

ISSN 0323-5912

**Nachrichtenblatt
für den
Pflanzenschutz
in der DDR**

**7
1983**

Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der Deutschen Demokratischen Republik



**Pflanzen-
schutzmittel
und
Umweltschutz**

Pflanzenschutzmittel und Umweltschutz

Aufsätze	Seite
BANASIAK, U.; BINNER, R.; GOEDICKE, H.-J.; GRÜNDEL, D.: Neue Ergebnisse zum Rückstandsverhalten von Dichlorprop in Getreide	133
SCHMIDT, H.; WINKLER, R.; BEITZ, H.; FIEDLER, St.: Ergebnisse der chemisch-physikalischen Inaktivierung herbizidverunreinigter Abwässer	136
BEITZ, H.; BANASIAK, U.: Rückstandstoxikologische Bewertung des Einsatzes von Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse in der DDR	141
GRÜBNER, P.: Ergebnisse zum Vorkommen persistenter Herbizide in Böden aus der Praxis und ihre Bedeutung	145
LINK, V.; SIEBER, K.; KÖNNIG, M.: Zum Rückstandsverhalten des Herbizids Elburon	149
Aus Fachzeitschriften sozialistischer Länder	152

Vorschau auf Heft 8 (1983)

Zum Thema „Maßnahmen im Obst- und Gemüsebau“ werden folgende Beiträge erscheinen:

- Wirksamkeit von Filitox gegen Kohleulenraupen sowie Mehligler Kohlblattlaus
- Einsatz von Herbiziden in Gemüse
- Mechanische und chemische Unkrautbekämpfung bei Zwiebelgemüse
- Biologie, Überwachung und Bekämpfung der Apfelblattmirmotte
- Schonung der Nutzarthropoden im Obstbau
- Resistenzforschung und -züchtung bei Gemüse

Herausgeber: Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der Deutschen Demokratischen Republik.
 Vorsitzender des Redaktionskollegiums: Dr. H.-G. BECKER ;
 verantwortlicher Redakteur: Dr. G. MASURAT.
 Anschrift der Redaktion: 1532 Kleinmachnow, Stahnsdorfer Damm 81, Tel.: 2 24 23.
 Redaktionskollegium: Dr. W. BEER, Prof. Dr. H. BEITZ, Prof. Dr. R. FRITZSCHE, Dr. H. GÖRLITZ, Dr. E. HAHN, Dr. W. HAMANN, Prof. Dr. W. KRAMER, Dr. G. LEMBCKE, Dr. G. LUTZE, Prof. Dr. H. J. MÜLLER, Dr. H.-J. PLUSCHKEL, Dr. W. RODEWALD, Dr. H. ROGOLL, Dr. P. SCHWÄHN, Prof. Dr. D. SPAAR.
 Verlag: VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag, 1040 Berlin, Reinhardtstr. 14, Tel.: 2 89 30.
 Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. ZLN 1170 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR.
 Erscheint monatlich. Bezugspreis: monatlich 2,- M. Auslandspreis siehe Zeitschriftenkatalog des Außenhandelsbetriebes der DDR - BUCHEXPORT. Bestellungen über die Postämter. Bezug für BRD, Westberlin und übriges Ausland über den Buchhandel oder den BUCHEXPORT, VE Außenhandelsbetrieb der DDR, 7010 Leipzig, Leninstr. 16, PSF 160.
 Anzeigenannahme: Für Bevölkerungsanzeigen alle Annahmestellen in der DDR, für Wirtschaftsanzeigen der VEB Verlag Technik, 1020 Berlin, Oranienburger Str. 13-14, PSF 293. Es gilt Preiskatalog 286/1.
 Nachdruck, Vervielfältigungen und Übersetzung in fremde Sprachen des Inhalts dieser Zeitschrift - auch auszugsweise mit Quellenangaben - bedürfen der schriftlichen Genehmigung des Verlages. - Die Wiedergabe von Namen der Pflanzenschutzmittel in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichengesetzgebung als frei zu betrachten wären.
 Druck: Druckerei „Wilhelm Bahms“, 1800 Brandenburg (Havel) I-4-2-51 307
 Artikel-Nr. (EDV) 18233 - Printed in GDR

Institut für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR

Ursula BANASIAK, Rainer BINNER, Hans-Jürgen GOEDICKE und Detlef GRÜNDEL

Neue Ergebnisse zum Rückstandsverhalten von Dichlorprop in Getreide

1. Einleitung

Phenoxyalkansäuren stellen in der DDR die wichtigste herbizide Wirkstoffgruppe dar, da sie auf ca. 46 % der mit Herbiziden behandelten Flächen zum Einsatz kommen (BEITZ und STOCK, 1980).

Der Wirkstoff Dichlorprop (2,4-Dichlorphenoxypropionsäure), der in den Präparaten SYS 67 PROP und SYS 67 Gebifan enthalten ist, ist von großer volkswirtschaftlicher Bedeutung, so daß in diesem Zusammenhang die Frage nach der hygienisch-toxikologischen Beurteilung dieses Wirkstoffes aufgeworfen werden muß.

Im Jahre 1975 definierte die Expertengruppe für Pflanzenschutzmittelrückstände der Weltgesundheitsorganisation (WHO) den Begriff „Pflanzenschutzmittelrückstand“ als „... eine Substanz oder ein Substanzgemisch in menschlichen und tierischen Nahrungsmitteln, die aus der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln resultieren, einschließlich spezifischer Derivate, wie Abbau- und Umwandlungsprodukte, Reaktionsprodukte und Verunreinigungen von toxikologischer Bedeutung“. Somit sind bei einer Beurteilung des Rückstandsverhaltens eines Pflanzenschutzmittels außer dem Wirkstoff toxikologisch relevante Metabolite zu berücksichtigen.

Wirkstoffe von Pflanzenschutzmitteln unterliegen den Stoffwechselvorgängen des jeweiligen biologischen Systems und werden dabei chemisch verändert. Die entstehenden Folgeprodukte haben fast immer die ursprüngliche biologische Wirkung der Ausgangsverbindung verloren. Die Gesamtheit der chemischen Umwandlungen, die im biologischen System stattfinden können, wird als Metabolismus bezeichnet. Da Metabolite meist von geringerer Toxizität als die Muttersubstanz sind, werden diese Biotransformationen oft als Entgiftungsreaktionen und somit als Schutzfunktion des Organismus gegen Fremdstoffe interpretiert. In Pflanzen sind die hauptsächlichsten Reaktionen Hydrolyse, Oxidation und Konjugatbildung mit Aminosäuren und Zuckern, wobei hydrophile Verbindungen entstehen.

2. Analysemethoden

Die Methode der Wahl zur Aufklärung der Biotransformation von Wirkstoffen ist die Radiochemie. Da bisher kein radioaktiv markiertes Dichlorprop zur Verfügung stand, wurde versucht, mittels chromatographischer Analyseverfahren, wie Dünnschichtchromatographie (DC), Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) und Gaschromatographie (GC) die Mutter-

substanz sowie Abbauprodukte und Konjugate nachzuweisen. Auf Grund von Literaturangaben (CHKANIKOV u. a., 1978; CLIMIE und HUTSON, 1979; DOROUGH, 1979) wurde das in Abbildung 1 dargestellte Metabolismusmodell in Analogie zum strukturähnlichen 2,4-D zur Grundlage der Herstellung

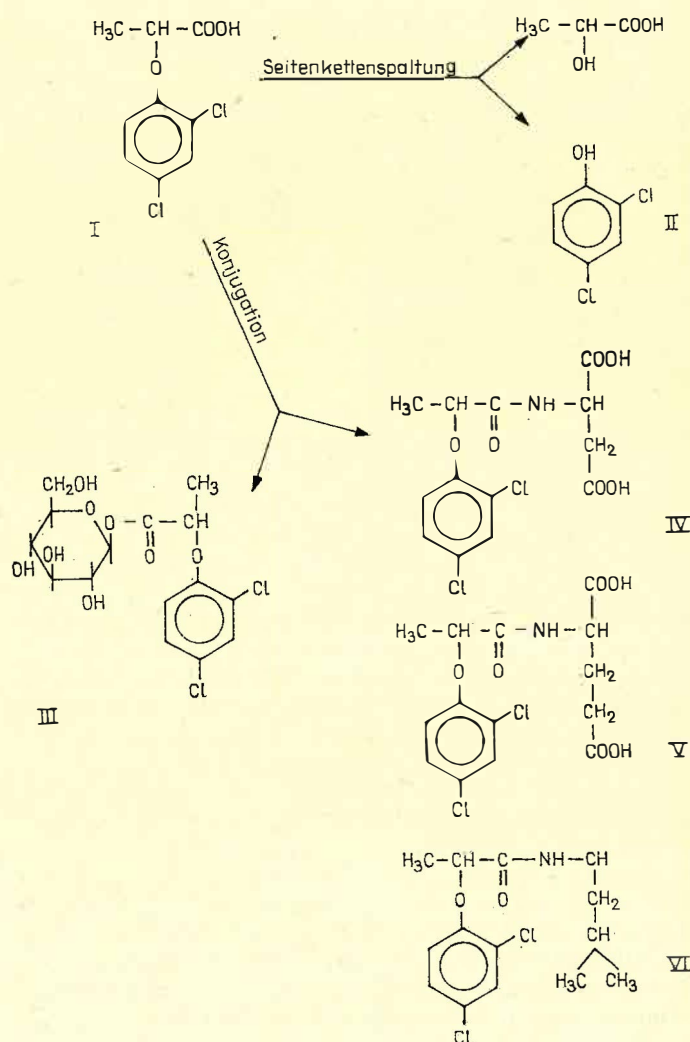


Abb. 1: Metabolismusmodell; Dichlorprop (I), 2,4-Dichlorphenol (II), Dichlorprop-β-Glucosester (III), Dichlorprop-Asparaginsäurekonjugat (IV), Dichlorprop-Glutaminsäurekonjugat (V), Dichlorprop-Leucinkonjugat (VI)

Berichtigung: Am α-Kohlenstoffatom des Leucin-Restes muß -COOH ergänzt werden.

von Referenzsubstanzen angenommen. Als Vertreter der Verbindungen mit Aminosäuren wurden die Leucin- (VI), Asparginsäure- (IV) und Glutaminsäurekonjugate (V) des Dichlorprop (I) synthetisiert. Als Glucosid konnte der leicht hydrolysierbare β -Glucoseester (III) der 2,4-Dichlorphenoxypropionsäure präparativ gewonnen werden. 2,4-Dichlorphenol (II) und 2,4-Dichlorphenoxypropionsäure (I) waren kommerziell verfügbar.

Es wurde der Versuch unternommen, chromatographische Gruppenbestimmungsmethoden zur Bestimmung des Dichlorprop und seiner Metabolite in Pflanzen zu erarbeiten.

2.1. Dünnschichtchromatographie

Es kam ein dünnschichtchromatographisches Verfahren unter Einsatz von vorgereinigten Silufol-Fertigplatten zur Anwendung, bei dem nach Entwickeln mit stark polaren Laufmittelmischungen, wie Benzen : Dioxan : Ameisensäure (90 : 25 : 2) sowie Ether : Petroether : Ameisensäure (70 : 90 : 2) die Substanzen I bis VI mittels UV-Detektion bei 290 nm mit einem Dünnschicht-Scanner CS-910 der Firma Shimadzu bestimmt werden können. Die geringsten detektbaren Mengen liegen zwischen 80 ng (2,4-Dichlorphenol) und 300 ng (Dichlorprop-Aminosäurekonjugate).

Dieses Verfahren ist jedoch wegen Detektionsstörungen durch Inhaltsstoffe nur begrenzt für die quantitative Bestimmung der Metabolite in Pflanzenproben anwendbar und erfordert hochreine Extrakte.

2.2. Hochdruckflüssigchromatographie

Es wurde eine hochdruckflüssigchromatographische Gruppenmethode zur direkten Bestimmung von Dichlorprop, seiner Leucin-, Asparginsäure- und Glutaminsäurekonjugate sowie von 2,4-Dichlorphenol (Substanzen I, II, IV, V, VI) erarbeitet. Das Trennverfahren beruht auf dem Einsatz von Li Chrosorb Diol als Träger mit einer mobilen Phase aus Essigsäureethylester : Essigsäure : Hexan in Gradiententechnik, wobei mittels UV-Detektion bei 280 nm geringste detektbare Mengen von 35 ng für Dichlorprop, 30 ng für 2,4-Dichlorphenol und 100 ng für die Aminosäurekonjugate erreicht wurden. Die beschriebene HPLC-Methode erfordert vor allem hochreine Analysenproben.

2.3. Gaschromatographie

Es wurden gaschromatographische Verfahren zur getrennten Bestimmung der Substanzen I, II, IV, V und VI entwickelt. Dichlorprop wurde als 2,4-Dichlorphenoxypropionsäuremethylester an den Trennsäulen 5 % OV 225 und 5 % Polyethylenglykolphthalat auf Varaport 30 (80 bis 100 mesh) mittels Elektroneneinfangdetektor bei 170 °C Säulentemperatur bestimmt. Die Bestimmung der Dichlorprop-Aminosäure-Konjugate gelingt ebenfalls nach Derivatisierung mit Diazomethan als Methylester an den Trennsäulen 5 % DC 200 und 5 % OV 101 mittels Elektroneneinfangdetektor (ECD) bei einer Säulentemperatur von 210 °C. Das toxikologisch relevante 2,4-Dichlorphenol ist unterderivatisiert bei einer Säulentemperatur von 140 °C an den Trennsäulen 5 % Carbowax und 2 % FFAP auf Varaport 30 mit ECD gut bestimmbar. Im ng-Bereich konnte der β -Glucoseester (III) der 2,4-Dichlorphenoxypropionsäure gaschromatographisch nicht direkt, sondern nur nach enzymatischer Spaltung zu Dichlorprop bestimmt werden.

Auf Grund der unterschiedlichen chemischen Natur der Substanzen I bis VI kamen verschiedene Extraktions- und Reinigungsverfahren zur Anwendung, die bei den jeweiligen Versuchen beschrieben werden.

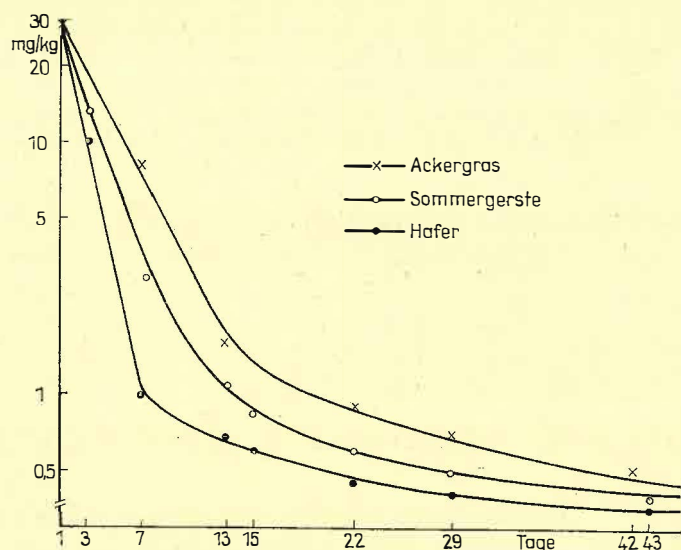


Abb. 2 Rückstandsdynamik von Dichlorprop

3. Pflanzenuntersuchungen

3.1. Dichlorprop-Rückstände

1981 wurden vom VEB Synthesewerk Schwarzheide parallel an Sommergerste, Hafer und Ackergras Freilandversuche mit 3 l/ha SYS 67 Gebifan angelegt (Abb. 2). Zur Extraktion wurde Essigsäureethylester verwendet und eine säulenchromatographische Reinigung an Aluminiumoxid durchgeführt. Die Dichlorprop-Rückstände verringerten sich von ca. 30 mg/kg am Tag der Behandlung auf 1 bis 3 mg/kg bei Hafer und Gerste bzw. ca. 8 mg/kg bei Ackergras nach einer Woche. Auf Grund der geringeren Massezunahme waren bei Ackergras stets höhere Rückstandswerte als bei den Getreideproben nachzuweisen. Zur Ernte waren in Körnern von Hafer keine (weniger als 0,01 mg/kg) und von Gerste 0,02 mg/kg nachweisbar. In Hafer- und Gerstestroh lagen die Rückstände bei 0,3 mg/kg.

3.2. Bildung von Metaboliten

Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung von Wintergerste aus einem Freilandversuch, wobei die Pflanzen im

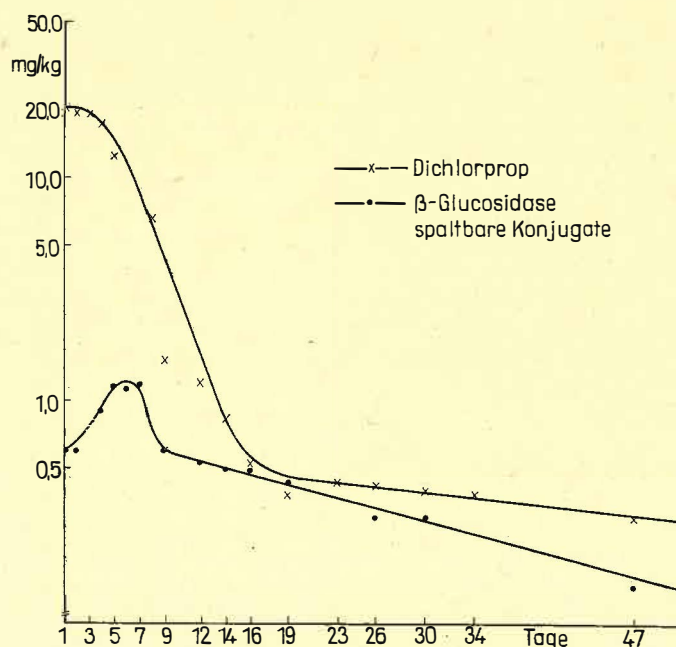


Abb. 3: Metabolismus von Dichlorprop an Wintergerste

Feekes-Stadium 6 mit 4 l/ha SYS 67 PROP behandelt worden waren. In den ersten beiden Wochen nach der Behandlung wurde täglich eine Probe der oberirdischen Pflanzenteile gezogen. Zur Untersuchung wurden die Pflanzen homogenisiert, mit Methanol extrahiert und der Extrakt zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, welches fünfmal mit einer entsprechenden Menge Diethylether extrahiert wurde. Nach weiterer Reinigung und Derivatisierung mit Diazomethan wurde die in der Etherphase gelöste Muttersubstanz Dichlorprop bestimmt. Es ist ersichtlich, daß sich die Dichlorprop-Rückstände von 20 mg/kg als Initialrückstand nach 16 Tagen auf 0,5 mg/kg vermindert haben.

Die Wasserphase wurde bei pH 4,6 mit Cellulase versetzt, um die Glucoside der 2,4-Dichlorphenoxypropionsäure enzymatisch zu spalten. Nach weiteren Reinigungsoperationen und Derivatisierung erfolgt die Bestimmung der β -Glucosidase-spaltbaren Konjugate als 2,4-Dichlorphenoxypropionsäuremethylester. Zwischen 6 und 8 Tagen nach der Behandlung der Gerstepflanzen erreicht die Bildung β -Glucosidase-spaltbarer Konjugate mit 1,2 mg/kg ein Maximum.

Aus toxikologischen Gründen war es von besonderem Interesse, die Bildung von 2,4-Dichlorphenol in Pflanzen als Abbauprodukt des Dichlorprop zu überprüfen. Die Extraktion des Metaboliten aus dem zerkleinerten Pflanzenmaterial erfolgte mit angesäuertem Wasser durch Erwärmen auf 95 °C. Die wäßrige Lösung wurde mit Ether extrahiert, säulenchromatographisch gereinigt und mit Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Ansäuern wurde mit einer definierten Menge n-Hexan versetzt, geschüttelt und direkt aus der Hexanphase in den Gaschromatographen injiziert.

Winterroggen wurde im Freiland zur Zeit des Feekes-Stadiums 6 mit 4 l/ha SYS 67 PROP behandelt und das oberirdische Pflanzenmaterial auf Dichlorprop- und 2,4-Dichlorphenol-Rückstände untersucht. Abbildung 4 zeigt, daß sich die Dichlorprop-Rückstände von 80 mg/kg am ersten Tag auf 1 mg/kg nach 15 Tagen stetig verminderten. Da das applizierte Präparat von der Herstellung her als Verunreinigung 2,4-Dichlorphenol enthielt, waren in den Pflanzen unmittelbar nach der

Behandlung ca. 0,1 mg/kg nachweisbar. Die 2,4-Dichlorphenol-Rückstände erhöhten sich bis zum 11. Tag auf 0,25 mg/kg, um nach weiteren fünf Tagen schnell auf 0,04 mg/kg abzusinken. In den erntereifen Körnern waren keine Rückstände (weniger als 0,01 mg/kg) nachweisbar.

Aminosäurekonjugate konnten bisher weder mit den beschriebenen DC-, HPLC- und GC-Verfahren in den untersuchten Getreidepflanzen eindeutig nachgewiesen werden. Gegenwärtig wird diese Problematik noch bearbeitet. Des Weiteren steht die gaschromatographisch-massenspektroskopische Charakterisierung der bestimmten 2,4-Dichlorphenol-Rückstände sowie der β -Glucosidase-spaltbaren Konjugate aus.

4. Diskussion der Ergebnisse

In der DDR wurden die Phenoxyalkansäuren in der „Anordnung über Rückstände von Pflanzenschutzmitteln und Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse in Lebensmitteln“ (o. V., 1980) in die Toxizitätsstufe II mit weniger als 0,02 mg/kg als praktisch rückstandsfrei eingestuft. Im Falle des Getreides gilt für Dichlorprop eine maximal zulässige Rückstandsmenge (MZR) von 0,05 mg/kg. Aus Literaturangaben (MAIER-BODE, 1971; STUPNIKOV und MAMLEV, 1968) sowie eigenen Untersuchungen aus den Jahren 1976 bis 1982 geht hervor, daß bei sachgerechter Anwendung der Präparate der MZR-Wert für Dichlorprop-Rückstände in Getreidekörnern in der Regel unterschritten wird.

Ob Metabolite zu relevanten Rückständen zu zählen sind, hängt nach FREHSE (1980) von ihren toxikologischen Eigenschaften, ihrem Vorhandensein in bedeutenden Mengen und von der Empfindlichkeit der zu ihrer Bestimmung angewendeten analytischen Methoden ab. In der DDR sind deshalb in der bereits zitierten MZR-Anordnung (o. V., 1980) derartige Metabolite gesondert ausgewiesen, so z. B. die Oxidationsprodukte der insektiziden Phosphorsäureester und fungiziden Dithiocarbamate. Zu den Metaboliten der Phenoxyalkansäuren gibt es keine derartigen Festlegungen.

Auf Grund der bisherigen Ergebnisse kann eingeschätzt werden, daß Dichlorprop-Aminosäure-Konjugate (IV, V, VI) wegen des äußerst geringen gaschromatographisch nicht nachweisbaren Vorkommens in Getreide toxikologisch nicht von Bedeutung sind. Auch die nachgewiesenen β -Glucosidase-spaltbaren Konjugate, die nach ca. 11 Tagen Maximalwerte um 1 mg/kg erreichen, sind toxikologisch neben den zur gleichen Zeit im Pflanzenmaterial vorhandenen relativ großen Mengen der Muttersubstanz nicht relevant.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß 2,4-Dichlorphenol als relevanter Rückstandsbildner auftritt, wenn man die Rückstandsdynamik des Dichlorprop und seiner Metabolite verfolgt. Dabei muß man feststellen, daß die Toxizitätswerte für 2,4-Dichlorphenol durchaus eine Berücksichtigung bei der hygienisch-toxikologischen Bewertung erfordern.

Für die Verwendung des Getreides als Lebensmittel ist es jedoch entscheidend, daß in den erntereifen Körnern keine 2,4-Dichlorphenol-Rückstände (weniger als 0,01 mg/kg) nachweisbar waren und somit keine Gefährdung der Verbraucher erfolgt.

5. Zusammenfassung

Zur rückstandstoxikologischen Beurteilung der Kontamination von Futter- und Lebensmitteln durch einen Wirkstoff sind Untersuchungen zur Rückstandsdynamik an Pflanzen sowie die Bestimmung der Rückstände in den Ernteprodukten notwendig. Dabei sind relevante Metabolite zu erfassen. Mittels dünnschicht-, gas- und hochdruckflüssigchromatographischer Analysenverfahren wurde die Rückstandsdynamik von Dichlorprop und relevanten Metaboliten an Getreide und Acker-

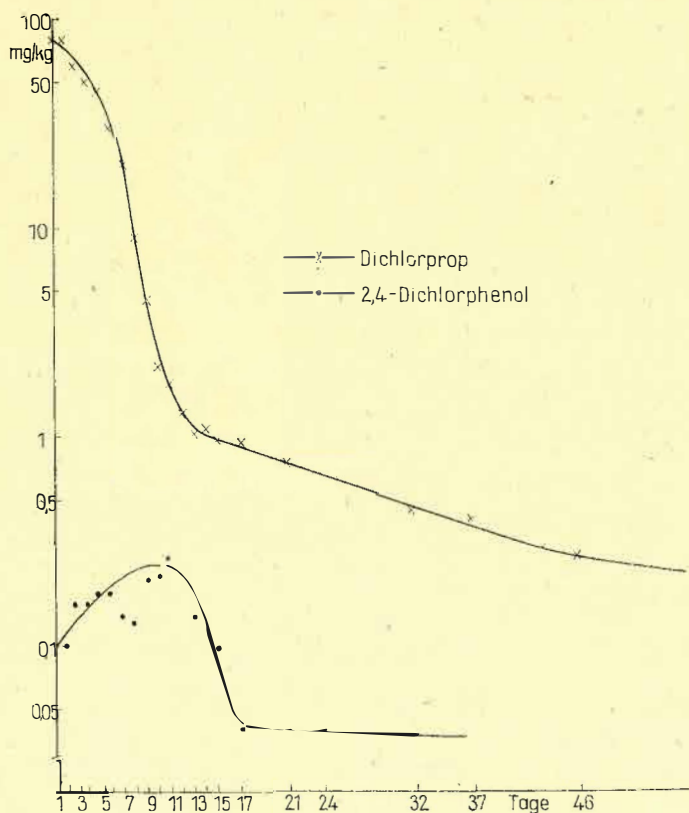


Abb. 4: Metabolismus von Dichlorprop an Winterroggen

gras verfolgt. Bei sachgerechter Anwendung der Präparate wird der MZR-Wert für Dichlorprop von 0,05 mg/kg in Getreidekörnern unterschritten. 2,4-Dichlorphenol tritt als Rückstandsbildner in den ersten 15 Tagen nach der Applikation in Mengen bis 0,25 mg/kg auf. In den erntereifen Körnern waren keine 2,4-Dichlorphenol-Rückstände (weniger als 0,01 mg/kg) nachweisbar.

Резюме

Новые результаты о поведении остаточных количеств дихлорпропа в зерновых культурах

Для токсикологической оценки загрязнения кормовых и пищевых продуктов остатками действующего вещества необходимо изучать динамику остаточных количеств в растениях и определять остатки в продуктах урожая. При этом надо учитывать важные метаболиты. При помощи тонкослойной, газовой и жидкофазной хроматографии высокого давления изучена динамика остаточных количеств дихлорпропа и его важных метаболитов в зерновых культурах и сеяных травах. При правильном применении препаратов остаточные количества дихлорпропа порядка 0,05 мг/кг в зернах ниже максимально допустимых количеств. Спустя 15 дней после применения 2,4-дихлорфенола образуются остаточные количества до 0,25 мг/кг. В зрелых зернах остаточных количеств 2,4-дихлорфенола (< 0,01 мг/кг) не было обнаружено.

Summary

Recent results regarding dichlorprop residues in grain

For toxicological rating of the contamination of feed and foodstuffs with residues from an active ingredient it is necessary to investigate its residue dynamics on plants and to determine the residues in crop products. Relevant metabolites must be recorded for that purpose. Thin-layer chromatography, gas chromatography and high-pressure liquid

chromatography are used to follow up the dynamics of residues from dichlorprop and relevant metabolites on grain and field grass. If the preparations are applied according to standard, residues from dichlorprop in grain kernels remain below the maximum permissible level of 0.05 mg/kg. 2,4-dichlorophenol gives up to 0.25 mg/kg residues during the first 15 days after application. No 2,4-dichlorophenol residues (< 0.01 mg/kg) were detected in kernels ready for harvest.

Literatur

- BEITZ, H.; STOCK, M.: Rückstandstoxikologische Beurteilung der Anwendung von Herbiziden in der Pflanzenproduktion. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 34 (1980), S. 133-137
- CHKANIKOV, D. J.; MAKEEV, A. M.; PAVLOVA, N. N.; NASAROVA, T. A.: Ostaki 2,4-D v pshenitsi i kornovykh zlahakh. Chim. sel'skom Choz. 5 (1978), S. 51-54
- CLIME, J. G.; HUTSON, D. H.: Conjugation reactions with amino acids including glutathione. In: Advances in pesticide science. Hrsg. Geissbuehler, H.; Oxford, Pergamon Press 3 (1979), S. 537-546
- DOROUGH, H. W.: Conjugation reactions of pesticides and their metabolites with sugars. In: Advances of pesticide science. Hrsg.: Geissbuehler, H.; Oxford, Pergamon Press 3 (1979), S. 526-536
- FREHSE, H.: Characterization and determination of pesticide residues. IUPAC Commission on pesticide chemistry, Leverkusen, 1980
- MAIER-BODE, H.: Herbizide und ihre Rückstände. Stuttgart, Verl. Eugen Ulmer, 1971, S. 81-82
- STUPNIKOV, A. A.; MAMLEV, S. P.: Opredeleñije 2,4-D v fiziologičeskij spelman zerne polej obrabotanykh gerbicidom. Chim. sel'skom Choz. 4 (1968), S. 34-37
- o. V. Anordnung über Rückstände von Pflanzenschutzmitteln, Vorratsschutzmitteln und Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse in Lebensmitteln - Rückstandsmengen-Anordnung - vom 3. 6. 1980. GBl. 1980, Sdr. Nr. 1054

Anschrift der Verfasser:

Dr. U. BANASIAK
Dipl.-Chem. R. BINNER
Dr. H.-J. GOEDICKE
Dipl.-Chem. D. GRÜNDEL
Institut für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR
DDR - 1532 Kleinmachnow
Stahnsdorfer Damm 81

Institut für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR

Heinz SCHMIDT, Reinhard WINKLER, Horst BEITZ und Stefan FIEDLER

Ergebnisse der chemisch-physikalischen Inaktivierung herbizidverunreinigter Abwässer

1. Gesetzliche Anforderungen und ihre Relevanz für die Inaktivierung herbizidverunreinigter Abwässer

Die Anforderungen an den Umgang mit Wasserschadstoffen wurden durch das Wassergesetz vom 2. 7. 1982 (o. V., 1982a) umfassend neu geregelt. Da zu den Wasserschadstoffen nach § 31 der 1. Durchführungsbestimmung zum Wassergesetz (o. V., 1982b) alle Gifte (o. V., 1980) und die in der Liste der Wasserschadstoffe (o. V., 1981) enthaltenen Chemikalien gehören, treffen für den Umgang mit Pflanzenschutzmitteln (PSM) und Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse (MBP) grundsätzlich alle Bestimmungen des Wassergesetzes zu. Damit werden für die agrochemischen Zentren (ACZ) und Pflanzenproduktionsbetriebe (z. B. LPG, VEG, GPG), die Pflanzenschutzmaßnahmen durchführen, eine Reihe von Regelungen aus den älteren Rechtsvorschriften präzisiert bzw. erweitert.

Aus der Sicht des Anfalls an PSM- und MBP-haltigen Wassern und Brüheresten (folgend PSM-Abwässer genannt) bedeutet das, daß

- nach § 25 des Wassergesetzes Wasserschadstoffe grundsätzlich nicht in Gewässer oder öffentliche Abwasseranlagen eingebracht werden dürfen, der gefahrlose Umgang mit den Wasserschadstoffen zu sichern ist, die dazu notwendigen Anlagen zu errichten sowie die erforderlichen Sicherheitsvorkehrungen entsprechend der Schädlichkeit der Präparate zu treffen sind;
- nach § 15 des Wassergesetzes die Abwässer so zu behandeln sind, daß hygienische Erfordernisse gewahrt werden sowie
- nach § 12 des Wassergesetzes die Betriebe alle Möglichkeiten der Mehrfachnutzung und Kreislaufführung des Wassers zu berücksichtigen haben, um eine rationelle Wasser-

verwendung durchzusetzen, wie sie auch im Beschluß des Ministerrates vom 16. 6. 1981 über die Direktive zur rationalen Wassernutzung im Fünfjahrplanzeitraum 1981 bis 1985 verlangt wird.

Allein diese grundsätzlichen Forderungen unterstreichen die Bedeutung

- der Errichtung von Waschplatten und abflußlosen Speicherbecken zur Sammlung von PSM-Abwässern sowie
- der folgenden Inaktivierung der gesammelten Abwässer.

Die bisherigen Darstellungen zur chemisch-physikalischen Inaktivierung durch Kalkung und Belüftung sowie Adsorption an Industrieaschen gaben vorrangig Hinweise zur Inaktivierung von Insektiziden und Fungiziden sowie zu technologischen Problemen (BEITZ u. a., 1982a; BEITZ u. a., 1982b; WINKLER, u. a., 1982). Mit Ausnahme der für die geschlossenen Obstanbaugebiete zuständigen agrochemischen Zentren (z. B. ACZ Groß Kreuz) fallen in weitaus größerem Umfang herbizidhaltige Abwässer als fungizid- und insektizidhaltige Abwässer an. Sie lassen sich mit dem o. g. zweistufigen Inaktivierungsverfahren gleichfalls dekontaminieren, wozu eine Einschätzung der Wirksamkeit der Verfahrensstufen gegenüber den verschiedenen herbiziden Wirkstoffen gegeben werden soll.

Die Bedeutung der Wirkstoffe für die ganzjährig zu betreibenden Inaktivierungsanlagen in den ACZ wird im wesentlichen durch folgende Faktoren bestimmt:

- Gesamteinsatzmenge bzw. -behandlungsfläche,
- Präparate- bzw. Brüheaufwandmenge,
- Dauer der Anwendungskampagne.

Daraus ergeben sich

- der Grad der Belastung des Abwassers und
- die möglichen Kombinationen mit anderen Wirkstoffen.

In Tabelle 1 werden, bezogen auf die 1980 der sozialistischen Landwirtschaft zur Verfügung gestellten Präparate, die darin enthaltenen Wirkstoffmengen (BEITZ u. a., 1982b) aufgelistet, aus denen sich eine Wertigkeit ableiten läßt, wenn man ihre toxikologischen Eigenschaften mit beachtet. Eine etwas andere Rangfolge ergibt sich unter Zugrundelegen der 1980 mit den verschiedenen Herbizidgruppen behandelten Fläche. Danach stehen die Phenoxyalkansäuren mit einem Anteil von ca. 40 % an erster Stelle, gefolgt von den Triazinen (ca. 30 %), den Carbamaten und den chlorierten aliphatischen Carbonsäuren und Aldehyden. Weiterhin verdeutlicht Tabelle 2 durch die ausgewählten Wirkstoffe, daß sich große Unterschiede im Gehalt der Wirkstoffe in den Abwässern ergeben, wenn man unterstellt, daß immer der relativ gleiche Anteil durch das Waschen der Pflanzenschutzmaschinen oder Transportfahrzeuge in das Abwasser gelangt.

Schließlich weisen einige Herbizide nur einen relativ begrenzten Anwendungszeitraum auf (z. B. Rübenherbizide bei der Vor- oder Nachaufaufwendung, Spezialherbizide für Gemüsekulturen), während Triazinderivate, wie das Simazin, beinahe in der gesamten Vegetationsperiode in den verschiedenen Kulturen eingesetzt werden können. Daraus resultiert, daß Triazine im Gemisch mit den verschiedensten Herbiziden, Insektiziden und Fungiziden in den PSM-Abwässern vorkommen.

Tabelle 1

Anteil der Herbizid-Wirkstoffgruppen an der der Landwirtschaft im Jahre 1980 bereitgestellten Wirkstoffmenge

Herbizide	100 %
davon chlorierte aliphatische Carbonsäuren und Aldehyde	35,1 %
Phenoxyalkansäuren	21,8 %
s-Triazine	11,8 %
Carbamate und Phenylharnstoffe	9,4 %
Diphenylether	2,5 %
übrige N-Heterocyklen	2,5 %

Tabelle 2

Wirkstoffe und Wirkstoffaufwandmengen für den selektiven Einsatz ausgewählter Herbizide

Präparat	Wirkstoff	Wirkstoffaufwandmenge (kg/ha)
Betanal	Phenmedipham	0,48 ... 0,96
Bi 3411-Neu	Chloralhydrat + Chloralmethylhalbacetat	16,8 ... 46,8
Elbatan	Lenacil	0,6 ... 1,6
Patoran	Metobromuron	0,5 ... 2,5
Spritz-Hormin	2,4-D	0,5 ... 1,5
SYS 67 Gebifan	Dichlorprop	1,0 ... 2,0
SYS 67 Omnidel	Dalapon	6,8 ... 25,5
Trizilin	Nitrofen	1,25 ... 2,5
Uvon	Prometryn	0,75 ... 1,5
Yrodazin	Simazin	0,24 ... 2,0

2. Verwendete Untersuchungsmethoden

Entsprechend der Aufgabenstellung mußten zunächst aussichtsreiche und rationelle Untersuchungsverfahren zur Inaktivierung ausgewählt und unter Laborbedingungen umfassend getestet werden. Dabei wurde auf die bereits gesammelten Erfahrungen bei der Inaktivierung von mit Insektiziden und Fungiziden kontaminierten Abwässern zurückgegriffen (WINKLER und BEITZ, 1979). Die bisherigen Untersuchungsergebnisse weisen die Abwasserbehandlung mit Kalk bei gleichzeitiger Belüftung und die Adsorption als bedeutende Möglichkeiten der Inaktivierung der PSM-Abwässer aus, wobei die Kombination dieser Methoden besonders effektiv ist.

2.1. Herstellung der Modellabwässer

Bei der Wahl der entsprechenden Konzentrationen der Modellabwässer wurde davon ausgegangen, daß eine unter ungünstigen Umständen mögliche Wirkstoffkonzentration in ACZ-Abwässern simuliert werden sollte. Daher wurden im allgemeinen Versuchslösungen angesetzt, deren Konzentration $\frac{1}{10}$ der praxisüblichen Aufwandmengen entsprach. Mehrjährige Untersuchungen von PSM-Abwässern aus ACZ zeigten inzwischen, daß die real auftretenden Wirkstoffkonzentrationen in Waschwässern deutlich unter diesem Wert liegen.

2.2. Methoden zur Bestimmung der Effektivität von Kalkung und Belüftung

Die Versuche zum Abbau von PSM in gekalkten und belüfteten Wässern wurden sowohl mit einzelnen Wirkstoffen und Präparaten bzw. deren Mischungen als auch mit PSM-Abwässern aus ACZ durchgeführt. Nach der Zugabe von 1 g gebranntem Kalk (CaO) pro 1 bzw. 2 g abgelöschtem Kalk [Ca(OH)₂] pro 1 und dem Durchleiten von Luft wurden in regelmäßigen Abständen Proben gezogen und der pH-Wert sowie der Gehalt an Wirkstoffen untersucht. Damit konnte neben der Hydrolyse auch die Wirksamkeit der gleichzeitig auftretenden Flockungs- und Oxidationseffekte erfaßt und die für die Neutralisation des PSM-Abwassers notwendige Belüftungszeit ermittelt werden.

2.3. Methoden zur Bestimmung der Effektivität der Adsorption

Der überwiegende Teil aller Untersuchungen zur Adsorption wurde mit einer einheitlichen Charge einer Asche (Korngröße unter 5 mm) aus dem Gaswerk Potsdam durchgeführt. Zur Vorbehandlung der Asche wurde das luftgetrocknete Produkt zuerst entsprechend der in den jeweiligen Versuchen geforderten Korngrößen gesiebt und anschließend im Trockenschrank getrocknet.

Zur adsorptiven Abwasserreinigung sind unterschiedliche technologische Möglichkeiten bekannt. Da aber an praxis-

wirksame, adsorptive Verfahren vor allem solche Anforderungen, wie

- ökonomische günstige Parameter,
- Realisierbarkeit in den ACZ sowie
- unkomplizierter und möglichst geringer Arbeitsaufwand

gestellt werden müssen, engt sich der Kreis der möglichen Adsorptionsverfahren zwangsläufig ein. Deshalb wurden die Hauptuntersuchungen im Perkolationsverfahren, d. h. Durchflußverfahren, durchgeführt, wobei Säulen-, Laborlysimeter- und halbtechnische Versuche zum Einsatz kamen. Die Wirksamkeit der „Aschefilter“ wurde so ermittelt, daß von dem Perkolat in regelmäßigen Abständen Proben entnommen und auf den Wirkstoffgehalt untersucht wurden. Aus den Werten erkennt man den Zeitpunkt der Erschöpfung der Adsorptionswirkung der „Aschefilter“.

2.4. Bestimmung des Wirkstoffgehaltes in den Wässern

Für die Bestimmung des Wirkstoffgehaltes in den PSM-Abwässern sowie den nach den einzelnen Inaktivierungsschritten erhaltenen Wässern wurden chromatographische Methoden verwendet. Bezogen auf die nachstehend eingeschätzten Wirkstoffe wurden Methoden auf der Basis

- der Gaschromatographie für 2,4-D, Dichlorprop, Dalapon, Chloralhydrat, TCA, Nitrofen, Simazin und Prometryn sowie
- der Hochdruckflüssigchromatographie für Phenmedipham, Metobromuron, Lenacil, Simazin, Prometryn und Desmetryn

angewandt. Die Nachweisempfindlichkeit der Methoden ist auf die Forderungen zur Untersuchung von Trinkwasser ausgerichtet, ohne an dieser Stelle auf Details eingehen zu können.

3. Ergebnisse und Bewertung der Inaktivierung wichtiger Wirkstoffgruppen

Die untersuchten Herbizide wurden unter dem Aspekt der Häufigkeit ihres Einsatzes (siehe Abschnitt 1) ausgewählt. Weiterhin war von Bedeutung, daß es

- Produkte der chemischen Industrie der DDR sowie
- Wirkstoffe mit unterschiedlicher Wasserlöslichkeit, Persistenz bzw. Toxizität sein sollten.

3.1. Chlorphenoxyalkansäurederivate (Wachstoffs herbizide)

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Chlorphenoxyalkansäuren und ihre Salze zu den hydrolysestabilen Verbindungen zu rechnen sind. Im Gegensatz dazu sind ihre Ester hydrolytisch sehr schnell zersetzbar, wobei allerdings wieder die entsprechenden stabilen Salze der Säuren erhalten werden.

Nach WINKLER und BEITZ (1979) wies eine 2,4-D-Lösung (Ausgangskonzentration 250 mg Spritz-Hormit/l; pH 12) nach 80 Tagen noch einen Wirkstoffgehalt von ca. 80 % im Vergleich zu 90 % in der Kontrollprobe (pH 7) aus. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für Dichlorprop nach Zugabe von NaOH oder CaO erhalten. So konnten nach Zugabe von 5 g Ätznatron/l Modellabwasser, das durch Zusatz von 0,7 ml SYS 67 PROP/l hergestellt wurde, nach 70 Tagen noch 68,3 % Dichlorprop nachgewiesen werden. Die Kontrolle bei pH 7 enthielt zu diesem Zeitpunkt noch 92,4 % Wirkstoff.

Zur Untersuchung der Effektivität von Kalkung und Belüftung wurden Modellabwässer aus Spritz-Hormit und SYS 67 PROP mit 1 g CaO/l versetzt und belüftet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 3 dargestellt. Sie zeigen, daß nach einem Zeitraum von 5 Tagen lediglich Eliminierungsraten von 1,7 bis 5,1 % für Dichlorprop und 2,4-D erzielt wurden. Auch bei einer Vergrößerung des Zeitraumes für Kalkung und Belüf-

Tabelle 3

Ergebnisse der Kalkung und Belüftung von 2,4-D und Dichlorprop-haltigen Abwässern

Wirkstoff	1. Komplexversuch (WINKLER und BEITZ, 1979)					2. Komplexversuch				
	Ausgangs- konzentration		CaO	(11 d)	E*	Ausgangs- konzentration		(5 d)	CaO	E
	mg/l	%	mg/l	%	%	mg/l	%	mg/l	%	%
2,4-D	240	100	226,4	94,3	5,7	254	100	241	94,9	5,1
Dichlorprop	250,6	100	245,6	98	2,0	263	100	258,5	98,3	1,7

* E $\hat{=}$ Eliminierungsrate

tung auf 11 Tage konnte für die o. g. Wirkstoffe bei annähernd gleichen Ausgangskonzentrationen nur eine unwesentliche Verbesserung des Reinigungseffektes auf 2,0 und 5,7 % für Dichlorprop und 2,4-D erreicht werden. Daraus resultiert, daß Kalkung und Belüftung lediglich einen zusätzlichen Faktor für eine Abwasservorbehandlung der Wachstoffs herbizide darstellen, um Beistoffe aus den Präparaten zu beseitigen. Günstiger ist dagegen die adsorptive Reinigung von wachstoffs herbizidhaltigen Abwässern an Aschen zu beurteilen. In den Adsorptionsversuchen zeigte sich, daß die Ester der Chlorphenoxyalkansäuren ausgezeichnet adsorbierbar sind. Auf Grund ihrer geringen Wasserlöslichkeit wurden bei einem Verhältnis Abwasser : Asche von 40 : 1 noch adsorptiv bedingte Eliminierungsraten von 95 % und mehr erzielt.

Etwas anders ist das Adsorptionsverhalten der in der Regel gut wasserlöslichen Salze der Chlorphenoxyalkansäuren zu beurteilen. Aber auch bei den Salzen lassen sich unter der Voraussetzung, daß ihre Konzentration im Abwasser nicht $1/10$ der praxisüblichen Aufwandmenge der entsprechenden Präparate überschreitet, bei einem Verhältnis Abwasser : Asche von 20 : 1 sehr gute Eliminierungsraten erreichen. Nach WINKLER und BEITZ (1979) wurden bei diesem Verhältnis für Spritz-Hormit und SYS 67 PROP Eliminierungsraten von über 85 % erzielt. Die ermittelten Restkonzentrationen bewegten sich für die Wirkstoffe im Bereich der höchstzulässigen Konzentrationen für Vorfluter-Biozönosen der Güteklasse 2 (β -mesosaprob). Dieses Ergebnis konnte auch in anderen Versuchen im pH-Bereich ab 7 mit PSM-Abwässern bestätigt werden, in denen die Konzentration der Salze der Chlorphenoxyalkansäuren im o. g. Bereich lag.

Neben der analytischen Messung der Wirkstoffe wurde der gute Reinigungseffekt auch durch andere Untersuchungen, z. B. CSV, BSB₅, TOC, Toxizität gegenüber unterschiedlichen aquatischen Organismen, nachgewiesen.

3.2. s-Triazine

Die Chlor-s-Triazine lassen sich zwar hydrolytisch unter Bildung der nicht phytotoxischen Hydroxyverbindungen entgiften, aber im allgemeinen ist die Hydrolysegeschwindigkeit auch in stark alkalischem Medium sehr gering.

WINKLER und BEITZ (1979) zeigten, daß Triazin-Abwässer nach Zusatz von 2 g CaO/l und dem Ablauf von 10 Tagen noch einen durchschnittlichen Wirkstoffgehalt von etwa 75 % aufweisen. Da Kalk bei gleichzeitiger Belüftung der Abwässer neben der Hydrolyse verstärkt flockulative Eliminierungsreaktionen bewirkt, kommt es bei dieser Kombination zu einer weitergehenden Eliminierung der Triazine. So führte die Kalkung mit 1 g CaO/l eines mit $1/10$ der praxisüblichen Aufwandmenge an Unkrautbekämpfungsmittel W 6658 und Uvon belasteten Abwassers bei kontinuierlicher Belüftung nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen zu einer durchschnittlichen Eliminierungsrate von etwa 70 % (BEITZ u. a., 1982a). Dabei ist Simazin besser als Prometryn zu eliminieren. Weiterhin erfolgt ein bedeutend schnellerer Reaktionsverlauf bei den Chlor-s-Triazinen (z. B. Simazin) gegenüber dem Prometryn. Unter Berücksichtigung des der Praxis für die Kalkung und

Belüftung zur Verfügung stehenden Zeitraums von 5 bis 7 Tagen kann eingeschätzt werden, daß dieser Inaktivierungsschritt für die s-Triazine lediglich ein Vorbehandlungsverfahren sein kann.

Im Gegensatz dazu ist die Adsorption von Triazinen an Industrieaschen ein äußerst wirksames Inaktivierungsverfahren (WINKLER und BEITZ, 1979). So konnten bei einem Verhältnis Abwasser: Asche von 20 : 1 Eliminierungsraten von ca. 99,9 bis 100 % für die Triazinwirkstoffe erzielt werden. In einem zweiten Komplexversuch wurde nach der Vorreinigung des PSM-Abwassers durch Kalkung und Belüftung ein Verhältnis Abwasser : Asche von 30 : 1 gewählt. Auch in diesem Versuch wurden durch die Ascheadsorption Eliminierungsraten von ca. 99,9 bis 100 % erreicht. Mit diesem Ergebnis gilt die Wirksamkeit der adsorptiven Reinigung als umfassend nachgewiesen, so daß diese Verfahrensstufe nach vorheriger Kalkung und Belüftung als Hauptbehandlungsmöglichkeit angesehen werden kann.

3.3. Carbamate

Herbizide Carbamate sind in der Zuckerrübenproduktion von besonderer Bedeutung, denn die Präparate Betanal und Betanil 70 enthalten Wirkstoffe dieser Verbindungsklasse. Am Beispiel des Betanal soll die Wirksamkeit der Kalkung und Belüftung nachgewiesen werden, wozu ein Abwasser von 30 ml Betanal in 30 l Wasser mit einer Ausgangskonzentration von 21 mg Phenmedipham/l zur Untersuchung kam. Dieser Inaktivierungsschritt bewirkte, daß bereits 5 Minuten nach Kalkzugabe ein fast 50%iger Abbau der Verbindung erfolgt war. Im weiteren Versuchsablauf nahm die Wirkstoffkonzentration kontinuierlich ab und 5 Stunden nach Kalkzugabe war eine 100%ige Inaktivierung zu verzeichnen. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß Abwässer, in denen Phenmedipham enthalten ist, problemlos und vollständig durch Kalkung und Belüftung inaktiviert werden können. Somit ist dieses Teilverfahren als Hauptbehandlungsmöglichkeit anzusehen.

3.4. Phenylharnstoffderivate

Die herbiziden Harnstoffderivate gehören zu den schlecht hydrolysierbaren Verbindungen. So konnten trotz Kalkung in einem Modellabwasser, das u. a. durch Zusatz von 50 mg Metobromuron/l hergestellt wurde, nach 5 Tagen noch ca. 97 % der Ausgangskonzentration ermittelt werden. Auch bei Verlängerung des Versuchszeitraumes war keine nennenswerte Verbesserung des Reinigungseffektes erreichbar und nach 10 bzw. 15 Tagen wurden noch 95,4 bzw. 90,1 % des Wirkstoffs ermittelt. Analoge Ergebnisse konnten auch mit anderen Herbiziden dieser Gruppe erhalten werden. Die Kalkung und Belüftung ist somit lediglich als ein zusätzlicher Faktor für eine Abwasservorbehandlung anzusehen, um die Beistoffe des Präparates zu beseitigen.

Um das Adsorptionsverhalten der Harnstoffderivate zu untersuchen, wurde ein simuliertes Abwasser durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ der praxisüblichen Aufwandmenge u. a. von Metobromuron hergestellt und über einen Ascheadsorber gegeben. Insgesamt wurde ein Verhältnis von Abwasser : Asche von 25 : 1 erreicht. Metobromuron und die anderen eingesetzten Phenylharnstoffderivate waren im Sickerwasser bei einer Nachweisgrenze von 0,005 mg/l nicht nachweisbar. Weitere Versuche bestätigten die ausgezeichnete Adsorbierbarkeit der herbiziden Harnstoffderivate an Aschen, so daß die Ascheadsorption für die Vertreter dieser Verbindungsklasse als wirksame Hauptbehandlungsmöglichkeit angesehen werden kann.

3.5. Chlorierte Carbonsäuren und Aldehyde

Aus dieser Gruppe zählen die Wirkstoffe Dalapon und Chloralhydrat zu den in der landwirtschaftlichen Praxis am häufigsten eingesetzten Wirkstoffen.

Von Dalapon ist bekannt, daß es sich im alkalischen Medium schnell unter Bildung von Brenztraubensäure zersetzt. Es konnte daher angenommen werden, daß mit der Kalkung und Belüftung die Abwässer des Wirkstoffs vollständig inaktiviert werden. Das bestätigte ein Versuch mit einem Modellabwasser, das durch Zusatz des Präparates SYS 67 Omnidel gewonnen wurde. Innerhalb von 1,5 Stunden betrug die Eliminierungsrate ca. 50 % und nach 12 Stunden war der Wirkstoff nicht mehr nachweisbar.

Somit kann eingeschätzt werden, daß der Verfahrensschritt Kalkung und Belüftung als Hauptbehandlungsmethode anzusehen ist.

Von besonderer Dringlichkeit war die Klärung der Inaktivierungsmöglichkeiten für den Wirkstoff Chloralhydrat, da dieser Wirkstoff mit einer Aufwandmenge von 17 bis 47 kg/ha deutlich über den anderen Wirkstoffen liegt (Tab. 2). Hinzu kommt, daß die Verbindung mit 474 g Chloralhydrat/100 ml Wasser sehr gut wasserlöslich ist und es zu einem Umbau des Chloralhydrats in TCA, einer Verbindung die ebenfalls herbizide Eigenschaften besitzt, kommt.

Das Modellabwasser wurde unter Zusatz von $\frac{1}{10}$ der praxisüblichen Aufwandmenge des Präparates Bi 3411-Neu angesetzt und gekalkt. Hierbei ist zu beachten, daß auf Grund des stark sauren Charakters des Präparates die dreifache Menge Kalk eingesetzt werden muß, um im Abwasser einen pH-Wert von größer als 10 zu erreichen. Die Hydrolyse des Wirkstoffes wurde über einen Zeitraum von 5 Tagen verfolgt. Nach 15minütiger Reaktionszeit war eine 30%ige Abnahme des Gehaltes der Verbindung zu verzeichnen und am 5. Tag wurde eine Eliminierungsrate von 100 % erreicht.

Parallel dazu erfolgte die Ermittlung der Konzentration für das Abbauprodukt TCA, das über den gesamten Versuchszeitraum nachzuweisen war, wobei es in der Anfangsphase zu einer Konzentrationszunahme kam. Nach Abschluß der Hydrolyse konnte ein Rückgang von 70 % gegenüber der maximal ermittelten TCA-Menge verzeichnet werden (Abb. 1).

In Auswertung dieser Ergebnisse kann man einschätzen, daß durch eine Kalkung der Abwässer zwar eine 100%ige Eliminierung des Wirkstoffes Chloralhydrat erreicht werden kann, jedoch gleichzeitig TCA gebildet wird. Die noch zur Verfügung stehende Zeit reicht jedoch nicht aus, einen ausreichenden Abbau dieser Verbindung zu erzielen. Somit muß dieser Inaktivierungsmechanismus lediglich als Vorbehandlungsverfahren angesehen werden.

Aus diesen Gründen muß als 2. Inaktivierungsschritt die Adsorption an Industrieaschen zum Einsatz kommen. Zu diesem Zweck wurde das durch Kalkung vorbehandelte Abwasser, das 6,9 mg TCA/l enthielt, über einen Ascheadsorber geleitet. Insgesamt wurde ein Verhältnis Abwasser : Asche von 20 : 1 realisiert, wobei das TCA bei einem Verhältnis von ca. 15 : 1 erstmalig nachweisbar war und der Wirkstoffgehalt bis zum Versuchsende ständig zunahm.

Somit kann die Ascheadsorption als effektive Inaktivierungsmöglichkeit für den o. g. Wirkstoff eingeschätzt werden, wobei darauf verwiesen werden muß, daß bei vorwiegend mit

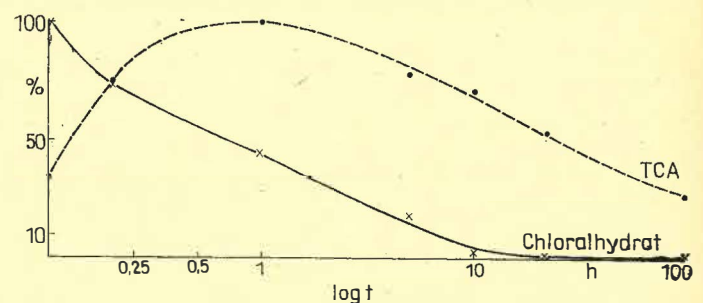


Abb. 1: Verhalten von Chloralhydrat nach Kalkung

diesen Herbiziden belasteten Abwässern aus Sicherheitsgründen nur mit einem maximalen Verhältnis Abwasser : Asche von 10 : 1 gearbeitet werden sollte, da ansonsten durch die Überladung des Adsorbens mit einem verringerten Reinigungsvermögen gerechnet werden muß.

3.6. Sonstige Herbizide

Entsprechend ihrer Bedeutung in der Pflanzenproduktion sollen in diesem Abschnitt Aussagen zur Inaktivierung von Lenacil und Nitrofen gemacht werden.

Lenacil ist im alkalischen Milieu sehr beständig, lediglich durch heiße Laugen wird es langsam zersetzt. Untersuchungen zum Abbau von Lenacil durch Kalkung und Belüftung, die über einen Zeitraum von 10 Tagen liefen, zeigten, daß der Wirkstoff unter diesen Bedingungen nicht zersetzt wird. Lenacil ist aber ausgezeichnet adsorbierbar. In den Adsorptionsversuchen mit Verhältnissen Abwasser : Asche von 20 : 1 bis 30 : 1 wurden Reinigungseffekte von über 95 bzw. 93 % erzielt. Damit ist die Adsorption an Asche für Lenacil ein effektives Hauptbehandlungsverfahren.

Für Nitrofen, das weitgehend stabil gegen Laugen ist, wurden bei Kalkungs- und Belüftungsversuchen Reinigungseffekte zwischen 5 bis 10 % gemessen. Damit ist diese Inaktivierungsmöglichkeit für den Wirkstoff lediglich ein zusätzlicher Faktor für eine Abwasservorbehandlung. Durch Adsorption an Asche ist Nitrofen ausgezeichnet aus Abwässern zu eliminieren. Bei Adsorptionsversuchen mit Verhältnissen Abwasser : Asche von 40 : 1 war der Wirkstoff bei einer analytischen Nachweisgrenze von 0,0005 mg/l nicht in den Sickerwässern nachzuweisen.

In Tabelle 4 wird eine zusammenfassende Übersicht zur Inaktivierung durch Kalkung und Belüftung sowie Adsorption gegeben.

4. Wechselwirkung mit anderen Wirkstoffen und Beistoffen aus dem Präparat

Es wurde bereits auf das mögliche Vorhandensein mehrerer Wirkstoffe in den Abwässern hingewiesen. Die sich aus deren unterschiedlichen Eigenschaften möglicherweise ergebenden Einflüsse auf die Wirksamkeit von Kalkung und Adsorption

Tabelle 4

Eliminierungsraten von ausgewählten Herbiziden durch chemisch-physikalische Verfahren der Abwasserbehandlung

Wirkstoff	Kalkung + Belüftung + 1 . . . 2 kg CaO/m ³ AW 3 . . . 5 d Reaktionszeit Temperatur 10 °C	Adsorption an Aschen AW : A = 20 : 1 pH 7
2,4-D	—	++
- Na-Salz	—	++
- Ester	+++	+++
Dichlorprop	—	++
- K-Salz	—	++
Simazin	++	+++
Prometryn	+	+++
Phenmedipharm	+++	(+++)
Dalapon	+++	+
Chloralhydrat	+++	—
TCA	+	+
Metobromuron	—	+++
Lenacil	—	+++
Nitrofen	—	+++

Zeichenerklärung: AW $\hat{=}$ Abwasser; A $\hat{=}$ Asche;

+++ $\hat{=}$ Reinigungseffekt > 90 %
 ++ $\hat{=}$ Reinigungseffekt 75 . . . 83 %
 + $\hat{=}$ Reinigungseffekt < 75 %
 — $\hat{=}$ Reinigungseffekt < 25 %
 () $\hat{=}$ geschätzt

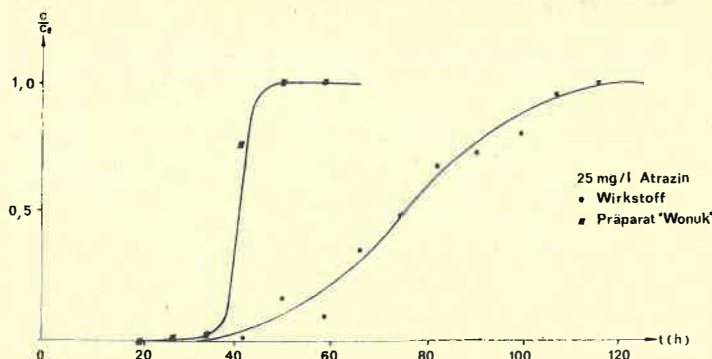


Abb. 2: Störender Einfluß der Formulierungshilfsstoffe bei der Adsorption von Atrazin an einer Industriesasche

sind zu prüfen und in den Empfehlungen zur PSM-Inaktivierung zu erfassen.

Der Hydrolyse-Schritt bedarf dazu sicher keiner Untersuchung, wenn als Richtwert nicht die Kalkmenge je m³ Abwasser, sondern der über mindestens 3 bis 4 Tage konstante pH-Wert von über 10 angesehen wird.

Die Effektivität der Verfahrensstufe Adsorption dagegen kann im Fall komplexer Gemische stärker beeinträchtigt werden. Darauf weisen bisherige eigene Erfahrungen, wie auch zahlreiche Literaturdaten zur Wasserreinigung an Aktivkohlen hin (HASSLER, 1963; DALLAIRE, 1980). Um zu verallgemeinerungsfähigen Aussagen zu gelangen, wurde das Verhalten eines Gemisches zweier unterschiedlich adsorbierbarer Wirkstoffe – Atrazin und Dichlorprop – in Laborversuchen an einer repräsentativen Aschefraktion getestet. Im Ergebnis der Versuche kann als vereinfachende Aussage darauf verwiesen werden, daß bei Überschreiten des empfohlenen Verhältnisses Abwasser : Asche in dem gereinigten Wasser Konzentrationen des schwächer adsorbierbaren Wirkstoffes auftreten können, die über den zuvor im Abwasser bestimmten Konzentrationen liegen.

So konnten z. B. im Laborversuch bei der Adsorption einer Lösung von 13 mg/l Atrazin und 17 mg/l Dichlorprop (als Wonuk und SYS 67 PROP) aus einer Kleinsäule im Eluat Konzentrationen des schwächer adsorbierbaren Dichlorprop bestimmt werden, die bis zum 1,5fachen über dem Ausgangswert lagen.

Deshalb wurde zur Überprüfung des genannten Richtwertes von 20 : 1 in einem Modellversuch zunächst ein Adsorber mit einer Lösung von je 10 mg/l Simazin, Atrazin und Prometryn (als Yrodazin, Wonuk und Uvon) im Abwasser-Asche-Verhältnis 10 : 1 beladen und mit einer Lösung von Spritz-Hormit, SYS 67 PROP, SYS 67 ME und SYS 67 MB (je 10 mg/l a.i.) belastet. Im Perkolat konnten bei einer Nachweisgrenze von 0,001 mg/l keine Phenoxyalkansäuren und ebenso keine Triazine bei einer Nachweisgrenze von 0,002 mg/l gefunden werden.

Um ein übriges Mal den Vorteil einer guten Kalkung vor der Adsorption zu unterstreichen, sei noch auf den störenden Einfluß von Emulgatoren und Netzmitteln bei der Adsorption hingewiesen. Ein Teil der in den Präparaten enthaltenen Tenside wird bei der Kalkung entfernt und so die Wirksamkeit der nachfolgenden Adsorption gesteigert. Die bessere Adsorption einer von Beistoffen freien Lösung gegenüber der Präparate-Lösung belegt Abbildung 2.

5. Zusammenfassung

Ausgehend vom Wassergesetz vom 2. 7. 1982 werden die Anforderungen an die Beseitigung von pflanzenschutzmittelhaltigen Abwässern genannt und es wird eine Einschätzung über

die Relevanz der Herbizide bei der Inaktivierung der pflanzenschutzmittelhaltigen Abwässer gegeben. Die methodischen Grundlagen zur Beurteilung der Effektivität der Teilschritte der chemisch-physikalischen Inaktivierung, der Kalkung und Belüftung sowie der Adsorption an Industrieaschen werden dargestellt.

Die Bewertung wird getrennt für die Wirkstoffgruppen an Hand repräsentativer Vertreter vorgenommen. Das betrifft im einzelnen die Phenoxyalkansäuren (2,4-D und Dichlorprop), Triazine (Simazin und Prometryn), Carbamate (Phenmedipham), Phenylharnstoffderivate (Metobromuron), chlorierte Aldehyde und Alkansäuren (Chloralhydrat, TCA, Dalapon) sowie das Nitrofen und Lenacil. Abschließend wird auf Wechselwirkungen zwischen den Wirkstoffen und mit den Beistoffen der Präparate bei der Adsorption an den Aschen eingegangen.

Резюме

Результаты химико-физической инактивации сточных вод, содержащих гербициды

Исходя из закона об охране водоемисточников от 2 июля 1982 г., приводятся требования к удалению сточных вод, содержащих пестициды, и оценивается значение гербицидов при их инактивации. Рассматриваются методические основы для оценки эффективности отдельных способов химико-физической инактивации, известкования и аэрации, а также адсорбции на золах промышленности.

Оценка проводится отдельно по группам действующих веществ при помощи следующих репрезентативных представителей: феноксиалкановые кислоты (2,4-Д и дихлорпроп), триазины (симазин и прометрин), карбаматы (фенмедифам), производные фениловой мочевины (метобромурон), хлорированные альдегиды и алкановые кислоты (хлоралгидрат, ТСА, далapon), а также нитрофен и ленацил. В заключение рассматриваются взаимодействия действующих веществ между собой и между действующими веществами и наполнителями препаратов при адсорбции на золах.

Summary

Results of physico-chemical inactivation of herbicidal waste waters

Starting out from the GDR Water Act, dated July 2nd, 1982, an outline is given of the requirements concerning safe dis-

posal of waste waters contaminated with plant protection chemicals. The relevance of herbicides on the inactivation of such waste waters is rated in particular. The methodological fundamentals for rating the effectiveness of the individual steps of physico-chemical inactivation, liming and aeration as well as the adsorption to industrial ashes are described in the paper.

Rating is made separately for the various groups of active ingredients, using typical representatives: phenoxyalkane acids (2,4-D and dichlorprop), triazines (simazine and prometryn), carbamates (phenmedipham), phenyl urea derivatives (metobromuron), chlorinated aldehydes and alkane acids (chloral hydrate, TCA, dalapon), nitrofen and lenacil. Finally, the interactions are dealt with that exist between the active ingredients and between active ingredients and admixtures of the preparations on adsorption to industrial ashes.

Literatur

- BEITZ, H.; WINKLER, R.; SCHMIDT, H.: Inaktivierung und Beseitigung von PSM-Abwässern. agra-Empfehlungen für die Praxis, Marktleeburg, Mai 1982a, S. 7037
BEITZ, H.; GOEDICKE, H.-J.; BANASIAK, U.: Rückstandstoxikologische Bewertung des Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln und Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse. Fortschr.-Ber. Land- u. Nahrungsgüterwirtschaft, Akad. Landwirtsch.-Wiss. DDR, Bd. 20, H. 14, 1982b
DALLAIRE, G.: Carbon treatment of drinking water: N. J. plant trying to get out the bugs. Civ. Eng. 50 (1980) 1, S. 64-67
HASSLER, J. W.: Elementary aspects of adsorption by activated carbon in: Activated Carbon, Chem. Publ. Comp. Inc., New York, 1963, S. 15-40
WINKLER, R.; BEITZ, H.: Inaktivierung pflanzenschutzmittelhaltiger Abwässer aus agrochemischen Zentren. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 33 (1979), S. 137-141
WINKLER, R.; BEITZ, H.; SCHMIDT, H.; WAGNER, J.: Chemisch-physikalische Inaktivierung von PSM-haltigen Abwässern im ACZ Groß Kreuz. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 36 (1982), S. 95-98
o. V.: 2. Durchführungsbestimmung zum Giftgesetz - Verzeichnis eingestufte Gifte - vom 13. 2. 1980. GBl. 1980, Teil I, Nr. 9, S. 73
o. V.: Anordnung über die Inkraftsetzung der Liste der Schadstoffe vom 20. 2. 1981. GBl. 1981, Sdr. Nr. 1059
o. V.: Wassergesetz vom 2. 7. 1982. GBl. 1982a, Teil I, Nr. 26, S. 467
o. V.: 1. Durchführungsbestimmung zum Wassergesetz vom 2. 7. 1982. GBl. 1982b, Teil I, Nr. 26, S. 477

Anschrift der Verfasser:

Dr. H. SCHMIDT
Dr. R. WINKLER
Prof. Dr. sc. H. BEITZ
Dipl.-Biol. S. FIEDLER
Institut für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR
DDR-1532 Kleinmachnow
Stahnsdorfer Damm 81

Institut für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR

Horst BEITZ und Ursula BANASIAK

Rückstandstoxikologische Bewertung des Einsatzes von Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse in der DDR

1. Charakterisierung der Präparate

In der DDR zählen zu den Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse (MBP)

- Halmstabilisatoren,
- Sikkanten und Defolianten,
- Mittel zur Reifebeschleunigung und Fruchtablösung,
- Mittel zur Keimhemmung

und andere Wirkstoffe mit spezifischen, die biologischen Prozesse in der Pflanze steuernden Eigenschaften. Sie sind viel-

fach die Voraussetzung für die Einführung industriemäßiger Produktionsverfahren, vor allem um die durchgängige Mechanisierung der Ernte realisieren zu können. Deshalb hat der Einsatzumfang dieser Wirkstoffgruppe in dem letzten Jahrzehnt entscheidend zugenommen und 1980 eine Behandlungsfläche von 1,28 Mill. ha erreicht, die dem Umfang der Insektizide, Akarizide und Rodentizide entspricht.

Wichtigstes Anwendungsgebiet ist die Halmstabilisierung mit Präparaten auf der Basis von Chlormequat, Ethepon und Kombinationspartnern (DCiB, Chloral-bis-acylal), die 1980

eine Behandlungsfläche von 830 000 ha (1981 790 000 ha) einnahm. Für die Anwendung wurden wissenschaftlich begründete Kriterien (HOFFMANN u. a., 1982) erarbeitet, die den Einsatz der Halmstabilisatoren nur für optimal entwickelte Bestände empfehlen, was auch aus rückstandstoxikologischer Sicht günstig erscheint. Darüber hinaus ist die Anwendung von Halmstabilisatoren im Sortenpaß in Abhängigkeit von der Standfestigkeit der Sorten festgelegt (keine Anwendung, verringerte bzw. volle Präparateaufwandmenge).

Zweitwichtigstes Einsatzgebiet ist die Sikkation von Kartoffeln, Raps und Vermehrungskulturen, vorrangig mit Präparaten auf der Basis von Buminaphos, Chlorat und Diquat.

Während die Keimhemmung der Speisekartoffeln in allen Kartoffellagerhäusern und den meisten Haushalten angewandt wird und damit aus rückstandstoxikologischer Sicht relevant erscheint, hat der Einsatz von Präparaten mit anderen Wirkungsrichtungen (z. B. Reifebeschleunigung und Fruchtablösung) noch nicht den angestrebten Behandlungsumfang erreicht. Da die Anwendungstermine kurz vor der Ernte liegen, ist mit solchen Rückstandsmengen zu rechnen, die einer gründlichen hygienisch-toxikologischen Bewertung bedürfen.

Analysiert man die 1980 der Landwirtschaft zur Verfügung gestellten MBP hinsichtlich der darin enthaltenen Wirkstoffmengen, so entfallen u. a. auf

- Chlorate 66,2 ‰
- Chlormequat 14,9 ‰
- Ethepon 7,5 ‰ und
- Diquat 1,5 ‰

um die wichtigsten Aktivsubstanzen zu nennen (BEITZ u. a., 1982). Das ist aus toxikologischer Sicht durchaus erfreulich, da die mindertoxischen Chlorate mengenmäßig dominieren. Bezugnehmend auf die Einstufung der Wirkstoffe nach dem Giftgesetz ergibt sich, daß die bereitgestellten Wirkstoffmengen zu

- 9,6 ‰ der Giftabteilung 1 und
- 16,4 ‰ der Giftabteilung 2

zuzurechnen sind. Das ist im Vergleich zu den von der Behandlungsfläche her gleichgestellten Insektiziden, Akariziden und Rodentiziden eine bedeutend günstigere Situation (BEITZ und GOEDICKE, 1982).

Im Pflanzenschutzmittelverzeichnis 1982/83 sind 25 MBP ausgewiesen, was einem Anteil von 6,6 ‰ der staatlich zugelassenen Pflanzenschutzmittel (PSM) und MBP entspricht. Von diesen sind in die Giftabteilung 1 ein Präparat (4 ‰) und in die Giftabteilung 2 acht Präparate (32 ‰) eingestuft. Unter den MBP befinden sich 7 Präparate (davon 5 der Giftabteilung 2), die nur zur chemischen Selektion in der Gräservermehrung bzw. für Pflanzkartoffeln verwendet werden und somit für die mögliche Kontamination der Ernteprodukte ohne Bedeutung sind. Das trifft auch auf jeweils ein Präparat für den Forst bzw. das Niederhalten von Zierrasen zu. Insofern ist das Spektrum der 12 Wirkstoffe, die in Ernteprodukten als Rückstandsbildner in Erscheinung treten, bedeutend geringer als bei anderen Wirkstoffgruppen.

2. Rückstandssituation in den Ernteprodukten

Die rückstandstoxikologische Bewertung der in der DDR vom Anwendungsumfang sowie der eingesetzten Wirkstofftonnage dominierenden Wirkstoffe wird für die wichtigsten Kulturen vorgenommen, wobei die DDR-Präparate im Vordergrund der Einschätzung stehen.

2.1. Getreide

Zur Halmstabilisierung von Getreide kommen in der DDR die Präparate (Wirkstoffe) bercema-CCC (Chlormequat), Camposan, Camposan H sowie Camposan M (Ethepon), Phynazol (Ethepon, Chlormequat und Chloral-bis-acylal) sowie Tebe-

Tabelle 1

Rückstände von Halmstabilisatoren in Getreidekorn und Stroh

Wirkstoff	Untersuchungs-jahre	Aufwandmenge	Stroh mg/kg	Korn mg/kg
Ethepon	4	4 l Camposan/ha	0,5 WR*) 0,4 WG**)	0,1 WR 0,08 WG
Chlormequat	3	4 l bercema-CCC/ha	1,2 WW***)	0,1 WW
DCiB	4	4 l Telepas/ha	0,12 WW	0,07 WW

*) WR \triangleq Winterroggen

**) WG \triangleq Wintergerste

***) WW \triangleq Winterweizen

pas (2,4-Dichlorisobuttersäure [DCiB], Ethepon und Chlormequat) zum Einsatz. Die rückstandstoxikologische Untersuchung von Getreide ist von besonderer Bedeutung, da an Hauptnahrungsmittel besonders strenge hygienisch-toxikologische Anforderungen gestellt werden.

In Körnern von Winterweizen wurden nach Behandlung mit 4 l bercema-CCC/ha durchschnittlich 0,1 mg/kg Chlormequat gefunden. In Weizenstroh lagen die mittleren Rückstandswerte von drei Untersuchungsjahren bei 1,2 mg/kg (BANASIAK und BEITZ, 1980).

Winterroggenkörner sind nach Behandlung mit 4 l Camposan/ha durchschnittlich mit 0,1 mg/kg Ethepon kontaminiert. Nach Vermahlen von Roggen mit einem Ethepon-Gehalt von 0,13 mg/kg wurden in Mehl 0,01 mg/kg, in feiner Kleie 0,12 mg/kg und in grober Kleie 0,09 mg/kg Ethepon gefunden. Die Hauptmenge des Wirkstoffs ist demzufolge in den äußeren Kornbereichen lokalisiert. In Körnern von Wintergerste wurden nach Applikation von 3,5 l Camposan/ha ca. 0,05 mg/kg Ethepon nachgewiesen. Getreidestroh enthält im Durchschnitt 0,5 mg/kg Ethepon (Tab. 1).

Die Höhe der Rückstände hängt entscheidend vom Applikationstermin ab. So betragen nach Behandlung von Winterroggen mit 4 l Camposan/ha in den Feekes-Stadien 6; 8 und 10 die Rückstände im Stadium der Milchreife im Durchschnitt 0,16; 0,85 bzw. 1,3 mg/kg sowie im erntereifen Korn 0,03; 0,07 bzw. 0,09 mg/kg, wobei insgesamt 48 Proben von 4 Standorten untersucht wurden (BANASIAK und BEITZ, 1979). Die Ethepon-Rückstände in Getreide nach Behandlung mit den Kupferverbindungen bzw. Harnstoff enthaltenden Präparaten Camposan M und Camposan H liegen in der gleichen Größenordnung wie die Werte aus Versuchen und Produktionsexperimenten mit Camposan (BANASIAK und DRÄGER, 1981).

Phynazol-behandelte Getreideproben wurden ebenfalls auf Chlormequat- und Ethepon-Rückstände untersucht. Entsprechend dem geringen Chlormequat-Anteil von nur 100 g/l liegen die Chlormequat-Rückstände im Durchschnitt bei 0,03 mg/kg in den Körnern der Gerste mit einem Maximalwert von 0,19 mg/kg. In Stroh wurden ca. 0,2 mg/kg (Gerste) und 0,3 mg/kg (Roggen) gefunden, wobei in Roggen maximal 1,0 mg/kg Chlormequat nachgewiesen wurden. Da Phynazol ca. 17 ‰ Ethepon weniger als Camposan enthält, waren in Getreidekörnern keine Rückstände (weniger als 0,01 mg/kg) des Wirkstoffes bestimmbar. Im Stroh konnten 0,03 mg/kg Ethepon nachgewiesen werden (BANASIAK und DRÄGER, 1981). Die Rückstände von Chloral-bis-acylal, das u. a. zu TCA metabolisiert wird, werden als TCA bestimmt. Wie aus Tabelle 2

Tabelle 2

Rückstände von Chloral-bis-acylal, bestimmt als TCA, in Körnern

Getreideart	Zahl der Versuche	TCA-Rückstände (mg/kg)	
		Mittelwert	Maximum
Winterroggen	8	0,17	0,57
Wintergerste	15	0,20	0,46
Winterweizen	8	0,21	0,75

hervorgeht, liegen die Rückstandsmengen in den Körnern über denen der anderen Wirkstoffe. In Stroh wurden maximal 0,54 mg/kg gefunden (FLOSS, 1981). Die Ergebnisse weisen auf die relativ hohe Persistenz von TCA in Getreidearten hin (KOLBE und SCHÜTTE, 1982).

In Körnern von mit 41 Tebepas behandeltem Winterweizen wurden ca. 0,07 mg/kg DCiB nachgewiesen. Die Rückstände im Stroh lagen bei 0,12 mg/kg.

In Tabelle 1 sind die Rückstandsergebnisse der Halmstabilisatoren in Getreide zusammengefaßt. Generell kann festgestellt werden, daß die maximal zulässigen Rückstandswerte (MZR) von 0,5 mg/kg für Chlormequat, 0,3 mg/kg für Ethephon, 1 mg/kg für DCiB und 1,0 mg/kg für Chloral-bis-acylal in Getreide bei Einhaltung der Anwendungsbedingungen unterschritten werden.

Untersuchungen zur Rückstandsdynamik von Chlormequat, Ethephon und DCiB an Getreide und Futterkulturen wurden bereits von BANASIAK und BEITZ (1979 und 1980) sowie von BANASIAK u. a. (1976) beschrieben. Der Verzehr bzw. die Verfütterung von fehlbehandelten Schlägen werden über Karenzzeiten und der durch Abdriften behandelten Getreide- und Feldgemüsekulturen über Sicherheitsabstände und Karenzzeiten gewährleistet.

2.2. Kartoffeln

Zur Sikkation der Speisekartoffelbestände sind die Präparate (Wirkstoffe) Agrosan (Natriumchlorat), Reglone (Diquat) sowie seine Tankmischung mit Trakephon (Buminaphos) zugelassen. Aus toxikologischer Sicht ist Diquat der relevanteste Wirkstoff. Nach den von CALDERBANK und YUEN (1963) erhaltenen Ergebnissen liegen die Diquat-Rückstände bei der in der DDR zugelassenen Aufwandmenge im Durchschnitt bei 0,02 mg/kg und somit unter der MZR von 0,2 mg/kg. Ähnlich günstige Werte fanden REIFENSTEIN und HAUSCHILD (1976) mit durchschnittlich 0,02 mg/kg für das Buminaphos, für das eine MZR von 0,5 mg/kg besteht. Diese Situation ist darauf zurückzuführen, daß die Kartoffelknollen im Normalfall ausreichend mit Erde bedeckt sind und eine Translokation des Wirkstoffs über die Pflanze in die Knollen nicht stattfinden kann. Insofern ist auch die Gewähr gegeben, daß die MZR von 0,2 mg/kg für Chlorat nicht überschritten wird.

Zur Keimhemmung von lagernden Speisekartoffeln werden die Chlorpropham-Präparate Keim-Stop und Keim-Stop-Fumigant eingesetzt. SCHUMANN u. a. (1981) fanden einen Tag nach der einmaligen Anwendung von Keim-Stop-Fumigant in Speisekartoffel-Lagerhallen bei ungeschälten Kartoffeln durchschnittlich 2,0 mg/kg, wobei die MZR 5 mg/kg beträgt. Schälen und Kochen der Kartoffeln reduzierte die Rückstände auf 0,1 bzw. 0,04 mg/kg. Frühere Untersuchungen von JUMAR und Mitarbeitern mit Keim-Stop und der für Haushalte üblichen Technologie erbrachten ähnliche Ergebnisse, so daß sich für den Konsumenten keine besondere Rückstandsbelastung bei diesem Hauptnahrungsmittel ergibt.

Tabelle 3

Ethephon-Rückstände in Äpfeln nach Behandlung mit Flordimex zur Ertragsregulierung

Sorte	Zahl der Proben	Brühekonzentration	
		0,015 % Ethephon-Rückstände (mg/kg)	0,03 % Ethephon-Rückstände (mg/kg)
'Auralia'	6	0,03 (± 0,02)	0,03 (± 0,02)
'Gelber Köstlicher'	6	0,03 (± 0,02)	0,01 (± 0,01)
'Ontario'	4		0,02
'Schweizer Orangen'	2		0,02
'Jonathan'	2		0,02
'Herma'	2		0,04
'Clivia'	2		0,01
'Alkmene'	2		0,02
'Ingrid Marie'	2		0,04
'Carola'	2		0,05
'Erwin Baur'	2		0,01

2.3. Obst

Das Ethephon-Präparat Flordimex wird zur Ertragsregulierung in Apfelintensivanlagen in Form von 0,03%igen Brühen 4 bis 5 Wochen nach der Vollblüte eingesetzt. In Tabelle 3 sind die an 11 Sorten erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt. Derzeit gilt für Äpfel die für die Toxizitätsgruppe II festgelegte vernachlässigbare Rückstandsmenge von 0,02 mg/kg. Dieser Wert wurde vereinzelt überschritten, wobei nach ca. 20 Wochen maximal 0,05 mg/kg nachgewiesen wurden.

Die Anwendung von Flordimex zur Fruchtablösung in Süß- und Sauerkirschen erfolgt 7 bis 10 Tage, in roten und schwarzen Johannisbeeren sowie Stachelbeeren 3 bis 5 Tage vor dem beabsichtigten Erntetermin. In Kirschen kommen Brühekonzentrationen von 0,05 bis 0,1 % und in Beerenobst von 0,04 bis 0,06 % (Johannisbeeren) bzw. 0,04 bis 0,08 % (Stachelbeeren) zur Anwendung. Die Untersuchungen zum Rückstandsverhalten von Ethephon auf schwarzen Johannisbeeren ergaben nach Behandlung mit 0,04- und 0,06%iger Flordimex-Brühe Rückstände von ca. 0,39 und 0,81 mg/kg. Bei der Anwendung gleicher Brühekonzentrationen bei roten Johannisbeeren traten Rückstandswerte von 0,64 und 1,14 mg/kg auf. Die MZR für Beerenobst beträgt 2,0 mg/kg. Nach der Behandlung ist eine Karenzzeit von 3 Tagen einzuhalten. Auf Stachelbeeren wurden bei der Konzentration 0,08 % durchschnittlich 0,31 mg/kg Ethephon gefunden (BEITZ und BERGNER, 1976b).

Die Untersuchungen zum Rückstandsverhalten von Ethephon in Sauerkirschen ergaben nach Applikation von 0,05-, 0,075- bzw. 0,1%iger Flordimex-Brühe Rückstände von 0,54; 1,12 bzw. 1,44 mg/kg in den Früchten und 0,81; 1,35 bzw. 1,77 mg/kg Ethephon im Sauerkirschsafft. In Süßkirschen waren nach Anwendung der gleichen Spritzbrühekonzentrationen 0,88; 1,45 bzw. 1,83 mg/kg nachweisbar. Der MZR-Wert beträgt wie bei Beerenobst für Kirschen 2,0 mg/kg (BEITZ und BERGNER, 1976a), wobei eine Karenzzeit von 7 Tagen einzuhalten ist.

Flordimex wurde ebenfalls in Versuchen zur Reifebeschleunigung und Fruchtablösung an Äpfeln und Pflaumen erprobt. Bisher sind diese Verfahren noch nicht staatlich zugelassen, es liegen jedoch bereits Rückstandsuntersuchungen vor. Wird Ethephon 2 Wochen vor der Ernte zur Reifebeschleunigung in Äpfeln eingesetzt, liegen die Rückstände nach Behandlung mit 0,1%iger Flordimex-Brühe bei ca. 0,2 mg/kg, wobei 5 Sorten untersucht wurden. Da für Äpfel die vernachlässigbare Rückstandsmenge von 0,02 mg/kg bei weitem überschritten wird, kann dieses Verfahren nicht angewendet werden.

In den Jahren 1978 bis 1980 wurden insgesamt 37 Pflaumenproben aus Versuchen mit Flordimex an den Sorten 'Stanley', 'Wangeheim' und 'Hauspflaume' auf Ethephon-Rückstände untersucht. Die Ergebnisse (Durchschnittswerte) sind in Tabelle 4 zusammengefaßt, wobei die Ernte 1978 nach 6 bis 9, 1979 nach 6 bis 7 und 1980 nach 13 bis 14 Tagen erfolgte. Trotz gleicher Präparateaufwandmengen liegen die Rückstände bei konzentrierter Spritzbrühe (300 l/ha; 0,25 bis 0,5 %) im Durchschnitt über den Werten, die bei 1 500 l/ha

Tabelle 4

Ethephon-Rückstände in Pflaumen nach Behandlung mit Flordimex

Konzentration %	Brüheaufwandmenge l/ha	Präparateaufwandmenge l/ha	Ethephon-Rückstände (mg/kg)		
			1978 (6...9 d)	1979 (6...7 d)	1980 (13...17 d)
0,05	1 500	0,75	0,4	0,02	0,2
0,075	1 500	1,125	0,8	0,9*	0,2
0,1	1 500	1,5	1,5	0,2	—
0,25	300	0,75	0,6	0,3	—
0,375	300	1,125	1,0	—	—
0,5	300	1,5	1,8	1,1	—

*) einzige Probe des Standortes Sorzig

und einer Konzentration von 0,05 bis 0,1 ‰ erhalten wurden, wie vor allem aus den Ergebnissen des Jahres 1978 hervorgeht. Nach den bisherigen Erkenntnissen könnten im Falle einer Zulassung des Präparates Flordimex für Pflaumen Präparateaufwandmengen bis 1,125 l/ha angewandt werden, da die MZR für Steinobst 2,0 mg/kg beträgt.

2.4. Gemüse

Das Präparat Flordimex dient in Konzentrationen von 0,3 ‰ zur Beschleunigung der Reife bei Tomaten unter Glas und Plasten 6 bis 8 Tage vor der Ernte. Freilandtomaten werden 10 bis 14 Tage vor der Ernte mit 1,8 l/ha des Präparates behandelt. Bei der Prüfung von Flordimex in den Anwendungskonzentrationen von 0,1 ‰; 0,2 ‰; 0,3 ‰ und 0,4 ‰ traten 1 bis 2 Tage nach der Applikation durchschnittlich Rückstandswerte von 0,3; 0,5; 0,4 und 0,9 mg/kg auf, die sich nur langsam verringerten. Nach 5 Tagen Karenzzeit liegen die Rückstandswerte bei ca. 0,4 mg/kg, womit bei der zugelassenen Konzentration von 0,3 ‰ Flordimex der für Gemüsefrüchte geltende MZR-Wert von 1,0 mg/kg eingehalten wird (BEITZ u. a., 1978). Bei Anwendung des Kaltnebelverfahrens kann die Karenzzeit auf 3 Tage verkürzt werden (GOEDICKE u. a., 1980).

Bei der Anwendung von Flordimex mit der zugelassenen Aufwandmenge von 1,8 l/ha (= 0,03 ‰ bei 600 l Brüheaufwandmenge/ha) im Freiland wurden 4 bis 5 Tage nach der Anwendung Ethepon-Rückstände von durchschnittlich 0,2 mg/kg bestimmt. Abbildung 1 zeigt die an Versuchsproben der Zentralstelle für Anwendungsforschung Cunnnersdorf in Abhängigkeit von der Anwendungskonzentration ermittelten Ethepon-Rückstände einen bzw. fünf Tage nach der Applikation.

Nach Anwendung von Ujotin (β -Naphthoxyessigsäureethylester) an Gewächshaustomaten zur Verbesserung des Fruchtansatzes durch Tauchen der Blüten wurden nach einer Karenzzeit von 35 Tagen 20 Proben untersucht. Von 17 in 0,2 ‰iger Ujotin-Brühe getauchten Proben wurden in sechs keine β -Naphthoxyessigsäureethylester-Rückstände (0,01 mg/kg), überwiegend jedoch 0,02 mg/kg nachgewiesen. Bei Erhöhung der Brühekonzentration auf 0,3 ‰ treten aber mit 0,04 mg/kg bereits Werte über der MZR von 0,02 mg/kg auf. β -Naphthol als Metabolit des Wirkstoffs wurde in keiner der untersuchten Proben bestimmt (BANASIAK u. a., 1982).

Obwohl Flordimex nur zur Hybridsaatgutproduktion von Gurken zugelassen ist, wurden Rückstandsuntersuchungen unter Glas und im Freiland durchgeführt. Nach einmaliger Behandlung mit 0,1- bzw. 0,5 ‰iger Flordimex-Brühe unter Glas lagen die Ethepon-Rückstände nach einer Woche unter der Nach-

weisgrenze von 0,01 mg/kg. Selbst nach dreimaliger Behandlung (0,5-; 0,5- und 0,25 ‰ige Flordimex-Brühe) konnten 18 Tage danach nur Rückstände von 0,09 mg/kg ermittelt werden, was auf den großen Massezuwachs der Früchte zurückzuführen ist.

2.5. Sonstige Kulturen

Zur Sikkation von Raps ist Reglone (Diquat) zugelassen. Nach Angaben des Herstellers betragen die Diquat-Rückstände 4 bis 10 Tage nach der Behandlung in den Samen 0,5 mg/kg. In daraus gewonnenem Rapsöl konnten keine Rückstände (weniger als 0,05 mg/kg), aber im Rapskuchen bis zu 3 mg/kg Diquat nachgewiesen werden. Die MZR für Rapsöl beträgt 0,1 mg/kg.

Trakephon (Buminaphos) wird zum Entfernen unerwünschter Nebentriebe bei Hopfen eingesetzt. Von HAUSCHILD und JONETZKO (1976) konnten nach zweimaliger Anwendung von 18 l Trakephon/ha zum Erntetermin maximal 0,03 mg/kg des Wirkstoffes nachgewiesen werden. In gedarrten Hopfendolden lagen die Rückstände zwischen weniger als 0,02 und 0,07 mg/kg.

Die Anwendung von Malzid 30 (MH) in Tabak führt nach MAIER-BODE (1971) zu Rückständen von 10 bis 30 mg/kg in den Blättern, während amerikanische Autoren für die getrockneten Blätter MH-Rückstände von 20 bis 150 mg/kg und für Zigaretten Werte von durchschnittlich 47 mg/kg angeben.

Zur Sikkation der Vermehrungskulturen werden Agrosan (Natriumchlorat), Hedolit-Konzentrat (DNOC), Reglone (Diquat) und Trakephon (Buminaphos) verwendet. Während es für die Verfüterung der mit Chlorat sikkatierten Pflanzenteile von Klee, Luzerne u. a. Futterkulturen keine Einschränkungen gibt, besteht ein Verfüterungsverbot für DNOC-sikkatierte Ernteprodukte und eine Begrenzung der Verwertung der Produkte nach Buminaphos-Behandlung für nichtlaktierende Tiere.

Im Falle des Diquats wurden für die mögliche Verfüterung der Ernterückstände und von durch Abdriften ungewollt mitbehandelten Kulturen Karenzzeiten festgelegt, die auf der möglichen Verzehrmenge durch die Nutztiere beruhen. Für die durch Abdriften kontaminierten Kulturen, die in größeren Mengen verfüttert werden, mußte deshalb eine längere Karenzzeit (21 Tage) festgelegt werden.

Insgesamt gesehen besteht bei Nichtbeachtung der Festlegungen zur Verfüterung von sikkatierten Pflanzenteilen ein Intoxikationsrisiko, zumal verschiedene Nutztierarten eine unterschiedliche Empfindlichkeit aufweisen (NETSCH und BEITZ, 1981). Deshalb sollten im Zweifelsfall die in den Bezirksinstituten für Veterinärwesen bestehenden Untersuchungsmöglichkeiten genutzt werden, um jegliches Risiko zu vermeiden.

3. Zusammenfassung

Der Anwendungsumfang der Mittel zur Steuerung biologischer Prozesse, die kurz charakterisiert werden, ist im letzten Jahrzehnt ständig angestiegen und betrug 1980 1,28 Millionen ha. Für die Kontamination der Ernteprodukte kommen aber nur 12 Wirkstoffe in Betracht, die im Rahmen der Kulturen diskutiert werden. Das bedeutendste Einsatzgebiet stellen die Halmstabilisatoren auf der Basis der Wirkstoffe Chloromequat, Ethepon, Chloral-bis-acylal und DCiB dar, deren Rückstandsgehalt in Korn und Stroh dargestellt wird. In Speisekartoffeln können Rückstände der Sikkanten Chlorat, Diquat und Buminaphos sowie des Keimhemmungs-Wirkstoffes Chlorpropham vorkommen. Die in Obst- und Gemüseprodukten auftretenden Ethepon-Rückstände werden ebenso diskutiert, wie die nach Sikkation von Raps und Vermehrungskulturen festgelegten Rückstandsmengen. Die in den Ernteprodukten vorhandenen Rückstände werden mit den bestehenden maximal zulässigen Rückstandsmengen verglichen.

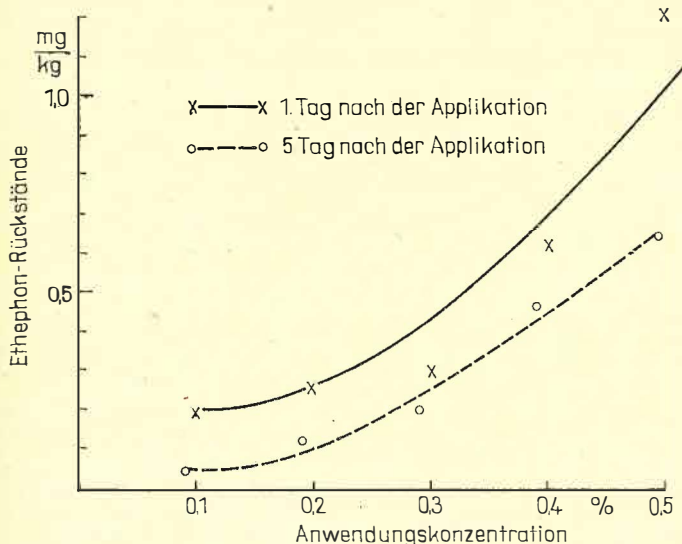


Abb. 1: Ethepon-Rückstände an Freilandtomaten in Abhängigkeit von der Anwendungskonzentration

Резюме

Токсикологическая оценка остаточных количеств средств управления биологическими процессами в ГДР

За последние десять лет объем применения средств управления биологическими процессами, которые коротко характеризуются, постоянно возрастал и в 1980 г. составил всего 1,28 млн. га. Относительно загрязнения продуктов урожая рассматриваются только 12 действующих веществ, которые обсуждаются в пределах каждой культуры. Больше всего применяются стабилизаторы стеблей на базе действующих веществ хлормеквата, этефона, хлорал-бис-ацилала и DCiB, содержание остаточных количеств в зернах и соломе описывается. Столовый картофель может содержать остаточные количества сикантов хлората, диквата и буминафоса, а также ингибитора прорастания хлорпрофама. Далее, обсуждаются остаточные количества этсфона в плодо-овощных продуктах, а также выявленные после десикации рапса и семеноводческих культур остаточные количества. Обнаруженные в продуктах урожая остаточные количества сопоставляются с максимально допустимыми остаточными количествами.

Summary

Use of plant growth regulators in the GDR – Toxicological evaluation of residues

The scope of application of bioregulators – the latter substances being briefly described in the paper – has continuously increased in recent years. It came up to 1.28 million hectares in 1980. However, contamination of crop products comes only from twelve of the active ingredients used. These ingredients are discussed together with the crops involved. Stalk stabilizers on the basis of chlormequat, ethephon, chloral-bis-acylal and DCiB are the most important field of bioregulator application. The concentration of residues from these ingredients in grain and straw is described as well. Residues from the siccatives chlorate, diquat and buminaphos and from the sprout inhibitor chlorpropham may occur in ware potatoes. The ethephon residues in fruit and vegetable products are discussed along with the maximum residue concentrations permissible after siccation of rapeseed and seed multiplication crops. The residues found in crop products are compared with the maximum residue limits.

Literatur

- BANASIAK, U.; BEITZ, H.: Zum Rückstandsverhalten von Ethephon an Getreide. Tag.-Ber. Akad. Landwirtschaft.-Wiss. DDR Berlin Nr. 163, 1979, S. 107–114
BANASIAK, U.; BEITZ, H.: Zum Rückstandsverhalten von Halmstabilisatoren an Getreide. Tag.-Ber. Akad. Landwirtschaft.-Wiss. DDR Berlin Nr. 179, 1980, S. 107–118

Pflanzenschutzamt beim Rat des Bezirkes Dresden

Peter GRÜBNER

Ergebnisse zum Vorkommen persistenter Herbizide in Böden aus der Praxis und ihre Bedeutung

1. Problemstellung

Bei der Anwendung von Herbiziden gelangt ein großer Teil der Wirkstoffmenge in den Boden und verbleibt dort als Rückstand. Bei Bodenherbiziden ist dies ein durchaus erwünschter Effekt, weil es dadurch zu einer langen Wirkungsdauer des wurzelaufnehmbaren Wirkstoffes kommt. Besonders für her-

BANASIAK, U.; BEITZ, H.; BERGNER, U.; WEIDENMÜLLER, S.: Karenzzeiten für die Halmstabilisatoren Chlormequat und Ethephon nach aviochemischem Einsatz. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 30 (1976), S. 95–99

BANASIAK, U.; DRÄGER, S.: Das Rückstandsverhalten neuer Präparate zur Halmstabilisierung in Getreide. Tag.-Ber. Akad. Landwirtschaft.-Wiss. DDR Berlin Nr 187, 1981, S. 105–112

BANASIAK, U.; DRÄGER, S.; KLUNKER, A.: Zum Rückstandsverhalten von β -Naphthoxyessigsäureethylester und β -Naphthol an Tomaten. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 36 (1982), S. 253

BEITZ, H.; BERGNER, U.: Zum Rückstandsverhalten von Ethephon auf Stein- und Beerenobst. 1. Mitt. Ethephon-Rückstände auf Süß- und Sauerkirschen. Nahrung 20 (1976a), S. 835–840

BEITZ, H.; BERGNER, U.: Zum Rückstandsverhalten von Ethephon auf Stein- und Beerenobst. 2. Mitt. Ethephon-Rückstände auf Johannis- und Stachelbeeren. Nahrung 20 (1976b), S. 905–910

BEITZ, H.; BANASIAK, U.; BERGNER, U.: Ethephon-Rückstände an Obst- und Gemüsekulturen und daraus abgeleitete Karenzzeiten für die Anwendung von Flordimex. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 32 (1978), S. 92–97

BEITZ, H.; GOEDICKE, H.-J.: Rückstandstoxikologische Bewertung des Einsatzes von Insektiziden, Akariziden und Rodentiziden in der DDR. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 36 (1982), S. 113–118

BEITZ, H.; GOEDICKE, H.-J.; BANASIAK, U.: Rückstandstoxikologische Bewertung des Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln und Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse. Fortschr.-Ber. Land- u. Nahrungsgüterwirtschaft, Akad. Landwirtschaft.-Wiss. DDR 20 (1982), H. 14

CALDERBANK, A.; YUEN, S. H.: Residues of diquat and paraquat in food crops. Arbeitsmat. Imperial chemical industries limited; plant protection limited, experimental rep. No PP/E/231, 1963

FLOSS, A.: Analysenmethode und Untersuchungen zum Rückstandsverhalten von CKB 1175 – Phynazol – im Getreide. Arbeitsmat. VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 1981

GOEDICKE, H.-J.; DUNSING, M.; BANASIAK, U.; RIEBEL, A.: Rückstandstoxikologische Untersuchungen beim Einsatz des Kaltnebelverfahrens in industriemäßig produzierenden Gewächshausanlagen. Arbeitsmat. Inst. Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow, Akad. Landwirtschaft.-Wiss. DDR, 1980

HAUSCHILD, J.; JONETZKO, R.: Aminophon-Rückstände in Höpfen. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 30 (1976), S. 186

HOFFMANN, G.; SCHULZKE, D.; PATSCHKE, K.; NOWAK, R.: Intensivierung der Getreideproduktion durch Anwendung von Halmstabilisatoren auf der Grundlage wissenschaftlich begründeter Kriterien – Stand und weitere Entwicklung. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 36 (1982), S. 52–55

KOLBE, A.; SCHÜTTE, H. R.: Über das Verhalten von Trichloressigsäure in Pflanzen und Böden. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 36 (1982), S. 117–119

MAIER-BODE, H.: Herbizide und ihre Rückstände. Stuttgart, Verl. Eugen Ulmer, 1971, 479 S.

NETSCH, W.; BEITZ, H.: Aufgaben und Ergebnisse der veterinärtoxikologischen Absicherung des Einsatzes von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln sowie Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse. Speziell agrochemie psm A2 (1981) 5, S. 1–8

REIFENSTEIN, H.; HAUSCHILD, J.: Aminophon-Rückstände in Kartoffeln und Zwiebeln. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 30 (1976), S. 163–164

SCHUMANN, G.; MEHLFELDT, G.; LEVY, R.: Untersuchungen von Speisekartoffeln aus Großlagerhäusern des Bezirkes Magdeburg auf Chlorpropham-Rückstände. Arbeitsmat. Bezirkshygiene-Inspektion und -Institut Magdeburg, 1981

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. sc. H. BEITZ

Dr. U. BANASIAK

Institut für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR

DDR-1532 Kleinmachnow

Stahnsdorfer Damm 81

standsbildung von Pflanzenschutzmitteln (PSM) und der davon ausgehenden komplexen Wirkung ist neben den Ergebnissen der Forschung auch eine routinemäßige Bestimmung der Wirkstoffkonzentration in den Umweltobjekten Boden und Wasser im Rahmen eines Überwachungssystems erforderlich. In der DDR wird eine derartige Rückstandskontrolle für PSM-Wirkstoffe in Lebensmitteln, Futtermitteln und Wasser bereits seit Jahren durchgeführt. In gleicher Weise ist auch eine Kontrolle der Bodenkontamination erforderlich, wobei persistente Wirkstoffe eine besondere Berücksichtigung finden müssen.

Im folgenden soll für die in großem Umfang angewendeten Wirkstoffe Simazin und Atrazin, die eine lange Wirkungsdauer besitzen, eine Einschätzung zum Rückstandsverhalten im Boden nach Anwendung in der Praxis und möglichen unerwünschten Nebenwirkungen gegeben werden.

2. Der Einfluß von Herbizidrückständen im Boden auf die Kulturpflanzen

Die meisten Kulturpflanzen weisen keine echte physiologisch bedingte Toleranz gegenüber Herbiziden auf und reagieren besonders im Jugendstadium auf im Boden vorhandene Rückstände wurzelaufnehmbarer Herbizidwirkstoffe empfindlich. Eine Anreicherung von Bodenherbiziden über einen bestimmten Konzentrationsbereich hinaus kann deshalb in Abhängigkeit von Bodeneigenschaften und -bearbeitung, Pflanzenart und meteorologischen Bedingungen zu direkten Schäden und/oder Ertragsverlusten bei Kulturpflanzen führen. Die Forschungsergebnisse belegen zwar, daß keines der zur Zeit eingesetzten Herbizide eine so große Beständigkeit im Boden aufweist wie z. B. einige persistente Chlorkohlenwasserstoff-Insektizide und daß damit die Gefahr derartiger negativer Einflüsse auf die Kulturpflanze gering ist. Zu berücksichtigen ist aber, daß die Persistenzangaben (z. B. als Halbwertszeit) aus Ergebnissen von Labor- und Freilandversuchen immer nur eine Aussage über die Größenordnung der Abbaugeschwindigkeit zum Vergleich der Wirkstoffe zulassen. Unter Praxisbedingungen kann es unter dem Einfluß standortspezifischer Faktoren zu erheblichen Unterschieden in der Persistenz kommen. Außerdem ist zu beachten,

- daß eine Verlängerung der Persistenz durch Kombinationseffekte zwischen Herbizidwirkstoffen und mit anderen Fremdstoffen möglich ist (HURLE, 1977),
- daß durch tiefe Bodenwendung besonders leicht einwaschbare Herbizide aus dem Unterboden (in dem auf Grund geringerer mikrobiologischer Aktivität der Abbau verzögert wird) wieder in die Ackerkrume transportiert werden können,
- daß beim Umgang mit Herbiziden aus Fehlern bei der Zubereitung (Füllstellen), Anwendung (Überdosierung) bzw. Vernichtung (vorschriftswidrige Abwasser-Boden-Behandlung) oder durch Havarien erhöhte Rückstände resultieren können.

Für eine negative Ertragsbeeinflussung genügt es schon, wenn die Rückstände in der oberen Krumschicht noch zum Saat- bzw. Pflanztermin der Folgekultur in zu hoher Konzentration vorliegen. Die Schadgrenze für die nachgebaute Kultur ist in Abhängigkeit von den bereits genannten Faktoren variabel.

Tabelle 1

Bereiche phytotoxischer Schadgrenzen für Simazin und Atrazin im Boden

Konzentrationsbereich	Phytotoxizität gegenüber
< 0,1 mg/kg	keiner Kultur
0,1 ... 0,2 mg/kg	Rüben, kleinsamigen Leguminosen, Feinsämereien
> 0,2 ... 0,5 mg/kg	Getreide (Gerste, Hafer empfindlicher als Weizen, Roggen)
> 0,5 ... 1,0 mg/kg	großkörnigen Leguminosen, Kartoffeln
> 1,0 mg/kg	allen Kulturen, außer Mais

Tabelle 2

Simazinrückstände auf Umbruchflächen von Wintergerste nach der Behandlung mit Uvon-Kombi 33 im Herbst 1981

Standort	Unkrautbekämpfung im Herbst Aufwandmenge	Probenahme (0 ... 10 cm)	Rückstände (mg/kg)
Schleinitz	13. 9. 1981	12. 4. 1982	n.n.*)
Lö 3	1,5 kg/ha		
Striegnitz	10. 9. 1981	14. 4. 1982	n.n.
Lö 3	1,5 kg/ha		
Ebersbach	10. 9. 1981	15. 4. 1982	n.n.
D 4	1,3 kg/ha		
Ebersbach	15. 9. 1981	15. 4. 1982	n.n.
D 5	1,3 kg/ha		
Prausitz	24. 9. 1981	3. 5. 1982	0,2
Lö 5	1,0 kg/ha		
Prausitz	21. 9. 1981	3. 5. 1982	0,05
Lö 5	1,0 kg/ha		

*) n.n. $\hat{=}$ nicht nachweisbar = < 0,05 mg/kg

Für die Rückstände der Triazine Simazin und Atrazin sind nach unserer Erfahrung die in Tabelle 1 dargestellten Bereiche zutreffend. Für den Praktiker ist es wichtig, daß er diese Zusammenhänge kennt und bei Fruchtfolgegestaltung, Präparateinsatz und Bodenbearbeitung berücksichtigt. Empfehlungen dazu geben FEYERABEND u. a. (1978).

An zwei Beispielen aus dem hinsichtlich der Witterung extremen Jahr 1982 soll gezeigt werden, daß allgemeine Angaben zur Persistenz und möglichen Gefährdung der Folgekultur zur Beurteilung einer aktuellen witterungsbedingten Situation nicht ausreichen, und daß Rückstandsuntersuchungen eine größere Sicherheit bei der Entscheidungsfindung in der Praxis geben können.

Durch starken Kahlfrösts während der Wintermonate mußten im Bezirk Dresden im Frühjahr 1982 rund 28 % der Wintergerstenfläche umgebrochen und mit Sommergetreide neu bestellt werden. Da auf 69 % der Anbaufläche eine Windhalmbekämpfung mit Uvon-Kombi 33 im Herbst durchgeführt wurde, bestand auf Grund der bis in den April reichenden niederschlagsarmen und kalten Winterwitterung die Befürchtung, daß eine eventuell erhöhte Verweildauer des Simazins zu Schäden am nachgebauten Sommergetreide führen würde. Rückstandsuntersuchungen im Krumbereich von 0 bis 10 cm etwa zum Zeitpunkt des Saattermins brachten im Hinblick auf Rückstandshöhe und phytotoxische Gefährdung positive Ergebnisse (Tab. 2), die im weiteren Verlauf der Pflanzenentwicklung auch bestätigt wurden. Aus Rückstandsuntersuchungen in Jahren mit normalen Witterungsbedingungen hatten wir bereits die Erfahrung gewonnen, daß bei vorschriftsmäßiger Herbstanwendung von Triazin-Herbiziden im folgenden Frühjahr die Simazinrückstände in der Regel 0,1 mg/kg in der oberen Krumschicht nicht überschreiten und damit bei Auswinterungsschäden und Neubestellung mit Sommergetreide unterhalb der Schadgrenze liegen.

Der extrem trockene und warme Sommer 1982 ließ auf Grund fehlender Bodenfeuchte und eines dadurch verzögerten mikrobiellen Abbaus von Simazin- bzw. Atrazinrückständen erwarten, daß Schäden an Wintergetreide nach entsprechend behandelten Vorfrüchten wie Mais, Kartoffeln oder Leguminosen auftreten. Vor der Bodenbearbeitung und Saattbettbereitung

Tabelle 3

Simazin- bzw. Atrazinrückstände vor der Aussaat von Winterroggen oder Winterweizen nach ihrer Anwendung in Mais oder Kartoffeln; Bezirk Dresden, 23 Standorte; Probenahme September 1982, 0 bis 20 cm

Konzentrationsbereich (mg/kg)	Anteil der Proben (%)
nicht nachweisbar	44
bis 0,1	39
> 0,1 bis 0,3	17
> 0,3	0

wurden deshalb auf 23 Standorten in 4 Kreisen des Bezirkes Dresden Bodenproben in einer Tiefe von 0 bis 20 cm gezogen und analysiert, um bei höheren Rückständen Hinweise zur Vermeidung von Schäden geben zu können (z. B. keine Unkrautbekämpfung im Herbst mit Triazinen bzw. im extremen Fall kein Anbau von Wintergetreide). Die Ergebnisse der Untersuchungen (Tab. 3) zeigen wohl im Vergleich zu anderen Jahren eine größere Zahl kontaminierter Proben, der Anteil im Konzentrationsbereich über 0,1 mg/kg ist aber unerwartet gering und nicht höher als in den Jahren mit anderen Witterungsbedingungen. Die Entwicklung der Wintersaaten nach den spät einsetzenden Niederschlägen im Herbst 1982 bestätigte auch hier die Aussage der Rückstandsuntersuchungen, daß trotz der extremen Witterungsbedingungen im allgemeinen keine erhöhte Schädigungsgefahr bestand. Eine Erklärung dafür bieten möglicherweise folgende, den Wirkstoffabbau fördernde Einflüsse:

Die größte Konzentration der Simazin- und Atrazinrückstände liegt allgemein in den oberen 5 bis 10 cm vor. Unter den Bedingungen des Jahres 1982 (keine tiefere Einwaschung infolge geringer Niederschläge, Rücktransport des Wirkstoffes an die Bodenoberfläche durch einen hohen Saugspannungsgradienten im ausgetrockneten Boden) ist ein hoher Anteil unmittelbar an der Bodenoberfläche anzunehmen, der einem photochemischen Abbau unter Einwirkung der intensiven Sonneneinstrahlung unterlag.

Zum anderen ist bekannt, daß eine Temperaturerhöhung von nur wenigen Grad die Abbaugeschwindigkeit bedeutend steigert. Die Differenz der durchschnittlichen Bodentemperatur der Monate Juni bis September in einer Tiefe von 5 cm (Station Dresden-Klotzsche) betrug im Vergleich der Jahre 1981 zu 1982 + 3 °C. Nach Versuchen von BURSCHEL (1961) ergibt sich bei einer Temperaturerhöhung von 3 °C eine Abbaubeschleunigung für Simazin um etwa den Faktor 1,5!

Neben einer möglichen direkten Schädigung der Kulturpflanzen ist auch ein indirekter Einfluß der Herbizidrückstände auf den Ertrag durch Beeinflussung der mikrobiologischen Aktivität und damit der Bodenfruchtbarkeit in Betracht zu ziehen. MÜLLER u. a. (1976) wiesen nach, daß Triazine die Bodenorganismen und deren Leistung verändern können, wobei depressive wie stimulierende Effekte im Hinblick auf die Erhaltung der Bodenfruchtbarkeit nicht wünschenswert sind. Dabei werden kurzzeitig wirkende Einflüsse durch praxisübliche Aufwandmengen relativ schnell wieder ausgeglichen, während bei einer Wirkstoffakkumulation eine negative Auswirkung wahrscheinlich ist.

3. Der Einfluß von Herbizidrückständen im Boden auf die Rückstandsbildung in Pflanzen

Herbizidrückstände liegen im Boden als frei pflanzenverfügbare oder im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht physikalisch reversibel gebundene Wirkstoffe vor. Bei Simazin und Atrazin ist auf Böden mit mittlerem Humusgehalt der pflanzenaufnehmbare Anteil des Gesamtrückstandes zwischen 20 und 40 % anzunehmen (STALDER und PESTEMER, 1980).

Bilanzen über den Verbleib der Triazinrückstände ergaben, daß bis zu 5 % des Gesamtrückstandes im Zeitraum einer Vegetationsperiode von den Pflanzen aufgenommen werden (BEST und WEBER, 1974). Damit besteht die Möglichkeit, daß subphytotoxische Mengen aus dem Boden in die Pflanzen transportiert werden und zu Rückständen in Lebensmitteln und Futtermitteln führen. BEITZ und STOCK (1980) diskutieren dieses Problem und schätzen ein, daß unter den Bedingungen des Herbizideinsatzes in der DDR Überschreitungen der maximal zulässigen Rückstandsmengen bei einer normativgerechten Herbizidanwendung in der Regel nicht zu erwarten sind. Eine Bestätigung dieser vorwiegend aus Forschungs-

ergebnissen gewonnenen Einschätzung durch die Lebensmittelüberwachung in den Bezirks-Hygieneinstituten wird zukünftig in dem Maße möglich sein, wie die Herbizidrückstände in das analytische Untersuchungsprogramm dieser Einrichtungen einbezogen werden. Dabei bildet das Wurzelgemüse nach der Anwendung von Herbizidfolgen einen besonderen Schwerpunkt. Außerdem ist aus hygienisch-toxikologischer Sicht zu beachten, daß bestimmte Metabolite der Triazine (vor allem Hydroxyderivate) in größerer Menge im Boden angereichert werden können als die Ausgangsverbindungen. Sie sind ebenso wie chemisch irreversibel gebundene Rückstände von nachgebauten Pflanzen aufnehmbar (KHAN, 1980; KHAN und SAYDAK, 1981). Phytotoxisch wirken derartig veränderte oder festgelegte Verbindungen nicht.

Besonders wichtig ist die Klärung dieser Probleme für Kulturen, die zur Herstellung von Säuglings- und Kinderfertiernahrung dienen, weil dafür verschärfte Forderungen hinsichtlich der maximal zulässigen Rückstandsmengen gelten. Nach Untersuchungen von ROMMINGER u. a. (1982) treten bei Anwendung von Uvon und Probanil in Möhren entsprechend der staatlichen Zulassung keine Überschreitungen der maximal zulässigen Rückstände bzw. Triazin-Metabolite nach Ablauf der Karenzzeit auf. Diese Ergebnisse machen aber auch deutlich, daß bei Überdosierungen und Nichteinhaltung der Karenzzeiten, vor allem bei Möhren zur Herstellung von Säuglings- und Kinderfertiernahrung, nach zweimaliger Uvon-Anwendung (Vor- und Nachauflaufanwendung) die hygienisch-toxikologische Qualität der Ernteprodukte nicht gesichert ist.

4. Zur analytischen Überwachung der Kontamination des Bodens durch Herbizide

Die genannten möglichen Einflüsse der Herbizidrückstände im Boden auf den Ertrag der Kulturpflanze bzw. die Rückstandsbildung in der Pflanze sind noch nicht lückenlos erforscht. Sicher ist aber, daß sie konzentrationsabhängig sind und deshalb eine Limitierung von Herbizidrückständen im Boden, ähnlich wie in Wasser und der Luft, anzustreben ist. Grundsätzliche Überlegungen zur Frage der Normierung von PSM-Rückständen im Boden sind vor allem aus der Sowjetunion bekannt (NAJSTEIN, 1973). In der DDR wurden Vorschläge für spezielle Anwendungsgebiete gemacht (z. B. zur Produktion von Möhren für die Kleinkindernahrung; MÖLLER, 1979). Kompliziert wird die Festlegung zulässiger Grenzkonzentrationen für Herbizide im Boden dadurch, daß unterschiedliche Kriterien herangezogen werden müssen, einmal die Sicherung einer optimalen Bodenreaktion (Grenzwerte quasi als eine der Bodenfruchtbarkeitskennziffern) und zum anderen die Sicherung hygienisch-toxikologischer Forderungen. In jedem Fall wird man sich bei der Erarbeitung entsprechender Normative an den Rückständen orientieren müssen, die nach der Herbizidanwendung entsprechend der staatlichen Zulassung in der Praxis auftreten.

Für die Überwachung des Bodens auf Triazinrückstände in der Praxis ist zunächst vorgesehen, eine langfristige „Pegelmessung“ an ausgewählten Standorten vorzunehmen und die Ergebnisse nach einer einheitlichen Dokumentation auszuwerten.

Tabelle 4

Simazin- bzw. Atrazinrückstände auf Ackerflächen des Bezirkes Dresden; 12 Standorte in 7 Kreisen; Probenahme März/April 1982

Konzentrationsbereich (mg/kg)	Anteil der Proben (%)		
	0 . . . 10	10 . . . 20	20 . . . 40 cm
nicht nachweisbar	67	75	100
bis 0,1	25	25	0
> 0,1 bis 0,3	8	0	0
> 0,3	0	0	0

Tabelle 5

Simazin- bzw. Atrazinrückstände auf Ackerflächen im Bereich des ACZ Delitzsch (Bez. Leipzig)
21 Standorte; Probenahme vor der Unkrautbekämpfung im Herbst der Jahre 1979 bis 1981 bzw. im März 1982

Konzentrationsbereich (mg/kg)	Anteil der Proben (%)			
	1979	1980	1981	1982
0 . . . 10 cm				
nicht nachweisbar	28	94	72	88
bis 0,1	33	6	6	12
> 0,1 bis 0,3	39	0	22	0
> 0,3	0	0	0	0
10 . . . 20 cm				
nicht nachweisbar	72	100	70	88
bis 0,1	17	0	12	6
> 0,1 bis 0,3	11	0	18	6
> 0,3	0	0	0	0

Tabelle 6

Simazinrückstände in Apfelanlagen des Bezirkes Dresden
12 Standorte in 4 Kreisen; Probenahme März/April 1979, September/November 1981 und 1982

Konzentrationsbereich (mg/kg)	Anteil der Proben (%)		
	1979	1981	1982
0 . . . 20 cm			
nicht nachweisbar	25	0	8
bis 0,1	25	60	25
> 0,1 bis 0,5	50	40	67
> 0,5	0	0	0
20 . . . 40 cm			
nicht nachweisbar	58	70	17
bis 0,1	33	20	83
> 0,1 bis 0,5	9	10	0
> 0,5	0	0	0

Bei der Standortwahl für die Probenahme sollen dabei aus pflanzenbaulicher wie hygienisch-toxikologischer Sicht die verschiedenen Standortgruppen der DDR berücksichtigt werden, weil sie damit charakterisierten Substrat-, Wasser- und Klimaverhältnisse von großem Einfluß auf die Persistenz, Penetration und Phytotoxizität der Herbizidrückstände im Boden sind. Als weitere Kriterien der Standortwahl sind vor allem die Intensität der Triazinanwendung sowie eine besondere Gefährdung hinsichtlich unerwünschter Nebenwirkungen zu nennen.

Mit derartigen systematischen Untersuchungen wurde 1978 in den Pflanzenschutzämtern begonnen. Einige Untersuchungsergebnisse der Jahre 1978 bis 1982, die im Pflanzenschutzamt Dresden von verschiedenen Standorten der Bezirke Dresden und Leipzig gewonnen wurden, sind in den Tabellen 4 bis 6 dargestellt und sollen im folgenden diskutiert werden.

Auf den zur Probenahme ausgewählten Flächen erfolgte eine langjährige, mindestens fünfjährige Anwendung von Triazin-Herbiziden entsprechend der staatlichen Zulassung, auf Ackerflächen mit Aufwandmengen zwischen 0,16 und 1,6 kg Simazin- bzw. Atrazin-Wirkstoff pro Hektar und in Obstanlagen bis zu 2,0 kg/ha. Bei einer Probenahme etwa 6 Monate nach der Herbizidanwendung (vor der Frühjahrs- bzw. Herbst-Unkrautbekämpfung) betrug der durchschnittliche Kontaminationsgrad 1978 bis 1982 auf Ackerflächen bis zu 20 cm Entnahmetiefe 26 % und die Rückstände lagen im Bereich von nicht nachweisbar bis 0,3 mg/kg. In Obstanlagen (Apfel, Erdbeeren, Johannisbeeren, Wein; Entnahmetiefe 0 bis 20, 20 bis

Tabelle 7

Simazin-, Atrazin- und Propazinrückstände auf Ackerflächen nach REIFENSTEIN u. a. (1972)
182 Standorte in 4 Bezirken; Probenahme 1967/68; 0 . . . 15 cm

Konzentrationsbereich (mg/kg)	Anteil der Proben (%)	
	1967/68	1972
nicht nachweisbar	70	17
bis 0,1	17	13
> 0,1 bis 0,5	13	

40 cm) ergab sich erwartungsgemäß ein höherer Kontaminationsgrad von 53 %, und die Rückstände überschritten 0,5 mg/kg nur an einem Standort (Johannisbeer-Mutterbeete). An einigen Standorten konnten bereits die Ergebnisse von mehrjährigen Untersuchungen verglichen werden, wobei in keinem Fall eine ansteigende Tendenz der Rückstandsmengen zu beobachten war.

Aufschlußreich ist auch ein Vergleich mit umfangreichen Untersuchungen, die REIFENSTEIN u. a. (1972) bereits 1967/68 zum gleichen Problem auf 182 Standorten (Ackerflächen) in 4 Bezirken der DDR durchführte. Ordnet man diese Ergebnisse nach gleichem Schema wie die hier vorgestellten, ergibt der Vergleich nach rund vierzehn Jahren eines intensiv weitergeführten Herbizideinsatzes nahezu die gleiche Aussage in bezug auf den Kontaminationsgrad und die maximale Rückstandshöhe in den Böden (Tab. 7).

Wird die Tendenz der ersten, noch unvollständigen Ermittlungen in der Praxis in den nächsten Jahren bestätigt, läßt sich daraus ableiten, daß eine Akkumulation von Triazin-Wirkstoffen im Boden in Übereinstimmung mit internationalen Literaturangaben auch unter den Bedingungen eines intensiven Herbizideinsatzes nicht auftritt.

Die Wirkstoffe Simazin und Atrazin werden in Abhängigkeit von Aufwandmenge, Standort und meteorologischen Bedingungen während einer Vegetationsperiode zwar nicht völlig abgebaut, entscheidend ist aber, daß dieser geringe Rückstandspegel nicht stetig anwächst und überwiegend in einem Bereich verbleibt, der keine größeren unerwünschten Nebenwirkungen erwarten läßt. Rückstandsuntersuchungen für die Praxis können helfen, das verbleibende Risiko hinsichtlich einer Schädigung der Kulturpflanzen besser zu erkennen und einzuschränken.

Aus den Erfahrungen unserer Untersuchungen lassen sich zur Dokumentation und Bewertung analytischer Ergebnisse die in Tabelle 8 dargestellten Kategorien ableiten.

Tabelle 8

Bewertung von Simazin- und Atrazinrückständen im Boden

Konzentrationsbereich (mg/kg)	Bewertung
n. n.	nicht nachweisbar (< 0,5 mg/kg)
bis 0,1	unterhalb der Schadgrenze für alle Kulturpflanzen
bis 0,3 (Ackerflächen) bzw.	erfahrungsgemäß maximaler Kontaminationsgrad
bis 0,5 (Obstanlagen)	vor der neuen Behandlung
bis 0,2	maximaler Anfangsrückstand nach Behandlung
	entsprechend der staatlichen Zulassung
über 2,0	Rückstände nach unsachgemäßer Anwendung bzw. infolge ihrer Kumulation

5. Zusammenfassung

Es wird auf mögliche unerwünschte Nebenwirkungen durch persistente Herbizidrückstände (Simazin, Atrazin) im Boden auf den Ertrag der Kulturpflanzen sowie die Rückstandsbildung in Pflanzen hingewiesen. Unter den Bedingungen eines auf der Grundlage der staatlichen Zulassung reglementierten Herbizideinsatzes in der DDR sind in der Regel nur Rückstände unterhalb einer tolerierbaren Grenze zu erwarten. Zur besseren Beurteilung der Rückstandsbildung und komplexen Wirkung von persistenten Herbizidwirkstoffen ist eine routinemäßige analytische Überwachung des Bodens erforderlich. Es werden erste Untersuchungsergebnisse für Simazin und Atrazin von Ackerfläche und Obstanlagen bei Entnahmetiefen von 0 bis 20 bzw. 20 bis 40 cm mitgeteilt. Anzeichen für eine Wirkstoffakkumulation traten bisher nicht auf. Im Durchschnitt waren 26 % aller untersuchten Proben auf Ackerflächen kontaminiert. Die Rückstandshöhe lag im Bereich von nicht nachweisbar bis zu 0,3 mg/kg. In Obstanlagen (Apfel, Erdbeere, Johannisbeere, Wein) betrug der Kontaminationsgrad 53 % bei Rückständen bis zu 0,5 mg/kg.

Резюме

Результаты исследования почв на содержание в них персистентных гербицидов и их оценка

Указывают на возможные нежелательные побочные действия персистентных остаточных количеств гербицидов (симазина, атразина), в почве на урожай культурных растений и на накопление остаточных количеств в растениях и грунтовых водах. В условиях ГДР применение гербицидов проводится в соответствии с государственными нормативами, поэтому, как правило, выявленные остаточные количества только могут быть ниже допустимого предела. С целью лучшей оценки накопления остатков и комплексного действия персистентных действующих веществ гербицидов необходимо проводить периодическое исследование почвы. Сообщают первые результаты исследования остаточных количеств симазина и атразина в пробах пахотных почв и почв плодовых насаждений, взятых на глубине от 0 до 20 и 20 до 40 см. До сих пор не наблюдалось накопления действующих веществ. В среднем 26% всех изученных проб пахотных почв были загрязнены. Остатки колебались в пределах от необнаруживаемых количеств до 0,3 мг/кг. В плодовых насаждениях (яблони, земляники, смородины, в виноградниках) степень загрязненности составила 53% при остаточных количествах до 0,5 мг/кг.

Summary

Results pertaining to the occurrence of persistent herbicides in farm soils and its rating

Attention is drawn to potential adverse side-effects from persistent herbicide residues (simazine, atrazine) in soil on the yield of crop plants, and to the buildup of residues in plants and groundwater. Under the conditions of herbicide use in the GDR being governed by the national approval scheme, expected residue concentrations normally are below the tolerance limit. Routine soil analysis is an essential prerequisite for better estimation of residue buildup and of the complex action of persistent herbicidal ingredients. Preliminary results are submitted regarding simazine and atrazine concentrations in arable land and orchard soils sampled at 0 - 20 cm and

20 - 40 cm depth, respectively. So far there has been no sign of active ingredient being accumulated. An average 26% of all samples from arable land were found to be contaminated. Fruit plantations (apple, strawberry, currant, vine) had 53% contamination, residue concentrations coming up to 0.5 mg/kg.

Literatur

- BEITZ, H.; STOCK, M.: Rückstandstoxikologische Beurteilung der Anwendung von Herbiziden in der Pflanzenproduktion. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 34 (1980), S. 133-137
- BEST, J. A.; WEBER, J. B.: Disappearance of s-triazines as affected by soil pH using a balance sheet approach. Weed sci. 22 (1974), S. 364-373
- BURSCHEL, P.: Untersuchungen über das Verhalten von Simazin im Boden. Weed res. 1 (1961), S. 131-141
- FEYERABEND, G.; PALLUTT, B.; WIESNER, K.: Herbizidbedingte Probleme nach Umbruch bzw. beim Anbau einer Folgekultur und Lösungswege zur Beseitigung oder Minderung der Schäden. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 32 (1978), S. 3-5
- HURLE, K.: Wechselseitiger Einfluß von Herbiziden auf ihre Abbaugeschwindigkeit im Boden. Mitt. Biol. Bundesanst. Land- u. Forstw. 178 (1977), S. 234
- KHAN, S. M.: Aufnahme von gebundenen Prometryn-Rückständen in einem organischen Boden durch Pflanzen. J. Agr. Food Chem. 6 (1980), S. 1096-1098
- KHAN, S. M.; SAJDAK, W. J.: Residues of atrazine and its metabolites after prolonged usage. Weed res. 21 (1981), S. 9-12
- MULLER, G.; KÖNIG, H.; SCHOLZ, S.: Bodenmikrobiologische Aspekte bei der Anwendung von Herbiziden auf der Grundlage von Modelluntersuchungen. Tag.-Ber. Sympos. Ökol. u. Pflanzenschutz, Kühlungsborn 1976, S. 89
- MOLLER, F.: PSM-Rückstände auf Anbauflächen sogenannter Risikokulturen. In: o. V.: Bodenhygiene und Abproduktnutzung. Leipzig, VEB Dt. Verl. Grundstoffind., 1979, S. 164-171
- NAJSTEIN, S. J.: Kriterien der hygienischen Normierung von Schadstoffen im Boden. Chemie in der Landwirtschaft (Moskau) 12 (1973), S. 38-40
- REIFENSTEIN, H.; HEINISCH, E.; CZYRNIA, W.: Über Triazinrückstände im Boden unter Praxisbedingungen. Arch. Pflanzenschutz 8 (1972), S. 65-84
- ROMMINGER, K.; KUBEL, D.; KOBERSTEIN, S.: Zum Rückstandsverhalten von Prometryn in Möhren. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 36 (1982), S. 122-125
- STALDER, L.; PESTEMER, W.: Availability to plants of herbicide residues in soil. Weed. res. 20 (1980), S. 341-347

Anschrift des Verfassers:

Dr. P. GRÜBNER
Pflanzenschutzamt beim Rat des Bezirkes Dresden
DDR-8019 Dresden
Stübelallee 2

VEB Fahlberg-List - Kombinat Agrochemie

Volker LINK, Kurt SIEBER und Michael KÖNNIG

Zum Rückstandsverhalten des Herbizids Elburon

Elburon ist eine Herbizid-Entwicklung des VEB Fahlberg-List, die zur chemischen Unkrautbekämpfung im Mais und Obstbau staatlich zugelassen wurde (JENTZSCH u. a., 1981). Es stellt ein mit Wasser suspendierbares Spritzpulver dar, was als wirksame Komponenten 30% Atrazin (2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin) und 20% Fenuron (N,N-Dimethyl-N'-phenylharnstoff) enthält. Die Aufwandmengen betragen entsprechend der Anwendung 2,0 bis 5,0 kg Elburon/ha. Mit einer LD₅₀ von 6 900 mg/kg (p. o. Ratte) ist das Präparat für Warmblüter wenig toxisch und kein Gift im Sinne des Giftgesetzes. Elburon ist für Bienen ungefährlich. Zur rückstandstoxikologischen Absicherung des Einsatzes von Elburon als Vor- und Nachauflauferbizid wurden Untersuchungen zum Rückstandsverhalten von Atrazin und Fenuron in Mais, Spargel, Apfel, Sauerkirsche und Schwarzer Johan-

nisbeere sowie in Boden auf der Grundlage der empfohlenen Methodik (o. V., 1976) durchgeführt.

1. Rückstandsbestimmungen in pflanzlichen Produkten - Analysenmethoden

Bei der Erfassung der Rückstände von Atrazin und Fenuron in den Ernteprodukten kamen die im Fachbereichsstandard TGL 27796 in Blatt 7 (o. V., 1972) zur Bestimmung von Triazinen und in Blatt 28 (o. V., 1976) zur Bestimmung von Harnstoff-Derivaten vorgegebenen dünnschichtchromatographischen Rückstandsmethoden zur Anwendung. Die experimentelle Überprüfung der Standardmethoden bestätigte im Falle des Atrazins die Anwendbarkeit bei Apfel, Spargel und Mais-

Tabelle 1

Nachweisgrenzen der Rückstandsmethoden für Atrazin und Fenuron

Substrat	Nachweisgrenze (ppm)	
	Atrazin	Fenuron
Kartoffel	0,01*)	0,05**)
Spargel	0,01	0,01
Apfel	0,01	0,01
Sauerkirsche	0,02	0,02
Schwarze Johannisbeere	0,02	0,02
Maispflanze	0,01	0,01

TGL 27 796 *) Blatt 7 **)Blatt 28

grünpflanzen. Demgegenüber war diese Methode bei den Substraten „Sauerkirsche“ und „Schwarze Johannisbeere“ zu unempfindlich.

Die Analysenmethode zur Bestimmung der Harnstoff-Derivate war, wie TGL 27796 Blatt 28 ausweist, zur Erfassung von Fenuron-Rückständen in Kartoffeln geeignet, jedoch nicht auf die genannten Substrate übertragbar. Um in Hinblick auf eine Einheitlichkeit bei den Rückstandsbestimmungen von Atrazin und Fenuron nicht von den methodischen Prinzipien beider Standardverfahren abzuweichen, wurden sowohl durch Variation des Elutionsmittels als auch durch Veränderung der Aktivitätsstufe des Aluminium(III)-oxids für die genannten Fälle die auf säulenchromatographischem Wege durchzuführenden Extraktreinigungsschritte abgewandelt. Dabei wurden die bereits in der Literatur beschriebenen Verfahren berücksichtigt (o. V., 1969; ZWEIG, 1974). Die mit diesen Analysemethoden für Atrazin und Fenuron erreichten Nachweisgrenzen gibt Tabelle 1 wieder.

2. Rückstandsverhalten in Mais

Zur Unkrautbekämpfung in Maisbeständen ist Elburon sowohl im Vor- als auch im Nachaufverfahren anwendbar. Die Ergebnisse der nach Voraufverfahren von 2,0 bis 5,0 kg Elburon/ha an Maisgrünpflanzen durchgeführten Rückstandsuntersuchungen zeigen (Tab. 2), daß in keiner der Proben Rückstände von Atrazin und/oder Fenuron nachgewiesen wurden.

Da die Nachaufverfahren von Elburon Initialrückstände der beiden Wirkstoffe auf den Maispflanzen erwarten ließ, wurde die Dynamik dieser Rückstandsbildung vom Zeitpunkt der Applikation bis zur Ernte der Grünpflanze (Milchreife) verfolgt. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse aus den Versuchsjahren 1978 und 1979 zusammengestellt. Die Initialrückstände

Tabelle 2

Ergebnisse der Rückstandsuntersuchungen in Mais nach Voraufverfahren von Elburon (Sorte 'MUTC')

Standort (Bezirk Magdeburg)	Applikation	Probenahme	Tage nach Applikation	Aufwandmenge kg/ha	Rückstände
Körbelitz	13. 5. 77	22. 6. 77	40	2,0	nicht nachweisbar
Altenweddingen	13. 7. 77	22. 8. 77	40	2,5	nicht nachweisbar

Tabelle 3

Rückstandsdynamik von Elburon in Mais (Sorte 'MUTC')

Tage nach Applikation*)	Rückstände (mg/kg)	
	Atrazin	Fenuron
— (2 h)	4,0	0,5
18	0,16	0,02
41	0,01	nicht nachweisbar
75	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
105	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar

*) Nachaufverfahren von 2 kg Elburon/ha am 14. 6. 78 bzw. 28. 5. 79

betragen bei einer Aufwandmenge von 2 kg Elburon/ha auf den jungen Maispflanzen (3-Blatt-Stadium) für Atrazin maximal 4,0 ppm und 0,5 ppm für Fenuron. Im Verlaufe der Wachstumsperiode wurde eine stetige Abnahme dieser Rückstände beobachtet. Die zum Zeitpunkt der Milchreife geernteten Maispflanzen enthielten keine Rückstände der beiden Wirkstoffe mehr.

Auf Grund dieser Untersuchungsergebnisse wurde bei Nachaufverfahren von Elburon in Futterpflanzen eine Karenzzeit von 21 Tagen festgelegt.

3. Rückstandsverhalten in Obst und Gemüse

Im Unterschied zu Mais kommt es bei Kern-, Stein- und Strauchbeeren-Obstanlagen sowie in Spargelkulturen zu mehrjährigen Anwendungen von Elburon. Ausgehend von der Wirkungsweise des Elburons als Boden-Blatt-Herbizid kann bei mehrjährigen Anwendungen eine Aufnahme von herbiziden Wirkstoffen durch die Wurzeln nicht ausgeschlossen werden. Im Falle des Elburons trifft das vor allem für das Fenuron zu, weil dieser Wirkstoff von der Wurzel aufgenommen und auf Grund seiner Xylemmobilität in der Pflanze transloziert wird (NEUMANN u. a., 1980).

Deshalb wurde die Rückstandsbildung der Wirkstoffe Atrazin und Fenuron in den genannten Kulturen teilweise über mehrere Jahre verfolgt.

Die Ergebnisse der Rückstandsuntersuchungen in Äpfeln, die über einen Zeitraum von 3 Jahren von der Obstanlage in Tornau geerntet wurden, sind gemeinsam mit den Versuchsparametern in Tabelle 4 zusammengestellt. Es konnte festgestellt werden, daß in keiner der untersuchten Proben, einschließlich der hier nicht gesondert aufgeführten Proben von Falläpfeln, Rückstände von Atrazin und/oder Fenuron nachweisbar waren, obwohl für diese Versuche die bis zum Jahre 1979 zugelassene höhere Aufwandmenge von 7,5 kg Elburon/ha eingesetzt wurde.

In einer Spargelanlage wurde die Rückstandsdynamik der Wirkstoffe über 2 Jahre verfolgt. Sowohl 1979 (17. 5. 79) als auch 1980 (7. 5. 80) kam Elburon in einer Aufwandmenge von 2 kg/ha einmalig bei der Sorte 'Ruhm von Braunschweig' am Standort Treuenbrietzen zur Anwendung. In jedem Versuchsjahr wurde die erste Probe 7 Tage nach der Herbizidbehandlung gezogen; weitere 4 Probenahmen erfolgten im Abstand von jeweils einer Woche. Alle in den 2 Versuchsjahren untersuchten Spargelproben enthielten keine nachweisbaren Rückstände von Atrazin und Fenuron (Tab. 1).

Als Vertreter von Stein- und Strauchbeerenobst wurden Sauerkirschen und Schwarze Johannisbeeren auf Herbizidrückstände untersucht.

Die Untersuchungsergebnisse und die Versuchsparameter der im Jahre 1982 analysierten Obstproben sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Die untersuchten Sauerkirschen und Schwarzen Johannisbeeren enthielten zum Zeitpunkt der Ernte keine nachweisbaren Atrazin- oder Fenuron-Rückstände. In Auswertung der dargelegten Ergebnisse der Rückstandsuntersuchungen

Tabelle 4

Zusammenstellung der in den Jahren 1979 bis 1981 untersuchten Äpfel Aufwandmenge: 7,5 kg Elburon/ha

Charakteristik	Standort Tornau (Bezirk Halle)		
	1979	1980	1981
Erntejahr	1979	1980	1981
Wachstumsstadium bei Applikation*)	Vollblüte	Knospenöffnung	Grünknospenstadium
Applikationstermin	16. 5.	19. 5.	4. 4.
Probenahme	10. 10.	26. 8.	6. 10.
Rückstände	nicht nachweisbar		

*) Apfelsorte 'Idared'

Tabelle 5

Zusammenstellung der im Jahre 1982 untersuchten Proben von Stein- und Beerenobst, Elburon. 5 kg/ha

Charakteristik	Sauerkirsche	Schwarze Johannisbeere
Sorte	'Schattenmorelle'	'Bogatyr'
Versuchsort	Magdeburg-Ottersleben	Magdeburg-Fermersleben
Applikation	27. 4. 1982	26. 4. 1982
Probenahme	27. 7. 1982	30. 6. 1982
Rückstände	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar

gen sowie unter Berücksichtigung der hygienisch-toxikologischen Eigenschaften des Elburons wurde für die Anwendung dieses Herbizids im Obstbau eine Karenzzeit von 35 Tagen festgelegt.

4. Verhalten im Boden

Die Literaturergebnisse zur Persistenz des Herbizids Fenuron im Boden sind in Abhängigkeit von den Standortverhältnissen mit 2 Wochen Halbwertszeit (HAMROLL, 1978) bis zu einem Jahr (MOTOZINSKIJ u. a., 1972) angegeben. Beim Wirkstoff Atrazin ist der ermittelte Bereich zur Bodenpersistenz 1 Monat (NEARPASS, 1965) bis zu 3 Jahren nach erhöhter Aufwandmenge (BURNSIDE u. a., 1965). Angaben über eine mögliche Beeinflussung der Einzelkomponenten im Bodenverhalten liegen nicht vor.

4.1. Persistenz im Boden

Ausgehend von dieser Situation wurden zunächst die Halbwertszeiten der Einzelkomponenten unter unseren Bedingungen und dann die gegenseitige Beeinflussung nach Elburon-Applikation untersucht. Die Experimente wurden mit den radioaktiven Präparaten, wobei jeweils eine Komponente (^{14}C -Fenuron, ^{14}C -Atrazin) markiert war, unter Laborbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse zur Persistenz von Fenuron und Atrazin, jeweils einzeln appliziert, stimmen mit einem Teil der Literaturangaben überein und lassen sich für Fenuron mit 60 d Halbwertszeit und Atrazin mit 150 d Halbwertszeit im Durchschnitt zusammenfassen.

Die Untersuchungen zur Elburon-Kombination ergaben eine verlängerte Halbwertszeit auf 190 d für Atrazin, die aber im Rahmen der Literaturangaben bleibt. Eine Beeinflussung der Beständigkeit des Fenurons im Boden durch Atrazin konnte nicht ermittelt werden.

4.2. Abbau im Boden

Der Abbau von Atrazin im Boden erfolgt unter Freilandbedingungen hauptsächlich als chemischer Abbau zu Hydroxyatrazin (2-Ethylamino-4-hydroxy-6-isopropylamino-1,3,5-triazin). Wie MUIR u. a. (1978) berichteten, sind bei entsprechenden Versuchen über 3 Jahre an lehmigen Sand und sandig-tonigem Lehm in Maisfeldern Hydroxyatrazin-Rückstände von 0,05 bis 0,5 mg/kg gefunden worden. Weitere Abbauschritte sind die N-Dealkylierung der Seitenketten und die Ringspaltung. Die Mineralisierung zu CO_2 erfolgt unter aeroben Bedingungen sehr schwer. Unter anaeroben Bedingungen konnte keine CO_2 -Bildung beobachtet werden (GOSWAMI u. a., 1971).

Das Ziel unserer Laboruntersuchungen war eine quantitative CO_2 -Erfassung durch Fenuron-Abbau nach Elburon-Behandlung. Dazu wurde über 100 g Lehm Boden (Kenndaten des Versuchsbodens 1 bei SIEBER u. a., 1981) mit ^{14}C -Ring-Fenuron-Zusatz 3 Wochen bei 23 °C kohlendioxidfreie Luft geleitet und das im Boden gebildete CO_2 im $\text{Ba}(\text{OH})_2$ aufgefangen. Der $^{14}\text{CO}_2$ -Anteil, durch Flüssigkeitsszintillationspektrometrie bestimmt, ergab im Durchschnitt 3 % Abbau vom applizierten Fenuron. Die Hauptaktivität war noch im Boden nach-

weisbar, wovon 66 % mit Methanol extrahierbar waren. Der Rest wurde durch Totaloxydation des extrahierten Bodens als gebundener Anteil ermittelt. Im Extrakt konnte auf chemischem und radiochemischem Wege das demethylierte Abbauprodukt des Fenuron zu diesem Zeitpunkt mit ca. 5 % der Ausgangsmenge bestimmt werden. Auch nach längerer Versuchszeit (35 Wochen) mit Böden unterschiedlicher Standorte betrug der Fenuron-Abbau zum CO_2 max. 12 %.

4.3. Nachbau im Freiland

Ausgehend von den Literaturangaben zum Abbau im Boden und den Ergebnissen der eigenen Untersuchungen ist keine überwiegende Mineralisierung der beiden Wirkstoffe des Elburon-Präparates innerhalb der Vegetationsperiode unter unseren Standortverhältnissen zu erwarten. Darüber hinaus wurden bei den Laborversuchen Hinweise auf die Bildung von nichtextrahierbaren Rückständen erhalten, die beim Fenuron bei ca. 30 % der Applikationsmenge nach 3 Wochen Versuchszeit lagen. Dies war Anlaß für Freilandversuche zur Ermittlung einer möglichen Schädigung von Nachbarkulturen, hervorgerufen durch die im Boden anwesenden Restmengen bei der Wirkstoffe, die sich der Bestimmung mit einer Rückstandsanalysemethode entziehen.

Im Ergebnis dieser Versuche konnten für Winterweizen, Sommergerste, Kartoffeln, Zuckerrüben, Raps, Zwiebeln und Erbsen keine Nachbenschäden ermittelt werden.

4.4. Einwaschung im Boden

Beim Vergleich der Literaturangaben zur Einwaschung von Fenuron und Atrazin in den Boden unter verschiedenen Bedingungen, kann Fenuron als gut und Atrazin als niedrig bis mäßig beweglich eingeschätzt werden. Eigene Untersuchungen mit Elburon an 30 cm langen Bodensäulen bei 200 mm Niederschlag ergaben, daß im Falle von Fenuron im sandigen Lehmboden bei 10 bis 15 cm ein Wirkstoffmaximum erreicht wird, während das Atrazin sich in den oberen 5 cm befand. Im Sickerwasser konnten nur 0,15 % Fenuron nachgewiesen werden. Über die Einwaschung von Atrazin ist unter anderem von HAQUE u. a. (1974) berichtet worden. Diesen Arbeiten ist zu entnehmen, daß das Atrazin im sandigen Lehm erst bei höheren Niederschlägen (300 mm) eingewaschen wird, wobei das Maximum der Wirkstoffkonzentration bei 17 bis 20 cm auftrat.

Die Literaturangaben stimmen mit unseren Ergebnissen am Präparat Elburon überein. Es konnte keine Beeinflussung der Einwaschung bei dieser Wirkstoffkombination festgestellt werden.

5. Zusammenfassung

Für die rückstandstoxikologische Beurteilung von Elburon wurden Untersuchungen zum Rückstandsverhalten in Pflanzen und Boden durchgeführt. In den Erntegütern Apfel, Sauerkirsche, Schwarze Johannisbeere sowie Spargel waren keine Rückstände von Atrazin und Fenuron nachweisbar. Auch bei Nachauflaufanwendung von Elburon in Mais waren die Rückstände von Atrazin und Fenuron zum Erntezeitpunkt unter die Nachweisgrenze abgesunken.

Im Boden werden die beiden Wirkstoffe unterschiedlich abgebaut, wobei eine Persistenzverlängerung für Atrazin festgestellt wurde. Die Halbwertszeiten betragen nach Anwendung von Elburon 60 Tage für Fenuron und 190 Tage für Atrazin. Beim Nachbau auf Elburon behandelten Ackerflächen konnten bei Winterweizen, Sommergerste, Kartoffeln, Zuckerrüben, Raps, Zwiebeln und Erbsen keine Schäden festgestellt werden. Einwaschversuche mit Elburon unter verschiedenen Bedingungen lassen Fenuron als gut und Atrazin als niedrig bis mäßig beweglich einstufen.

О поведении остаточных количеств эльбурона

Для токсикологической оценки остаточных количеств эльбурона изучали их поведение в растениях и почве. В урожае яблок, вишни, черной смородины и спаржи не было обнаружено остаточных количеств атразина и фенурона. При посеве кукурузы после применения эльбурона в посевах кукурузы остаточные количества атразина и фенурона к моменту уборки урожая были ниже предела обнаружения.

В почве оба вещества разлагаются по-разному, причем персистентность атразина замедляется. После применения эльбурона период полураспада составляет 60 дней для фенурона, а 190 дней для атразина. При возделывании озимой пшеницы, ярового ячменя, картофеля, сахарной свеклы, рапса, лука и гороха после обработки площадей эльбуроном повреждений этих культур не было обнаружено. Проведенные в разных условиях опыты вымывания эльбурона показали, что фенурон проникает почву глубже, чем атразин.

Summary

On the behaviour of residues from the herbicide Elburon

For toxicological rating of Elburon, the behaviour of residues from that preparation was investigated in plants and soil. No atrazine and fenuron residues were found in the crop products of apple, sour cherry, black currant and asparagus. In the case of post-emergence application of Elburon in maize, too, the atrazine and fenuron residues at the time of harvest had fallen below the detection limit.

The two active ingredients undergo different decomposition in soil, prolonged persistence being found for atrazine. Half-life periods after Elburon application are 60 days for fenuron and 190 days for atrazine. When growing winter wheat, spring barley, potato, sugar beet, rapeseed, onion and pea in fields previously treated with Elburon, no damage was found whatsoever. Experimental leaching of Elburon under different conditions indicates fenuron to have high mobility, whereas mobility is low to moderate in the case of atrazine.

Literatur

BURNSIDE, O. G.; GORZ, H. J.: Oats and amiben for weed control during sweet-clover establishment. Weeds 13 (1965), S. 277-279
 GOSWAMI, K. P.; GREEN, R. E.: Microbial degradation of the herbicide atrazine and its 2-hydroxy-analog in submerged soils. Environ. Sci. Technol. 5 (1971), S. 426
 HAMROLL, B.: Untersuchungen zur Persistenz der herbiziden Wirkstoffe Defenuron und Fenuron in ferraltischen Böden Kubas. speziell PSM A 2 (1978), 2, S. 6-8
 HAQUE, R.; FREED, V. H.: Behaviour of pesticides in the environment. "Environmental chemodynamics". Res. Rev. 52 (1974), S. 89-111
 JENTZSCH, J.; ENGEL, I.; BEYME, B.: Elburon - ein Herbizid für Mais und Obstbau speziell PSM A 2 (1981), 5, S. 16-19
 MOTUZINSKIJ, N. F.: Ostatki Fenurona w raznych sredach. Chim. selsk. choz. (1972), 9, S. 49-53
 MUIR, D. C. G.; BAKER, B. E.: The disappearance and movement of three triazine herbicides and their degradation products in soil under field conditions. Weed. Res. 18 (1978), 2, S. 111-120
 NEARPASS, D. C.: Effects of soil acidity on the adsorption, penetration, and persistence of Simazine. Weeds 13 (1965), S. 341
 NEUMANN, St.; SCHRÖDER, M.; IHL, B.; BEINHAEUER, K.; JACOB, F.: Zur Mobilität von Xenobiotika im Xylem. Tag.-Ber. Symp. XII. Wiss. Koordinierungskonferenz vom 19.-24. 3. 1979 in Mühlhausen, (1980), S. 130-137
 SIEBER, K.; LINK, V.; KÖNNIG, M.: Zum Rückstandsverhalten des Mehltau fungizids Falimorph. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 35 (1981), S. 135-137
 ZWEIG, G.: Analytical methods for pesticides and plant growth regulators. Vol. VII, Academic Press 1974
 o. V.: Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. Weinheim/Bergstr., Verl. Chemie, 1969
 o. V.: Fachbereichsstandard TGL 27 796, Blatt 7, „Bestimmung von Triazin“, November 1972
 o. V.: Fachbereichsstandard TGL 27 796, Blatt 28, „Bestimmung von Harnstoff-Derivaten“, September 1976
 o. V.: Hygienisch-toxikologische Anforderungen für die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln und Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse in der DDR und VR Polen. Kleinmachnow und Psczyna 1976

Anschrift der Verfasser:

Dr. V. LINK
 Dr. K. SIEBER
 Dipl.-Chem. M. KÖNNIG
 VEB Fahlberg-List - Kombinat Agrochemie
 DDR - 3013 Magdeburg
 Alt Salbke 60-63



Aus
 Fachzeitschriften
 sozialistischer
 Länder

РАСТИТЕЛНА
 ЗАЩИТА

Sofia

Nr. 10/1982

MANOLOV, A.: Immunität als wichtiges Element im integrierten Pflanzenschutz von Tabakkrankheiten und Schädlingen (S. 19-23)

BABRIKOVA, T.: Toxische Wirkung einiger Pflanzenschutzmittel auf verschiedene Entwicklungsstadien von *Chrysopa septempunctata* (S. 23-26)

GANCHEVA, I.: Synthetische organische Fungizide zur Bekämpfung von *Botrytis cinerea* an Erdbeeren (S. 27-29)

MORDKOVICH, Ja.: Desinfektion pflanzlicher Produkte in Containern (S. 41-43)

ЗАЩИТА
 РАСТЕНИЙ

Moskau

Nr. 2/1983

BABUSHKINA, N. G.: Kohlflyge - Schädling der Stoppelrübe und Kohlrübe (S. 42)

CHUMAKOV, A. E.: Aufmerksamkeit den Weizenkrankheiten (S. 24-25)

EFREMENKO, T. S.: Untersuchungsmethoden über die Lebensfähigkeit der Zoosporangien des Kartoffelkrebsses (S. 39)

EZHI, Ja. L.: Entomophage und entomopathogene Mikroorganismen als Element der Prognostizierung einer zahlenmäßigen Zusammensetzung von Schädlingen (S. 40)

SANIN, S. S.; STRIZHEKOZIN, Ju. A. u. a.: Zur Methode der Prognostizierung des Weizenschwarzrostes (S. 40-42)

VELECKIJ, J. N.: Ökonomisch, effektiv, sicher (S. 8-10)

Ein zuverlässiger Ratgeber für Praxis und Forschung

Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen

– Entstehung und Diagnose –

Von Prof. Dr. agr. habil WERNER BERGMANN, Jena

Unter Mitwirkung zahlreicher Bildautoren. 1983. Etwa 620 Seiten mit 852 Farbbildern auf 214 Tafeln, 5 Textabbildungen, 5 Übersichten, 66 Tabellen, L 6 = 17 cm × 24 cm, Leinen, 96,- M; Ausland 109,- M

Bestellnummer: 533 749 1

Der richtige Gebrauch dieses Buches führt zu einer wesentlichen Effektivitätssteigerung in unserer Landwirtschaft denn nur der gezielte Einsatz von Düngemitteln garantiert höhere Erträge; zu viel ist ebenso schädlich wie zu wenig! Im Hauptteil des Werkes werden die mineralstoffbedingten (Makro- und Mikronährstoffe) Mangel- und Überschußsymptome abgehandelt; dabei werden auch die heute stark diskutierten Spurenelemente Cadmium, Chrom, Blei, Quecksilber etc. erfaßt. Ein kurzer Bestimmungsschlüssel leitet über zu dem stark erweiterten, total neu gestalteten farbigen Tafelteil, der, nach Elementen gegliedert, ein um Gemüse- und Zierpflanzen, Obst- und Waldbäume bereichertes Spektrum aller in Europa gängigen Kulturpflanzen auf 852 Farbbildern darbietet. Bilder über die Auswirkungen von Immissionsbelastungen durch HCl, NH₄, SO₂, F wurden gleichfalls neu aufgenommen. Die Bildunterschriften sind in deutscher, englischer und russischer Sprache. Das Buch ist ein zuverlässiger Ratgeber für Praxis und Forschung.

Gesondert erscheint als handliche Ausgabe für den
Praktiker der Bildteil als

Farbatlas

Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen für den Gebrauch im Feldbestand

Herausgegeben von Prof. Dr. agr. habil. WERNER BERGMANN, Jena, unter Mitwirkung zahlreicher Bildautoren

1983. Etwa 240 Seiten mit 852 Farbbildern auf 214 Tafeln, L 6 = 17 cm × 24 cm, Kunststoff, 48,- M; Ausland 58,- M

Bestellnummer: 533 748 3

Bestellungen nur an den Buchhandel erbeten



VEB GUSTAV FISCHER VERLAG JENA

DDR – 6900 Jena, Villengang 2

Aus unserem Angebot

- sofort lieferbar

Isotope und Strahlenquellen in der Landwirtschaft

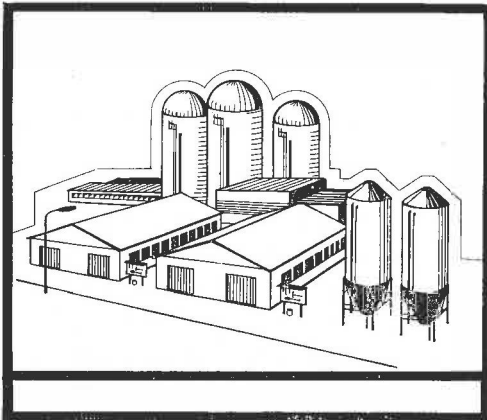
W. W. Ratschinski

– Übersetzung aus dem Russischen –

432 Seiten mit 88 Abbildungen und 33 Tabellen,

Lederin, 36,- Mark

Bestellangaben: 558 952 5 / Ratschinski Isotope



In der Sowjetunion als Hochschullehrbuch erschienen, ist dieses Buch in einen allgemeinen und einen speziellen Teil untergliedert. Im ersteren werden die Grundlagen der Radioaktivität und ihre Messung, die Radiochemie, die Radiobiologie und der Strahlenschutz behandelt.

Im zweiten speziellen Teil wird die Anwendung von Isotopen und Strahlenquellen in der Landwirtschaft behandelt, wobei die Anwendungsgebiete Bodenkunde, Melioration und Biologie ausgewählt werden. Ein weiterer Abschnitt ist der landwirtschaftlichen Radiologie gewidmet und ein ebensolcher der Anwendung der Atomtechnik bei der Mechanisierung.

Zivilverteidigung in Landwirtschaftsbetrieben

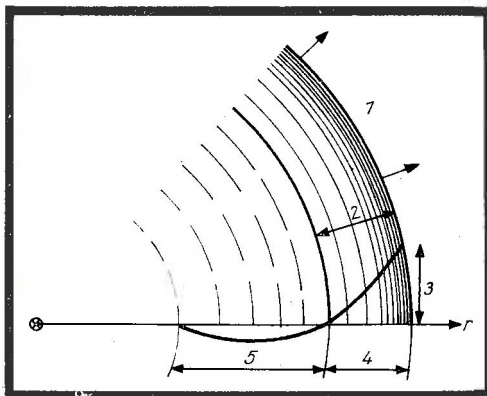
N. I. Akimow und W. G. Iljin

– Übersetzung aus dem Russischen –

3. Auflage, 200 Seiten mit 30 Abbildungen

und 24 Tabellen, Lederin, 13,- Mark

Bestellangaben: 558 848 5 / Akimow Zivilverteid. Land



In diesem Lehrbuch werden die Arten der Massenvernichtungsmittel und ihre Einwirkung auf Menschen, Tiere und Pflanzen sowie auf Nahrungs- und Futtermittel beschrieben.

Es wird dargelegt, anhand welcher Merkmale und Erscheinungen sowie mit welchen Mitteln der Einsatz von Massenvernichtungsmitteln festgestellt und bewertet werden kann. Damit verbunden sind Angaben zur Beurteilung der von Massenvernichtungsmitteln betroffenen Tiere, Pflanzen und Nahrungsgüter sowie Grundsätze zu ihrer Behandlung und weiteren Verwendung. Die Schutzmöglichkeiten vor den Wirkungen der Massenvernichtungsmittel werden im Zusammenhang mit Fragen der Beseitigung der Folgen zur Aufrechterhaltung der landwirtschaftlichen Produktion dargestellt.

Bitte wenden Sie sich an Ihre Buchhandlung!

VEB DEUTSCHER LANDWIRTSCHAFTSVERLAG



BERLIN