffkern NS 29 zum Abführen von "abgetriftetem" Regenwasser und möglicherweise auftretendem Kondenswasser eingelassen. In der Mitte jedes Bodens befindet sich darüber hinaus eine Öffnung, durch die ein Sickerwassersammeltrichter mündet (vgl. S. 23).

2.1.1.2 Bodenbehälter

Zur Aufnahme der Kulturen wird in die beiden Kammerhälften je ein Bodenbehälter (Abb. 3 d) eingebracht, die beide durch Leichtmetallrahmen auf 6 cm Abstand vom Kammerboden gehalten werden. Sie sind aus 0,5 cm starken Floatglasscheiben gefertigt und haben jeweils eine Grundfläche von 57 x 57 cm und eine Höhe von 25 cm.

Die Höhe der Bodenbehälter bildete einen Kompromiß zwischen divergierenden Zielen: Zum einen sollten das Gewicht des Bodenkörpers wegen der Glasbauweise der Kammer und der Behälter sowie auch die Aufarbeitungs- und Abfallmengen kontaminierter Erde gering gehalten werden. Zum anderen war für die sinnvolle Ableitung vertikaler Kontaminationsprofile eine Mindesthöhe der Bodensäule einzuhalten.

Die beim Zusammenfügen der Kammerhälften aneinandergrenzenden Seitenwände der beiden Bodenbehälter werden lediglich durch aufgeklebte Glasschienen in Position gehalten und sind nach oben herausziehbar. Dadurch können die beiden Bodencontainer zu einem einzigen Behälter vereinigt werden. Mittels

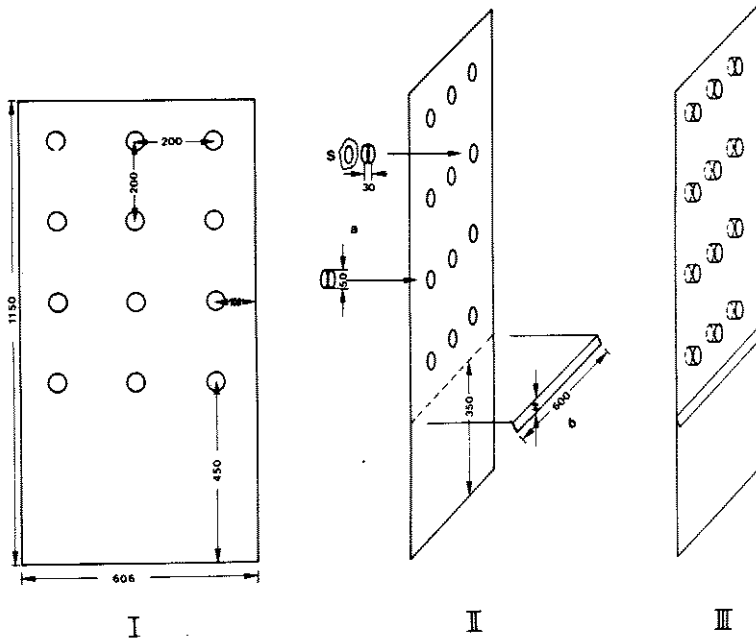


Abb. 3 a Abwicklung der Seitenwand auf der Lufteintrittseite

- I Glasscheibe mit 12 Öffnungen
- II Zusatzteile
 - a) Glasrohrstutzen mit Schaumstofffiltermatten (S)
 - b) Glasleiste
- III Seitenwand komplett

Maßangaben in mm

Funktionsbeschreibungen s. Text

eines dauerelastischen Kautschukklebers (Bostik) werden die aneinanderstoßenden Kanten wasserfest abgedichtet.

Die 1,0 cm starke Bodenplatte jedes Bodenbehälters hat 256 Bohrungen von je 0,3 cm Durchmesser, um das Abtropfen von Sickerwasser zu ermöglichen. Unterfangen wird jede Lochplatte von einem etwa gleichgroßen, gläsernen, pyramidenförmigen Trichter (Pyramidenhöhe 5 cm), der aus vier dreieckförmigen Scheiben mittels Silikonkleber zusammengefügt wurde (Abb. 3d). An seinem Auslaufende mündet der Trichter in ein Normalschliffrohr (Kern NS 29), das durch die Bo-

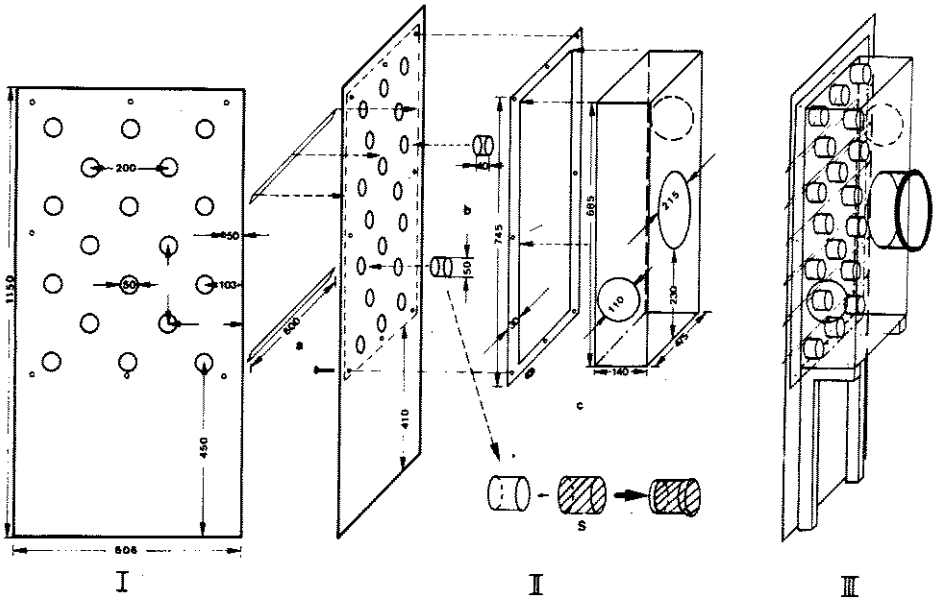


Abb. 3 b Abwicklung der Seitenwand auf der Luftaustrittseite

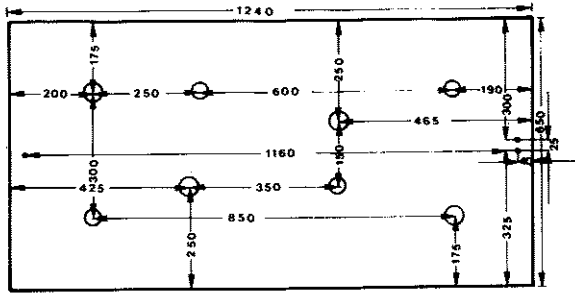
- I Glasscheibe mit 18 Öffnungen
- II Zusatzteile
 - a) Glasleisten
 - b) Glasrohrstützen mit Polyurethan-Schaumstoffstopfen (S)
 - c) Acrylglaskasten
- III Seitenwand komplett

Maßangaben in mm

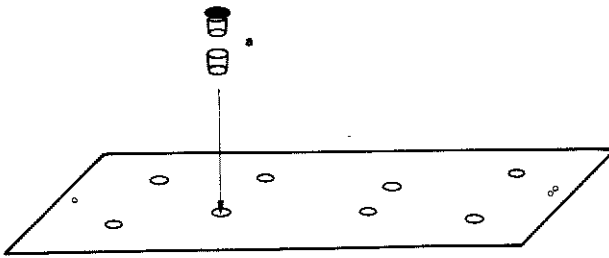
Funktionsbeschreibungen s. Text

denplatte der Vegetationskammer nach außen führt und am Ende mit einem Meßgefäß zum Auffangen des Sickerwassers versehen ist.

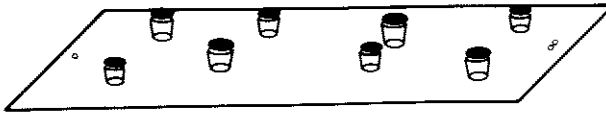
Direkt über den Rändern der Bodenbehälter sind innen an den Wänden der Glas-kammer in schräger Stellung 4 cm breite Glasleisten angebracht, die den Spalt zwischen Bodenbehältern und Kammerwänden abdecken. Dadurch wird verhindert, daß Tiere den Erdbehälter verlassen und dann auf die Bodenplatte der Kammer fallen können.



I



II



III

Abb. 3 c

Abwicklung der Deckplatte

- I Glasscheibe mit 11 Öffnungen
- II Zusatztteile
 - a) Normalschliffstutzen (NS 29 und NS 45) mit Stopfen
- III Deckplatte komplett

Maßangaben in mm

Funktionsbeschreibungen s. Text

2.1.1.3 Vorrichtungen zur Klimagegestaltung und -überwachung

Die Vegetationskammer befindet sich in einem durch Seiten- und Deckenfenster mit Tageslicht durchfluteten Raum, in dem eine Regelung der Temperatur im Bereich von 15 - 30°C möglich ist.

Für die Realisierung und Überwachung der Klimafaktoren in der Vegetationskammer sind die nachfolgend beschriebenen Vorrichtungen installiert:

2.1.1.3.1 Temperatur und Luftfeuchte

Die in der Kammer herrschenden Temperaturen können durch die vorgegebene Raumtemperatur beeinflusst und trotz zusätzlicher Kunstlicht-Beleuchtung im gewünschten Kultivierungsbereich gehalten werden.

Bei der gewählten maximalen Kammerbelüftung und dem Einsatz von Ventilatoren zur Abführung der Wärmestrahlung von den Beleuchtungskörpern (vgl. Abschnitt 2.1.1.3.3) stellt sich in der Kammer eine um 3°C höhere Temperatur als die des umgebenden Raumes ein.

Zur notwendigen Erhöhung der Luftfeuchtigkeit in der Vegetationskammer dient ein Luftbefeuchter (Defensor 505; Defensor AG, Zürich), der etwa 0,7 l destilliertes Wasser pro Stunde direkt vor den Lufteintrittsöffnungen zerstäubt.

Abb. 3 d

Grundplatte der Kammer sowie Bodenbehälter und Sickerwassersammeltrichter

- I Gesamtaufbau in einer Kammerhälfte
- II Bodenbehälter
 - a) Glasstege, an den Seitenwänden der Kammer oberhalb des Bodenbehälters angebracht
 - b) Glascontainer mit Bodensiebplatte
 - c) Leichtmetallrahmen
- III Sickerwassersammeltrichter
 - d) pyramidenförmiger Trichter in perspektivischer Ansicht
 - e) Draufsicht
- IV Grundplatte
 - f) Glasscheibe mit 2 Bohrungen
 - g) Normalschliffstutzen (NS 29) mit Rundkolben

Maßangaben in mm

Funktionsbeschreibungen s. Text

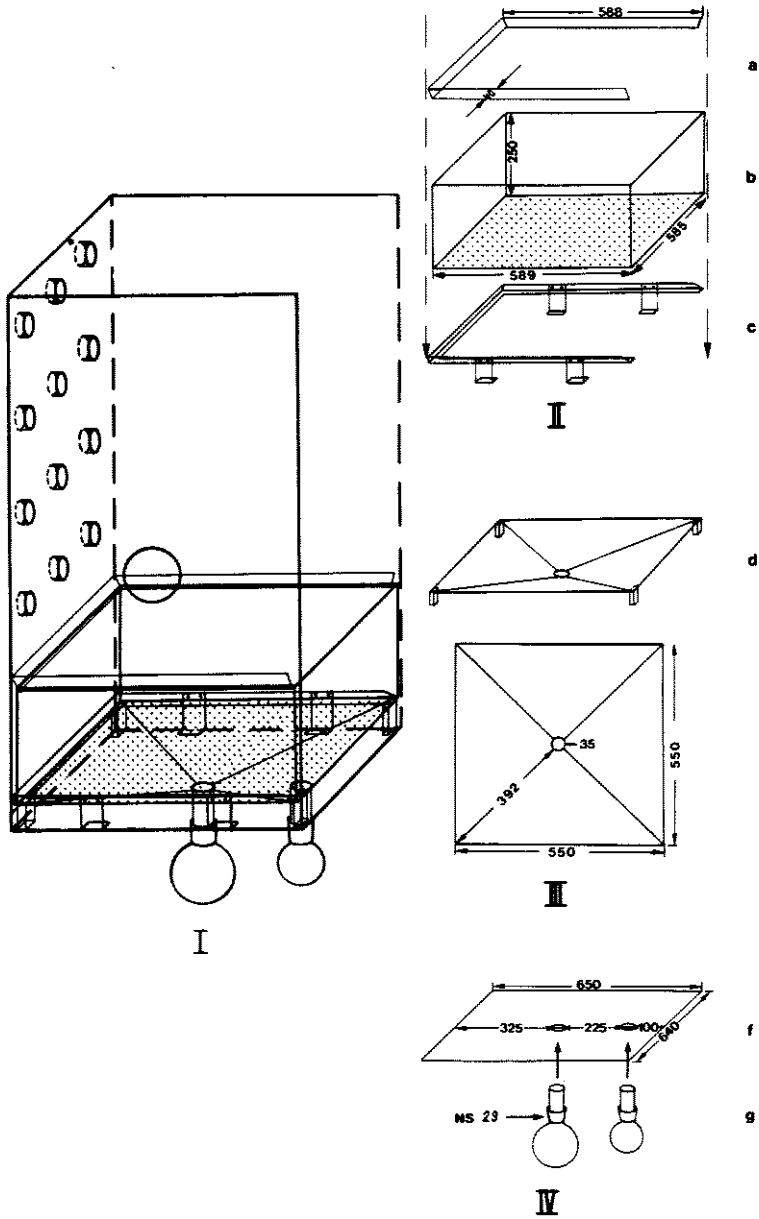


Abb. 3 d

Beide Klima-Größen werden von einem Humicap-Meßgerät (Type HMI 14 A/HMP; Vaisala, Helsinki; Feuchtemeßbereich 0 bis 100% r.F. $\pm 0,5\%$ r.F. Meßgenauigkeit; Temperaturmeßbereich -5 bis $+45^{\circ}\text{C}$, $\pm 0,15^{\circ}\text{C}$ Meßgenauigkeit) erfaßt. Der Feuchtesensor (Dünnschicht-Polymerkondensator) und der Temperatursensor sind in einer Meßsonde vereinigt, die durch eine Öffnung der Deckplatte in die Vegetationskammer eingebracht wird. Das Anzeigegerät erlaubt ein direktes Ablesen beider Meßgrößen und ist darüber hinaus mit frontseitigen Schreiberausgängen (0 bis 100 mV) versehen.

Die Bodentemperatur wird mit Quecksilber-Thermometern in 10 cm Bodentiefe gemessen.

2.1.1.3.2 Belüftung

Mit Hilfe eines Sauggebläses wird der für den jeweiligen Versuch gewünschte Luftdurchsatz eingestellt. Die Abluft wird ins Freie geleitet.

Das verwendete Gebläse (Radialventilator MGX VI a; 380 V, 0,75 kW, 2800 U/min; Piller) erzeugt als Nennwert einen Volumenstrom von $0,155 \text{ m}^3/\text{s}$ und eine Totaldruckdifferenz von 3,00 kPa. Bei voller Leistung entspricht dies einer Windgeschwindigkeit von $0,31 \text{ m/s}$ in der mit Erdboden gefüllten Vegetationskammer (s.u.).

Die Steuerung des Sauggebläses erfolgt zum einen über eine Drosselklappe auf der Druckseite (Grobsteuerung), zum anderen über die Drehzahl mit Hilfe eines Dreiphasen-Ring-Stelltransformators (Typ 712232; Preussler) (Feinsteuerung).

Die Wahl des Luftdurchsatzes stellt einen Kompromiß dar zwischen einer bestmöglichen Annäherung der Windverhältnisse in der Kammer an die des Freilandes und der technischen Machbarkeit der $^{14}\text{CO}_2$ - Erfassung (vgl. Abschnitt 2.1.3). Um beiden Zielsetzungen gerecht werden zu können, wurde nach diversen Testläufen für die Bilanzierungsversuche ein Volumenstrom gewählt von

$$\dot{V} = 0,6 \text{ m}^3/\text{min} \hat{=} 1 \text{ Kammervolumenaustausch/min}$$

Damit liegt die Luftaustauschrate im Vergleich zu der in anderen als "stark belüftet" einzuordnenden Systemen (vgl. Abschnitt 1.1) um den Faktor 1,2 höher (Gile et al. 1982) bzw. um den Faktor 3,9 niedriger (Beall et al. 1976),

die jedoch keine $^{14}\text{CO}_2$ - Erfassung realisieren. Der bei gleichzeitiger Kohlendioxid-Erfassung erreichte Luftwechsel in der Stoffwechselbox von Figge (1977) bleibt um den Faktor 24 unter dem hier gewählten.

Der Luftdurchsatz wird über die Windgeschwindigkeit des Abluftstromes in einer eigens dafür konstruierten Meßstrecke bestimmt (vgl. Abschnitt 2.1.3.1).

Die Berechnung einer mittleren Windgeschwindigkeit in der Kammer aus dem in der Meßstrecke ermittelten Luftstrom ist nicht sinnvoll, da für derartige Berechnungen laminare Strömungen vorausgesetzt sind. Untersuchungen zum Windprofil in der Kammer haben jedoch gezeigt, daß laminare Strömungen nicht auftreten. Die Berechnung einer mittleren Windgeschwindigkeit kann somit nur als grobe Hilfe für Vergleichszwecke mit Außenbedingungen dienen.

Bei dem für das Vegetationskammersystem gewählten Volumenstrom von $0,6 \text{ m}^3/\text{min}$ beträgt die berechnete mittlere Windgeschwindigkeit $1,25 \text{ m/min}$.

Im Freiland (Berlin) liegen die Durchschnittswerte in 50 cm Abstand vom Boden bei $0,83 \text{ m/s}$ und in 100 cm Abstand bei $0,97 \text{ m/s}$ (Riemer 1972)¹.

2.1.1.3.3 Beleuchtung

Zuzüglich zum einfallenden Tageslicht wird die Vegetationskammer mit 6 Quecksilberdampflampen (HQI - TS, 400 W/D ; Osram) beleuchtet. Wie die nachfolgende Skizze zeigt, sind je 2 Lampen an den beiden Längsseiten der Kammer in schräger Stellung auf das System gerichtet, die übrigen 2 Lampen sind direkt oberhalb der Deckplatte angebracht.

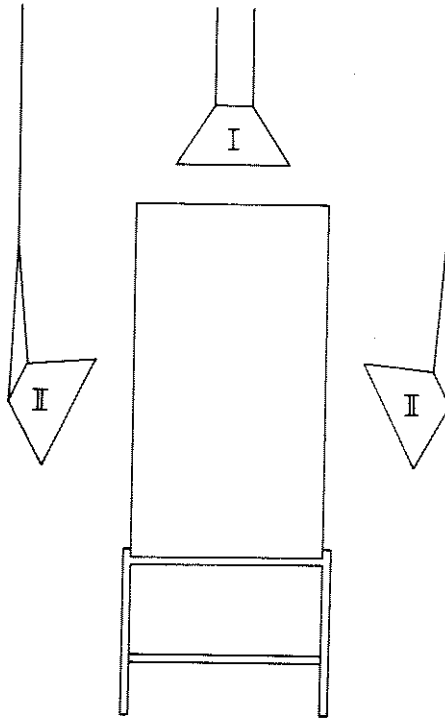
Diese Anordnung gewährleistet bei bewölktem Himmel eine Beleuchtungsstärke von $20\ 000 - 25\ 000 \text{ Lux}$ in Nähe der Pflanzen. Bei Sonneneinstrahlung erhöht sich der Wert auf etwa $40\ 000 \text{ Lux}$.

¹Die in 26 m Höhe über Grund gemessenen Windgeschwindigkeiten wurden auf $0,5$ bzw. $1,0 \text{ m}$ Höhe umgerechnet nach der Formel (Hann-Süring 1951):

$$v_1 : v_2 = \sqrt[4]{h_2} : \sqrt[4]{h_1}$$

$v_{1/2}$ = Windgeschwindigkeiten

$h_{1/2}$ = Höhen über Grund



2.1.1.3.4 Wasserversorgung

Die Versorgung des Ökosystem-Modellausschnittes mit Wasser bedarf besonderer Aufmerksamkeit. Aufgrund der knapp bemessenen Bodensäule kann im Gegensatz zur natürlichen Situation keine Feuchtigkeit aus größeren Tiefen durch Kapillarkwirkung nachgeliefert werden, so daß das gesamte für das Pflanzenwachstum benötigte Bodenwasser von außen zugeführt werden muß. Dazu dient eine Beregnung sowie zusätzlich eine direkte Bodenbewässerung.

Beregnung

Über die Beregnung sollen die im mitteleuropäischen Raum vorherrschenden Niederschläge simuliert werden.

Grundlage sind die langjährig (1930 - 1961) vom Wetteramt Frankfurt im Frankfurter Raum für die Monate Juni bis September ermittelten Durchschnittswerte für die Niederschlagsmengen ($65 \text{ l/m}^2/\text{Monat}$) und Anzahl Tage mit Niederschlägen $\geq 1,0 \text{ mm}$ (10 Tage/Monat).

Der daraus für die 0,65 m² große Bodenoberfläche in der Vegetationskammer abgeleitete Beregnungsplan sieht Beregnungen im Abstand von 3 Tagen von jeweils 4,2 l bzw. 2,1 l für eine Kammerhälfte vor.

Der Einsatz kommerzieller Rechtecksprühdüsen (vgl. Abschnitt 3.5.1.2), die eine relativ gleichmäßige Beregnung der Bodenoberfläche gewährleisten, hat sich für das System nicht bewährt. Solche Düsen benötigen einen derart hohen Sprühdruck, daß innerhalb kurzer Zeit große Mengen abregnen, die den Boden schnell "unter Wasser" setzen und damit das System erheblich stören können. Die selbst konstruierte Beregnungsanlage (Abb. 4) erlaubt es, geringe Wassermengen in Form kleiner Tropfen zu dosieren.

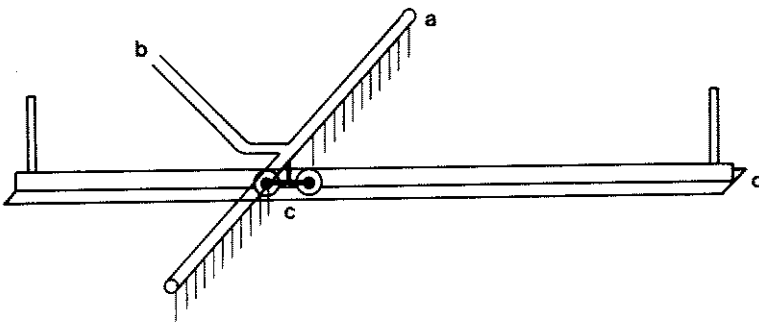


Abb. 4 Beregnungsanlage

- a Kupferrohr mit eingelöteten Kanülen
- b Wasserzufuhrschlauch
- c Laufräderreiter
- d T-Profil, an der Kammerdeckplatte befestigt

Das Wasser tropft aus 40 Kanülen (0,8 x 25 mm), die im Abstand von 1,5 cm in ein Kupferrohr (Länge 59 cm, Innen-Ø 0,8 cm) eingelötet sind, an das in der Mitte ein wasserführender Silikonschlauch angeschlossen ist. Das Rohr wird in 5 cm Abstand zur Deckplatte mittels zwei Laufräderreiter von Hand bewegt, die in einem 118 cm langen T-Profil laufen. Das T-Profil durchzieht die Vegetations-

kammer zentral in Längsrichtung und ist mit zwei Gewindestäben an der Deckplatte aufgehängt. Die Dosierung der pro Zeiteinheit abzuregnenden Wassermenge erfolgt über ein Reduzierventil mit nachgeschaltetem Nadelventil.

Die Intensität der Beregnung ist auf 6,2 mm Wasser pro Stunde eingestellt. Das entspricht bei der oben genannten Wassermenge einer Beregnungsdauer von 40 min pro Beregnungsmaßnahme für die gesamte Kammer und gewährleistet, daß das Regenwasser sich nicht auf der Bodenoberfläche staut, sondern sofort in das Erdreich eindringt.

Bewässerung

Um den Pflanzen in der Vegetationskammer gute Wachstumsbedingungen zu ermöglichen, sollte der Wassergehalt des Bodens etwa 60% der max. Wasserkapazität aufweisen. Für den in dieser Arbeit verwendeten "Dahlemer sandigen Lehm" (vgl. Abschnitt 3.3.1.1) entspricht dies einem Wassergehalt von 15 - 20%.

Da zur Aufrechterhaltung dieses Feuchtebereiches im Verlauf der Kulturzeit die als "Regen" zugeführte Wassermenge nicht ausreicht, ist eine zusätzliche Bewässerung erforderlich. Dazu dient ein in 20 cm Tiefe in den Boden eingelassenes, selbstgefertigtes Tröpfchenbewässerungssystem, dessen Bewässerungspunkte rasterförmig, in Abständen von jeweils 5 cm zueinander angeordnet sind (Abb.5). Das System besteht aus einem Doppelschlauch (innen: Silikon, 0,6 cm Innen-Ø; außen: PVC, 1,1 cm Innen-Ø), der mit Hilfe von verzinktem Draht (Stärke 0,2 cm) in der Form einer rechteckigen Spirale gehalten wird. In dem Schlauch sind Kanülen (0,8 v 38 mm) eingebracht, deren nach außen gerichtete Spritzenansatzöffnungen durch einen Plastikaufsatz erweitert sind. Die Öffnungen sind mit Gaze abgedeckt, um ein mögliches Verstopfen der Tropfstellen durch Eindringen von Sand oder Pflanzenwurzeln zu vermeiden.

Zur Messung der Bodenfeuchte werden in die Erdkörper der Bodenbehälter je zwei Tensiometer (Nr. 226.07 nach Czeratzki; Dosch Meßapparate) bis zu einer Tiefe von 10 cm eingelassen. Bei Pflanzenbewuchs erfolgt die Lokalisierung im Wurzelbereich.

Die Tensiometer messen den Wassergehalt des Bodens indirekt über die Wasserspannung, einem Maß für das Vermögen des Bodens, aus einer Wassersäule durch eine poröse Platte hindurch (z.B. Tonzelle der Tensiometer) Wasser zu saugen. Die Wasserspannung ist umso größer je trockener der Boden ist.

Die genaue Korrelation zwischen Wasserspannung und Wassergehalt im Boden ist

abhängig von verschiedenen Bodenparametern und somit für jeden Boden unterschiedlich. Sie wird durch Aufstellen einer Wasserspannungskurve ermittelt (vgl. Hartge 1978).

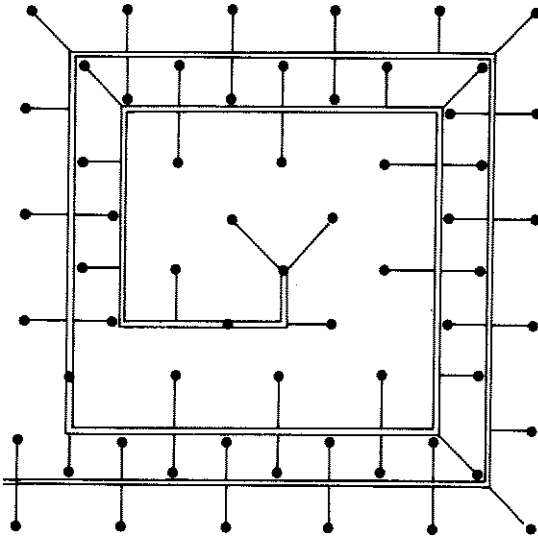


Abb. 5 Tröpfchenbewässerungssystem

Doppelschlauch (innen: Wasserzufuhrschlauch) und Kanülen mit nach außen gerichteten Spritzenansatz-Öffnungen

Die Bewässerungsanlage ist mit den Tensiometern zu einem Regelkreis verbunden, der die Aufrechterhaltung einer vorgegebenen Bodenfeuchte ermöglicht. Der dafür aufgebaute Regelkreis ist in Abb. 6 dargestellt.

Der in der Manometeranzeige des Tensiometers eingebaute Kontaktsatz ist über ein Relais mit dem Magnetventil der Bewässerungsanlage verbunden. Diese wird in Betrieb gesetzt, wenn die Tensiometer eine Unterschreitung des vorgegebenen Wassergehalt-Sollwertes im Boden registrieren. Das in den Schaltkreis zusätzlich eingebaute Taktgeberrelais ermöglicht die Festsetzung der Bewässerungsdauer sowie die Unterbrechung des Regelkreises für ein vorzugebendes Zeitintervall, in dem die Tensiometer sich an die neu erreichten Feuchtigkeitswerte angleichen.

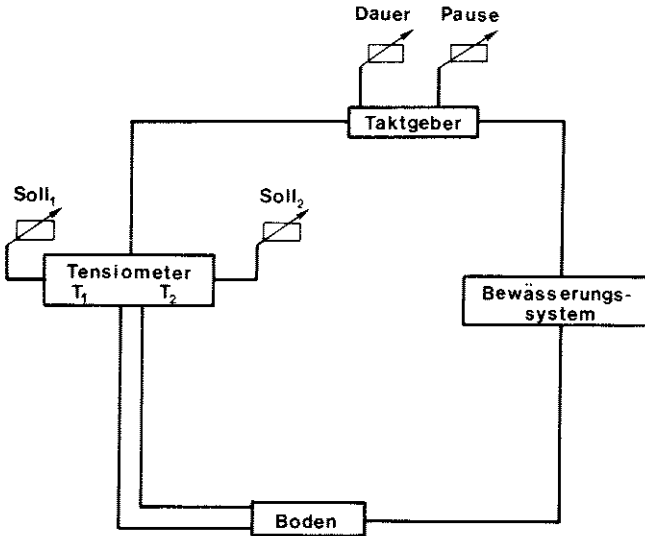


Abb. 6 Blockschaltbild des Bewässerungssystems

Soll_{1/2} : in den Tensiometern T₁/T₂ einzustellende gewünschte Bodenfeuchte

Dauer : im Taktgeberrelais einzustellende Dauer einer Bewässerungsmaßnahme

Pause : Dauer der Regelkreisunterbrechung nach einer Bewässerungsmaßnahme

Weitere Erläuterungen s. Text.

2.1.1.3.5 Registrierung der Meßwerte

Die Klimafaktoren Temperatur und Luftfeuchte sowie die Windgeschwindigkeiten in den beiden Abluft-Teilströmen (vgl. Abschnitt 2.1.3.1) werden ständig auf einem 5-Kanal-Schreiber (Multi-Pen Rekorder, Modell KB-58-H; Rikadenki Electronics) registriert.

2.1.2 Adsorptionssystem für flüchtige Anteile von Testsubstanz und höhermolekularen organischen Metaboliten

Für die Erfassung der flüchtigen Anteile von Testverbindungen und höhermolekularen organischen Metaboliten ist auf der Entlüftungsseite der Vegetationskammer das in Abb. 7 dargestellte Adsorptionssystem installiert.

In den folgenden Ausführungen wird das System im einzelnen beschrieben.

2.1.2.1 Adsorptionsmaterial

Zur Adsorption von organischen Umweltchemikalien aus der Luft sind eine Vielzahl von Stoffen vorgeschlagen worden.

Mit Erfolg werden anorganische Adsorbentien, wie z.B. Kieselgel und Kieselgur sowie auch reine Flüssigkeiten, wie z.B. Paraffinöl und Glycoläther verwendet (Willis et al. 1969, Miles et al. 1970, Compton 1973, Thomas und Seiber 1974). Zunehmend wurde in den letzten Jahren die Adsorption an polymeren Substanzen, wie z.B. Polyurethan (PU) (Braun und Farag 1978) bevorzugt. Diesem Produkt kommt besondere Bedeutung zu, da es in Form von porösen Materialien (Schaumstoffen) direkt als Luftfilter einsetzbar ist und mit den meisten organischen Lösungsmitteln extrahiert werden kann. So bewies PU-Schaumstoff in zahlreichen Untersuchungen seine hervorragenden Eigenschaften zur quantitativen Aufnahme von Pflanzenschutzmitteln und ähnlichen organischen Substanzen, wie z.B. polychlorierten Biphenylen aus den strömenden Medien Luft und Wasser (Gesser et al. 1971, Bidleman und Olney 1974, Lewis et al. 1977, Turner und Glotfelty 1977, Simon und Bidleman 1979, Oehme und Stray 1982).

Die betreffende Chemikalie wird durch Adhäsionskräfte an den Schaumstoff reversibel gebunden, durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln wieder herausgelöst und anschließend mit entsprechenden Analyseverfahren quantitativ bestimmt.

Die besonderen Vorteile von PU-Schaum als Adsorptionsmaterial sind seine relativ hohe Adsorptionskapazität, seine Flexibilität bei der Wahl der Durchflußraten, das leichte Auswechseln, Aufbewahren und Extrahieren der Schaumstofffilter, sowie seine geringen Kosten.

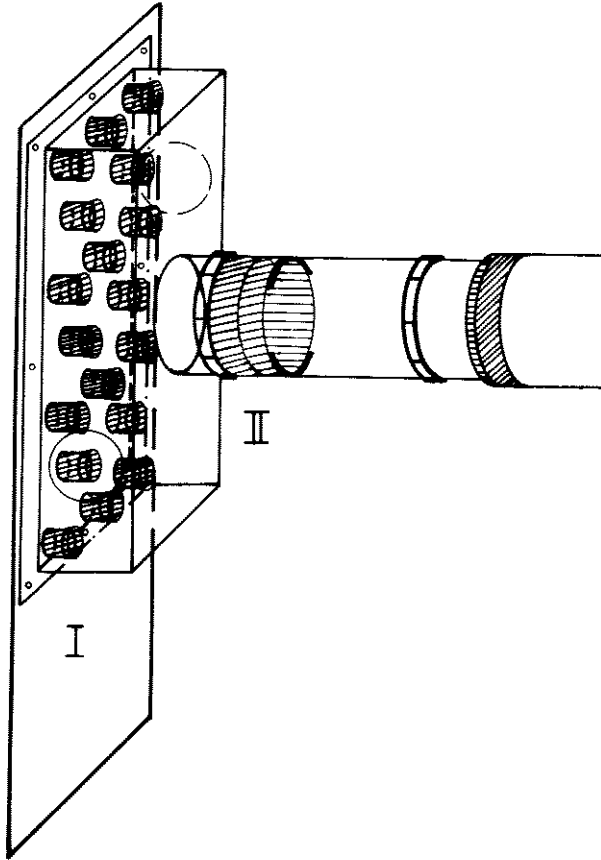


Abb. 7

Adsorptionssystem aus Polyurethan-Schaumstoffstopfen für flüchtige Anteile von organischen Testverbindungen und höhermolekularen Metaboliten

Schaumstoffschicht I: 18 kleine Stopfen in den Entlüftungslöchern der Vegetationskammer

Schaumstoffschicht II: 2 große Stopfen in dem die gesamte Abluft führenden Hauptableitrohr

2.1.2.2 Anordnung des Adsorptionsmaterials und Abluftführung

Die Abluft aus der Vegetationskammer passiert zwecks Adsorption der flüchtigen Anteile an Ausgangsverbindung und höhermolekularen Metaboliten zwei "Schaumstoffschichten" aus Polyurethan (Dichte: 50 kg/m³). Die erste Adsorptionsschicht (I) besteht aus 18 kleinen Stopfen (Länge 8 cm, Ø 6 cm), die in den Entlüftungslöchern der Kammer angebracht sind. Die zweite Schicht (II) bilden 2 große Stopfen (Länge 4 cm, Ø 21 cm), die hintereinander in dem die gesamte Luft führenden Hauptableitrohr liegen.

Zur Zusammenführung der aus den 18 Entlüftungslöchern austretenden Abluft ist an der Entlüftungsseite der Vegetationskammer ein Acrylglaskasten (15 x 68 x 48 cm) luftdicht befestigt. In seinen zwei schmalen Seiten befinden sich je eine verschließbare Öffnung von 11 cm Ø zum Einbringen und Austauschen der Adsorptionsstopfen.

Eine große Öffnung (Ø 21,5 cm) gegenüber den Entlüftungslöchern trägt einen Glasflansch (NW 20) mit angeschmolzenem Industrie-Halbrundschliff. Daran schließt sich ein dazu passendes auswechselbares Flanschstück von 30 cm Länge an. In diesem sind in parallelem Abstand zwei Reihen mit jeweils 4 Glasstegen eingeklebt, die die großen PU-Schaumstoffstopfen in Position halten. Über ein weiteres Flanschstück von 13 cm Länge wird die Verbindung zu einem flexiblen PVC-Druckschlauch (Ø 20 cm) hergestellt, an den sich die Vorrichtung zur Teilung des Abluftstromes und die Meßstrecken zur Bestimmung der Luftdurchsätze in den Teilströmen anschließen (vgl. Abschnitt 2.1.3.1). Die Verbindung der jeweiligen Flanschstücke wird durch zwei Kunststoffschellenringe mit Stahlschrauben hergestellt. Zum Abdichten dienen Kragendichtungen aus Teflon.

2.1.2.3 Adsorptionsvorgang

Mit dem Luftstrom erreichen die flüchtigen organischen Komponenten die Schaumstoffstopfen, an denen sie adsorbiert werden. Die zu beobachtenden Effekte entsprechen denen der Gaschromatographie an einer festen Phase (Gas-Fest-Chromatographie oder Adsorptions-Gaschromatographie). Dementsprechend erfolgt mit dem Trägerstrom ein Weitertransport der adsorbierten Chemikalie in den Schaumstoffzylindern, so daß die Stopfen innerhalb einer bestimmten Zeitspanne "durchwandert" sind.

Da die Verweilzeit abhängig ist von der Strömungsgeschwindigkeit und vor allem von den Adsorptionskräften zwischen den zu adsorbierenden Stoffen und dem PU-Adsorptionsmaterial, variiert die Retentionszeit mit der zu adsorbierenden Chemikalie und muß deshalb für jeden Stoff individuell bestimmt werden.

Bei den unten beschriebenen Adsorptionsstudien ergaben sich unter Zugrundelegung einer höheren Strömungsgeschwindigkeit als sie bei Versuchen in der Vegetationskammer realisiert wurden (zusätzliche Sicherheit) für die getesteten organischen Verbindungen Verweilzeiten von mindestens 24 Stunden (vgl. Tab. 1), bei einer Bilanzierungsstudie sogar von mehr als einer Woche (vgl. Abschnitt 3.4.2.2).

Die Bestimmung des Rückhaltevermögens des PU-Schaumstoffes erfolgt mittels der im folgenden beschriebenen Hilfsapparatur, die eine Simulation der Adsorptionsbedingungen im Vegetationskammersystem ermöglicht:

In einem senkrecht gehaltenen Glasrohr befinden sich ein mit Klebeband in Position gehaltenes, den gesamten Querschnitt bedeckendes Stück Filterpapier sowie darunter gelegen drei Schaumstoffstopfen. Am unteren Ende verzweigt sich das Rohr zu einem Schlauchansatzstück. Ein aufsitzendes Schlauchstück stellt die Verbindung zu einer Waschflasche her, die mit einem Absorptionsgemisch aus Äthanolamin/Äthylenglycolmonomethyläther (1:2) gefüllt ist. Über ein weiteres Schlauchstück ist die Waschflasche mit dem Ansaugstutzen einer Ölpumpe verbunden. Diese zieht durch das Glasrohr und die nachgeschaltete Waschflasche einen Luftstrom, der pro Querschnittsflächeneinheit um den Faktor 1,5 höher bemessen ist als der in der ersten Adsorptionsschicht der Vegetationskammer.

Unter der Annahme, daß sich der Belüftungsstrom in der Vegetationskammer über die gesamte Querschnittsfläche der 18 Ausgangsöffnungen gleichverteilt, ergibt sich bei einem Luftdurchsatz von 600 l/min in dem Gesamtsystem für 1 cm² Querschnittsfläche der Schaumstoffstopfen ein Volumenstrom von 1,7 l/min. In dem Glasrohr der Hilfsapparatur wird der Volumenstrom nun so eingestellt, daß sich 2,6 l/min pro cm² Querschnittsfläche der Schaumstoffstopfen ergeben ($\hat{=}$ Faktor 1,5). Bei einer Querschnittsfläche der Stopfen von 5,3 cm² wurde der Volumenstrom in dem Glasrohr auf 13,6 l/min bemessen.

Zu Beginn der Versuchsdurchführung wird bei eingestelltem Volumenstrom auf das Filterpapier eine definierte Menge radioaktiv markierter Substanz aufgetragen. Die durchströmende Luft trägt je nach der Flüchtigkeit der Chemikalie eine gewisse Menge mit, die dann in den Schaumstoffstopfen mehr oder weniger stark adsorbiert wird. Derjenige Anteil, der über die gewählte Versuchsdauer hin nicht gebunden werden kann, wird in der nachgeschalteten Waschflasche vollständig adsorbiert.

Nach Versuchsende wird der Verbleib der applizierten Chemikalie vollständig über die Bestimmung der Radioaktivität bilanziert. Zur Bilanzierung werden das Filterpapier und die Schaumstoffstopfen in Soxhlet-Apparaturen mit organischen Lösungsmitteln extrahiert. Die Zusammensetzung der Lösungsmittelgemische richtet sich nach dem Löslichkeitsverhalten der zu untersuchenden Substanz. Von den so erhaltenen Extrakten sowie der Absorptionslösung aus der Waschflasche werden

aliquote Teile auf ihren Gehalt an Radioaktivität im Flüssigkeits-Szintillationszähler vermessen.

Die Versuchsdauer beträgt zunächst 24 Std. und wird in weiteren Versuchen um jeweils 24 Std. verlängert.

In Tab. 1 ist das Rückhaltevermögen des verwendeten Schaumstoffes für einige Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

Aus den Ergebnissen zum Rückhaltevermögen des PU-Schaumstoffes ist für jede Testchemikalie der Adsorptionszeitraum so festzulegen, daß die Radioaktivität von den Schaumstoffstopfen in den 18 Entlüftungslöchern der Vegetationskammer festgehalten wird. Die im System nachgeschalteten Schaumstoffstopfen vom Durchmesser 21 cm dienen lediglich als "Sicherheitsstopfen", falls bei den Versuchen unbekannte Metaboliten mit geringeren Durchbruchzeiten entstehen sollten.

Eingesetzter Wirkstoff	Versuchsdauer (Std.)	Nicht verflüchtigte Radioaktivität * (%)	Verflüchtigte, adsorbierte Radioaktivität *				Gesamt-bilanz * (%)
			Stopfen I (%)	Stopfen II (%)	Stopfen III (%)	Absorptions-lösung (%)	
¹⁴ C-Diallat	24	14,9	68,9	12,7	2,2	0,5	99,2
	72	17,8	40,1	37,0	0,1	1,6	96,6
¹⁴ C-Monolinuron	24	65,1	34,3	0,2	0,1	0,2	99,9
	48	57,4	38,5	0,4	0,1	0,2	96,6
¹⁴ C-HCB	24	0,1	90,4	8,9	-	-	99,4

* Prozent der eingesetzten Gesamtaktivität

Tab. 1 Ergebnisse der Vorversuche zum Rückhaltevermögen von Polyurethan-Schaumstoffstopfen für flüchtige Wirkstoffanteile einiger Pflanzenschutzmittel

Versuchsordnung: Belüftetes Glasrohr mit wirkstoff-getränktem Fliespapier und 3 hintereinander angeordneten PU-Schaumstoffstopfen (Länge 4 cm) sowie eine nachgeschaltete Waschflasche mit dem Absorptionsgemisch Äthanolamin/Äthylenglycolmonomethyläther (1:2)

Eingestellter Luftdurchsatz: 13,5 l/min (\approx 2,6 l/min pro cm² Stopfenquerschnittsfläche)

Weitere Erläuterungen s. Text

2.1.2.4 Eignungsprüfung des Adsorptionssystems

Die Prüfung der Funktionsfähigkeit des PU-Schaumstoffstopfen-Adsorptionssystems, die in der Abluft enthaltenen flüchtigen Anteile an Prüfchemikalien bzw. höhermolekularen organischen Metaboliten quantitativ zu sorbieren, erfolgte durch Einbringen bekannter Mengen eines stark flüchtigen, ^{14}C -markierten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffes in die belüftete Vegetationskammer und anschließender Rückbestimmung der im Sorptionssystem festgehaltenen Radioaktivitätsmengen.

Für den Test wurde auf der Entlüftungsseite der Vegetationskammer das PU-Schaumstoffstopfensystem installiert und die Belüftung der Kammer mit 900 l/min ($\hat{=}$ 1,5 Austausch des freien Kammervolumens pro Minute) auf einen höheren Volumendurchsatz eingestellt, als er für Bilanzierungsstudien vorgesehen ist. Direkt vor die Lufteingangsöffnungen wurde ein Stück Filterpapier (30 x 30 cm) aufgehängt, auf das 5 ml einer acetonischen Lösung des stark flüchtigen, ^{14}C -markierten Herbizids Diallat (N,N-Diisopropyl-2,3-dichlorallylthiolcarbamat) appliziert wurden.

Nach Ablauf des vorgegebenen Versuchszeitraumes wurden das mit Wirkstoff getränkte Filterpapier sowie die PU-Stopfen aus dem System entfernt und getrennt in

Eingesetzter Wirkstoff	Versuchsdauer (Std.)	Nicht verflüchtigte Radioaktivität * (%)	Verflüchtigte, adsorbierte Radioaktivität*		Gesamtbilanz* (%)
			Schaumstoffschicht I (%)	Schaumstoffschicht II (%)	
^{14}C -Diallat	24	60,8	36,3	2,5	99,6
	72	28,8	49,2	17,5	95,5

* Prozent der eingesetzten Gesamtaktivität

Tab. 2 Versuchsergebnisse zum Rückhaltevermögen des an der Vegetationskammer installierten PU-Schaumstoffstopfen-Adsorptionssystems für verflüchtigte Wirkstoffanteile des Herbizids Diallat

Versuchsanordnung: Belüftete Vegetationskammer mit wirkstoff-getränktem Fliespapier sowie mit den beiden hintereinander angeordneten Schichten PU-Schaumstoffstopfen

Schaumstoffschicht I: 18 Stopfen in den Entlüftungslöchern der Kammer

Schaumstoffschicht II: 2 Stopfen im Hauptableitrohr

Eingestellter Luftdurchsatz: 900 l/min ($\hat{=}$ 2,6 l/min pro cm^2 Stopfenquerschnittsfläche)

Weitere Erläuterungen s. Text

Soxhlet-Apparaturen mit einem Lösungsmittelgemisch von n-Hexan/Aceton (1:1) extrahiert. Zur Bestimmung der Radioaktivitätsverteilung in den Extrakten wurden aliquote Teile im Flüssigkeits-Szintillationszähler vermessen. Die in Tab. 2 aufgeführten Ergebnisse zweier Bilanzierungsversuche von unterschiedlicher Versuchsdauer zeigen die hohe Adsorptionseffizienz der Schaumstoffstopfen und damit die Funktionsfähigkeit des installierten Adsorptionssystems deutlich auf.

2.1.3 Absorptionssystem für den Endmetaboliten Kohlendioxid sowie für niedermolekulare organische Metaboliten

Nach der Adsorption der flüchtigen Anteile von Testsubstanz und organischen höhermolekularen Metaboliten an den PU-Schaumstoffstopfen muß in einem anschließenden Sorptionsvorgang das Endmineralisierungsprodukt $^{14}\text{CO}_2$ quantitativ abgeschieden werden.

Die Abtrennung von Kohlendioxid aus einem Luftstrom kann erfolgen durch

- 1) Niederschlagen als Carbonat in Flüssigkeitsfallen oder
- 2) Niederschlagen als Kohlendioxid-Schnee in mit flüssigem Stickstoff gekühlten Gefrierfallen.

Eine quantitative Absorption des gesamten Kohlendioxids in Flüssigkeitsfallen ist im vorliegenden Fall wegen der hohen Luftdurchsätze im Vegetationskammersystem und der damit anfallenden sehr großen Mengen Kohlendioxid nicht vertretbar. Der erforderliche apparative Aufbau der Absorptionskolonnen wäre zu aufwendig und der Verbrauch an Absorptions- und Lösungsmitteln zu hoch.

Das Ausgefrieren des Kohlendioxids hat demgegenüber mehrere Vorteile, die vor allem in dem geringen Verbrauch an Chemikalien begründet sind. Lediglich für die Probenaufbereitung aliquoter Teile zur Bestimmung der Menge $^{14}\text{CO}_2$ im Flüssigkeits-Szintillationszähler werden geringste Mengen an Absorptionsmittel benötigt. Dadurch ist die Methode insgesamt preisgünstig und produziert zudem keine großen Mengen Chemikalienabfälle. Gegen diese Methode spricht die Anwesenheit von Wasserdampf in der Belüftungsluft. Die Feuchtigkeit würde in den Gefrierfallen ebenfalls ausgefroren und die Gefäße schnell verstopfen. Eine vorherige Trocknung des Luftstromes ist wegen der hohen Verbrauchsmengen an

Trocknungsmittel sowie der daraus resultierenden Abfallprobleme nicht anstrebenswert.

Zur Vermeidung des zu großen apparativen Aufwandes und des zu hohen Chemikalienverbrauches wurde das Verfahren der Niederschlagung als Carbonat in Flüssigkeitsfallen durch folgende Schritte modifiziert:

- Kontrollierte und reproduzierbare Abtrennung eines Analysen-Teilstromes aus dem Gesamt-Abluftstrom hinter den PU-Adsorptionsstopfen,
- Niederschlagung des gesamten Kohlendioxids ($^{12}\text{CO}_2 + ^{14}\text{CO}_2$) aus dem Analysen-Teilstrom als Carbonat bzw. Carbamat in speziell für diesen Zweck konstruierten Absorptionsgefäßen,
- Bestimmung der Menge $^{14}\text{CO}_2$ in der Absorptionslösung durch Vermessen aliquoter Teile im Flüssigkeits-Szintillationszähler,
- Berechnung der in der gesamten Abluft vorhandenen $^{14}\text{CO}_2$ -Menge über das genaue Splitverhältnis der Teilströme.

Neben dem Kohlendioxid können in den Absorptionsgefäßen auch evtl. auftretende niedermolekulare organische Metaboliten abgeschieden werden, die das PU-Adsorptionssystem nicht zu erfassen vermag.

Die Auswahl des anzustrebenden Splitverhältnisses der Teilströme ergab sich aus der Notwendigkeit, daß für eine exakte Radioaktivitätsmessung aliquoter Teile der Absorptionslösung im Flüssigkeits-Szintillationszähler die gemessenen radioaktiven Zerfälle pro min (cpm) eindeutig, d.h. wenigstens 100 cpm über dem Blindwert liegen müssen. Aus diesen Überlegungen und dem Gebot eines möglichst minimalen Chemikalienverbrauches (Ressourcenschonung, Kostenminimierung, minimale Abfallprobleme) resultierte ein Splitverhältnis von 1:50. Bei einem Gesamtvolumendurchsatz von 600 l/min beträgt somit der Analysen-Teilstrom 12 l/min.

2.1.3.1 Abzweigung eines Analysen-Teilstromes aus dem Gesamt-Abluftstrom

Zunächst wird der Querschnitt des gesamten Abluftstromes hinter dem PU-Adsorptionssystem von 20 cm im flexiblen PVC-Schlauch durch ein Reduzierstück auf 10 cm vermindert. Dieses mündet in einen aus Hart-PVC gedrehten Flansch, wo die Abluft geteilt wird:

Der Teilstrom von 1/50 tritt aus einer Öffnung seitlich aus dem Flansch aus und wird über einen flexiblen PVC-Schlauch (\varnothing 1,6 cm) einer Präzisionsmeßstrecke zur Erfassung der Luftgeschwindigkeit zugeführt. Der reduzierte Hauptstrom passiert seinerseits zur quantitativen Erfassung ebenfalls eine Meßstrecke, die sich in gerader Linie dem Flanschstück anschließt (vgl. Abb. 2).

Die Meßstrecke zur Erfassung des Hauptstromes

besteht aus einem 90 cm langen Hart-PVC-Rohr von 10 cm Innen- \varnothing . In diesem wird nach 55 cm die Meßsonde eines Hitzdraht-Thermo-Anemometers (Thermo-Air, Typ 442; E. Schiltknecht Ing. Sia, Gossau, Schweiz) zur Ermittlung der Windgeschwindigkeit bis in die Mitte des Strömungsquerschnittes geführt. Zur Überprüfung des erhaltenen Meßwertes kann die Meßsonde auch im Winkel von 90° gedreht in die Meßstrecke eingebracht werden.

An die Meßstrecke schließt sich ein flexibler PVC-Druckschlauch an, der die Verbindung zu dem Sauggebläse (vgl. Abschnitt 2.1.1.3.2) herstellt.

Die Meßstrecke zur Erfassung des Analysen-Teilstromes

wurde eigens in Präzisionsarbeit gefertigt (Sonderanfertigung von E. Schiltknecht Ing. Sia). Sie besteht aus einem Metallrohr von 30 cm Länge und 1,5 cm Innen- \varnothing . Die Meßsonde wird mittig durch einen fest integrierten Einlaßkanal eingeführt.

Nach Passieren der Absorptionsgefäße wird der Analysen-Teilstrom mit Hilfe einer Ölpumpe wieder dem Hauptstrom zugeleitet. Die Pumpe (Minni A-Pumpe, 220 V, 70 W, 1500 U/min; Leybold-Heraeus) ist eine einstufige ölgedichtete Drehschieberpumpe mit einem Nennsaugvermögen von $0,85 \text{ m}^3/\text{Std}$. Die Steuerung des Luftdurchsatzes erfolgt mit Hilfe eines Nebenluftventils.

2.1.3.2 Absorption von Kohlendioxid sowie von niedermolekularen organischen Metaboliten aus dem Analysen-Teilstrom

2.1.3.2.1 Absorptionsgefäße

Die Absorption von Kohlendioxid sowie evtl. auftretenden niedermolekularen organischen Metaboliten aus dem Analysen-Teilstrom erfolgt in eigens konstruierten Absorptionsgefäßen in Äthylenglycolmonomethyläther (organische Metaboliten) bzw. einem Gemisch aus gleichen Teilen Äthanolamin/Äthylenglycolmono-

methyläther/Wasser (CO_2).

Abb. 8 zeigt den Aufbau der Absorptionsgefäße.

Die Luft tritt durch den seitlichen Hahn ein und durchströmt das im Gefäß oberhalb der Fritte befindliche Absorptionsgemisch. Ein Abfließen der Absorptionsflüssigkeit durch die Fritte wird durch den Gasdruck des Analysen-Teilstromes verhindert. Im aufsitzenden Intensivkühler wird mitgetragene Absorptionslösung auskondensiert. Die Versorgung der Intensivkühler mit Kühlflüssigkeit wird mit einem Kältethermostaten (Modell FK; Haake) geregelt.

Die Füllung der Gefäße mit dem Absorptionsgemisch erfolgt aus einem Tropftrichter bei eingeschaltetem Luftstrom. Bei Unterbrechung des Luftstromes läuft die Absorptionslösung durch die Fritte in den unteren Teil des Gefäßes und kann durch den Hahn abgelassen werden.

Die Absorptionsvorrichtung ist für die im Zeitraum von 3 Tagen auftretende Menge an Kohlendioxid ausgelegt, so daß ein Wechsel des Absorptionsmittels in diesem Rhythmus erforderlich ist. Die dabei jeweils anfallende Kohlendioxid-Menge beträgt bei 0,03 Vol.% Anteil CO_2 in der Luft 15,55 l bzw. 0,69 Mol.

2.1.3.2.2 Absorptionsflüssigkeit

Das zur Absorption von Kohlendioxid aus Luftströmen häufig verwendete Gemisch aus Äthanolamin/Äthylenglycolmonomethyläther (1:2) hat sich wegen folgender Gründe in den Absorptionsgefäßen des Vegetationskammersystems nicht bewährt:

Die hohe Durchflußrate von 12 l/min bewirkt starkes Verdunsten sowie auch direktes Mitreißen von Glycoläther. Dadurch wird die Absorptionslösung mit der Zeit zunehmend zähflüssiger und die Absorptionskapazität geringer. Die Verluste lassen sich durch Aufsetzen eines Intensivkühlers nur unbefriedigend vermindern, selbst wenn der Kühler bis zu -20°C vorgekühlt wird. Eine ständige Zugabe von Glycoläther ist schon wegen des hohen Chemikalienverbrauches nicht wünschenswert.

Zur Verminderung der Mengenverluste des Absorptionsgemisches hat sich der Ersatz von 1 Teil Glycoläther durch Wasser bewährt, so daß die Absorptionslösung zu gleichen Teilen aus Äthanolamin/Äthylenglycolmonomethyläther/Wasser zusammengesetzt ist. Darüber hinaus wird der Intensivkühler des Absorptionsgefäßes mit auf 10°C vorgekühltem Wasser beschickt. Diese Anordnung minimiert die Verluste an Glycoläther.

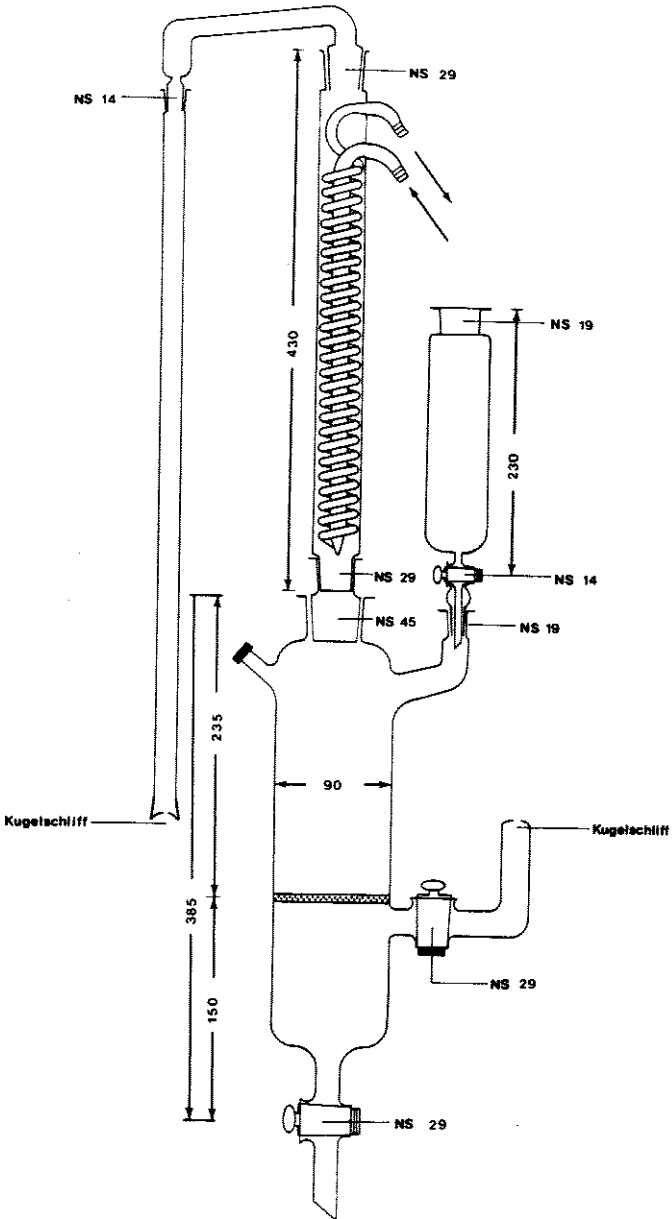


Abb. 8

Absorptionsgefäß zur Aufnahme von Kohlendioxid sowie von flüchtigen, niedermolekularen organischen Metaboliten

Als unerwünschter Nebeneffekt dieser Bedingungen kondensiert Luftfeuchte im Kühleraufsatz aus und sammelt sich im Absorptionsgemisch. Um diesen Effekt zu eliminieren, wird den mit Absorptionsgemisch gefüllten Gefäßen (I+II) ein leeres Gefäß (0) vorgeschaltet, in dem bereits der Hauptanteil der auskondensierbaren Luftfeuchte abgeschieden wird (Abb. 8 a).

Sind neben $^{14}\text{CO}_2$ auch niedermolekulare organische Metaboliten zu erwarten, so wird noch ein weiteres, mit Äthylenglycolmonomethyläther gefülltes Absorptionsgefäß eingesetzt.

Für die Bindung des anfallenden CO_2 als Carbonat bzw. Carbamat ist die doppelte Molzahl Äthanolamin, das sind 82,8 ml, erforderlich. Unter Berücksichtigung weiterer, die Absorption beeinflussender Faktoren werden für eine 3 Tage ausreichende Absorptionslösung 100 ml Äthanolamin eingesetzt. Das Gesamtvolumen der Absorptionslösung beträgt damit 300 ml.

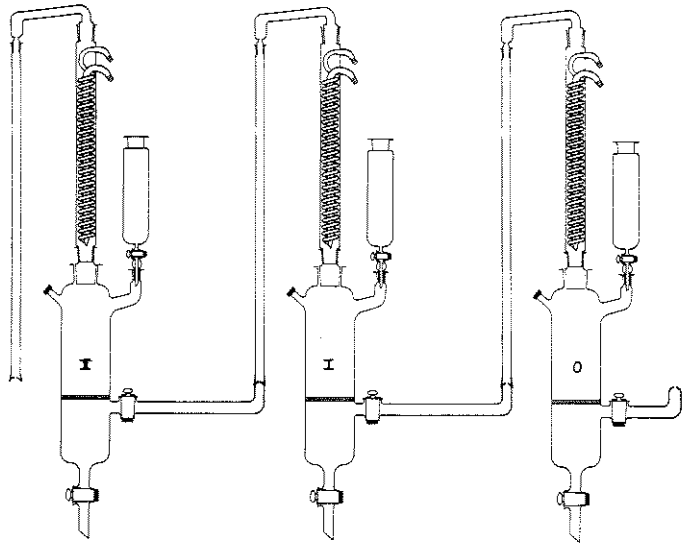


Abb. 8 a Absorptionskolonne aus drei hintereinandergeschalteten Absorptionsgefäßen zur Aufnahme von Kohlendioxid sowie von flüchtigen, niedermolekularen organischen Metaboliten

Absorptionsgefäß 0: leer bzw. gefüllt mit Äthylenglycolmonomethyläther (organische Metaboliten)

Absorptionsgefäß I/II: gefüllt mit Äthanolamin/Äthylenglycolmonomethyläther/Wasser (1:1:1) ($^{14}\text{CO}_2$)

2.1.3.2.3 Messung des Anteils an radioaktiv markiertem Kohlendioxid in der Absorptionsflüssigkeit

Für die Bestimmung des $^{14}\text{CO}_2$ -Anteils in dem Absorptionsgemisch werden aliquote Teile der durch Zugabe von Glycoläther auf das ursprüngliche Volumen von 300 ml aufgefüllten Absorptionsflüssigkeit im Flüssigkeits-Szintillationszähler vermessen.

Bei der quantitativen Erfassung der geringen $^{14}\text{CO}_2$ -Mengen aus dem Abbau der applizierten Testchemikalie neben den großen Mengen inaktivem CO_2 aus der durchgesetzten Luft, die gleichermaßen als Carbonat in den Absorptionsgefäßen gebunden werden, ergeben sich besondere Anforderungen an das Szintillationsgemisch:

Einerseits erfordert der geringe Anteil $^{14}\text{CO}_2$ in der Absorptionslösung für eine exakte Vermessung im Flüssigkeits-Szintillationszähler ein großes Probenvolumen, damit die Impulsraten eindeutig über den Blindwerten liegen (vgl. S.42). Andererseits nehmen die Schwierigkeiten bei Radioaktivitätsmessungen in hoch konzentrierten Salzlösungen mit ansteigendem Probenvolumen stark zu.

Voraussetzung für die Messung derartiger Proben im Flüssigkeits-Szintillationszähler sind geeignete Szintillator-Gemische, die die hochkonzentriert salzhaltigen Proben in homogener Phase aufzunehmen vermögen. Die handelsüblichen Szintillator-Gemische haben sich für diesen Zweck als ungeeignet herausgestellt, da sie bereits mit kleinen Mengen von 1 - 2 ml der Absorptionslösung keine homogene Phase mehr bilden.

Vorversuche haben ergeben, daß bei einem der handelsüblichen Szintillator-Gemische, dem Minisolve - Szintillator der Fa. Zinsser, durch Zugabe von Äthylenglycolmonomethyläther die Phasentrennung selbst bei einem Probenvolumen von 5 ml Absorptionsgemisch aufgehoben werden kann, und sich ein Szintillations-Flüssigkeitsgemisch von stabiler homogener Phase ausbildet. Der Glycoläther fungiert dabei als "Lösungsvermittler" zwischen dem Äthanolamincarbonat/carbammat und dem Szintillator.

Das klare Flüssigkeitsgemisch stellt sich nur bei einem ganz definierten Mengenverhältnis der drei Komponenten Absorptionsgemisch, Glycoläther, Szintillator ein. Das genaue Mischungsverhältnis ist abhängig vom Wasser- und Salzgehalt der Absorptionslösung und ist damit auch für die zwei hintereinander geschalteten Absorptionsgefäße unterschiedlich. Entsprechend variiert das Mischungsverhältnis mit dem eingestellten Analysenstrom sowie dessen relativer Feuchte, die die Menge an auskondensierbarem Wasser determiniert.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Absorptionen haben sich folgende Szintillations-Flüssigkeitsgemische als geeignet herausgestellt:

	Absorptions- [*] gemisch /	Glycol- äther /	Szintillator
Absorptionsgefäß I	5 ml	7 ml	8 ml
Absorptionsgefäß II	5 ml	4 ml	11 ml

* Durch Zugabe von Glycoläther wieder auf 300 ml aufgefüllt.

In Einzelfällen können bezüglich des Gefäßes I geringfügige Abweichungen notwendig werden, um das nach drei Tagen erhaltene Absorptionsgemisch mit den anderen Komponenten zu einer homogenen Phase mischen zu können.

Für die Messung der Radioaktivität im Flüssigkeits-Szintillationszähler werden jeweils 20-ml-Proben des Szintillations-Gemisches bereitet und anschließend für 20 Stunden im Dunkeln gehalten, währenddessen die Chemolumineszenz des Szintillator-Cocktails abklingt.

Vorversuche haben gezeigt, daß die üblicherweise angewendete Methode zur Umrechnung der vom Szintillationszähler gemessenen radioaktiven Zerfälle pro Minute (cpm) in die tatsächliche Anzahl Zerfälle pro Minute (dpm) über die gerätespezifische "Quench-Korrektur-Kurve" (Transformation der vom Gerät angezeigten "Quench-Faktoren" wie "External Standard Ratio" oder "H-Number" in Zählausbeuteraten) keine exakten Werte liefert. Dies ist darin begründet, daß die Quench-Korrektur-Kurve in dem für die vorliegenden Proben relevanten Bereich einen sehr steilen Verlauf nimmt, so daß bereits durch eine geringfügige Verschiebung des "Quench-Faktors" die Zählausbeute eine starke Veränderung erfährt. Zur Vermeidung von Fehlern muß deshalb hier die Zählausbeute mittels eines "Inneren Standards" bestimmt werden. Dabei ist zu beachten, daß die Impulszahl des "Inneren Standards" möglichst um ein Vielfaches höher ist als die der ursprünglichen Probe und vor allem, daß durch die Zugabe des Standards nicht der Quench verändert wird. Von daher wird nur ein geringes Volumen von 10 µl zugesetzt.

Da in den Absorptionsgefäßen z. T. nur sehr geringe Mengen ¹⁴CO₂ gebunden werden, und das Szintillations-Flüssigkeitsgemisch in den einzelnen Zählgläschen weniger als 100 dpm aufweisen kann, ist die Bestimmung des "radioaktiven Untergrundes" der Absorptionsgemische von besonderer Wichtigkeit.

Dazu wird in mehrfachen Wiederholungen unter Einhaltung aller entsprechenden Versuchsbedingungen für jeweils 3 Tage ein Luftstrom von 12 l/min durch die Absorptionslösungen I + II geleitet. Nach dem beschriebenen Verfahren werden anschließend aliquote Teile dieser inaktiven Lösung im Flüssigkeits-Szintillationszähler vermessen.

Aus den in den einzelnen Wiederholungen jeweils gemessenen cpm ergibt sich durch arithmetische Mittelwertbildung der "radioaktive Untergrund" für die Absorptionslösungen I + II. Dieser Wert wird dann später jeweils von den gemessenen cpm der radioaktiven Absorptionslösungen abgezogen, und aus dem so erhaltenen Netto-cpm-Wert wird über die Zählausbeute die tatsächlich in der Probe vorhandene Radioaktivitätsmenge errechnet.

2.1.3.2.4 Bestimmung des radioaktiv markierten Kohlendioxid-Gehaltes im Gesamt-Abluftstrom

Aus dem $^{14}\text{CO}_2$ -Gehalt in den Absorptionslösungen des Teilstromes wird die im Gesamt-Abluftstrom enthaltene $^{14}\text{CO}_2$ -Menge berechnet. Dies erfolgt über die Kenntnis desjenigen Volumenanteils an der Gesamtabluft, der durch die Absorptionsgefäße geleitet wurde. Die Hochrechnung geschieht unter folgenden Annahmen:

- der Endmetabolit $^{14}\text{CO}_2$ entwickelt sich während des 3-Tage-Absorptionszeitraumes in der Kammer mit konstanter Bildungsrate,
- das gebildete $^{14}\text{CO}_2$ ist vor dem Abzweig des Analysen-Teilstromes im Ableitrohr gleichmäßig verteilt.

Eine Schwierigkeit bei der Berechnung ist dadurch gegeben, daß das Splitverhältnis der Teilströme über die Zeit nicht konstant ist. Von daher muß für die jeweiligen 3-Tage-Absorptionsintervalle das entsprechende durchschnittliche Splitverhältnis ermittelt werden. Dies geschieht über die kontinuierliche Messung der in tolerierbarem Rahmen schwankenden Windgeschwindigkeiten (Haupt-Abluftstrom: 1,34 - 1,41 m/s; Analysen-Teilstrom: 1,49 - 1,60 m/s), wobei die Meßdaten auf einem Linienschreiber registriert werden (vgl. Abschnitt 2.1.1.3.5).

2.1.3.3 Eignungsprüfung des Absorptionssystems

Da das entwickelte Kohlendioxid-Absorptionssystem eine technische Neuerung darstellt, mußte dessen Eignung in Vorversuchen eingehend getestet werden. Diese Aufgabe teilte sich in zwei Schritte auf.

1. Es war der Nachweis einer ausreichenden CO_2 -Absorptionskapazität der selbst konstruierten Absorptionsgefäße bei vorgegebenen, den Volumenströmen im Vegetationskammersystem entsprechenden Luftdurchsätzen zu erbringen. Hierzu wurden zwei hintereinander geschaltete Absorptionsgefäße mit je 300 ml Absorptionsgemisch aus Äthanolamin/Äthylenglycolmonomethyläther (1:2) gefüllt, wodurch mit Hilfe einer Vakuumpumpe ein Luftstrom von 12 l/min geleitet wurde (vgl. Abschnitt 2.1.3.2.2). Dieser war zuvor mit einer bekannten Menge $^{14}\text{CO}_2$ angereichert worden. Die Versuchsdauer war gemäß der angestrebten Verhältnisse im Vegetationskammersystem auf 3 Tage bemessen (vgl. Abschnitt 2.1.3.2.1). Bei durchschnittlichen Wiederfindungsraten des freigesetzten $^{14}\text{CO}_2$ von 97,3% wurden von der insgesamt absorbierten $^{14}\text{CO}_2$ -Menge im Absorptionsgefäß I etwa 70% und der Rest im Gefäß II gebunden.

Bei dieser Versuchsreihe zeigte sich, daß im Laufe der 3 Tage ein beträchtlicher Teil Glycoläther verdunstete bzw. direkt mitgerissen wurde. Bei der Erprobung verschiedener Möglichkeiten, die Verluste zu mindern, erwies sich die Veränderung des Absorptionsgemisches durch Austausch von 1 Teil Glycoläther durch Wasser als sehr effektiv (vgl. Abschnitt 2.1.3.2.2).

Zugleich verbesserten sich dadurch die Absorptionsverhältnisse, so daß nunmehr in dem Absorptionsgefäß I bereits etwa 90% des Kohlendioxids gebunden werden können. Die bessere Absorptionskapazität ist sicherlich bedingt durch die geringeren Verdunstungsverluste der neu zusammengestellten Absorptionslösung, wodurch die Absorptionsstrecke und somit die Verweilzeit der Luftteilchen in der Absorptionsflüssigkeit verlängert sind.

2. Es sollte die exakte Bestimmbarkeit des $^{14}\text{CO}_2$ -Gehaltes im Gesamt-Abluftstrom aus der Vegetationskammer überprüft werden. Die Bestimmung erfolgte nach folgendem Konzept:
 - Einleiten einer bekannten Menge $^{14}\text{CO}_2$ in die belüftete Vegetationskammer,
 - exakt definierte Abtrennung eines Analysen-Teilstromes aus dem Gesamt-Abluftstrom,
 - Absorption des Kohlendioxids ($^{12}\text{CO}_2 + ^{14}\text{CO}_2$) aus dem Analysen-Teilstrom in den Absorptionsgefäßen und Bestimmung der $^{14}\text{CO}_2$ -Menge in der Absorptionslösung,
 - Berechnung der in der gesamten Abluft vorhandenen $^{14}\text{CO}_2$ -Menge über das Splitverhältnis der Teilströme.

Versuchsaufbau und -durchführung dieser Vorversuche stellten sich wie folgt dar:

In einem 100 ml-Rundkolben wurde durch langsame Zugabe von H_2SO_4 aus einer alkalischen $NaH^{14}CO_3$ -Lösung radioaktiv markiertes Kohlendioxid entwickelt und mit Preßluft in die belüftete Vegetationskammer geleitet.

Die durchgesetzte Luft (600 l/min) wurde hinter der Kammer im Verhältnis 1:50 aufgeteilt, so daß im Analysen-Teilstrom 12 l/min durch die mit dem Absorptionsgemisch Äthanolamin/Äthylenglycolmonomethyläther (1:2) gefüllten Absorptionsgefäße I + II strömten.

	Versuchsdauer	
	2 Std.	72 Std.
Gesamt-Abluftstrom	600 l/min	593,5 l/min
Analysen-Teilstrom	12,0 l/min	11,69 l/min
In der Kammer eingesetzte Radioaktivität	4.512 812 dpm	3.887 293 dpm
Im Analysen-Teilstrom erwartete Radioaktivität	90 256 dpm (\pm 2,00%)	76 580 dpm (\pm 1,97%)
Im Analysen-Teilstrom bilanzierte Radioaktivität	94 255 dpm (\pm 2,09%)	73 158 dpm (\pm 1,88%)
Prozentuale Abweichung der bilanzierten Radioaktivität vom Erwartungswert	+ 4,5%	- 4,5%

Tab. 3

Versuchsergebnisse zur Bestimmung der in der Vegetationskammer gebildeten $^{14}CO_2$ - Mengen

- Versuchsanordnung:
- Einleiten bekannter $^{14}CO_2$ - Mengen in die belüftete Vegetationskammer
 - Kontrollierte Abtrennung eines Analysen-Teilstromes aus dem Gesamt-Abluftstrom
 - Niederschlagung des Kohlendioxids aus dem Analysen-Teilstrom als Carbonat/Carbamat und Bestimmung des Anteils $^{14}CO_2$

Nach etwa 2 Stunden wurden die $^{14}\text{CO}_2$ -Entwicklung und die anteilmäßig erfolgte Absorption abgebrochen und die Absorptionslösungen auf ihren Gehalt an Radioaktivität untersucht. In den darauffolgenden Experimenten wurde die Versuchsdauer auf 3 Tage ausgedehnt, währenddessen $^{14}\text{CO}_2$ kontinuierlich freigesetzt und absorbiert wurde.

In Tab. 3 sind die Ergebnisse der verschiedenen Experimente dieser Bilanzierungsreihe zusammengestellt. Dabei bilden die aufgeführten Daten arithmetische Mittelwerte aus drei (Versuchsdauer 2 Stunden) bzw. zwei (Versuchsdauer 3 Tage) Einzelerperimenten.

Die im Analysen-Teilstrom absorbierte Radioaktivität betrug im 2-Stunden-Versuch 2,09% bezogen auf die in der Vegetationskammer entwickelten $^{14}\text{CO}_2$ -Menge bzw. 1,88% im 3-Tage-Versuch. Damit ergaben sich vom 2%-Erwartungswert Abweichungen von $\pm 4,5\%$, die in ihrer Relevanz für die Gesamt-Bilanzierungsraten applizierter Chemikalien bewertet werden müssen.

Das folgende Fallbeispiel soll darüber Aufschluß geben:

Angenommen, es wird eine nicht persistente Testchemikalie in der Vegetationskammer appliziert und ihr Verbleib bilanziert mit dem Ergebnis, daß 20% der eingesetzten Radioaktivität als $^{14}\text{CO}_2$ nachgewiesen werden. Beträgt bei der quantitativen Bestimmung des Endmetaboliten der Fehler beispielsweise 5% bzw. 10%, so ergibt sich - wie die folgende Übersicht zeigt - in der Gesamtbilanz der applizierten Chemikalie eine Verschiebung der Wiederfindungsrate um lediglich 1% bzw. 2%.

Bilanzierung	applizierte Radioaktivität	bilanzierte Radioaktivität			Gesamtbilanz
		Anteile in Boden, Pflanzen, Tieren, PU-Stopfen	absorbierte $^{14}\text{CO}_2$ -Menge im Analysen-Teilstrom	berechnete $^{14}\text{CO}_2$ -Menge im Gesamt- * Abluftstrom	
exakt	100 000 dpm ($\pm 100\%$)	80 000 dpm	400 dpm	20 000 dpm	100 000 dpm ($\pm 100\%$)
5.-Fehler bei $^{14}\text{CO}_2$ -Bestimmung	100 000 dpm	80 000 dpm	380 dpm	19 000 dpm	99 000 dpm ($\pm 99\%$)
10.-Fehler bei $^{14}\text{CO}_2$ -Bestimmung	100 000 dpm	80 000 dpm	360 dpm	18 000 dpm	98 000 dpm ($\pm 98\%$)

* Splitverhältnis der Teilströme 1:50

Das Ergebnis zeigt, daß mit den in den beschriebenen Vorversuchen aufgetretenen Fehlern bei der $^{14}\text{CO}_2$ -Bilanzierung selbst unter der Annahme großer $^{14}\text{CO}_2$ -Bildungsraten die Gesamtbilanz der applizierten Chemikalie lediglich geringfügig und in durchaus vertretbarem Maße beeinträchtigt wird.

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Konzept der quantitativen $^{14}\text{CO}_2$ -Erfassung: "Teilung des Abluftstromes - Absorption des $^{14}\text{CO}_2$ aus dem kleineren Teilstrom - Berechnung der gesamten $^{14}\text{CO}_2$ -Menge über das Splitverhältnis der Teilströme" hat sich - wie die Ergebnisse der Eignungsprüfungen zeigen - in der Praxis als geeignet erwiesen.

Mit der Konstruktion der Vegetationskammer wurde somit eine Anlage zur Aufnahme terrestrischer Ökosystem-Modellausschnitte geschaffen, die mit ihren speziellen, in Vorversuchen eingehend getesteten Sorptionssystemen die Möglichkeit bietet, den Verbleib applizierter, ^{14}C -markierter Testchemikalien unabhängig von deren Persistenz bzw. Abbaubarkeit äußerst verlustarm zu bilanzieren.

2.2 Ökosystem-Modellausschnitt

2.2.1 Allgemeine Kriterien für die Auswahl und Zusammenstellung des Ökosystem-Modellausschnittes

In die Vegetationskammer sollte ein Ausschnitt eines terrestrischen Ökosystems eingebracht werden, dessen Biozönose funktionell möglichst bedeutungsvolle Arten enthält.

Bei der Auswahl und Zusammenstellung des Ökosystem-Modellausschnittes waren folgende Grundüberlegungen ausschlaggebend:

Zu den mit Umweltchemikalien außerordentlich stark belasteten Arealen gehört der Landwirtschaftsbereich (vgl. Abschnitt 1.2). Die Gewinnung von Erkenntnissen zum Verhalten von Fremdstoffen in diesem für die menschliche Ernährung und Gesundheit so wichtigen Bereich erscheint sehr vordringlich. Deshalb sollten die ersten Versuche der modellhaften Abbildung an einem Agrar-Ökosystem erfolgen, dessen Modellausschnitt die Agrarfläche (Boden) sowie Kulturpflanzen, Wildkräuter und Tiere von besonderer ökologischer und damit auch großer praxisrelevanter Bedeutung enthält.

Aufgrund dieser Zusammenhänge sowie weiterer Erwägungen zur praktischen Durchführbarkeit und Überschaubarkeit der angestrebten Untersuchungen wurden für die Auswahl des abzubildenden Agrar-Ökosystems und für die Zusammenstellung der Modell-Biozönose folgende Kriterien festgelegt:

- 1) Die Zusammensetzung der ausgewählten Organismen sollte möglichst modellhaft für eine natürliche Agrarbiozönose sein, d.h. es sollten berücksichtigt sein
 - typische und funktionell besonders relevante Arten landwirtschaftlicher Flächen (z.B. Schädlinge, Nützlinge),
 - Arten verschiedener Trophieebenen (Produzenten, Konsumenten, Destruenten).

- 2) Der Verbleib der applizierten Fremdchemikalie sollte über mehrere Trophieebenen verfolgt werden können, d.h.
 - Gewährleistung möglichst hoher Umsätze auf den verschiedenen trophischen Niveaus.

- 3) Die ausgewählten Arten sollten mit einem vertretbaren Aufwand für die Versuche bereitgestellt werden können und die gegebenen Systembedingungen

tolerieren, d.h.

- die Arten sollten leicht und von der Jahreszeit unabhängig verfügbar sein (ggf. durch eigene Zuchten),
- die Arten sollten für die notwendige Rückstandsanalytik nicht zu klein sein,
- die Arten sollten nicht stenök sein.

4) Der Bodenkörper sollte weitestgehend die im Boden des betreffenden Freilandbestandes angesiedelten Organismen der Mikroflora und -fauna enthalten, d.h.

- der Boden sollte dem abzubildenden Freilandssystem entnommen sein.

5) Der Ökosystem-Modellausschnitt sollte unter möglichst naturnahen Bedingungen in der Vegetationskammer gehalten werden können, d.h.

- weitestgehende Annäherung der klimatischen Bedingungen an Freilandverhältnisse.

Unter Berücksichtigung dieser Kriterien und der Zielsetzung, ein nicht zu komplexes und damit schwer überschau- und reproduzierbares System zu entwickeln wurde ein Modellsystem der Agrarfläche "Wirsingkohlfeld" zusammengestellt.

2.2.2 Zusammensetzung des Ökosystem-Modellausschnittes "Wirsingkohlfeld"

Die Hackfrucht Gemüse Kohl (*Brassica oleracea*), die weitverbreitet sowohl feldmäßig als auch in Gartenkultur angebaut wird, ist in einen sehr komplexen biozönotischen Konnex eingebunden (Pimentel 1961, Weires und Chiang 1973). Aus diesem Konnex wurden nach den oben formulierten Kriterien einige Glieder für den Modellausschnitt zusammengestellt.

Zentrale Bestandteile der Modell-Biozönose sind Wirsingkohlpflanzen mit daran fressenden Larven des Großen Kohlweißlings (*Pieris brassicae*) sowie deren im natürlichen Lebensraum wichtigster Feindart, der parasitierenden Brackwespe *Apanteles glomeratus*.

In Tab. 4 ist die gesamte Modell-Biozönose zusammengestellt.

<u>Photoautotrophe Pflanze</u> Primärproduzent	Wirsingkohl	Brassica oleracea	(Dicotyledoneae, Cruciferae)
<u>Phytophage</u> Primärkonsumenten	Schmetterlings- Raupen	Pieris brassicae	(Hexapoda, Lepidoptera)
<u>Zoophage</u> Sekundärkonsumenten	Schnecken	Deroceras reticulatum	(Gastropoda, Stylomatophora)
	Parasit	Apanteles glomeratus	(Hexapoda, Hymenoptera)
	Episit	Lithobius forficatus	(Myriapoda, Chilopoda)
		Geophilus longicornis	(Myriapoda, Chilopoda)
<u>Saprophage</u>	Regenwürmer	Lumbricus terrestris	(Clitellata, Oligochaeta)
		Alloobophora spec.	(Clitellata, Oligochaeta)
	Tausendfüßler	Brachydesmus spec.	(Myriapoda, Diplopoda)
		Polydesmus spec.	(Myriapoda, Diplopoda)
		Cylindroiulus londinensis	(Myriapoda, Diplopoda)
	Aseln	Trachelipes rathkei	(Crustacea, Isopoda)
		Armadillidium vulgare	(Crustacea, Isopoda)

Tab. 4 Organismengemeinschaft des Ökosystem-Modellausschnittes "Wirsingkohlfeld"

Neben den oben aufgeführten Organismen wurden in unbestimmter Anzahl weitere Organismen zusammen mit dem Freiland-Boden in das System eingebracht. Dabei handelte es sich zum einen um Samen von Wildkräutern, wie z.B. Franzosenkraut (*Galinsoga parviflora*) und Gemeinem Kreuzkraut (*Senecio vulgaris*). Zum anderen handelte es sich um Glieder der Mikroflora und -fauna, die als Detritophagen, Koprophagen und Destruenten gemeinsam mit den eingebrachten Saprophagen der Makrofauna für den Stoffkreislauf von größter bodenbiologischer Bedeutung sind. Die Zusammensetzung dieser Bodenbiozönose repräsentiert insofern die Verhältnisse im System "Wirsingkohlfeld", als der Bodenkörper einem Wirsingkohlfeld entnommen wurde.

2.2.3 Lebensweise der ausgewählten Organismen

Die Bedeutung der einzelnen Organismenarten für das gesamte Ökosystem läßt sich aus ihrer Lebensweise und den vielfältigen Wechselbeziehungen mit anderen Arten ableiten.

Im folgenden werden die ausgewählten Organismen vorgestellt.

2.2.3.1 Hauptnahrungskette: *Brassica oleracea* - *Pieris brassicae* - *Apanteles glomeratus*

Wenn im Frühjahr die Jungpflanzen des Gemüsekohls ins Freiland gesetzt werden, entwickeln sich Kohlweißlingsraupen der Sommergeneration, die sich von Acker- und Wiesenkräutern aus der Familie der Kreuzblütler ernähren. Die Population wird in der Regel im Verlauf ihrer Entwicklung kaum vermindert, so daß im Hochsommer eine hohe Individuenzahl an Faltern besteht. Zur Zeit der Eiablage steht dieser individuenreichen Population mit den inzwischen herangewachsenen Kohlpflanzen ein großes Nahrungsangebot zur Verfügung. Aus den auf der Unterseite der Kohlblätter abgelegten Eiern schlüpfen nach einigen Tagen die Larven der Überwinterungsgeneration. Während ihrer wenige Wochen dauernden Larvalentwicklung durchlaufen sie 5 Stadien, in denen sie am Kohl meist starke Fraßschäden setzen. Die daran anschließende Verpuppung erfolgt meist nicht an den Kohlpflanzen, sondern an geeigneten Orten für die im darauffolgenden Frühjahr schlüpfenden Falter (Drutjons 1978).

Ein großer Teil der Larven gelangt aufgrund einer Parasitierung durch die Brackwespe *Apanteles glomeratus* nicht zur Verpuppung. Die Weibchen der Brack-

wespe legen bis zu 50 Eier in eine Kohlweißlings-Raupe meist im Laufe deren 1. Larvenstadiums ab. Die sich entwickelnden Apanteles-Larven durchlaufen insgesamt 3 Stadien, wobei die ersten beiden in der Haemolymph des Wirtes liegen, und das dritte mit dem Ausbohren aus dem Wirt erreicht wird (Führer und Keja 1976). Danach erfolgt ohne weitere Nahrungsaufnahme innerhalb weniger Stunden die Kokonbildung. Die durch die Parasitierung stark geschwächten, aufgebrochenen Wirtslarven sterben nach wenigen Tagen ab. Aus den Parasitenkokons schlüpfen nach etwa einer Woche die Brackwespen, die sich während ihrer relativ kurzen Lebenszeit von süßen Pflanzensäften ernähren.

2.2.3.2 Phytophage

Die Ackernacktschnecke *Deroceras reticulatum* ist die zweite phytophage Art am Wirsingkohl. Sie ist ebenso wie die Raupe des Kohlweißlings ein sehr gefräßiger Konsument und gilt in der Landwirtschaft als Schädling.

Ihre Fraßperiode setzt erst gegen Abend bei abnehmender Helligkeit zusammen mit fallender Temperatur und Erhöhung der Feuchte ein. Am Tage verkriechen sie sich in der obersten Bodenschicht oder zwischen den Erdschollen, wo es kühl und schattig ist (Godan 1979).

2.2.3.3 Saprophage

Die Regenwürmer sind von den ausgewählten saprophagen Arten im Agrar-Ökosystem von größter bodenbiologischer Bedeutung und tragen großen Anteil an der Bodenfruchtbarkeit (Edwards und Heath 1963, Rhee 1963, Graff 1967, Edwards und Lofty 1972), indem sie den Boden mit einem System von Röhren durchziehen (Durchlüftung), absterbendes Pflanzenmaterial von der Bodenoberfläche in die Tiefe ziehen (Durchmischung) sowie die bereits von anderen Detritophagen begonnene Verarbeitung des pflanzlichen Bestandesabfalls durch Vermischen der organischen Stoffe mit mineralischen Bestandteilen und durch die z.T. oberirdische Ablage der so gebildeten "Ton-Humuskomplexe" als Kot weiterführen.

Die in das Modell-Ökosystem eingeführten *Allolobophora spec.* leben vornehmlich in der Streuschicht und den obersten Bodenhorizonten. Demgegenüber dringen *Lumbricus terrestris* auch in tiefere Erdschichten bis zu 3 m Tiefe vor (Wilcke 1953, Dunger 1964a).

Die Tausendfüßler sind als Bewohner der Bodenoberfläche bzw. oberer Bodenschichten durch die von ihnen geleistete Aufarbeitung abgestorbener, organischer Substanz auf der Ebene der Primärzersetzung und durch ihre Beteiligung an der Durchlüftung der Bodenkrume von bodenbiologischer Bedeutung.

Für den Ökosystem-Modellausschnitt wurden aus der Familie der Polydesmidae (Bandfüßler) die auf landwirtschaftlichen Flächen häufig vertretenen Gattungen *Brachydesmus* und *Polydesmus* gewählt und aus der Familie der Juloidae (Schnurfüßler) die Art *Cylindroiulus londinensis* (Tischler 1965).

Den Asseln kommt im Agrarbereich eine den Tausendfüßlern ähnliche funktionelle Bedeutung zu, wenn auch ihr eigentlicher Lebensraum der Wald ist (Palissa 1964). Von den wenigen Arten, die im Agrarland angesiedelt sind, wurden die euryöke Art *Trachelipes rathkei* (Tischler 1965) und der Kulturfolger *Armadillidium vulgare* (Kühnelt 1950) ausgewählt.

2.2.3.4 Zoophage

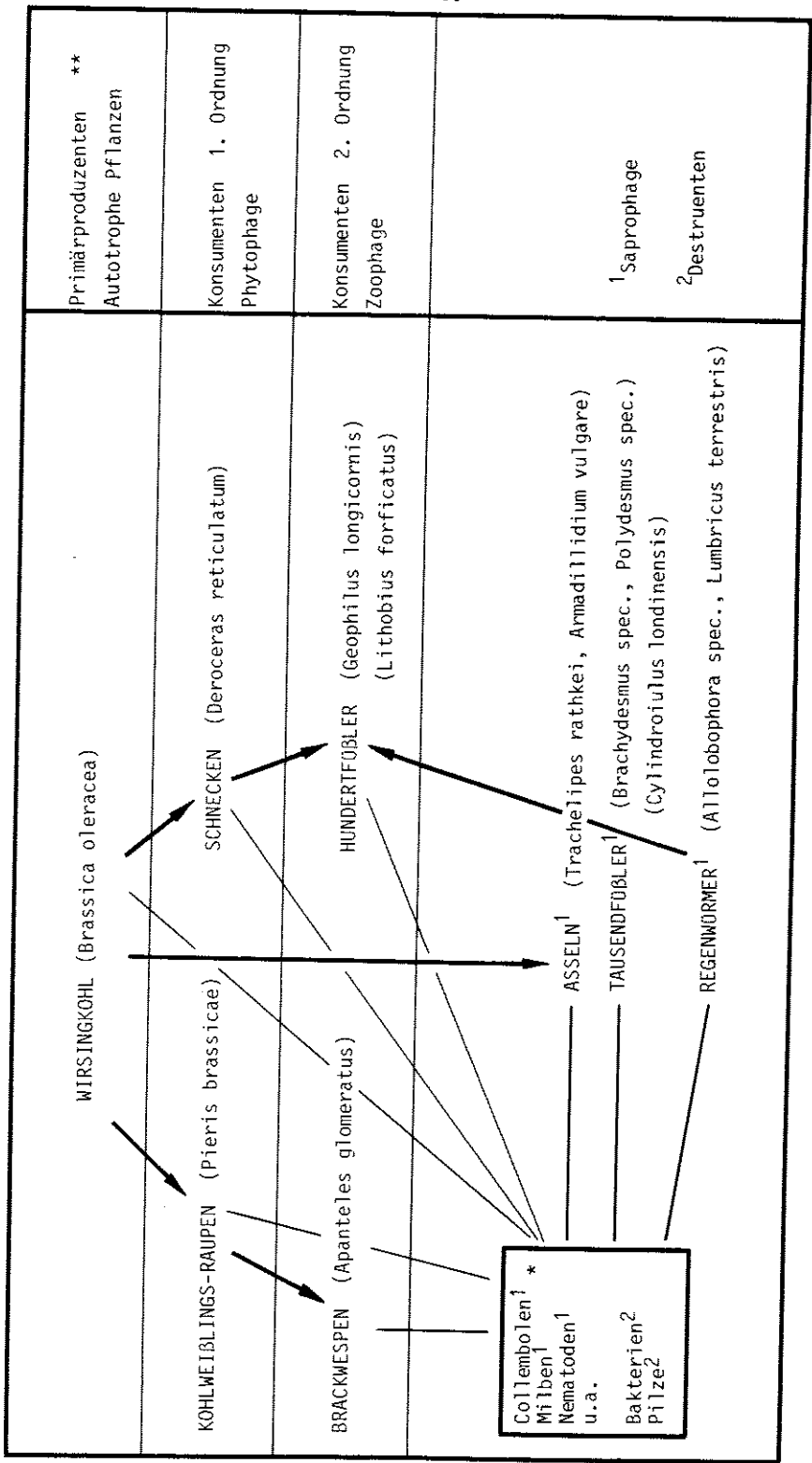
Mit den Hundertfüßlern *Lithobius forficatus* und *Geophilus longicornis* besitzt der Ökosystem-Modellausschnitt zwei carnivore Arten, die vornehmlich kleine Regenwürmer und Insekten der Bodenstreu jagen (Dunger 1964b, Müller 1965).

2.2.4 Beziehungsgefüge im Ökosystem-Modellausschnitt "Wirsingkohlfeld"

Alle in den Ökosystem-Modellausschnitt einbezogenen Organismen stehen in vielfältigen Wechselbeziehungen zueinander, von denen die Nahrungsbeziehungen für die Verteilung, Weitergabe und den Abbau applizierter Fremdstoffe von besonderer Bedeutung sind.

In Abb. 9 ist das alle Organismen einbeziehende Beziehungsgefüge des Ökosystem-Modellausschnittes dargestellt.

In Abb. 10 sind zur genaueren Illustration des möglichen Verbleibs applizierter Fremdstoffe die Wege des Kohlenstofftransfers innerhalb des Systems aufgezeigt.



Primärproduzenten **
Autotrophe Pflanzen

Konsumenten 1. Ordnung
Phytophage

Konsumenten 2. Ordnung
Zoophage

1 Saprophage
2 Destruenten

Abb. 9

Beziehungsgefüge im Ökosystem-Modellausschnitt "Wirsingkohlfeld"

* In unbestimmter Anzahl mit dem Freiland-Boden in das System eingebracht

** Terminologie nach Tischler (1975)

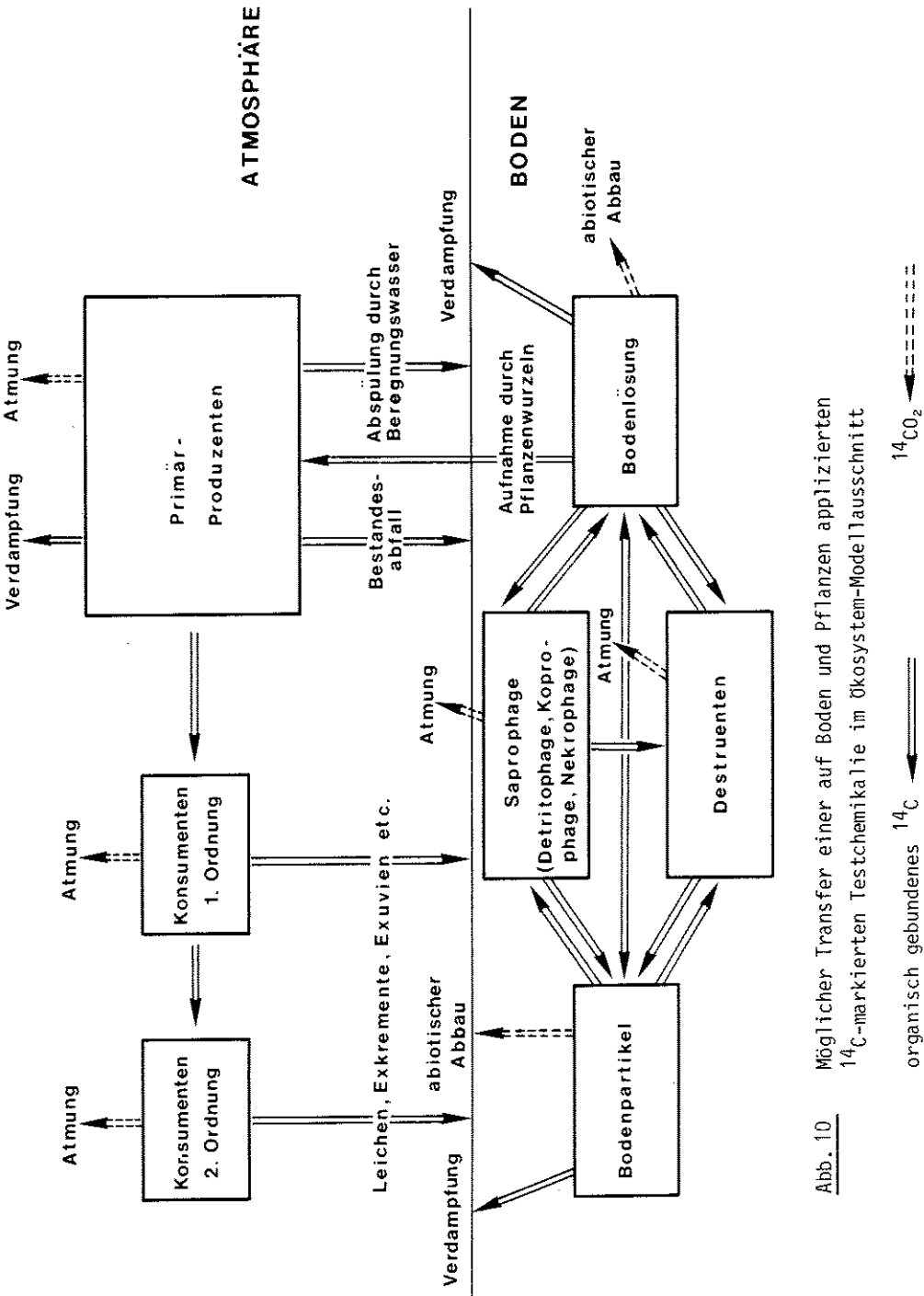


Abb. 10 Möglicher Transfer einer auf Boden und Pflanzen applizierten ¹⁴C-markierten Testchemikalie im Ökosystem-Modellausschnitt

organisch gebundenes ¹⁴C ¹⁴CO₂

2.2.5 Bereitstellung des Tiermaterials

Die ausgewählten Tierarten wurden im Freiland gesammelt und dann im Labor gehalten bzw. in Zucht genommen.

Von *Pieris* und *Apanteles* stellte das Institut für Forstzoologie der Universität Göttingen Tiermaterial zum Aufbau eigener Dauerzuchten zur Verfügung.

2.2.5.1 *Pieris brassicae*

Die Falter von *Pieris brassicae* wurden in Anlehnung an David (1957) in einem etwa 0,5 m³ großen Zuchtkäfig bei ca. 20°C unter Langtagbedingungen (16 Stunden Beleuchtung, 35000 Lux) gehalten. Als Nahrung wurde täglich frisches Honigwasser in "Kunstblumen" angeboten. Die Eiablage erfolgte auf in den Käfig eingebrachten Wirsingkohlpflanzen.

Die schlüpfenden Larven wurden in kleineren Zuchtbehältern, je nach Larvenstadium bei unterschiedlicher Belegungsdichte, ebenfalls bei 20°C unter Langtagbedingungen gehalten und täglich mit Kohlblättern gefüttert.

Die voll ausgebildeten Puppen wurden zum Schlupf in den oben erwähnten grossen Zuchtkäfig überführt.

Die Entwicklungsdauer von der Eiablage bis zum Schlupf der Imagines dauerte unter den beschriebenen Bedingungen ca. 36 Tage.

2.2.5.2 *Apanteles glomeratus*

Pieris-Larven wurden im 1. oder 2. Larvenstadium von *Apanteles* parasitiert. Die weitere Aufzucht der *Pieris*-Larven unterschied sich nicht von der der unparasitierten.

Am Ende des 5. Larvenstadiums der Kohlweißlings-Raupen bohren sich die *Apanteles*-Larven heraus und spinnen ihre Kokons direkt neben der dann bald absterbenden Wirtslarve.

Bei Zimmertemperatur und unter Langtagbedingungen schlüpfen die Imagines nach etwa 10-12 Tagen. Sie wurden nach dem Schlupf sofort in Futtergläschen überführt, die ein "Honig-Zuckerwasser-Agar" - Gel (Zusammensetzung: 0,1 g Agar; 9,9 ml Wasser; 5 g Zucker; 2 g Honig) enthielten.

Zur Verlängerung der Lebensdauer wurden die Tiere im 10°C-Dunkelthermostaten, lediglich zur Futter- und Wasseraufnahme täglich für 2 - 3 Stunden bei Raumbeleuchtung und einer Temperatur von 18 - 20°C gehalten.

2.2.5.3 *Deroceras reticulatum*

Die Ackernacktschnecken wurden in mit Gaze abgedeckten Terrarien, die bis zur Höhe von etwa 10 cm mit Erde beschickt waren, bei 20°C und 75 - 85% rel. Feuchte im Dunkeln gehalten.

Die Fütterung erfolgte täglich mit Salat und Möhren.

Abgelegte Eier wurden bis zum Schlupf der Jungschnecken gesondert in Petrischalen gehalten.

2.2.5.4 Lumbricidae

Die beiden Regenwurmarten wurden getrennt in Kästen mit gut durchfeuchtetem (10% Wassergehalt) sandigem Lehmboden (Versuchsfeldgelände der Biologischen Bundesanstalt Berlin) bei einer Temperatur von 10°C gehalten.

Als Futter wurde einmal wöchentlich Maismehl auf die Bodenoberfläche gestreut.

2.2.5.5 Diplopoda und Isopoda

Die Haltung der Primärzersetzer von pflanzlichem Bestandesabfall erfolgte in Zuchtbehältern, deren Boden mit Gips ausgegossen war. Darüber befand sich eine etwa 5 cm hohe Erdschicht, die teilweise von Baumrindenstücken bedeckt war.

Zweimal wöchentlich wurden eine Kontrolle der Bodenfeuchte und eine Fütterung mit aufgeweichten Laubblättern vorgenommen.

2.2.5.6 Chilopoda

Die Hundertfüßler wurden bei 20°C in kleinen Zuchtbehältern gehalten, die mit mäßig feuchtem Torf und jeweils einem Stück Baumrinde versehen waren.

Die Fütterung der carnivoren Tiere erfolgte zweimal wöchentlich mit *Tenebrio*-Larven. Dabei war zu beachten, daß die nicht verzehrten Larvenreste wegen einer möglichen Verpilzung sofort aus den Zuchtbehältern entfernt wurden.

2.3 Anwendung des Modell-Ökosystems

Das Modell-Ökosystem, bestehend aus der Vegetationskammer und dem Ökosystem-Modellausschnitt, ist konzipiert für quantitative Untersuchungen zur Verteilung und zum Verbleib (Kompartmentalisierung, Metabolisierung, Akkumulation) von Fremdchemikalien in der Umwelt.

Die Durchführung derartiger Untersuchungen gliedert sich in folgende Einzelschritte:

- Einbringen des Ökosystem-Modellausschnittes in die Vegetationskammer,
- Applikation der Testchemikalie,
- Aufarbeitung und Analytik der Systemkomponenten,
- Erstellung der Gesamtbilanz.

Mit der folgenden Beschreibung des Untersuchungsablaufes werden gleichzeitig die grundsätzlichen Anwendungsmöglichkeiten des Modell-Ökosystems aufgezeigt. Dabei gelten die Ausführungen über den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Ökosystem-Modellausschnitt hinaus auch für andere Modellausschnitte.

2.3.1 Einbringen des Ökosystem-Modellausschnittes in die Vegetationskammer

Der Ökosystem-Modellausschnitt kann je nach Problemstellung folgende Komponenten umfassen:

- Bodenkörper (ohne/mit Bodenflora und -fauna),
- Bodenkörper und Pflanzen,
- Bodenkörper, Pflanzen und Tiere.

Vor dem Einbringen des Bodenkörpers in die Kammer wird zunächst die Grundplatte der Bodenbehälter mit einer dünnen Schicht Quarzwolle ausgelegt, so daß die Bohrungen für den Durchlaß des Sickerwassers nicht mit Bodenpartikeln verstopft werden können. Die Erde wird dann in abgewogenen Portionen in die Bodenbehälter bis zu einer Höhe von 24 cm gefüllt. Das anschließende Gießen bewirkt ein Nachsacken des Bodenkörpers um 1 - 2 cm.

Die Pflanzen können entsprechend der Fragestellung gesät oder als Jungpflanzen gesetzt werden.

Die einzelnen Tierarten werden in der Regel zu unterschiedlichen Zeitpunkten

in das System eingeführt. Die im Boden lebenden Tiere (z.B. Regenwürmer) werden am günstigsten gleichzeitig mit der Erde eingebracht, damit die aufgelockerte Bodenstruktur erhalten bleibt. Die übrigen Tiere kommen erst kurz vor der Applikation der Testchemikalie in die Kammer.

2.3.2 Applikation der Testchemikalie

Nachdem alle Komponenten in die Vegetationskammer eingebracht worden sind, werden die beiden Teilhälften luftdicht zusammengefügt und die gewünschten Bedingungen eingestellt. Daraufhin erfolgt die Applikation der radioaktiv markierten Testchemikalie. Die für die Applikation in Frage kommenden Verfahren richten sich nach der Zustands- bzw. Aufbereitungsform der Substanz (z.B. Granulat, Lösung, Suspension) und nach der speziellen Fragestellung des jeweiligen Einzelversuches.

Bei Sprühapplikation der Chemikalie werden die Seitenwände der Vegetationskammer mit Fliespapier ausgekleidet, damit sie durch Abtrift nicht kontaminiert werden können. Ist nur eine Kammerhälfte mit Systemkomponenten beschickt worden, so wird der Bodenbehälter des anderen Kammerteils mit einer Glasplatte abgedeckt und diese ebenfalls durch Fliespapier geschützt. Sofort nach der Applikation werden die Auskleidung sowie erstmals die PU-Schaumstoffstopfen entfernt, mit organischen Lösungsmitteln extrahiert und die Radioaktivität der Extrakte bestimmt. Durch Subtraktion dieses Betrages von der eingesetzten Radioaktivitätsmenge errechnet sich die in das System gelangte Netto-Radioaktivität. Sie gilt als 100 %-Basis für die Gesamtbilanz.

Die Zeit, während der die Substanz dem System überlassen bleibt, wird als Versuchsdauer definiert. Sie hängt vor allem von den Parametern

- Vegetationsperiode,
- Entwicklungszyklus der Tiere,
- Persistenz und Flüchtigkeitsverhalten der Testchemikalie ab.

2.3.3 Aufarbeitung und Analytik der Systemkomponenten

Während des Versuchszeitraumes werden alle flüchtigen Anteile an Testchemikalie und radioaktiv markierten Metaboliten, einschließlich des Endmetaboliten $^{14}\text{CO}_2$, kontinuierlich in den Sorptionssystemen aufgefangen und anschließend

quantitativ bestimmt.

Nach Ablauf der Versuchszeit werden zunächst die Innenwände der Kammer von möglichen Kontaminationen gereinigt.

Der Kammerinhalt (d.h. die Systemkomponenten) wird wie folgt für die spätere Aufarbeitung vorbereitet:

- Grüne Pflanzenteile werden zerkleinert und nach der Biomassebestimmung eingefroren.
- Die stärker kontaminierte Erde (etwa bis 10 cm Tiefe) wird zur Ermittlung eines Belastungsprofils in Schichten von 1,5 - 2 cm abgetragen und in Flaschen abgefüllt. Dabei werden Partikel von ≥ 10 mm ausgesiebt.
- Die freigelegten Pflanzenwurzeln werden - entsprechend den grünen Pflanzenteilen - zerkleinert und abgewogen eingefroren.
- Die weniger kontaminierte tiefere Bodenschicht kommt in große Behälter, die zunächst gut verschlossen bei niedrigen Temperaturen (ca. 10°C) aufbewahrt werden. Jeder 20. Teil wird in einen gesonderten Behälter gefüllt, um so einen aliquoten Teil dieses Bodenbereichs für die Rückstandsuntersuchungen verfügbar zu haben.
- Tiere, die sich auf den Pflanzen und der Bodenoberfläche befinden, werden sofort nach dem Öffnen der Vegetationskammer eingesammelt. Die im Boden lebenden Tiere können durch Sieben leicht aufgefunden und abgesammelt werden.
Alle Organismen werden mit Wasser abgespült, einzeln gewogen und zur Aufbewahrung eingefroren.

Die Aufarbeitungsmethoden für die verschiedenen Komponenten und die anschließenden Rückstandsbestimmungen richten sich nach den unterschiedlichen Analysezielen, die mit der Kammer verfolgt werden können, d.h.:

- Bestimmung der Radioaktivitätsmengen in den einzelnen Komponenten des Ökosystem-Modellausschnittes für die Bilanzierung der applizierten Radioaktivitätsmenge sowie zur Aufklärung des Flüchtigkeitsverhaltens und der Translokation (evtl. Akkumulation) der Testchemikalie innerhalb des Ökosystem-Modellausschnittes,
- Unterscheidung der Rückstände in extrahierbare und nicht-extrahierbare

Radioaktivität zur Bestimmung des Anteils gebundener Rückstände in Pflanzen, Tieren und Boden,

- Qualitative und quantitative Analyse der extrahierbaren Radioaktivität auf Ausgangsverbindung bzw. Metabolitenzugehörigkeit zur Bestimmung der Metabolisierungsrate der eingesetzten Testchemikalie in den verschiedenen Komponenten des Ökosystem-Modellausschnittes, zur Differenzierung der translozierten Radioaktivität sowie zur evtl. Aufklärung des Metabolismus.

Tab. 5 gibt einen allgemeinen Überblick über die verschiedenen Methoden der Probenaufbereitung und Analytik bei den Systemkomponenten Boden, Pflanzen und Tiere, sowie über die bereits während der Versuchszeit laufenden Untersuchungen der Abluft und des Sickerwassers. Darüber hinaus werden aus den Untersuchungen ableitbare Parameter aufgeführt, die Hinweise auf die Umweltverträglichkeit bzw. auf mögliche Risiken der untersuchten Testchemikalie erlauben.

2.3.4 Erstellung der Gesamtbilanz

Die Gesamtbilanz über den Verbleib der applizierten Chemikalie kann aus den in den beiden Sorptionssystemen "Polyurethan-Schaumstoffstopfen" und "CO₂ - Absorptionsgefäße", im Sickerwasser und Boden, sowie in den Pflanzen und Tieren ermittelten Radioaktivitätsmengen erstellt werden. Die qualitativen Untersuchungen der radioaktiven Extrakte geben Aufschluß über die Persistenz bzw. den Abbau der Substanz.

Die folgende Aufstellung faßt die einzelnen Bereiche, aus denen sich die Gesamtbilanz der eingesetzten Netto-Radioaktivität ergibt, zusammen:

Applizierte Netto-Radioaktivität
Bilanzierte Radioaktivität als
- verflüchtigte Anteile
Testsubstanz
organische Metaboliten
Kohlendioxid
- Rückstände im Boden
Testsubstanz
organische Metaboliten
Kohlendioxid
- Rückstände in den Pflanzen
Testsubstanz
organische Metaboliten
- Rückstände in den Tieren
Testsubstanz
organische Metaboliten
- Rückstände im Sickerwasser
Testsubstanz
organische Metaboliten
- Spül-Aceton + Wasser
Versuchsende
Summe bilanzierte Radioaktivität

Schema der Radioaktivitätsbilanz einer in der Vegetationskammer applizierten ^{14}C -markierten Testchemikalie

System- komponenten Untersuchungsziel	Boden	Pflanzen	Tiere	Abluft		Sickerwasser
				Sorptionssystem "Polyurethan - Schaumstoff - stopfen"	Sorptionssystem "CO ₂ -Absorptions- gefäße"	
Bestimmung der Radio- aktivitäts- menge Unterscheidung extrahierbare/ nicht-extra- hierbare Radio- aktivität Qualitative und quantitative Untersuchung der extrahierbaren Radioaktivität	Verbrennung der Gesamtprobe bzw. aliquoter Teile und Vermessen der Menge gebildeten ¹⁴ CO ₂ im Flüssig- keits-Szintillationszähler a) Zerkleinerung mit Lösungs- mitteln bzw. Kalt- oder Soxhletextraktion und Vermessen aliquoter Extrakt-Anteile im Fl.-Szintillationszähler b) Verbrennung aliquoter Teile der erschöpfend extrahierten, ge- trockneten Matrix und Vermessen der Menge gebildeten ¹⁴ CO ₂ im Fl.-Szintillationszähler Dünnschichtchromatographische Auftrennung der radio- aktiven Extrakte und Vermessen der durch Radio- scanning bzw. Autoradiographie ermittelten radioaktiven Zonen im Fl.-Szintillationszähler			Soxhlet-Extrak- tion der Schaum- stoffstopfen und Vermessen ali- quoter Extrakt- Anteile im Fl.- Szintillations- zähler	Vermessen aliquo- ter Teile der Ab- sorptionsflüssig- keit im Fl.-Szin- tillationszähler	Vermessen aliquo- ter Teile im Fl.- Szintillations- zähler
Aussage - möglichkeiten	-Rückstände in den Bo- denhori- zonten -Anteil ge- bundener Rückstände -Persistenz bzw. Meta- bolisie- rungsrate -Metabolis- mus	-Rückstände in den Primärpro- duzenten -Persistenz bzw. Meta- bolisie- rungsrate -Metabolis- mus	-Rückstände in versch. Tierarten allg. -Rückstände in Tierar- ten ver- schiedener Trophie- ebenen (Nahrungs- kettenan- reicherung) -Persistenz bzw. Meta- bolisie- rungsrate -Metabolis- mus	- Flüchtigkeitsverhalten - Metabolisierungsrate - Endabbau		- Hinweise auf Versickerungs- verhalten (Leaching)

Tab. 5

Probenaufbereitung und Analytik verschiedener Komponenten des in der
Vegetationskammer untersuchten Ökosystem-Modellausschnittes

3. BILANZIERUNGEN ORGANISCHER TESTCHEMIKALIEN IN VERSCHIEDENEN
MODELLSYSTEMEN

3.1 Allgemeines

Nach dem Aufbau des Vegetationskammersystems und der Zusammenstellung des Ökosystem-Modellausschnittes "Wirsingkohlfeld" konnten die Bilanzierungsstudien mit ^{14}C -markierten Testchemikalien erfolgen.

Zunächst sollte die Eignung des Gesamtsystems für eine quantitative, hinsichtlich der einzelnen Komponenten differenzierbare Bilanz einer applizierten Chemikalie nachgewiesen werden. Zu diesem Zweck wurden 2 Versuche durchgeführt, die noch nicht auf dem System "Wirsingkohlfeld" basierten:

- In einer ersten Bilanzierungsstudie (Abschnitt 3.3) wurde die als persistent bekannte Umweltchemikalie Hexachlorbenzol (^{14}C -HCB) in der Vegetationskammer appliziert und ihr Verbleib in dem relativ einfach strukturierten Modellausschnitt "Boden und Luzerne" quantitativ erfaßt. Hiermit sollte der Eignungsnachweis des Systems für vollständige Bilanzen persistenter, leicht flüchtiger Verbindungen bei hoher Belüftung des Systems erbracht werden. Diesem Ziel entsprechend wurden die verflüchtigten Wirkstoffanteile durch Adsorption an den PU-Schaumstoffstopfen erfaßt und anschließend quantitativ bestimmt.
- In einer zweiten Studie (Abschnitt 3.4) wurde eine als nicht persistent bekannte Verbindung, das ^{14}C -markierte Herbizid Monolinuron, in der Vegetationskammer auf den Boden appliziert und der Verbleib quantitativ bilanziert. Dabei wurde die Versuchsdurchführung insofern komplexer, als neben flüchtigem Ausgangswirkstoff und flüchtigen organischen Metaboliten auch der Endmetabolit $^{14}\text{CO}_2$ zu erwarten war. Die quantitative Erfassung dieser verschiedenen flüchtigen Verbindungen bildete den Schwerpunkt dieses Versuches.

Nacherfolgreicher Durchführung dieser Bilanzierungsstudien sollte das Verhalten organischer Fremchemikalien in dem komplexen Ökosystem-Modellausschnitt "Wirsingkohlfeld" (vgl. Abschnitt 2.2) untersucht werden. Es wurden die bereits vorher erprobten Wirkstoffe, das persistente HCB sowie das nicht

persistente Monolinuron appliziert und der Verbleib in den einzelnen Komponenten des Systems differenziert bilanziert. In der Verhaltensstudie von Monolinuron sollte neben der quantitativen Bilanz der applizierten Substanz eine Differenzierung der in den einzelnen Extrakt-Fractionen erhaltenen Verbindungen in Ausgangssubstanz und Metaboliten und damit die wichtige Bestimmung der Metabolisierungsrate bzw. der Persistenz des eingesetzten Wirkstoffes erfolgen.

Die Testchemikalien wurden als Modellverbindungen für persistente bzw. leicht metabolisierbare Substanzen ausgewählt und in den verschiedenen Modellsystemen auf Boden und Pflanzen appliziert. Dabei waren weder die tatsächliche praktische Anwendung der Chemikalien als Pflanzenschutzmittel noch ihre praxisingerechte Ausbringung bedeutsam.

Den Bilanzierungsstudien wird mit dem folgenden Abschnitt eine detaillierte Gesamtbeschreibung des Versuchsaufbaues und der Versuchsdurchführung vorangestellt, soweit diese nicht bereits durch die allgemeine Darstellung in Abschnitt 2.3 abgedeckt ist.

In den Material- und Methodenbeschreibungen zu den einzelnen Versuchen werden dann lediglich variierende Details, evtl. Abweichungen von den vorher beschriebenen Gegebenheiten, sowie die sich aus der speziellen Fragestellung und den Eigenschaften der eingesetzten Testchemikalien ergebenden Besonderheiten aufgeführt.

3.2 Aufbau und Durchführung der Versuche

3.2.1 Auswahl der Testchemikalien (Wirkstoffe)

3.2.1.1 Hexachlorbenzol als Modellverbindung persistenter Chemikalien

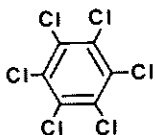
Bis Anfang der 1970er Jahre wurde HCB in der Landwirtschaft als fungizid-wirksames Saatgutbeizmittel eingesetzt. Heute findet es noch Verwendung als Weichmacher und Flammenschutzmittel in Kunststoffen (Steinwandter und Brüne 1977), als Hilfsmittel für verschiedenste technische Produktionsprozesse sowie als Holzschutzmittel (Mumma und Lawless 1975). Wird mit dem Schutzmittel Pentachlorphenol (PCP) imprägniertes Holz verbrannt, so kann es zur Bildung von HCB und damit zur Umweltkontamination über die Atmosphäre kommen (Sandermann et al. 1957, Sandermann 1974). Eine weitere

mögliche Quelle für die hohe Kontamination mit dem inzwischen ubiquitär verteilten HCB könnte z.B. auch die Umwandlung des Insektizids Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan) zu HCB sein (Kohli et al. 1976, Steinwandter 1976).

Das farblose, kristalline HCB zeichnet sich durch zwei Eigenschaften aus, aufgrund derer es für die Bilanzierungsversuche besonders gut geeignet war:

- große Stabilität,
- rel. hohe Flüchtigkeit (Dampfdruck $1,09 \cdot 10^{-5}$ mm Hg bei 20° C (Perkow 1971).

Das verwendete HCB war unif.-m ^{14}C -markiert mit einer spezifischen Aktivität von $3,33 \cdot 10^8$ Bq/g (Δ 9 mCi/g).



Bezogen wurde die Substanz von der Hoechst AG-Radiochemicals.

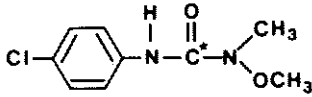
3.2.1.2 Monolinuron als Modellverbindung nicht-persistenter Chemikalien

Der zur chemischen Gruppe der Phenylharnstoffderivate gehörende Wirkstoff Monolinuron (3-(4-Chlorphenyl)-1-methoxy-1-methylharnstoff) wird als selektives Voraufbauherbizid vornehmlich im Kartoffel-, Spargel- und Weinbau verwendet.

Die farblose, kristalline Substanz ist in Wasser mäßig, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. In trockenem Zustand ist sie auch bei höheren Temperaturen weitgehend stabil. Im Boden und in der Pflanze hingegen erfolgt ein rascher Abbau, entsprechend dem Metabolismus-Schema in Abb. 18 (nach Börner 1965 und 1967, Schuphan 1973 und 1974, Schuphan und Ebing 1978).

Um das bei der enzymatischen Hydrolyse und durch Decarboxylierung entstehende Kohlendioxid erfassen zu können, war das verwendete Monolinuron

an der Carbonylgruppe ^{14}C -markiert (spezifische Aktivität $4,56 \cdot 10^8$ Bq/g;
 $\hat{=} 12,3$ mCi/g).



Bezogen wurde die Substanz von der Hoechst AG-Radiochemicals.

3.2.2 Herstellung der verschiedenen Applikationslösungen

3.2.2.1 Hexachlorbenzol

Vorversuche hatten gezeigt, daß in organischen Lösungsmitteln gelöstes und in der bepflanzten Vegetationskammer appliziertes HCB sich innerhalb einiger Tage nahezu vollständig verflüchtigt. Zwecks besserer Haftung auf Boden und Pflanzen wurde HCB deshalb formuliert angewendet. Als Hilfsstoff diente aus praktischen Erwägungen die "Leerformulierung" des Herbizidpräparates "Aresin 50" (Wirkstoff Monolinuron).

Beide Substanzen wurden nach folgendem Verfahren zu gleichen Mengen miteinander vermischt und mit Wasser zu einer Suspension bereitet:

Der kristalline Wirkstoff wurde mit der "Leerformulierung" unter Anwesenheit von zwei Stahlkugeln von 8 mm Durchmesser in einem 25-ml-Schraubgefäß mit rundem Boden gegeben und 30 Minuten lang durch Rüttelbewegungen auf einer Schüttelmaschine vermahlen. Anschließend wurde mit 1 - 2 ml Wasser aufgeschlämmt und das Gefäß für 10 Minuten in ein Ultraschallbad gegeben. Mit einer Pasteurpipette wurde die Suspension in einen graduierten Meßzylinder übertragen. Eine quantitative Überführung wurde durch mehrere Spülungen des Schraubgefäßes und Ultraschallbehandlungen sichergestellt. Die zwischenzeitlich wiederholten Ultraschallbehandlungen bewirkten eine sehr feine Verteilung der suspendierten Teilchen, wodurch eine genaue Bestimmung des Radioaktivitätsgehaltes im Flüssigkeits-Szintillationszähler an sehr kleinen Probenvolumina (50 μl) möglich war.

3.2.2.2 Monolinuron

Für die Applikation von Monolinuron im System "Boden" wurde der Wirkstoff in Aceton gelöst.

Die Bereitung der Applikationslösung für die Bilanzierung im Ökosystem-Modellausschnitt "Wirsingkohlfeld" erfolgte durch Vermischen des Wirkstoffes mit der gleichen Menge Leerformulierung zu der Zusammensetzung des im Handel erhältlichen Herbizid-Präparates "Aresin 50" und dessen Suspendierung in Wasser. Bei der Suspensionsbereitung wurde nach der für HCB beschriebenen Weise verfahren.

3.2.3 Applikation der Testchemikalien

3.2.3.1 Sprühapplikation der Suspensionen von Hexachlorbenzol und Monolinuron auf Boden und Pflanzen

Die wäßrigen Suspensionen wurden auf ihren Radioaktivitätsgehalt vermessen und sofort anschließend mit Hilfe eines Reagenzglaszerstäubers für die Dünnschichtchromatographie auf Pflanzen und Boden versprüht.

Nach der Bestimmung der im Zerstäuber verbliebenen Rückstände und der während des Sprühvorganges auf die Fliespapierauskleidung der Vegetationskammer abgetrifteten sowie der in den Schaumstoffstopfen adsorbierten ^{14}C -Mengen konnte die in das System gelangte Netto-Radioaktivität ermittelt werden.

3.2.3.2 Tröpfchenapplikation der acetonischen Monolinuron-Lösung auf den Boden

Die Oberfläche des in die Vegetationskammer eingebrachten Bodens wurde in 20 gleich große Felder aufgeteilt. In jedem Feld wurden 0,5 ml der ^{14}C -Monolinuron-Lösung mittels einer Hamilton-Präzisionsspritze in gleichmäßiger Verteilung appliziert.

3.2.4 Erfassung der flüchtigen Anteile von Wirkstoff und möglichen radioaktiv markierten Metaboliten

3.2.4.1 Wirkstoff und organische Metaboliten

Die während der Versuchszeit sich verflüchtigenden Wirkstoffanteile sowie die

aus Monolinuron entstehenden und möglicherweise ebenfalls sich verflüchtigen-
den hydroxylierten, demethylierten etc. Phenylharnstoffderivate wurden an
PU-Schaumstoffstopfen auf der Entlüftungsseite der Vegetationskammer ad-
sorbiert. Die Stopfen wurden anschließend wie unten in Abschnitt 3.2.5.1.4
beschrieben aufgearbeitet.

3.2.4.2 Kohlendioxid

Hinter dem PU-Schaumstoffstopfensystem wurde der abgezweigte Analysen-
Teilstrom durch zwei Absorptionsgefäße geleitet, die jeweils mit 300 ml
eines Absorptionsgemisches aus gleichen Teilen Äthanolamin/Äthylenglycol-
monomethyläther/Wasser beschickt waren. Das gesamte Kohlendioxid wurde als
Carbonat bzw. Carbamat gebunden.

Die Bestimmung der ^{14}C -Menge in der Absorptionslösung des Analysen-Teil-
stromes sowie die Berechnung der Gesamtmenge $^{14}\text{CO}_2$ erfolgte wie in Ab-
schnitt 2.1.3.2.3/2.1.3.2.4 beschrieben.

3.2.5 Versuchsabbruch und Aufarbeitung der Systemkomponenten

Nach Ablauf der Versuchszeit wurden die Systemkomponenten aus der Vegeta-
tionskammer entfernt und analytisch aufgearbeitet. In Abhängigkeit von der
Zielsetzung kamen die folgenden verschiedenen Aufbereitungsverfahren zur
Anwendung:

3.2.5.1 Extraktion des Wirkstoffes und möglicher Metaboliten

3.2.5.1.1 Pflanzen

Das gewogene Pflanzenmaterial wurde - getrennt nach oberirdischen Pflan-
zenteilen (bei den Kohlpflanzen darüberhinaus nach Blattspreiten, Blatt-
rippen, Sprossen) und Wurzeln - in das Extraktionsmittel gegeben und mit
einem Homogenisator (Ika-Ultra-Turrax) zerkleinert. Anschließend wurde
das beladene Homogenat über eine Schlitzfilternutsche abgesaugt. Verwen-
dung fand bei den HCB-Bilanzierungen das Gemisch aus n-Hexan/Aceton (1:1)
und bei den Monolinuron-Bilanzierungen im System "Wirsingkohlfeld" das Ge-
misch aus Chloroform/Methanol/Wasser (1:2:1,8), wobei im Wasseranteil des
Gemisches der Wassergehalt des Pflanzenmaterials mit einbezogen war.

Die aufgefangenen Filtrate der n-Hexan/Aceton-Extraktionen bildeten durch die Wasseraufnahme aus dem Pflanzenmaterial zwei Phasen aus, von denen nach der Volumenbestimmung jeweils zwei 1-ml-Proben zur Radioaktivitätsbestimmung im Flüssigkeits-Szintillationszähler vermessen wurden. Die homogenen Extrakte der Chloroform/Methanol/Wasser-Gemische wurden durch Zugabe von Chloroform nach der Methode von Bligh-Dyer (1959) auf ein Mischungsverhältnis von 2:2:1,8 gebracht, was eine Auftrennung in eine Chloroform- und in eine Methanol/Wasser-Phase bewirkte. Von den getrennten Phasen wurden zweimal je 0,5 ml im Szintillationszähler vermessen.

3.2.5.1.2 Tiere

Ein Teil der Pieris-Larven aus dem Monolinuron-Bilanzierungsversuch im System "Wirsingkohlfeld" wurde mit dem Bligh-Dyer-Gemisch in einer 150 ml-Soxhlet-Apparatur 6 Stunden extrahiert. 0,5 ml der homogenen Extrakte wurden anschließend im Szintillationszähler vermessen.

3.2.5.1.3 Boden

Bei den HCB-Bilanzierungen wurde die schichtweise abgetragene Erde in 2,5l-Glasflaschen gefüllt. Die Flaschen wurden mit einem Lösungsmittelgemisch aus n-Hexan/Aceton (1:1) zu etwa 70% ihres Inhaltes aufgefüllt und anschließend für 20 Stunden auf einem Rüttler geschüttelt. Daraufhin wurde das Lösungsmittelgemisch über eine Schlitzfilternutsche abgesaugt. Die Filtrate bildeten zwei Phasen aus, von denen nach der Volumenbestimmung jeweils 1-ml-Proben im Szintillationszähler vermessen wurden.

Bei den Monolinuron-Bilanzierungen wurden zur Bestimmung der extrahierbaren Radioaktivitätsanteile lediglich Bodenproben aus den obersten Bodenschichten einer Soxhlet-Extraktion (20 Std.) mit einem Lösungsmittelgemisch aus n-Hexan/Aceton (1:1) unterzogen. Jeweils 2 ml der Extrakte wurden anschließend im Szintillationszähler vermessen.

3.2.5.1.4 Polyurethan-Schaumstoffstopfen

Die PU-Schaumstoffstopfen der Adsorptionsschichten I + II wurden getrennt in 2-l-Soxhlet-Apparaturen mit n-Hexan/Aceton (1:1) extrahiert. Von den Extrakten wurden zweimal je 2 ml im Szintillationszähler vermessen.

3.2.5.2 Verbrennung

Zur Bestimmung der nicht-extrahierbaren Radioaktivität in Pflanzen und im Boden wurden 20 etwa 100-mg-Proben des extrahierten und getrockneten Materials im Sample Oxidizer verbrannt. In Fällen, bei denen es nicht auf eine Unterscheidung in extrahierbare/nicht-extrahierbare Radioaktivitätsanteile ankam, wurde das Rohmaterial direkt verbrannt.

Die Verbrennungsproben wurden wie folgt erhalten:

3.2.5.2.1 Tiere

Die tiefgefrorenen Tiere wurden einzeln oder in Portionen von etwa 100 mg unter Zugabe von Cellulose-Pulver sowie einer die Verbrennung fördernden Flüssigkeit (Combustaid; Packard Instruments Comp. Inc.) verbrannt.

3.2.5.2.2 Boden ohne Pflanzenbewuchs (Bilanzierung von Monolinuron im System "Boden")

Durch die Manipulieröffnung der Vegetationskammer wurden - währenddessen der Versuch weiterlief - mit einem Korkbohrer (2,5 cm Ø) 20 Bodensäulen von 7 cm Tiefe ausgestochen und zu gleichen Teilen auf zwei 1-l-Rundkolben (I + I') verteilt. Aus dem Boden wurden Wasser und $^{14}\text{CO}_2$ durch Übergefrieren entfernt und aufgefangen (Abb.11).

Der Boden wurde für diesen Zweck zunächst durch Drehen des Kolbens in flüssigem Stickstoff gefroren und der Kolben anschließend über eine Brücke mit einem weiteren Kolben (II) verbunden, in dem sich 50 ml eines Gemisches aus Äthanolamin/Äthylenglycolmonomethyläther (1:2) zur Aufnahme des Kohlendioxids befanden. Daraufhin wurde das System mit Hilfe einer Vakuumpumpe einmalig evakuiert. Nach etwa 20 Stunden war der Boden getrocknet und die gesamte Feuchtigkeit in dem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben II ausgefroren. An den Trocknungsvorgang schlossen sich Wägung, intensive Durchmischung der getrockneten Bodenprobe und Verbrennung von jeweils 20 100-mg-Proben an.

Zur Absicherung der Ergebnisse erfolgten 9 Tage später eine weitere Probenahme und Rückstandsbestimmung. Daraufhin wurde der Versuch abgebrochen und der Boden vollständig aus der Vegetationskammer entfernt. Die Schichten des abgetragenen Bodens unterhalb 7 cm wurden auf mögliche Radioaktivitätsrückstände durch Verbrennung repräsentativer Proben untersucht.

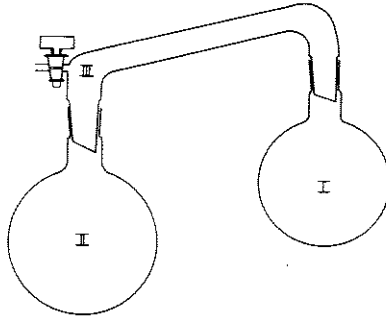


Abb. 11 Destillationsbrücke für Gefriertrocknung im geschlossenen System

- I feuchte Bodenprobe; eingefroren in flüssigem Stickstoff, dann Raumtemperatur
- II gekühlt in flüssigem Stickstoff
- III einmalige Evakuierung (0,1 Torr)

3.2.5.2.3 Boden mit Pflanzenbewuchs

(Bilanzierung von Monolinuron im System "Wirsingkohlfeld")

Die schichtweise abgetragene und in Glasflaschen gefüllte Erde wurde 20 Stunden auf einem Rüttler geschüttelt. Zwischendurch wurden die Flaschen mehrmals mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe evakuiert und die Gase zur Erfassung des $^{14}\text{CO}_2$ durch ein CO_2 -Absorptionsgemisch aus Äthanolamin/Äthylenglycolmonomethyläther (1:2) geleitet. Anschließend wurden mit einem Spatel aus jeder Flasche Bodenproben durch 15 Entnahmen aus verschiedenen Bereichen erhalten, in einen Kolben gefüllt und intensiv durchmischt. Zur Verbrennung kamen 20 100-mg-Proben.

3.2.5.3 Dünnschichtchromatographie zur Trennung von Wirkstoff und Metaboliten

In der Bilanzierungsstudie von Monolinuron im System "Wirsingkohlfeld" wurde zur Unterscheidung der in den Extrakten enthaltenen Radioaktivität in Wirkstoffanteile und mögliche Metaboliten das Verfahren der ein- und zweidimensionalen Dünnschichtchromatographie (DC) angewendet. Dazu wurden die Extrakte auf Volumina von 0,5 - 1,0 ml einrotiert und mit den zu erwartenden, aus Schuphan und Ebing (1978) sowie Haque et al. (1981) bekannt-

ten Vergleichsmetaboliten (in Abb. 18 beziffert mit 4, 4b, 5, 8) angereichert. Anschließend erfolgte die Auftragung von jeweils 20 µl auf Kieselgel-Fertigplatten (60 F₂₅₄, Schichtdicke 0,25 mm; Merck) mit Hilfe eines automatischen Auftragegerätes (Lamag Linomat II). Zur Trennung des Wirkstoffes und der Metaboliten kamen folgende Laufmittel zum Einsatz:

eindimensionale_DC

- A) Chloroform/Methanol/Pyridin (100:5:1)
- B) Toluol/Aceton (2:1)

zweidimensionale_DC

- A) Toluol/Aceton (2:1) und Chloroform/Diisopropyläther (4:1)
- B) Toluol/Aceton (2:1) und Chloroform/Methanol/Pyridin (100:5:1).

In allen Laufmitteln verbleiben die stark polaren Metaboliten am Start. Der sichtbare Nachweis der eingesetzten Vergleichsmetaboliten erfolgte unter UV-Belichtung bei 254 nm. Zusätzlich wurde zur sicheren Unterscheidung der Vergleichsmetaboliten von Probeninhaltsstoffen eine für Phenylharnstoffe relativ spezifische Farbkupplungsreaktion durchgeführt. Dazu wurden die Platten nach dem Dünnschichtscanning bzw. nach der Autoradiographie (vgl. Abschnitt 3.2.6) mit Eisessig/Äthanol (3:1) besprüht, 15 min bei 150°C gehalten und das entstandene 4-Chloranilin mit einem frisch bereiteten Gemisch einer 0,3 N Natriumnitrit- und einer 2 N wäßrigen Salzsäurelösung (1:1) diazotiert. Die anschließende Kupplungsreaktion mit einer 0,01 M wäßrigen N-[Naphthyl-(1)]-äthylendiammoniumdichlorid-Lösung ergab einen rosa Farbstoff.

Zur quantitativen Bestimmung der aufgetrennten Wirkstoffanteile und Metaboliten wurden die ermittelten Radioaktivitätsflecken bzw. -zonen von der DC-Platte abgeschabt und im Szintillationszähler vermessen.

3.2.6 Radioaktivitätsmessungen

Die quantitative Messung der Radioaktivitätsgehalte flüssiger Proben erfolgte in einem Flüssigkeits-Szintillationszähler (Typ Mark II; Nuclear Chicago bzw. Typ LS 7000; Beckmann Instruments, Inc.) mit Szintillatorflüssigkeit auf Dioxanbasis.

Die Verbrennungen zur Bestimmung der Gesamt-Radioaktivität bzw. zur Bestimmung der nicht-extrahierbaren Aktivitätsanteile in Tieren, Pflanzen-

und Bodenproben wurden in einem Tri-Carb-Sample Oxidizer (Modell 306; Packard) vorgenommen ($^{14}\text{CO}_2$ -Absorbens: Carbosorb; Szintillator: Permafluor V). Das dabei gebildete und vom Szintillationscocktail aufgenommene $^{14}\text{CO}_2$ wurde im Szintillationszähler vermessen.

Die qualitativen Untersuchungen der radioaktiven, auf DC-Platten aufgetrennten Extrakte erfolgten mittels eines Dünnschichtscanners (LB 2723, Serie II; Berthold-Frieseke) sowie durch Autoradiographie (Osray T4-Film; Agfa-Gevaert).

3.3 Bilanzierung von Hexachlorbenzol im System "Boden und Luzerne"

3.3.1 Material und Methoden

3.3.1.1 Systemkomponenten

Boden: 109 kg "Dahlemer sandiger Lehm" (Wassergehalt 11,5%) von einer mit Luzerne bestellten Parzelle des Versuchsfeldgeländes der Biologischen Bundesanstalt Berlin

Charakteristika:

Korngrößenbereiche: 2000-630 μ = 5,4%; 630-200 μ = 35,3%;
200-63 μ = 33,3%; 63-20 μ = 13,2%; 20-6,3 μ = 5,2%; 6,3-2 μ
= 3,1%; < 2 μ = 4,5%; pH (KU) = 6,7%; C_t = 1,36%; N_t = 0,102%;
max. Wasserkapazität 33,6%; C/N = 13,3

Pflanzen: 32 Luzernepflanzen

Die 2-jährige Luzerne wurde in 4 Reihen in den Bodenbehälter auf der Belüftungsseite der Vegetationskammer gepflanzt und anschließend auf eine Höhe von etwa 20 cm zurückgeschnitten.

Bis zur Wirkstoffapplikation wurden die Pflanzen 20 Tage kultiviert, währenddessen sie eine Höhe von 35 cm erreichten.

3.3.1.2 Klimatische Bedingungen

Temperatur und

Luftfeuchte : mit Zusatzbeleuchtung 22 -25°C / 60-80% r.F.
ohne Zusatzbeleuchtung 16 -18°C / 80-90% r.F.

Belüftung : 750 l / min
Beleuchtung : 2 HQI-Lampen, 12 Stunden pro Tag
Bewässerung : per Hand, 1,5 l im 2-Tage-Rhythmus

3.3.1.3 Testchemikalie

Wirkstoff : ^{14}C (uniform)-HCB
Aufbereitung : wäßrige Suspension mit Formulierungshilfsstoff
Radioaktivitäts-
gehalt der Sus-
pension : $16,79 \cdot 10^6$ dpm/ml

3.3.1.4 Applikation

Applikationsverfahren : Sprühapplikation
Applikationsmenge : 5 ml Suspension
Applikationsobjekte : Pflanzen (Anteil~50%)
Boden (Anteil~50%)

3.3.1.5 Versuchsdauer

7 Tage

Maßgeblich für die Versuchsdauer war die Verflüchtigung von HCB. Diese war nach einer Woche vernachlässigbar gering geworden, so daß der Versuch abgebrochen werden konnte.

3.3.1.6 Rückstandsbestimmungen

Boden:

- getrennte Extraktion der sukzessive abgetragenen 1,5-cm-Bodenschichten mit n-Hexan/Aceton (1:1)
- Verbrennung aliquoter Teile des nach der Extraktion getrockneten Bodens

Pflanzen:

- getrennte Extraktion der Wurzeln und grünen Pflanzenteile mit n-Hexan/Aceton (1:1)

- Verbrennung aliquoter Teile des nach der Extraktion getrockneten Pflanzenmaterials

3.3.2 Ergebnisse

3.3.2.1 Netto-Applikationsmenge

Von der insgesamt versprühten HCB - ^{14}C -Menge gelangten 94,4% auf den Boden und die Pflanzen.

Dieser Betrag gilt als 100%-Basis für die Radioaktivitätsbilanz.

Die im System verbliebene Netto-Radioaktivität berechnet sich wie folgt:

eingesetzte Aktivität für die Applikation	83.991 750 dpm
Aktivitätsverluste	
- abgetriftet auf Fliespapierauskleidung	830 225 dpm
- verflüchtigt und adsorbiert	1.211 865 dpm
- verblieben im Zerstäuber	992 872 dpm
im System verbliebene Netto-Aktivität	80.956 788 dpm

3.3.2.2 Verflüchtigte Wirkstoffanteile

Die während der Versuchszeit verflüchtigten und in den PU-Schaumstoffstopfen adsorbierten ^{14}C -Mengen sind in Tab. 6 aufgeführt.

Während der 7 Tage dauernden Versuchszeit verflüchtigten sich von der auf Boden und Pflanzen gelangten HCB- ^{14}C -Menge 61,7%.

Wie auch Abb. 12 zeigt, war der Anteil in den ersten Stunden direkt nach der Applikation am größten und nahm bereits im Laufe des ersten Versuchstages deutlich und in den darauffolgenden Tagen weiterhin stark ab. Während innerhalb der ersten 6 Stunden nach der Applikation sich etwa $1,9 \cdot 10^6$ dpm pro Stunde verflüchtigten, waren es am 5. und 6. Tag nur noch etwa $1,2 \cdot 10^5$ dpm pro Stunde.

Mit durchschnittlich 98% wurden fast die gesamten verflüchtigten HCB- ^{14}C -Anteile bereits in der ersten PU-Schaumstoffschicht des Adsorptionssystems (kleine Stopfen in den 18 Entlüftungslöchern der Vegetationskammer) aus der Abluft gefiltert.

Adsorptions- zeitraum nach der Applikation (Stunden) (Tage)		Verflüchtigte, adsorbierte Radioaktivität				
		Schaumstoffschicht I (dpm)	Schaumstoffschicht II (dpm)	Summe (dpm)	(% der eingesetzten Gesamtaktivität)	
0 - 6	1	11.845 817	52 584	11.898 401	14,70	
6 - 24		9.356 767	451 910	9.808 677	12,12	
		2	10.775 279	40 442	10.815 721	13,36
		3	4.441 908	27 779	4.469 687	5,52
		4	4.685 898	86 535	4.772 433	5,89
		5	2.208 662	71 478	2.280 140	2,82
		6	2.867 781	111 598	2.979 379	3,68
	7	2.682 441	274 061	2.956 502	3,65	
	1 - 7	48.864 553	1.116 387	49.980 940	61,74	

* Die Zeiträume sind bestimmt durch den Wechsel der Schaumstoffstopfen

Tab.-6 Verflüchtigte, im Verlauf von 7 Tagen nach der Applikation von ¹⁴C-HCB in den PU-Schaumstoffstopfen adsorbierte ¹⁴C-Mengen (System "Boden und Luzerne")

Schaumstoffschicht I: 18 Stopfen in den Entlüftungslöchern der Vegetationskammer
Schaumstoffschicht II: 2 Stopfen im Hauptableitrohr

3.3.2.3 Rückstände im Boden

Nach der 7-tägigen Versuchszeit konnten im Boden 35,2% der ursprünglich eingesetzten, zu etwa gleichen Teilen auf Pflanzen und Boden versprühten HCB-¹⁴C-Menge nachgewiesen werden. Die ermittelten Radioaktivitätsmengen im gesamten Bodenkörper sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Mit 94,8% befand sich die Hauptaktivität in der obersten 1,5-cm-Bodenschicht. Bereits ab einer Tiefe von 3,5 cm waren im Bodenkörper Rückstände nicht mehr nachweisbar.

95,6% der Radioaktivität erwiesen sich als mit n-Hexan/Aceton (1:1) extrahierbar, wovon 97,4% in der n-Hexan-Phase nachgewiesen wurden.

3.3.2.4 Rückstände in den Pflanzen

Nach Ablauf der Kulturzeit wurden im Pflanzenmaterial insgesamt nur noch 1,5% der ursprünglich eingesetzten Radioaktivität nachgewiesen. Davon ent-

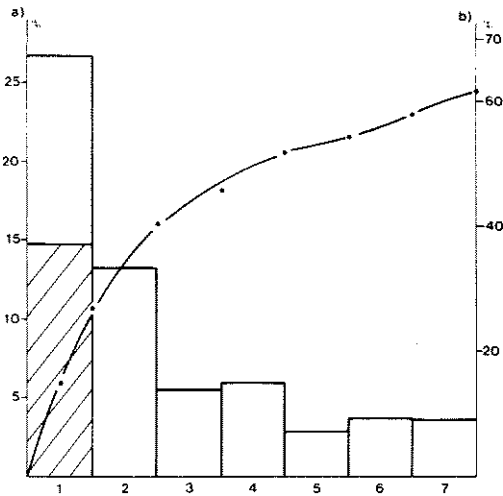


Abb. 12 Verflüchtigte, im Verlauf von 7 Tagen nach der Applikation von ^{14}C -HCB in den PU-Schaumstoffstopfen adsorbierte ^{14}C -Mengen (System "Boden und Luzerne")

- a) Blockdiagramm der in den Adsorptionsintervallen verflüchtigten ^{14}C -Mengen
- b) Summenprozentkurve

Ordinaten: verflüchtigte ^{14}C -Aktivität in Prozent der eingesetzten Gesamtaktivität

Abszisse: Tage nach der Applikation

hielten Blätter und Sprosse 95,9%. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengestellt.

Der weitaus größte Anteil der Radioaktivität von 96,6% konnte mit n-Hexan/Aceton (1:1) aus dem Pflanzenmaterial extrahiert werden. Davon befanden sich 98,8% in der unpolaren Phase des 2-Phasen-Extraktes.

3.3.2.5 Gesamtbilanz

Die Summe aller nach der Applikation wiedergefundenen Radioaktivitätsmengen betrug 98,5%.

In Tab. 9 ist eine zusammenfassende Radioaktivitätsbilanz erstellt.

Bodentiefe (cm)	<u>Extrahierbare Radioaktivität</u> (dpm)			<u>Nicht-extrahierbare Radioaktivität</u> (dpm)	<u>Summe</u> (dpm)	
	n-Hexan-Extrakt	Aceton/Wasser- Extrakt	Summe		(dpm)	(% der eingesetzten Gesamtaktivität)
0 - 1,5	26.008 572	66 289	26.074 861	983 735	27.058 596	33,42
1,5 - 2,5	884 659	1 775	886 434	270 267	1.156 701	1,43
2,5 - 3,5	315 010	2 010	317 020	n.n.*	317 020	0,39
ab 3,5	n.n.*	n.n.*	n.n.*	n.n.*	n.n.*	-
Gesamt- boden	27.208 241	70 074	27.278 315	1.254 002	28.532 317	35,24

* n.n. = Radioaktivität nicht nachweisbar

Tab. 7 Radioaktivitätsrückstände im Boden
7 Tage nach der Applikation von ^{14}C -HCB (System "Boden und Luzerne")

	<u>Extrahierbare Radioaktivität</u> (dpm)			<u>Nicht-extrahierbare Radioaktivität</u> (dpm)	<u>Summe</u> (dpm)	
	n-Hexan-Extrakt	Aceton/Wasser- Extrakt	Summe		(dpm)	(% der eingesetzten Gesamtaktivität)
Sprosse + Blätter	1.075 819	12 320	1.088 139	37 317	1.125 456	1,39
Wurzeln	45 122	1 311	46 433	2 154	48 587	0,06
Gesamt- pflanzen	1.120 941	13 631	1.134 572	39 471	1.174 043	1,45

Tab. 8 Radioaktivitätsrückstände auf Luzernepflanzen
7 Tage nach der Applikation von ^{14}C -HCB (System "Boden und Luzerne")

	<u>Bilanzierte Radioaktivität pro eingesetzte Gesamtaktivität</u>		
	Extrahierbar (%)	Nicht-extrahierbar (%)	Summe (%)
Boden	33,69	1,55	35,24
Luzerne	1,40	0,05	1,45
Verflüchtiger Wirkstoff			61,74
Spül-Aceton+Wasser Versuchsende			0,04
Summe bilanzierte Aktivität			98,47

Tab. 9 Radioaktivitätsbilanz von ^{14}C -HCB im System
"Boden und Luzerne"
7 Tage nach der Wirkstoffapplikation

3.3.3 Diskussion

Das Bilanzierungsergebnis in dem Modellausschnitt "Boden und Luzerne" nach Anwendung des formulierten ^{14}C -Hexachlorbenzols demonstriert die Eignung des Vegetationskammersystems für den hier angestrebten Zweck, die Verteilung einer applizierten persistenten Testchemikalie über einen gewählten Zeitraum quantitativ verfolgen zu können.

Wegen der hohen Persistenz von HCB in Pflanzen und im Boden (Freitag et al. 1974, Isensee-et al. 1976, Plimmer und Klingebiel 1976) war während der 7-tägigen Versuchszeit mit keinen meßbaren Umwandlungsreaktionen zu rechnen. Bei der bilanzierten Radioaktivität müßte es sich demnach ausschließlich um authentischen Wirkstoff gehandelt haben.

Aufgrund der praktisch vollständigen Wiederfindung des eingesetzten Hexachlorbenzols (98,5%) ist ein vollständiges Bild des Verteilungsmusters für das System möglich. Der Entstehungsprozeß des nach 7 Tagen erreichten Verteilungsmusters kann hingegen nicht eindeutig nachgezeichnet werden. Die Tatsache, daß etwa 50% des Wirkstoffes auf die Pflanzen versprüht und nach

1 Woche dort nur noch 1,5% der Radioaktivität aufgefunden wurden, könnte zu dem Schluß führen, daß die verflüchtigten Wirkstoffanteile zum überwiegenden Anteil von der Pflanzenoberfläche stammten. Schwer abzuschätzen ist, ob und in welchem Ausmaß durch die Beregnung von den Pflanzen auch Wirkstoffanteile auf den Boden gelangten und sich dann erst von dort verflüchtigten.

Das eindeutige Ergebnis des Verteilungsprozesses wurde auch in der Bilanzierungsstudie von formuliertem Hexachlorbenzol im Ökosystem-Modellausschnitt "Wirsingkohlfeld" bestätigt, wo sich ebenfalls der überwiegende Anteil der Chemikalie verflüchtigte. Auch dort war die Verdampfungsrate unmittelbar nach der Applikation am größten und nahm im Laufe der Zeit annähernd exponentiell ab (vgl. Abschnitt 3.5.2.3).

Die Flüchtigkeit der Chemikalie ohne Formulierungshilfsstoffe zur Verbesserung der Haftung ist noch weitaus höher. In Vorversuchen wurde ^{14}C -HCB in n-Hexan gelöst auf Luzernepflanzen und Boden appliziert. Nach einer Kulturzeit von 14 Tagen waren sowohl in den Pflanzen als auch im Boden keine Rückstände mehr nachzuweisen. Der überwiegende Anteil der Aktivität verflüchtigte sich hier bereits während bzw. in den ersten Stunden nach der Applikation.

Die hier deutlich aufgezeigte hohe Flüchtigkeit von HCB ist sicherlich eine wesentliche Ursache für dessen inzwischen ubiquitäre Verteilung in der Biosphäre, die zu beträchtlichem Anteil über das Medium Luft erfolgen könnte.

Zum Flüchtigkeitsverhalten von HCB bei Anwendung als Samenbeizmittel vgl. Abschnitt 3.5.3.1 .

3.4 Bilanzierung von Monolinuron im System "Boden"

3.4.1 Material und Methoden

3.4.1.1 Systemkomponenten

Der Bodenbehälter auf der Entlüftungsseite der Vegetationskammer wurde mit 106 kg "Dahlemer sandigem Lehm" (Wassergehalt 11,1%; weitere Charakteristika vgl. Abschnitt 3.3.1.1) gefüllt, der von einer über viele Jahre unbehandelten Parzelle ("Erdbeeren- Tomaten- Freifläche") des Versuchsfeldgeländes der Biologischen Bundesanstalt Berlin entnommen war.

In die oberste 5-cm-Bodenschicht wurden zur Steigerung der Bodenaktivität 100 g fein gemahlener Rinderkot eingearbeitet.

3.4.1.2 Klimatische Bedingungen

Temperatur und

Luftfeuchte : 18 - 22°C / 70 - 85% r.F.

Belüftung : 600 l / min

Beleuchtung : keine Zusatzbeleuchtung

Bewässerung : per Hand, 1,5 l im 2-Tage-Rhythmus

3.4.1.3 Testchemikalie

Wirkstoff : $^{14}\text{C}_{(\text{carbonyl})}$ -Monolinuron

Zubereitung : acetonische Lösung

Radioaktivitätsgehalt
der Lösung : $31,05 \cdot 10^6$ dpm / ml

3.4.1.4 Applikation

Applikationsverfahren : Tröpfchenapplikation

Applikationsmenge : 10 ml

Applikationsobjekt : Boden

3.4.1.5 Versuchsdauer

45 Tage

Ausschlaggebend für die Versuchsdauer war die Menge an gebildetem $^{14}\text{CO}_2$, die für die "Radioaktivitätsbilanz bei hohem $^{14}\text{CO}_2$ -Anteil" mindestens 20% der applizierten Radioaktivität betragen sollte.

3.4.1.6 Rückstandsbestimmungen

Zur Absicherung der Bodenrückstandsdaten, die durch die Entnahme von Bodenproben und anschließender Verbrennung aliquoter Teile ermittelt wurden (vgl. Abschnitt 3.2.5.2.2), erfolgten zwei Probennahmen und Rückstandsbestimmungen:

36 Tage nach der Applikation

- Verbrennung aliquoter Teile einer repräsentativen Stichprobe der obersten 7-cm-Bodenschicht
- Extraktion des Restanteiles der repräsentativen Bodenprobe mit n-Hexan/Aceton (1:1)
- Verbrennung aliquoter Teile des nach der Extraktion getrockneten Bodens

45 Tage nach der Applikation

- Verbrennung aliquoter Teile einer zweiten repräsentativen Stichprobe der obersten 7-cm-Bodenschicht
- Verbrennung aliquoter Teile der darunterliegenden Bodenschicht

3.4.2 Ergebnisse

3.4.2.1 Netto-Applikationsmenge

Von der für die Applikation eingesetzten ^{14}C -Monolinuron-Menge gelangten 99,8% auf den Boden. Die übrigen 0,2% verflüchtigten sich und wurden in den PU-Schaumstoffstopfen adsorbiert.

Die applizierte Netto-Aktivität betrug 309.956 881 dpm.

3.4.2.2 Verflüchtigte Wirkstoffanteile und mögliche Phenylharnstoff-Metaboliten

Die während der Versuchsdauer als intakter Wirkstoff bzw. als Phenylharnstoff-Metaboliten verflüchtigten und in den PU-Schaumstoffstopfen adsorbierten ^{14}C -Mengen sind in Tab. 10 aufgeführt.

Während der 45 Tage dauernden Gesamtversuchszeit verflüchtigten sich von der auf den Boden applizierten Monolinuron- ^{14}C -Menge nur 4,4%. Wie auch Abb. 13 zeigt, war der Anteil am ersten Tag nach der Applikation am größten und nahm in den darauffolgenden Tagen deutlich ab. Innerhalb der ersten Woche konnte bereits die Hälfte der insgesamt im 6-Wochen-Zeitraum verflüchtigten Aktivität erfaßt werden.

Die Adsorptionsfähigkeit der ersten PU-Schaumstoffstopfenschicht des Adsorptionssystems (Stopfen in den 18 Entlüftungslöchern der Vegetationskammer) schwankte dicht um den Mittelwert von 98%. Eine Abhängigkeit von

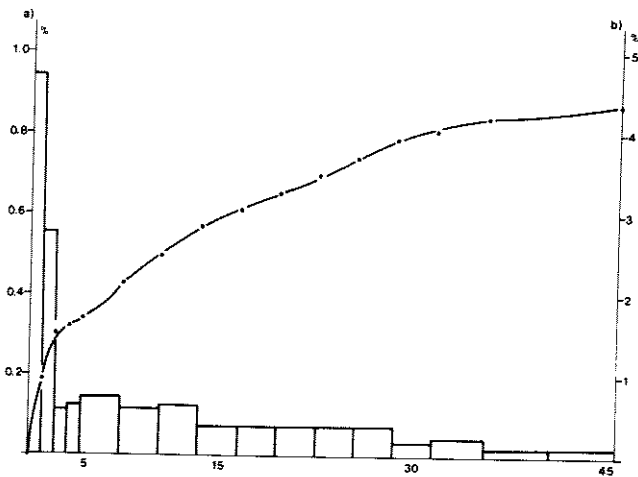


Abb. 13 Verflüchtigte, im Verlauf von 45 Tagen nach der Applikation von ^{14}C (carbonyl)-markiertem Monolinuron in den PU-Schaumstoffstopfen adsorbierte ^{14}C -Mengen (System "Boden")

a) Blockdiagramm der in den Adsorptionsintervallen verflüchtigten ^{14}C -Mengen

b) Summenprozentkurve

Ordinaten: Verflüchtigte ^{14}C -Aktivität in Prozent der eingesetzten Gesamtkativität

Abszisse: Tage nach der Applikation

Adsorptions- zeitraum nach der Applikation (Tage)	Verflüchtigte, adsorbierte Radioaktivität			
	Schaumstoffschicht I	Schaumstoffschicht II	Summe	
	(dpm)	(dpm)	(dpm)	(% der eingesetzten Gesamtaktivität)
0 - 1	2.877 177	36 841	2.914 018	0,94
1 - 2	1.685 858	15 098	1.700 956	0,55
2 - 3	292 771	37 772	330 543	0,11
3 - 4	377 996	5 848	383 844	0,12
4 - 7	1.279 153	10 560	1.289 713	0,42
7 - 10	1.040 826	6 757	1.047 583	0,34
10 - 13	1.140 609	10 800	1.151 409	0,37
13 - 16	592 867	10 240	603 107	0,20
16 - 19	650 685	n.n. **	650 685	0,21
19 - 22	690 890	15 538	707 428	0,23
22 - 25	685 083	10 091	695 174	0,22
25 - 28	666 978	n.n. **	666 978	0,22
28 - 31	348 233	7 700	355 933	0,11
31 - 35	466 777	9 502	476 279	0,15
35 - 45	489 517	8 319	497 836	0,16
0 - 45	13.285 420	186 066	13.471 486	4,35

* Die Zeiträume sind bestimmt durch den Wechsel der Schaumstoffstopfen

** n.n. = Radioaktivität nicht nachweisbar

Tab.10 Verflüchtigte, im Verlauf von 45 Tagen nach der Applikation von ^{14}C (carbonyl) markiertem Monolinuron in den PU-Schaumstoffstopfen adsorbierte ^{14}C -Mengen (System "Boden")

Schaumstoffschicht I: 18 Stopfen in den Entlüftungslöchern der Vegetationskammer
Schaumstoffschicht II: 2 Stopfen im Hauptableitrohr

Die für den Zeitraum 36 bis 45 Tage nach der Applikation aufgeführten Werte setzen sich zusammen aus dem Meßergebnis zuzüglich einer Korrektur für die bereits am 36. Tag mit der 1. Bodenprobennahme entnommenen Radioaktivität (Anteil 3,02%)

der Länge der Adsorptionszeit wurde nicht festgestellt, so daß dieser Wert selbst nach 10 Tagen eingehalten wurde.

3.4.2.3 Verflüchtigter Endmetabolit Kohlendioxid

Die während der Versuchsdauer aus dem Monolinuron durch Metabolisierung gebildeten und in den Absorptionsgefäßen des Analysen-Teilstromes gebundenen $^{14}\text{CO}_2$ -Mengen sowie die daraus berechneten Mengen für den gesamten Abluftstrom sind in Tab. 11 aufgeführt.

Während der 45 Tage dauernden Versuchszeit sind von der auf den Boden applizierten Monolinuron- ^{14}C -Menge 29,8% zu $^{14}\text{CO}_2$ metabolisiert worden. Wie auch die Abb. 14 zeigt, setzte der Metabolisierungsprozeß bereits in den ersten Tagen nach der Wirkstoffapplikation ein, so daß innerhalb der ersten 3 Tage bereits etwa 1% der Gesamtaktivität zu $^{14}\text{CO}_2$ metabolisiert war. In den folgenden 5 Wochen war die Metabolisierungsrate in etwa konstant und betrug 2 - 3% pro 3-Tage-Intervall. Erst kurz vor dem Versuchsabbruch war ein leichter Rückgang zu verzeichnen. Dementsprechend zeigt die Summenprozentkurve der gebildeten $^{14}\text{CO}_2$ - Mengen, bezogen auf die eingesetzte Wirkstoffaktivität, einen nahezu linearen Verlauf.

Die Absorptionseffizienz in dem ersten Absorptionsgefäß war sehr hoch. Hier konnten bereits mehr als 90% des Kohlendioxids aus der durchströmenden Abluft gebunden werden.

3.4.2.4 Rückstände im Boden

Die Radioaktivitätsrückstände im Boden zum Zeitpunkt der beiden Bestimmungen am 36. bzw. 45. Tag nach der Wirkstoffapplikation sind in Tab. 12 zusammengestellt.

Am 36. Tag nach der Applikation konnten noch 69,1% der ursprünglich eingesetzten Radioaktivität im Boden nachgewiesen werden. Davon waren 99,7% intakter Wirkstoff sowie mögliche höhermolekulare Metaboliten, lediglich 0,3% erwiesen sich als $^{14}\text{CO}_2$.

Von der durch Verbrennung aliquoter Teile bilanzierten Gesamtmenge an Radioaktivität waren 29,4% mit n-Hexan/Aceton (1:1) extrahierbar.

Am 45. Tag nach der Applikation ergab sich eine Rückstandsmenge von insgesamt 63,9%, bezogen auf die applizierte Radioaktivität. Der Anteil $^{14}\text{CO}_2$ betrug 0,2%.

Absorptionszeitraum nach der Applikation (Tage)	Absorbierte Radioaktivität im Analysen-Teilstrom (dpm)		Anteil des Teilstromes am Gesamt-Abluft- strom (%)	Berechnete Radioaktivität im Gesamt-Abluftstrom	
	Absorptionsgefäß I	Absorptionsgefäß II		(dpm)	(% der eingesetzten Gesamtaktivität)
0 - 3	48 786	8 406	1,94	2.948 041	0,95
3 - 6	109 614	11 550	1,93	6.277 928	2,03
6 - 9	114 534	11 130	1,92	6.543 958	2,11
9 - 12	143 994	14 664	1,96	8.094 796	2,61
12 - 15	130 698	11 262	1,92	7.393 750	2,39
15 - 18	143 046	15 324	1,98	7.998 485	2,58
18 - 21	134 148	10 362	1,91	7.565 969	2,44
21 - 24	143 112	11 334	1,88	8.215 213	2,65
24 - 27	129 048	10 368	1,92	7.261 250	2,34
27 - 30	115 488	12 006	1,93	6.605 907	2,13
30 - 33	105 132	7 494	1,89	5.959 048	1,92
33 - 36	116 286	7 356	1,99	6.213 166	2,01
36 - 39	96 184	5 600	2,01	4.566 368	1,47
39 - 42	70 497	5 378	2,04	3.719 363	1,20
42 - 45	58 085	3 455	2,02	2.046 535	0,98
0 - 45	1.648 652	145 689	1,94	92.409 777	29,81

Tab. 11

Verflüchtigte, im Verlauf von 45 Tagen nach der Applikation von ^{14}C (carbonyl) - markiertem Monolinuron durch Absorption erfaßte $^{14}\text{CO}_2$ - Mengen

Die im Zeitraum 35 bis 45 Tage nach der Applikation evolvierten $^{14}\text{CO}_2$ - Mengen sind entsprechend den verflüchtigten Wirkstoffanteilen korrigiert (s. Tab. 10).

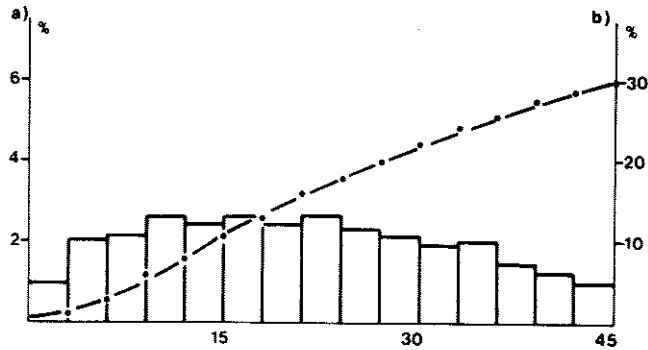


Abb. 14 Verflüchtigte, im Verlauf von 45 Tagen nach der Applikation von $^{14}\text{C}_{(\text{carbonyl})}$ -markiertem Monolinuron durch Absorption erfaßte $^{14}\text{CO}_2$ -Mengen

- a) Blockdiagramm der in den Absorptionsintervallen erfaßten $^{14}\text{CO}_2$ -Mengen
- b) Summenprozentkurve

Ordinaten: $^{14}\text{CO}_2$ -Aktivität in Prozent der eingesetzten Gesamtaktivität

Abszisse: Tage nach der Applikation

Die gesamte Radioaktivität im Boden wurde in der obersten 7-cm-Bodenschicht (Tiefe der Probenahme) erfaßt. In der darunterliegenden Schicht konnten keine Rückstände nachgewiesen werden.

3.4.2.5 Gesamtbilanz

Die Summe aller nach der Applikation wiedergefundenen Radioaktivitätsmengen betrug nach 36 Tagen Versuchszeit 99,4% und bei erneuter Bilanzierung nach 45 Tagen 98,1%.

In Tab. 13 ist eine zusammenfassende Radioaktivitätsbilanz erstellt.

3.4.3 Diskussion

Mit dem Bilanzierungsergebnis nach Einsatz von $^{14}\text{C}_{(\text{carbonyl})}$ -markiertem Monolinuron im System "Boden" ist der Eignungsnachweis des Vegetationskammersystems für vollständige Bilanzen unter Einbeziehung flüchtiger Stoff-

Tage nach der Applikation	Gemessene Radioaktivität in der Bodenprobe (dpm)			Anteil Bodenprobe am Gesamtboden (%)	Berechnete Radioaktivität im Gesamtboden			
	Wirkstoff und org. Metaboliten	¹⁴ C ₂	Summe		Wirkstoff und org. Metaboliten (dpm)	¹⁴ C ₂ (dpm)	Summe (dpm)	(% der eingesetzten Gesamtaktivität)
36	6.444 774 *	20 215	6.464 989	3,02	213.403 113	669 371	214.072 484	69,06
45	5.972 866	11 780	5.984 646	3,02	197.777 020	390 066	198.167 086	63,93

* Davon 29,4% extrahierbar mit Aceton/n-Hexan (1:1)

Tab. 12 Radioaktivitätsrückstände im Boden
36 bzw. 45 Tage nach der Applikation von ¹⁴C (carbonyl) - markiertem Monolinuron (System "Boden")
Erläuterungen zur Rückstandsbestimmung vgl. Abschnitt 3.2.5.2.2

	<u>Bilanzierte Radioaktivität pro eingesetzte Gesamtaktivität</u>	
	36 Tage nach Wirkstoffapplikation (%)	45 Tage nach Wirkstoffapplikation (%)
Boden	69,06	63,93
Verflüchtigter Wirkstoff *	4,19	4,35
Verflüchtigter Endmetabolit ¹⁴ C ₂	26,16	29,81
Summe bilanzierte Aktivität	99,41	98,09

* und evtl. org. Metaboliten

Tab. 13 Radioaktivitätsbilanz von ¹⁴C (carbonyl) - markiertem Monolinuron im System "Boden"
36 bzw. 45 Tage nach der Wirkstoffapplikation

anteile, organischer Umwandlungsprodukte sowie des Endabbauproduktes Kohlendioxid erbracht. Die neu entwickelte Verfahrensweise zur quantitativen Erfassung des Endmetaboliten $^{14}\text{CO}_2$ hat sich somit im Experiment bewährt. Auch das angewendete Verfahren der Rückstandsbestimmung im Boden (Probenahme und Radioaktivitätsmessungen; vgl. Abschnitt 3.2.5.2.2) erwies sich als geeignet. Bei beiden Bodenprobennahmen am 36. und 45. Tag nach der Applikation wurden Rückstände ermittelt, aus denen sich optimale Gesamtbilanzen von 99,4% bzw. 98,1% ableiten.

Aufgrund der quantitativen Bilanzierung ist ein vollständiges Bild über das Verteilungsmuster von ^{14}C -Monolinuron für das System gegeben:

Ein geringer Anteil der applizierten Radioaktivität von 4,4% verflüchtigte sich im Verlauf des 45-tägigen Versuchszeitraumes und wurde in den PU-Schaumstoffstopfen adsorbiert. 29,8% der ^{14}C -Menge wurden als $^{14}\text{CO}_2$ ermittelt. Der Restanteil von 63,9% verblieb im Bodenkörper.

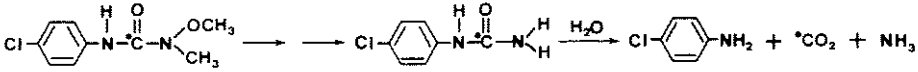
Die Frage, ob es sich bei der verflüchtigten und im PU-Schaumstoffstopfensystem erfaßten Radioaktivität um intakten Wirkstoff oder Phenylharnstoff-Metaboliten handelte, sollte im Rahmen dieses Versuches nicht untersucht werden. Entsprechende Untersuchungen in der Bilanzierungsstudie von Monolinuron im Ökosystem-Modellausschnitt "Wirsingkohlfeld" zeigten, daß dort in den Stöpfen ausschließlich intakter Wirkstoff adsorbiert wurde (vgl. Abschnitt 3.6.2.3).

Auch die Radioaktivität im Boden wurde in diesem Versuch nicht weiter differenziert. Bei dünnschichtchromatographischen Untersuchungen der Bodenextrakte im Rahmen der Monolinuron-Bilanzierung im Ökosystem-Modellausschnitt "Wirsingkohlfeld" wurden sowohl intakte Wirkstoffanteile als auch polare und weniger polare Metaboliten nachgewiesen (vgl. Abschnitt 3.6.2.5).

Als einziger Metabolit direkt nachgewiesen wurde das Endabbauprodukt $^{14}\text{CO}_2$, das im Verlauf der 45-tägigen Versuchsdauer zu einem Anteil von 29,8% gebildet wurde.

Besonders darauf hinzuweisen ist, daß es sich bei dieser $^{14}\text{CO}_2$ -Bildung nur um die Endoxydation des im Wirkstoff markierten C-Atoms der Carbonyl-Gruppe handelte und nicht um einen Abbau des gesamten Wirkstoffmoleküls zu Kohlendioxid. Das bedeutet, daß die Bildung von $^{14}\text{CO}_2$ aus an einem C-Atom radioaktiv markiertem Wirkstoff allein noch kein Maß für den vollkommenen Endabbau der Substanz sein muß. Bei dem hier verwendeten $^{14}\text{C}_{(\text{carbonyl})}$ -markierten Monolinuron ist bei der $^{14}\text{CO}_2$ -Abspaltung mit der Bildung von nicht-markiertem - und damit nicht nachweisbarem - 4-Chloranilin zu rechnen, ent-

sprechend etwa folgender formaler Gleichung (vgl. Metabolismus-Schema in Abb.18 sowie Abschnitt 3.6.3.2):



Der Metabolit 4-Chloranilin wird zu einem gewissen Anteil mikrobiell weiter umgewandelt (vgl. Engelhardt et al. 1977), zum überwiegenden Teil jedoch an Humusbestandteile des Bodens adsorbiert, wo weitere meist langsame Abbaureaktionen folgen können (vgl. Briggs und Walker 1973, Hsu und Bartha 1974).

Die Ausführungen machen deutlich, daß die ¹⁴CO₂-Bildung aus radioaktiv markiertem Monolinuron abhängig sein muß vom Ort der radioaktiven Markierung im Wirkstoffmolekül. Bei Verwendung von z.B. ¹⁴C_(phenyl)-markiertem Monolinuron ist wegen der relativ schweren Angreifbarkeit des Phenylringes mit einer weit geringeren ¹⁴CO₂-Bildung zu rechnen als bei carbonyl-markiertem Monolinuron, was auch experimentell bestätigt werden konnte (Süß und Eben 1978). Die Autoren kontaminierten Bodenproben unterschiedlicher Herkunft und Charakteristika mit unterschiedlich ¹⁴C-markiertem Monolinuron und verfolgten den Abbau über Rückstandsbestimmungen des Wirkstoffes sowie über Bestimmungen der ¹⁴CO₂-Bildungsraten. Die größten ¹⁴CO₂-Mengen entwickelten sich bei den meisten Böden aus methyl-markiertem Monolinuron. Meist nur geringfügig niedriger waren die aus carbonyl-markiertem Monolinuron freigesetzten ¹⁴CO₂-Mengen: im Laufe von 16 Wochen nach der Wirkstoffapplikation zwischen 17 und 55% der radioaktiv markierten C-Atome. Die Abspaltung der Carbonyl-Gruppe als ¹⁴CO₂ setzte sehr schnell nach der Wirkstoffapplikation ein und erreichte nach 3 bis 5 Wochen ein bei den verschiedenen Böden unterschiedlich deutlich ausgeprägtes Maximum. In der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchung ergab sich demgegenüber ab dem 9. Tag nach der Applikation über einen Zeitraum von etwa vier Wochen eine annähernd konstante ¹⁴CO₂-Bildungsrate.

Neben dem Ort der radioaktiven Markierung im Wirkstoffmolekül war in der zitierten Untersuchung von Süß und Eben die Zusammensetzung des verwendeten Bodens von großem Einfluß auf die ¹⁴CO₂-Bildungsrate, wobei die gebildete ¹⁴CO₂-Menge positiv korreliert war mit dem Anteil an organischen Bestand-

teilen im Boden. Die Korrelation zwischen der Monolinuron-Abbaurrate und dem Anteil an organischen Bodenbestandteilen erklärt sich aus der Tatsache, daß der Abbau vornehmlich von den Bodenorganismen geleistet wird (s.u.), und die Metabolisierung schneller erfolgen kann, wenn die Chemikalie an Ton-Humusbestandteile adsorbiert ist (Süß und Wagner 1970, Süß et al. 1972). Süß und Eben führten in der zitierten Untersuchung die $^{14}\text{CO}_2$ -Bildung ausschließlich auf mikrobiellen Abbau zurück, da in Kontrollversuchen mit sterilen Böden keine $^{14}\text{CO}_2$ -Bildung erfolgt war. Börner (1965) hingegen zeigte mit carbonyl-markiertem Linuron, daß auch in sterilem Boden $^{14}\text{CO}_2$ gebildet wird (in seinen Untersuchungen im Laufe von 12 Monaten etwa 15% der eingesetzten Radioaktivität), und damit neben biochemischen auch andere, rein chemische und/oder photochemische Mechanismen für den Abbau von Phenylharnstoff-Herbiziden zu $^{14}\text{CO}_2$ verantwortlich sind (zum biotischen und abiotischen Abbau von Monolinuron vgl. Abschnitt 3.6.3.2, Metabolismus-Schema in Abb. 18 sowie Maier-Bode und HärteI 1981). Ebenso konnte Schuphan (1974) in steriler Erde im Verlauf von einem Jahr nach der Applikation von O-Methyl- ^{14}C -Monolinuron $^{14}\text{CO}_2$ nachweisen (9% der eingesetzten Aktivität). In nicht-steriler Erde wurde demgegenüber ein wesentlich größerer Anteil $^{14}\text{CO}_2$ (58%) freigesetzt.

Wegen der großen Bedeutung der Bodenmikroorganismen beim Abbau von Monolinuron wurde in der vorliegenden Bilanzierungsstudie zur Förderung der Organismengemeinschaft in die oberste 3-cm-Bodenschicht Rinderkot eingearbeitet. Der dadurch erzielte fördernde Einfluß auf die mikrobielle Bodenaktivität allgemein vermochte sicherlich auch den biochemischen Abbau des applizierten Monolinurons und damit die $^{14}\text{CO}_2$ -Bildungsrate zu steigern, die für den Eignungsnachweis des Verfahrens zur quantitativen $^{14}\text{CO}_2$ -Erfassung auch möglichst hoch sein sollte.

3.5 Bilanzierung von Hexachlorbenzol im Ökosystem-Modell-
ausschnitt "Wirsingkohlfeld"

3.5.1 Material und Methoden

3.5.1.1 Systemkomponenten

Boden: 100 kg "Dahlemer sandiger Lehm" (Wassergehalt 10,5%; weitere
Charakteristika vgl. Abschnitt 3.3.1.1) von einer bereits im
Vorjahr mit Gemüsekohl bestellten Parzelle des Versuchsfeld-
geländes der Biologischen Bundesanstalt Berlin

Pflanzen: 4 Wirsingkohlpflanzen

Tiere: Phytophage: 15 *Pieris brassicae*-Larven
20 *Pieris*-Larven von *Apanteles glomeratus* para-
sitiert

Saprophage: 10 *Lumbricus terrestris*
15 *Allolobophora* spec.
10 *Cylindroiulus londinensis*
15 *Brachydesmus* spec.
30 *Trachelipes rathkei* bzw. *Armadillidium vulgare*

Die etwa 20 cm hohen Wirsingkohlpflanzen wurden in den Bodenbehälter auf
der Belüftungsseite der Vegetationskammer eingebracht.

In Anlehnung an die landwirtschaftliche Praxis erfolgte sofort anschließend
eine Grunddüngung mit 20 g Blaukornvolldünger entsprechend der Empfehlung
von 180 g Dünger/m²/Kultur (in der Regel verteilt auf drei Düngergaben).

Die Kohlpflanzen wurden 27 Tage im System kultiviert, währenddessen sie
üppiges Wachstum zeigten und zum Kopfschluß übergingen.

Zum Zeitpunkt der Applikation befanden sich die *Pieris*-Larven im L₂-Stadium
auf den Blattunterseiten der Kohlpflanzen.

3.5.1.2 Klimatische Bedingungen

Temperatur und

Luftfeuchte : mit Zusatzbeleuchtung 22 -26°C / 60-75% r.F.
ohne Zusatzbeleuchtung 16 -18°C / 75-85% r.F.

Belüftung : 600 l / min
Beleuchtung : 6 HQI-Lampen, 16 Std. pro Tag
Beregnung : Beregnungsanlage mit Rechteckstrahldüsen (Modell 553,
Gr. 0; Schlick); Wasserdurchsatz 0,5 l / min

3.5.1.3 Testchemikalie

Wirkstoff : $^{14}\text{C}_{(\text{uniform})}$ -HCB
Aufbereitung : wäßrige Suspension mit Formulierungshilfsstoff
Radioaktivitäts-
gehalt der Sus-
pension : $18,07 \cdot 10^6$ dpm/ml

3.5.1.4 Applikation

Applikationsverfahren : Sprühapplikation
Applikationsmenge : 10 ml Suspension
Applikationsobjekte : Pflanzen (Anteil ~ 50%)
Boden (Anteil ~ 50%)

3.5.1.5 Versuchsdauer

19 Tage

Die Versuchsdauer wurde vorgegeben durch die Entwicklungszeit der Pieris- und Apanteles-Larven. Abgebrochen wurde der Versuch zu dem Zeitpunkt, da alle Individuen das Puppenstadium erreicht hatten.

3.5.1.6 Rückstandsbestimmungen

Boden:

- getrennte Extraktion der sukzessive abgetragenen 1,5-cm-Bodenschichten mit n-Hexan/Aceton (1:1)
- Verbrennung aliquoter Teile des nach der Extraktion getrockneten Bodens

Pflanzen:

- getrennte Extraktion der Wurzeln, Blätter und Sprosse mit n-Hexan/Aceton (1:1)
- Verbrennung aliquoter Teile des nach der Extraktion getrockneten Pflanzenmaterials

Tiere:

- Einzelverbrennungen

3.5.2 Ergebnisse

3.5.2.1 Netto-Applikationsmenge

Von der insgesamt versprühten HCB - ^{14}C -Menge gelangten 81,6% auf den Boden und die Pflanzen.

Dieser Betrag gilt als 100%-Basis für die Radioaktivitätsbilanz.

Die im System verbliebene Radioaktivität berechnet sich wie folgt:

eingesetzte Aktivität für die Applikation	180.776 500 dpm
Aktivitätsverluste	
- abgetriftet auf Fliespapierauskleidung	21.724 201 dpm
- verflüchtigt und adsorbiert	11.368 306 dpm
- verblieben im Zerstäuber	248 388 dpm
im System verbliebene Netto-Aktivität	147.435 605 dpm

Damit betrug die in das System gelangte ^{14}C -HCB-Menge 7,45 mg.

Das entspricht einer Kontamination von 0,23 kg/ha.

3.5.2.2 Versuchsverlauf

Die folgende Aufstellung faßt den Versuchsablauf, besondere Vorkommnisse sowie die Entwicklung verschiedener Organismen der Biozönose zusammen:

1. Tag
Applikation des Wirkstoffes
 - a) Pieris-Larven in Vorhäutung zu L₃
 - b) Wirsingkohl üppig entwickelt, Ansatz zur Kopfbildung

- c) Nach Hinzuschalten von Kunstlichtlampen schneller Temperaturanstieg in der Kammer auf 29°C; nach 3 Stunden Rückgang auf 26°C durch Inbetriebnahme von Ventilatoren zur Abführung der Wärmestrahlung von den HQI-Lampen
3. Tag a) Bei der Beregnung Wasserstauung an zwei Stellen, an denen der Boden besonders stark nachgesackt war; später Durchfluß in den Sickerwasser-Sammelbehälter
4. Tag a) Pieris-Larven in Vorhäutung zu L₄, über verschiedene Blätter verteilt
b) deutliche Fraßstellen am Wirsingkohl
6. Tag a) Bei der Beregnung Wasserstauung an drei Stellen; später Durchfluß in den Sickerwasser-Sammelbehälter
8. Tag a) Pieris-Larven in Vorhäutung zu L₅
- 9./10. Tag a) Pieris-Larven im L₅-Stadium
b) Wirsingkohlblattmasse insgesamt nur geringfügig (~5%) abgefressen
- ab 14. Tag a) Verpuppung der unparasitierten Pieris-Larven
b) Schlupf der Apanteles-Parasitenlarven aus ihren Wirten und Verpuppung in Kokons
20. Tag Versuchsabbruch

3.5.2.3 Verflüchtigte Wirkstoffanteile

Die im Laufe des Versuches verflüchtigten und über die abgesaugte Luft erfaßten HCB - ¹⁴C-Mengen sind in Tab. 14 aufgeführt.

Während der 19 Tage dauernden Versuchszeit verflüchtigten sich von der auf den Boden und die Pflanzen gelangten HCB- ¹⁴C-Menge 79,9%. Wie auch Abb. 15 zeigt, war der Anteil in den ersten Stunden direkt nach der Applikation am größten. Bereits im Laufe des ersten Versuchstages und auch in den darauffolgenden Tagen nahm er deutlich ab und blieb nach dem 11. Tag auf etwa gleichem Niveau. Während innerhalb der ersten sechs Stunden nach der Applikation sich etwa $3,1 \cdot 10^6$ dpm pro Stunde verflüchtigten, waren es am 12. Tag nur noch etwa $3,1 \cdot 10^4$ dpm pro Stunde.

Adsorptions- ** zeitraum nach der Applikation		Verflüchtigte, adsorbierte Radioaktivität			
(Std.)	(Tage)	Schaumstoffschicht I (dpm)	Schaumstoffschicht II (dpm)	Summe (dpm)	(% der eingesetzten Gesamtaktivität)
0 - 6		18.602 877	275 605	18.878 482	12,80
6 - 24	1	15.093 779	12 387	15.106 166	10,25
	2	24.575 070	321 220	24.896 290	16,89
	3	17.186 623	154 856	17.341 479	11,76
	4	11.535 765	96 973	11.632 738	7,89
	5	8.302 983	64 260	8.367 243	5,67
	6	5.202 125	52 400	5.254 525	3,56
	7	3.624 349	27 745	3.652 094	2,48
	8	2.314 898	41 622	2.356 520	1,60
	9	1.991 200	14 110	2.005 310	1,36
	10	1.584 670	34 030	1.618 700	1,10
	11	1.645 398	32 577	1.677 975	1,14
	12	724 050	8 741	732 791	0,50
	13	805 715	4 362	810 077	0,55
	14	515 260	1 781	517 041	0,35
	15	633 330	38 455	671 785	0,46
	16	625 625	2 920	628 545	0,43
	17	471 425	n.n.*	471 425	0,32
	18	599 875	7 440	607 315	0,41
	19	597 741	29 398	627 139	0,42
	1 - 19	116.632 758	1.220 882	117.853 640	79,94

* n.n. = Radioaktivität nicht nachweisbar

** Die Zeiträume sind bestimmt durch den Rhythmus des Schaumstoffstopfenwechsels

Tab. 14 Verflüchtigte, im Verlauf von 19 Tagen nach der Applikation von ¹⁴C-HCB in den PU-Schaumstoffstopfen adsorbierte ¹⁴C - Mengen (System "Wirsingkohlfeld")

Schaumstoffschicht I: 18 Stopfen in den Entlüftungslöchern der Vegetationskammer
Schaumstoffschicht II: 2 Stopfen im Hauptableitrohr

Mit durchschnittlich 99% wurden nahezu die gesamten verflüchtigten HCB-¹⁴C-Anteile bereits in der ersten PU-Schaumstoffschicht des Adsorptionssystems (Stopfen in den 18 Entlüftungslöchern der Vegetationskammer) aus der Abluft gefiltert.

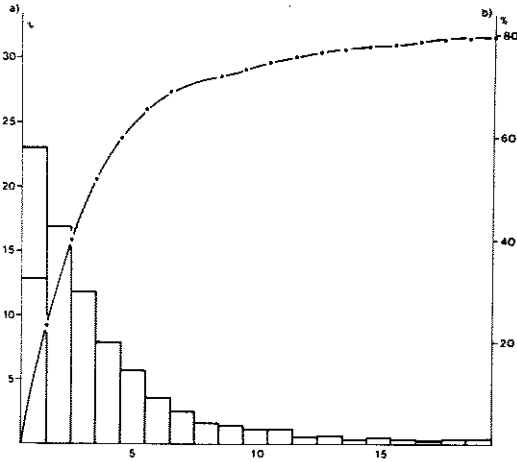


Abb. 15 Verflüchtigte, im Verlauf von 19 Tagen nach der Applikation von ^{14}C -HCB in den PU-Schaumstoffstopfen adsorbierte ^{14}C -Mengen (System "Wirsingkohlfeld")

- a) Blockdiagramm der in den Adsorptionsintervallen verflüchtigten ^{14}C -Mengen
- b) Summenprozentkurve

Ordinaten: Verflüchtigte ^{14}C -Aktivität in Prozent der eingesetzten Gesamtaktivität
Abszisse : Tage nach der Applikation

3.5.2.4 Rückstände im Boden

Nach Versuchsende konnten im Boden 14,9% der ursprünglich eingesetzten, auf Pflanzen und Boden zu etwa gleichen Anteilen versprühten Aktivität nachgewiesen werden. Die im gesamten Bodenkörper ermittelten Radioaktivitätsmengen sowie die daraus berechneten, gewichtsbezogenen HCB-Rückstände sind in Tab. 15 zusammengestellt.

93,8% der Radioaktivität befanden sich in der obersten 3-cm-Bodenschicht. Bis zu einer Tiefe von etwa 10 cm war im Bodenkörper Radioaktivität nachzuweisen, in den darunterliegenden Schichten blieben die Rückstände unterhalb der Nachweisgrenze. Die größte Rückstandsbelastung in der obersten 3-cm-Bodenschicht und die deutliche Abnahme der Kontamination in der darunterliegenden Schicht spiegelt sich in den entsprechenden gewichtsbezogenen Rückstandsgehalten wider, die bezogen auf das Trockengewicht (TG) für die oberste 3-cm-Bodenschicht den Wert 0,13 mg HCB/kg Boden und für die darunterliegenden Schichten 0,01 mg/kg ergaben. Für den gesamten Boden-

Körper bis zur Tiefe von 22 cm betrug der mittlere Rückstandswert 0,01 mg/kg.

96,4% der Radioaktivität erwiesen sich als extrahierbar mit n-Hexan/Aceton (1:1), wovon 99,3% in der unpolaren n-Hexan-Phase des Extraktes nachgewiesen wurden.

Bodentiefe (cm)	Extrahierbare Radioaktivität (dpm)			Nicht-extrahierbare Radioaktivität (dpm)	Summe			
	n-Hexan-Extrakt	Aceton/Wasser-Extrakt	Summe		(dpm)	(mg/kg) FGB	(mg/kg) TGB	(% der eingesetzten Gesamtaktivität)
0- 1,5	10.741 867	90 997	10.832 884	483 991	11.316 875	0,12	0,14	7,67
1,5- 3,0	9.011 290	42 220	9.053 510	303 733	9.357 243	0,10	0,11	6,35
3,0- 4,5	377 928	1 174	379 102	n.n.*	379 102	0,01	0,01	0,26
4,5- 6,0	379 411	1 170	380 581	n.n.*	380 581	<0,01	0,01	0,26
6,0- 7,5	127 930	n.n.*	127 930	n.n.*	127 930	<0,01	0,01	0,09
7,5- 9,0	289 757	1 335	291 092	n.n.*	291 092	<0,01	0,01	0,19
9,0-10,5	177 232	1 600	178 632	n.n.*	178 632	<0,01	0,01	0,12
ab 10,5	n.n.*	n.n.*	n.n.*	n.n.*	n.n.*	-	-	-
Gesamt-boden	21.105 435	100 296	21.243 731	787 724	22.031 455	0,01	0,01	14,94

* n.n. = Radioaktivität nicht nachweisbar

Tab. 15 Rückstände im Boden
19 Tage nach der Applikation von ¹⁴C-HCB (System "Wirsingkohlfeld")

- a) Radioaktivitätsmengen
- b) Berechnet als mg HCB pro kg Boden (Feuchtgewichtsbezug/Trockengewichtsbezug)

3.5.2.5 Rückstände in den Pflanzen

Die nach Ablauf der Kulturzeit in den Wirsingkohlpflanzen nachgewiesenen Rückstände sind in Tab. 16 aufgeführt.

Von der ursprünglich eingesetzten Radioaktivität wurden im Pflanzenmaterial insgesamt nur noch 1,9% nachgewiesen. Davon enthielten die Blätter 95,5%. Die gewichtsbezogenen HCB-Rückstandswerte zeigen demgegenüber keine so deutlich unterschiedliche Kontamination der grünen oberirdischen Pflanzenteile gegenüber den Wurzeln. Für die Blätter ergaben sich Werte von 0,12 mg HCB/kg Pflanzenmaterial bei Frischgewichtsbezug (FGB) bzw. 0,92 mg/kg bei Trockengewichtsbezug (TGB), für die Wurzeln Werte von 0,03 mg/kg (FGB) bzw. 0,05 mg/kg (TGB).

86,9% der Radioaktivität konnten mit n-Hexan/Aceton (1:1) aus dem Pflanzenmaterial extrahiert werden. Davon befanden sich nach der Phasentrennung der Extrakte 94,7% in der unpolaren n-Hexan-Phase (vgl. Abschnitt 3.2.5.1.1)

	<u>Extrahierbare Radioaktivität</u> (dpm)			<u>Nicht-extrahierbare Radioaktivität</u> (dpm)	<u>Summe</u>			
	n-Hexan-Extrakt	Aceton/Wasser-Extrakt	Summe		(dpm)	(mg/kg) FGB TGB	(... der eingesetzten Gesamtaktivität)	
Blätter	2.219 357	125 217	2.344 574	358 571	2.703145	0,12	0,92	1,83
Sprosse	69 100	4 140	73 240	5 249	78489	0,02	0,12	0,05
Wurzeln	42 402	n.n.*	42 402	7 667	50069	0,03	0,05	0,04
Gesamtpflanzen	2.330 859	129 357	2.460 216	371 487	2.831703	0,10	0,62	1,92

* n.n. = Rückstände nicht nachweisbar

Tab. 16 Rückstände auf Wirsingkohlpflanzen

19 Tage nach der Applikation von ¹⁴C-HCB (System "Wirsingkohlfeld")

a) Radioaktivitätsmengen

b) Berechnet als mg HCB pro kg Pflanzenmaterial (Frischgewichtsbezug/Trockengewichtsbezug)

3.5.2.6 Rückstände in den Tieren

Die nach Ablauf des Versuchs im Modellausschnitt vorhandenen Tiere sind in ihrer Anzahl und Biomasse in Tab. 17 aufgeführt. Bei allen eingesetzten Tierarten ergaben sich für die Populationen Verluste im Laufe der Versuchszeit, die bei den unparasitierten Pieris-Larven am größten waren.

Ebenfalls in Tab. 17 sind die in den Tieren ermittelten Radioaktivitätsmengen sowie die daraus berechneten gewichtsbezogenen HCB-Rückstände aufgeführt.

Die höchsten Rückstandsbelastungen von 2,43 mg/kg (FGB) bzw. 12,20 mg/kg (TGB) wurden für die unparasitierten Pieris-Puppen ermittelt, die sich ab ihrem 2. Larvenstadium von dem kontaminierten Wirsingkohl ernährt hatten.

Die parasitierten Pieris-Larven einschließlich der Parasiten enthielten im Vergleich zu den unparasitierten Pieris-Puppen durchschnittlich absolut

lediglich etwa ein Viertel der Radioaktivitätsmengen. Die gewichtsbezogenen Rückstandsbelastungen sind bei FGB etwa um den Faktor 2 und bei TGB um den Faktor 3 geringer.

Von der durch die Wirtslarven aufgenommenen Radioaktivitätsmenge war der überwiegende Anteil von 74% in die Parasiten übergegangen. Die starke Radioaktivitätsaufnahme der Parasiten aus ihren Wirten findet entsprechenden Ausdruck in den berechneten HCB-Rückstandswerten, die für die Parasiten bei FGB 2,09 mg HCB/kg Körpergewicht betragen im Vergleich zu 0,43 mg/kg für die entparasitierten Pieris-Larven. Bei TGB ergaben sich Werte von 5,71 bzw. 2,38 mg/kg.

Die auf der Bodenoberfläche und in der obersten Bodenschicht lebenden saprophagen Asseln und Tausendfüßler hatten im Durchschnitt absolut etwa gleiche Mengen an Radioaktivität pro Individuum (893 bzw. 837 dpm) aufgenommen. Die berechneten gewichtsbezogenen HCB-Rückstandsbelastungen haben ebenfalls ähnliche Werte (bei FGB 0,73 bzw. 1,10 mg/kg; bei TGB 2,14 bzw. 2,53 mg/kg), die in der Größenordnung den Werten für die parasitierten Wirtslarven entsprechen.

Für die beiden Regenwurmarten ergaben sich völlig unterschiedliche Rückstandssituationen. *Allolobophora spec.*, dietierische Organismengruppe mit der größten Biomasse (7 Tiere $\hat{=}$ 5,6 g), nahm sowohl im Kollektiv (736 dpm) als auch individuell absolut die geringste Menge an Radioaktivität auf. Dementsprechend weisen auch die errechneten HCB-Rückstandsmengen mit 0,01 mg/kg (FGB) bzw. 0,03 mg/kg (TGB) die weitaus niedrigsten Werte auf. Demgegenüber sind die Rückstandsbelastungen von *Lumbricus terrestris* sowohl hinsichtlich der durchschnittlichen absoluten Radioaktivitätsmenge pro Individuum (4213 dpm) als auch hinsichtlich der berechneten HCB-Rückstandsmenge, bezogen auf das Körpergewicht (bei FGB 0,54 mg/kg; bei TGB 2,13 mg/kg), um mehr als den Faktor 50 höher, wobei die Werte von etwa gleicher Größenordnung sind wie die für die parasitierten Pieris-Wirtslarven.

Die Streuung der individuellen Rückstandsbelastungen innerhalb der einzelnen Tiergruppen war sehr hoch. So schwankten bei den unparasitierten Pieris-Puppen die Radioaktivitätsgehalte zwischen den Extremwerten 766 dpm und 37 356 dpm.

	Individuen- Zahl	Biomasse (mg)		Radioaktivitätsgehalt (dpm) Summe	Radioaktivitätsgehalt pro Individuum	HCB-Rückstände (mg/kg)	
		FSB	TGB			FSB	TGB
Pieris-unparasitiert (Puppen)	3	1224,6	243,8	58 893	19631 ± 13922	2,43	12,20
Pieris-Apanteles Wirt/Parasit-System	11	2518,4	23,4	51 416	4674 ± 852	1,03	4,17
Pieris-Wirtslarven	11	1603,8	88,7	13 598	1236 ± 412	0,43	2,38
Apanteles-Parasiten (Puppen incl. Kokons)	11 *	914,6	334,7	37 818	3438 ± 1051	2,09	5,71
Amadillidium, Trachilipes	16	1014,2	337,7	14 288	893 ± 300	0,73	2,14
Brachydesmus, Cythrodolus	8	308,2	133,5	6 694	837 ± 498	1,10	2,53
Allobophora	7	5559,1	1417,6	736	105 ± 26	0,01	0,03
Lumbricus	4	1565,5	399,2	16 851	4213 ± 936	0,54	2,13

* Individuengesamtheiten pro Wirtslarve

Tab. 17

Rückstände in den eingesetzten Tierarten sowie Individuenzahlen und Biomasse
(Frischgewicht/Trockengewicht)
19 Tage nach der Applikation von ¹⁴C-HCB (System "Wirsingkohlfeld")

- a) Radioaktivitätsmengen insgesamt sowie als Durchschnittswerte und mittlere Fehler pro Individuum
b) Berechnet als mg HCB pro kg Tiermaterial (Frischgewichtsbezug/Trockengewichtsbezug)

3.5.2.7 Gesamtbilanz

Die Summe aller nach der Applikation wiedergefundenen Radioaktivitätsmengen betrug 96,9%.

In Tab. 18 ist die zusammenfassende Radioaktivitätsbilanz erstellt.

	<u>Bilanzierte Radioaktivität pro</u> <u>eingesetzte Gesamtaktivität</u>		
	Extrahierbar (%)	Nicht-extrahierbar (%)	Summe (%)
Boden	14,41	0,53	14,94
Wirsingkohl	1,67	0,25	1,92
Pieris - unparasitiert			0,03
Pieris-Apanteles- Komplex			0,03
Armadillidium, Trachelipes			0,01
Brachydesmus, Cylindroiulus			< 0,01
Allolobophora, Lumbricus			0,01
Verflüchtiger Wirkstoff			79,94
Spül-Aceton-Wasser Versuchsende			0,02
Summe bilanzierte Aktivität			96,9

Tab. 18 Radioaktivitätsbilanz von ¹⁴C-HCB im System
"Wirsingkohlfeld"
19 Tage nach der Wirkstoffapplikation

3.5.3 Diskussion

Das im Ökosystem-Modellausschnitt "Wirsingkohlfeld" auf Boden und Pflanzen zu etwa gleichen Anteilen versprühte ¹⁴C-Hexachlorbenzol konnte mit einer Wiederfindungsrate von 96,9% in den Systemkomponenten Luft, Boden, Pflanzen und Tiere nahezu vollständig bilanziert werden. Es sei darauf hingewiesen, daß es bei dieser Bilanzierungsstudie noch nicht um die Aufdeckung praxisrelevanter Verteilungsmuster von HCB ging, obwohl dies,

verdeutlicht durch das Untersuchungsergebnis, eine überaus relevante Fragestellung ist, sondern um den Eignungsnachweis des Vegetationskammersystems sowie der angewendeten Methodik zur vollständigen Bilanzierung einer applizierten persistenten Testchemikalie in den verschiedenen Kompartimenten des Ökosystem-Modellausschnittes. Dieser Eignungsnachweis ist bereits durch die hohe Wiederfindungsrate erbracht.

Darüber hinaus konnten hinsichtlich der Verteilung der applizierten Chemikalie, sozusagen als "Nebenprodukte", Ergebnisse erhalten werden, die in anderer Hinsicht als für die eigentliche Fragestellung der Bilanzierungsstudie von Bedeutung sind und eine Würdigung rechtfertigen. Auch diese Ergebnisse sollen deshalb in der Diskussion behandelt werden.

3.5.3.1 Abtrift und verflüchtigte Wirkstoffanteile

Von der insgesamt versprühten ^{14}C -HCB-Menge erreichten 18,3% nicht die Zielfläche "Pflanzen und Boden", sondern gelangten als "Abtrift" auf die Fliespapierauskleidung sowie in die PU-Schaumstoffstopfen. In den darauffolgenden drei Wochen verflüchtigten sich 79,9% der bei der Applikation auf den Boden und die Pflanzen gelangten Chemikalienanteile.

Eine hohe Volatilisationstendenz von Hexachlorbenzol auch bei praxisgerechter Anwendung als Samenbeizmittel wurde im Mikrokosmos-System von Gile und Gillet (1979 a) nachgewiesen. In deren Bilanzierungsstudie wurde formuliertes ^{14}C -HCB - in Anlehnung an die vor dem Verbot des Stoffes in der Landwirtschaft üblichen Praxis - zur Beizung von Samen (Luzerne und Weidelgras) verwendet. Das behandelte Saatgut wurde direkt in den Boden der Mikrokosmoskammer in 1 - 2 cm Tiefe eingesät und zur Keimung gebracht. Im Verlauf der 45 Tage dauernden Kulturzeit wurde ein beträchtlicher Anteil der eingesetzten Radioaktivität als intakter Wirkstoff flüchtig und im Adsorptionssystem erfaßt. Die Autoren geben einen Wert von 45% an, der jedoch insofern nur einen Schätzwert darstellt, als die Gesamtbilanz mit der Wiederfindungsrate von 61% sehr lückenhaft blieb. Die Autoren selbst vermuten, daß der große Verlust in der Bilanz als ein Ergebnis der "Wanderung der flüchtigen Stoffanteile durch die Luftfilter" (vgl. Abschnitt 2.1.2.3) zu interpretieren sei.

Der im Vergleich zu der hier erhaltenen Verteilung niedrigere Prozentsatz an verflüchtigtem HCB ist sicherlich z.T. bedingt durch die unterschiedlichen Applikationsmethoden "Saatgutbeizung" bzw. "Sprühapplikation". Entsprechende Unterschiede konnten Gile und Gillet in der genannten Studie

bei ^{14}C -Dieldrin nachweisen. Während bei Sprühapplikation im Verlauf von 45 Tagen 26,3% der eingesetzten Radioaktivität sich verflüchtigten, betrug der Anteil bei Saatgutbeizung lediglich 3,0%. Die Gesamtwiederfindungsraten lagen bei diesen Versuchen bei 83,8% bzw. 99,6%. Der Einfluß der Belüftung, die bei Gile und Gillet 50 l/min betrug, auf die Verflüchtigungsrate kann aufgrund der unterschiedlichen Applikationsmethoden nicht abgeschätzt werden. Der Beweis, daß die Intensität der Belüftung tatsächlich Einfluß auf die Volatilisationsrate hat, ist von den genannten Autoren durch parallele Bilanzierungen von versprühtem ^{14}C -Methylparathion bei verschiedenen Luftaustauschraten erbracht worden (Gile und Gillet 1981). Die relativen verflüchtigten Anteile lagen bei einer Belüftung von 70 l/min ($\hat{=}$ 12 Kammervolumenaustausche/Stunde) um 8, 28 bzw. 37% - je nach eingesetzter Applikationsmenge - höher als bei einem Luftaustausch von 10 l/min ($\hat{=}$ 2 Kammervolumenaustausche/Stunde). Die Verteilungsmuster deuten darauf hin, daß die bei der größeren Windgeschwindigkeit zusätzlich verflüchtigten Anteile vornehmlich von der Pflanzenoberfläche verloren gingen. Burkhard und Guth (1981) konnten ebenfalls eine deutliche, in diesem Fall lineare Abhängigkeit der Verflüchtigungsrate verschiedener Insektizide sowie eines Fungizids (hier aus dem Boden) von der Luftbewegung nachweisen.

Freitag et al. (1974) untersuchten ebenfalls den Verbleib von ^{14}C -HCB nach einer Saatgutbehandlung im "offenen" Lysimeterversuch. 21 Wochen nach der Aussaat gebeizter Weizenkörner wurden 72,4% der eingesetzten Radioaktivität im Boden sowie in den Pflanzen bilanziert.

Ellenberg (1982) untersuchte den Verbleib von ^{14}C -HCB in einem "offenen Modell-Ökosystem" bestehend aus Boden, drei miteinander konkurrierenden Pflanzen der Viehweiden sowie dem Regenwurm *Allolobophora chlorotica*. 10 Wochen nach der homogenen Einarbeitung der Chemikalie in Löß-Schwarzerde (Bodenbehälter 30 x 30 x 40 cm) wurden 85,3% der Radioaktivität in den Kompartimenten Boden, Pflanzen und Tiere des im Freiland gehaltenen Systems bilanziert.

In beiden Untersuchungen wurde die nicht wiedergefundene Radioaktivität als verflüchtigte Anteile angesehen. Da über die örtlichen Gegebenheiten des "Freilandes" sowie über die mikroklimatischen Verhältnisse - wie etwa dem wichtigen Klimafaktor "Wind" - keine Angaben gemacht wurden, ist eine vergleichende Beurteilung der erhaltenen Verteilungsmuster sowohl untereinander als auch mit denen im "geschlossenen Modell-Ökosystem" nicht möglich. Direkte Vergleiche von Versuchsergebnissen aus Modell-Systemen mit denen aus dem Freiland sind nur möglich bei vergleichbaren Versuchsbedingungen,

wie etwa Luftaustauschraten in der Modellkammer, die den Windverhältnissen im Freiland entsprechen.

3.5.3.2 Rückstände im Boden

Die Rückstände im Boden von 14,9% zeigen deutlich, daß bedeutende Anteile des Hexachlorbenzols von dieser Systemkomponente verflüchtigt sind. Unter der Annahme, daß über die Beregnung erhebliche HCB-Mengen in den Boden gelangten (vgl. Abschnitt 3.5.3.3), dürften die von dort verflüchtigten Anteile sogar größer sein als sich aus der Differenz zwischen der auf den Boden applizierten und der nach Ablauf der Versuchszeit im Boden bilanzierten Menge direkt ableiten läßt.

Das vertikale Wirkstoff-Belastungsprofil des Bodens ist im Modellausschnitt "Wirsingkohlfeld" deutlich verschieden von dem im System "Boden und Luzerne". Während sich in beiden Systemen die größten Rückstandsmengen von etwa 95% in der obersten 2,5-bzw. 3-cm-Bodenschicht befanden, war der Restanteil im Ökosystem-Modellausschnitt "Wirsingkohlfeld" in tiefere Bodenschichten gelangt. Dies ist sicherlich - neben der verlängerten Versuchszeit- auf die Anwesenheit der Bodentiere, insbesondere der Regenwürmer zurückzuführen. Diese Annahme wird gestützt durch den Vergleich der Belastungsprofile in den beiden Bilanzierungsstudien des Herbizids Monolinuron (vgl. Abschnitt 3.4.2.4 und 3.6.2.5). Während im System "Boden" ohne Bodentiere der Boden mindestens ab der Tiefe von 7 cm (bis zu dieser Tiefe wurde die Belastung insgesamt und nicht schichtweise bestimmt; vgl. Abschnitt 3.2.5.2.2) ohne nachweisbare Rückstände war, konnte im Ökosystem-Modellausschnitt "Wirsingkohlfeld" in der gesamten Bodensäule von 23 cm Radioaktivität nachgewiesen werden. Zum Einfluß abiotischer Faktoren auf die Mobilität von Chemikalien im Boden vgl. Abschnitt 3.6.3.3 .

4% des im Boden befindlichen HCB wurden derart an unlösliche Bodenbestandteile adsorbiert, daß sie mit dem n-Hexan/Aceton-Lösungsmittelgemisch (1:1) nicht extrahierbar waren. Der gleiche Anteil nicht-extrahierbarer, sog. gebundener Rückstände ergab sich auch nach 7-tägiger Kulturdauer im System "Boden und Luzerne" (vgl. Abschnitt 3.3.2.3). In dem Mikrokosmos-System von Gile und Gillet (1979a) machte der Anteil gebundener HCB-Rückstände nach 45-tägiger Kulturdauer etwa 15% aus. Dieser im Vergleich zu den hier erhaltenen

Ergebnissen hohe Anteil war sicherlich neben der verlängerten Versuchszeit zum einen verursacht durch die direkte Einbringung des Wirkstoffes in den Bodenkörper mit den behandelten Samen, im Gegensatz zur hier durchgeführten Oberflächenapplikation. Zum anderen könnte der hohe Anteil an organischen Bestandteilen (10 Gewichts-% des im Handel erhältlichen organischen Materials "Jiffy Mix Plus[®]") des künstlich zusammengesetzten Bodens aus Flußsand, Seesand sowie organischen Anteilen und Tonmaterialien bedeutsam gewesen sein, da als Adsorbentien für die gebundenen Rückstände vornehmlich die organischen Komponenten sowie die darin enthaltenen Tonbestandteile fungieren und von daher der Anteil gebundener Chemikalienrückstände positiv korreliert ist mit dem Gehalt des Bodens an organischen Bestandteilen (vgl. Hamaker und Thompson 1972).

3.5.3.3 Rückstände in den Pflanzen

Auf den Pflanzen konnten nur sehr geringe Rückstände von 1,9% der applizierten Radioaktivität ermittelt werden. Da nur wenig Pflanzenmaterial von den Pieris-Larven abgefressen wurde, muß ein beträchtlicher Teil des Wirkstoffes sich von dieser Matrix verflüchtigt haben. Darüber hinaus ist vermutlich auch ein Teil der Chemikalie durch die Beregnung abgespült worden und in den Boden gelangt. Dieser Anteil könnte sogar beträchtlich sein, da die Beregnung in diesem Entwicklungsstadium der Vegetationskammer noch mit Hilfe von Rechtecksprühdüsen erfolgte, die für eine gleichmäßige Wasserversorgung der Zielfläche einen hohen Sprühdruk benötigen und von daher große Wassermengen pro Zeiteinheit abregnen.

Die ermittelten Radioaktivitäten in den verschiedenen Pflanzenteilen zeigen deutlich, daß die Chemikalie ansonsten vornehmlich am Applikationsort - den Blättern - verblieben ist und nur zu geringem Anteil in die Sproßachsen (2,8%) und in die Wurzeln (1,8%) verlagert wurde. Während der hohe, von den Pflanzen flüchtig gewordene bzw. abgespülte Anteil auf ein geringes Eindringen des Wirkstoffes in die Pflanzen deutet, zeigt der Anteil von 13% nicht-extrahierbarer Radioaktivität pro insgesamt nachgewiesener pflanzenverbliebener Aktivität starke Bindungen zwischen Zellbestandteilen und Chemikalie an.

3.5.3.4 Rückstände in den Tieren

Die Summe der Rückstände in allen Tieren beträgt weniger als 1% und ist damit

sehr gering. Vergleicht man dennoch die HCB-Gehalte in den verschiedenen Tierarten des Ökosystem-Modellausschnittes, so ist festzustellen, daß sie innerhalb weiter Grenzen variieren (vgl. Tab. 17). Die größten Belastungen wurden für die unparasitierten Pieris-Larven und die geringsten für die Regenwürmer *Allolobophora spec.* ermittelt.

Zur Erfassung des Kontaminationsgrades der einzelnen Arten wurden die Rückstandsbelastungen sowohl als durchschnittliche absolute Radioaktivitätsmengen pro Individuum protokolliert als auch gemittelt über alle Einzeltiere relativ zum Körpergewicht berechnet.

Für die einzelnen Individuen innerhalb der Tierarten ergaben sich teilweise große Unterschiede in den Rückstandsbelastungen. Diese Unterschiede sind vor allem bedingt durch die inhomogene Kontamination der Zielflächen. Insbesondere bei den Wirsingkohlpflanzen, die wegen der unterschiedlichen Blattstellungen nur sehr ungleichmäßig besprühbar sind, ergeben sich hohe Kontaminationsunterschiede, die bei den hauptsächlich an einem Ort fressenden Phytophagen, wie den Pieris-Larven, zu entsprechend hohen Belastungsunterschieden führen.

Für die unparasitierten Pieris-Larven können der berechnete Mittelwert der absolut gespeicherten Radioaktivitätsmengen pro Individuum, sowie die daraus berechneten Rückstandsgehalte in mg HCB/kg Körpergewicht, wegen der extrem kleinen Individuenzahl (3) lediglich als Tendenzen gewertet werden. Aussagen über die Anreicherung von HCB in der Nahrungskette "Wirsingkohl - Kohlweißling - Brackwespe" können deshalb aus dem Vergleich der Rückstandsbelastungen der Pflanzen, der unparasitierten Pieris-Puppen (Konsumenten 1. Ordnung) sowie der Apanteles-Puppen (Konsumenten 2. Ordnung) nicht abgeleitet werden. Lediglich für die Apanteles-Puppen einschließlich ihrer Kokons sowie Puppenhüllen scheint es aufgrund höherer Individuenzahlen angebracht, Anreicherungs-faktoren zu berechnen (vgl. Abschnitt 3.6.3.7).

Die parasitierten Pieris-Larven einschließlich ihrer Parasiten enthielten im Vergleich zu ihren unparasitierten Artgenossen absolut sehr viel geringere Rückstandsmengen, gemittelt über alle Einzeltiere etwa den vierten Teil. Dieses Ergebnis läßt sich auf die veränderte Stoffwechselsituation von Pieris durch die Parasitierung zurückführen. Führer (1980) ermittelte in Untersuchungen über den Einfluß der Parasitierung auf die Ernährung des Wirtes im fraßaktivsten 5. Larvenstadium eine Reduktion der täglichen Fraßmenge bei im

Alter von 24 bis 36 Stunden parasitierten Pieris-Raupen (die in der vorliegenden Studie eingesetzten Pieris wurden im gleichen Alter parasitiert). Weiterhin haben Führer und Keja (1976) gefunden, daß der Parasitierungsstatus an sich eine fast völlige Blockierung des Aufbaus von Wirtsgewebe, insbesondere des Fettkörpers und seiner Reservestoffebewirkt. Dies könnte bedeuten, daß der verminderte Fettkörpervorrat eine Verminderung des Retentionsvermögens für das stark lipophile Hexachlorbenzol (n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient: 6,18 (Niimi 1979); zum lipophilen Verhalten vgl. Avrahami und Steele 1972a,b,c; Rozman et al. 1975) bedingt und damit als weiterer Faktor die niedrigeren Rückstandsmengen in dem Wirt-Parasit-System verursacht hat. Dies würde allerdings voraussetzen, daß die parasitierten Pieris-Larven größere Wirkstoffmengen ausgeschieden haben als ihre unparasitierten Artgenossen. Eben diesen Effekt konnte Hoffmann (Publikation in Vorbereitung) für HCB nachweisen. Danach haben die unparasitierten Raupen etwa 50% der im 5. Larvenstadium aufgenommenen Wirkstoffmenge über die Faeces ausgeschieden, während der Anteil bei den parasitierten Raupen etwa 65% betrug.

Ein großer Anteil der von den Wirtslarven aufgenommenen HCB-Menge ging in die Endoparasiten über, so daß bis zum Ende der Larvalentwicklung von der gesamten Rückstandsmenge des Wirt-Parasit-Systems 74% in die Parasiten gelangt war. Hoffmann bestätigte den Übergang großer Anteile von HCB (75%) aus den Wirtslarven in die Parasiten.

Unter der Annahme, daß im Falle einer Parasitierung die normalerweise für den Fettkörper der Kohlweißlings-Raupen verwendeten Substanzen von den Apanteles-Larven aufgenommen werden, könnte der stark lipophile Charakter von HCB ursächlich gewesen sein für dessen bevorzugten Übergang in die Parasiten. Diese Annahme wird unterstützt durch die ermittelten geringeren Übergänge des weniger stark lipophilen Pflanzenschutzmittelwirkstoffes Monolinuron (50% bei Bilanzierung im System "Wirsingkohlfeld"; 55% bei Hoffmann) sowie Parathion (33% bei Hoffmann).

Asseln und Tausendfüßler, die auf der Bodenoberfläche sowie in der obersten Bodenschicht leben, zeigten zwar geringe absolute Radioaktivitätsmengen auf, die gewichtsbezogenen Rückstandsgehalte lagen jedoch um den Faktor 6,6 bzw. 10,0 über denen des Bodens (Bezug 0 - 3 cm-Bodenschicht, vgl. Abschnitt 3.6.3.7) und deuten damit eine Anreicherung von HCB an.

Für die Regenwurmart Lumbricus terrestris ergab sich ein Anreicherungsfaktor von 54. Demgegenüber war für Alloobophora spec., deren Rückstandsgehalte,

bezogen auf das Körperfrischgewicht, im Durchschnitt um den Faktor 50 geringer waren, keine Anreicherung nachzuweisen.

Dieses unerwartete Ergebnis ist eine Bestätigung des bereits beschriebenen Phänomens der unterschiedlichen Fremdchemikalien-Aufnahme durch verschiedene Regenwurmartens der Gattungen *Lumbricus* und *Allolobophora* (Wheatley und Hardman 1968, Davis 1971). Die in der vorliegenden Untersuchung gefundenen extremen Unterschiede im Akkumulationsverhalten der beiden Gattungen, die in der Monolinuron-Bilanzierung bestätigt wurden (vgl. Abschnitt 3.6.2.7), bedürfen weiterer Untersuchungen, um eine befriedigende Interpretation ableiten zu können.

Eine Einflußgröße könnte die unterschiedliche Lebensweise der beiden Gruppen sein. Die im obersten Bodenhorizont lebenden, hier eingesetzten kleineren *Allolobophora*-Arten verbleiben ständig innerhalb des Bodenkörpers, wo sie ausschließlich Erde aufnehmen und daraus die verwertbaren organischen Anteile nutzen. Sie kommen nicht - wie *L. terrestris* - an die Oberfläche, um organisches Material von dort in den Boden zu ziehen (Edwards und Thompson 1973). Somit waren die *Allolobophora*-Tiere nicht der starken Kontamination auf der Bodenoberfläche sowie auf dem absterbenden Blattmaterial ausgesetzt, sondern nur den in die Bodensäule eingedrungenen Rückständen, deren Aufnahme hier möglicherweise weniger durch Ingestion, sondern vor allem über die Außenhaut (vgl. Lord et al. 1980) erfolgt sein könnte.

3.6 Bilanzierung von Monolinuron im Ökosystem-Modell-
ausschnitt "Wirsingkohlfeld"

3.6.1 Material und Methoden

3.6.1.1 Systemkomponenten

Boden: 107 kg "Dahlemer sandiger Lehm" (Wassergehalt 11,2%; weitere
Charakteristika vgl. Abschnitt 3.3.1.1) von einer bereits im
Vorjahr mit Gemüsekohl bestellten Parzelle des Versuchsfeld-
geländes der Biologischen Bundesanstalt Berlin

Pflanzen: 4 Wirsingkohlpflanzen

Tiere: Phytophage: 100 *Pieris brassicae*-Larven
50 *Pieris*-Larven von *Apanteles glomeratus* para-
sitiert
10 *Deroceras reticulatum*

Saprophage: 10 *Lumbricus terrestris*
20 *Allolobophora* spec.
25 *Cylindroiulus londinensis*
25 *Polydesmus* spec.
50 *Armadillidium vulgare*

Zoophage: 10 *Lithobius forficatus*
5 *Geophilus longicornis*

Die vier etwa 20 cm hohen Wirsingkohlpflanzen wurden in den Bodenbehälter
auf der Belüftungsseite der Vegetationskammer eingebracht.

In Anlehnung an die landwirtschaftliche Praxis erfolgte sofort anschließend
eine Grunddüngung mit 20 g Blaukornvolldünger entsprechend der Empfehlung
von 180 g Dünger/m²/Kultur (in der Regel verteilt auf drei Düngergaben).

Die Kohlpflanzen wurden 23 Tage im System kultiviert, währenddessen sie
üppiges Wachstum zeigten und zum Kopfschluß übergingen.

Zum Zeitpunkt der Applikation befanden sich die *Pieris*-Larven im L₂-Stadium
auf den Blattunterseiten der Kohlpflanzen.

3.6.1.2 Klimatische Bedingungen

Temperatur und

Luftfeuchte : mit Zusatzbeleuchtung 22 -26°C / 70-80% r.F.
ohne Zusatzbeleuchtung 16 -18°C / 80-90% r.F.

Belüftung : 600 l / min

Beleuchtung : 6 HQI-Lampen, 16 Std. pro Tag

Wasserversorgung: a) Beregnung mit Tröpfchenberegnungsanlage; 2,1 l im
3-Tage-Rhythmus

b) Bewässerung tieferer Bodenschichten mit Tröpfchen-
bewässerungsanlage; nach Bedarf bei Sollwertunter-
schreitung der eingestellten Bodenfeuchte von 15%
Wassergehalt

3.6.1.3 Testchemikalie

Wirkstoff : ^{14}C (carbonyl)-Monolinuron

Aufbereitung : wäßrige Suspension mit Formulierungshilfsstoff

Radioaktivitäts-
gehalt der Sus-

pension : $37,63 \cdot 10^6$ dpm/ml

3.6.1.4 Applikation

Applikationsverfahren : Sprühapplikation

Applikationsmenge : 10 ml Suspension

Applikationsobjekte : Pflanzen (Anteil ~50%)

Boden (Anteil ~50%)

3.6.1.5 Versuchsdauer

21 Tage

Die Versuchsdauer wurde vorgegeben durch die Entwicklungszeit der Pieris- und Apanteles-Larven. Abgebrochen wurde der Versuch zu dem Zeitpunkt, da alle Individuen das Puppenstadium erreicht hatten.

3.6.1.6 Rückstandsbestimmungen

Boden:

- Verbrennung aliquoter Teile der sukzessive abgetragenen Bodenschichten
- Extraktion des Restanteiles der obersten 1,5-cm-Bodenschicht mit n-Hexan/Aceton (1:1)
- Dünnschichtchromatographie der Extrakte
- Verbrennung aliquoter Teile des nach der Extraktion getrockneten Bodens

Pflanzen:

- getrennte Extraktion der Blattspreiten, Blattrippen und Sproßachsen mit Chloroform/Methanol/Wasser (1:2:0,8)
- Extraktion der Wurzeln mit n-Hexan/Aceton (1:1)
- Dünnschichtchromatographie der Extrakte
- Verbrennung aliquoter Teile des nach der Extraktion getrockneten Pflanzenmaterials

Tiere:

- Pieris (unparasitiert)
 - a) L₄ und L₅ - Larven
 - z.T. Einzelverbrennungen
 - z.T. Extraktion mit Chloroform/Methanol/Wasser (1:2:0,8)
 - Dünnschichtchromatographie der Extrakte
 - b) Puppen
 - Einzelverbrennungen
 - c) Imagines
 - getrennte Verbrennungen der Falter und der beim Schlupf abgestreiften Puppenhüllen
 - d) Kotproben und Exuvien
 - Verbrennungen
- Wirt-Parasit-Komplex Pieris/Apanteles
 - a) Pieris-Wirtslarven
 - Einzelverbrennungen
 - b) Apanteles-Puppen incl. Kokons
 - kollektive Verbrennungen der jeweils in einer Wirtslarve entwickelten Apanteles

- c) Apanteles-Imagines - getrennte Verbrennungen der Brackwespen und leeren Kokons der jeweils in einer Wirtslarve entwickelten Apanteles
- übrige Tierarten - Einzelverbrennungen

3.6.2 Ergebnisse

3.6.2.1 Netto-Applikationsmenge

Von der insgesamt versprühten Monolinuron-¹⁴C-Menge gelangten 90,0% auf den Boden und die Pflanzen.

Dieser Betrag gilt als 100%-Basis für die Radioaktivitätsbilanz.

Die im System verbliebene Radioaktivität berechnet sich wie folgt:

eingesetzte Aktivität für die Applikation	376.340 300 dpm
Aktivitätsverluste	
- abgetriftet auf Fliespapierauskleidung	19.482 542 dpm
- verflüchtigt und adsorbiert	17.868 713 dpm
- verblieben im Zerstäuber	281 823 dpm
im System verbliebene Netto-Aktivität	338.707 222 dpm

Damit betrug die in das System gelangte ¹⁴C-Monolinuron-Menge 12,52 mg. Das entspricht einer Kontamination von 0,39 kg/ha.

3.6.2.2 Versuchsverlauf

Die folgende Aufstellung faßt den Versuchsablauf, besondere Vorkommnisse sowie die Entwicklung verschiedener Organismen der Biozönose zusammen:

- 1. Tag Applikation des Wirkstoffes
 - a) Pieris-Larven im L₂-Stadium bzw. in Vorhäutung zu L₃
 - b) Wirsingkohl üppig entwickelt, Ansatz zur Kopfbildung
- 4./5. Tag
 - a) Pieris-Larven in Vorhäutung zu L₄, über die gesamte Blattanzahl verteilt
 - b) geringfügige Fraßstellen am Wirsingkohl

- 7./8. Tag
- a) Pieris-Larvenentwicklung:
 - teilweise L₄
 - teilweise Vorhäutung zu L₅
 - teilweise L₅
 - b) Wirsingkohlblattmasse etwa zu 40% abgefressen
 - c) Reduzierung der Pieris-Population zur Vermeidung zu starken Abfraßes durch Entnahme von:
 - 14 L₄-Larven
 - 70 L₅-Larven
- 10./12./14. Tag
- a) Entnahme von jeweils einer toten Schnecke
13. Tag
- a) Pieris-Larvenentwicklung:
 - überwiegender Teil L₅
 - geringer Teil Vorpuppenstadium
(Festspinnen des Gürtels vorwiegend an den Glaswänden)
- 14./15./16. Tag
- a) Entnahme von Pieris-Kotproben
- 14./17. Tag
- a) Entnahme von 6 bzw. 2 toten Asseln
- ab 14. Tag
- a) Verpuppung der unparasitierten Pieris
- ab 16. Tag
- a) Schlupf der Apanteles-Parasitenlarven aus ihren Wirten und Verpuppung in Kokons
21. Tag
- Versuchsabbruch
- ab 21. Tag
- a) Weiterführung der Individualentwicklung von 15 nunmehr einzeln gehaltenen Pieris-Puppen bis zum Schlupf der Falter
 - b) Weiterführung der Individualentwicklung von 5 nunmehr einzeln gehaltenen Apanteles-Kokons-Gelegen bis zum Schlupf der Wespen

3.6.2.3 Verflüchtigte Wirkstoffanteile

Die im Laufe der Versuchszeit verflüchtigten und in den PU-Schaumstoffstopfen adsorbierten ^{14}C -Mengen sind in Tab. 19 aufgeführt.

Im Laufe der 21 Tage verflüchtigten sich 18,7% von der auf den Boden und die Pflanzen gelangten Monolinuron- ^{14}C -Menge.

Adsorptions- zeitraum nach der Applikation (Tage)	Verflüchtigte, adsorbierte Radioaktivität			Summe (dpm)	(% der eingesetzten Gesamtaktivität)
	Schaumstoffschicht I (dpm)	Schaumstoffschicht II (dpm)			
0 - 1	27.348 453	2.748 116		30.096 569	8,89
1 - 2	9.123 760	52 654		9.176 414	2,71
2 - 3	4.339 667	49 363		4.389 030	1,30
3 - 4	3.136 458	19 725		3.156 183	0,93
4 - 5	2.283 705	15 451		2.299 156	0,68
5 - 6	2.303 847	13 509		2.317 356	0,68
6 - 7	2.452 813	15 462		2.468 275	0,73
7 - 10	3.232 278	34 886		3.267 164	0,96
10 - 13	2.022 576	16 722		2.039 298	0,60
13 - 18	3.063 808	19 765		3.083 573	0,91
18 - 21	815 645	61 889		877 534	0,26
0 - 21	60.123 010	3.047 542		63.170 552	18,65

* Die Zeiträume sind bestimmt durch den Wechsel der Schaumstoffstopfen

Tab. 19 Verflüchtigte, im Verlauf von 21 Tagen nach der Applikation von ^{14}C (carbonyl) - markiertem Monolinuron in den PU-Schaumstoffstopfen adsorbierte ^{14}C -Mengen (System "Wirsingkohlfeld")

Schaumstoffschicht I: 18 Stopfen in den Entlüftungslöchern der Vegetationskammer
Schaumstoffschicht II: 2 Stopfen im Hauptableitrohr

Wie auch Abb. 16 zeigt, war dabei die Konzentration am ersten Tag nach der Applikation am größten und nahm in den darauffolgenden Tagen deutlich ab. Ab dem 4. Tag blieb die Evaporationsrate unter 1% der eingesetzten Gesamtaktivität mit weiterhin leicht abnehmender Tendenz.

Die dünn-schicht-chromatographischen Untersuchungen der Schaumstoffstopfen-Extrakte zeigten auf, daß es sich bei der Radioaktivität ausschließlich um intakten Wirkstoff handelte. Höhermolekulare, radioaktiv markierte Metaboliten, wie Phenylharnstoffderivate, konnten nicht nachgewiesen werden.

Mit durchschnittlich 95% wurde das verflüchtigte ^{14}C -Monolinuron fast voll-

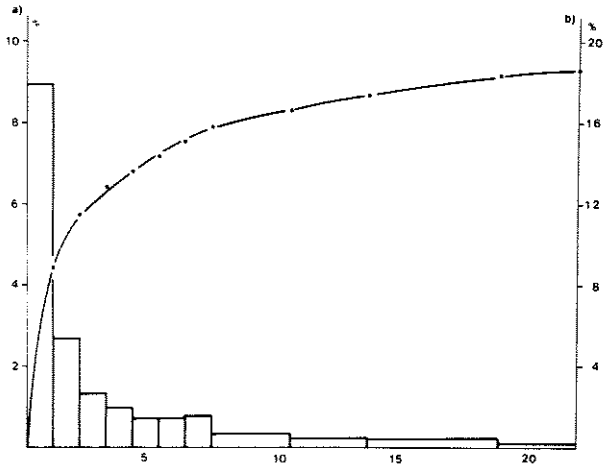


Abb. 16 Verflüchtigte, im Verlauf von 21 Tagen nach der Applikation von ^{14}C (carbonyl)-markiertem Monolinuron in den PU-Schaumstoffstopfen adsorbierte ^{14}C -Mengen (System "Wirsingkohlfeld")

a) Blockdiagramm der in den Adsorptionsintervallen verflüchtigten ^{14}C -Mengen

b) Summenprozentkurve

Ordinaten: verflüchtigte ^{14}C -Aktivität in Prozent der eingesetzten Gesamtaktivität

Abszisse : Tage nach der Applikation

ständig bereits in der ersten PU-Schaumstoffschicht des Adsorptionssystems (Stopfen in den 18 Entlüftungslöchern der Vegetationskammer) aus der Abluft gefiltert.

3.6.2.4 Verflüchtigter Endmetabolit Kohlendioxid

Die während der 21-tägigen Versuchszeit aus dem Monolinuron durch Metabolisierung gebildeten und in den Absorptionsgefäßen des Analysen-Teilstromes gebundenen $^{14}\text{CO}_2$ -Mengen sowie die daraus berechneten Mengen für den Gesamt-Abluftstrom sind in Tab. 20 aufgeführt.

Während der Versuchszeit sind von der applizierten Monolinuron- ^{14}C -Menge 15,1% als $^{14}\text{CO}_2$ nachgewiesen worden. Wie auch die Abb. 17 zeigt, setzte der Metabolisierungsprozeß in den ersten Tagen nach der Wirkstoffapplikation bereits mit hoher Intensität ein. In den darauffolgenden Wochen blieb die

Metabolisierungsrate auf gleichem Niveau und betrug 2 - 3% pro 3-Tage-Intervall. Dementsprechend zeigt die Summenprozentkurve der gebildeten $^{14}\text{CO}_2$ -Mengen, bezogen auf die eingesetzte Wirkstoffaktivität, einen nahezu linearen Verlauf.

Die Absorptionseffizienz in dem ersten Absorptionsgefäß war sehr hoch. Hier konnten bereits mehr als 90% des Kohlendioxids aus der durchströmenden Abluft gebunden werden.

Absorptionszeitraum nach der Applikation (Tage)	Absorbierte Radioaktivität im Analysen-Teilstrom (dpm)			Anteil des Teilstromes am Gesamt-Abfluß- strom (%)	Berechnete Radioaktivität im Gesamt-Abflußstrom	
	Absorptionsgefäß I	Absorptionsgefäß II	Summe		(dpm)	(% der eingesetzten Gesamtaktivität)
0 - 3	151 716	15 672	167 388	2,03	8.245 714	2,43
3 - 6	128 490	19 320	147 810	2,05	7.210 244	2,13
6 - 9	127 644	12 522	140 166	1,99	7.043 518	2,08
9 - 12	132 678	11 424	144 102	2,09	6.894 833	2,04
12 - 15	139 026	13 344	152 370	2,07	7.360 870	2,17
15 - 18	148 284	11 040	159 324	2,04	7.810 000	2,30
18 - 21	120 272	12' 822	133 094	2,02	6.603 610	1,95
0 - 21	948 110	96 144	1.044 254	2,04	51.168 789	15,10

Tab. 20

Verflüchtigte, im Verlauf von 21 Tagen nach der Applikation von ^{14}C (carbonyl) - markiertem Monolinuron durch Absorption erfaßte $^{14}\text{CO}_2$ - Mengen

3.6.2.5 Rückstände im Boden

Von der ursprünglich eingesetzten, auf Pflanzen und Boden zu etwa gleichen Anteilen versprühten Radioaktivität konnten nach 21 Tagen 50,0% im Boden nachgewiesen werden. Die für den gesamten Bodenkörper bilanzierten Radioaktivitätsmengen sowie die daraus berechneten gewichtsbezogenen Monolinuron-Rückstände sind in Tab. 21 zusammengestellt.

Die auf die Bodenoberfläche applizierte Radioaktivität verteilte sich im Laufe der Versuchszeit im gesamten Bodenkörper, wobei jedoch mit 65,3% der Hauptanteil in der obersten 3-cm-Bodenschicht verblieb, und der Radioaktivitätsgehalt mit zunehmender Tiefe deutlich abnahm. Dieses vertikale Belastungsprofil spiegelt sich wider in den berechneten Konzentrationen an mg Monolinuron pro kg Boden. Während die oberste 1,5-cm-Bodenschicht Rückstände von 0,6 mg/kg aufwies, waren die unteren 15 cm nur noch mit etwa 0,01 mg/kg und

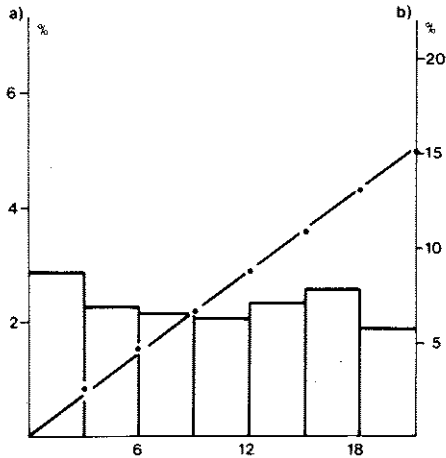


Abb. 17 Verflüchtigte, im Verlauf von 21 Tagen nach der Applikation von ^{14}C (carbonyl)-markiertem Monolinuron durch Absorption erfaßte $^{14}\text{CO}_2$ -Mengen

- a) Blockdiagramm der in den 3-Tage-Intervallen erfaßten ^{14}C -Mengen
- b) Summenprozentkurve

Ordinaten: $^{14}\text{CO}_2$ -Aktivität in Prozent der eingesetzten Gesamtkaktivität

Abszisse: Tage nach der Applikation

weniger belastet. Für den gesamten Bodenkörper bis zur Tiefe von 22 cm ergab sich ein mittlerer Rückstandswert von 0,06 mg/kg.

Aus der obersten 1,5-cm-Bodenschicht erwies sich ein Anteil von 45,8% als mit n-Hexan/Aceton (1:1) extrahierbar.

Bei den dünnschichtchromatographischen Untersuchungen der radioaktiven Extrakte konnten sowohl intakte Wirkstoffanteile (70%) als auch polare Metaboliten (2%) sowie von den in Abb. 18 aufgeführten, weniger polaren Metaboliten der 4-Chlorphenylharnstoff (Verb.8) und das demethoxylierte Monolinuron (Verb.5; 28%) nachgewiesen werden.

3.6.2.6 Rückstände in den Pflanzen

Nach 21-tägiger Kulturdauer war von den Pieris-Larven und den Schnecken der überwiegende Teil des Pflanzenmaterials (etwa 90%), vornehmlich die Blatt-

Bodentiefe (cm)	Wirkstoff bzw. organische Metaboliten (dpm)	^{14}C (dpm)	(dpm)	Summe (mg/kg)		(. der eingesetzten Gesamtaktivität)
				FGB	TGB	
0 - 1,5	78.168 536 **	1.238 486	79.407 022	0,58	0,62	23,44
1,5 - 3,0	24.046 731 **	945 711	24.992 442	0,26	0,28	7,38
3,0 - 4,5	12.703 337	64 068	13.344 017	0,14	0,16	3,94
4,5 - 6,0	16.638 263	601 072	17.239 335	0,12	0,13	5,09
6,0 - 7,5	10.343 224	139 271	10.482 495	0,05	0,06	3,10
7,5 - 15,0	15.650 400	n.n. *	15.650 480	0,01	0,01	4,62
15,0 - 22,0	2.161 365	n.n. *	2.161 365	< 0,01	< 0,01	0,64
Torfballen um Pflanzen- wurzeln	6.061 324	-	6.061 324	-	-	1,79
Gesamtboden	165.773 260	3.565 220	169.338 480	0,06	0,06	50,00

* n.n. = Radioaktivität nicht nachweisbar

** Davon 45,8% extrahierbar mit Aceton/n-Hexan (1:1)

Tab. 21 Rückstände im Boden
21 Tage nach der Applikation von ^{14}C (carbonyl) - markiertem Monolinuron
(System "Wirsingkohlfeld")

a) Radioaktivitätsmengen

b) Berechnet als mg Monolinuron pro kg Boden (Feuchtgewichtsbezug/Trockengewichtsbezug)

spreiten, abgefressen. Von der ursprünglich eingesetzten Radioaktivität konnten in den verbliebenen Pflanzenteilen noch 4,8% nachgewiesen werden. Die in den verschiedenen Pflanzenteilen ermittelten Radioaktivitätsmengen sowie die daraus berechneten gewichtsbezogenen Monolinuron-Rückstände sind in Tab. 22 zusammengestellt.

Die Radioaktivität verteilte sich zu 88,3% auf die Blätter, zu 8,9% auf die Sproßachsen und zu 2,8% auf die Wurzeln. Für die Blätter wurden Monolinuron-Rückstandsmengen von 2,15 mg/kg (FGB) bzw. 16,82 mg/kg (TGB) ermittelt. Für die Sproßachsen ergaben sich Werte von 0,41 bzw. 3,24 mg/kg und für die Wurzeln von 0,37 bzw. 1,06 mg/kg.

Die Radioaktivität konnte zu 88,8% mit Chloroform/Methanol/Wasser (1:2:0,8) bzw. zu 55,5% mit n-Hexan/Aceton (1:1) extrahiert werden. Davon wurden etwa 80% in den unpolaren Phasen der 2-Phasen-Extrakte nachgewiesen.

Bei den dünnschichtchromatographischen Untersuchungen der radioaktiven Extrakte konnten sowohl intakte Wirkstoffanteile (37%) als auch polare Metaboliten (24%), sowie die in Abb. 18 aufgeführten weniger polaren Metaboliten Hydroxymethyl-monolinuron (Verb. 4b; 2%), Demethyl-monolinuron (Verb. 4; 6%), Demethoxy-monolinuron (Verb. 5; 18%) und Demethoxy-demethyl-monolinuron bzw.

	<u>Extrahierbare Radioaktivität</u>			<u>Nicht-extrahierbare Radioaktivität</u>	<u>Summe</u>			(% der eingesetzten Gesamtaktivität)
	(dpm)				(dpm)	(mg/kg)		
	Chloroform-Extrakt	Methanol/Wasser-Extrakt	Summe	(dpm)	(dpm)	FGB	TGB	
Blattspreiten	7.881 874	2.533 041	10.414 915	1.249 295	11.664 210	3,51	27,65	3,44
Blattrippen	2.061 196	366 296	2.427 492	372 584	2.800 076	0,66	5,15	0,83
Sprosse	1.048 800	230 997	1.279 797	171 461	1.451 258	0,41	3,24	0,43
Wurzeln	-	-	* 256 948	206 177	463 125	0,37	1,06	0,14
Gesamtpflanzen			14.379 152	1.999 517	16.378 669	1,32	8,85	4,84

* Extraktionsmittel: n-Hexan/Aceton (1:1)

Tab. 22 Rückstände auf Wirsingkohlpflanzen
21 Tage nach der Applikation von ^{14}C (carbonyl) - markiertem Monolinuron (System "Wirsingkohlfeld")

- a) Radioaktivitätsmengen
b) Berechnet als mg Monolinuron pro kg Pflanzenmaterial (Frischgewichtsbezug/Trockengewichtsbezug)

4-Chlorphenylharnstoff (Verb.8; 13%) nachgewiesen werden.

Die Chloroform-Extrakte enthielten zu weitaus größeren Anteilen den intakten Wirkstoff und die weniger polaren Metaboliten, während die Hauptmengen der polaren Metaboliten in den Methanol/Wasser-Extrakten aufgefunden wurden.

Innerhalb der Vegetationskörper nahm der Wirkstoffanteil vom hauptsächlichen Applikationsort, den Blättern, über die Sprosse zu den Wurzeln hin ab. Dazu parallel erfolgte eine Zunahme des Anteils polarer Metaboliten.

3.6.2.7 Rückstände in den Tieren

Die nach Ablauf des Versuches im Modellausschnitt noch vorhandenen Tiere sind in ihrer Anzahl und Biomasse in Tab. 23 aufgeführt. Es ist zu ersehen, daß im Laufe des Versuches sich bei den meisten eingesetzten Tierarten die Individuenanzahl vermindert hatte. Für die Rückstandsanalytik stand jedoch mit Ausnahme von *Geophilus longicornis* hinreichend Tiermaterial zur Verfügung.

Ebenfalls in Tab. 23 sind die in den Tieren ermittelten Radioaktivitätsmengen sowie die daraus berechneten körperrgewichtbezogenen Monolinuron-Rückstände aufgeführt.

	Individuen- zahl	Biomasse (g)		Radioaktivitätsgehalt (dpm)		Monolinuron- Rückstände (mg/kg)	
		FG	TG	Summe	pro Individuum	FGB	TGB
Pieris-Larven L ₄	[14]	1,471	0,234	185 122	13223 ***	4,65	29,24
Pieris-Larven L ₅	[70] (7)	12,789 1,188	2,037 0,189	1.658 641	23695 ***	4,79	30,09
Pieris-Puppen	20	5,793	1,153	541 038	27052 ± 3088	3,45	17,34
Pieris-Imagines	15	2,073	0,576	179 853	11990 ± 2180	3,21	8,76
Pieris-Apanteles-System							
Pieris-Wirtslarven	11	1,649	0,297	128 255	11660 ± 2270	2,87	15,96
Apanteles-Puppen incl. Kokons	6 *	0,453	0,166	64 263	10711 ± 5346	5,24	14,31
Apanteles-Imagines	5 *	0,102	0,029	3 817	763 ± 209	1,38	4,86
Pieris Kot				1.435 889		10,50	-
Pieris-Larvenhäute L ₂ - L ₅				72 411		53,09	-
Pieris-Larvenhäute L ₅ -Puppe				16 638		13,88	-
Pieris-Puppenhüllen				37 074	2472 ± 652	10,62	-
Pieris Meconia **				22 319	1488 ± 385	-	-
Apanteles Kokons	5 *			43 448	8690 ± 2252	12,54	-
Deroceras							
	5 (3)	1,632 0,570	0,290 0,101	124 523 88 733	24905 ± 1919	2,82	15,87
Armadillidium							
	27 (18)	2,979 0,982	0,992 0,327	184 180 59 124	6821 ± 657	2,28	6,86
Cylindroiulus							
	20	2,331		61 957	3098 ± 554	0,98	2,04
Polydesmus							
	13 (1)	0,258 0,024	0,112 0,010	14 129	1087 ± 325	2,02	4,66
Allolobophora							
	32	22,570	5,755	181 856	5683 ± 2526	0,30	1,17
Lumbricus							
	12	54,110	13,798	3.009 626	250802 ± 56852	2,06	8,06
Lithobius							
	7	1,001	0,278	2 893	413 ± 93	0,11	0,38

* Individuengesamtheit pro Wirtslarve

** Ausscheidungen beim Schlupf der Falter

*** Berechnung des mittleren Fehlers nicht möglich, da keine Einzelbestimmungen

Tab. 23 Rückstände in den eingesetzten Tierarten sowie Individuenzahlen und Biomasse (Frischgewicht/Trockengewicht)

21 Tage nach der Applikation von ¹⁴C (carbonyl) - markiertem Monolinuron bzw. [] 7 Tage nach der Applikation aus dem System entnommen
() während der Versuchszeit letal aus dem System entnommen (System "Wirsingkohlfeld")

- Radioaktivitätsmengen insgesamt sowie als Durchschnittswerte und mittlere Fehler pro Individuum
- Berechnet als mg Monolinuron pro kg Tiermaterial (Frischgewichtsbezug/ Trockengewichtsbezug)

Die Rückstandsbelastungen der einzelnen Tierarten können als durchschnittliche

- absolute Radioaktivitätsmenge pro Individuum,
- berechnete Monolinuron-Rückstandsmenge bezogen auf das Körperfrischgewicht,
- berechnete Monolinuron-Rückstandsmenge bezogen auf das Körpertrockengewicht

angegeben werden. Je nach Bezugsgröße ergibt sich eine unterschiedliche Reihung:

Die höchsten Rückstandsbelastungen bezüglich der durchschnittlichen absoluten Radioaktivitätsmenge pro Individuum wurden für die Regenwürmer *Lumbricus terrestris* ermittelt (250 800 dpm). Bei den berechneten körperrgewichtbezogenen Rückstandsmengen ergaben sich bei FGB für die *Apanteles*-Puppen einschließlich der Puppenhüllen und gesponnenen Kokons mit 5,24 mg/kg die höchsten Werte, während bei TGB die unparasitierten *Pieris*-Larven mit 30,09 (L_5) bzw. 29,24 mg/kg (L_4) die höchsten Werte zeigten.

Für die parasitenfreien *Pieris* hatten die durchschnittlichen Radioaktivitätsmengen pro Individuum bis zur Verpuppung kontinuierlich auf 27 052 dpm zugenommen. In der weiteren, nicht fraßaktiven Entwicklung bis zur Imago verminderten sich die Rückstände stark, so daß die Falter durchschnittlich nur noch mit 11 990 dpm belastet waren.

Demgegenüber ergaben sich bei den berechneten Gehalten Monolinuron pro kg Körpergewicht die größten Rückstandsbelastungen für die L_4 - sowie für die frisch gehäuteten L_5 -Larven (bei FGB 4,65 bzw. 4,79 mg/kg; bei TGB 29,24 bzw. 30,09 mg/kg), für die Puppen hingegen geringere Rückstände (3,45 bzw. 17,34 mg/kg). Die niedrigsten Werte hinsichtlich der körperrgewichtbezogenen Rückstände ergaben sich mit 3,21 bzw. 8,76 mg/kg für die Falter.

Die parasitierten *Pieris*-Larven hatten bis zum Ende des 5. Larvenstadiums knapp 20% weniger Radioaktivität in ihrem Körper gespeichert als ihre unparasitierten Artgenossen, wie ein Vergleich der Radioaktivitätsmengen pro Individuum der *Pieris*-Puppen einerseits und der parasitierten *Pieris*-Larven einschließlich ihrer *Apanteles*-Parasiten nach dem Ausschlüpfen der Parasiten andererseits zeigt.

Von der insgesamt von den Wirtslarven aufgenommenen ^{14}C -Menge waren annähernd 50% in die Parasiten übergegangen. Die auf das Körpergewicht bezogenen Rückstände ergeben bei FGB einen höheren Wert für die *Apanteles*-Parasiten im

Puppenstadium einschließlich der Puppenhüllen und der gesponnenen Kokons (5,24 mg/kg gegenüber 2,87 mg/kg), bei TGB für die Pieris-Wirtslarven nach dem Ausschlüpfen der Parasiten (15,96 mg/kg gegenüber 14,31 mg/kg).

Die von den Parasiten aufgenommenen Radioaktivitätsmengen wurden zum überwiegenden Teil in die Kokons und Puppenhüllen eingebaut, sowie mit dem beim Schlupf abgegebenen Exkret (Meconium) ausgeschieden, so daß von den getrennt ermittelten Rückstandsmengen lediglich 8,1% in den geschlüpften Wespen nachgewiesen werden konnten.

Analysen der Pieris-Kotproben zeigten eine beträchtliche Ausscheidung der während der Larvalentwicklung aufgenommenen Radioaktivitätsmengen über die Faeces an. Darüber hinaus wurden von den Larven Radioaktivitätsrückstände durch Einbau in die bei den Larvenhäutungen abgestreiften Exuvien ausgeschieden. Zwei weitere Möglichkeiten, aufgenommene Rückstände im Verlauf der Individualentwicklung auszuschcheiden, konnten durch Auffinden von Radioaktivität in den beim Schlupf der Falter abgestreiften Puppenhüllen sowie in den ausgeschiedenen Meconien aufgezeigt werden.

Bei den dünnschichtchromatographischen Untersuchungen der radioaktiven Extrakte von Pieris L₅-Larven konnte kein Monolinuron mehr nachgewiesen werden. Statt dessen lag zu einem Anteil von 21% ein Metabolit vor, der sich bei der DC-Auftrennung dem authentischen Wirkstoff sehr ähnlich, jedoch nicht identisch verhielt. Daneben enthielten die Extrakte als wichtigste weniger polare Metaboliten zu 27% Demethoxy-demethyl-monolinuron (Verb. 8) und zu 15% Hydroxymethyl- zusammen mit Demethyl-monolinuron (Verb. 4 + 4b), sowie als unbedeutenden Metaboliten zu 5% Demethoxy-monolinuron (Verb. 5) (vgl. Abb. 18). Mit 32% bildeten die polaren Metaboliten ebenfalls einen bedeutenden Anteil der extrahierbaren radioaktiven Rückstände.

Die Ackernacktschnecken hatten als weitere Primärkonsumenten am Wirsingkohl etwa gleich große Radioaktivitätsmengen aufgenommen wie die sich vom gleichen Substrat ernährenden unparasitierten Pieris-Larven. Die berechneten mg/kg - Gehalte jedoch haben niedrigere Werte (bei FGB 2,82 mg/kg; bei TGB 15,87 mg/kg), die in etwa denen der parasitierten Pieris-Larven entsprechen.

Für die auf der Bodenoberfläche und in den obersten Bodenschichten lebenden saprophagen Arten ergaben sich geringere Rückstandsbelastungen als für die phytophagen Arten. Dabei hatten die AsseIn absolut größere Mengen an Radioaktivität im Körper und auch höhere gewichtsbezogene Rückstandsbelastungen (bei FGB 2,28 mg/kg; bei TGB 6,86 mg/kg) als die Tausendfüßler. Innerhalb

der Diplopoden-Gruppe wies *Polydesmus spec.* höhere Rückstandsbelastungen auf (bei FGB 2,02 mg/kg; bei TGB 4,66 mg/kg) als *Cylindroiulus londinensis* (bei FGB 0,98 mg/kg; bei TGB 2,04 mg/kg).

Für die beiden Regenwurmarten ergaben sich völlig unterschiedliche Rückstandssituationen. Von *Lumbricus terrestris* wurden weitaus größere Radioaktivitätsmengen aufgenommen als von *Allolobophora spec.*, so daß die berechneten mg/kg-Gehalte um den Faktor 7 höher liegen (*L. terrestris* 2,06 (FGB) bzw. 8,06 mg/kg (TGB); *A. spec.* 0,30 bzw. 1,17 mg/kg).

Die zoophagen Hundertfüßler hatten absolut die geringsten Mengen an Radioaktivität aufgenommen. Für *Lithobius forficatus* weisen auch die errechneten körpergewichtsbezogenen Rückstandsmengen die weitaus niedrigsten Werte auf (bei FGB 0,11 mg/kg; bei TGB 0,38 mg/kg).

3.6.2.8 Gesamtbilanz

Die Summe aller nach der Applikation wiedergefundenen Radioaktivitätsmengen betrug 91,0%.

In Tab. 24 ist die zusammenfassende Radioaktivitätsbilanz erstellt.

3.6.3 Diskussion

Die Bilanzierungsstudie der leicht metabolisierbaren Chemikalie ^{14}C (carbonyl)-Monolinuron im komplexen Ökosystem-Modellausschnitt "Wirsingkohlfeld" faßte alle Erfahrungen und Ergebnisse der auf Einzelaspekte gerichteten vorangegangenen Bilanzierungen in einem einzigen, alle Fragestellungen gleichzeitig berücksichtigenden "Endexperiment" zusammen. Mit einer Wiederfindungsrate von 91,0% konnte erfolgreich in einem komplex strukturierten und zudem stark belüfteten System eine differenzierte Bilanz der applizierten Testchemikalie unter Erfassung auch der flüchtig werdenden Chemikalienanteile sowie des Endmineralisierungsproduktes $^{14}\text{CO}_2$ erstellt und umfangreiche Daten über Verteilungs- und Anreicherungsmuster im analysierten Ökosystem-Modellausschnitt erhalten werden.

Da vollständige Bilanzierungen leicht metabolisierbarer Substanzen in komplexen, stark belüfteten Modell-Ökosystemen bislang nicht vorliegen, können die hier erhaltenen Ergebnisse nicht mit denen anderer, entsprechender Un-

	Bilanzierte Radioaktivität pro eingesetzte Gesamtaktivität			Summe (%)
	Extrahierbar Wirkstoff (%)	Metaboliten (%)	Nicht- extrahierbar (%)	
Boden	16,03	6,87	27,10	50,00
Wirsingkohl	1,57	2,68	0,59	4,84
Pieris- unparasitiert				1,23
Pieris-Apanteles- Komplex				0,07
Deroceras				0,06
Armadillidium				0,07
Brachydesmus, Polydesmus, Cylindroiulus				0,02
Lithobius				< 0,01
Alliobophora, Lumbricus				0,94
Verflüchtigter Wirkstoff				18,65
Verflüchtigter ¹⁴ C- Endmetabolit				15,10
Spül-Aceton+Wasser Versuchsende				0,05
Summe bilanzierte Aktivität				91,03

Tab. 24 Radioaktivitätsbilanz von ¹⁴C (carbonyl) - markiertem Monolinuron im System "Wirsingkohlfeld" 21 Tage nach der Wirkstoffapplikation

tersuchungen ins Verhältnis gesetzt werden. Die Teilergebnisse zum Verteilungs- und Anreicherungsmuster können hingegen mit Untersuchungen zu entsprechenden Einzelaspekten vergleichend betrachtet werden, was eine Teilaufgabe der nachfolgenden Diskussion sein soll.

3.6.3.1 Abtrift und verflüchtigte Wirkstoffanteile

Von der insgesamt versprühten ¹⁴C-Monolinuron-Menge sind 9,9% nicht auf die Zielfläche "Pflanzen und Boden" gelangt, sondern als Abtrift auf die Fließpapierauskleidung der Kammer sowie in die PU-Schaumstoffstopfen. In den dar-

auffolgenden 3 Wochen verflüchtigten sich 18,7% der applizierten Netto-Radioaktivität.

Damit ergab sich für Monolinuron eine weitaus geringere Abtrift und auch Flüchtigkeit als für HCB im gleichen Modellausschnitt (vgl. Abschnitt 3.5.2.1/3.5.2.3), obwohl wesentliche Systembedingungen, die für die Abtrift und Volatilisation von Bedeutung sind (Temperatur, Belüftung, Applikationsverfahren), ebenso wie die Formulierung der Wirkstoffe identisch waren und die Dampfdrücke der beiden Substanzen eher eine umgekehrte Reihung vermuten lassen (Monolinuron: $1,5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg bei 22°C; HCB: $1,09 \cdot 10^{-5}$ mm Hg bei 20°C; Perkow 1971). Wahrscheinlich waren für die höhere Flüchtigkeit von HCB neben der Verdampfung auch Codestillationsvorgänge von besonderer Bedeutung.

Die Verdampfungsrate des für die Applikation in Aceton gelösten Monolinurons im System "Boden" (vgl. Abschnitt 3.4.2.2) war im Vergleich zur Verdampfungsrate des formulierten Monolinurons im System "Wirsingkohlfeld" um etwa 80% geringer. Als wesentliche Ursache für diesen Unterschied kann die wegen des Pflanzenbewuchses um ein Vielfaches vergrößerte "Verdampfungsoberfläche" angesehen werden.

Die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen der Schaumstoffstopfenextrakte haben gezeigt, daß es sich bei der erfaßten Radioaktivität ausschließlich um intakten Wirkstoff handelte. Aus diesem Ergebnis ist jedoch nicht abzuleiten, daß sich keinerlei höhermolekulare organische Metaboliten (z.B. 4-Chloranilin) verflüchtigten und adsorbiert wurden, da aufgrund der Carbonylmarkierung nur Metaboliten mit der intakten Phenylharnstoff-Struktur sowie $^{14}\text{CO}_2$ erfaßt werden können.

3.6.3.2 Endmetabolit Kohlendioxid

15,1% der applizierten Netto-Radioaktivität wurden im Verlauf der Versuchszeit in der Abluft als $^{14}\text{CO}_2$ nachgewiesen. Daraus läßt sich ableiten, daß ein entsprechender Prozentsatz des Monolinuron-Wirkstoffes Metabolismusreaktionen unterworfen war, in denen aus der radioaktiv markierten Carbonylgruppe Kohlendioxid abgespalten und mit der Abluft weggetragen wurde. Aufgrund der hohen Belüftung des Systems kann angenommen werden, daß die gebildeten $^{14}\text{CO}_2$ -Mengen vollständig mit der bewegten Luft fortgetragen und somit keine $^{14}\text{CO}_2$ -Anteile von den Pflanzen für die Assimilation aufgenommen wurden.

Ein Vergleich der $^{14}\text{CO}_2$ -Bildungsraten in den Systemen "Boden" und "Wirsingkohlfeld" zeigt, daß in beiden Bilanzierungsstudien im Verlauf von 21 Tagen nach

der Wirkstoffapplikation etwa gleiche Anteile der eingesetzten Radioaktivität zu $^{14}\text{CO}_2$ metabolisiert wurden. Auch im System "Wirsingkohlfeld" wurde sicherlich der größte Anteil des nachgewiesenen $^{14}\text{CO}_2$ im Boden gebildet. Dieser Schluß ergibt sich aus der Überlegung, daß im Boden nicht nur das ursprünglich hierhin versprühte Monolinuron (~50%) zu $^{14}\text{CO}_2$ abgebaut werden konnte, sondern auch die durch die Beregnung von den Pflanzen abgespülten sowie die von den Phytophagen aufgenommenen und über die Faeces ausgeschiedenen Rückstände (Wirkstoff bzw. höhermolekulare Metaboliten). Da die zahlreichen Pieris-Larven gemeinsam mit den Schnecken etwa 90% der Blattspreiten des Wirsingkohls abgefressen und dabei beträchtliche Mengen Kot mit hohem Radioaktivitätsgehalt ausgeschieden hatten (vgl. Radioaktivitätsmengen in entnommenen Kotproben; Tab. 23), sind die "Faeces-Rückstände" für die zusätzliche Kontamination des Bodens sicherlich von großer Bedeutung gewesen.

Die Bildung des $^{14}\text{CO}_2$ erfolgt auf verschiedenen Stufen des Abbaus und Metabolismus von Monolinuron durch chemische, photochemische (Kotzias et al. 1974, Kotzias und Korte 1981) und biochemische Mechanismen (vgl. Abschnitt 3.4.3). Abb. 18 zeigt ein allgemeines Schema des Metabolismus in Pflanzen und im Boden.

Beim biotischen Abbau wird Monolinuron über verschiedene Zwischenstufen sukzessive zum 4-Chlorphenylharnstoff demethyliert bzw. demethoxyliert. Jeder dieser demethylierten Zwischen-Metaboliten kann durch hydrolytische, biochemisch katalysierte oder rein chemische Reaktionen aus der Carbonylgruppe Kohlendioxid, bei ^{14}C -Markierung der Carbonylgruppe $^{14}\text{CO}_2$, liefern. Ebenso kann $^{14}\text{CO}_2$ aus dem sich anreichernden 4-Chlorphenylharnstoff formal durch Abspaltung von NH_3 und 4-Chloranilin entstehen (Börner 1965, Börner et al. 1969, Schuphan und Ebing 1978, Süß und Eben 1978).

Darüber hinaus kann Monolinuron im Boden durch enzymatische Hydrolyse von Mikroorganismen zu Kohlendioxid (bei ^{14}C -Markierung der Carbonylgruppe $^{14}\text{CO}_2$), 4-Chloranilin und N, O-Dimethylhydroxylamin abgebaut werden (vgl. Wallnöfer 1969, Engelhardt et al. 1971, 1972).

Beim abiotischen Abbau entstehen durch sterile Hydrolyse ebenfalls CO_2 , 4-Chloranilin und N, O-Dimethylhydroxylamin (Schuphan 1973, 1974). In Böden unter nicht sterilen, aeroben Verhältnissen, wie sie in den Bilanzierungsstudien gegeben waren, ist diese eher langsame Reaktion jedoch im Vergleich zum mikrobiellen Abbau von untergeordneter Bedeutung (Maier-Bode und Härtel 1981).

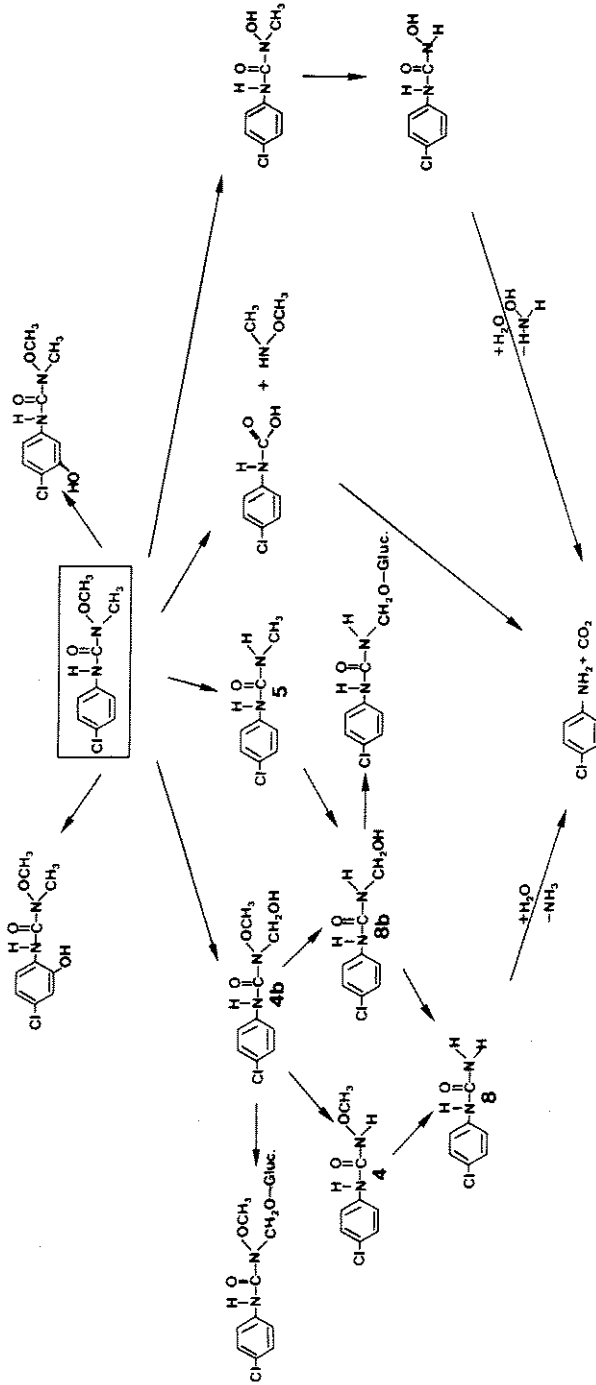


Abb. 18 Schema des Monolinuron-Metabolismus in Pflanzen und im Boden
(nach Börner 1965, 1967; Schuphan 1973, 1974; Schuphan und Ebing 1978)

3.6.3.3 Rückstände im Boden

Nach der 21-tägigen Versuchsdauer wurden 50,0% der Ausgangsaktivität im Boden nachgewiesen. Dieser Anteil verteilte sich in der gesamten 23 cm tiefen Bodensäule, wobei 80% in der obersten 6-cm-Bodenschicht aufgefunden wurden. Sotiriou und Klein (1981) konnten im Lysimeterversuch unter Freilandbedingungen nach der Sprühapplikation von formuliertem Monolinuron bis zur Tiefe von 50 cm Bodenrückstände nachweisen. Im Feldversuch waren Monolinuron-Rückstände nach praxisgerechter Sprühapplikation in Tiefen bis 20 cm nachweisbar, wobei der Hauptanteil in den meisten untersuchten Böden in der obersten 5-cm- bzw. 10-cm-Bodenschicht aufgefunden wurde (Homburg und Smit 1964).

Die vertikale ebenso wie die horizontale Verbreitung von Chemikalien im Boden erfolgt hauptsächlich über die wasserlöslichen Anteile mit der natürlichen Wasserbewegung und weniger durch Diffusionsvorgänge (Hance 1970). Die Bewegung ist damit überwiegend abhängig von der Wasserlöslichkeit, darüber hinaus von der Adsorption an Bodenbestandteile, der Evaporation, der Abbaurate sowie der Aufnahme durch Pflanzen, Tiere und Mikroorganismen (Maier-Bode und Härtel 1981). Die verstärkte Kontamination der tieferen Bodenschichten durch Monolinuron im Vergleich zu HCB (vgl. Abschnitt 3.5.2.4) könnte demnach neben möglichen biotischen Einflüssen (vgl. Abschnitt 3.5.3.2) maßgeblich durch die höhere Wasserlöslichkeit von Monolinuron (nach Wooford und Evans (1963) 580 mg/l) gegenüber HCB (nach Kenaga (1980) 35 µg/l) verursacht gewesen sein.

Ein Anteil von 54,2% der im Boden nachgewiesenen Radioaktivitätsmengen war mit n-Hexan/Aceton (1:1) nicht extrahierbar. In der Bilanzierungsstudie im System "Boden" betrug der Anteil gebundener Rückstände 36 Tage nach der Applikation 70,6%.

Die Eigenschaft von Monolinuron zu hoher Bindung an unlösliche Bodenbestandteile wird auch von anderen Autoren beschrieben, die gleichfalls hohe, wenn auch im einzelnen unterschiedliche Werte für die Anteile nicht-extrahierbarer Rückstände angeben (Schuphan und Ebing 1978, Süß und Eben 1978, Sotiriou et al. 1980). Gründe für die Unterschiede könnten die bei den zugrundeliegenden Untersuchungen variierten Parameter, wie Bodenbeschaffenheit und Versuchsdauer sein.

Die extrahierbaren Rückstände bestanden zu 70% aus noch intaktem Wirkstoff und zu 28% aus dem demethoxylierten Monolinuron (Verb. 5) sowie dem 4-Chlorphenylharnstoff (Verb. 8). Demgegenüber waren polare Metaboliten nur zu einem

sehr geringen Anteil von 2% nachzuweisen. Offensichtlich wurden diese Metaboliten-Anteile im Boden schnell in gebundene Rückstände umgewandelt (vgl. Haque et al. 1981), wie der hohe Anteil nicht-extrahierbarer Radioaktivität zeigt.

Bei Schuphan und Ebing (1978) erwiesen sich 125 Tage nach einer Bodenapplikation von ^{14}C (phenyl)-markiertem Monolinuron und anschließender sukzessiver Kultivierung von Spinat, Kresse und Kartoffeln im geschlossenen Kulturgefäßsystem etwa die Hälfte der Bodenrückstände als extrahierbar. In den Extrakten wurden 58% der Radioaktivität als intakter Wirkstoff und jeweils 21% als polare bzw. weniger polare Metaboliten ermittelt. Dabei wurden neben den in der vorliegenden Untersuchung nachgewiesenen Phenylharnstoffderivaten zu einem geringen Anteil von 6,5% auch die Metaboliten Hydroxymethyl- (Verb. 4b) sowie Demethyl-monolinuron (Verb. 4) aufgefunden. Bei einer vergleichenden Betrachtung der zitierten und der hier vorgelegten Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß in beiden Untersuchungen unterschiedlich markiertes Monolinuron zum Einsatz kam. Vor allem die Anteile gebundener Rückstände sind aus diesem Grund nicht direkt vergleichbar, da im Falle der Phenyl- ^{14}C -Markierung bei der Freisetzung von Kohlendioxid aus der Carbonylgruppe kein $^{14}\text{CO}_2$ entsteht, sondern vielmehr ^{14}C -4-Chloranilin, das mit unlöslichen Bodenbestandteilen nicht-extrahierbare Radioaktivitätsanteile ergeben kann (vgl. Abschnitt 3.4.3).

3.6.3.4 Rückstände in den Pflanzen

Im Verlauf der Kulturzeit hatten die Pieris-Larven sowie die Ackernacktschnecken nahezu 90% der gesamten Wirsingkohl-Blattspreiten abgefressen. Auf den verbliebenen Pflanzenteilen wurde nur ein geringer Anteil von 4,8% der ursprünglich applizierten Netto-Radioaktivität nachgewiesen.

Mit 87,8% war der überwiegende Anteil der Radioaktivität mit dem organischen Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/Methanol/Wasser (1:2:0,8) extrahierbar. Damit ergab sich der gleiche Prozentsatz an die Pflanzenmatrix gebundener Rückstände wie bei Hexachlorbenzol (vgl. Abschnitt 3.5.2.5). In Spinat, Kresse und Kartoffeln ermittelten Schuphan und Ebing (1978) nach einer Monolinuron-Bodenapplikation in Abhängigkeit von der Zeit unterschiedliche Anteile gebundener Rückstände (7 bis 68%). Diese Ergebnisse zeigen, daß neben möglichen pflanzenspezifischen Größen vor allem die Einwirkdauer der Chemikalie für dessen Bindung an Pflanzenzellbestandteile, wie z.B. Lignin (vgl. z.B. Still et al. 1981), von Bedeutung ist.

In den Pflanzen wurde der überwiegende Teil des Wirkstoffes metabolisiert, so daß in den Extrakten der Pflanzenteile 63% als Metaboliten nachgewiesen wurden. Die ermittelten weniger polaren Metaboliten entsprachen qualitativ denen, die Schuphan und Ebing (1978) bereits in Spinat, Kresse und Kartoffeln nachweisen konnten. Damit wurden in den Wirsingkohlpflanzen im Vergleich zum Boden zwei weitere unpolare Metaboliten, das Hydroxymethyl-monolinuron (Verb. 4b) und das Demethyl-monolinuron (Verb. 4), gebildet. Darüber hinaus waren auch die quantitative Verteilung der qualitativ übereinstimmenden Metabolitenfraktionen sowie der Anteil an noch intaktem Wirkstoff für Pflanzen und Boden unterschiedlich. Während in den Pflanzen lediglich 37% als authentischer Wirkstoff nachgewiesen wurden, betrug der Anteil im Boden noch 70%. Der Prozentsatz polarer Metaboliten war im Pflanzenmaterial etwa um den Faktor 10 höher bemessen. Dieser hohe Anteil polarer Metaboliten in den Pflanzen könnte durch Konjugationsreaktionen des Wirkstoffes oder seiner Abbauprodukte mit substrateigenen Stoffwechselprodukten, wie Aminosäuren und Zucker, gebildet worden sein (vgl. Schuphan und Ebing 1978, Ebing und Haque 1981, Haque et al. 1981).

3.6.3.5 Rückstände in den Tieren

Die Rückstandsbelastungen der einzelnen Tierarten des Ökosystem-Modellausschnittes waren erwartungsgemäß sehr unterschiedlich: Die größten Radioaktivitätsmengen wurden von den Phytophagen, den Pieris-Larven und den Ackernacktschnecken, sowie von den saprophagen Regenwürmern *Lumbricus terrestris* aufgenommen. Die zoophagen Hundertfüßler enthielten die geringsten Rückstände.

Für die unparasitierten Pieris-Larven ergab sich eine kontinuierliche Zunahme der Rückstände im Verlauf der fraßaktiven Larvenstadien bis zum Erreichen des Puppenstadiums. Die geschlüpften Falter wiesen demgegenüber geringere Rückstandsbelastungen auf. Ein beträchtlicher Anteil der Radioaktivitätsdifferenz konnte in den beim Schlupf der Falter ausgeschiedenen Meconien sowie in den abgestreiften Puppenhüllen nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse wurden von Hoffmann (Publikation in Vorbereitung) bei Verfütterung kontaminierter Kohlblätter an Pieris-Larven im L₅-Stadium bestätigt. Danach enthielten die geschlüpften Falter nur noch etwa 55% der in den Puppen vorhandenen Radioaktivität. Etwa 40% wurden in den abgestreiften Puppenhüllen sowie in den Meconien aufgefunden. Die über die nachweisbaren Anteile hinausgehende weitere Verminderung der Radioaktivität könnte über die Atmung (Bildung von ¹⁴CO₂)

erfolgt sein.

Besondere Beachtung verdient das Ergebnis der dünnschichtchromatographischen Untersuchungen der radioaktiven Extrakte von L₅-Larven, wo im Gegensatz zu den Wirsingkohlpflanzen, die einen beträchtlichen Anteil an Ausgangswirkstoff enthielten, kein Monolinuron mehr gefunden wurde. Statt dessen lag neben den bereits in den Pflanzen ermittelten weniger polaren Metaboliten ein weiterer Metabolit vor, der sich bei der DC-Auftrennung dem authentischen Wirkstoff sehr ähnlich, jedoch nicht mit ihm identisch verhielt. Bei diesem Metaboliten handelt es sich wahrscheinlich um eine der im Phenylring hydroxylierten Harnstoff-Verbindungen, wie sie bereits als Hauptmetaboliten in Wirbeltieren beschrieben worden sind (Ernst und Böhme 1965, Hilbig et al. 1977 und 1979). Solche Verbindungen verhalten sich bei der DC sehr ähnlich wie Monolinuron selbst. Eine endgültige Identifizierung für die Pieris-Larven wurde in diesem Rahmen nicht angestrebt.

Die quantitativen Anteile der in Pflanzenfressern und im Substrat gleichermaßen ermittelten weniger polaren Metaboliten waren deutlich verschieden. Während neben dem Hydroxymethyl- (Verb. 4b), dem Demethyl- (Verb. 4) und dem Demethoxy-demethyl-monolinuron (Verb. 8) in den Pieris-Larven nur geringe Mengen Demethoxy-monolinuron (Verb. 5) nachweisbar waren, stellte die letztgenannte Verbindung im pflanzlichen Material ein wichtiges Umwandlungsprodukt dar. Der im Vergleich zu den Pflanzen erhöhte Anteil polarer Metaboliten (32% gegenüber 24%) ist insofern erklärlich, als die Tiere mit dem Pflanzenmaterial bereits erhebliche Anteile Metaboliten aufgenommen hatten, die leicht, z.B. durch Konjugationsreaktionen, polar werden.

Die parasitierten Pieris-Larven einschließlich ihrer Parasiten hatten bis zum Ende des L₅-Stadiums im Durchschnitt nahezu 20% weniger Radioaktivität gespeichert als ihre unparasitierten Artgenossen (zur Diskussion dieses Phänomens vgl. Abschnitt 3.5.3.4). In der Bilanzierungsstudie von Hexachlorbenzol war die Differenz zwischen den beiden Larventypen weitaus größer. Die geringere Differenz im Monolinuron-Versuch wird wahrscheinlich in der geringeren Akkumulation von Monolinuron bzw. seiner ¹⁴C-Phenylharnstoffderivate im Fettkörper der unparasitierten Larven begründet gewesen sein. Auch der Übergang der Radioaktivität von den Wirtslarven in die Parasiten war in den Bilanzierungsstudien für die beiden Wirkstoffe mit etwa 50% bei Monolinuron und etwa 75% bei HCB deutlich unterschiedlich, wofür ebenfalls die geringere Akkumulationstendenz von Monolinuron aufgrund einer

weniger ausgeprägten Lipophilie verantwortlich gewesen sein könnte (vgl. Abschnitt 3.5.3.4).

Als eine Besonderheit ist hervorzuheben, daß mehr als 90% der von den Apanteles-Larven aufgenommenen Radioaktivität in den gesponnenen Kokons einschließlich der Puppenhüllen und Meconien nachgewiesen wurden. Dieses Ergebnis ist von Hoffmann (Publikation in Vorbereitung) für Monolinuron (87%) bestätigt und darüber hinaus auch für HCB (80%) nachgewiesen worden. Die Frage, ob es sich bei der erfaßten Radioaktivität um authentischen Wirkstoff oder um Metaboliten handelte, wurde nicht untersucht. Auch die Frage nach den physiologischen und biochemischen Grundlagen sowie den Faktoren, von denen die Chemikalienausscheidung in die Puppenhüllen und Kokons beeinflußt wird, bedarf noch weiterer Untersuchungen.

Die Ausscheidungen mindern zwar drastisch die Kontamination der Brackwespen und damit auch das Schädigungspotential für die Nützlinge, doch darf bei der Bewertung nicht außer acht gelassen werden, daß die Rückstände dennoch weiterhin in der Umwelt verbleiben und wieder in den Stoffkreislauf eingehen.

Die Ackernacktschnecken, die sich ebenso wie die Kohlweißlingsraupen von Wirsingkohl ernährten, hatten absolut pro Individuum bis zum Versuchsende etwa gleiche Radioaktivitätsmengen im Körper wie die unparasitierten Pieris-Larven. Da die Fraßmengen pro Individuum nach eigenen Beobachtungen (gesonderte Vorversuche) sehr viel geringer sind als die der Pieris-Larven, könnten die gleichen absoluten Rückstandswerte durch verringerte Stoffausscheidungen bedingt gewesen sein. Darüber hinaus könnten die Tiere zusätzlich Radioaktivität über die Außenhaut aufgenommen haben. Dies betrifft sowohl die Depote auf der Blattoberfläche als auch die im Boden, wo die Tiere während des Tages die fraßinaktive Periode verbrachten. Die Möglichkeit, beträchtliche Chemikalienmengen über die Außenhaut aufzunehmen, wiesen Lord et al. (1980) durch Eintauchen der Tiere in wäßrige Wirkstofflösungen nach.

Die auf der Bodenoberfläche und in der obersten Bodenschicht lebenden Assele und Tausendfüßler nahmen anders als bei der Bilanzierung von Hexachlorbenzol absolut unterschiedliche Radioaktivitätsmengen pro Individuum auf. Die größten Radioaktivitätsrückstände - sowohl absolut als auch auf das Körpergewicht bezogen - wurden für die Rollassel Armadillidium vulgare ermittelt.

Für die Regenwürmer ergaben sich ebenfalls unterschiedliche Rückstandssitua-

tionen. *Lumbricus terrestris* hatte im Vergleich zu *Allolobophora spec.* im Durchschnitt etwa 45-fache Radioaktivitätsmengen pro Individuum aufgenommen. Ein ähnlicher Faktor ergab sich auch bei der HCB-Bilanzierung. Die berechneten, auf das Körpergewicht bezogenen Rückstände lagen um den Faktor 6,9 auseinander (zur Erläuterung des unterschiedlichen Akkumulationsverhaltens vgl. Abschnitt 3.5.3.4).

Für den zoophagen Hundertfüßler *Lithobius forficatus* wurden weitaus geringere Rückstände als für die saprophagen Arten und damit die niedrigsten Rückstände überhaupt ermittelt. Dieses eher unerwartete Ergebnis könnte darin begründet sein, daß die Tiere gar keine oder nur geringste Mengen an Nahrung aufgenommen hatten. Die geringen Rückstände könnten aber auch dadurch bedingt gewesen sein, daß die Hundertfüßler - in Analogie zu *Pieris* und *Apanteles* - Anteile der Radioaktivität in die Cuticula eingebaut hatten, die bei der Häutung als Exuvien abgestoßen wurde. Ein derartiger Mechanismus könnte auch bei den Asseln und Tausendfüßlern zum Tragen gekommen sein.

3.6.3.6 Bezugsgrößen für die berechneten Rückstandsmengen (mg/kg Gehalte)

Bei vergleichenden Bewertungen der Ergebnisse verschiedener Rückstandsmessungen ist die verwendete Bezugsgröße zu beleuchten. Rückstandsbelastungen werden im allgemeinen in mg Chemikalie pro kg Körpergewicht ($\hat{=}$ ppm) angegeben, wobei in nicht einheitlicher Verfahrensweise entweder auf das Frischgewicht oder auf das Trockengewicht Bezug genommen wird (vgl. Edwards und Thompson (1973) p.42). Die Wahl der Bezugsgröße sollte jedoch nicht beliebig erfolgen, da sie die berechneten Konzentrationswerte beträchtlich beeinflußt.

Für die Bezugsgröße Trockengewicht (TG) sprechen dessen Konstanz und die dadurch gewährleistete Reproduzierbarkeit. Das Frischgewicht (FG) hingegen ist nicht reproduzierbar, da es von verschiedenen variierenden Parametern, wie z.B. dem Ernährungszustand, Wassergehalt und Entwicklungszustand des betreffenden Organismus, abhängt. Besonders deutlich zeigt sich der Mangel an Reproduzierbarkeit des FG bei den ent-parasitierten *Pieris*-Larven, die nach dem Ausschlüpfen der Parasiten - durchbohrt und stark geschädigt - in den darauffolgenden Tagen stetig an Turgeszenz verlieren und schließlich austrocknen. Andererseits sind Gehalte pro TG artifizielle Werte mit geringen Möglichkeiten zu realistischen Schlußfolgerungen. Sollen z.B. aus den berechneten Rück-

standswerten mögliche Belastungen für die betreffenden Organismen abgeleitet werden, so sind unter Umständen bei Bezug auf das TG keinerlei Aussagen möglich, wie das folgende Beispiel erläutern soll:

Für Pieris-Larven und geschlüpfte Falter werden Rückstandsmengen einer Substanz ermittelt, die bei Konzentrationsangaben auf der Basis des TG gleiche Werte ergeben. Unter der Annahme, daß in diesem Fall die Belastung der Organismen durch die Chemikalie über die realisierte Konzentration in der Körperflüssigkeit bestimmt ist, ergeben sich bei gleichen TG-Rückstandsmengen jedoch ungleiche Belastungen aufgrund der unterschiedlichen Chemikalienkonzentrationen in den Körperflüssigkeiten der beiden im Wassergehalt stark variierenden Entwicklungsstadien. In dem hier gewählten Beispiel wären die Larven weniger belastet als die Falter, was in den berechneten mg/kg-Gehalten bei FGB auch deutlich zum Ausdruck kommt.

3.6.3.7 Anreicherungs-faktoren

Die Anreicherungs-faktoren kennzeichnen den Konzentrationsverlauf von Chemikalien in Nahrungsketten und sind nach Metcalf et al. (1971) definiert als das Verhältnis der Chemikalienkonzentration in einem Organismus zu der Chemikalienkonzentration im Substrat (z.B. Wasser, Boden, Primärproduzenten). Die für die Nahrungskette "Wirsingkohl (Blattspreiten; vgl. S.153f) - Pieris - Apanteles" ermittelten Anreicherungs-faktoren für Monolinuron variieren mit dem Entwicklungsstadium der Tiere:

P.-Puppen [*]	P.-Imagines	A.-Puppen ^{**}	A.-Imagines
1,0	0,9	1,5	0,4

* einschließlich Puppenhüllen

** einschließlich Puppenhüllen und Kokons

Die Werte zeigen jedoch einheitlich, daß keine Anreicherung von Monolinuron bzw. seiner radioaktiv markierten Metaboliten zu erfolgen scheint. Damit verhält sich das Herbizid anders als die Umweltchemikalie Hexachlorben-

zol. Wegen der in Abschnitt 3.5.3.4 dargelegten Gründe ist ein Vergleich der beiden Substanzen lediglich über die Anreicherungsfaktoren Wirsingkohl - Apanteles-Puppen (einschließlich der Kokons) möglich. Für HCB errechnet sich ein Anreicherungsfaktor von 17,4. Dieses an einer terrestrischen Nahrungskette erhaltene Ergebnis kann als Hinweis auf ein höheres Akkumulationspotential von HCB gegenüber Monolinuron und damit als Bestätigung der für aquatische Nahrungsketten ermittelten, stark ausgeprägten Unterschiede im Anreicherungsverhalten der beiden Substanzen interpretiert werden (vgl. Kenaga 1980, Freitag et al. 1982; zur HCB-Akkumulation vgl. auch Lu und Metcalf 1975, Isensee et al. 1976).

Für die Ackernacktschnecken ergab die Errechnung der Anreicherungsfaktoren in Abhängigkeit von der zugrunde gelegten Bezugsgröße unterschiedliche Werte:

Bezugsgröße Pflanzenrückstände (Blattspreiten)	Bezugsgröße Bodenrückstände (0-7,5 cm)
0,8	12,3

Gile und Gillet (1979) wählen für die Berechnung der aus ihrem Modell-Ökosystem ableitbaren Anreicherungsfaktoren aller Konsumenten, und damit auch der Phytophagen, die Bodenrückstände als Bezugsgröße. Sie begründen dies mit der Feststellung, daß im terrestrischen Bereich letztendlich jede Umweltchemikalie in den Boden gelange ("...because the soil is the major respiratory whether treatment is as a seed coating or foliar application..."; Gile und Gillet, 1979a).

Bei der Wahl der Bezugsgröße für die Berechnung der Anreicherungsfaktoren sind bislang einige Aspekte nicht hinreichend geklärt worden und verdienen deshalb besondere Beachtung:

- a) Bilden höhere Pflanzen die erste Stufe der Nahrungskette, so ist zu klären, ob bei der Berechnung der Rückstandsgehalte in mg Chemikalie pro kg Pflanzenmaterial die Gesamtpflanzen oder lediglich diejenigen Pflanzenteile berücksichtigt werden, die von den Konsumenten der nächsten Stufe genutzt werden. Für die hier im Ökosystem-Modellausschnitt "Wirsingkohlfeld" durch-

geführten Bilanzierungsstudien könnten demnach die für die Berechnung der Anreicherungsfaktoren zugrunde gelegten Rückstandsgehalte in mg/kg für das Pflanzenmaterial entweder auf die Gesamtpflanzen oder lediglich auf die Blattspreiten bezogen werden, die die eigentliche Nahrungsgrundlage für die Pieris-Larven und auch für die Schnecken ausmachten. Je nach Bezugsgröße können die Anreicherungsfaktoren beträchtlich differieren, für HCB um den Faktor 1,4 und für Monolinuron um den Faktor 22. Die höheren Werte ergeben sich bei Zugrundelegung der auf die Gesamtpflanzen bezogenen Rückstände.

- b) Bei der Berechnung der Anreicherungsfaktoren für die Bodentiere ist zu klären, welche Bodenschicht zugrunde gelegt wird. Bei den sich im gesamten Bodenprofil aufhaltenden Tieren (Regenwürmer und Hundertfüßler) wird die auf den gesamten Bodenkörper berechnete Rückstandsbelastung als Bezugsgröße gewählt. Dies erscheint jedoch für Tiere, die in der obersten Bodenschicht leben (Asseln und Tausendfüßler), nicht opportun, da sie im Bodenkörper nicht bis in die weitaus geringer kontaminierte Tiefe von 23 cm eingedrungen waren.

Wie die folgende Aufstellung am Beispiel der Asseln zeigt, ergeben sich je nach berücksichtigter Bodentiefe für die Tiere unterschiedliche Anreicherungsfaktoren, verursacht durch die variierenden Rückstandswerte der einzelnen Bodenschichten (vgl. Abschnitt 3.6.2.5):

Rückstände im Boden (mg/kg)			Anreicherungsfaktoren (Asseln)		
0 - 3 cm	0 - 7,5 cm	0 - 22 cm	0 - 3 cm	0 - 7,5 cm	0 - 22 cm
0,42	0,23	0,06	5,4	9,9	38,0

Die Ergebnisse machen deutlich, wie wichtig bei den Anreicherungsfaktoren für die Bodentiere die Angabe der Bodenschicht ist, auf die Bezug genommen wird. Bislang wurden derartige fundamentale Angaben in der Literatur nicht aufgeführt, wodurch ein Vergleich der Daten unmöglich ist.

4. ZUSAMMENFASSEND E DISKUSSION DER ERGEBNISSE UND IHRER
RELEVANZ IN DEN BEREICHEN ÖKOCHEMIE UND ÖKOTOXIKOLOGIE

Die Suche nach Wegen, wie Einwirkungen von Chemikalien auf die Umwelt für den Menschen kalkulierbarer und durch entsprechende auslesende und beschränkende Maßnahmen für die Umwelt unbedenklicher gemacht werden können, bildete den Anstoß für die vorliegende Arbeit.

Ein möglicher Weg, der auch hier gewählt wurde, sind Untersuchungen zum Umweltverhalten von Chemikalien an Modell-Ökosystemen. Die dafür entwickelten Modelle sollten möglichst getreue Abbilder des nachzubildenden Wirklichkeitsbereiches sein. Da aus dem Wirklichkeitsbereich stets nur eine geringe Anzahl von Elementen und deren Wechselbeziehungen im Modell reproduziert werden kann (vgl. Straass 1963), ist es Aufgabe der Modell-Ökosystem-Forschung, die wesentlichen Strukturen und Funktionen der abzubildenden Ökosysteme zu erkennen und diese - soweit wie möglich - in das Modell aufzunehmen. Die Entwicklung derartiger Modellsysteme für Untersuchungen zum Umweltverhalten von Chemikalien stehen noch am Anfang.

Mit der vorliegenden Arbeit wird ein terrestrisches Modell-Ökosystem vorgestellt, in dem der Verbleib applizierter Testchemikalien quantitativ verfolgt werden kann. Es besteht aus einem Modellausschnitt der Agrarfläche "Wirsingkohlfeld" und einer Glas-Vegetationskammer.

Die Konstruktion der Vegetationskammer ergab sich aus der Zielsetzung, den Verbleib von Chemikalien einschließlich der Um- und Abbauprodukte möglichst lückenlos im Ökosystem-Modellausschnitt verfolgen zu können, was zu einem erheblichen apparativen Aufwand führte.

Die Zusammensetzung des Ökosystem-Modellausschnittes hatte zur Zielsetzung, ein Ökosystem modellhaft abzubilden unter Einbeziehung funktionell relevanter Organismen verschiedener Trophieebenen. Aus der Agrarfläche "Wirsingkohlfeld" wurden einige Arten verschiedener Trophieebenen zu einer Modell-Biozönose zusammengestellt und bildeten mit natürlichem Boden von einem Kohlfeld die Hauptbestandteile des ersten Modell-Ökosystems.

In der Glaskammer können nun der gesamte Ökosystem-Modellausschnitt bzw. bestimmte Teile mit organischen ^{14}C -markierten Testchemikalien kontaminiert werden. Über die Bilanzierung der Radioaktivität (als intakte Testsubstanz

oder als Metaboliten einschließlich $^{14}\text{CO}_2$) in den Kompartimenten Boden, Wasser, Luft, Pflanzen und Tiere kann ein vollständiges Bild über den Verbleib der Testchemikalie im Ökosystem-Modellausschnitt erzielt werden. Darüber hinaus werden Informationen zur Akkumulation, Persistenz und Metabolisierung der Testchemikalie erhalten.

Das hier vorgestellte Modell-Ökosystem erweitert die Leistungsfähigkeit und Aussagekraft der bislang beschriebenen, in Abschnitt 1.1 vorgestellten "geschlossenen" Systeme in zwei wesentlichen Aspekten, in der Möglichkeit der vollständigen Bilanzierung applizierter Testchemikalien bei hoher Belüftung des Systems sowie in der Zusammensetzung der Modell-Biozönose, in deren Mittelpunkt eine Nützlings-Schädlingsbeziehung steht. Die Konzeption und Realisierung beider Aspekte bildeten die wesentlichen Schwerpunkte der Arbeit.

Die Zielsetzung der vollständigen Bilanzierung applizierter Testchemikalien unabhängig von deren Persistenz bzw. Abbaubarkeit machte besondere apparative Einrichtungen auf der Entlüftungsseite der Vegetationskammer für die Erfassung der flüchtigen Anteile an Ausgangsverbindung sowie aller radioaktiv markierten Umwandlungsprodukte notwendig. Von besonderer Bedeutung war das Absorptionssystem für den Endmetaboliten $^{14}\text{CO}_2$ (vgl. Abschnitt 2.3), da bislang entsprechende Absorptionstechnologien nur für Systeme mit sehr geringer Belüftung entwickelt wurden. In Systemen mit größerer Belüftungsleistung und damit einer besseren Annäherung des Klimafaktors "Wind" an Freilandverhältnisse blieb die $^{14}\text{CO}_2$ -Erfassung bislang ausgespart (vgl. Abschnitt 1.1).

Die Beschränkung, lediglich entweder die $^{14}\text{CO}_2$ -Erfassung oder eine hohe Belüftung realisieren zu können, wurde mit dem hier entwickelten System überwunden:

Die Glaskammer wird betrieben bei einer Belüftung von 600 l/min, d.h. vollständiger Luftaustausch des freien Kammervolumens pro Minute. Die $^{14}\text{CO}_2$ -Erfassung erfolgt als Carbonat bzw. Carbamat aus einem kontrolliert abgezweigten Teilstrom der Abluft und der anschließenden Berechnung des Gesamt- $^{14}\text{CO}_2$ -Gehaltes über das Splitverhältnis der Teilströme.

Der Nachweis der Funktionsfähigkeit des Gesamtsystems und der entwickelten Aufarbeitungsmethoden für vollständige Bilanzen applizierter Testchemikalien wurde sowohl für eine persistente als auch für eine leicht metabolisierbare Substanz in mehreren Bilanzierungsstudien erbracht, in denen sehr hohe Wieder-

findungsraten von über 90% erzielt werden konnten. Damit stellt das hier vorgestellte System eine Weiterentwicklung der bisher zur Verfügung stehenden stark belüfteten Modellsysteme dar, die von der Konzeption her wegen fehlender $^{14}\text{CO}_2$ -Absorptionssysteme lediglich persistente Verbindungen vollständig zu bilanzieren gestatten. Doch selbst bei persistenten Substanzen konnten Gile und Gillet z.T. nur wenig befriedigende Wiederfindungsraten erzielen. So wurden z.B. von ^{14}C -HCB nach Saatgutbeizung nur 61% der ursprünglich eingesetzten Radioaktivität bilanziert. Bei leicht metabolisierbaren Verbindungen waren die Gesamtbilanzen erwartungsgemäß nicht vollständig, wie z.B. für das Fungizid Captan (N-(Trichlormethylthio)-4-cyclohexen-1,2-dicarboximid) nur 34% (Gile und Gillet 1979a). Auch Nash und Beall (1980a) konnten den Verbleib der Fungizide Maneb (Mangan(II)-[N,N'-äthyl-bis-(dithiocarbamat)]) und Zineb (Zink-[N,N'-äthyl-bis-(dithiocarbamat)]) nach einer Sprühapplikation auf Tomatenpflanzen lediglich zu 67% bzw. 64% bilanzieren. Die Autoren vermuten, daß die fehlenden Anteile auf Verflüchtigung niedermolekularer Abbauprodukte zurückzuführen seien.

Die Zielsetzung, ein Ökosystem modellhaft abzubilden unter Einbeziehung funktionell wichtiger Organismen (vgl. Abschnitt 2.2) war bislang bei der Zusammensetzung der Ökosystem-Modellausschnitte "geschlossener" Modell-Ökosysteme (vgl. Abschnitt 1.1) für die Testung von Chemikalien nicht verfolgt worden.

Mit Pflanzen, Boden und Tieren ist überhaupt bislang nur ein "geschlossenes" terrestrisches Modell-Ökosystem, das "Mikrokosmos-System" von Gillet und Gile (1976), entwickelt worden, dessen Zusammensetzung in erster Linie nach praktischen Kriterien der Handhabbarkeit erfolgte. Das System ist wie folgt konzipiert:

Einige Tage bzw. Wochen nach der Applikation des Wirkstoffes führen die Autoren als Endkonsumenten des Nahrungsnetzes eine trüchtige Wühlmaus (*Microtus caudatus*) ein, die einige, maximal 20 Tage im System verbleibt. Währenddessen konsumiert das Tier nahezu die gesamten biotischen Anteile. Diese bestehen aus Pflanzen (bisher Luzerne und Weidelgras), Regenwürmern (*Lumbricus spec.*), Gartenschnecken (*Helix pomata*), Asseln (*Armadillidium spec.*, *Porcellia spec.*), Mehlkäfer-Larven (*Tenebrio molitor*) und Hausgrillen (*Achetus domesticus*). Von den beiden letztgenannten Arten werden mehrmals Tiere in Abständen von einigen Tagen als zusätzliche Nahrung für die Maus eingebracht.

Die Notwendigkeit, den Aufbau des Modell-Ökosystems so naturnah wie möglich zu gestalten, wird auch von den genannten Autoren gesehen. Aus diesem Grund haben sie ihr Mikro-Ökosystem im letzten Jahr neben einer Steigerung der Belüftungsrate dahingehend weiterentwickelt, daß nunmehr ein natürlicher Boden mit den darin lebenden Kleinstlebewesen den bis dahin künstlich zusammengestellten Boden (vgl. Abschnitt 3.5.3.2) ersetzt (Gile et al. 1982).

Für alle bislang entwickelten Modell-Ökosysteme konnte deren Relevanz für die Bereiche Ökochemie und Ökotoxikologie bisher noch nicht eindeutig dokumentiert werden, da dies erst nach längeren Erfahrungszeiten möglich ist. Zur wissenschaftlichen Klärung der so bedeutsamen Frage nach der Zulässigkeit der Übertragung von Ergebnissen aus Modellsystemen auf die Freilandsituation sind vergleichende Untersuchungen in Freilandbeständen und in Modell-Ökosystemen erforderlich, bei denen gleiche Applikationen durchgeführt und die in beiden Systemen ermittelten Verteilungsmuster miteinander verglichen werden können.

Weiterhin müssen zur Beweisführung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus Modell-Ökosystemen noch hinreichend viele Bilanzierungsstudien durchgeführt werden. Das so erhaltene Datenmaterial sollte dann in einem nächsten Schritt auf seine Brauchbarkeit für eine mögliche mathematische Bestimmung von Korrelationen zwischen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Testchemikalien und ihrem Verteilungsmuster hin ausgewertet werden. In diesem Zusammenhang wäre es wünschenswert, auch andere terrestrische Ökosysteme im Modell abzubilden. Dabei wäre es zum einen wichtig, noch andere Agrar-Modell-Ökosysteme zusammenzustellen unter Einbeziehung häufiger und relevanter Schädlings- und Nützlingsarten. Zum anderen sollten auch Systeme Berücksichtigung finden, die nicht aus dem Agrarbereich stammen, wie etwa Ruderalflächen.

Neben den Aufgaben im Bereich "Exposition" von Umweltchemikalien ergeben sich für Modell-Ökosysteme darüber hinaus auch Perspektiven im Bereich "Wirkungen" insofern, als durch die Bilanzierungsstudien von Chemikalien Expositionsdaten erhalten werden, die bei praxismäßiger Aufwandmenge und Applikationsmuster genau die Dosierungen aufzeigen, mit denen die einzelnen Komponenten des Systems belastet werden. In einem anschließenden Schritt können diese Dosierungen auf ihre Wirkungen hin untersucht werden, indem die aus den einzelnen Kompartimenten des Modellsystems erhaltenen Rückstände jeweils insgesamt (d.h. intakte Testsubstanz und alle im Boden, sowie in den Pflanzen

und Tieren gebildeten Metaboliten) in Toxizitätstests eingebracht werden.¹ Bei Einbeziehung von Nützlingen in Agrar-Modellsystemen könnten mit der oben ausgeführten Verfahrensweise auf die im Rahmen des chemischen Pflanzenschutzes so wichtige Frage nach der Beeinträchtigung von Nützlingen durch Pflanzenbehandlungsmittel insofern erste Hinweise erhalten werden, als die gewonnenen Expositionsdaten genau die relevanten Dosierungen der in der Nahrungskette weitergegebenen Verbindungen vorgeben, die toxikologisch ausgewertet werden müssen. Darüber hinaus können mit dem Modell-Ökosystem sogar direkt ökotoxikologische Daten bezüglich chronischer Effekte auf Nützlingsarten erhalten werden. So kann in dem hier entwickelten Ökosystem-Modellausschnitt "Wirsingkohlfeld" der Effekt einer in praxisrelevanter Dosierung applizierten Testchemikalie (z.B. eines Pflanzenschutzmittels) auf die Überlebensrate des Grengärparasiten *Apanteles glomeratus* ermittelt werden, indem die Schlupfrate des Nützlings im kontaminierten Ökosystem-Modellausschnitt mit der im unkontaminierten Modellausschnitt verglichen wird. Derartige ökotoxikologische Daten sind insofern von besonderem Wert, als der Einfluß einer chemischen Behandlungsmaßnahme auf die Populationsdynamik und damit auf die Effektivität der nachfolgenden Nützlingsgeneration direkt erfaßt werden kann.

Die oben skizzierten Weiterentwicklungen der Modell-Ökosysteme können deren Aussagefähigkeit zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Chemikalien verbessern und damit einen Beitrag leisten, dem gemeinsamen Ziel des Umweltchemikaliengesetzes und des Pflanzenschutzgesetzes einen Schritt näher zu kommen "... den Menschen und die Umwelt vor schädlichen Einwirkungen gefährlicher Stoffe zu schützen" (§ 1 Chem G).

¹Mögliche Chemikalienwirkungen auf die Populationsdynamik betroffener Arten können in Modell-Ökosystemen selten eindeutig erfaßt werden, da die Populationsgrößen in der Regel zu klein sind. Dies ist jedoch auch insofern nicht zwingend nötig, als hier Freilandherbungen zufriedenstellende Beurteilungen zulassen (z.B. Cremer 1976, Eble 1977, Helmecke et al. 1977).

5. ZUSAMMENFASSUNG

A) Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Vegetationskammersystem konstruiert, das die Durchführung quantitativer Untersuchungen zum Verbleib und Transport, sowie zur Akkumulation und Persistenz bzw. Metabolisierung von Fremdstoffen in terrestrischen Ökosystem-Modellausschnitten gestattet.

Die zu untersuchende Testchemikalie wird radioaktiv markiert in das System eingebracht. Der Verbleib des applizierten Stoffes wird im Verlauf eines meist mehrwöchigen Versuchszeitraumes möglichst lückenlos bilanziert. Dies erfolgt über die Erfassung der - bei Bedarf analytisch in Testsubstanz und Metabolitenanteile differenzierbaren - Radioaktivität in den Kompartimenten Boden, Luft, Wasser, Pflanzen und Tiere.

A1) Für die Aufnahme des Bodens sowie der Pflanzen und Tiere wurde aus speziell UV-durchlässigem Tempaxglas[®] eine Kammer gebaut mit einer Grundfläche von 120 x 60 cm und einer Höhe von 115 cm. Sie setzt sich zusammen aus zwei zusammenfügbaren Untereinheiten (Hälften), die jeweils auf fahrbaren Untergestellen installiert sind.

Zur Klimagegestaltung sind Vorrichtungen zur Belüftung, Beleuchtung, Luftbefeuchtung, Beregnung sowie zur Bewässerung tieferer Bodenschichten installiert.

A2) Die Zielsetzung "vollständige Bilanzierung" machte die Entwicklung und Installation besonderer Sorptionssysteme auf der Entlüftungsseite der Kammer notwendig, mit denen die flüchtigen Anteile von Testsubstanz und Metaboliten aus dem Abluftstrom erfaßt werden können.

- Flüchtige Anteile von Testsubstanz sowie von organischen Metaboliten werden aus der Abluft an Polyurethan-Schaumstoffstopfen adsorbiert, die in die Entlüftungslöcher der Kammer sowie in das die gesamte Luft führende Hauptableitrohr eingebracht sind. Die Substanzen werden durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln wiedergewonnen und anschließend quantitativ bestimmt.

- Die quantitative Erfassung des Endmetaboliten Kohlendioxid in der Abluft - eine der zentralen Lösungsaufgaben bei der Konstruktion des

stark belüfteten Kammersystems - erfolgt nach folgendem Konzept:

- Kontrollierte und reproduzierbare Abtrennung eines Analysen-Teilstromes aus dem Gesamt-Abluftstrom nach Passage der Polyurethan-Schaumstoffstopfen,
- Niederschlagung des gesamten Kohlendioxids ($^{12}\text{CO}_2 + ^{14}\text{CO}_2$) aus dem Analysen-Teilstrom als Carbonat bzw. Carbamat in speziell für diesen Zweck konstruierten Absorptionsgefäßen,
- Bestimmung der Menge $^{14}\text{CO}_2$ in der Absorptionslösung durch Vermessen aliquoter Teile im Flüssigkeits-Szintillationszähler,
- Berechnung der in der gesamten Abluft vorhandenen $^{14}\text{CO}_2$ -Menge über das Splitverhältnis der Teilströme.

Die Eignung der beiden Sorptionssysteme zur quantitativen Aufnahme der betreffenden Verbindungen aus der Abluft ist in mehreren Vorversuchen nachgewiesen worden.

A3) Der Eignungsnachweis des gesamten Vegetationskammersystems für vollständige Bilanzen applizierter organischer Chemikalien wurde in zwei Testläufen erbracht, in denen der Verbleib ^{14}C -markierter Umweltchemikalien mit Wiederfindungsraten von 98,5% bzw. 98,1% bilanziert worden ist.

- In einer ersten Studie wurde die persistente Umweltchemikalie Hexachlorbenzol in der Vegetationskammer auf das System "Boden und Luzerne" versprüht und ihr Verbleib über einen Zeitraum von 7 Tagen quantitativ erfaßt.

Während der Versuchszeit verflüchtigte sich mit 61,7% der größte Anteil der applizierten Radioaktivität und wurde in den Polyurethan-Schaumstoffstopfen adsorbiert. Nach Beendigung des Versuches wurden im Boden 35,2% und auf den Luzernepflanzen 1,5% der Radioaktivität ermittelt.

- In einer zweiten Studie wurde eine nicht-persistente Verbindung, das Herbizid ^{14}C (carbonyl)-Monolinuron, in der Vegetationskammer auf den Boden appliziert und der Verbleib über einen Zeitraum von 45 Tagen bilanziert. Dabei wurde die Versuchsdurchführung insofern komplexer, als neben flüchtigem Ausgangswirkstoff auch der Endmetabolit $^{14}\text{CO}_2$ auftrat. Dessen quantitative Erfassung bildete den Schwerpunkt dieser Studie.

Während des Versuchszeitraumes verflüchtigten sich 4,4% der applizierten Radioaktivität und wurden in den Polyurethan-Schaumstoffen adsorbiert. 29,8% der Radioaktivität wurden als $^{14}\text{CO}_2$ nachgewiesen. Der Rest von 63,9% verblieb im Boden.

- B) Für das Vegetationskammersystem wurde ein erster Ökosystem-Modellausschnitt zusammengestellt, in dem ein terrestrisches Ökosystem auf seine wesentlichen Komponenten unter Einbeziehung funktionell bedeutsamer Organismen verschiedener Trophieebenen reduziert ist.
- B1) Der zusammengestellte Ökosystem-Modellausschnitt sollte ein "Wirsingkohlfeld" abbilden. Aus dem biozönotischen Konnex des sowohl feldmäßig als auch in Gartenkultur angebauten Gemüsekohls wurden einige für das Ökosystem relevante Arten verschiedener Trophieebenen für den Modellausschnitt ausgewählt.

Zentrale Bestandteile der Biozönose sind die Kulturpflanze Wirsingkohl mit daran fressenden Larven des Großen Kohlweißlings (*Pieris brassicae*) sowie deren im natürlichen Lebensraum wichtigste Feindart, der parasitierenden Brackwespe *Apanteles glomeratus*. Diese Nahrungskette erscheint insofern besonders interessant, als die Weitergabe einer zu testenden Chemikalie über die Trophieebenen hier mit einer möglichen Beeinflussung einer in der Landwirtschaft als Nützling geltenden Art korreliert werden kann.

Als weitere Organismen wurden ausgewählt:

Primärproduzenten: Die als Samen mit dem Kohlfeldboden eingebrachten Wildkräuter, wie

Franzosenkraut	<i>Galinsoga parviflora</i>
Gemeines Kreuzkraut	<i>Senecio vulgaris</i>

Phytophage: Ackernacktschnecken *Deroceras reticulatum*

Saprophage: Regenwürmer *Lumbricus terrestris*
Allolobophora spec.

AsseIn *Armadillidium vulgare*
Trachelipes rathkei

Saprophage	Tausendfüßler	<i>Cylindroiulus londinensis</i> <i>Brachydesmus spec.</i> <i>Polydesmus spec.</i>
Zoophage:	Hundertfüßler	<i>Lithobius forficatus</i> <i>Geophilus longicornis</i>

- C) In zwei Studien wurde der Verbleib von ^{14}C -markierten Testchemikalien im Ökosystem-Modellausschnitt "Wirsingkohlfeld" quantitativ bilanziert.
- C1) In der ersten Bilanzierungsstudie wurde der Verbleib einer zu etwa gleichen Anteilen auf Pflanzen und Boden versprühten Hexachlorbenzol-Suspension über einen Zeitraum von 19 Tagen in den einzelnen Kompartimenten des Ökosystem-Modellausschnittes differenziert verfolgt mit einer Gesamt-Wiederfindungsrate von 96,9%.
- Mit 79,9% verflüchtigte sich der überwiegende Anteil der applizierten Radioaktivität und wurde in den Polyurethan-Schaumstoffstopfen adsorbiert. Im Boden verblieben 14,9% und auf den Wirsingkohlpflanzen 1,9% der Radioaktivität. Die Summe der Rückstände in allen Tieren betrug weniger als 1%.
- Die HCB-Gehalte in den verschiedenen Tierarten variierten innerhalb weiter Grenzen. Die größten Belastungen wurden für die unparasitierten *Pieris*-Larven ermittelt. Die parasitierten Artgenossen enthielten demgegenüber weitaus geringere Rückstandsmengen, wobei etwa 75% von der insgesamt aufgenommenen Menge in die *Apanteles*-Parasiten übergegangen war.
- Die saprophagen Asseln und Tausendfüßler nahmen absolut etwa gleiche Chemikalienmengen auf. Demgegenüber ergaben sich für die beiden Regenwurm-gattungen völlig unterschiedliche Rückstandsbelastungen. Für *Lumbricus* wurden um mehr als eine Zehnerpotenz höhere Rückstände ermittelt als für *Allolobophora*.
- C2) In der zweiten Bilanzierungsstudie wurde der Verbleib einer zu etwa gleichen Anteilen auf Pflanzen und Boden versprühten ^{14}C -(carbonyl)-Monolinuron-Suspension über einen Zeitraum von 21 Tagen in den einzelnen Kompartimenten des Ökosystem-Modellausschnittes differenziert verfolgt mit einer Gesamt-Wiederfindungsrate von 91,0%.
- 50,0% der applizierten Radioaktivität wurden nach Ablauf der Versuchszeit im Boden als authentischer Wirkstoff sowie als Metaboliten nachgewiesen.

Im Pflanzenmaterial fanden sich 4,8% und im Tiermaterial 2,4% der eingesetzten Aktivität ebenfalls als Wirkstoff bzw. Metaboliten. 18,7% der Aktivität wurden als authentischer Wirkstoff flüchtig und in den Polyurethan-Schaumstoffstopfen adsorbiert. Ein Radioaktivitätsanteil von 15,1% wurde als $^{14}\text{CO}_2$ nachgewiesen.

Bei den Tieren nahmen die phytophagen Pieris-Larven und die Schnecken *Deroceras reticulatum* sowie die saprophagen Regenwürmer *Lumbricus terrestris* die größten Radioaktivitätsmengen auf. Die geringsten Mengen an Radioaktivität wurden in den zoophagen Hundertfüßlern *Lithobius forficatus* aufgefunden.

Im Verlauf der Pieris-Individualentwicklung nahmen die Rückstandsmengen in den fraßaktiven Larvenstadien bis zum Puppenstadium kontinuierlich zu. Die geschlüpften Falter wiesen dagegen weitaus geringere Belastungen auf.

Die von *Apanteles* parasitierten Pieris-Larven einschließlich ihrer Parasiten hatten bis zum Ende des 5. Larvenstadiums etwa 20% weniger Radioaktivität gespeichert als ihre unparasitierten Artgenossen. Davon gingen etwa 50% in die Parasiten über. Besonders hervorzuheben ist, daß nach dem Schlupf der *Apanteles*-Wespen mehr als 90% der von ihnen aufgenommenen Radioaktivität in den gesponnenen Kokons einschließlich Puppenhüllen und Meconium nachgewiesen werden konnten.

Für die saprophagen Arten ergaben sich geringere Rückstände als für die Phytophagen. Besonders auffällig sind die völlig unterschiedlichen Rückstandsbelastungen der beiden eingesetzten Regenwurm-gattungen. Für *Lumbricus* wurden mehr als eine Zehnerpotenz höhere Rückstände ermittelt als für *Allolobophora*.

Development and testing of a terrestrial laboratory model-ecosystem consisting of a glass-chamber and a simulated agroecosystem model-section designed for quantitative ecochemical studies on the behavior of environmental chemicals

6. SUMMARY

A) A laboratory glass-chamber has been constructed for quantitative studies on the mobility, transport, accumulation, and persistence or degradability of environmental chemicals in model-sections of terrestrial ecosystems. The test chemical is applied to the system as a ^{14}C -labeled contaminant and the fate is quantitatively followed during periods of mostly several weeks by monitoring the radioactivity in air, water, soil, and organisms.

A1) The soil and organisms are held in an UV-transmitting glass-chamber (1.2 m x 0.6 m x 1.15 m) divisible into two equal units (halves), each mounted on a mobile underframe.

The chamber is equipped with devices for ventilation (600 l/min), lighting, irrigation, and air-humidification.

A2) The objective to obtain a quantitative balance of the applied contaminant requires special sorption systems in order to determine all the volatile products:

- Volatile fractions of the parent compound and organic metabolites are trapped on polyurethane foam plugs which are installed in the air outlet holes of the chamber. For quantitative determination the compounds are recovered by extraction with organic solvents.
- The quantitative determination of radiolabeled carbon dioxide as the final product of an oxidative metabolism is realized by the following procedure:
 - controlled and reproducible splitting of the outlet air stream by detachment of a partial air flow from the main stream after the passage through the polyurethane foam plugs
 - absorption of the carbon dioxide ($^{12}\text{CO}_2 + ^{14}\text{CO}_2$) out of the partial air flow in special absorption traps filled with ethanolamine/ethylene glycol monomethyl ether/water (1:1:1)
 - quantitative determination of $^{14}\text{CO}_2$ in the aliquot absorption solution by liquid scintillation counting

-- calculation of $^{14}\text{C}\text{O}_2$ in the total outlet air stream on basis of the split-ratio of the two air flows.

The applicability of the two sorption systems for trapping all volatile products was confirmed in several tests.

A3) The applicability of the complete chamber-system for quantitative balances of applied organic chemicals was demonstrated in two experiments, in which the fate of two ^{14}C -labeled environmental chemicals was balanced with a total recovery of 98.5% and 98.1%.

- [Ring-UL- ^{14}C] hexachlorobenzene was sprayed in the glass-chamber on alfalfa (*Medicago sativa*) and soil and its disposition was quantitatively followed over a period of 7 days.

61.7% of the substance volatilized during the test period and was trapped on the polyurethane foam air filter. At termination of the experiment 35.2% of the radioactivity was found in soil and 1.5% in plants.

- The herbicide [carbonyl - ^{14}C]monolinuron was applied in the glass-chamber on soil and its evaporation and mineralization was quantitatively followed over a period of 45 days. Compared with the preceding investigation, the analytical procedure got more complex as the volatile products included carbon dioxide with its quantitative determination as the focal point in this study.

During the test period 4.4% of the applied radioactivity volatilized and was trapped on the polyurethane foam air filter. 29.8% of the radioactivity was determined as $^{14}\text{C}\text{O}_2$ and 63.9% remained in the soil.

B) The first ecosystem model-section compiled for the glass-chamber was to simulate a terrestrial ecosystem comprising important organisms of different trophic levels.

B1) The model-section was designed to represent the agroecosystem "savoy cabbage field". Some relevant species were selected out of the biotic community.

The main components of the model-biocoenosis were the cultural plant savoy cabbage (*Brassica oleracea*), larvae of the large white butterfly (*Pieris brassicae*), and their most important endoparasite, the braconid wasp *Apanteles glomeratus*.

The other organisms were:

Primary producer	weeds, brought in with the soil as seeds	
	Galinsoga	(<i>Galinsoga parviflora</i>)
	Senecio	(<i>Senecio vulgaris</i>)
Phytophage:	field slugs	(<i>Deroceras reticulatum</i>)
Saprophage:	earthworms	(<i>Lumbricus terrestris</i>) (<i>Allolobophora</i> spp.)
	field bugs	(<i>Armadillidium vulgare</i>) (<i>Trachelipes rathkei</i>)
	millepedes	(<i>Cylindroiulus londinensis</i>) (<i>Brachydesmus</i> spp.) (<i>Polydesmus</i> spp.)
Zoophage:	centipedes	(<i>Lithobius forficatus</i>) (<i>Geophilus longicornis</i>)

C) The fate of ^{14}C -labeled contaminants in the model-section "savoy cabbage field" was balanced quantitatively in two studies.

- C1) The disposition of [^{14}C]hexachlorobenzene was studied over a period of 19 days after spray application on soil and plants. The radioactive residues in air, soil, water, plants, and animals gave in an overall recovery of 96.9%. 79.9% of the applied radioactivity volatilized and was trapped on the polyurethane foam air filter. At the end of the experiment the soil contained 14.9%, plants 1.9%, and animals <1%. The HCB-residues in the different organisms varied within a large range. The highest contamination level was found in the unparasitized *Pieris*-larvae. The parasitized ones in comparison showed low contamination, whereby about 75% of the residues taken up had passed into the *Apanteles*-parasites. The saprophage field bugs and millepedes accumulated HCB to about the same extent. In contrast the two earthworm species showed a high variable contamination. *Lumbricus* exhibited more than ten times higher concentrations than *Allolobophora*.

C2) The disposition of [carbonyl - ^{14}C] monolinuron in air, soil, water, plants, and animals was studied over a period of 21 days after spray application on soil and plants resulting in an overall recovery of 91.0%. At the end of the experiment the soil was found to contain 50%, plants 4.8%, and animals 2.4% of the applied radioactivity yielded as unaltered monolinuron and 4-chlorophenylurea metabolites. 18.7% of the radioactivity volatilized during the test period as monolinuron which was trapped on the polyurethane foam air filter. The total amount of ^{14}C -carbon dioxide liberated during this period was 15.1%.

The phytophage *Pieris*-larvae and slugs *Deroceras reticulatum* as well as the saprophage earthworms *Lumbricus terrestris* accumulated ^{14}C -monolinuron to a greater extent than the other organisms. The smallest amounts were accumulated by the zoophage *Lithobius forficatus*.

In the course of the larval development of *Pieris* the monolinuron residues continued to increase until pupation. The imagines on the contrary yielded much smaller residues. The parasitized larvae including their parasites accumulated about 20% less radioactivity until their fifth larval instar than the unparasitized ones. From this amount about 50% was transferred into the *Apanteles*-parasites. Of special interest is the fact that more than 90% of the parasite residues were found in the cocoon including the pupal integument and meconium.

The saprophage species accumulated smaller residues than the phytophage ones. Most striking differences in the residue patterns were found for the two earthworm species. *Lumbricus* exhibited more than ten times higher residue concentrations than *Allolobophora*.

D) The presented model-ecosystem has been developed to eliminate two major imperfections which have not been solved so far in laboratory model ecosystem research:

- for the first time it is possible to follow the disposition and fate of environmental chemicals quantitatively including the monitoring of carbon dioxide as the final product of metabolism, while the glass-chamber is ventilated with a high rate of 60 air-changes per hour.
- for the first time the compiled biotic community simulates a realistic biocoenosis of a terrestrial ecosystem comprising important organisms of different trophic levels.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- AVRAHAMI, M., R.T. STEELE 1972a: Hexachlorobenzene I. Accumulation and elimination of HCB in sheep after oral dosing.- N.Z.J. Agric. Res. 15, 476-481
- AVRAHAMI, M., R.T. STEELE 1972b: Hexachlorobenzene II. Residues in laying pullets fed HCB in their diet and the effects on egg production, egg hatchability, and on chickens.- N.Z.J. Agric. Res. 15, 482-488
- AVRAHAMI, M., R.T. STEELE 1972c: Hexachlorobenzene III. The effects of feeding HCB to growing chickens.- N.Z.J. Agric. Res. 15, 489-494
- BEALL, M.L.Jr., R.G. NASH, P.C. KEARNEY 1976: Agroecosystem - a laboratory model ecosystem to simulate agricultural field conditions for monitoring pesticides.- In: Proceedings of EPA Conference on Environmental Modeling and Simulations, April 20-22, Cincinnati, Oh., 790-793
- BIDLEMAN, T.F., C.E. OLNEY 1974: High-volume collection of atmospheric polychlorinated biphenyls.- Bull. Environ. Contam. Toxicol. 11, 442-450
- BLIGH, E.G., W.J. DYER 1959: A rapid method of a total lipid extraction and purification.- Can. J. Biochem. Physiol. 37, 911-917
- BÖRNER, H. 1965: Untersuchungen über den Abbau von Afaion (N-(3,4-dichlorphenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff) und Aresin (N-(4-chlorphenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff) im Boden.- Z.Pfl.Krank. Pfl.Schutz 72, 516-531
- BÖRNER, H. 1967: Der Abbau von Harnstoffherbiziden im Boden.- Z.Pfl.Krank. Pfl.Schutz 74, 135-143
- BÖRNER, H., H. BURGEMEISTER, M. SCHRÖDER 1969: Untersuchungen über Aufnahme, Verteilung und Abbau von Harnstoffherbiziden durch Kulturpflanzen, Unkräuter und Mikroorganismen.- Z.Pfl.Krank. Pfl.Schutz 76, 385-395
- BRAUN, T., A.B. FARAG 1978: Polyurethane foams and microspheres in analytical chemistry.- Anal. Chim. Acta 99, 1-36

- BRIGGS, G.G., N. WALKER 1973: Microbial metabolism of 4-chloroaniline.-
Soil Biol. Biochem. 5, 695-697
- BURKHARD, N., J.A. GUTH 1981: Rate of volatilisation of pesticides from
soil surfaces; comparison of calculated results with those determined
in a laboratory model system.- Pestic. Sci. 12, 37-44
- COLE, L.K., R.L. METCALF, J.R. SANBORN 1976: Environmental fate of insecti-
cides in terrestrial model ecosystems.- Intern. J. Environmental
Studies 10, 7-14
- COMPTON, B. 1973: Analysis of pesticides in air.- In: AHUJA, S., E.M. COHEN,
T.J. KNEIP, J.L. LAMBERT, G. ZWEIG (eds.): Progress in analytical
chemistry, Vol. 5, Chemical analysis of the environment and other mo-
dern techniques; Plenum Press, New York - London
- CREMER, J. 1976: Siebenjährige Untersuchungen über den Einfluß von Herbizi-
den auf die Unkrautflora in einer konzentrierten Getreidefruchtfolge.-
Nachrichtenbl. Pflanzenschutzdienst DDR 30, 29-32
- DAVID, W.A.L. 1957: Breeding *Pieris brassicae* L. and *Apanteles glomeratus* L.
as experimental insects.- Z.Pfl.Krank. Pfl.Schutz 64, 572-577
- DAVIS, B.N.K. 1971: Laboratory studies on the uptake of dieldrin and DDT
by earthworms.- Soil Biol. Biochem. 3, 221-233
- DRUTJONS, P. 1978: Der Lebenszyklus des Kohlweißlings.- Unterricht Biolo-
gie 28, 46-47
- DUGAST, Ph. 1980: Cheminement du lindane dans une chaîne trophique terrestre
de laboratoire.- Med. Fac. Landbonww. Rijksuniv. Gent 45, 905-914
- DUNGER, W. 1964a: Tiere im Boden.- Die neue Brehm-Bücherei; A. Ziemsen
Verlag, Wittenberg-Lutherstadt
- DUNGER, W. 1964b: Die Bedeutung der Bodenfauna für die Streuzersetzung.-
Tagungsber. Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der Deutschen
Demokratischen Republik 60, 99-114
- EBING, W., I. Schuphan 1979: Studies on the behavior of environmental
chemicals in plants and soil quantitatively investigated in closed
cultivating systems.- Ecotoxicol. Environ. Safety 3, 133-143

- EBING, W., A. HAQUE 1981: Das Schicksal eines scheinbaren Herbizid-Endmetaboliten, des Hydroxymonolinuron- β -glycosids, in Böden und Pflanzen.- Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. 33, 180-191
- EBLE, H. 1977: Faunistisch-ökologische Untersuchungen der epigäischen Entomofauna einer Agrobiozönose und der Einfluß einer abgestuften Herbizideinwirkung auf ihre Populationsdynamik.- Hercynia 14, 107-123
- EDWARDS, C.A., G.W. HEATH 1963: The role of soil animals in breakdown of leaf material.- In: DOEKSEN, J., J. VAN DER DRIFT (eds.): Soil organisms, 76-84; North-Holland Publishing Company, Amsterdam
- EDWARDS, C.A., J.R. LOFTY 1972: The biology of earthworms.- Chapman and Hall, London
- EDWARDS, C.A., A.R. THOMPSON 1973: Pesticides and the soil fauna.- Res. Rev. 45, 1-79
- ELLENBERG, H. 1982: Standardmodelle und Bezugsflächen von Landökosystemen zum Testen chemischer Belastungen von konkurrierenden Pflanzen und an Nahrungsketten.- Jül. Berichte, im Druck
- ENGELHARDT, G., P.R. WALLNÖFER, R. PLAPP 1971: Degradation of linuron and some other herbicides and fungicides by a linuron-inducible enzyme obtained from *Bacillus sphaericus*.- Appl. Microbiol. 22, 284-288
- ENGELHARDT, G., P.R. WALLNÖFER, R. PLAPP 1972: Identification of N,O-dimethylhydroxylamine as a microbial degradation product of the herbicide linuron.- Appl. Microbiol. 23, 664-666
- ENGELHARDT, G., P.R. WALLNÖFER, G. FUCHSBICHLER, W. BAUMEISTER 1977: Bacterial transformations of 4-chloroaniline.- Chemosphere 6, 85-92
- ERNST, W., C. BÖHME 1965: Über den Stoffwechsel von Harnstoff-Herbiziden in der Ratte 1. Mitt. Monuron und Aresin.- Food Cosmet. Toxicol. 3, 789-796
- FIGGE, K. 1977: Verhalten von Umweltchemikalien auf und in Pflanzen und im Boden in simulierten Agrar-Ökosystemen.- In: Protokoll der Informationssitzung am 16. Dezember 1977 der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe "Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie", Arbeitsgruppe "Umweltschutz und ökologische Chemie", 118-153

- FIGGE, K. 1978: Vorrichtungen zur kontrollierten Aufzucht von Pflanzkulturen in einem abgeschlossenen System (Stoffwechselbox).- In: KORTE, F., M. HAAG: Übersicht und Bewertung vorhandener Untersuchungsmethoden zur Früherkennung der ökotoxischen Eigenschaften neuer Chemikalien.- GSF-Bericht Ö 426, 237-251
- FREITAG, D., I. WEISGERBER, W. KLEIN, F. KORTE 1974: Beiträge zur ökologischen Chemie LXXVI Schicksal von Hexachlorbenzol-¹⁴C in Sommerweizen und Boden nach Saatgutbehandlung.- Chemosphere 4, 139-142
- FREITAG, D., H. GEYER, A. KRAUS, R. VISWANATHAN, D. KOTZIAS, A. ATTAR, W. KLEIN, F. KORTE 1982: Ecotoxicological profile analysis VII. Screening chemicals for their environmental behavior by comparative evaluation.- Ecotoxicol. Environ. Safety 6, 60-81
- FÖHRER, E., T.D. KEJA 1976: Physiologische Wechselbeziehungen zwischen *Pieris brassicae* und dem Endoparasiten *Apanteles glomeratus*. Der Einfluß der Parasitierung auf Wachstum und Körpergewicht des Wirtes.- Ent. exp. & appl. 19, 287-300
- FÖHRER, E. 1980: Physiologische Wechselbeziehungen zwischen *Pieris brassicae* und dem Endoparasiten *Apanteles glomeratus* II. Der Einfluß der Parasitierung auf die Ernährung des Wirtes.- Ent. exp. & appl. 27, 179-187
- GEILER, H. 1971: Ökologie der Land- und Süßwassertiere.- Akademie-Verlag DDR-Berlin; veröffentlicht im Rowohlt Taschenbuch Verlag, Rheinbeck bei Hamburg 1975
- GESSER, H.D., A. CHOW, F.C. DAVIS, J.F. UTHE, J. REINKE 1971: The extraction and recovery of polychlorinated biphenyls (PCB) using porous polyurethane foam.- Analytical letters 4, 883-886
- GILE, J.D., J.W. GILLET 1979a: Fate of selected fungicides in a terrestrial laboratory ecosystem.- J. Agric. Food Chem. 27, 1159-1164
- GILE, J.D., J.W. GILLET 1979b: Fate of ¹⁴C dieldrin in a simulated terrestrial ecosystem.- Arch. Environm. Contam. Toxicol. 8, 107-124
- GILE, J.D., J.C. COLLINS, J.W. GILLET 1980: Fate of selected herbicides in a terrestrial laboratory microcosm.- Environ. Sci. Technol. 14, 1124-1128
- GILE, J.D., J.W. GILLET 1981: Transport and fate of organophosphate insecticides in a laboratory model ecosystem.- J. Agric. Food Chem. 29, 616-621

- GILE, J.D., J.C. COLLINS, J.W. GILLET 1982: Fate and impact of wood preservatives in a terrestrial microcosm.- J. Agric. Food Chem. 30, 295-301
- GILLET, J.W., J.D. GILE 1976: Pesticide fate in terrestrial laboratory ecosystems.- Intern. J. Environmental Studies 10, 15-22
- GODAN, D. 1979: Schadschnecken.- Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart
- GRAFF, O. 1967: Über die Verlagerung von Nährelementen in den Unterboden durch Regenwurmtätigkeit.- Landw. Forsch. 20, 117-127
- HAMAKER, J.W., J.M. THOMPSON 1972: Adsorption.- In: GORING, C.A.I., J.W. HAMAKER (eds.): Organic chemicals in the soil environment I, 49-143; Marcel Dekker, Inc., New York
- HANCE, R.J. 1970: The behavior of herbicides in the soil: some recent developments.- Proc. 4th. E African Herb. Conf.
- HANN, J. von, R. SÖRING 1951: Lehrbuch der Meteorologie, 5. Aufl. 2. Bd.- S. Hirzel-Verlag, Leipzig
- HANSEN, P.-D. 1980: Uptake and transfer of the chlorinated hydrocarbon lindane (γ -BHC) in a laboratory freshwater food chain.- Environ. Pollut. (Series A) 21, 97-108
- HAQUE, A., I. SCHUPHAN, W. EBING 1981: Verhalten von Konjugaten und gebundenen Rückständen von Monolinuron in Pflanzen und im Boden.- Z.Pfl.Krank. Pfl.Schutz Sonderheft IX, 129-139
- HARTGE, K.H. 1978: Einführung in die Bodenphysik.- Ferdinand Ehnke Verlag, Stuttgart
- HELMECKE, K., B. HICKISCH, E.-G. MAHN, J. PRASSE, G. STERNKOPF 1977: Beiträge zur Wirkung des Herbizideinsatzes auf Struktur und Stoffhaushalt von Agro-Ökosystemen I. Zur Beeinflussung von Phytozönose und Bodenorganismengemeinschaften nach mehrjährigem Herbizideinsatz.- Hercynia 14, 375-398
- HILBIG, V., K. LUCAS, V. SEBEK 1977: Untersuchungen zur Elimination und Biotransformation von 3-(4-Chlorphenyl)-1-methoxy-1-methylharnstoff (Monolinuron) beim Schwein.- Zbl. Vet. Med. A, 24, 311-319

- HILBIG, V., K. LUCAS, D. WESTPHAL, H. MÜNCHOW 1979: Biokinetische Untersuchungen mit dem Herbizid Monolinuron bei der Legehennen.- Arch. Geflügelk. 43, 86-92
- HINGA, K.R., M.E.Q. PILSON, R.F. LEE, J.W. FARRINGTON, K. TJESSEM, A.C. DAVIS 1980: Biogeochemistry of benzantracene in an enclosed marine ecosystem.- Environ. Sci. Tech. 14, 1136-1143
- HOMBURG, K., F.M. SMIT 1964: Über die Persistenz zweier neuartiger Methoxyharnstoffpräparate im Boden.- Z.Pfl.Krank. Pfl.Schutz, Sonderheft II, 145-150
- HSU, T.-S., R. BARTHA 1974: Biodegradation of chloroaniline-humus complexes in soil and in culture solution.- Soil Sci. 118, 213-220
- ISENSEE, A.R., E.R. HOLDEN, E.A. WOOLSON, G.E. JONES 1976: Soil persistence and aquatic bioaccumulation potential of hexachlorobenzene (HCB).- J. Agric. Food Chem. 24, 1210-1214
- KENAGA, E.E. 1980: Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals.- Ecotoxicol. Environ. Safety 4, 26-38
- KOHLI, I., I. WEISGERBER, W. KLEIN 1976: Balance of conversion of [¹⁴C] lindane in lettuce in hydroponic culture.- Pest. Biochem. Physiol. 6, 91-97
- KOTZIAS, D., W. KLEIN, F. KORTE 1974: Beiträge zur ökologischen Chemie LXXIX. Reaktionen von Buturon und Monolinuron in fester und flüssiger Phase bei UV-Bestrahlung.- Chemosphere 3, 161-166
- KOTZIAS, D., F. KORTE 1981: Photochemistry of phenylurea herbicides and their reactions in the environment.- Ecotoxicol. Environ. Safety 5, 503-512
- KÖHNELT, W. 1950: Bodenbiologie.- Herold Verlag, Wien
- LEWIS, R.G., A.R. BROWN, M.D. JACKSON 1977: Evaluation of polyurethane foam for sampling of pesticides, polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in ambient air.- Anal. Chem. 49, 1668-1672
- LICHTENSTEIN, E.P., T.T. LIANG, T.W. FUHREMANN 1978: A compartmentalized microcosm for studying the fate of chemicals in the environment.- J. Agric. Food Chem. 26, 948-953

- LORD, K.A., G.G. BRIGGS, M.C. NEALE, R. MANLOVE 1980: Uptake of pesticides from water and soil by earthworms.- *Pestic. Sci.* 11, 401-408
- LU, P.-Y., R.L. METCALF 1975: Environmental fate and biodegradability of benzene derivatives as studied in a model aquatic ecosystem.- *Environ. Health Persp.* 10, 269-284
- MAIER-BODE, H., K. HARTEL 1981: Linuron and monolinuron.- *Res. Rev.* 77, 1-364
- METCALF, R.L., G.K. SANGHA, I.P. KAPOOR 1971: Model ecosystem for evaluation of pesticide biodegradability and ecological magnification.- *Environ. Sci. Tech.* 5, 709-713
- METCALF, R.L. 1977: Model ecosystem approach to insecticide degradation: a critique.- *Ann. Rev. Entomol.* 22, 241-261
- MILES, J.W., L.E. FETZER, G.W. PEARCE 1970: Collection and determination of trace quantities of pesticides in air.- *Environ. Sci. Technol.* 4, 420-425
- MÜLLER, G. 1965: *Bodenbiologie*.- VEB Gustav Fischer Verlag, Jena
- MUMMA, C.E., E.W. LAWLESS 1975: Survey of industrial processing data: Task I- Hexachlorobenzene and hexachlorobutadiene pollution from chloro-carbon processes.- Midwest Research Institute: Kansas City, Mo, 1-175; Zit. n. CLARK, D.E., G.W. IVIE, B.J. CAMP: Effects of dietary hexachlorobenzene on in vivo biotransformation, residue deposition, and elimination of certain xenobiotics by rats.- *J. Agric. Food Chem.* 29, 600-608, 1981
- NASH, R.G., M.L. BEALL, Jr., W.G. HARRIS 1977: Toxaphene and 1,1,1 trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane (DDT) losses from cotton in an agroecosystem chamber.- *J. Agric. Food Chem.* 25, 336-341
- NASH, R.G., M.L. BEALL, Jr. 1980a: Fate of maneb and zineb fungicides in microagroecosystem chambers.- *J. Agric. Food Chem.* 28, 322-330
- NASH, R.G., M.L. BEALL, Jr. 1980b: Distribution of silvex, 2,4-D, and TCDD applied to turf in chambers and field plots.- *J. Agric. Food Chem.* 28, 614-623
- NIIMI, A.J. 1979: Hexachlorobenzene (HCB) levels in Lake Ontario salmonids.- *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 23, 20-24

- OEHME, M., H. STRAY 1982: Quantitative determination of ultra-traces of chlorinated compounds in high-volume air samples from the arctic using polyurethane foam as collection medium.- Fresenius Z. Anal. Chem. 311, 665-673
- PALISSA, A. 1964: Bodenzoologie.- Wissenschaftliche Taschenbücher Band 17; Akademie-Verlag, Berlin
- PERKOW, P. 1971: Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel.- Verlag Paul Parey, Berlin und Hamburg
- PIMENTEL, D. 1961: Competition and the species-per-genus structure of communities.- Ann. Entomol. Soc. Am. 54, 323-333
- PLIMMER, J.R., U.I. KLINGEBIEL 1976: Photolysis of hexachlorobenzene.- J. Agric. Food Chem. 24, 721-723
- RHEE, J.A. van 1963: Earthworms activities and the breakdown of organic matter in agricultural soils.- In: J. DOEKSEN, J. VAN DER DRIFT (eds.): Soil organisms, 55-59; North-Holland Publishing Company, Amsterdam
- RIEMER, K.H. 1972: Auswertung der Windgeschwindigkeit zu den 8 Synopterminden in Berlin-Dahlem von 1960 bis 1971.- Beilage zur Berliner Wetterkarte 47/72; SO 13/72
- ROZMAN, K., W. MÜLLER, M. IATROPOULOS, F. COULSTON, F. KÖRTE 1975: Ausscheidung, Körperverteilung und Metabolisierung von Hexachlorbenzol nach oraler Einzeldosis in Ratten und Rhesusaffen.- Chemosphere 5, 289-298
- SANDERMANN, W., H. STOCKMANN, R. CASTEN 1957: Über die Pyrolyse des Pentachlorphenols.- Chem. Ber. 90, 690-692
- SANDERMANN, W. 1974: Polychlorierte aromatische Verbindungen als Umweltgifte.- Naturwissenschaften 61, 207-213
- SCHMIDT-BLEEK, F., P. WAGENKNECHT 1979: Umweltchemikalien: Das Problem der Umweltchemikalien vor der Verabschiedung eines Chemikaliengesetzes in der Bundesrepublik Deutschland.- Chemosphere 8, 583-721
- SCHUPHAN, I. 1973: Abbau und Metabolismus von ¹⁴C-Monolinuron im Boden und in Algen.- Mitt. Biol. Bundesanst. Land-Forstwirtschaft. Berlin-Dahlem 151, 193

- SCHUPHAN, I. 1974: Zum Metabolismus von Phenylharnstoffen II. Abbau und Metabolismus von Monolinuron-O-methyl ^{14}C im Boden.- Chemosphere 3, 127-130
- SCHUPHAN, I. 1977: Zum Metabolismus von Phenylharnstoff-Herbiziden VI. Geschlossene Kultursysteme für die Bilanzierung radioaktiv markierter Pestizide bei Kulturpflanzen.- Chemosphere 6, 5-10
- SCHUPHAN, I., W. EBING 1977: Zum Metabolismus von Phenylharnstoff-Herbiziden VII. Metabolismusaufklärung und Bilanzierung des Verbleibs von Buturon- ^{14}C nach Anwendung bei Winterweizen.- Weed Res. 17, 181-189
- SCHUPHAN, I., W. EBING 1978: Metabolism and balance studies of [^{14}C] monolinuron after use in spinach followed by cress and potato cultures.- Pestic. Biochem. Physiol. 9, 107-118
- SIMON, C.G., T.F. BIDLAMAN 1979: Sampling airborne polychlorinated biphenyls with polyurethane foam - chromatographic approach to determining retention efficiencies.- Anal. Chem. 51, 1110-1113
- SOTIRIOU, N., W. KLEIN, F. KORTE 1980: Einfluß von Stickstoffdüngung auf die Umwandlung von Monolinuron- [Phenyl- ^{14}C] im Boden und seine Aufnahme durch höhere Pflanzen unter Freilandbedingungen.- Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd. 143, 200-207
- SOTIRIOU, N., W. KLEIN 1981: Ein Langzeitversuch mit Monolinuron- [Phenyl- ^{14}C] unter Freilandbedingungen.- Chemosphere 10, 147-152
- STEINWANDTER, H. 1976: Zum Lindanmetabolismus an Pflanzen I. Bildung von Hexachlorbenzol.- Chemosphere 2, 119-125
- STEINWANDTER, H., H. BRÜNE 1977: Kein natürliches Vorkommen von Hexachlorbenzol in der Ökosphäre.- Chemosphere 2/3, 77-80
- STILL, G.G., H.M. BALBA, E.R. MANSAGER 1981: Studies on the nature and identity of bound chloroaniline residues in plants.- J. Agric. Food Chem. 29, 739-746
- STRAASS, G. 1963: Modell und Erkenntnis - Zur erkenntnistheoretischen Bedeutung der Modellmethode in der Biologie.- VEB Gustav Fischer Verlag, Jena

- SÖB, A., A. WAGNER 1970: Die Adsorption von Herbiziden an verschiedene Bodenkomponenten.- Z.Pfl.Krank. Pfl.Schutz, Sonderheft V, 33-41
- SÖB, A., C. EBEN, H. SIEGMUND 1972: Verhalten von adsorbierten Herbiziden im Boden und deren Verfügbarkeit für die Pflanze.- Z.Pfl.Krank. Pfl.Schutz, Sonderheft VI, 65-74
- SÖB, A., C. EBEN 1978: Abbau von Monolinuron in verschiedenen Böden.- Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd. 141, 217-229
- SUGIURA, K., S. SATO, M. GOTO, Y. KURIHARA 1976: Effects of β -BHC on an aquatic microcosm.- Chemosphere 1, 39-44
- SUKOPP, H., W. TRAUTMANN, D. KORNECK 1978: Auswertung der Roten Liste gefährdeter Farn- und Blütenpflanzen in der Bundesrepublik Deutschland für den Arten- und Biotopschutz.- Schr. Reihe Vegetationskunde 12, 138 S., Bonn- Bad Godesberg
- SUKOPP, H. 1981:Veränderungen von Flora und Vegetation in Agrarlandschaften.- Berichte über Landwirtschaft 197, Sonderheft Beachtung ökologischer Grenzen bei der Landbewirtschaftung; Bundesmin. f. Ernährung, Landw. u. Forsten 255-264; Paul Parey Verlag, Hamburg-Berlin
- THOMAS, T.C., J.N. SEIBER 1974: Chromosorb 102, an efficient medium for trapping pesticides from air.- Bull. Environ. Contam. Toxicol. 12, 17-25
- TISCHLER, W. 1965: Agrarökologie.- VEB Gustav Fischer Verlag, Jena
- TISCHLER, W. 1975: Wörterbücher der Biologie: Ökologie.- Gustav Fischer Verlag, Stuttgart
- TISCHLER, W. 1980: Biologie der Kulturlandschaft.- Gustav Fischer Verlag, Stuttgart und New York
- TURNER, B.C., D.E. GLOTFELTY 1977: Field air sampling of pesticide vapors with polyurethane foam.- Anal. Chem. 49, 7-10
- VESILIND, P.A. 1975: Environmental pollution and control.- Ann Arbor Science Publishers, Inc.

- VIRTANEN, M., M.L. HATTULA, A.U. ARSTILA 1979: Behavior and fate of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) and 4,6-dichloro-o-cresol as studied in an aquatic-terrestrial model ecosystem.- *Chemosphere* 7, 431-442
- WALLNÖFER, P. 1969: The decomposition of urea herbicides by *Bacillus sphaericus*, isolated from soil.- *Weed Res.* 9, 333-339
- WEIRES, R.W., H.C. CHIANG 1973: Integrated control prospects of major cabbage insect pests in Minnesota.- *Univ. Minn. Agric. Exp. Sta. Tech. Bull.* 291, 42 pp.; Zit. n. BROWN, A.W.A. 1978: *Ecology of pesticides*; John Wiley & Sons, Inc. New York, Chichester, Brisbane, Toronto
- WHEATLEY, G.A., J.A. HARDMAN 1968: Organochlorine insecticide residues in earthworms from arable soils.- *J. Sci. Food Agric.* 19, 219-225
- WILCKE, D. 1953: Über die vertikale Verteilung der Lumbriciden im Boden.- *Z. Morph. Ökol. Tiere* 41, 372-385
- WILLIS, G.H., J.F. PARR, R.I. PAPENDICK, S. SMITH 1969: A system for monitoring atmospheric concentrations of field-applied pesticides.- *Pestic.Monit. J.* 3, 172-176
- WOOFORD, E.K., S.A. EVANS (eds.) 1963: *Weed Control Handbook: Properties of herbicides*, 3rd ed. p. 286; Blackwell Scientific Oxford; Zit. n. GUNTHER, F.A., W.E. WESTLAKE, P.S. JAGLAN 1968: Reported solubilities of 738 pesticide chemicals in water.- *Res. Rev.* 20, 1-149