

Institut für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR

Horst BEITZ und Manfred STOCK

## Rückstandstoxikologische Beurteilung der Anwendung von Herbiziden in der Pflanzenproduktion

### 1. Problemstellung

Die chemische Bekämpfung der Unkräuter ist eine aus verschiedener Sicht wichtige Maßnahme in der Pflanzenproduktion, dient sie doch vor allem der Senkung von Ertragsverlusten durch Ausschalten der Nahrungskonkurrenten für die Kulturpflanzen und somit zur Sicherung der Erträge, der Herabsetzung des Handarbeitsaufwandes bei der Pflege der Kulturen und der Gewährleistung des Einsatzes einer modernen Erntetechnik. Allein diese Zielstellungen sind von einer derartigen Bedeutung, daß sie in den vergangenen 25 Jahren den Herbizidanteil im Weltverbrauch an Pflanzenschutzmitteln von 13 auf 46 % ansteigen ließen.

Auch in der DDR kam es zu einer ständigen Erweiterung der mit Herbiziden behandelten Flächen. Der Anwendungsumfang verdoppelte sich im Verlauf des letzten Jahrzehntes von ca. 2 Millionen ha im Jahre 1968 auf 4,1 Millionen ha im Jahre 1978. Mit mehr als 40 % der insgesamt mit Pflanzenschutzmitteln (PSM) und Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse (MBP) behandelten Fläche nehmen sie den ersten Platz ein. Mit dieser Relation ist die DDR in die Reihe der auf dem Gebiet der Anwendung von PSM und MBP führenden Länder einzureihen. Das zeugt auch davon, daß diese Wirkstoffgruppe als echter Intensivierungsfaktor in der Pflanzenproduktion genutzt wird.

Zur dominierenden Stellung der Herbizide trägt gleichfalls bei, daß die Mehrzahl der Neuentwicklungen, auch in der DDR, dieser Wirkungsgruppe zuzurechnen ist. So wurden von den Pflanzenschutzmittel herstellenden Firmen der westeuropäischen Länder in den Jahren 1971 bis 1975 insgesamt 69 neue Präparate entwickelt, darunter 31 Herbizide.

Damit muß die Frage nach ihrer hygienisch-toxikologischen Beurteilung aufgeworfen werden, zumal auch in den nächsten Jahren nach Meinung der FAO-Experten die Tendenz einer Erweiterung des Herbizideinsatzes besteht.

### 2. Toxikologische Bewertung

Ein wichtiger Maßstab für die Toxizität und somit für die Gefährlichkeit von PSM und MBP gegenüber den Anwendern ist ihre Einstufung als Gifte der Abteilungen 1 und 2 des Giftgesetzes, die sehr wesentlich auf ihrer akuten Toxizität beruht (BEITZ und GOEDICKE, 1978). Tabelle 1 weist eindeutig aus, daß der relative Anteil der Herbizide in beiden Giftabteilungen im Vergleich zu den Insektiziden u. a. Gruppen geringer

ist. Unter ihnen befindet sich kein Präparat, das in die „Gifte der Abteilung 1 – Besondere Erlaubnis erforderlich!“ aufgenommen werden mußte. In der Giftabteilung 1 sind von den 6 eingestuften Präparaten 5, die Dinitrophenolderivate (DNOC, Dinoseb bzw. Dinosebacetat) enthalten. Deshalb soll der Einsatz dieser Präparategruppe etwas näher betrachtet werden. Bei ihnen sind die größten Vorsichtsmaßnahmen erforderlich, denn sie verfügen über eine relativ hohe dermale Resorptionsfähigkeit, d. h., durch eine Aufnahme über die Haut kann es zu Vergiftungen kommen. Die bisher aufgetretenen Intoxikationsfälle beweisen das, denn bei ihnen wurde stets eine Verletzung der Anwendungsvorschriften sowie der Arbeits- und Gesundheitsschutzbestimmungen als Ursache ermittelt. Deshalb sollte in den Unterweisungen der Agrochemiker und in den Arbeitsschutzbelehrungen eindringlich darauf hingewiesen werden, daß beim Umgang mit diesen Präparaten und ihren Zubereitungen eine geeignete Arbeitsbekleidung zu tragen ist. Sie muß sofort gewechselt werden, falls es bei Harvari oder Defekten zu größeren Verunreinigungen oder Durchtränken der Bekleidung kommt.

Abbildung 1 veranschaulicht den bedeutenden Rückgang des Anteils der Dinitrophenolderivate an der Gesamtbehandlungsfläche mit Herbiziden, der, bezieht man es allein auf das DNOC, noch mehr ins Auge fallen würde. Ihnen steht ein sich stetig erhöhender Anteil der aus toxikologischer Sicht günstigen Verbindungskategorie der Triazine gegenüber. Ähnlich vorteilhaft ist auch die Anwendung der Rübenherbizide, zunehmend auf der Basis von Phenmedipham und Lenacil einzuschätzen.

Das bedeutet insgesamt, daß hochtoxische Wirkstoffe von mindertoxischen Produkten verdrängt wurden. Analysiert man den entscheidenden Entwicklungszeitraum für die Herbizide von 1960 bis 1975, so erhöhte sich die Zahl der hochtoxischen Wirkstoffe mit einer LD<sub>50</sub> p. o. von kleiner als 50 mg/kg Körperge-

Tabelle 1

Zugelassene und in die Giftabteilungen eingestufte PSM und MBP

Präparatgruppen	Zahl der Präparate (Wirkstoffe)		
	insgesamt	Gifte Abt. 1*	Gifte Abt. 2
Mittel gegen Pflanzenkrankheiten	59 (36)	3 (5 %)	11 (20 %)
Mittel gegen tierische Schaderreger	134 (63)	40 (30 %)	55 (41 %)
Herbizide	108 (73)	6 (5 %)	21 (19 %)
Mittel zur Steuerung biologischer Prozesse	12 (5)	0	4 (33 %)
Sonstige	24 (18)	1 (4 %)	8 (33 %)

\*) einschließlich „Gifte der Abt. 1 – Besondere Erlaubnis erforderlich!“

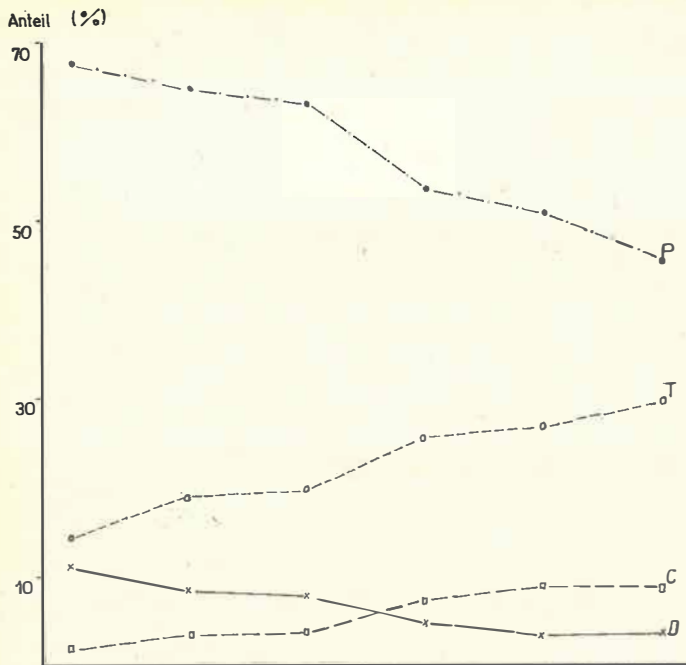


Abb. 1: Entwicklung der Herbizid-Anwendung in der DDR  
 P  $\triangle$  Phenoxyalkansäuren  
 T  $\triangle$  Triazine  
 D  $\triangle$  Dinitrophenolderivate  
 C  $\triangle$  Carbamate

wicht Ratte nur um 2,2 %. Dahingegen nahm die Zahl der mindertoxischen Wirkstoffe mit einer  $LD_{50}$  von mehr als 1 500 mg/kg Körpergewicht Ratte, die demzufolge keiner Giftabteilung angehören, um ca. 65 % zu, darunter die Wirkstoffe mit einer  $LD_{50}$  von über 5 000 mg/kg um 24 %.

Bei bestimmten Herbiziden ist die Frage der Toxizitätsbeeinflussenden Nebenprodukte in den technischen Wirkstoffen in der letzten Zeit sehr vordergründig diskutiert worden. Hiervon betroffen sind u. a. das 2,4,5-T, das in sehr geringen Mengen 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD) enthält. Über die Bildung von TCDD bei der Herstellung von 2,4,5-Trichlorphenol, dem Ausgangsprodukt für das 2,4,5-T sowie seine Eigenschaften liegen in der DDR aus jüngster Zeit ausreichende Angaben von HEINISCH (1977) und LOHS (1977) vor, weshalb auf seine Beschreibung an dieser Stelle verzichtet werden kann. Der in der DDR zur Herstellung von Selest verwendete technische Wirkstoff enthält weniger als 0,1 mg TCDD in 1 kg technischem Wirkstoff. Das bedeutet, daß in der Spritzbrühe für eine Brüheaufwandmenge von 200 l/ha weniger als 0,4 µg TCDD/l enthalten sind.

### 3. Rückstandstoxikologische Beurteilung

Die rückstandstoxikologische Beurteilung des Einsatzes der Herbizide fällt gegenüber den anderen Wirkstoffgruppen, wie beispielsweise Insektiziden, Fungiziden und MBP, günstiger aus. Die Gründe hierfür sind darin zu suchen, daß

- die Herbizide ein relativ niedriges Rückstandsniveau in den Ernteprodukten aufweisen und
- die überwiegende Mehrzahl der Wirkstoffe als mindertoxisch zu bezeichnen ist, was sich auf die akute und die chronische Toxizität bezieht.

Die biologische Wirkungsweise der Herbizide und die daraus resultierende Anwendungsspezifität bedingen eine Reihe von Faktoren, die zu dem relativ niedrigen Rückstandsniveau beitragen:

- Die Initialrückstände auf der Pflanze müssen unter der phytotoxischen Dosis liegen und Überdosierungen führen nicht zur Erhöhung der Rückstände, sondern zur Schädigung oder Vernichtung der Kultur.

- Der Zeitabstand zwischen einer Behandlung im Nachauflauf und der Ernte ist meistens so groß, daß die Persistenz der Wirkstoffe nicht ausreicht, um zum Erntezeitpunkt bedeutende Rückstände zu hinterlassen bzw. sie werden durch das Pflanzenwachstum entscheidend „verdünnt“.
- Alle im Voraufbau angewandten Herbizide können nur über die Aufnahme des Wirkstoffs aus dem Boden in die Kulturpflanzen und somit in die Ernteprodukte gelangen, was eine hohe Persistenz im Boden sowie eine gute Aufnehmbarkeit durch die Pflanzen voraussetzt.

An Hand dieser Merkmale kann man die herbiziden Wirkstoffe herausuchen, die in den Kulturpflanzen zu solchen Rückständen führen, die von lebensmittelhygienisch-toxikologischer Bedeutung sind. Im allgemeinen sind das Wirkstoffe mit

- hoher Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen,
- hoher Persistenz auf Pflanzen und im Boden,
- Anwendungsmöglichkeiten im Vor- und Nachauflaufverfahren in der gleichen Kultur,
- guter Translozierung aus dem Boden in die Pflanze sowie
- guter Speicherbarkeit in bestimmten Organen der Kulturpflanze.

Damit bedürfen alle Herbizide für die Anwendung im Nachauflaufverfahren (eingeschlossen die Nachpflanzbehandlung) einer kritischeren rückstands-toxikologischen Bewertung als Herbizide zur Voraufbauanwendung. Das wirkt sich wiederum auf den Umfang an Untersuchungen zum Rückstandsverhalten auf den Pflanzen aus, der nachfolgend genannt werden soll:

#### Voraufbauanwendung (VA):

- Bestimmung der Rückstände des Wirkstoffs und toxikologisch relevanter Metabolite bzw. Nebenprodukte in den Ernteprodukten zum frühest möglichen Erntezeitpunkt.
- Untersuchung des Metabolismus in Boden und Pflanze.

#### Nachauflaufanwendung (NA):

- Untersuchungen zur Rückstandsdynamik des Wirkstoffs und toxikologisch relevanter Metabolite bzw. Nebenprodukte auf der Kulturpflanze.
- Bestimmung der Rückstände des Wirkstoffs und toxikologisch relevanter Metabolite bzw. Nebenprodukte in den Ernteprodukten zum frühest möglichen Erntezeitpunkt.
- Untersuchung des Metabolismus in Boden und Pflanze.

Diese Untersuchungen müssen für die Anwendung eines Herbizides im NA zu einer Karenzzeit führen, wobei Anwendungsbegrenzungen für eine bestimmte Nutzungsrichtung des Erntegutes, z. B. zur Verwendung als Rohstoff für Kleinkinderfertiernahrung, nicht auszuschließen sind. Dahingegen kann es bei der Anwendung im VA höchstens zu Anwendungsbegrenzungen für die Verwendung als Rohstoff für Kleinkinderfertiernahrung kommen, wenn die Rückstände im Erntegut den als vernachlässigbare Rückstandsmenge (früher Nulltoleranz) festgelegten Wert überschreiten.

Für die hygienisch-toxikologische Bewertung der verschiedenen herbiziden Wirkstoffgruppen sind ihr Einsatzumfang im Zusammenhang mit dem durch sie hervorgerufenen Rückstandsniveau in den Ernteprodukten sowie die Bedeutung dieser Erntegüter für die Ernährung von Mensch oder Nutztier von entscheidender Bedeutung. Mit ihren umfangreichen Einsatzgebieten in der Getreideproduktion und auf dem Grünland sind die Phenoxyalkansäuren als wichtigste herbizide Wirkstoffgruppe zu nennen. Auch wenn ihr Anteil an der mit Herbiziden insgesamt behandelten Fläche in der DDR von 1968 zu 1978 um annähernd 20 % zurückging, so nehmen sie nach wie vor von ihrem Umfang her den 1. Platz ein, wie aus Abbildung 1 hervorgeht. Für die in Getreide zugelassenen Präparate auf der Basis von 2,4-D, MCPA, Dichlorprop und Mecoprop gilt eine maximal zulässige Rückstandsmenge (MZR)

für Nahrungsgetreide von 0,05 mg/kg, die bei fachgerechter Anwendung zum agrotechnischen Termin eingehalten wird.

Die Bewertung der in Stroh auftretenden Rückstände von durchschnittlich unter 0,5 mg/kg sowie der Rückstände auf dem Weidegras hat aus veterinärtoxikologischer Sicht zu erfolgen.

Die derzeit festgelegten Karenzzeiten von 42 Tagen für Nahrungsgetreide, 10 Tagen für Futterpflanzen (Getreidegrünmasse, Weidegras) zur Verfütterung an laktierende Tiere und

7 Tagen für Futterpflanzen zur Verfütterung an Masttiere gewährleisten aus der gegenwärtigen Sicht unserer toxikologischen Kenntnisse eine Einhaltung der MZR für die in den Erntegütern frei vorkommenden Wirkstoffe. Umfangreiche Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen zum Metabolieverhalten von chlorsubstituierten Phenoxyalkansäuren zeigten, daß diese Wirkstoffe in den Pflanzen relativ rasch und in hohem Anteil biochemisch verändert werden (Abb. 2). Als Metabolite entstehen hauptsächlich Konjugate mit Pflanzeninhaltsstoffen wie Kohlenhydrate und Aminosäuren, wobei der weitaus höhere Anteil als Kohlenhydrataddukte vorliegt. Die gebildeten Konjugate stellen keineswegs Endprodukte dar, vielmehr können diese in Anwesenheit bestimmter Enzyme sowie unter veränderten pH-Wert-Bedingungen im pflanzlichen und tierischen Organismus wieder in die Ausgangsprodukte gespalten werden.

Des weiteren finden an den Phenylringen der Phenoxyalkansäuren Hydroxylierungsreaktionen statt. Die neu entstandenen Phenole lassen sich in den Pflanzen als O-Glykoside nachweisen. Ein anderer Metabolisierungsweg ist der Abbau der aliphatischen Seitenkette der Phenoxyalkansäuren, was letztendlich zu den entsprechenden Phenolen führt, die ebenfalls glykosidisch gebunden vorliegen. Dem Auftreten von Phenolen muß Beachtung geschenkt werden, da diese eine höhere Warmblütertoxizität als die Phenoxyalkansäuren besitzen (GRÄSER, 1978).

Die in der Nahrung vorhandenen Wirkstoffkonjugate, die bei der Rückstandsbestimmung nicht miterfaßt wurden, können im Warmblüterorganismus gespalten und die frei werdende Phenoxyalkansäure aus toxikologischer Sicht wirksam werden. Das gilt besonders für Abbauprodukte, die wesentlich toxischer als die eigentlichen Wirkstoffe sind. Deshalb ist ihre Erfassung bei der Rückstandsbestimmung dringend erforderlich.

Nach den Phenoxyalkansäuren haben die Triazine die breiteste Anwendung erreicht, wie Abbildung 1 ausweist. Ihre relativ hohe Persistenz im Boden ist bekannt und auf die daraus erwachsenden Probleme für den schadensfreien Nachbau von Kulturen wurde in zahlreichen Publikationen hingewiesen (GRÜBNER und RODER, 1978), ohne daß an dieser Stelle darauf eingegangen werden kann. Aus rückstandstoxikologischer Sicht gibt es bei den derzeitigen Anwendungsgebieten nur beim Einsatz von Prometryn-Präparaten (Uvon) in Möhren Pro-

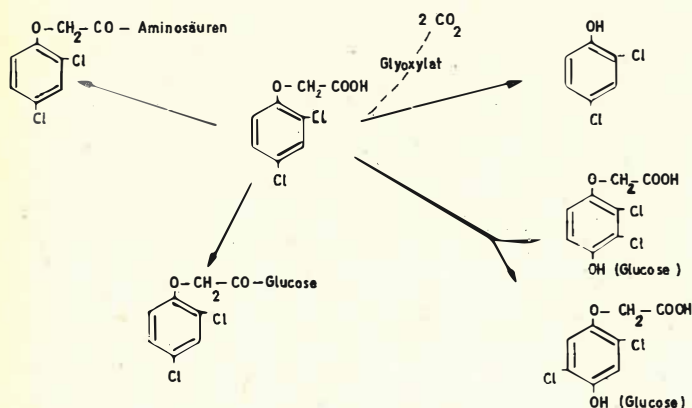


Abb. 2: Metabolisierung von 2,4 Dichlorphenoxyessigsäure (2,4 D) in höheren Pflanzen

Tabelle 2

Prometryn-Rückstände in Möhren nach Behandlung mit Uvon

Anwendung	Aufwandmenge kg/ha	Behandlungs-termin	Tage nach der Behandlung	Rückstände min.	mg/kg max.
VA*)	2,5	13. 5. 70	62	< 0,02	
NA**)	2,5	24. 5. 71	104	< 0,02	
	2,5	14. 5. 71	122	< 0,02	
	3,0	24. 5. 71	70	< 0,02	
VA + NA	2,0	7. 4. 71			
	+ 2,0	15. 5. 71	58	< 0,02	0,15
	2,5	10. 5. 70			
	+ 2,5	25. 6. 70	56	< 0,02	0,05
	3,0	6. 4. 70			
	+ 3,0	20. 6. 70	142	< 0,02	0,04
	3,0	30. 3. 72			
	+ 3,0	7. 6. 72	58	< 0,02	0,1

\*) VA = Vorauflauf

\*\*\*) NA = Nachauflauf

bleme, wenn diese Möhren für die Herstellung von Kleinkinderfertiernahrung vorgesehen sind. Als MZR wurden in der DDR für Prometryn in

– Möhren 0,1 mg/kg,  
– Möhren für die Herstellung von Kleinkinderfertiernahrung 0,02 mg/kg (entspricht der vernachlässigbaren Rückstandsmenge)

festgelegt. Betrachtet man die in Tabelle 2 dargestellten Rückstandsuntersuchungen von REIFENSTEIN und HEINISCH (1973), so ist daraus zu erkennen, daß eine einmalige Anwendung (VA oder NA) zu keiner Überschreitung der MZR führt. Bei der Anwendung im VA und NA wurden bei Aufwandmengen zwischen 2,0 und 3,0 kg Uvon/ha auf sandigen Böden in 10 von 21 untersuchten Proben Prometryn-Rückstände oberhalb der Nachweisgrenze von 0,02 mg/kg gefunden, darunter in einer Probe 0,15 mg/kg und in 2 Proben 0,1 mg/kg. Daraufhin durchgeführte Kontrolluntersuchungen von industriell hergestelltem Möhrensaft ergaben in keiner der 15 untersuchten Proben Prometryn-Gehalte oberhalb der Nachweisgrenze von 0,02 mg/kg. Die im Jahre 1978 in verschiedenen Bezirkshygiene-Instituten (BHI) gefundenen Prometryn-Rückstände von über 0,02 mg/kg in Möhren zur Herstellung von Kleinkinderfertiernahrung lösten neue parallele Untersuchungen in der Zentralen Lebensmittelhygienischen Untersuchungsstelle Eerlin und dem Pflanzenschutzamt Dresden im Jahre 1979 aus. Die von ROMMINGER und GRÜBNER (unveröff.) zusammengestellten Ergebnisse besagen, daß insgesamt 33 Proben aus 23 Pflanzenproduktionsbetrieben der Bezirke Cottbus, Leipzig, Magdeburg und Potsdam untersucht wurden. Insgesamt konnten in 5 Proben Rückstände von 0,06 bis 0,1 mg/kg analysiert werden, während die übrigen 18 Möhrenproben (85 %) rückstandsfrei (unter 0,02 mg/kg) waren. Da in keinem Fall beide Untersuchungseinrichtungen in Proben vom gleichen Schlag Rückstände fanden, können die über 0,02 mg/kg liegenden Rückstandsmengen auch auf Analysefehler zurückzuführen sein, der nach internationalen Angaben in der Nähe der Nachweisgrenze bei annähernd 100 % liegt. Deshalb ist unseres Erachtens ein Verbot für die Anwendung von Uvon in Möhren für die Herstellung von Kleinkinderfertiernahrung nicht gerechtfertigt, sondern auf eine einmalige Anwendung zu begrenzen.

An dieser Stelle soll noch auf die von REIFENSTEIN und HEINISCH (1973) erzielten Untersuchungsergebnisse mit Propazin hingewiesen werden, deren Anwendung in Spätmöhren im VA gleichfalls zu keiner Rückstandsbildung oberhalb der Nachweisgrenze von 0,02 mg/kg führte. Andererseits berichten Autoren über Rückstände bis zu 0,28 mg/kg in „Zupfmöhren“, d. h. als Frühmöhren in den Handel gebrachte, aus den Beständen heraus gezogene Möhren. Ähnliches wird in der Literatur auch von anderen Wirkstoffen berichtet. Somit trifft auch für die Gewinnung von „Zupfmöhren“ zu, daß sie nur dann eine wandfreie rückstandstoxikologische Qualität aufweisen, wenn

beim Einsatz von Herbiziden die Karenzzeit eingehalten wird. Für die Produktion von Möhren zur Herstellung von Kleinkinderfertiernahrung muß grundsätzlich beachtet werden, daß die für die Anwendung im VA und NA zugelassenen Präparate Uvon (Prometryn) und Maloran (Chlorbromuron) nur jeweils im VA oder NA in Kombination mit anderen Präparaten eingesetzt werden können.

Die sich in Abbildung 1 andeutende Erhöhung der mit Carbamaten und Harnstoffderivaten behandelten Fläche ist zu einem sehr wesentlichen Teil auf die breiter gewordene Anwendung von Phenmedipham (Betanal) in Zuckerrüben zurückzuführen. Dabei treten keine Rückstandsprobleme auf. So konnten in mehrjährigen Versuchen bei der zugelassenen Aufwandmenge keine Phenmedipham-Rückstände oberhalb der Nachweisgrenze von 0,02 mg/kg in Zuckerrübenblatt und -körper nachgewiesen werden. Ähnliche Aussagen treffen auch für die anderen in Zuckerrüben eingesetzten Wirkstoffe zu.

#### 4. Rückstandsbildung in tierischen Produkten

Die Fütterung von kontaminierten Futtermitteln an landwirtschaftliche Nutztiere kann bei diesen zur Rückstandsbildung in den Organen und Geweben führen. Bei laktierenden Tieren kann es zur Ausscheidung des Wirkstoffs und seiner Metaboliten mit der Milch kommen und bei eierlegendem Geflügel zur Rückstandsbildung in den Eiern. Diese veterinärtoxikologische Problematik spielt auch bei den Herbiziden eine Rolle. So sind für die Phenoxyalkansäuren getrennt Karenzzeiten für die Verfütterung oder Werbung behandelten Futters an Masttiere und laktierende Tiere genannt worden. Die Phenoxyalkansäuren und andere im Grünland einsetzbare Wirkstoffe, z. B. Picloram (Tordon 22 K) sind dabei die am besten untersuchten Produkte. Wenn auch der Umfang der Versuchsanlage zur Ausscheidung mit der Milch häufig nicht den in der DDR gestellten Anforderungen (BEITZ u. a., 1979) entspricht, sollen trotzdem die in der Literatur beschriebenen Erkenntnisse genannt werden. Sie stellen zumindest eine wichtige Grundlage für die veterinärtoxikologische Bewertung dar und können als Richtwerte für die Einschätzung der Verwertbarkeit des Futters bei Schadensfällen verwandt werden. LEROY u. a. (1972) fanden bei ihren umfangreichen Untersuchungen und bei einer Nachweisgrenze von 0,05 mg/kg in der Milch, daß MCPA selbst bei einer Dosierung von 1000 mg/kg an die Kühe zu keiner Ausscheidung führt. Dahingegen waren 0,06 bis 0,09 mg/kg 2-Methyl-4-chlorphenol feststellbar, das erst bei der Dosierung von 300 mg/kg nicht nachweisbar war. Die Dosierung von 1000 mg 2,4-D/kg zog Rückstände von 2,4-D (0,05 bis 0,07 mg/kg) und 2,4-Dichlorphenol (bis 0,06 mg/kg) in der Milch nach sich. Bei Verabreichung von 300 mg/kg war die Testkonzentration ohne Rückstandsbildung in der Milch. Die relativ höchste Ausscheidungsrate unter den Phenoxyalkansäuren weist das 2,4,5-T auf. Während sich bei der Verabreichung von 300 mg/kg an die Milchkühe nach 2 Tagen noch 0,12 mg/kg 2,4,5-T nachweisen ließen, war die Milch zwar bei der Dosierung 30 mg/kg frei von 2,4,5-T-Rückständen, aber sie enthielt noch 0,05 mg/kg 2,4,5-Trichlorphenol. Die Dosierung 10 mg/kg ist als rückstandsfrei für die Milch ermittelt worden. Zur rückstandstoxikologischen Bewertung des Einsatzes von 2,4,5-T im Grünland ist zu bemerken, daß die festgelegten Karenzzeiten für Futterpflanzen von

- 21 Tagen für laktierende Tiere und
- 14 Tage für Masttiere

absichern, daß in der Milch keine 2,4,5-T-Rückstände auftreten. Das schon erwähnte mögliche Nebenprodukt im technischen Wirkstoff, TCDD, ist auf Grund seines äußerst geringen Gehaltes von maximal 0,1 mg/kg im technischen Produkt nicht als Rückstandsbildner anzusehen (HEINISCH, 1977). Bei einer Aufwandmenge von 6 l Selest/ha würde das bedeuten, daß maximal 0,08 mg/ha Grasland ausgebracht werden. Das ist eine

Tabelle 3

Ergebnisse von Fütterungsversuchen mit Milchkühen zur Ermittlung der Ausscheidungsrate der Wirkstoffe mit der Milch

Wirkstoff	Dosierung mg/kg	Ausscheidungsrate mit der Milch
Atrazin	5	n.n.* (< 0,03)**
Bromoxynil	5	n.n. (< 0,1)
Dalapon	20 . . . 300	0,3 %
Dinoseb	1 . . . 100	n.n. (< 0,01)
Isoxyflur	5	n.n. (< 0,08)
Nitrofen	5	n.n. (< 0,05)
Simazin	5	n.n. (< 0,1)
Tricamba	5	n.n. (< 0,1)

\* ) n.n.  $\hat{=}$  nicht nachweisbar

\*\* ) Nachweisgrenze in mg/kg

Menge, die sich mit keiner modernen Analysenmethode mehr auf dem Gras nachweisen läßt. Hinzu kommt, daß nach GEBEFUEGI u. a. (1977) TCDD auch photochemisch abgebaut wird.

Die Untersuchungen mit einer Reihe weiterer Wirkstoffe (PAULSON, 1975) sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Wenn auch die Nachweisgrenzen für die Wirkstoffe in der Milch nicht den in der DDR geforderten Werten für vernachlässigbare Rückstände (Nulltoleranzen) entsprechen, so stellen die Ergebnisse doch wichtige Anhaltspunkte dar.

Bei den mit Dinoseb durchgeführten Versuchen wurde auch auf den Metaboliten 2-sec. Butyl-4-nitro-6-aminophenol untersucht, der bei einer Nachweisgrenze von 0,1 mg/kg nicht nachweisbar war. Dabei ist zu erwarten, daß dieses Ergebnis auch auf das DNOC übertragen werden kann, denn sowohl Dinoseb als auch DNOC werden im Magensaft der Wiederkäuer abgebaut.

Mit anderen Wirkstoffen, wie Phenmedipham oder Trifluralin, wurden gleichfalls Untersuchungen mit <sup>14</sup>C-markierten Wirkstoffen durchgeführt, ohne daß in der Milch der Wirkstoff oder ein Metabolit nachweisbar war. Abschließend soll noch auf das Dalapon eingegangen werden, für das als sehr gut wasserlöslichen Wirkstoff eine Ausscheidungsrate von 0,3 % ermittelt wurde. Bei den im Versuch eingesetzten Dosierungen von 20 bis 300 mg Dalapon/kg Futter konnte dieser Wert ermittelt werden. Das bedeutet, daß bei der für das Dalapon geltenden Toxizitätsgruppe II eine Rückstandsmenge von unter 0,02 mg/kg in der Milch als rückstandsfrei gilt. Danach könnten Kühe Futter mit einem Dalapon-Gehalt von 2,0 mg/kg aufnehmen, wenn man einen Grünfütterverzehr von 40 kg zugrunde legt, ohne daß bei einer Milchleistung von 15 l/Tag Rückstände im Sinne des Gesetzes auftreten. Für die Festlegung eines endgültigen Wertes müßte die in den Organen und Geweben mögliche Rückstandsbildung mit berücksichtigt werden, auf die bei allen Wirkstoffen nicht eingegangen wurde. Die in den meisten Fällen genannten Dosierungen von 5 mg/kg im Futter sind für Herbizide ein so hohes Rückstandsniveau, daß es unter praktischen Bedingungen, nimmt man die Phenoxyalkansäuren heraus, in Futtermitteln nicht erreicht werden dürfte.

#### 5. Schlußfolgerungen

Die an Hand der verschiedenen Stoffgruppen vorgenommene generelle rückstandstoxikologische Bewertung der Herbizide ergab ein im Vergleich zu Insektiziden oder Fungiziden niedrigeres Rückstandsniveau, das durch Karenzzeiten und Anwendungsbegrenzungen sicher unterhalb der festgelegten MZR gehalten werden kann. Eine Nichtbeachtung dieser Normative führt unweigerlich zu einer Überschreitung der MZR, wie es das Beispiel des Einsatzes von Prometryn-Präparaten in Möhren zeigt. Deshalb darf die aus rückstandstoxikologischer Sicht generell günstige Bewertung der Herbizide zu keinen Nachlässigkeiten bei der Handhabung der Karenzzeiten und An-

wendungsbegrenzungen im Einzelfall führen. Für die Anwendung im VA zugelassene Herbizide können nicht ohne weiteres im NA eingesetzt werden, wenn es die Kultur aus phytotoxischer Sicht verträgt. Meist verändern sich hierbei die Rückstandsverhältnisse so entscheidend, so daß erst entsprechende Untersuchungen zur rückstandstoxikologischen Absicherung durchgeführt werden müssen. Dieser Umstand ist vorrangig beim Einreichen von Neuerervorschlägen zu beachten, gilt aber im gleichen Maße für die staatliche Zulassung.

Schließlich gibt eine in bestimmten Abständen durchzuführende hygienisch-toxikologische Einschätzung des Anwendungsumfanges einer Wirkstoffgruppe wichtige Hinweise für die Bewertung bestimmter Teilgruppen, wenn damit eine Analyse des Rückstandsniveaus in den Kulturen verbunden wird.

## 6. Zusammenfassung

Die Anwendung von Herbiziden und die in der DDR zugelassenen Präparate werden einer hygienisch-toxikologischen Wertung unterzogen. Dabei nahm vorrangig die Zahl der mindertoxischen Wirkstoffe zu, was wichtig für den Anwenderschutz ist.

Die rückstandstoxikologische Bewertung der Herbizide weist darauf hin, daß die Phenoxyalkansäuren als wichtigste Gruppe im Getreide zu keinen Rückstandsproblemen führen. Ihre Ausscheidung mit der Milch nach Aufnahme von rückstandshaltigem Futter kann durch Karenzzeiten verhindert werden. Bei den Triazinen werden die Rückstandsbildung von Prometryn in Möhren dargestellt und Hinweise zur Produktion von einwandfreien Rohstoffen für die Kleinkinderfütterung gegeben.

Auf die Karbamate und die Dinitrophenol-Derivate wird kurz eingegangen. Ebenso wird auf Ergebnisse von anderen Herbiziden zur Ausscheidung mit der Milch hingewiesen.

## Резюме

Рассмотрение проблемы применения гербицидов в растениеводстве с точки зрения токсикологии остатков

Рассматривается проблема применения гербицидов и оцениваются разрешенные для применения в ГДР гербицидные препараты с точки зрения гигиены и токсикологии. Отмечается увеличение в первую очередь числа менее токсичных действующих веществ, что имеет значение для охраны труда лиц, работающих с гербицидами. При оценке гербицидов в аспекте токсикологии остатков было установлено, что феноксиликановые кислоты как основная группа применяемых в посевах зерновых культур действующих веществ, не являются проблемой в отношении их остатков. Выделение названных кислот с молоком, после скармливания коровам содержащего остатки корма, можно предотвратить соблюдением сроков ожидания.

Из триaziнов рассматривается прометрин и накопление остатков его в корнеплодах моркови. Даны рекомендации по производству безупречного сырья для приготовления про-

мышленностью готовой пищи для детей раннего возраста. Коротко сообщается о карбаматах и производных динитрофенола. Кроме того приведены результаты исследований о выделении других гербицидов с молоком.

## Summary

Residue-toxicological evaluation of herbicide use in crop production

The use of herbicides and the preparations approved in the GDR are subjected to sanitary-toxicological evaluation. Special increase was found above all in the number of less toxic active ingredients, this being important to protecting the health of the appliers. Herbicide evaluation from the point of view of residue toxicology indicates that phenoxyalkane acids, i.e. the most important group for use in cereals, do not produce any residue problems. Excretion in the milk after eating forage containing such residues can be prevented by setting up waiting periods.

Regarding triazines, an outline is given of the dynamics of prometryne residues in carrots and directions are given regarding the production of safe raw materials for baby food. The carbamates and dinitrophenol derivatives are briefly considered. Furthermore, attention is drawn to results relating to other herbicides and their excretion in the milk.

## Literatur

- BEITZ, H.; GOEDICKE, K.-J.: Schlussfolgerungen aus dem Giftgesetz für den Umgang mit Pflanzenschutzmitteln und Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse und deren Einstufung. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 32 (1978), S. 7-12
- BEITZ, H.; KNAPEK, R.; NETSCH, W.: Ergebnisse der Zusammenarbeit zwischen der VRP und der DDR unter besonderer Berücksichtigung der veterinärtoxicologischen Absicherung des Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 33 (1979), S. 200-206
- GEBEFUEGL, I.; BAUMANN, R.; KORTE, F.: Photochemischer Abbau von TCDD unter simulierten Umweltbedingungen. Nat.-Wiss. 64 (1977), S. 486-487
- GRÄSER, H.: Biochemie und Physiologie der Phytoeffektoren. Berlin, VEB Dt. Verl. d. Wiss., 1978, S. 331-386
- GRUBNER, P.; RODER, W.: Möglichkeiten der chemischen Rückstandsuntersuchung bei der Aufklärung bzw. Verhütung von Herbizidschäden an Kulturpflanzen. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 32 (1978), S. 97-101
- HEINISCH, E.: Zur ökologischen Bewertung polychlorierter Dibenzo-p-dioxine. Sitz.-Ber. Dt. Akad. Landwirtschaft.-Wiss. Berlin 21 N (1977), S. 19-40
- LEROY, B. E.; HERMANN, J. L.; MILLER, P. W.; WETTERS, J. H.: Residue study of phenosay herbicides in milk and cream. J. Agric. Food Chem. 20 (1972), S. 963-967
- LOHS, K.-H.: Zur Chemie und Toxikologie der Dioxine. Sitz.-Ber. Dt. Akad. Landwirtschaft.-Wiss. Berlin 21 N (1977), S. 3-18
- PAULSON, D.: Metabolic Gates of herbicides in animals in Residue Reviews. Vol. 58, (1975) p. 1.105
- REIFENSTEIN, H.; HEINISCH, E.: Rückstandsuntersuchungen an Möhren nach Behandlung mit Prometryn, Propazin und Chlorpropham. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 27 (1973), S. 84-86

## Anschrift der Verfasser:

Dr. sc. H. BEITZ

Dr. M. STOCK

Institut für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR  
1532 Kleinmachnow  
Stahnsdorfer Damm 81