



Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft

Merkblatt Nr. 36

2. Auflage

Juni 1976

●

Unterlagen zum Verhalten von Pflanzenbehandlungsmitteln im Boden im Rahmen des Zulassungsverfahrens

●

Richtlinie der Biologischen Bundesanstalt

von

W. Weinmann

K. Schinkel

Ü b e r s i c h t

1. Vorwort
2. Einleitung
3. Zur Versuchsdurchführung der Bestimmung des Abbauverhaltens im Boden
 - 3.1 Geräte und Reagenzien
 - 3.2 Standardböden
 - 3.2.1 Bodenarten
 - 3.2.2 Bezugsquelle
 - 3.2.3 Transport
 - 3.2.4 Lagerung
 - 3.2.5 Prüfung der Bodenparameter
 - 3.3 Vorbereitung der Bodenproben
 - 3.3.1 Gewinnung von Feinerde
 - 3.3.2 Reaktivierung des Bodens
 - 3.4 Wirkstoffzusatz und Wiederfindungsrate
 - 3.5 Bestimmung des Wirkstoffabbaus
 - 3.6 Versuchsauswertung
4. Abbauprodukte
5. Hinweise zum Ausfüllen des BBA-Formblattes II-05-02

Anlage Musterformblatt BBA II-05-02

1. Vorwort

Im Februar 1973 erschien die 1. Auflage des Merkblattes Nr. 36 der Biologischen Bundesanstalt "Unterlagen zum Verhalten von Pflanzenschutzmitteln im Boden im Rahmen des Zulassungsverfahrens". Seit dieser Zeit sind eine Vielzahl von Versuchen durchgeführt worden, die auf dieser Richtlinie basieren, so daß gesagt werden kann, daß sich das Merkblatt bewährt hat. Die Ergebnisse bestätigen zum Teil jene, die durch andere Untersuchungen - auch im Freiland - erzielt wurden. Die Darstellung der Versuchsergebnisse ermöglichte eine schnelle Beurteilung des Abbauverhaltens und eine komplikationslose, übersichtliche Erfassung der Ergebnisse.

Im Zuge eines notwendig gewordenen Neudruckes mussten sachlich lediglich die Abschnitte über Bodenlagerung und -vorbereitung sowie der Abschnitt über die Abbauprodukte geändert werden. Redaktionell wurde der Punkt 1.7 - Versuchsauswertung - der 1. Auflage überarbeitet und in eine unmißverständlichere Form gebracht. Das doppelseitige Formblatt zur Darstellung der Ergebnisse konnte durch ein einseitiges Formblatt ersetzt werden, wodurch die Gefahr von Verwechslungen beim Kopieren der Blätter vermieden wird.

2. Einleitung

Im Rahmen der Prüfungen, die die Biologische Bundesanstalt im Zulassungsverfahren für Pflanzenbehandlungsmittel durchzuführen hat, ist auch das Verhalten der Wirkstoffe im Boden zu beurteilen. Beinahe bei jeder Pflanzenbehandlungsmaßnahme wird der Boden kontaminiert, so daß dem Abbauverhalten hinsichtlich einer Gefährdung von Folgekulturen eine entscheidende Bedeutung zukommt. Weiterhin kann aus der Persistenz im Zusammenhang mit der Migrationsfähigkeit der Wirkstoffe im Boden eine Grundwassergefährdung resultieren. Aus diesem Grunde sind Untersuchungen zum Abbauverhalten im Boden auch für solche Wirkstoffe erforderlich, die nur zur Anwendung an Kulturen vorgesehen sind, die nicht der menschlichen oder tierischen Ernährung dienen.

Zur Vereinheitlichung der Versuchsdurchführung werden Standardböden definiert, sowie Hinweise für die Behandlung der Bodenproben und geeignete Analysenzeitpunkte gegeben. Dem mikrobiellen Abbau der Wirkstoffe ist in der Regel die größte Bedeutung beizumessen, er macht quantitativ ein Mehrfaches des Abbaues durch andere Einflüsse aus. Die Versuchsanstellung muß daher diesen Vorgang besonders berücksichtigen. Die chemischen und photochemischen Vorgänge sind für die Abnahme des Wirkstoffgehaltes im Boden mitverantwortlich, doch ist es für die Zielsetzung der Richtlinie nicht erforderlich, diesen Abbau gesondert zu bestimmen.

Eine weitere wichtige Ursache für die Verminderung des Wirkstoffgehaltes eines Bodens können Verdampfungsvorgänge sein. Sie sind von erheblichem Interesse wegen der mit ihnen verbundenen unbeabsichtigten Kontamination der Umwelt. Untersuchungen über diese Eigenschaften der Wirkstoffe sind in dieser Richtlinie noch nicht erfaßt. Es ist notwendig, zunächst eine geeignete Methodik auszuarbeiten.

Die Kontamination des Bodens unmittelbar nach der Behandlung der Kultur wird vereinfachend mit dem vollen Wirkstoffaufwand gleichgesetzt. Eine Bestimmung des Wirkstoffgehaltes am Be-

handlungstag kann daher entfallen. Eine weitere Annahme ist, daß sich der Wirkstoff in den oberen 2 cm des Bodens befindet. In Sonderfällen kann dem Versuchsansteller die Bestimmung des tatsächlichen Wirkstoffgehaltes jedoch zweckmäßig erscheinen.

Die Modellversuche nach dieser Richtlinie können selbstverständlich die Verhältnisse im Freiland nicht simulieren, die Ergebnisse können daher nur Analogieschlüsse ermöglichen. Ist aufgrund der Persistenz eines Wirkstoffes oder seiner Metaboliten die Möglichkeit von Rückständen in der Folgekultur in Höhe der Toleranz denkbar, so muß der Frage der Rückstände in den Folgekulturen direkt nachgegangen werden.

3. Zur Versuchsdurchführung der Bestimmung des Abbauverhaltens im Boden

3.1 Geräte und Reagenzien

Sieb, DIN Sieb Nr. 6 = 36 Maschen/cm²

Waage, Wägebereich bis 1 kg, Genauigkeit 0,01 g

Erlenmeyerkolben, 300 ml

Teigrührer (z.B. Braun-Küchenmaschine KM 32 mit Rührbesen)

Geräte und Reagenzien, die für die jeweilig anzuwendende Analysenmethode benötigt werden

Wirkstoffstandardlösungen, 400 - 2000 µg/ml (techn. Wirkstoff)

3.2 Standardböden

3.2.1 Bodenarten

Standardboden 1* (stark humoser, lehmiger Sand)

Organisch gebundener Kohlenstoff: 2,5 % ± 15 %

Abschlämbbare Teile***: 10 % ± 15 %

pH-Wert: 5.5 - 7.5

Standardboden 2** (mäßig humoser, lehmiger Sand)

Organisch gebundener Kohlenstoff: 1,0 % ± 15 %

Abschlämbbare Teile: 20 % ± 15 %

pH-Wert: 5.5 + 7.5

-
- *) Dieser Boden ist trotz der abweichenden Formulierung der AT identisch mit dem Boden 2.2 des Merkblattes Nr. 37 der BBA über Versickerungsversuche
 - **) Dieser Boden ist trotz der abweichenden Formulierung der AT identisch mit dem Boden 2.3 des Merkblattes Nr. 37 der BBA über Versickerungsversuche
 - ***) Unter Abschlämbbare Teile (AT) werden alle Teile $\leq 20 \mu$ verstanden

3.2.2 Bezugscuelle

Die unter 3.2.1 aufgeführten Böden können von der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt in Speyer zur Verfügung gestellt werden und sollten ausschließlich von dort bezogen werden.

3.2.3 Transport

Aus technischen Gründen kann der Versand der Böden nur in lufttrockenem Zustand erfolgen.

3.2.4 Lagerung

Die Lagerung der Standardböden kann in lufttrockenem Zustand erfolgen. Es sollte jedoch der Luftzutritt zu den Böden gewährleistet sein.

3.2.5 Prüfung der Bodenparameter

Jede neu bezogene Bodencharge ist nach den Methoden des Verbandes Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten auf den Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff, abschlämbbaren Teilen und den pH-Wert zu überprüfen.

3.3 Vorbereitung der Bodenproben

3.3.1 Gewinnung von Feinerde

Eine Probe von ca. 2,5 kg des jeweiligen Bodens wird zur Entfernung grober Beimengungen wie Steine, Blätter, Zweige usw. durch das DIN-Sieb getrieben. Die erhaltene Feinerde wird für die weiteren Versuche verwendet.

3.3.2 Reaktivierung des Bodens

Da die Standardböden in lufttrockenem Zustand zum Versand kommen und auch in diesem Zustand gelagert werden.

ist ihre mikrobielle Aktivität zumeist sehr gering. Zur Reaktivierung werden die Böden mit destilliertem Wasser auf 40 % ihrer maximalen Wasserkapazität* eingestellt und 14 Tage bei $22^{\circ} \pm 2^{\circ}$ im Dunkeln gelagert. Während dieser Zeit ist in angemessenen Abständen der Wasserverlust durch Wägung zu bestimmen und das verdunstete Wasser zu ersetzen (dest. Wasser).

3.4 Wirkstoffzusatz und Wiederfindungsrate

Einer Probe des nach 3.3 vorbereiteten Bodens, die 100 g lufttrockenem Boden entspricht, wird der jeweilige Wirkstoff entsprechend dem zweifachen praktischen Aufwand zugesetzt (z.B. 1000 μg eines Herbizid- oder Fungizidwirkstoffes und 200 μg eines Insektizid- oder Akarizidwirkstoffes).

Der Zusatz erfolgt in einem geeignetem Lösungsmittel, dessen Volumen 0,5 ml. nicht überschreiten sollte. Die Lösung wird zweckmäßigerweise in mehreren Einzelportionen zugesetzt und nach jedem Zusatz die Probe zwei Minuten gut durchgeschüttelt. Nach der letzten Zugabe sollte die Probe mindestens noch weitere fünf Minuten geschüttelt werden.

Bei Zusatz des Wirkstoffes zu größeren Bodenproben, z.B. Gesamtproben vom 2 kg und mehr, empfiehlt es sich, die Proben zunächst auf 20 % m.W. eintrocknen zu lassen, sie in einen Teigrührer zu geben und die Wirkstofflösung unter Rühren (300 UpM) zuzufügen. Danach wird der Boden auf 40 % m.W. gebracht, wobei es zweckmäßig ist, das dest. Wasser in drei Portionen im Abstand von ca. zwei Minuten zuzusetzen. Anschließend sollte noch ca. 30 Minuten weitergerührt werden.

*) Die max. Wasserkapazität kann z.B. nach E. Schlichtung und H.P. Blume "Bodenkundliches Praktikum", Verlag Paul Parey, Hamburg, Berlin, 1966, festgestellt werden.

Unmittelbar nach dem Wirkstoffzusatz auf die eine oder andere Art wird eine Bestimmung des Wirkstoffgehaltes des Bodens durchgeführt. Die Bestimmung muß in der feuchten Bodenprobe erfolgen, da schon bei oberflächlicher Abtrocknung Verdampfungsverluste auftreten können und außerdem durch Trocknung die Adsorption an die Bodenpartikel verstärkt wird.

Aus dem gefundenen Wirkstoffgehalt wird die Wiederfindungsrate (Ausbeute) berechnet, bezogen auf trockenen Boden.

3.5 Bestimmung des Wirkstoffabbaues

Acht Bodenproben, die jeweils 100 g lufttrockenem Boden entsprechen, werden jeweils in der gleichen Weise mit Wirkstoff versetzt, wie unter 3.4 beschrieben. Würde für die unter 3.4 beschriebene Bestimmung der Wiederfindungsrate der Wirkstoff mit Hilfe eines Teigrührers in den Boden eingemischt, so werden von der dabei erhaltenen Gesamtprobe die acht Einzelproben, jeweils 100 g trockenem Boden entsprechend, abgeteilt.

Die Proben werden jeweils in 300 ml Erlenmeyerkolben eingefüllt und diese mit einem Wattebausch verschlossen. Die Aufstellung erfolgt bei Raumtemperatur von $22^{\circ} \pm 2^{\circ}$ im Dunkeln. Im Abstand von ca. drei Tagen ist durch Wägung der Wasserverlust zu bestimmen und das verdunstete Wasser zu ersetzen (dest. Wasser). Nach dem jeweiligen Wasserzusatz ist die Probe gut durchzuschütteln.

Bei den anschließenden einzelnen Bestimmungen des Wirkstoffgehaltes der Böden sind geeignete Zeitabstände einzuhalten, die nachher eine Auswertung des Versuchs gemäß Punkt 3.6 erlauben. Bei persistenten Wirkstoffen können Untersuchungen nach 28, 56, 112 und

und 224 Tagen zweckmäßig sein, bei weniger persistenten Wirkstoffen nach 4, 8, 16, 32 und 64 Tagen.

1.8 Versuchsauswertung

Die nach 5.5 ermittelten Wirkstoffmengen in ppm werden in einer Tabelle (Formblatt BBA II-05-02) den entsprechenden Untersuchungszeitpunkten gegenübergestellt und der prozentuale Anteil der jeweils verbliebenen Wirkstoffmenge bestimmt. Diese zuletzt genannten Werte werden auf halblogarithmischem Papier* auf der Logarithm-einteilung gegen die Zeit aufgetragen. Das Abbauverhalten des Wirkstoffes wird durch die Zeit für den 50 %igen Abbau (Halbwertszeit) charakterisiert.

*) Schleicher & Schüll, Best.-Nr.: 66 70 59

4. Abbauprodukte

Es sind Angaben erwünscht, die eine Beurteilung der Kontaminationsgefahr für Folgekulturen und des Grundwassers ermöglichen.

Die mengenmäßig wichtigsten Metaboliten sind zu ermitteln und zu charakterisieren. Zumindest sind Hinweise auf die mögliche chemische Struktur aufgrund analytischer Befunde (z.B. Polarität, chromatographisches Verhalten) und theoretischer Überlegungen erforderlich.

Sofern bezüglich des Metabolismus im Boden Unterlagen aus der Literatur vorliegen, können diese verwendet werden. Bei Verwendung ^{14}C -markierten Materials sollte nach Möglichkeit die Menge des ausgeschiedenen $^{14}\text{C O}_2$ festgestellt werden.

5. Hinweise zum Ausfüllen des BBA-Formblattes II-05-02

Der Kopf des Formblattes ist nicht vom Antragsteller auszufüllen.

Die Bodenparameter, Versuchsbedingungen und Versuchsergebnisse sind unter den entsprechenden Punkten des Formblattes einzusetzen. Unter Punkt 2.4 ist das Datum einzusetzen, an dem die Analyse zur Feststellung der Bodenparameter durchgeführt wurde, unter Punkt 2.5 die Untersuchungsstelle, die diese Analyse durchführte. Unter Punkt 4 ist das Analysenprinzip unbedingt einzutragen, auch wenn es sich nur um eine vorläufige Labormethode handelt. Unter Punkt 5 ist der Zeitraum seit Beginn des Versuchs unbedingt in Tagen, nicht in Wochen anzugeben, desgleichen die Halbwertszeit unter Punkt 5.1.

