

Dr. Hoffmann



Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft

Merkblatt Nr. 36

1. Auflage

Februar 1973

Unterlagen zum Verhalten von Pflanzenschutzmitteln im Boden im Rahmen des Zulassungsverfahrens

Richtlinie der Biologischen Bundesanstalt

von

W. Weinmann

K. Schinkel

Im Rahmen der Prüfungen, die die Biologische Bundesanstalt bei der Zulassung eines Pflanzenschutzmittels durchführt, wird auch das Verhalten der Wirkstoffe im Boden beurteilt. Diese Eigenschaften sind, in Anbetracht der bei fast jeder Pflanzenschutzmaßnahme erfolgenden Kontamination des Bodens, von entscheidender Bedeutung für die Gefährdung der Folgekulturen.

Es hat sich in der Vergangenheit gezeigt, daß die von dem Antragsteller eingereichten Unterlagen zum Abbauverhalten der Pflanzenschutzmittel im Boden schwer auszuwerten waren. Es handelte sich um nicht zu verallgemeinernde Einzelbeobachtungen oder um Modellversuche mit sehr unterschiedlichen Versuchsanstellungen (Freilandversuche, Laborversuche, unterschiedliche Böden und Bodenfeuchtigkeiten, unterschiedliche Temperaturen, Aufwandmengen usw.), so daß die Ergebnisse untereinander keinen Vergleich erlaubten.

Es wurde daher erforderlich die Untersuchungsmethoden und die Bodenarten zu vereinheitlichen und in eine Richtlinie zu fassen. In der vorliegenden Richtlinie wird der Wirkstoffabbau, die Charakterisierung der Abbauprodukte und deren Bedeutung für Folgekulturen behandelt. Die Ergebnisse derartiger Untersuchungen werden in Verbindung mit jenen über das Versickerungsverhalten (gemäß der Richtlinie des BGA) jedoch auch von Bedeutung sein für die Beurteilung der Grundwassergefährdung.

Dem mikrobiellen Abbau der Wirkstoffe ist in der Regel die größte Bedeutung beizumessen, er macht quantitativ ein Mehrfaches des Abbaus durch andere Einflüsse aus. Die Versuchsanstellung muß daher diesen Vorgang besonders berücksichtigen. Die chemischen und photochemischen Vorgänge werden daneben für die Abnahme des Wirkstoffgehaltes im Boden mitverantwortlich sein, doch ist es für die vorgenannte 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 unbewußten 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 Behandlungstag für die verschiedenen Kulturen und die verschiedenen Ausbringungsarten kann daher entfallen. In Sonderfällen kann dem Versuchsansteller die Bestimmung des tatsächlichen Wirkstoffgehaltes zweckmäßig erscheinen. Eine weitere Annahme ist, daß sich der Wirkstoff in den oberen 2 cm des Bodens befindet.

Die Modellversuche nach dieser Richtlinie können selbstverständlich die Verhältnisse im Freiland nicht wirklich simulieren, die Ergebnisse können daher nur Analogieschlüsse ermöglichen. Ist aufgrund der Halbwertszeit eines Wirkstoffes die Möglichkeit von Rückständen in der Folgekultur in Höhe der Toleranz oder darüber denkbar, so muß entweder die Anwendung des Pflanzenschutzmittels geändert (eingeschränkt) werden oder der Frage der Rückstände in den Folgekulturen direkt nachgegangen werden.

1 **Wirkstoffabbau**

1.1 *Geräte und Reagentien*

Sieb, 1 bis 2 mm Maschenweite

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

Erlenmeyerkolben, 300 ml gefärbt oder mit Lichtschutzhüllen

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

Geräte und Reagentien, die für die jeweilig anzuwendende Analyse-
methode benötigt werden

Wirkstoffstandardlösungen 50 bis 200 µg/ml techn. Wirkstoff

1.2 **Böden**

1.2.1 *Standardböden**

Standardboden 1

Organisch gebundener Kohlenstoff: 2 bis 3 %

Abschlämbbare Teile: 10 bis 20 %

pH-Wert: 5,5 bis 7,5

Standardboden 2

Organisch gebundener Kohlenstoff: 0,5 bis 1,5 %

Abschlämbbare Teile: 20 bis 30 %

pH-Wert: 5,5 bis 7,5

1.2.2 *Bezugsquelle für die Standardböden*

Die unter 1.2.1 angeführten Böden können von der Landwirtschaftlichen
Untersuchungs- und Forschungsanstalt in Speyer zur Verfügung gestellt
werden und sollten ausschließlich von dort bezogen werden.

1.2.3 *Transport der Standardböden*

Während des Transports der Böden von der Bezugsquelle zur Lagerstelle
muß der Luftzutritt zum Boden gewährleistet sein.

1.2.4 *Lagerung der Standardböden*

Die Lagerung sollte in überdachten Verschlagen im Freien erfolgen. Die
Schichtdicke der gelagerten Böden sollte 30 cm nicht überschreiten. Während
der Lagerung ist ein völliges Austrocknen des Bodens zu vermeiden. Zum
Anfeuchten sollte dest. Wasser verwendet werden.

1.3 **Probenahme**

Eine Probe von ca. 1,5 kg des jeweiligen Bodens wird vom Lager ent-
nommen und an der Luft kurze Zeit ausgebreitet, um ein Abtrocknen zu
bewirken. Ein völliges Trocknen an der Luft ist jedoch zu vermeiden. Der
Boden wird danach zur Entfernung grober Beimengungen, wie Steine,
Blätter, Zweige usw. durch ein Sieb mit 1 bis 2 mm Maschenweite getrieben.
Weist der Boden bei seiner Entnahme vom Lager schon eine gewisse

* Diese Böden stimmen überein mit den Standardböden 2.2 und 2.3 (Sand und lehmiger
Sand) der Richtlinie des BGA über Versickerungsversuche.

Trockenheit (Rieselfähigkeit) auf, ist auf eine weitere Abtrocknung vor dem Sieben zu verzichten. Die nach dem Sieben erhaltene Feinerde soll möglichst umgehend für die Versuche verwendet werden.

1.4 Allgemeine Bodenuntersuchung

Der Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff und abschlämmbaren Teilen, der pH-Wert und die Kationenaustauschkapazität der Bodenproben sind nach den üblichen Methoden des Verbandes Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten zu bestimmen.

1.5 Wirkstoffzusatz und Wiederfindungsrate

In einer Teilprobe der nach 1.3 erhaltenen Feinerde wird die maximale Wasserkapazität (m. W.) nach Schlichting und Blume* bestimmt und danach die Gesamtprobe mit dest. Wasser auf 40 % m. W. eingestellt. Einer Probe, die 100 g trockenem Boden entspricht, wird der jeweilige Wirkstoff in einer Menge entsprechend dem zweifachen praktischen Aufwand zugesetzt (z. B. 100 µg eines Herbizids oder Fungizids und 20 µg eines Insektizids oder Akarizids).

Der Zusatz erfolgt in einem geeigneten 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. einer Gesamtprobe von 2 kg, empfiehlt es sich, die Probe zunächst nur auf 20 % m. W. einzustellen, 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 in Abstand von ca. zwei Minuten zuzusetzen. Anschließend sollte noch ca. 30 Minuten weitergerührt 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 (Abbeute) berechnet, bezogen auf trockenen Boden.

1.6 Bestimmung des Wirkstoffabbaus

Acht Bodenproben, die jeweils 100 g trockenem Boden entsprechen, werden jeweils in der gleichen Weise mit Wirkstoff versetzt, wie unter 1.5 beschrieben. Wurde für die unter 1.5 beschriebenen Bestimmung der Wiederfindungsrate der Wirkstoff mit Hilfe eines Teigrührers in den Boden ein-

* E. Schlichting, H. P. Blume: „Bodenkundliches Praktikum“, Verlag Paul Parey, Hamburg, Berlin, 1966.

gemischt, 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 Wirkstoffgehalts der Böden sind geeignete Zeitabstände einzuhalten, die nachher eine Auswertung des Versuchs gemäß Punkt 1.7 erlauben. Bei persistenten Wirkstoffen können Untersuchungen nach 4, 8, 16 und 32 Wochen zweckmäßig sein, bei weniger persistenten Wirkstoffen nach 4, 8, 16, 32 und 64 Tagen.

Versuchsauswertung

Die nach 1.6 ermittelten Wirkstoffmengen in ppm werden in einer Tabelle den entsprechenden Untersuchungszeitpunkten gegenübergestellt und der prozentuale Anteil des Wirkstoffverlustes bestimmt. Die zuletzt genannten Werte werden auf halblogarithmischem Papier*, auf der Logarithmenteilung gegen die Zeit aufgetragen. Das Abbauverhalten des Wirkstoffes wird durch die Zeit für den 50%igen Abbau (Halbwertszeit) charakterisiert.

2 Abbauprodukte

Hier sind Angaben erwünscht, die eine Beurteilung der Kontamination von Folgekulturen mit Abbauprodukten erlaubt.

In der ersten Phase der Zulassung genügt es, die Hauptmetaboliten zu ermitteln und zu charakterisieren (Rückschlüsse auf die Struktur aus den analytischen Befunden). Eine Identifizierung der Metaboliten ist nicht erforderlich, wenn der Nachweis erbracht wird, daß diese Verbindungen von den Folgekulturen nicht aufgenommen werden. Hierzu ist die Angabe der Empfindlichkeit der verwendeten Bestimmungsmethode erforderlich.

Der Nachweis kann zunächst in einem Modellversuch mit zwei geeigneten Testpflanzen, die als Folgekultur in Frage kommen, geführt werden. Läßt sich eine Folgekultur nicht definieren, so sind die Versuche mit einem Wurzel- und einem Blattgemüse, und zwar Möhre und Salat durchzuführen.

Im Zulassungsverfahren vorzulegende Unterlagen

Zur Beurteilung der Gefährdung von Folgekulturen ist im Zulassungsverfahren das ausgefüllte Formblatt BBA II-05 (mit seinen Anlagen) einzureichen.

Anlage

Formblatt BBA II-05

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

An die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft 3300 Braunschweig Messeweg 11/12	Eingegangen am:	Kenn-Nr.:
--	-----------------	-----------

Verhalten des Pflanzenschutzmittelwirkstoffes im Boden

Im Zusammenhang mit unserem(n) Zulassungsantrag(anträgen) mit vorgenannter(n) Kenn-Nummer(n) überreichen wir hiermit die Ergebnisse der Untersuchungen über das Verhalten des Pflanzenschutzmittelwirkstoffes

.....
 im Boden. Die Versuche wurden durchgeführt gemäß der Richtlinie der Biologischen Bundesanstalt vom Februar 1973.

1 Halbwertszeit des Wirkstoffes

im Standardboden 1: Tage/Wochen

im Standardboden 2: Tage/Wochen

Tabelle des Wirkstoffverlustes
 als Anlage 1 beigefügt

ja

nein

Graphische Darstellung des Abbauverhaltens
 als Anlage 2 beigefügt

ja

nein

Angewandte Analysenmethode

Prinzip:

Untere Bestimmungsgrenze bei Bodenuntersuchungen:

.....

● Wiederfindungsrate im Standardboden 1: %

Wiederfindungsrate im Standardboden 2: %

2 Charakterisierung der Abbauprodukte und vermuteter Abbau

als Anlage 3 beigelegt

ja

nein

3 Ergebnisse der allgemeinen Untersuchung der Standardböden

Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff: %

Gehalt an abschlammfähigen Teilen (< 20 µ): %

pH-Wert:

Kationenaustauschkapazität:

●

.....

Ort, Datum

Stempel, Unterschrift