

## Grußadresse

Die Mitarbeiter des Staatlichen Pflanzenschutz- und -quarantänedienstes der DDR übermitteln den Delegierten und Gästen des IX. Parteitagess der Sozialistischen Einheitspartei Deutschlands, der vom 18. bis 22. Mai 1976 in Berlin tagt, Kampfesgrüße und wünschen der bedeutsamen Beratung einen guten Verlauf und viel Erfolg.

Alle Mitarbeiter des Staatlichen Pflanzenschutz- und -quarantänedienstes der DDR beteiligten sich aktiv an der großen Volksaussprache in Vorbereitung des IX. Parteitagess durch gründliches Studium der veröffentlichten Entwürfe des Parteiprogramms, der Direktive des Fünfjahresplanes 1976 bis 1980 und des Statutes.

Im Programmentwurf wird festgestellt, daß „die Hauptaufgabe bei der Gestaltung der entwickelten sozialistischen Gesellschaft in der weiteren Erhöhung des materiellen und kulturellen Lebensniveaus des Volkes, in der Schaffung der Voraussetzungen für die allseitige Entfaltung der Persönlichkeit auf der Grundlage eines hohen Entwicklungstempos der sozialistischen Produktion, des wissenschaftlich-technischen Fortschrittes und des Wachstums der Arbeitsproduktivität“ besteht. Daher ist die Sicherung einer stabilen Versorgung der Bevölkerung mit Konsumgütern auf ständig steigendem Niveau eine erstrangige politische Aufgabe.

„Die gesunde Ernährung des Volkes mit hochwertigen Nahrungsmitteln und die Versorgung der Industrie mit Rohstoffen erfordern ein stetiges Wachstum der landwirtschaftlichen Produktion. Das ist auf die Dauer nur durch die Herausbildung großer Produktionseinheiten auf der Grundlage der Festigung des Bündnisses zwischen Arbeiterklasse und Genossenschaftsbauern zu gewährleisten. Diese Produktionseinheiten zeichnen sich durch ein hohes Niveau der Spezialisierung, der Konzentration, der horizontalen wie vertikalen kooperativen Beziehungen aus“, wird im Programmentwurf festgestellt.

Das Ertragsniveau in der Pflanzenproduktion soll von 39,7 dt/ha GE (1971/75) auf 48 dt/ha GE im Jahre 1980 steigen, darunter der Getreideertrag im gleichen Zeitraum von 36,1 auf 41,0 dt/ha. Um das Ziel zu erreichen, kommt der sozialistischen Intensivierung in der Pflanzenproduktion eine bedeutende Rolle zu. Als bestimmende Intensivierungsfaktoren werden im Entwurf der Direktive die umfassende Chemisierung, die komplexe Mechanisierung, die Melioration, die technische Trocknung und die Aus- und Weiterbildung genannt. Der

Pflanzenschutz als wichtiger Intensivierungsfaktor hat die Aufgabe, die industriemäßig organisierte Pflanzenproduktion phytosanitär abzusichern, um hohe Erträge in guter Qualität erreichen zu können. Ein höheres Niveau in der Pflanzenproduktion erfordert auch ein höheres, ein der industriemäßigen Pflanzenproduktion entsprechendes Niveau des Pflanzenschutzes.

Auch im übersehbaren Zeitraum wird nach Schätzung vom Fachexperten der chemische Pflanzenschutz die dominierende Rolle im Pflanzenschutz einnehmen. Es werden jedoch weitere wichtige Faktoren wie biologische Mittel, Züchtung auf Resistenz oder Toleranz sowie die hygienischen und mechanischen Maßnahmen voll genutzt werden, die gezielt, aufeinander abgestimmt und sich ergänzend als fester Bestandteil der Pflanzenproduktion das Gesamtsystem des Pflanzenschutzes beinhalten.

In den Betrieben der Pflanzenproduktion kommt es darauf an, den Pflanzenschutz noch stärker als bisher zum festen Bestandteil der Pflanzenproduktion zu machen und alle Elemente des Pflanzenschutzes in der Produktionstechnologie fest zu verankern. Diese Aufgabe sichern die Pflanzenschutzagronomen der Pflanzenproduktionsbetriebe im Auftrage ihrer Leiter. Auf der Grundlage der Bestandeskontrolle werden u. a. ökonomisch begründet die notwendigen Maßnahmen gezielt gesichert. Den agrochemischen Zentren als Stützpunkte der Arbeiterklasse auf dem Lande und engste Kooperationspartner der Betriebe der Pflanzenproduktion kommen bedeutende Aufgaben bei der Organisation eines gezielten Pflanzenschutzes zu. Sie sichern in enger Zusammenarbeit mit ihrem Kooperationspartner die strenge Einhaltung der agrotechnischen Termine und garantieren eine hohe Qualität bei der Durchführung der agrochemischen Arbeiten.

Die Mitarbeiter des Staatlichen Pflanzenschutzdienstes werden auch künftig im jeweiligen Territorium auf wissenschaftlicher Grundlage den Pflanzenschutz leiten und seine maximale Wirksamkeit durch exakte Anleitung und Kontrolle sichern. Sie werden stets ihre ganze Kraft und ihre Fähigkeiten einsetzen, damit sie die ihnen übertragenen Hoheitsaufgaben bei der Schaderregerüberwachung, der Einführung des wissenschaftlich-technischen Fortschrittes und der Anleitung und Kontrolle der agrochemischen Zentren und der Pflanzenproduktionsbetriebe gewissenhaft erfüllen.

Die Mitarbeiter des Staatlichen Pflanzenquarantänedienstes werden künftig noch besser darüber wachen und aktiver darauf Einfluß nehmen, daß die Einschleppung

neuer gefährlicher Schaderreger und die Masseneinschleppung von Schaderregern mit pflanzlichen Importgütern verhindert und damit der Schutz der industriemäßig organisierten Pflanzenproduktion gesichert wird. So steigt auch die Bedeutung der Pflanzenquarantäne mit der Weiterentwicklung unserer sozialistischen Landwirtschaft.

Die neuen, vor uns stehenden Aufgaben stellen ständig steigende Anforderungen an die Forschung in Phytopathologie und Pflanzenschutz und an die Aus- und Weiterbildung der Kader im Pflanzenschutz. Neue wissenschaftliche Ergebnisse und praktische Erfahrungen aus den sozialistischen Ländern, besonders der Sowjetunion,

sind entsprechend unseren Bedingungen schneller als bisher wirksam einzuführen.

Die Genossen und Kollegen des Staatlichen Pflanzenschutz- und Pflanzenquarantäendienstes erwarten vom IX. Parteitag der SED bedeutsame, weit in die Zukunft reichende Beschlüsse. Alle Mitarbeiter werden ihre ganze Kraft, ihr Können und Wissen einsetzen, um die Beschlüsse mit Leben zu erfüllen und sie zu verwirklichen zur weiteren allseitigen Stärkung unserer Deutschen Demokratischen Republik.

Dr. H.-G. BECKER

Direktor des Zentralen Staatlichen Amtes für Pflanzenschutz und Pflanzenquarantäne

VEB Ausrüstungen Agrochemische Zentren Leipzig – Betriebsteil Schafstädt und Mineralölwerk Lützendorf im VEB Hydrierwerk Zeitz

Heinz JANY, Reinhardt MÜLLER und Siegfried HOFMANN

## **Möglichkeiten zur Deponierung, Beseitigung und Inaktivierung pflanzenschutzmittelhaltiger Waschwässer und Restbrühen aus agrochemischen Zentren**

### **1. Einleitung**

Die im Entwurf der Direktive des IX. Parteitages der SED für den Zeitraum 1976 bis 1980 geforderte weitere sozialistische Intensivierung der landwirtschaftlichen Produktion und die Steigerung der Pflanzenproduktion auf durchschnittlich 48 dt/ha GE wird neben anderen Intensivierungsfaktoren durch eine umfassende Chemisierung ermöglicht. Vor den agrochemischen Zentren (ACZ) steht deshalb u. a. die Aufgabe, ihre Leistungen im Pflanzenschutz zu steigern und gleichzeitig die Qualität der Arbeiten zu erhöhen. Zunehmender Einsatz von Pflanzenschutzmitteln bedeutet zugleich auch sachgemäßen Umgang mit diesen durch die ACZ bei voller Wahrung der Forderungen der wassergesetzlichen und landeskulturellen Bestimmungen.

### **2. Deponierung pflanzenschutzmittelhaltiger Waschwässer und Restbrühen aus ACZ**

Bei der Pflege und Wartung der Pflanzenschutzmaschinen, der Aerotechnik sowie der Transportfahrzeuge für PSM und Brühen fallen je ACZ durchschnittlich 50 m<sup>3</sup>/Jahr Waschwasser, Restbrühen und Leckagen an, die schadlos zu beseitigen sind. Da pflanzenschutzmittelhaltige Abwässer bei einer Einleitung in Oberflächengewässer die natürlichen mikrobiellen Abbauvorgänge im Wasser völlig unterbinden können und gleichzeitig toxisch auf Fischnährtiere und Fische wirken, muß jedes unkontrollierte Einleiten von Waschwasser und Restbrühen in Kanalisationen, Vorfluter und Oberflächengewässer unterbunden werden.

Die Einhaltung der Bestimmungen des Landeskulturgesetzes, des Wassergesetzes, einschließlich deren Durchführungsverordnungen sowie der TGL 24 346 „Schutz

der Gewässer vor Produktionsabwässern landwirtschaftlicher Betriebe“, verlangt von den ACZ, zur Pflege der Pflanzenschutzmittel- (PSM-) Technik entsprechende Waschplatten mit abflußlosen Speicherbecken für pflanzenschutzmittelhaltige Abwässer anzulegen, aus denen eine ordnungsgemäße Beseitigung derselben vorgenommen werden kann. Für diese notwendige Nachfolgeinvestition wurde vom VEB Ausrüstungen ACZ Leipzig ein Wiederverwendungsprojekt erarbeitet, über dessen Ausführung nachfolgend informiert wird (Abb. 1). Bei der Einordnung der Investitionen ist zu berücksichtigen, daß die ACZ einen hohen Anteil Eigenleistungen planen können.

Die Erfahrungen beim Betreiben derartiger Waschplatten zeigen, daß diese ausreichend groß anzulegen sind, um die Gefahr der sich über längere Zeiträume hin erstreckenden permanenten PSM-Kontamination des Bodens und damit des Grundwassers in der Umgebungszone der Platte auszuschließen. Andererseits verbindet sich mit einer Plattengröße von 400 m<sup>2</sup> der Nachteil, daß die sich dort sammelnden Regenwässer, welche um ein Mehrfaches den Waschwasseranfall überschreiten, in die Becken gelangen können. Dem kann durch Schließen des Einlaufes entgegengewirkt werden, wodurch die durch den Betonwulst zurückgehaltenen Niederschlagswässer auf der Platte weitestgehend verdunsten.

Beim Waschprozeß gelangen die verunreinigten Waschwässer und Restbrühen durch eine Ablaufrinne in einen seitlich der Platte angeordneten Leichtflüssigkeits- und Schwebstoffabscheider. Nach entsprechender Verweildauer werden diese in einen Zweikammerspeicher übergeleitet. Die Anlage von zwei Speicherbecken mit je 20 m<sup>3</sup> Fassungsvermögen macht sich aus Gründen der ordnungsgemäßen Räumung der Becken, einschl. der Schlämme und des Wiederholungsschutzes der Beton-

sperrung, erforderlich. Wesentlich ist, die Becken völlig dicht auszulegen und gegen jegliche Sickerwasserverluste zu schützen.

Beim Entleeren der Becken werden die gespeicherten Abwässer in geeignete Transportfahrzeuge, wie Brühtransportfahrzeuge, LKW-Pflanzenschutzaufsätze oder Güllefahrzeuge gesaugt und mit diesen abtransportiert.

### 3. Beseitigung bzw. Inaktivierung pflanzenschutzmittelhaltiger Washwässer und Restbrühen

Zur Beseitigung bzw. Inaktivierung pflanzenschutzmittelhaltiger Washwässer und Restbrühen sind nach dem gegenwärtigen Erkenntnisstand folgende Verfahren geeignet:

#### 3.1. Ausbringen in feinverteilter Form auf geeigneten Böden

Die in der TGL 24346 enthaltene Forderung auf Beseitigung biozidhaltiger Abwässer über den Bodenfilter kann gegenwärtig noch als das zuverlässigste und gebräuchlichste Verfahren betrachtet werden. Als „geeigneter Boden“ ist dabei insbesondere Ackerland anzusehen, auf das nach der Ernte die Wasser mit der im ACZ vorhandenen Pflanzenschutztechnik *a u s g e s p r i t z t* werden. Toxische Schäden an der Nachfrucht waren nach Versuchen, die 1975 im ACZ-Bereich Querfurt sachgemäß gefahren wurden, bei Ausbringemengen von 550 l/ha nicht festzustellen. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Freigabe von Flächen zur Beseitigung von Washwässern und Restbrühen oft ideologische Überzeugungsarbeit bei den verantwortlichen Kadern der Landwirtschaftsbetriebe voraussetzt. Das bisher empfohlene Beseitigen von Wässern auf Öd- oder Unland halten wir für überprüfungswürdig. In der Regel sind diese Böden biologisch wenig tätig und ermöglichen auch vom Relief her kein dosiertes Ausbringen. Das hier meist praktizierte grobe Verteilen des Behälterinhaltes der Transportfahrzeuge (Abb. 2) hat mit einer ordnungsgemäßen Beseitigung nichts gemein und wirft deshalb erneut Probleme auf. Hinzu kommt, daß sich auf Öd- oder Unland zuweilen seltene Pflanzengemeinschaften und Nutzinsekten angesiedelt haben, die bei Belastung solcher Flächen mit toxischen Abwässern vernichtet werden können.

#### 3.2. Industrielle Verbrennung pflanzenschutzmittelhaltiger Abwässer

Dieses Verfahren stellt die eleganteste Lösung einer Vernichtung pflanzenschutzmittelhaltiger Washwässer, Restbrühen und Schlämme dar. Leider ist die Kapazität derartiger industrieller Anlagen begrenzt, so daß nur wenige ACZ in den Vorzug kommen können, ihre Abwässer auf diese Weise zu vernichten. Bei einer Eindüsung der Wasser in Brennkammern setzen die Düsendurchmesser der Vernichtung der Medien Grenzen. Aufschlämmungen mit Korngrößen über 2 mm sind hier nicht mehr einsetzbar. Anders beim Einsatz in Drehetagenöfen; in solchen lassen sich auch biozidhaltige Schlämme verbrennen.

Die Schaffung eigener Verbrennungskapazitäten in den ACZ ist in Anbetracht der hohen Kosten nicht realisierbar. Sofern benachbarte Industriebetriebe über derartige

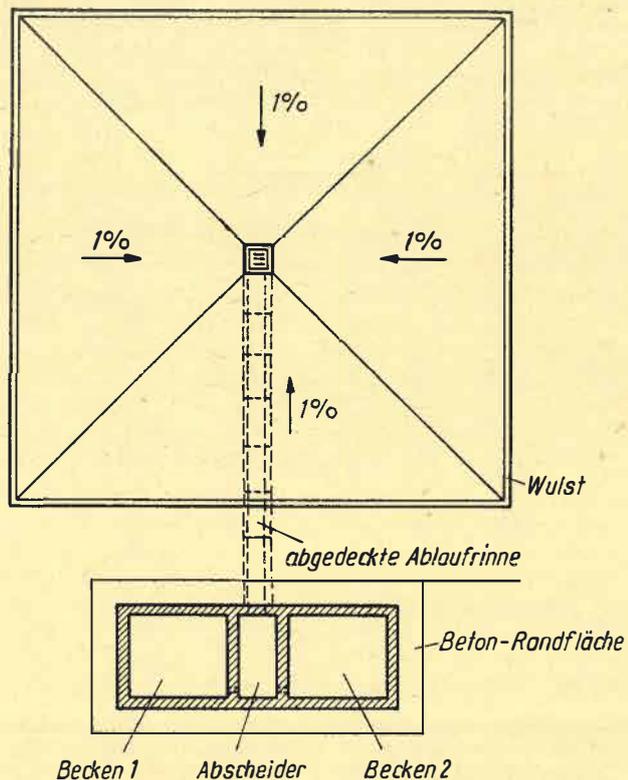


Abb. 1: Waschplatte mit abflußlosen Speicherbecken für pflanzenschutzmittelhaltige Abwässer

Abmessung der Waschplatte:	20 × 20 m
Belastbarkeit:	7,5 Mp Achslast
Sperrung gegen überlaufende Washwässer:	Betonwulst 100 mm Höhe
Fassungsvermögen des Leichtflüssigkeits- und Schwebstoffabscheiders:	5 m <sup>3</sup>
Abmessung der Speicherbecken:	je 4,50 × 3,50 × 1,80 m
Fassungsvermögen der Speicherbecken:	je 20 m <sup>3</sup>
Sperrung des Wassereinlaufes:	Schieber
Abdeckung der Becken:	ineinander verfahrbare Wellpolyesterabdeckung
Gesamtkosten:	83 TM

Anlagen verfügen, sollten solche Kooperationsmöglichkeiten von den ACZ genutzt werden.

#### 3.3. Inaktivierung pflanzenschutzmittelhaltiger Washwässer und Restbrühen durch Einleiten in chemisch-biologische Abwasserbehandlungsanlagen (ZAB) der Industrie

Den Forderungen des Umweltschutzes Rechnung tragend, entstehen in zunehmendem Maße in den Betrieben



Abb. 2: Unsachgemäßes Ausbringen von PSM-Abwässern

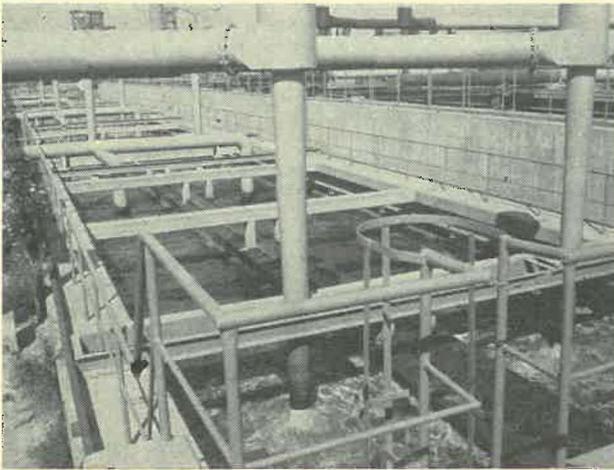


Abb. 3: Ausschnitt aus der Tauchstrahlbelüftungsanlage des Mineralölwerkes Lützkendorf

der chemischen Industrie hochleistungsfähige zentrale Abwasserbehandlungsanlagen (ZAB). Es lag der Gedanke nahe, auf Grund des großen Wirkungsspektrums der den Abbau von Schadstoffen vollziehenden Mikroorganismen (Bakterien, Protozoen, Ciliaten, Algen usw.) eine solche Anlage für den versuchsmäßigen Abbau von pflanzenschutzmittelhaltigen Abwässern der ACZ zu nutzen. Da diese bekanntlich toxisch auf die Mikroben wirken, mußte in entsprechenden Vorversuchen das zur Adaption der Mikroorganismen an die Inhaltsstoffe der PSM-Abwässer notwendige Verdünnungsverhältnis herausgefunden und der für den Dauerbetrieb notwendige Schwellenwert ermittelt werden.

Mit großem Entgegenkommen stellte uns das Mineralölwerk Lützkendorf die seit 1968 betriebsfähige und in den Jahren 1973/74 auf Tauchstrahlbelüftung umgerüstete ZAB für die in den Jahren 1974 und 1975 vorgenommenen Versuchseinleitungen zur Verfügung (Abb. 3).

Zur Aufnahme der vom ACZ Querfurt angelieferten Abwässer waren einige Anlagenkomplettierungen notwendig. So mußte ein Behälter mit einer Aufnahmekapazität von  $16 \text{ m}^3$  bereitgestellt werden, in dem während der Einleitungsphase gleichzeitig der Behälterinhalt gewälzt werden kann. Hierzu war die Installation einer Umwälzpumpe mit einer Förderleistung von  $30 \text{ m}^3/\text{h}$  notwendig, die je Stunde ein zweimaliges Umwälzen des Behälterinhaltes zur Vermeidung von Absetzeffekten gestattet. Über entsprechende Rohrleitungen gelangt das Abwasser zu einer Dosierpumpe mit einer Fördermenge von 30 bis  $300 \text{ l/h}$ , die schließlich vor dem Einlauf der Chemikalien Eisen-II-Sulfat und Natronlauge das PSM-haltige Abwasser dem gesamten Wasserstrom zudosiert.

**Beschreibung der ZAB:**

Bei der ZAB des Mineralölwerkes Lützkendorf handelt es sich um eine zweistufige chemisch-biologische Anlage mit anschließender Schönung des gereinigten Abwassers in Rückhaltebecken. Die betrieblichen Abwässer werden nach einer mechanischen Reinigung über zwei parallel oder in Reihe schaltbare Rundbecken (Zwischenspeicher) der Belebungsstufe I zugeführt. Vor der ersten Stufe werden dem Abwasserstrom  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{NaOH}$  intensiv beigemischt, um im ersten Belebungsbecken günstige Flockungsbedingungen zu erzeugen. Nach der ersten Stufe erfolgt in einem Dortmundbrunnen die Abtrennung des suspendierten Belebtschlammes, der in das Becken I zurückgeführt wird. Das Wasser gelangt in die Belebungsstufe II. Danach erfolgt ebenfalls eine Separation des Belebtschlammes, der in das Becken II zurückgepumpt wird. Das biologisch gereinigte Abwasser gelangt dann über zwei Rückhaltebecken, die wechselweise betrieben werden können, in den Vorfluter oder den betrieblichen Brauchwasserkreislauf. Der entstehende

Überschußschlamm aus der Biologie wird turnusmäßig in einem Drehtagelofen verbrannt. Die Belebungsbecken sind tauchstrahlbelüftet. Das Abwasser verweilt etwa 60 Stunden in der Anlage.

**Ergebnis der Einleitungsversuche:**

Vor, während und nach den Versuchen wurden zur Absicherung und Überprüfung einer für die Biologie gefahrlosen Einleitung des toxischen PSM-Abwassers TTC<sup>1)</sup>,  $\text{CSV}_{\text{Mn}}$ <sup>2)</sup>,  $\text{BSB}_5$ <sup>3)</sup> und pH-Wert-Messungen durchgeführt. Der TTC-Test diente zur Kontrolle der Aktivität des Belebtschlammes.

Die Probenahmen und die notwendigen Analysen wurden vom Wasserlabor der HA Energie des Mineralölwerkes Lützkendorf übernommen. Des weiteren wurde das PSM-Abwasser vor den Einleitungsversuchen einem Parameciantest unterzogen, um das für die Mikroorganismen unschädliche Verdünnungsverhältnis nicht zu unterschreiten. Es wurde in jedem Falle größer als die ermittelte Grenzkonzentration GC (1:500; 1:500; 1:60) gewählt.

An der wissenschaftlichen Vorbereitung der Versuche sowie bei der Lösung labortechnischer Aufgaben waren weiterhin maßgeblich beteiligt:

Institut für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow,  
Institut für Wasserwirtschaft Berlin,  
Wasserwirtschaftsdirektion Saale-Werra, Halle, und  
Oberflußmeisterei Halle.

Im Ergebnis der Einleitungsversuche kann festgestellt werden, daß das PSM-Abwasser keine meßbare nachteilige Beeinträchtigung der Abbauleistung der Belebtschlammanlage hervorgerufen hat. Eine Anlagenverträglichkeit liegt vor. Genaue Aussagen über die eigentliche biochemische Beeinflussung der Mikroorganismen können über den qualitativ durchgeführten TTC-Test (visuelle Beobachtung der Rotfärbung) allerdings nicht erfolgen. Bei weiteren Einleitungen ist deshalb ein genau auswertbarer quantitativer TTC-Test anzuwenden.

Ob nun ein Abbau der im PSM-Abwasser im einzelnen enthaltenen organischen Substanzen möglich ist, darüber können Aussagen auf Grund des bisher geringen Analysenumfanges nur bedingt erfolgen. Der Abbau des Wuchsstoffherbizides 2,4-D wurde nachgewiesen. Wie aus Untersuchungen des Institutes für Wasserwirtschaft Berlin hervorgeht, sind die Wirkstoffe der Wuchsstoffherbizide auf Basis von Phenoxy-carbonsäuren biologisch abbaubar und damit für eine Einleitung in biologische Reinigungsanlagen geeignet. Probleme ergeben sich, wenn der Gehalt an biologisch schwer abbaubaren Substanzen (Triazine, DNOC, chlorierte Kohlenwasserstoffe u. a.) sehr hoch ist. Hier ist noch zu prüfen, inwieweit eine Eliminierung dieser Wirkstoffe durch Flockung oder Sorption in der Belebtschlammanlage erfolgt oder nur eine Verdünnung derselben bis an oder unter die Nachweisgrenze. Anderenfalls ist nach Möglichkeiten zu suchen, bereits in den Speicherbecken der ACZ eine Hydrolyse dieser Verbindungen herbeizuführen.

Schlußfolgernd kann gesagt werden, daß die Nutzung leistungsfähiger Abwasserbehandlungsanlagen der Industrie zur Inaktivierung pflanzenschutzmittelhaltiger Abwässer der ACZ nach dem jetzigen Erkenntnisstand möglich und im Sinne der Aussagen des Entwurfs der

1) TTC = Bestimmung der biochemischen Aktivität der Mikroorganismen  
2)  $\text{CSV}_{\text{Mn}}$  = chemischer Sauerstoffverbrauch  
3)  $\text{BSB}_5$  = biologischer Sauerstoffverbrauch nach 5 Tagen

Direktive des IX. Parteitages der SED zu begrüßen ist. Da jedoch die Anzahl der in der DDR vorhandenen industriellen Anlagen begrenzt ist, sind auch die Möglichkeiten zur Nutzung biologischer Anlagen aus dem kommunalen Bereich zu prüfen.

#### 4. Zusammenfassung

Die in den agrochemischen Zentren bei der Pflege der Pflanzenschutztechnik anfallenden toxischen Waschwässer und Restbrühen sind in abflußlosen Speicherbecken zu sammeln und kontrolliert zu beseitigen. Ein Ausspritzen der Abwässer auf Ackerland ist gegenwärtig das gebräuchlichste Verfahren zu ihrer Beseitigung. Ferner empfiehlt sich ein Verbrennen von Abwässern und Schlämmen in industriellen Verbrennungsanlagen. Erste Ergebnisse zur Inaktivierung pflanzenschutzmittelhaltiger Abwässer durch Einleiten in eine chemisch-biologische Abwasserbehandlungsanlage der chemischen Industrie liegen vor. Die zweijährigen Versuche berechtigen zu der Aussage, daß sich leistungsfähige Anlagen für die weitestgehende Inaktivierung der pflanzenschutzmittelhaltigen Abwässer der agrochemischen Zentren eignen. Andere Möglichkeiten zur Hydrolyse der Abwasserschadstoffe sowie zur Nutzung biologischer Anlagen des kommunalen Sektors müssen noch geprüft werden.

#### Резюме

Возможности сбора, удаления и дезактивации содержащих ядохимикаты промывных вод и остаточных рабочих жидкостей из агрохимических центров

Токсические промывные воды и остатки рабочих жидкостей, скапливающиеся в агрохимических центрах в результате технического ухода за машинами для защиты растений, подлежат сбору в непроточных резервуарах и удалению под соответственным контролем. В на-

стоящее время наиболее распространенным способом обезвреживания сточных вод является их разбрызгивание по пашне. Кроме того рекомендуется их уничтожение сжиганием и отмучиванием в сооружениях промышленного типа. Получены первые результаты дезактивации таких сточных вод в биохимических очистных сооружениях химической промышленности. Результаты проведенных в течение двух лет опытов подтверждают, что производительные сооружения обеспечивают максимальную дезактивацию содержащих ядохимикаты сточных вод. Имеющиеся еще другие возможности гидролиза вредных веществ, а также использования в биологических сооружениях коммунального сектора нуждаются еще в проверке.

#### Summary

Possibilities of depositing, disposing and inactivating washings and residual quantities of spray solutions containing plant protectives from agrochemical centres

The toxic washings and residual quantities of spray solutions that occur on servicing plant protection machinery in the agrochemical centres must be collected in drainless storage tanks and have to be disposed of in a controlled way. At present, the waste waters are mostly sprayed on cropland. It is also recommended to burn waste waters and sludges in industrial incinerator plants. Preliminary results have been obtained regarding the inactivation of waste waters containing plant protectives by passing these waters into a chemico-biological sewage disposal plant of the chemical industry. The two-year tests justify the statement that efficient plants are suitable for inactivating to the widest extent those waste waters that contain plant protectives. Further tests must still be applied to other potential ways of hydrolyzing the noxious substances contained in waste waters and of utilizing biological sewage disposal plants of the municipal sector.

Institut für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow – Biologische Zentralanstalt Berlin –  
der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR und Bergakademie Freiberg

Horst BEITZ, Reinhard WINKLER, Manfred SICHTING und Heinz SCHMIDT

## Untersuchungen zur Erfassung der Grundwasserkontaminationsfähigkeit ausgewählter Pflanzenschutzmittel

### 1. Einführung

Die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (PSM) und Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse (MBP) soll im gegenwärtigen Fünfjahrplanzeitraum von 318 Mill. M im Jahre 1975 auf 428 Mill. M im Jahre 1980 steigen (o. V., 1976). Daraus ergeben sich verstärkte Anstrengungen, um schädigende Einflüsse auf die Umwelt weitgehend zu eliminieren bzw. kontinuierlich abzubauen und damit der im Entwurf des Parteiprogramms der SED für den IX. Parteitag formulierten Aufgabe gerecht zu werden, zu der es heißt: „Die SED tritt für den Schutz der natürlichen Umwelt und ihre

Gestaltung im Interesse der ständigen Verbesserung der Arbeits- und Lebensbedingungen der Werktätigen und einer effektiven Volkswirtschaft ein. Insbesondere die Industriebetriebe, die landwirtschaftlichen Produktionsgenossenschaften und volkseigenen Güter haben dazu einen großen Beitrag zu leisten.“

Die Landwirtschaft hat nach JANY (1974) auf dem Abwassersektor einen großen Nachholbedarf, der auch auf die Ausgliederung spezieller Arbeiten aus dem unmittelbaren landwirtschaftlichen Produktionsprozeß und ihrer Organisation in spezialisierten Produktionseinheiten zurückzuführen ist. Sie führte zur Bildung von 291 agrochemischen Zentren (ACZ), die 1975 annähernd

80 % aller Pflanzenschutzarbeiten durchführten. Bei der Lösung dieser Aufgaben fallen bei Reinigungs- und Pflegearbeiten des umfangreichen Maschinenparks für ein ACZ für 20 000 bis 25 000 ha landwirtschaftlicher Nutzfläche jährlich 40 bis 50 m<sup>3</sup> PSM-kontaminierte Abwässer an. Das bedeutet eine Menge von annähernd 10 000 m<sup>3</sup> im DDR-Maßstab, die derzeit meist unkontrolliert über den Boden abgeleitet werden. Für die künftige fachgerechte Beseitigung – vor allem in den 74 ACZ, die sich in Trinkwasserschutz zonen befinden – galt es, das Verhalten der PSM und MBP im Boden zu studieren und erste Untersuchungen zur Kontamination tieferer Bodenschichten und des Grundwassers durchzuführen.

Die zunehmende Schadstoffbelastung unserer natürlichen Umwelt schließt zugleich die sich daraus ergebenden Kontaminationsgefahren für das Grundwasser, insbesondere oberflächennaher Bereiche, ein. Für die Trinkwasserversorgung stellen die nutzbaren Grundwasserlagerstätten allgemein vielfach die letzte Reserve menschlich unbeeinflusster Wasservorräte dar. Im Vordergrund der hydrogeologischen Umweltforschung stehen deshalb die Charakterisierung der Ernährungs- und Lagerungsbedingungen sowie eine quantitative und qualitative Analyse des allgemeinen Geschützhitsgrades (Isotopendatierungen) und des spezifischen Geschützhitsgrades (konkretes Schadstoffverhalten) von Grundwasserlagerstätten. Derartige Untersuchungen ermöglichen es, unserer Gesellschaft Grundwasserlagerstätten für eine Nutzung zu empfehlen, für die langfristig eine unveränderliche Qualität prognostiziert werden kann. Mit der gegebenen Aufgabenstellung sollten erste quantitative Ergebnisse zum spezifischen Geschützhitsgrad des Grundwassers, vorrangig bei ungeschützten Lagerungsverhältnissen, vor PSM und MBP erarbeitet werden.

## 2. Beziehungen zwischen der hydrogeologischen Lagerungsform und dem Kontaminationsschutz von Grundwasserlagerstätten

Erste Einschätzungen für mögliche Gefährdungen des Grundwassers durch menschliche Einflüsse lassen sich aus einer Typisierung der hydrogeologischen Lagerungsbedingungen ableiten. Dabei gelten für die oberflächennahen Grundwasserlagerstätten der DDR folgende kombinierte Unterscheidungsmerkmale:

a) Einteilung nach genetischen Gesichtspunkten  
Gesteine der sedimentären Lockergesteinsbereiche (unverfestigte Sande und Kiese)

Gesteine der sedimentären Festgesteinsbereiche (diagenetisch verfestigte Sande, Konglomerate, Kalke usw.)

Verwitterungsdecken kristalliner Gesteine (Ausgangsgesteine, Gneise bzw. Granite, Verwitterungsprodukte tonig bzw. sandig-grusig)

b) Einteilung nach strukturellen Gesichtspunkten  
Vorhandensein, Mächtigkeit und Art von Deckschichten

c) Hydrogeologische Einteilung hinsichtlich der Art der Wasserführung

Porenwasserleitung (unverfestigte Sande, Kiese)

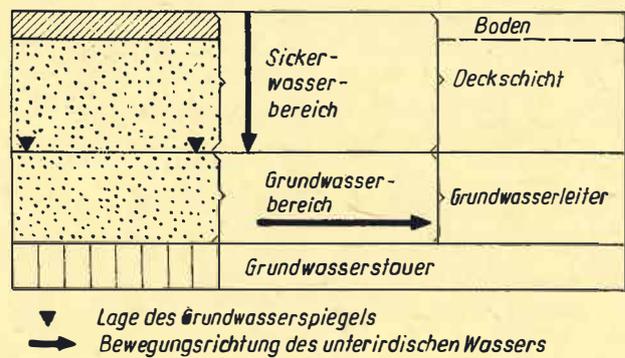


Abb. 1: Hydrogeologische Gliederung des Untergrundes

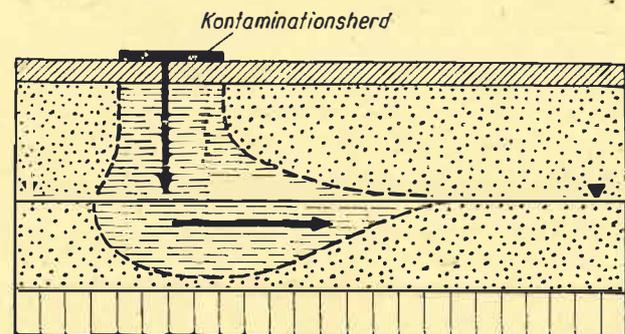


Abb. 2: Schematische Darstellung des Verlaufes einer Grundwasserkontamination

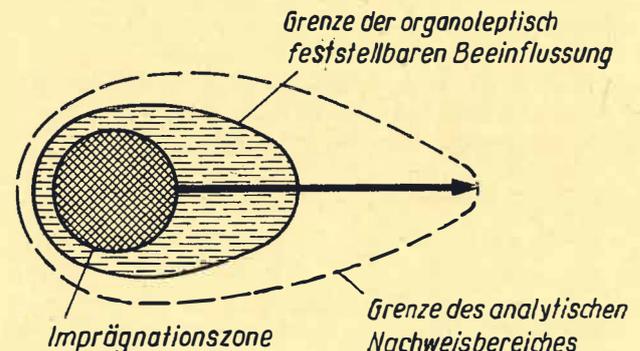


Abb. 3: Schematische Darstellung der flächigen Ausbreitung kontaminierten Grundwassers

Poren-Kluftwasserleitung (diagenetisch verfestigte Sande, Konglomerate)  
Kluftwasserleiter (tektonisch zerklüftete Kalke)

Der Kontaminationsvorgang selbst ist in der Regel an die Prozesse der Grundwasserernährung geknüpft. Hierbei ist das versickernde Niederschlagswasser Lösungsmittel und Transportmedium zugleich. Kontaminanten des Wassers vermögen auf Grund ihrer Eigenbeweglichkeit selbständig ins Grundwasser einzudringen (Migration).

Bis zu bestimmten Belastungsgrenzen sind alle Böden in der Lage, Umwelteinflüsse gegenüber dem Grundwasser abzapuffern. Diese natürliche Reinigungswirkung hängt von den physikalisch-chemischen Wechselwirkungen (Adsorption – Desorption) zwischen den im Wasser gelösten Inhaltsstoffen und den mineralogisch unterschiedlichen Bodenteilchen, der Filterwirkung des Bodens, den Adsorptionsvorgängen, der Art der Boden-

bakterien (Abbauprozesse) und der Durchlüftung (Oxidationsvorgänge) als den Hauptfaktoren ab (HEITFELD, 1973). Die Abbildungen 1 bis 3 veranschaulichen die wesentlichsten hydrogeologischen Zusammenhänge in bezug auf mögliche Grundwasserkontaminationen.

Die biogeochemischen Reinigungsfaktoren der Deckschichten bzw. des Grundwasserleiters sind bei Porengrundwasserleitern wesentlich stärker als bei Kluftwasserleitern. Zugleich erhöht sich der Kontaminationschutz wesentlich beim Vorhandensein entsprechend mächtiger und wasserundurchlässiger Deckschichten.

Somit sind die oberflächennahen Grundwässer des unbedeckten sedimentären Lockergesteinsbereiches und die Kluftwasserleiter der sedimentären Festgesteinsbereiche am stärksten gefährdet. Den besten Kontaminationschutz dagegen weisen die abgedeckten sedimentären Festgesteinsbereiche aus. Generell gilt, daß die Kontaminationsgefahren um so geringer sind, je größer die Tiefenlage des Grundwasserkörpers, bzw. je größer der Abstand Kontaminationsherd - Grundwasseroberfläche ist. Dabei können Gütebeeinträchtigungen des Grundwassers, insbesondere bei der Durchführung folgender Maßnahmen, nicht ausgeschlossen werden:

- unsachgemäße Beseitigung industrieller, landwirtschaftlicher und kommunaler Abfälle,
- Einleitung ungereinigter Produktionsabwässer in die Vorfluter,
- Anwendung von Agrochemikalien, insbesondere unsachgemäßer Umgang mit PSM,
- Durchführung geologischer und bergbaulicher Maßnahmen.

Extreme Gefährdungssituationen ergeben sich grundsätzlich bei Havariefällen.

### 3. Modellversuche zur Einwaschbarkeit von PSM in das Grundwasser

Zur Ermittlung der Einwaschbarkeit eines Stoffes in das Grundwasser sind sehr zeit- und kostenaufwendige Versuche in der Praxis erforderlich. Daher war es notwendig, Voruntersuchungen an Bodensäulen mit einer effektiven Höhe von 50 cm und einem Durchmesser von 10 cm durchzuführen, die als screening test für die Praxisversuche dienen. Dazu wurden auf die Bodensäulen nach Absättigung ihrer Wasserkapazität im allgemeinen 5 l Brühe des zu untersuchenden Präparates aufgegeben. Die Konzentration betrug jeweils  $\frac{1}{10}$  der höchsten zugelassenen Aufwandmenge oder Brühekonzentration und entsprach einem Abwasser, das sich aus Restbrühe und Washwasser zusammensetzt. Nach dem Durchlaufen der Brühe wurden im allgemeinen 3 l Wasser aufgegeben, um die in der Praxis möglichen starken Niederschläge zu simulieren und einen Einblick in die Beweglichkeit der Wirkstoffe in der Bodensäule zu erhalten. Zur Abschätzung einer potentiellen Grundwasserkontamination kann für alle relevanten Wirkstoffe bzw. Formulierungen die Bodenbelastbarkeit ermittelt werden (BEITZ, 1975). Unter Bodenbelastbarkeit versteht man die aufgegebene Wirkstoffmenge auf eine Bodenflächeneinheit, bei der kein Durchfluß des Wirkstoffs oder seiner toxischen Metabolite durch eine bestimmte Bodenschicht oder den Boden im praxisüblichen Sinne erfolgt. Alle PSM und MBP, die eine mit leichtem Sandboden gefüllte Bodensäule im Modellversuch nicht oder

Tabelle 1

An Bodensäulen ermittelte Werte für die Bodenbelastbarkeit durch PSM

Wirkstoff	Grenzwert (ppm)	Bodenbelastbarkeit (mg/cm <sup>2</sup> )
subst. Diphenyläther	0,004	< 21,0
Fenazox	0,004	< 98
Chloramphenicol	0,004	≅ 0,0015
Simazin	0,02	< 1,1
Aminophon	0,02	≅ 8,5
Dimethoat	0,004	< 0,037
Chlormequat	0,02	< 2,55
2,4-D	0,02	< 0,46

nur bei sehr hohen aufgegebenen Mengen passieren, kann man zunächst von den weiteren Versuchen zur möglichen Gefährdung des Grundwassers ausschließen.

In Tabelle 1 sind die in den Versuchen ermittelten Werte für die Bodenbelastbarkeit ausgewiesen. Die Wirkstoffe gehören den folgenden chemischen Verbindungsklassen an:

Phosphororganische Verbindungen: Dimethoat, Aminophon

Aromatische Verbindungen: Fenazox, Chloramphenicol, subst. Diphenyläther

Heterocyclische Verbindungen: Simazin

Ionogene Verbindungen: Chlormequat, 2,4-D

Der Kurvenverlauf für die eingesetzten PSM und MBP ist nur teilweise typisch für die einzelnen Verbindungs-

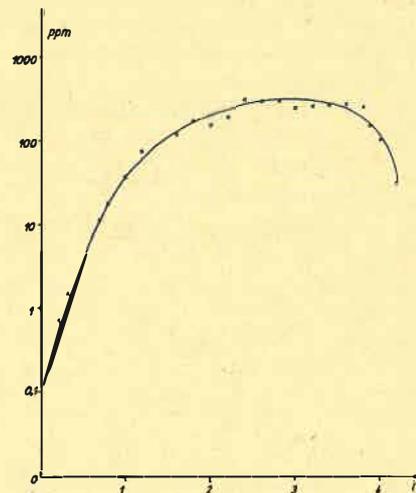


Abb. 4: Modellversuch zur Einwaschung von Dimethoat

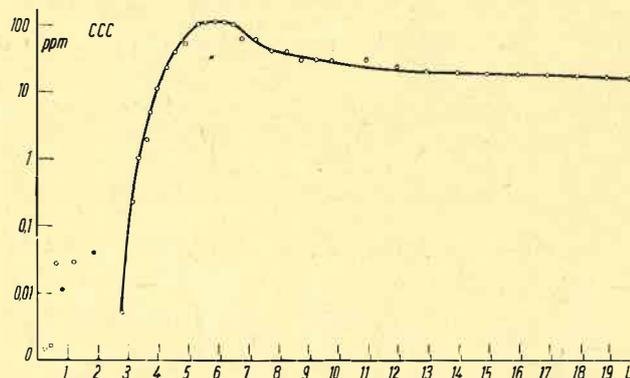


Abb. 5: Modellversuch zur Einwaschung von CCC

Tabelle 2

Dichlorprop-Rückstände im Grundwasser nach der unsachgemäßen Beseitigung von Restbrühen. Versuchsort: ACZ Neuburxdorf, Rückstände in ppm

Termin der Probenahme	Bohrung 1 2 m	Bohrung 2 2 m	Bohrung 3 2 m	Bohrung 4 2 m	Bohrung 5 4 m	Bohrung 6 6 m	Bohrung 7 8 m	Bohrung 8 10 m	Bohrung 9 4 m
12. 6. 1975	6,96	4,14	3,0	3,86	5,30				n. n.
13. 6. 1975	9,32	7,0	3,0		10,68	9,0			
14. 6. 1975	5,0	2,34	3,48	3,36	8,88	2,46	2,44		n. n.
15. 6. 1975	10,52	3,22	4,82		28,2	1,88	1,62	1,24	
16. 6. 1975	3,26	2,12	2,88	1,86	2,50	1,62	1,4	n. n.	n. n.
17. 6. 1975	2,0	1,62	1,96		2,30	1,16	1,0	n. n.	
18. 6. 1975	1,66	1,44	1,28	1,26	2,14	1,12	n. n.	n. n.	n. n.

klassen, zumal auch die Wasserlöslichkeit der Wirkstoffe große Unterschiede aufweist. In Abbildung 4 ist die Auswaschbarkeit von Dimethoat und in Abbildung 5 von Chlormequat angegeben, die sich deutlich unterscheiden. Während das Dimethoat schnell wieder ausgewaschen wird, erfolgt beim Chlormequat nur eine allmähliche Abnahme der Wirkstoffmengen im Eluat. Diese beiden Wirkstoffe boten sich daher zusammen mit Vertretern der Wuchsstoffherbizide für die Praxisversuche an.

#### 4. Versickerungsversuche im Bereich des ACZ Neuburxdorf

##### 4.1. Hydrogeologische Verhältnisse des Untersuchungsfeldes

Die hydrogeologischen Verhältnisse des für die Versickerungsversuche ausgewählten Gebietes entsprechen dem Lagerstättentyp ungedeckter sedimentärer Lockergesteinsbereich. Da es sich hierbei um die in der Regel ungeschützte Grundwasserlagerung überhaupt handelt, können alle unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht ins Grundwasser gelangenden PSM als Grundwasserschadstoffe prinzipiell ausgeschlossen werden. Die allgemeinen hydrogeologischen Verhältnisse dieses Typs, wie auch der Verlauf einer Grundwasserkontamination sind den Abbildungen 1 bis 3 entnehmbar. Der Grundwasserstand des Untersuchungsgebietes schwankt je nach jahreszeitlichen Bedingungen zwischen 2,50 und 3 m unter Gelände. Eine intensive natürliche Selbstreinigung bleibt lediglich auf die obersten 25 cm des Profils (schwach humoser sandiger Mutterboden) beschränkt. Bis zum Grundwasserspiegel besteht der Profilaufbau aus gut durchlässigen Mittelsanden (Durchlässigkeitsbeiwert:  $1,48 \cdot 10^{-4}$  m/s) mit zunehmenden Kiesanteilen.

Die Untersuchungsflächen wurden so angelegt, daß ihre Längserstreckung der Grundwasserfließrichtung entspricht. Um die Flächen wurden im 2-m-Abstand Beprobungspegel gesetzt, die eine Beprobung bis zu 10 m Entfernung von jeder Fläche in der Fließrichtung des Grundwassers zulassen. Mit dieser Probenahme ist neben der Feststellung der Einwaschungsrate die räumzeitliche Ausbreitung des beeinträchtigten Grundwassers zu beobachten.

##### 4.2. Ergebnisse der Versuche

Auf eine 12,5 m<sup>2</sup> große Fläche wurden 900 l Brühe ausgebracht, die 90 ml Bi 58 EC, 300 ml bercema-CCC und 600 ml SYS 67 PROP enthält. Die Probenahme erfolgte an den in Abbildung 6 wiedergegebenen Stellen und

erstmalig ca. 3 Stunden nach der Behandlung. Die Ergebnisse für SYS 67 PROP sind in Tabelle 2 festgehalten. Sie zeigen, daß bei unsachgemäßer Abwasserbeseitigung der Wirkstoff Dichlorprop in das Grundwasser gelangen kann, obwohl sich darüber eine Deckschicht von 2,5 m befand. Dimethoat konnte gleichfalls in etlichen Grundwasserproben nachgewiesen werden. Dagegen wird Chlormequat zum überwiegenden Teil im Mutterboden festgehalten. So wurden in den Bodenschichten 0 bis 25 cm 8,9 ppm und in 26 bis 50 cm 1,5 ppm Chlormequat gefunden. In den Bodenschichten aus einer Tiefe von 51 bis 100, 101 bis 200 und 201 bis zum Grundwasser war es nicht nachzuweisen.

In weiteren Versuchen konnte auch 2,4-D im Grundwasser gefunden werden. Dadurch wird unterstrichen, daß die Chlorphenoxyalkansäuren unter den beschriebenen Bedingungen in der Lage sind, stärkere Schichten eines natürlich gewachsenen Bodens zu überwinden und das Grundwasser zu kontaminieren.

In einem Versuch mit geringeren Brühekonzentrationen von 3,9 ml Bi 58 EC und 25 ml SYS 67 PROP in 900 l Wasser gelangten beide Wirkstoffe nicht in das Grundwasser. Daraus darf aber nicht geschlossen werden, daß bei solchen Konzentrationen keine Gefahr für das Grundwasser besteht. So wird mit Sicherheit ein beträchtlicher Teil der potentiellen Grundwasserkontaminanten bei ausreichendem Wasserangebot den biologisch aktiven Mutterboden überwinden und in tieferen Schichten, in denen ein mikrobieller Abbau weitgehend ent-

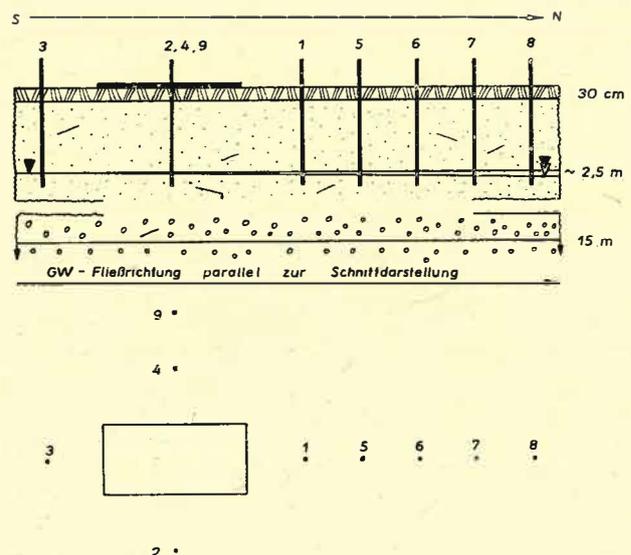


Abb. 6. Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Simulation einer unsachgemäßen Abwasserbeseitigung im Schnitt und in Draufsicht

fällt, abgelagert werden. Über die möglichen Auswirkungen einer solchen Ablagerung liegen bis jetzt noch keine gesicherten Erkenntnisse vor. Es ist aber durchaus denkbar, daß es bei einem Zusammentreffen ungünstiger Umstände zu einem späteren Zeitpunkt zu einer Grundwasserkontamination kommen kann.

## 5. Diskussion der Ergebnisse und Schlußfolgerungen

Die bisher vorliegenden Erkenntnisse lassen den Schluß zu, daß Grundwasserkontaminationen auch bei sachgemäßem PSM-Umgang unter ungeschützten Grundwasserlagerungsbedingungen nicht vollkommen auszuschließen sind. Wirkstoffe mit einer Halbwertszeit von weniger als 2 Monaten führen bei Beachtung der Anwendungsvorschriften in der Regel zu keinen Rückstandsproblemen. Dagegen können ungewünschte Nebenwirkungen bei Wirkstoffen mit einer Halbwertszeit von über 2 Monaten z. B. in Form von Anreicherung im Boden und Kontamination des Grundwassers auftreten. Diese Nebenwirkungen können sich auch bei Überdosierungen von minderpersistenten Wirkstoffen und beim Verregnen von PSM einstellen. Durchgeführte Recherchen ergaben eine Häufung von Schadensfällen nach intensiver Niederschlagstätigkeit (Starkregen). Weiterhin darf die Beseitigung angesetzter Spritzbrühen unter keinen Umständen durch Ablassen auf Sandflächen (Urstromtalbereiche), auf lokal eng begrenzten Flächen und in der Nähe von Trinkwassergewinnungsanlagen erfolgen. Gleichfalls muß mit Nachdruck darauf verwiesen werden, daß eine unsachgemäße unterirdische Beseitigung (Vergraben von Verpackungsmaterial und von PSM-Altbeständen) (siehe ABAO 108) zu extremsten Grundwassergefährdungen führen kann. So sind zum Beispiel Grundwasserkontaminationen, die im wesentlichen auf das Zusammentreffen besonders extremer Bedingungen beschränkt sind, für 2,4-D, MCPA, DNOC, Chlorat und Dimethoat bekannt geworden (LINGELBACH und BORRIS, 1968; SYNEK, u. a., 1973; BERAN und GUTH, 1965; STRÖHL, 1966).

Eine sehr große Gefahr für das Grundwasser besteht bei unsachgemäßer Beseitigung von Restbrühen und PSM-haltigen Abwässern über den Boden, wie die beschriebenen Versuche ausweisen. Die wesentlichen Faktoren, die für die Einwaschung eines PSM in tiefere Bodenschichten und damit für eine Grundwasserkontamination von Bedeutung sind, können Abbildung 7 entnommen werden. Dabei ist die Gefährdung des Grundwassers in hohem Maße vom Sorptionsverhalten der PSM in der Infiltrationszone und vom Grundwasserleiter sowie der Persistenz in Boden und Wasser abhängig (QUENTIN u. a., 1973).

Eine Ausnutzung der biogeochemischen Reinigungsvorgänge des Bodens zur PSM-Beseitigung ist nur bei bindigen Böden (Löss, Geschiebemergel, Tone) und genauer Kenntnis der hydrogeologischen Verhältnisse möglich. Dazu sind auch die Anreicherungsfaktoren an den Tonmineralien sowie die Sorption an den Humusstoffen zu bestimmen. Bei Humusgehalten von mehr als 10 % besitzen die Böden ein sehr günstiges Rückhaltevermögen für Schadstoffe, denn die organischen Substanzen gehen mit den Tonkolloiden feste Bindungen ein. Diese Ton-Humus-Komplexe besitzen ein hohes Adsorptionsvermögen (QUENTIN u. a., 1973).

Diese Untersuchungen müssen über die beschriebenen weiterführenden Modell- und Praxisversuche zum Eindringen von PSM in tiefere Bodenschichten und das Grundwasser in Normative münden, d. h. in Grenzwerte für den Gehalt des betreffenden Stoffes im Boden sowie für die Chemikalien in zu verrieselnden Abwässern (BEITZ, 1975). So bestehen in der UdSSR bereits Grenzwerte für DDT, HCH und Lindan mit 1,0 mg/kg und für Polychlorcamphen und Carbaryl mit 0,5 mg/kg im Boden sowie für eine Reihe von Chemikalien in zu verrieselnden Abwässern (SIDORENKO und PERELYGIN, 1974; PERELYGIN, 1975).

Ausgehend von den praxisüblichen Pflanzenschutzmaßnahmen kann eingeschätzt werden, daß es bei genauer Beachtung und Einhaltung der geltenden Anwendungs- und Arbeitsschutzvorschriften zu keinen schädigenden Auswirkungen auf die Umwelt und speziell auf das

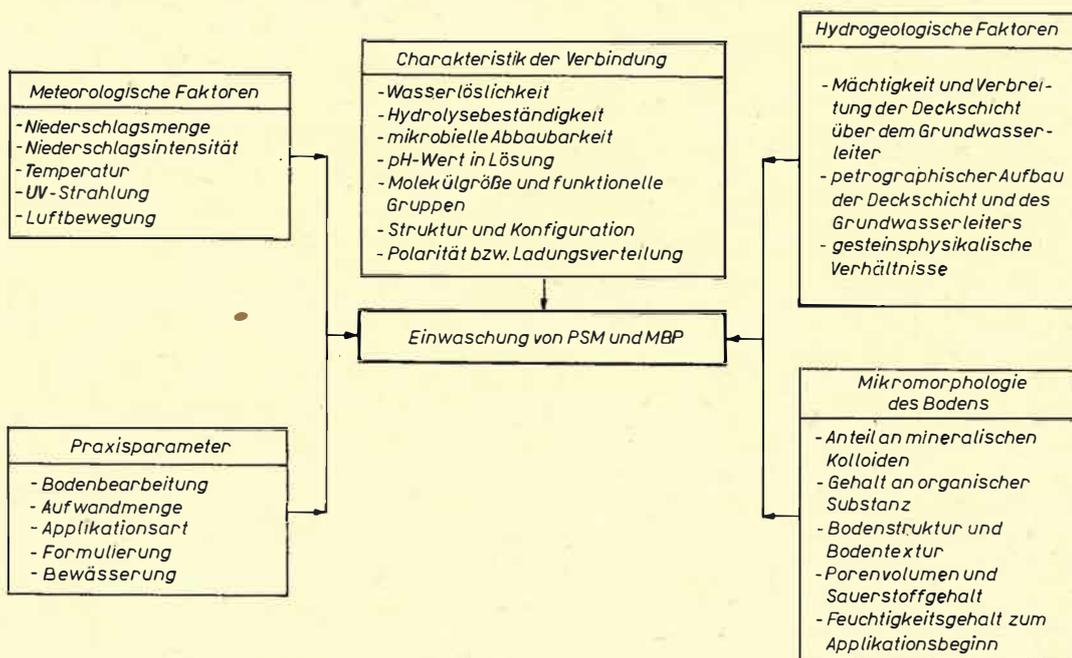


Abb. 7: Beeinflussbarkeit der Einwaschbarkeit von PSM und MBP im Boden

Grundwasser kommt. Schadensfälle sind zumeist auf Unachtsamkeiten und Fahrlässigkeiten beim Umgang mit PSM und MBP zurückzuführen. Daher ist die kontinuierliche Schulung und Fortbildung aller mit Pflanzenschutzmaßnahmen betrauten Kader von großer Bedeutung. Immer noch sehr problematisch ist die für die Umwelt gefahrlose Beseitigung von PSM- und MBP-haltigen Abwässern der ACZ. Zuerst muß nachdrücklich die Forderung von JANY (1974) unterstützt werden, daß in den ACZ für die Reinigung von Pflanzenschutzmaschinen und Flugzeugen Waschplatten mit abflußlosen Speicherbecken zu errichten sind, damit ein unkontrolliertes Versickern der toxischen Abwässer in den Untergrund verhindert wird.

Aus den bisherigen Arbeiten geht hervor, daß prinzipiell 3000 l/ha Restbrühen und Waschwässer von PSM- und MBP-Präparaten einmal im Monat auf unbebautes Land ausgebracht werden können, wenn eine gleichmäßige Verteilung gewährleistet ist. Einschränkend muß allerdings festgestellt werden, daß Restbrühen und Waschwässer von Chlorphenoxyalkansäuren und Dimethoat nicht über die Ausbringung auf den Boden in größeren als den durch die staatliche Zulassung empfohlenen Brühemengen zu beseitigen sind. Auf bebauten Land können nach den obigen Kriterien 500 l/ha ausgebracht werden. Weiterhin ist darauf zu verweisen, daß in den Fragen PSM-Beseitigung eine gezielte Zusammenarbeit zwischen den PSM-Anwendern, dem Staatlichen Pflanzenschutzdienst und den staatlich-territorialen Diensten der Geologie (Abt. Geologie der Räte der Bezirke) unerlässlich ist. Diese Tätigkeit erstreckt sich auch auf das Ausweisen von Gebieten für die gefahrlose Beseitigung von PSM-Altbeständen. Abschließend soll nochmals betont werden, daß bei einer derartigen Zusammenarbeit mit größter Sorgfalt gearbeitet werden muß, da Untersuchungen mit radioaktiven Isotopen zur Feststellung des allgemeinen Geschützigkeitsgrades eindeutig ergaben, daß ein absoluter Kontaminationsschutz bei den Typen von Grundwasserlagerstätten des oberflächennahen Bereiches nirgends zu erwarten ist.

## 6. Zusammenfassung

Die Forderungen des Schutzes der natürlichen Umwelt gelten auch für die industriemäßige Pflanzenproduktion. Dabei ist dem Grundwasser besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Die Beziehungen zwischen der hydrogeologischen Lagerungsform und dem Kontaminationsschutz von Grundwasserlagerstätten werden erläutert. Zur Einwaschung von Pflanzenschutzmitteln in das Grundwasser wurden Modell- und Freilandversuche durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß Dimethoat, 2,4-D und Dichlorprop zu Kontaminanten des Grundwassers werden können. Es wird auf die Faktoren eingegangen, die das Einwaschen von Pflanzenschutzmittel-Rückständen in das Grundwasser beeinflussen. Dabei wird besonders auf die Gefahr hingewiesen, die von unsachgemäßen Abwasserbeseitigungen ausgeht. Aus den Untersuchungen werden Schlußfolgerungen für die Praxis gezogen und Richtwerte für die Beseitigung von Abwässern über den Boden empfohlen.

## Резюме

Об определении загрязняемости грунтовых вод отдельными средствами защиты растений

Требования охраны естественной среды распространяются также на промышленное растениеводство. Особое внимание заслуживают грунтовые воды. Излагаются связи между гидрогеологическим залеганием и защитой скоплений грунтовых вод от загрязнения. Для изучения путей проникновения средств защиты растений в грунтовые воды проведены модельные и полевые опыты. Результаты опытов показывают, что диметоат, 2,4-Д и дихлорпроп могут загрязнять грунтовые воды. Сообщается о факторах, влияющих на проникновение остатков средств защиты растений в грунтовые воды. При этом отмечается угроза, возникающая в результате неправильного удаления сточных вод. Исходя из результатов исследований, сделаны выводы для практики и установлены нормативы для обезвреживания сточных вод почвенным способом.

## Summary

Studies for recording the ground-water contamination capacity of selected plant protection substances

The demands of the protection of the natural environment apply to industry-like crop production as well. In this connection, special attention has to be paid to the ground water. An account is given of the relations between the hydrogeological bedding and the protection from contamination of ground-water deposits. Model trials and field experiments were laid out to investigate the way in which plant protection substances are leached into the ground water. These investigations revealed Dimethoat, 2,4-D and Dichlorprop to be potential ground-water contaminants. An outline is given of the factors that influence the leaching of plant protective residues into the ground water, and special attention is drawn to the risk emanating from the inappropriate disposal of waste waters. From the above studies, conclusions are derived for practical work and standard values are recommended for land disposal of waste waters.

## Literatur

- BEITZ, H.: Zur Beeinflussung des Grund- und Oberflächenwassers durch den Einsatz von Agrochemikalien. Freiburger Forschungsheft C 318 (1976), S. 51-64
- BERAN, F.; GUTH, J. A.: Das Verhalten organischer insektizider Stoffe in verschiedenen Böden mit besonderer Berücksichtigung der Möglichkeiten einer Grundwasserkontamination. Pflanzenschutzbericht Wien 33 (1965) 5/8, S. 65-117
- HEITFELD, K.-H.: Einige hydrogeologische Fragen beim Grundwasserschutz. ISU 3 (1973) 1, S. 97-110
- JANY, H.: Probleme und Vorschläge zur Beseitigung pflanzenschutzmittelhaltiger Reinigungswässer in agrochemischen Zentren. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 28 (1974), S. 209-212
- LINGELBACH, H.; BORRIS, W.: Wasserhygienische Bedenken bei der Anwendung von Herbiziden. Z. ges. Hyg. 14 (1968), S. 889-892
- PERELYGIN, W. M.: Theoretische Grundlagen für die hygienische Normierung an schädlichen Stoffen im Boden. Gigiena i. San. 45 (1975) 1, S. 29
- QUENTIN, K.-E.; WEIL, L.; UDLUFT, P.: Grundwasserverunreinigungen durch organische Umwelchemikalien. Z. Dt. Geol. Ges. 124 (1973) 2, S. 417-424
- SIDORENKO, G. I.; PERELYGIN, W. M.: Über Hygiene - Normative für chemische Stoffe im Boden. Z. ges. Hyg. 20 (1974), 11, S. 781
- STRÖHL, G. W.: Über einen Fall weitreichender Grundwasserverunreinigung durch Pestizide und Detergentien. Gesundheitsingenieur München 87 (1966) 4, S. 108-114
- SYNEK, M.; TIBENSLA, M.; VERESSIDOVA, M.: Contamination of soil by dicotex. Bratislav. Lek. Listy 59 (1973), S. 203-207
- o. V.: Direktive des IX. Parteitag der SED zur Entwicklung der Volkswirtschaft der DDR 1976-80. Einheit 31 (1976), S. 227-232

Ursula BANASIAK, Horst BEITZ, Uta BERGNER und Sigrid WEIDENMÜLLER

## Karenzzeiten für die Halmstabilisatoren Chlormequat und Ethephon nach aviochemischem Einsatz

### 1. Einleitung

Die industriemäßige Produktion von Wintergerste ist mit dem Einsatz hoher Düngemittelgaben zur Steigerung der Erträge und des Eiweißgehaltes der Körner verbunden. Daraus resultiert die Forderung nach Halmstabilisierung der Getreidearten, um Lagerverluste zu vermeiden. In Winterweizen wird mit bercema-CCC (Wirkstoff Chlormequat) seit langer Zeit ein Halmstabilisator eingesetzt, die Anwendung von Camposan (Wirkstoff Ethephon) in Winterroggen wird seit 1975 in die Praxis eingeführt. Die Möglichkeiten des Einsatzes von Camposan in Wintergerste werden geprüft. Für den wirkungssicheren Einsatz der Halmstabilisatoren ist die termingerechte Applikation von ausschlaggebender Bedeutung, die innerhalb eines relativ kurzen Entwicklungsabschnittes der drei Getreidearten erfolgen muß (HOFFMANN u. a., 1974). Das stellt an die Schlagkraft der Applikationstechnik hohe Anforderungen und schließt unbedingt den Einsatz von Agrarflugzeugen ein. Daraus resultiert die Forderung nach Ermittlung des Ausmaßes der ungewollten Mitbehandlung von Nachbarkulturen infolge von Abdriften. Somit waren Untersuchungen zur Rückstandsdynamik an Getreidekulturen sowie an abdriftgefährdeten Nachbarkulturen erforderlich. Im Ergebnis der Untersuchungen sollten Karenzzeiten für die angrenzenden, durch Abdriften mitbehandelten Streifen festgelegt sowie die Verfütterbarkeit der Getreidearten im Stadium der Milchreife in Form von Ganzpflanzenpellets geklärt werden.

### 2. Methoden

#### 2.1. Versuchsanlage

##### Chlormequat

Während abdriftbehandeltes Weidelgras von einer 1 ha großen Fläche, die sich neben einem mit 41 bercema-CCC/ha aviochemisch behandelten Weizenschlag im Kreis Güstrow befand, erhalten werden konnte, mußten mit den anderen Kulturen gesonderte Versuche mit simulierten Abdriften in enger Zusammenarbeit mit dem Pflanzenschutzamt Halle und der Abteilung Wachstumsregulatoren unseres Instituts angelegt werden. Dazu wurde im Bezirk Halle eine Erbsenfläche von 0,8 ha mit 41 bercema-CCC/ha aviochemisch behandelt. Außerdem wurden auf Versuchspartzen mit Blumenkohl (GPG Immergrün Teltow) und Raps (KAP Linum) mittels Rückenspritze 2 bzw. 41 bercema-CCC ausgebracht.

##### Ethephon

1974 und 1975 wurden gemeinsam mit der Abteilung Wachstumsregulatoren des Instituts für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow (IPF) Versuche zur Rückstandsdynamik von Ethephon an Winterroggen, Wintergerste, Luzerne, Raps, Ackerbohne und Blumenkohl in den Kooperativen Abteilungen Pflanzenproduktion (KAP) Güterfelde und Linum sowie auf dem Versuchsfeld in Kleinmachnow angelegt und die Ernteproben von Roggen und Gerste von der gleichen Abteilung und ihren Kooperationspartnern zur Verfügung gestellt. Im Mai 1975 wurde von der Abt. Technologie des IPF ein Abdriftversuch an einem Luzerneschlag im Bezirk Magdeburg angelegt. In einem Durchflug wurden bei einer Windgeschwindigkeit von 3 bis 4 m/s 41 Camposan/ha ausgebracht.

### 2.2. Bestimmungsmethoden

##### Chlormequat

Von den gezogenen Sammelproben wurden Analysenproben angefertigt und der Wirkstoff nach Homogenisieren des Pflanzenmaterials mit Athanol extrahiert. Die Reinigung der Extrakte und die Bestimmung des Chlormequats sind im Fachbereichsstandard TGL 27796/13 beschrieben. Für die untersuchten Kulturen beträgt die untere Nachweisgrenze der dünnstichtchromatographischen Methode 0,1 ppm.

##### Ethephon

Nach der Aufbereitung der Sammelproben zu Analysenproben, Homogenisieren und Extrahieren des Pflanzenmaterials sowie Reinigung der Extrakte erfolgte die gaschromatographische Bestimmung des Ethephons als 2-Chloräthylphosphonsäuredimethylester. Diese Methode liegt als Fachbereichsstandard TGL 27796/16 vor; die untere Nachweisgrenze beträgt 0,01 ppm.

### 3. Rückstandsverhalten an Getreide

#### 3.1. Chlormequat

Über das Rückstandsverhalten von Chlormequat in Kulturpflanzen sind hinsichtlich der Metabolisierung der Aktivsubstanz unterschiedliche Angaben bekannt. BIER und DEDEK (1970) sowie BOHRING (1972) stellten nur geringe Mengen an Metaboliten der <sup>14</sup>C-markierten Aktivsubstanz fest. STEPHAN und SCHÜTTE (1970) und vor allem DEKHUIJZEN und VONK (1974) sind auf Grund ihrer umfangreichen Untersuchungsergebnisse der Auffassung, daß der Wirkstoff zu einem erheblichen Teil zu Cholin und Betain metabolisiert sowie teilweise zu CO<sub>2</sub> abgebaut wird. Von diesen Verbindungen ist allein Chlormequat von rückstandstoxikologischem Interesse und muß daher erfaßt werden.

##### 3.1.1. Ergebnisse zur Rückstandsdynamik

1973 wurden in den repräsentativen Weizenanbaugebieten der DDR umfangreiche Untersuchungen zur Rückstandsdynamik des Wirkstoffs an Winterweizen der Sorte „Mironowskaja 808“ durchgeführt (BEITZ und WEIDENMÜLLER, 1974). In Abbildung 1 ist die Rückstandsdynamik von Chlormequat nach Applikation mit

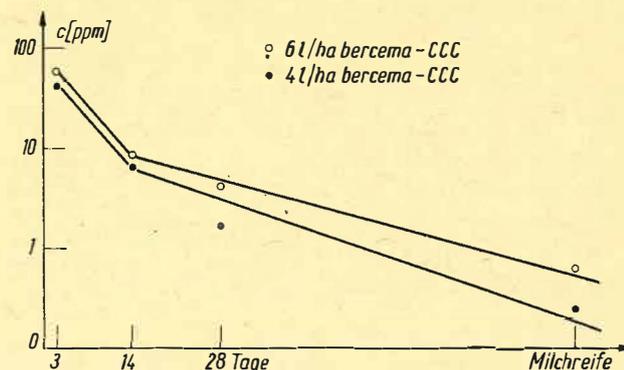


Abb. 1: Rückstandsdynamik von Chlormequat an Winterweizen 1973

4 l bercema-CCC/ha auf Versuchsflächen im Bezirk Halle dargestellt, die in Anbetracht der Stabilität des Wirkstoffs eine relativ günstige Abnahme verdeutlicht.

Im Stadium der Milchreife wurden annähernd 1 ppm Chlormequat im Winterweizen ermittelt. Dieser Wirkstoffgehalt verändert sich auch nicht beim kurzzeitigen Erhitzen der Proben auf 150 °C sowie bei Zusatz von Harnstoff oder Ammoniumkarbonat.

### 3.1.2. Rückstände im Erntegut

Die aus toxikologischer Sicht erhobenen Bedenken gegenüber dem Wirkstoff führten in den vergangenen Jahren zu gezielten Untersuchungen über Chlormequatrückstände in Stroh und Körnern. Bei Einhaltung der Anwendungsvorschriften liegt der „Gehalt an Chlormequat im Durchschnitt im Stroh bei 1,2 ppm, und im Korn wird die Toleranz von 0,5 ppm nicht erreicht. Unter Praxisbedingungen können bei Applikation von 4 l bercema-CCC/ha im 5-Blatt-Stadium Chlormequat-Rückstände bis zu 3 ppm im Weizenstroh auftreten. Während der Lagerung und Pelletierung bleiben diese Rückstände weitgehend erhalten (ACKERMANN u. a., 1975).

## 3.2. Ethephon

Der Metabolismus von Ethephon in der Pflanze wird zumeist als Abbau zu Äthylen, Phosphat und Chlorid beschrieben (WARNER u. a., 1969). Nach AUDLEY und ARCHER (1973) erfolgt darüber hinaus in geringem Umfang eine Hydroxylierung, und es bildet sich zu 3 bis 4 % die toxikologisch unbedenkliche 2-Hydroxyäthylphosphonsäure.

### 3.2.1. Ergebnisse zur Rückstandsdynamik

Über erste Ergebnisse zur Rückstandsdynamik von Ethephon an Winterroggen berichteten BEITZ u. a. (1974). Zur endgültigen Klärung des Rückstandsverhaltens wurden 1975 weitere Versuche an Winterroggen und Wintergerste angelegt. In Abbildung 2 und 3 sind die Abbaukurven des Wirkstoffs an Winterroggen bzw. Wintergerste von Versuchen in den Bezirken Potsdam (Güterfelde, Kleinmachnow) bzw. Frankfurt (Oder) (Blumberg, Sommerfelde) dargestellt. Sie weisen den schnellen Abfall des Ethephon-Gehaltes während der ersten Woche nach der Applikation sehr deutlich aus. In diesem ersten Abschnitt wirken alle Faktoren zur Verringerung der Rückstände gleich stark, wie das Abwaschen durch Niederschläge von der Pflanzenoberfläche, die Verdünnung durch den Massezuwachs der Pflanze sowie

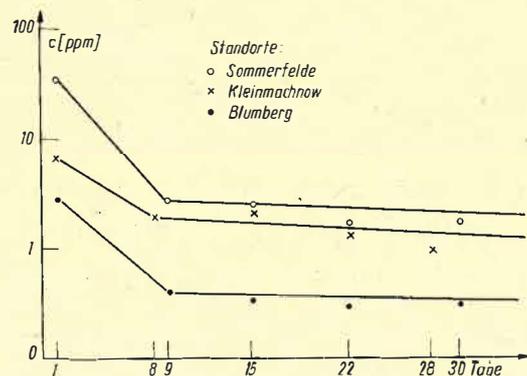


Abb. 2: Rückstandsdynamik von Ethephon an Winterroggen 1975

der echte Abbau des Wirkstoffs zu Äthylen, Phosphat und Chlorid, der in der Folgezeit nach YAMAGUCHI u. a. (1971) und LONGHEED und FRANKLIN (1972) jedoch nur noch geringfügig ist. Die Rückstände verringern sich nun vor allem durch den Massezuwachs.

### 3.2.2. Rückstände im Erntegut

Ethephon ist im Vergleich zum Chlormequat von geringerer Toxizität (HOFFMANN u. a., 1974), so daß 0,5 ppm Ethephon als Toleranzwert für Winterroggen festgelegt werden konnten. Abbildung 4 zeigt eine Gegenüberstellung der Ethephon-Rückstände in Roggenkörnern aus den Erntejahren 1973 bis 1975, die mit der staatlich zugelassenen Aufwandmenge von 4 l Camposan/ha behandelt wurden. Die durchschnittliche Rückstandsmenge beträgt nach dreijährigen Untersuchungen im Korn annähernd 0,1 ppm. Wie aus Abbildung 5 hervorgeht, treten im Stroh höhere Rückstände auf, deren Durchschnitt bei 0,5 ppm Ethephon liegt. Da Winterroggen ebenfalls im Milchreifestadium in Form von Pellets zur Verfütterung an landwirtschaftliche Nutztiere gelangt, war die Untersuchung von Ganzpflanzen in diesem Stadium auf Ethephon-Rückstände erforderlich. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse im Vergleich zum Wirkstoffgehalt der entsprechenden erntereifen Körner dargestellt. Die Abhängigkeit der Rückstandsmengen vom Applikationstermin ist sowohl bei den Ergebnissen der Ganzpflanzen- als auch der Körneranalysen eindeutig. Die im Milchreifestadium gefundenen Rückstände sind im vollreifen Korn um annähernd eine Zehnerpotenz verringert.

## 4. Rückstandsverhalten an abdriftgefährdeten Kulturen

### 4.1. Chlormequat

#### Weidelgras

Die Ergebnisse der Rückstandsuntersuchungen an den im Abstand von 25, 50, 100 und 200 m vom Winterweizenschlag gezogenen Proben sind in Tabelle 2 dargestellt. Die abdriftbedingten Rückstände sind auf die Windgeschwindigkeit von 2 bis 3 m/s während der aviochemischen Applikation zurückzuführen. Da aus technischen Gründen die erste Probenahme erst 4 Tage nach der ungewollten Mitbehandlung erfolgte, liegen die Initialrückstände über den gemessenen Werten, aber kaum über 10 ppm. Nach 20 Tagen waren in allen Proben die

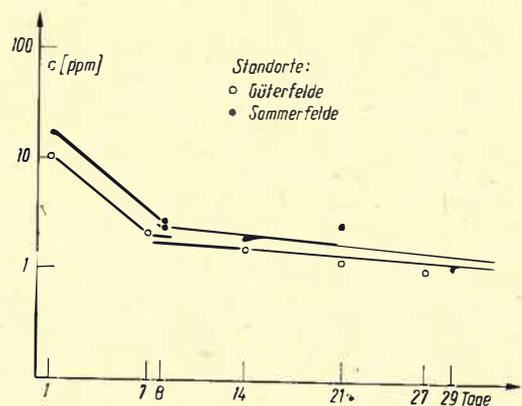


Abb. 3: Rückstandsdynamik von Ethephon an Wintergerste 1975

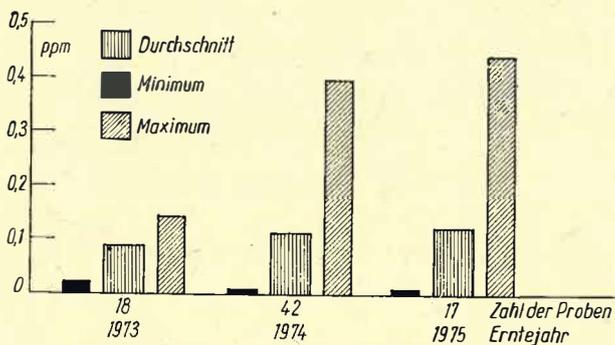


Abb. 4: Ethephon-Rückstände in Roggenkörnern

Rückstände unter die Nachweisgrenze abgesunken. Die Verteilung der Rückstände im Abstand vom gezielt behandelten Schlag entspricht den früheren Beobachtungen bei anderen Wirkstoffen (BEITZ und HEINISCH, 1972). Die Rückstände in den entsprechenden Winterweizenproben betragen zur Ernte 0,1 ppm in den Körnern und 0,4 ppm im Stroh und entsprechen somit den 1971 bis 1973 festgestellten Durchschnittswerten.

#### Raps

In Abbildung 6 ist der Kurvenverlauf des Abbaus von Chlormequat an Raps wiedergegeben. Der kurz nach der Applikation einsetzende Regen trug zur Verringerung der Initialrückstände bei, die nach 14 Tagen auf Werte unter 7 ppm abgesunken waren. Zum möglichen Erntezeitpunkt als Futterraps waren noch 1,6 ppm bei einer applizierten Menge von 41 bercema-CCC/ha nachweisbar bzw. bei 21/ha die Rückstände unter die Nachweisgrenze gesunken.

#### Erbsen

Die Ergebnisse aus Versuchen an Erbsen sind ebenfalls in Abbildung 6 dargestellt. Es traten relativ hohe Initialrückstände auf, die sich nach 28 Tagen auf weniger als 5 ppm verringert hatten. Im Stadium der Grünpflückreife waren bei einer Nachweisgrenze von 0,1 ppm keine Chlormequat-Rückstände nachweisbar.

#### Blumenkohl

Aus Abbildung 7 geht hervor, daß sich auch bei Kohlgemüse die Initialrückstände innerhalb der ersten beiden Wochen nach der Applikation sehr schnell verringern. Zum Erntezeitpunkt waren in den Blumenkohlrosen bei beiden Aufwandmengen keine Rückstände des Wirkstoffs nachweisbar; lediglich in den Blättern der mit 41 bercema-CCC/ha behandelten Pflanzen konnten noch 0,3 ppm Chlormequat festgestellt werden.

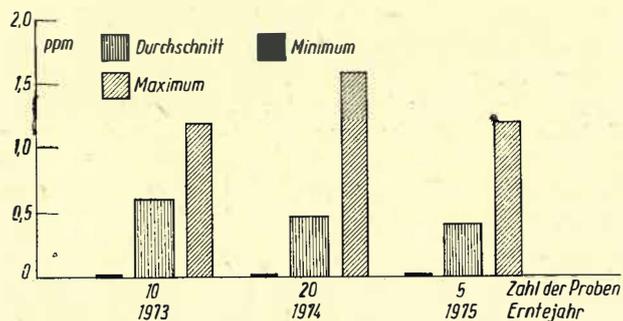


Abb. 5: Ethephon-Rückstände in Roggenstroh

Tabelle 1

Ethephon-Rückstände (ppm) in Roggenpflanzen im Milchreife- und in Roggenkörnern im Vollreifestadium 1974. Aufwandmenge: 41 Camposan/ha 4 verschiedene Standorte

	Termin 1		Termin 2		Termin 3	
	MR*)	Korn**)	MR	Korn	MR	Korn
<b>Düngestufe 1</b>						
Minimum	0,07	0,02	0,17	0,02	0,53	0,02
Maximum	0,31	0,03	1,26	0,14	2,79	0,1
Durchschnitt	0,17	0,02	0,84	0,08	1,74	0,05
<b>Düngestufe 2</b>						
Minimum	0,01	0,02	0,47	0,04	0,32	0,03
Maximum	0,29	0,03	1,31	0,09	1,65	0,26
Durchschnitt	0,14	0,03	0,86	0,07	0,86	0,12

\*) MR = Roggenpflanzen im Milchreifstadium

\*\*) Korn = vollreife Körner

Tabelle 2

Rückstandsdynamik von Chlormequat an Weidelgras, Werte in ppm

Entfernung (m)	4 d			12 d			20 d		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
25	3,3			0,7			n. n.		
50	2,3			0,3			n. n.		
100	0,7			0,2			n. n.		
200	0,3			0,1			n. n.		

#### 4.2. Ethephon

Ackerbohne, Luzerne, Raps, Blumenkohl

In Tabelle 3 sind die Analysenergebnisse der Proben von denjenigen Parzellen zusammengefaßt, die zur Simulation von Abdriften mit 4 l Camposan/ha behandelt worden waren. Zwei Wochen nach der Applikation hat-

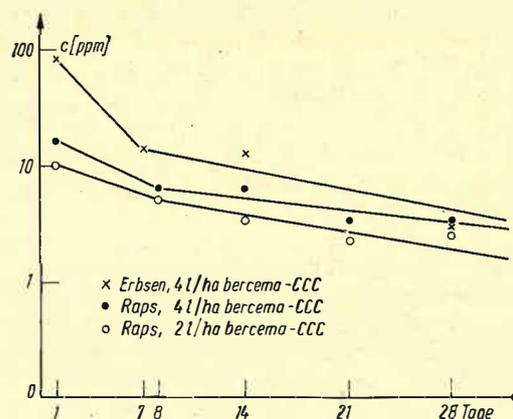


Abb. 6: Rückstandsdynamik von Chlormequat an Erbsen und Raps 1974

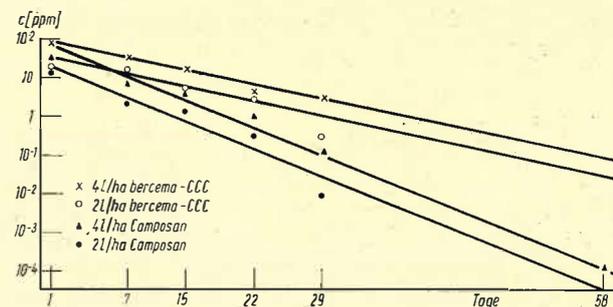


Abb. 7: Rückstandsdynamik von Chlormequat und Ethephon an Blumenkohl 1974

Tabelle 3

Rückstandsdynamik von Ethephon an Futter- und Gemüsekulturen. Aufwandmenge: 4 l Camposan/ha; Werte in ppm

Jahr	Kultur	1d	mm Nieder- schlag	6d* 9d	7d**	mm Nieder- schlag	13d* 16d**	15d	20d* 23d**	22d	26d* 29d	Ernte
1974	Luzerne	33,5	9,7	11,5		20,3	7,64		2,07		0,83 (Ernte)	
	Blumenkohl	27,5	5,5	7,5		3,4	5,0		0,91		0,16	n. n.
	Raps	21,0	4,0	6,26		17,5	3,84		3,07		0,51	0,03
1975	Luzerne	53,6	14,7	1,83*		2,0	1,3*		0,72*		0,69* (Ernte)	
	Ackerbohne	20,2	14,7	4,45**		2,0	1,75**		0,25**		0,08	0,02

Der jeweilige Bezug zwischen Tagen und ppm ist durch gleiche Zeichen dargestellt

Tabelle 4

Abdriftuntersuchungen an Luzerne nach aviochemischer Behandlung mit 4 l Camposan/ha 1975

Entfernung vom Behandlungsort (m)	Konzentration am Tag der Behandlung (ppm)	Konzentration 7 Tage nach der Behandlung (ppm)
0	144	
5	252	47,0
10	202	35,0
15	43,9	13,1
20	32,3	7,8
25	20,5	3,9
35	5,6	2,6
50	3,7	2,2
75	1,5	2,4
100	1,0	0,2
150	0,6	0,1
200	0,7	0,07
250	0,4	0,01

ten sich die Initialrückstände auf durchschnittlich 3,9 ppm verringert und lagen zum Erntezeitpunkt der Luzerne nach 26 bzw. 29 Tagen bei 0,75 ppm. An Raps, Ackerbohnen und Blumenkohl wurden nach etwa 8 Wochen weniger als 0,03 ppm Ethephon gefunden.

In Abbildung 7 sind die Abbaukurven von Ethephon im Vergleich zu Chlormequat an Blumenkohl dargestellt. Die Verringerung der Ethephon-Rückstände geht wesentlich schneller als die der Chlormequat-Rückstände vorstatten, so daß die Werte schon nach 2 Wochen unter 1 ppm lagen. Zum Zeitpunkt der Ernte waren in den Blumenkohlrösen und -blättern keine Rückstände nachweisbar.

#### Flugzeugabdrift an Luzerne

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse des Abdriftversuches an Luzerne bezüglich der Entfernung vom aviochemisch behandelten Streifen dargestellt. Die Windgeschwindigkeit betrug während der Applikation 3 bis 4 m/s. Hinsichtlich der durch Abdriften ungewollten Mitbehandlung besteht eine eindeutige Abnahme der Rückstände mit zunehmender Entfernung vom behandelten Schlag. Darüber hinaus zeigt die Abnahme der Rückstände nach 7 Tagen die relativ schnelle Verminderung der Initialrückstände.

#### 5. Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse der beschriebenen Untersuchungen zeigen, daß die Verzehrbarkeit von abdriftbehandelten Getreide- und Feldgemüsekulturen sowie die Verfütterbarkeit von Getreidekörnern, -stroh bzw. -ganzpflanzenpellets und von abdriftbehandelten Futterkulturen über Karenzzeiten und Sicherheitsabstände gewährleistet werden kann.

Der zur Ausscheidung der Chlormequat-Rückstände mit der Milch durchgeführte 90-Tage-Fütterungsversuch mit Chlormequat enthaltenden Winterweizenstroh-Harnstoff-Pellets bewies, daß bei einer Nachweisgrenze von 0,05 ppm kein Chlormequat in der Milch nachweisbar ist (ACKERMANN u. a., 1975). Somit ist auch die Verfütterung von Weizenstroh, Ganzpflanzenpellets und fehl- bzw. abdriftbehandelten Futterkulturen unter Einhaltung des Toleranzwertes von 0,05 ppm für Milch möglich, wenn die Chlormequat-Rückstände 3 bis 5 ppm nicht überschreiten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Rückstandsdynamik von Chlormequat führten auf der o. g. Grundlage zu Karenzzeiten für die Verfütterung der Futterkulturen an laktierende Rinder von 28 Tagen und an Masttiere von 14 Tagen.

Bei der Anwendung von bercema-CCC im Spritzverfahren vom Flugzeug aus sind zu menschlichen Ansiedlungen, Kleingartenanlagen und Anlagen für die Nutztierhaltung sowie zu Blattgemüse- und Erdbeerkulturen Sicherheitsabstände von 200 m, zu Raps von 130 m und zu sonstigen dikotylen Kulturen von 50 m einzuhalten. Für ungewollt durch Abdriften mitbehandelte Futterkulturen gelten für den angrenzenden Streifen von 100 m die o. g. Karenzzeiten.

Die bisher vorliegenden Untersuchungen zur chronischen und subchronischen Toxizität von Ethephon an Ratten und Hunden sowie die Versuche von GUTENMANN u. a. (1973) zeigten keine Speicherung des Wirkstoffs. Außerdem waren bei Verabreichung von 5 ppm im Futter an eine laktierende Kuh über 4 Tage hinweg keine Ethephon-Rückstände in der Milch nachweisbar. Damit ist die Verfütterung von Getreidekörnern, Stroh- und Ganzpflanzenpellets sowie von fehl- und abdriftbehandelten Futterkulturen möglich, wenn ihre Rückstände unterhalb von 5 ppm Ethephon liegen. Auf der Grundlage dieser Feststellung und der Ergebnisse zur Rückstandsdynamik von Ethephon ergibt sich eine Karenzzeit von 14 Tagen für die Verfütterung von Futterkulturen.

Zur Herabsetzung und Differenzierung dieser Karenzzeit sind Fütterungsversuche mit höher kontaminiertem Futter durchzuführen, um genauere Angaben zur Ausscheidung von Ethephon mit der Milch sowie zum Einfluß auf die Gesundheit der Rinder zu erhalten. Bei der Anwendung von Camposan im Spritzverfahren vom Flugzeug aus gelten für die im Jahre 1976 durchzuführenden Großversuche die in der Agrarflugtechnologie

Für die Anlage der Versuche, die Probenahmen und den Antransport der Proben sowie die Beratung bei der Anlage eigener Versuche möchten wir den Kollegen D. SCHULZKE, F. HEYTER und Dr. S. KÖHLER von unserem Institut sowie den Kollegen in der Praxis genauso danken, wie den Kolleginnen M. SCHENDZIELORZ und E. TISCHLER für Hilfe bei der Aufarbeitung der zahlreichen Proben.

генанannten Sicherheitsabstände. Abdriftbehandelte Fut-  
terkulturen sind im angrenzenden 100-m-Streifen mit  
der Karenzzeit von 14 Tagen zu belegen.

## 6. Zusammenfassung

Es werden Untersuchungsergebnisse zu Rückständen von  
Chlormequat und Ethepon in den Erntegütern von  
Winterweizen und -roggen beschrieben. Zur Rückstands-  
dynamik der Wirkstoffe an Getreide sowie an den Kul-  
turen Weidelgras, Luzerne, Raps, Futtererbsen und Blu-  
menkohl wurden gleichfalls Versuche durchgeführt. Die  
mehrjährigen Untersuchungen ergaben, daß bei Beach-  
tung der Anwendungsvorschriften für die Präparate  
bercema-CCC und Camposan die Toleranzwerte von je-  
weils 0,5 ppm für die Verwendung der Körner als Le-  
bensmittel nicht überschritten werden und die Verfüt-  
terbarkeit von Getreidekörnern, -stroh und -ganzpflanz-  
en gewährleistet ist. Für Chlormequat können auf  
Grund der Ergebnisse zur Rückstandsdynamik für un-  
gewollt mitbehandelte Kulturen Karenzzeiten von 14  
bzw. 28 Tagen bei Verfütterung dieser Kulturen an  
nichtlaktierende bzw. laktierende Tiere festgelegt wer-  
den. Für Ethepon wurde eine Karenzzeit von 14 Tagen  
ermittelt.

## Резюме

Сроки ожидания после авиахимической обработки сель-  
скохозяйственных культур стабилизаторами стебля  
хлормекват и этефон

Изложены результаты исследования остаточных коли-  
честв хлормеквата и этефона на собранном урожае ози-  
мой пшеницы и озимой ржи. Для изучения динамики  
остатков действующих веществ проводились опыты на  
зерновых культурах, а также на плевеле, люцерне и  
рапсе, пелюшке и цветной капусте. Результаты много-  
летних исследований показали, что при соблюдении  
инструкций о применении препаратов берцема-CCC и  
кампозан допустимые на продовольственном зерне оста-  
точные количества не превышают 0,5 мг/кг и обеспечи-  
вают применимость в кормлении зерна, соломы и целых  
растений зерновых культур. Исходя из полученных дан-  
ных о динамике остаточных веществ в случае ненаме-  
ренной совместной обработки хлормекватом также и  
других культур, сроки ожидания — при скармливании  
продуктов урожая нелактирующим и лактирующим жи-  
вотным — могут быть соответственно 14 к 28 дней.  
Время ожидания при применении препарата этефон —  
14 дней.

## Summary

Waiting periods after aviochemical application of the  
culm stabilizers Chlormequat and Ethepon

An account is given of the results of investigations into  
Chlormequat and Ethepon residues in the harvested  
crop of winter wheat and winter rye. Experiments were  
also laid out to investigate the residue dynamics of  
these active principles on grain as well as on ryegrass,  
alfalfa, rape, field pea and cauliflower. The investiga-  
tions were conducted over several years and revealed  
that — provided the directions for use of the products  
bercema-CCC and Camposan are observed — the 0.5  
ppm tolerance value for food grain would not be ex-  
ceeded and that the grain, straw and whole plants would  
be suitable for feeding animals. From the results re-  
garding the residue dynamics of Chlormequat it is deri-  
ved that accidentally treated crops have to be left for  
14 and 28 days before feeding them to non-lactating  
and lactating cows, respectively. A two-week waiting  
period was established for Ethepon.

## Literatur

- ACKERMANN, H.; KRETZSCHMANN, F.; BEITZ, H.; BANASIAK, U.:  
Untersuchungen zum Vorkommen von Chlormequat (CCC) im Weizenstroh  
und seine Exkretion mit der Milch nach Verfütterung chlormequathaltiger  
Strohpellets. Arch. exper. Vet.-med. 29 (1975), S. 157-161
- AUDLEY, B. G.; ARCHER, B. L.: Decomposition of 2-chloroethylphosphonic  
acid in aqueous solution: formation of 2-hydroxyethylphosphonic acid. Chem.  
and Ind., London 13 (1973), S. 634-635
- BEITZ, H.; HEINISCH, E.: Zur Kontamination von Wiesen, Weiden und  
Futterkulturen durch Abdriften von aviochemisch sowie mit Bodengeräten  
applizierten Pflanzenschutzmitteln. Nachr.-Bl. Pflanzenschutzdienst DDR NF  
26 (1972), S. 58-64
- BEITZ, H.; WEIDENMÜLLER, S.: Zum Rückstandsverhalten von Chlormequat  
an Winterweizen. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 28 (1974), S. 17-18
- BEITZ, H.; BANASIAK, U.; BERGNER, U.; CZYRNIA, W.: Zum Rück-  
standsverhalten von Ethepon in Winterroggen. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz  
DDR 28 (1974), S. 252-255
- BIER, H.; DEDEK, W.: Zur Frage des Abbaus von <sup>15</sup>N- und <sup>14</sup>C-Chlor-  
cholinchlorid in höheren Pflanzen. Biochem. Physiol. Pflanzen 161 (1970),  
S. 403-407
- BOHRING, J.: Abbau und Auswaschung von Chlorcholinchlorid bei Wei-  
zen. Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkde. 131 (1972), S. 179
- DEKHUIJZEN, H. M.; VONK, C. R.: The distribution and degradation of  
Chlormequat in wheat plants. Pest. Biochem. and Physiol. 4 (1974), S.  
346-355
- GUTENMANN, W. H.; EDGERTON, L. J.; LISK, D. J.: Feeding studies  
with ethephon growth regulator in the dairy cow. J. Agr. Food Chem. 21  
(1973), S. 742-743
- HOFFMANN, G.; SCHULZKE, D.; HEYTER, F.; KRAMER, W.; KÜH-  
NEL, F.: Camposan, ein neuer Halmstabilisator in Winterroggen. Nachr.-Bl.  
Pflanzenschutz DDR 28 (1974), S. 249-252
- LONGHEED, E. C.; FRANKLIN, E. W.: Effects of temperature on evolution  
of ethylene from ethephon. Can. J. Plant Sci. 52 (1972) 5, S. 769-773
- STEPHAN, U.; SCHÜTTE, H. R.: Zum Metabolismus von Chlorcholinchlorid  
in höheren Pflanzen. Biochem. Physiol. Pflanzen 161 (1970), S. 499-510
- WARNER, H. L.; LEOPOLD, A. C.: Ethylene evolution from 2-Chloroethyl-  
phosphonic acid. Plant Physiol. 44 (1969), S. 156-158
- YAMAGUCHI, M.; WANG, C.; YANG, S. F.: The fate of <sup>14</sup>C-2-chloroethyl-  
phosphonic acid in summer squash, cucumber and tomato. J. Amer. Soc.  
Hortic. Sci. 96 (1971) 5, S. 606-609

Hans-Jürgen GOEDICKE und Reinhard WINKLER

## Zum Rückstandsverhalten von Parathion-methyl-Formulierungen im Boden

### 1. Einleitung

Die in den kommenden Jahren vorgesehene weitere Zunahme der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (PSM) erfordert in stärkerem Maße als bisher neben Untersuchungen zum Rückstandsverhalten von Wirkstoffen in der Pflanze auch solche im Boden. Sie dienen der Ermittlung der Persistenz im Boden und der Beurteilung der Kontaminationsmöglichkeiten von Grundwasser.

Die Persistenz bzw. der Abbau eines Wirkstoffs im Boden kann zweckmäßig an Hand seiner Halbwertszeit charakterisiert werden. Sie gestatten Vergleiche zwischen den unterschiedlichen Abbaugeschwindigkeiten verschiedener Wirkstoffe (bei gleichem Boden) bzw. verschiedenen Böden (bei gleichem Wirkstoff).

Bei der Behandlung von Obstbäumen mit den Parathion-methyl-Präparaten Oleo-Wofatox und Wofatox EC 50 kommt es durch das Abtropfen von den Bäumen zu einer Kontamination des Bodens mit dem Wirkstoff. Bekanntlich hat die Formulierung der Wirkstoffe einen Einfluß auf die Persistenz der Verbindungen im Boden. So konnte beispielsweise HEINISCH u. a. (1968) zeigen, daß die Persistenz bei chlorierten Kohlenwasserstoffen in der Reihenfolge Stäubemittel, Spritzpulver, Bodenstreu- und Inkrustiermittel, Aerosprüh- und Nebelmittel zunimmt.

Im folgenden werden Untersuchungsergebnisse zum Rückstandsverhalten der Parathion-methyl-Präparate Oleo-Wofatox und Wofatox-Konzentrat EC 50 in zwei verschiedenen Bodenarten dargestellt und diskutiert.

### 2. Versuchsdurchführung

Für die Abbauntersuchungen von Parathion-methyl-Präparaten wurden ein anlehmiger Sandboden aus Kleinmachnow und ein Lößboden von Atzendorf ausgewählt, deren Eigenschaften und Aufbereitung bei REIFENSTEIN u. a. (1973) beschrieben sind.

Die quantitative Bestimmung von Parathion-methyl erfolgte nach Methanol-Extraktion und Reinigung durch Verteilung zwischen den nichtmischbaren Phasen Wasser/Benzol gaschromatographisch mit einem Phosphor-Detektor (AFID) unter folgenden Bedingungen:

Säulenfüllung: 5 % Polyäthylenadipinsäurepolyester auf Varaport 100/120 mesh

Säulen- und Detektortemperatur: 200 °C

Verdampftemperatur: 230 °C

geringste detektbare Wirkstoffmenge: 2 pg

Nachweisgrenze: 0,005 ppm.

### 3. Untersuchungsergebnisse und deren Diskussion

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Abbau von Parathion-methyl sind aus der Abbildung 1 ersichtlich. In dieser Abbildung sind der Abbau von Parathion-methyl in Abhängigkeit von der Zeit für die Versuchsböden aus Kleinmachnow (IS) und Atzendorf (Lö) sowie die Präparate Oleo-Wofatox und Wofatox EC 50 dargestellt. Sie zeigt die charakteristischen Abbaukurven

für Wirkstoffe, die im wesentlichen auf einen mikrobiellen Abbau im Boden schließen lassen.

Die Anfangskonzentration bei normaler Aufwandmenge betrug etwa 5 ppm und nach 57 Tagen konnten nur noch 0,3 bis 0,8 ppm Parathion-methyl nachgewiesen werden. Der schnellere Abbau des Wirkstoffes im Atzendorfer Boden ist hauptsächlich auf seine größere mikrobielle Aktivität und in geringem Maße auf seine größere Adsorptionsfähigkeit gegenüber dem anlehmigen Sandboden zurückzuführen. Er dürfte aber auch in geringem Maße durch den höheren pH-Wert des Atzendorfer Bodens (pH-Wert 7,2) begünstigt werden, denn hier kann die hydrolytische Spaltung von Parathion-methyl schneller erfolgen als beim Kleinmachnower Boden (pH-Wert 6,3). Parathion-methyl ist gegenüber hydrolytischen Einflüssen wenig beständig und wird in alkalischen Medien schnell zersetzt. So erfolgt bei einem pH-Wert von 6,0 nach 10 Stunden und bei einem pH-Wert von 7 nach 6,9 Stunden eine 50%ige Verseifung bei 70 °C. LICHTENSTEIN und SCHULZ (1964) fanden, daß der Verlust von Parathion im Boden durch Hydrolyse größer ist als durch Verdunstung. 7 Tage nach Kontamination des Bodens mit den Parathion-methyl-Präparaten Oleo-Wofatox und Wofatox EC 50 beträgt der Wirkstoffgehalt im Atzendorfer Boden nur noch 36 % bzw. 31 % der Anfangskonzentration, während im Kleinmachnower Boden noch 72 % bzw. 69 % vorhanden waren. Nach 13 Tagen waren es dann bei Atzendorfer Boden 20 % bzw. 12 % und bei Kleinmachnower 66 % bzw. 67 %.

Über die Persistenz von Parathion-Formulierungen in Böden berichten MICK und DAMM (1970), daß Parathion durch Bakterien vollständig zu Aminoparathion reduziert werden kann. SACHER u. a. (1972) fanden, daß der mikrobielle Abbau der Hauptfaktor für den Verlust von Parathion im Boden zu sein scheint und Flüchtigkeit sowie Bodenart nur zweitrangig erscheinen. Während in einem mit Methylbromid sterilisierten Boden 6 Wochen nach der Applikation der eingesetzte Wirkstoff zu 100 % wiedergefunden wurde, betrug dagegen der Wirkstoffgehalt im nicht sterilisierten Boden nach dem gleichen Zeitraum nur ca. 30 %.

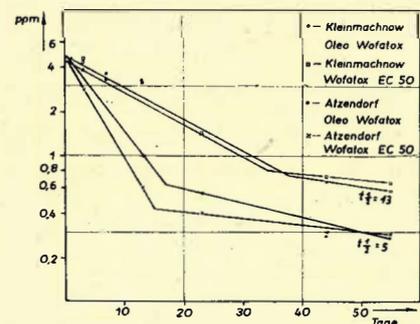


Abb. 1: Abbau von Parathion-methyl im Boden in Abhängigkeit von der Zeit (semilogarithmische Darstellung)

Zur quantitativen Ermittlung der unterschiedlichen Persistenz des Wirkstoffes in den beiden o. g. Böden wurde an Hand der semilogarithmischen Darstellung des Abbaues von Parathion-methyl (Abb. 1) dessen Halbwertszeit berechnet. Sie beträgt im Kleinmachnower Sandboden 13 Tage und im Atzendorfer Boden 5 Tage.

Die Abbaueversuche wurden mit den Präparaten Oleo-Wofatox und Wofatox EC 50 durchgeführt, die einen Wirkstoffgehalt von 0,5% bzw. 50% aufweisen. Zur Vergleichbarkeit der Untersuchungsergebnisse beider Formulierungen wurden die Aufwandmengen so gewählt, daß der reine Wirkstoffgehalt im Boden gleich war. Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, daß der Abbau von Parathion-methyl im Boden keine strenge Abhängigkeit von der Formulierung aufweist. Die Oleo-Wofatox-Werte sind in den meisten Fällen um 3 bis 10% höher, ohne daß diese Unterschiede von praktischer Bedeutung sind.

Dem VEB Chemiekombinat Bitterfeld sind wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen zu Dank verpflichtet

#### 4. Zusammenfassung

In den Abbaueversuchen konnte gezeigt werden, daß Parathion-methyl im Vergleich zu den chlorierten Kohlenwasserstoff-Insektiziden eine relativ geringe Persistenz besitzt. Daraus ist zu schlußfolgern, daß im Boden keine Wirkstoffdepots gebildet werden. Infolge der geringen Wasserlöslichkeit des Wirkstoffes und seiner relativ geringen Stabilität im Boden ist eine Kontamination des Grundwassers bei normalen Aufwandmengen nicht zu erwarten.

#### Резюме

О судьбе остаточных количеств препаратов на базе паратион-метила в почве

В опытах по выяснению процессов разложения паратион-метила в почве была установлена относительно незначительная устойчивость этого действующего вещества по сравнению с хлорированными углеводородами. На основе этого следует заключить, что паратион-метил не накапливается в почве. Вследствие незначительной растворимости этого действующего вещества в воде и его относительно малой устойчивости в почве загрязнение грунтовой воды кажется быть невероятным в том случае, если применяют нормальные нормы расхода инсектицида.

#### Summary

On the residue dynamics of some methyl parathion formulations in Soil

The authors investigated the break-down of methyl parathion in soil. Compared to chlorinated hydrocarbon insecticides, methyl parathion shows a relatively insignificant persistence. Thus the conclusion is drawn, that the compound forms no depots in soil. As the stability in soil and the solubility in water are relatively low, methyl parathion is not suspected to contaminate ground-water, if regular quantities are applied.

#### Literatur

HEINISCH, E.; BEITZ, H.; HARTISCH, J.: Über die Kontamination landwirtschaftlich und gärtnerisch intensiv genutzter Böden in der DDR mit DDT und Lindan. Nachrichtenbl. Dt. Pflanzenschutzd. NF 22 (1968), S. 61-67

LICHTENSTEIN, E. P.; SCHULZ, K. R.: The effects of moisture and microorganisms on the persistence and metabolism of some organophosphorus insecticides in soil. J. Econ. Entomol. 54 (1964), S. 517-522

MICK, D. L.; DAHM, P. A.: Metabolism of Parathion by two species of Rhizobium. J. Econ. Entomol. 63 (1970), S. 1155-1159

REIFENSTEIN, H.; CZYRNIA, W.; BEITZ, H.: Zum Rückstandsverhalten der Präparate Trizilin, Trakephon und bercema-CCC im Boden. Nachrichtenbl. Pflanzenschutzd. DDR 27 (1973), S. 204-207

SACHER, R. M.; LUDVIK, G. F.; DEMING, J. M.: Bioactivity and persistence of some Parathion formulations in soils. J. Econ. Entomol. 65 (1972), S. 329-332

Institut für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow – Biologische Zentralanstalt Berlin – der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR

Horst BEITZ, Marianne DUNSING, Jutta WINDSCHILD und Anja RIEBEL

## Zum Rückstandsverhalten von Pflanzenschutzmitteln und Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse auf Erntegütern während der Vorratshaltung

### 1. Einführung

Die ständige Verbesserung der Arbeits- und Lebensbedingungen der Bevölkerung der DDR schließt entsprechend den Beschlüssen des VIII. Parteitagés die Forderung nach einer kontinuierlichen Versorgung mit Obst, Gemüse und Speisekartoffeln über das ganze Jahr hinweg ein. Das bedingt eine Erhöhung der Lagerkapazitäten, um die Ernteprodukte in guter Qualität lagern und kontinuierlich an die Bevölkerung ausliefern zu können.

Die Steigerung der jährlich zu lagernden Ernteprodukte bei gleichzeitiger Verlängerung der Lagerperiode bringt phytopathologische Probleme mit sich, die durch den Einsatz von Pflanzenschutzmitteln (PSM), vor allem aber von Fungiziden und Bakteriziden, gelöst werden sollen. Damit könnten die von GATZKE (1975) empfohlenen Maßnahmen zur Senkung der Lagerverluste bei einigen Fruchtarten noch effektiver gestaltet werden.

Gleichfalls steigt bei der industriemäßigen Obst- und Gemüseproduktion die Zahl der Fruchtarten an, die kurz

vor der Ernte mit PSM oder Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse (MBP), z. B. Reifebeschleunigern, behandelt werden.

Daraus resultiert die Fragestellung nach dem Verhalten der Rückstände auf den Erntegütern während der Lagerung, denn ohne die Lösung der hygienisch-toxikologischen Probleme ist der Einsatz von PSM und MBP auch auf diesen speziellen Anwendungsgebieten nicht möglich. Diese Fragen geraten auch deshalb in stärkerem Maße in den Mittelpunkt des Interesses in der Praxis, weil in verschiedenen Bezirken Initiativen zur Lösung derartiger Probleme entfaltet werden.

Dazu zählt auch die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Senkung der Verluste bei der Kopfkohlagerung. Von der Ausarbeitung des Verfahrens zur Pflanzkartoffelbeizung ist aber bekannt, daß für repräsentative und aussagekräftige Versuche große Mengen an Erntegütern einzusetzen sind. Deshalb muß bei derartigen Untersuchungen von Anfang an eine Gefährdung der Verbraucher, d. h. sowohl der Bevölkerung als auch der landwirtschaftlichen Nutztiere, durch entsprechende Reglementierungen weitestgehend ausgeschlossen werden. So muß von vornherein der Verwendungszweck der behandelten Vorratsgüter geklärt und abgesichert werden. Unter diesem Gesichtspunkt ist es erforderlich, Anwendungsvorschriften und Anwendungsbegrenzungen genauso festzulegen, wie mögliche Maßnahmen zur Verminderung oder Beseitigung der Rückstände auf den behandelten Produkten nach Abschluß der Lagerperiode.

## 2. Besonderheiten des Rückstandsverhaltens während der Vorratshaltung

Von GRÜBNER u. a. (1974) wurden alle Faktoren dargestellt und diskutiert, die die Rückstandsdynamik eines Wirkstoffs auf und in der Pflanze unter Freilandbedingungen und unter Glas beeinflussen. Die meteorologischen und biologischen Faktoren wie Niederschläge, Temperatur, Sonnenscheindauer und UV-Anteil des Lichtes bzw. die Zunahme der Pflanzenmasse und der Oberfläche können im Freiland zu einer starken Verminderung der Wirkstoffrückstände führen.

Unter den Bedingungen der Vorratshaltung von Obst, Gemüse und Kartoffeln sind die klimatischen Bedingungen, wie Temperatur und Feuchtigkeit, als relativ konstant anzusehen, wobei die Temperatur bewußt niedrig gehalten wird. Bei diesen Vorratsgütern handelt es sich zumeist um ausgereifte Früchte oder Pflanzenteile, deren biologische Aktivität an sich gering ist und durch die niedrigen Lagertemperaturen noch weiter vermindert wird. Unter nicht optimalen Lagerungsbedingungen tritt sogar eine Abnahme der Pflanzenmasse durch Wasser- und Atmungsverluste ein. Somit ist eine entscheidende Verminderung der Rückstände auf den Ernteprodukten während der Vorratshaltung durch diese Faktoren im Gegensatz zu den im Freiland behandelten Pflanzen nicht zu erwarten.

Dahingegen kommen die applikationstechnischen Faktoren auch bei der Behandlung von Erntegütern für die Vorratshaltung zur vollen Wirksamkeit, und die Rückstandshöhe wird neben der Aufwandmenge entscheidend vom Applikationsverfahren abhängen. Als solche kommen das Stäuben, Nebeln oder Sprühen neben den Möglichkeiten des Tauchens oder der Beizung

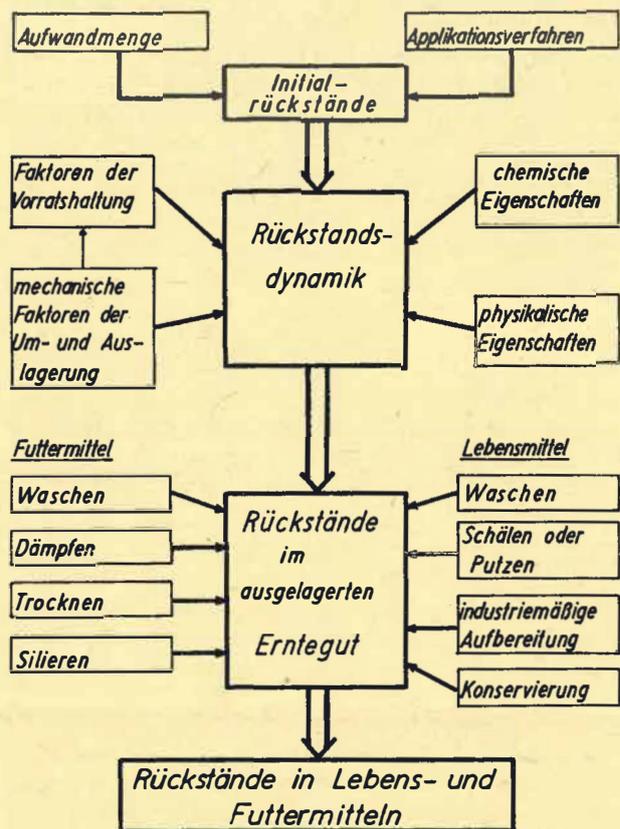


Abb. 1: Die Rückstandsdynamik eines Wirkstoffs beeinflussende Faktoren während der Vorratshaltung und Verfahren zur Reduzierung der Rückstände

der Früchte in Frage. In dieser Reihenfolge sollten auch die aus den Ernteprodukten verbleibenden Rückstände zunehmen.

Im Falle einer abschließenden Behandlung der Kulturen im Bestand spielt die Formulierung gleichfalls eine Rolle, zumal für die Zeit bis zum Abernten der Produkte alle bei GRÜBNER u. a. (1974) genannten Faktoren wirksam sind.

Das Eindringen der Wirkstoffe in das pflanzliche Material, z. B. Früchte, Wurzeln und Knollen, führt vor allem bei persistenten Wirkstoffen zu einem hohen Rückstandsgehalt auf den ausgelagerten Vorratsgütern, da diese Rückstände auch durch die bei der Um- und Auslagerung wirksamen mechanischen Faktoren nicht beeinflusst werden. Damit kommt den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Wirkstoffe unter den Bedingungen der Vorratshaltung eine größere Bedeutung für die Abnahme der Rückstände auf den pflanzlichen Produkten zu als unter Freilandbedingungen, wie auch Abbildung 1 ausweist. Demzufolge ist nur von Wirkstoffen, die auch bei niedrigen Temperaturen eine gute Flüchtigkeit aufweisen bzw. leicht hydrolysieren oder oxidiert werden, zu erwarten, daß sie während der Lagerung auf den Vorratsgütern entscheidend vermindert werden.

## 3. Zum Rückstandsverhalten von PSM und MBP während der Vorratshaltung

### 3.1. Rückstandsverhalten nach dem Beizen von Pflanzkartoffeln

In dreijährigen Untersuchungen zeigte sich, daß die Höhe der auf den gebeizten Kartoffeln gefundenen

Tabelle 1

PSM-Rückstände (Durchschnittswerte aller Versuche) auf gebeizten Kartoffeln zur Ein (E)- und Auslagerung (A)

Lagerperiode	Rückstände in ppm			
	1972/73		1973/74	
Wirkstoff	E	A	E	A
Chloramphenicol	—	—	1,76	1,86
Zineb	1055	1140	1290	1305
Maneb	862	813	—	—
Quintozen	235	310	—	—
Benomyl	—	—	114	114
Carbendazim	—	—	58	65

Rückstände bei allen in die Versuche einbezogenen Wirkstoffen entscheidend von der Aufwandmenge, der Art des Beizverfahrens und der Kartoffelsorte abhängt (BEITZ u. a., 1974). Die Art der Probenahme und des Transportes der Proben hatten darüber hinaus einen größeren Einfluß auf die Höhe der Rückstände als der Zeitraum der Lagerung.

Diese Erkenntnisse kommen in den in Tabelle 1 zusammengestellten Durchschnittswerten aller untersuchten Proben in den Lagerperioden 1972/73 und 1973/74 deutlich zum Ausdruck.

Auf die in den letzten Jahren geprüften benzimidazolhaltigen Präparate, auf deren Basis die künftigen Beizpräparate für Pflanzkartoffeln aufbauen werden (BURTH, 1975), soll noch eingegangen werden, um den Vergleich zwischen Wirkstoffen der verschiedensten chemischen Klassen aussagekräftiger gestalten und die erstgenannten Feststellungen beweisen zu können. In Tabelle 2 sind die Versuchsergebnisse der Lagerperiode 1973/74 festgehalten, die den Einfluß der Aufwandmenge sowie der Sorten auf die Höhe der Rückstände zeigen.

Somit ergibt sich für alle eingesetzten Wirkstoffe keine Abnahme des Wirkstoffgehaltes trotz teilweise sechsmonatiger Lagerung. Die oftmals zur Auslagerung leicht erhöhten Rückstände dürften auf Masseverluste der Pflanzkartoffeln zurückzuführen sein.

Das Beizverfahren, Trocken- oder Schlammbeizung, übt nur einen Einfluß auf die Höhe der Rückstände aus (BEITZ u. a., 1974), nicht aber auf die Rückstandsdynamik. Auch die Höhe der Initialrückstände, die sich zwischen durchschnittlich 1 bis 2 ppm für das Chloramphenicol und 1 000 bis 1 300 ppm für das Zineb bewegen, hat keinen Einfluß auf die Abnahme der Rückstände während der Lagerperiode.

Tabelle 2

Benomyl bzw. Carbendazim-Rückstände an Pflanzkartoffeln nach Schlammbeizung.  
Beizgerät: Trommelbeizer K 612.  
Ort: LPG Pflanzenproduktion Oehna, 1973/74

Sorte	Wirkstoff	Wirkstoffgehalt*) %	Amsel		Sitta	
			E	A	E	A
1	Benomyl	20	160	175	—	—
2		20	180	175	—	—
3		10	95	95	90	80
4		10	85	105	105	100
5		10	75	60	125	125
6	Carbendazim	10	60	60	75	85
7		10	60	80	75	105
8		5	35	55	55	40
9		5	65	45	40	30

\*) Versuchspräparate des VEB Berlin-Chemie  
E = Einlagerung; A = Auslagerung

Dahingegen konnte eine Verringerung der Rückstände beim Verlesen der Pflanzkartoffeln, also durch eine mechanische Behandlung, von durchschnittlich 11 % bei den Dithiocarbamaten und von annähernd 18 % bei Quintozen beobachtet werden.

### 3.2. Rückstandsverhalten nach Stäuben und Sprühen von Kopfkohl

Zur Verbesserung der Haltbarkeit von eingelagertem Dauerkohl wurden im Jahre 1971 Kohlpakete in der LPG Warnow, Kr. Grevesmühlen, mit Phomasan von Hand aus und im Kohllagerhaus der LPG Elmenhorst, Kr. Rostock, über die Belüfter behandelt. Das Rückstandsverhalten von Quintozen wurde auf den Außenblättern des eingelagerten Weißkohls verfolgt, und die in Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnisse beziehen sich auf die Masse der fünf Außenblätter. Sie demonstrieren die große Schwankungsbreite der von Hand behandelten Pakete, die sich schon rein optisch unterscheiden und beim Transport zur Untersuchung in ihrem Rückstandsgehalt außerordentlich gemindert werden können. Die am geringsten kontaminierten Proben vom 13. 1. stammten aus der Mitte der gestapelten Partie. Der zum Ende des Versuches ermittelte Durchschnittswert von 55 ppm Quintozen sagt nichts über die Abbaubarkeit des Wirkstoffes aus.

Die Ausbringung über die Belüfterschächte ist rückstandstoxikologisch günstiger zu bewerten. Die Schwankungen sind geringer, wie auch die in den Außenblättern enthaltenen Rückstände zum letzten Auslagerungstermin zeigen.

VOGEL und NEUBERT (1964) konnten nur eine geringe Abnahme der Quintozenrückstände beobachten, wobei sie nach dem Entfernen der Außenblätter keine Rückstände im geputzten Kohl fanden. FEUERSENGER (1963) ermittelte auf den Außenblättern 5 bis 36 ppm Quintozen, was mit den oben dargestellten Werten annähernd übereinstimmt. Somit kann festgestellt werden, daß für die Verwertung des behandelten Kopfkohls Maßnahmen zur Verringerung der Oberflächen-Rückstände erforderlich sind, um den Toleranzwert von 0,3 ppm einhalten zu können.

Tabelle 3

Quintozen-Rückstände auf den Außenblättern von Weißkohl  
Applikation: von Hand. Ort: LPG „Warnow“ Kreis Grevesmühlen

Datum der Probenahme	Quintozen-Gehalt in ppm
25. 11. 1971	38 ... 1080
13. 1. 1972	2,6 ... 122
3. 4. 1972	55

Applikation: über Belüfterschächte;  
Ort: Kohllagerhaus der LPG Elmenhorst Kreis Rostock

Datum der Probenahme	Entnahmestelle	Quintozen-Gehalt in ppm
2. 12. 1971	Kohl auf Belüfterschacht, ca. 35 m von der Einfallstelle am Belüfter	× 2,3
2. 12. 1971	Kohl von der oberen Schicht in der Lagerhalle	× 0,55
13. 1. 1972	Kohl über Belüfter in der Mitte der Halle	18 ... 385
13. 1. 1972	maschinell entfernte Blätter	ca. 5
3. 4. 1972	manuell entfernte Blätter	0,35
3. 4. 1972	maschinell entfernte Blätter	0,40

Tabelle 4

Benomyl-Rückstände an Äpfeln nach Tauchbehandlung  
Tauchbad: 0,06%ige wäßrige Fundazol-50-WP-Brühe

Sorte Probenahme	'Auralia' Benomyl [ppm]	Probenahme	'Undine' Benomyl [ppm]
5. 10. 1972	2,2	12. 10. 1972	2,9
16. 11.	3,4	23. 11.	2,6
14. 12.	2,7	19. 12.	1,2
16. 2. 1973	2,7	9. 2.	1,9
16. 4.	1,9	2. 5.	2,1

Die Entfernung der Außenblätter von Kopfkohl ist auch nach seiner Behandlung mit Benomyl-Präparaten erforderlich, um den Toleranzwert von 0,1 ppm nicht zu überschreiten. Das zeigten die Versuche zur Behandlung des einzulagernden Kohls in einem Sprühtunnel mit anschließender 3- bis 5monatiger Lagerung. Da die Höhe der Rückstände in hohem Maße von dem Applikationsverfahren bestimmt wird, kann dieses Verfahren erst nach Abschluß der applikationstechnischen Entwicklung und der sich daran anschließenden Rückstandsuntersuchungen beurteilt werden.

### 3.3. Rückstandsverhalten nach Tauchen von Äpfeln

Äpfel der Sorten 'Auralia' und 'Undine' wurden im Tauchverfahren mit einer 0,06%igen Brühe von Fundazol 50 WP behandelt. Diese Konzentration ist für die Bekämpfung von *Fusicladium* in Apfelanlagen zugelassen und sollte für das Tauchen der Früchte vor ihrer Einlagerung erprobt werden.

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Rückstandsuntersuchungen der getauchten Äpfel während der Lagerperiode dargestellt. Die Lagertemperatur betrug 1 bis 4 °C, und während des gesamten Untersuchungszeitraumes wurde der Toleranzwert von 1,0 ppm für Benomyl in Äpfeln nicht erreicht, sondern um das Zwei- bis Dreifache überschritten.

Der geringe Abbau von Benomyl-Rückständen während der Lagerhaltung wird durch BOLAY (1974) bestätigt, der die Abbaurate des Benomyls bei einer sechsmonatigen Lagerung von behandelten Äpfeln mit etwa 23 % ermittelte. MALUCELLI (1971) fand eine noch geringere Abnahme des gleichen Wirkstoffs von 2,51 ppm unmittelbar nach der Behandlung auf 2,19 ppm nach 203tägiger Lagerung im Kühlhaus.

Somit kann man feststellen, daß der schlechte Abbau von Benomyl während der Vorratshaltung nicht ernteproduktspezifisch ist, sondern generell auf alle Vorratsgüter übertragen werden kann.

Will man das Tauchverfahren zur Bekämpfung der Erreger von Lagerfäulen bei Äpfeln einführen, so müssen niedrigere Tauchbrühenkonzentrationen geprüft und erneut Untersuchungen zum Rückstandsverhalten durchgeführt werden.

Rückstandstoxikologische Probleme können auch nach den sogenannten „Abschlußspritzungen“ in Apfelintransitlagern auftreten, wenn die Äpfel vor der Einlagerung zum Schutz vor Masseverlusten mit Wachsemlsionen des Präparates „Protexan“ behandelt werden (WÜNSCHE u. a., 1975). Diese Wachsschichten verhindern mit Sicherheit auch den Abbau von PSM-Rückständen während der Lagerung, so daß es um so wichtiger ist, die Karenzzeiten vor der Ernte der Äpfel einzuhalten.

### 3.4. Rückstandsverhalten von MBP

Die Zulassung von Chlorpropham als Mittel zur Keimhemmung bei Kartoffeln für Lagerhäuser und für den Einzelverbraucher ist mit hohen Toleranzwerten von 5,0 ppm für die Kartoffeln und 0,5 ppm für die geschälten Kartoffeln verbunden. JUMAR u. a. (1968) konnten zeigen, daß die Chlorpropham-Rückstände auf den Kartoffeln mit zunehmender Lagerdauer abnehmen. Ein Teil des Wirkstoffs dringt allerdings in die äußeren Schichten der Knollen ein und ist nur durch das Waschen und Schälen und die weitere Zubereitung (Kochen, Dämpfen, Braten) entfernbar. Der Hauptgrund für die im Vergleich zu den bisher diskutierten Wirkstoffen zu beobachtende Abnahme ist zweifelsohne die hohe Flüchtigkeit des Wirkstoffs, verbunden mit einer relativ geringen Stabilität.

Im Gegensatz zu diesem Wirkstoff traten bei ersten Versuchen im Jahre 1975 zur Prüfung von Flordimex mit dem relativ instabilen Wirkstoff Ethephon zur Reifebeschleunigung bei Tomaten im Tauchverfahren ähnliche Probleme wie bei Äpfeln nach Tauchen in Benomyl-Brühen auf. Dabei konnte festgestellt werden, daß neben der Konzentration der Bäder auch die Tauchzeit einen Einfluß auf die Initialrückstände hat. Diese erhöhten sich auf 160 %, wenn die Tauchzeit von 10 auf 120 s ausgedehnt wurde. Bei einer Lagerzeit von maximal 2 Wochen wirkten sich um 10 °C höhere Lagertemperaturen sehr günstig auf die Abnahme des Ethephons aus, so daß man für die Zulassung eines derartigen Verfahrens präzise und in der Praxis sicher einhaltbare Parameter fordern muß.

### 4. Verfahren zur Verminderung der Rückstände

Aus den in Abschnitt 3 diskutierten Beispielen geht hervor, daß der Einsatz von chemischen PSM und MBP zu Beginn der Vorratshaltung zu so hohen Rückständen auf den Vorratsgütern führt, daß sich Maßnahmen zur Reduzierung der Rückstände anschließen müssen. In Abbildung 1 wurden die wichtigsten Möglichkeiten getrennt für Lebens- und Futtermittel genannt.

Bei Lebensmitteln muß man davon ausgehen, daß die Produkte bei ihrer Inverkehrsetzung, d. h. der Abgabe an den Handel oder den Endverbraucher, nur Rückstände unterhalb des jeweiligen Toleranzwertes enthalten dürfen. Demzufolge kann die bei der individuellen Aufbereitung der Ernteprodukte mögliche Reduzierung der Rückstände durch Schälen, Kochen und Dünsten nicht als gegeben vorausgesetzt werden (GEISMAN, 1975). Die in Abbildung 1 aufgeführten Maßnahmen sind durch die Land- bzw. Nahrungsgüterwirtschaft zu gewährleisten. Dabei ist auch zu berücksichtigen, daß Rohstoffe für die Herstellung von Kleinkinderfertiernahrung annähernd rückstandsfrei sein müssen. Daraus erwachsen beispielsweise für die Behandlung von Möhren zur Senkung der Lagerfäuleverluste außerordentlich hohe Anforderungen an die einzusetzenden PSM. Sie können im Grunde genommen nur durch Stoffe gewährleistet werden, die auch zur Konservierung von Lebensmitteln zugelassen sind (z. B. Thiabendazol) oder für die ähnlich hohe Rückstände toleriert werden können.

Für die Verminderung der Rückstände auf Ernteprodukten, Verlese- oder Lagerabfällen, die als Futtermittel verwendet werden sollen, sind die Möglichkeiten gleichfalls in Abbildung 1 genannt.

Tabelle 5

Benomyl-Rückstände (ppm) an schlammgebeizten, gewaschenen und gedämpften Kartoffeln

Versuch	Ort	Präparat	Sorte	gebeizt	gewaschen	gewaschen und gedämpft
Praxisversuch	Oehna	BC 6464	'Mariella'	180	170	65
Praxisversuch	Oehna	BC 6598	'Mariella'	120	40	25
Praxisversuch	Groß-Lüsewitz	BC 6464	'Xenia'	140	40	30
Modellversuch	Kleinmachnow	BC 6464	'Sitta'	180	65	35
Modellversuch	Kleinmachnow	BC 6598	'Sitta'	130	45	30

Für die Verwertung rückstandsbelasteter Futtermittel ergeben sich in Abhängigkeit von der Rückstandshöhe und dem Verhalten des Wirkstoffs im Warmblüter zwei Möglichkeiten:

- Verfütterung an alle Tiere, einschließlich laktierende Rinder und Schafe bzw. Legehennen.
- Verfütterung an Masttiere, die nur über einen bedeutend geringeren Zeitraum gefüttert werden.

Die Entscheidung über die Verfütterungsmöglichkeit hat das Staatliche Veterinärmedizinische Prüfungsinstitut Berlin zu fällen, wobei tierexperimentelle Untersuchungen der Entscheidungsfindung zugrunde liegen (NETSCH, 1975). Die Verfütterung von relativ hochkontaminierten Futtermitteln an tragende Tiere sollte nach Möglichkeit vermieden werden.

Die in Abbildung 1 aufgeführten Verfahren wurden zur Verwertung der Verleseabfälle von gebeizten Pflanzkartoffeln erprobt und zeigten für die verschiedenen Wirkstoffe und die sich bildenden Abbauprodukte eine unterschiedliche Effektivität (BEITZ u. a., 1974; DUNSING, 1976). Als günstigste und ökonomischste Maßnahme erwies sich die Kombination Waschen und Dämpfen, die am Beispiel von Benomyl-gebeizten Kartoffeln in Tabelle 5 veranschaulicht wird. Dabei ist ein intensiver Waschprozeß sehr entscheidend, wie das erste Beispiel in der Tabelle demonstriert, da er der effektivere Teil ist.

## 5. Zusammenfassung

Es wird auf die Besonderheiten des Rückstandsverhaltens von Pflanzenschutzmitteln und Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse auf Erntegütern während der Vorratshaltung eingegangen. Die besonders stark wirkenden Faktoren für die Bildung der Initialrückstände und die Abnahme der Rückstände werden an Beispielen aufgezeigt. Die Beizung von Pflanzkartoffeln, das Stäuben von Kopfkohl, das Tauchen von Äpfeln und Tomaten sowie die Keimhemmung von Kartoffeln werden diskutiert. Das geschieht an den Wirkstoffen Benomyl, Carbendazim, Chloramphenicol, Chlorpropham, Ethephon, Maneb, Quintozen und Zineb. Abschließend wird auf Möglichkeiten zur Reduzierung der Rückstände auf Lebens- und Futtermitteln eingegangen.

## Резюме

Динамика остатков средств защиты растений и средств управления биологическими процессами на убранной продукции во время хранения

В работе сообщается об особенностях динамики остатков ядохимикатов и средств управления биологическими процессами на убранной продукции во время хранения. На примерах показаны особенно сильно действующие факторы образования исходных остатков и уменьшения их количества. Обсуждаются вопросы протравли-

вания посадочного картофеля, опыливания кочанной капусты, погружения яблок и помидоров, торможения прорастания картофеля и использования для этих целей действующих веществ беномил, карбендазим, хлорамфеникол, хлорпрофам, этефон, манеб, квинтозен и цинеб. В заключение излагаются возможности сокращения остаточных количеств средств защиты растений на продуктах питания и кормах.

## Summary

On the residue dynamics of plant protection substances and of products for controlling biological processes on harvested crops during storage

An outline is given of the characteristic features of the residue dynamics of plant protection substances and of products for controlling biological processes on harvested crops during storage. Examples are used to point out the factors that are particularly effective with regard to the formation of initial residues and to the decline of these residues. The following approaches are discussed with regard to the active principles Benomyl, Carbendazim, Chloramphenicol, Chlorpropham, Ethephon, Maneb, Quintozen and Zineb: dressing of seed potatoes, dusting of headed cabbage, dipping of apples and tomatoes, and inhibition of potato sprouting. Finally, certain possibilities are considered for reducing the residues of these substances on food and feedstuffs.

## Literatur

- BEITZ, H.; DUNSING, M.; SEEFELD, F.: Rückstandstoxikologische Probleme bei der Beizung von Pflanzkartoffeln. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 28 (1974), S. 203-207.
- BOLAY, A.; GNÄGI, F.; SEMOROZ, J.-L.: Traitements tardifs et résidus de fongicides sur pommes. Revue suisse de vitic., arboric. et horticulture VI (1974), S. 13-15
- BURTH, U.: Die Pflanzkartoffelbeizung als Maßnahme zur Bekämpfung von Lagerfäulen und Auflagkrankheiten. Vortrag auf dem VIII. Internat. Pflanzenschutzkongreß, Moskau 1975, Sect. III, part I, S. 128-139
- DUNSING, M.: Rückstandstoxikologische Untersuchungen von Mitteln zur Nacherntebehandlung von Pflanzkartoffeln. Berlin, AdL, Diss. 1976
- FEUERSENGER, M.: Zur Verwendung von Pentachlornitrobenzol bei der Lagerung von Kohl. Dt. Lebensmittel-Rundschau 59 (1963), S. 14-15
- GATZKE, E.: Sorgfältige Vorbereitung der Lagerung - wichtige Voraussetzung zur Senkung der Lagerverluste. Gartenbau 22 (1975), S. 289-290
- GEISMAN, J. R.: Reduction of pesticide residues in food crops by processing. Residue Reviews 54 (1975), S. 43-54
- GRÜBNER, P.; BEITZ, H.; GOEDICKE, H.-J.; SEEFELD, F.: Rückstandsprobleme bei der Pflanzenschutzmittel-Anwendung im Gemüsebau unter Glas und Platten. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 28 (1974), S. 198-203
- JUMAR, A.; SIEBERT, K.; BOLLMANN, W.: Zur Verwendung von Carbanilsäureestern als Keimhemmungsmittel. Nahrung 12 (1968), S. 469-478
- MALUCELLI, G.; VITALI, D.; BENTIVOGLI, P. G.: Persistenza di fitofarmaci diversi su mele conservate in frigorifero. Atti Giornate Fitopatologiche (1971), S. 107-110
- NETSCH, W.: Veterinärtoxikologische Probleme des Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln und Wege zu ihrer Lösung. Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 29 (1975), S. 131-134
- VOGEL, G.; NEUBERT, P.: Ergebnisse bei der Anwendung von Phomasan zur Kopfkohllagerung. Dt. Gartenbau 8 (1964), S. 1-4
- WÜNSCHE, J.; OSTERLOH, A.; KATSCHINSKI, K.-H.; HELD, W.-H.; KÖHLER, G.: Einsatz von Wachsemulsion zur Senkung von Verlusten bei der Dauerlagerung von Äpfeln. Gartenbau 22 (1975), S. 308-310



## Erfahrungen aus der Praxis

### Zum Rückstandsverhalten von Quintozen an Salat unter Folie

Bei der Überprüfung von Schäden an Salat konnten 1972 Rückstände von Quintozen in erntefähigen Pflanzen festgestellt werden. Dieser Tatbestand war Anlaß zu weiteren Untersuchungen, durch die der Wirkstoff erneut in den Ernteprodukten nachgewiesen werden konnte.

#### Methodik

Aus 6 verschiedenen Betrieben wurden aus Plastfoliengewächshäusern (6 × 30 m) jeweils 5 Proben entnommen. Jede Einzelprobe bestand aus drei erntefähigen Salatköpfen. Gleichzeitig wurden von den gleichen Stellen Erdproben entnommen. Die Aufwandmenge der quintozenhaltigen Pflanzenschutzmittel Phomasan bzw. Pol-TerraFun betrug 20 g/m<sup>2</sup>. In einem Fall wurde im Versuch eine Gegenüberstellung mit 40 g/m<sup>2</sup> vorgenommen. Bei einer weiteren Probe wurden die Pflanzen etwa 7 Tage nach der Pflanzung mit 7 g/m<sup>2</sup> Phomasan gestäubt. Da in den meisten Fällen in diesen Plastfoliengewächshäusern jährlich im Frühjahr Salat angebaut wird, erfolgte zusätzlich die Entnahme von Erdproben vor dem Ausbringen von Quintozen, um eine eventuelle Möglichkeit einer Kontamination aus der vorjährigen Salatkultur zu überprüfen.

Die Untersuchung auf die Rückstände von Quintozen in den Pflanzen und in den Erdproben erfolgte dünn-schichtchromatographisch.

#### Untersuchungsergebnisse

Wie aus den Werten der Tabelle 1 zu ersehen ist, sind die Rückstandswerte sehr unterschiedlich. Dabei liegen fast alle Werte bei Proben nach der Anwendung von 20 g/m<sup>2</sup> über dem Toleranzwert von 1 ppm. Bei der Anwendung von 40 g/m<sup>2</sup> Phomasan wurden die Werte um ein Vielfaches überschritten. In mit Phomasan angestäubten Pflanzen konnten Rückstände ermittelt werden, die denen einer Bodenbehandlung (20 g/m<sup>2</sup>) entsprechen.

Der Gehalt an Quintozen in den Pflanzen scheint, wie die Ergebnisse erkennen lassen, in Beziehung mit dem Gewicht zu stehen. Diese Tatsache ist besonders unter Beachtung der nach der TGL Nr. 6870 zulässigen Sortierung von Interesse, wonach für den Frühanbau Salat mit geringerem Erntegewicht gehandelt werden darf.

Zusammenhänge zwischen dem Quintozen-Gehalt im Boden und in der Pflanze sind zu erkennen. Gleichzeitig konnten ähnlich CASANOVA und DUBROCA (1972) Quintozen-Rückstände im Boden aus dem Salatanbau des Vorjahres nachgewiesen werden, diese waren jedoch im Vergleich zu den ermittelten Werten während der Ernte aus der 6 bis 7 Wochen zuvor erfolgten Behandlung für die Praxis ohne Bedeutung.

#### Schlussfolgerungen

Um die Rückstandswerte in vertretbaren Grenzen zu halten, sollte auf eine Grundbeetbehandlung verzichtet werden. Es wird vorgeschlagen, die quintozenhaltigen Pflanzenschutzmittel bereits in die Topferde einzumischen. Bei der Pflanzung muß allerdings darauf geachtet werden, daß keine unbehandelte Erde an die Pflanzen gelangt. Die Erdtöpfe müs-

sen etwa 1 cm mit ihrer Oberkante über dem Grundbeet zu stehen kommen. Gleichzeitig sind durch entsprechende Kulturmaßnahmen, wie eine ausreichende Lüftung, Pflanzenausfälle zu senken. Diese Verfahrensweise bewährte sich bereits in einigen Betrieben.

#### Literatur

CASANOVA, M.; DUBROCA, J.: Résidus de pentachloronitrobenzène et de son impureté. L'hexachlorbenzène dans les sols et les laitnes. Agric. France, Paris, 58 (1972), 12, S. 990-998

Sonja SAUER und Günter APELT

Hygiene-Institut des Bezirkes  
Leipzig und Kooperationsverband  
„Leipziger Qualitätsgemüse“ Erzeugnisgruppe Gewächshausgemüse



## Ergebnisse der Forschung

### Rückstände von Quintozen, Hexachlorbenzol und Pentachloranilin in Salat und im Boden

Die Anwendung von Quintozenpräparaten ist im Rückgang begriffen, seitdem Hexachlorbenzol (HCB), mit 1 bis 6,2 % im technischen Wirkstoff enthalten, die größere Aufmerksamkeit gilt (CASANOVA und DUBROCA, 1972) und der ADI-Wert, der 1970 für Quintozen auf 0,001 und für HCB auf 0,0006 mg/kg Körpergewicht herabgesetzt wurde, von der WHO-FAO-Kommission wiederum bestätigt wurde (o. V. 1974). Wie SAUER und APELT (1976) zeigten, verfügt Quintozen über eine gute Pflanzenaufnehmbarkeit aus dem Boden, die durch eine relativ hohe Persistenz des Wirkstoffs bedingt ist. Diese für die Anwendung und Kontamination von Lebens- und Futtermitteln negativen Eigenschaften werden noch vom HCB übertroffen. Es ist noch persistenter als Quintozen und verfügt, bedingt durch seine gute Fettlöslichkeit, ähnlich wie DDT, über ein hohes Speichervermögen in tierischem Fettgewebe und wird mit der Milch ausgeschieden (FROC, 1975).

Aus diesen Gründen sollte die Anwendung von 30 g/m<sup>2</sup> Quintozenpräparaten in Salat im Freiland und in Folien- und Gewächshäusern sowohl auf die Einhaltung des Toleranzwertes von

Tabelle 1

Untersuchungsergebnisse über die Persistenz von Quintozen nach seiner Applikation vor der Pflanzung von Salat

Betrieb	Rückstände vom Vorjahr	Aufwandmenge PSM g/m <sup>2</sup>	Zeit zwischen Applikation und Ernte Wochen	mittleres Erntegewicht pro Pflanze g	Rückstände (Mittelwerte)	
	ppm				Pflanze ppm	Erde ppm
1	12	20	6	85	2,7	250
2	n. n. *)	20	7	134	1,0	44
3	8,6	20	7	80	4,3	245
4	18	20	9	100	1,6	58
5	6	20	6	70	3,8	275
5	6	40	6	70	6,6	520
6	n. n. *)	7 . . . 10 g gestäubt	6	117	2,1	5,4

\*) nicht nachweisbar

1 ppm für Quintozen als auch auf die HCB-Rückstände untersucht werden.

Dabei war der Gehalt an dem Abbauprodukt des Quintozen, dem Pentachloranilin (PCA), gleichfalls zu erfassen.

Die Bestimmung von Quintozen, PCA und HCB wurde gas- und dünn-schichtchromatographisch nach TGL 27 796/19 durchgeführt.

#### Versuche im Frühbeet

Im Frühbeetkasten unter Glas wurde mit der Salatsorte 'Chrestia' ein orientierender Versuch angestellt, dessen Ergebnisse der Varianten I bis III in Tabelle 1 dargestellt sind.

Der Salat wurde nach der Pflanzung mit den angegebenen Mengen Pol-Terrafun angestäubt. Täglich wurden die Pflanzen mit einem Wasser-schlauch bespritzt, so daß die Rückstände nach 6 Wochen im schnittrreifen Salat auf Aufnahme aus dem Boden beruhen. In der normal behandelten Variante lagen die Rückstände bei 2 bis 3 ppm, während sie bei der doppelten Aufwandmenge ca. 6 ppm Quintozen aufwiesen. Die unbehandelte Kontrolle war mit 1 ppm Quintozen belastet. Einen Monat nach der Ernte des Salats wurden die in Tabelle 1 angegebenen Rückstände im Boden gefunden.

In Chicorée, der in diesem Boden aufgezogen wurde, konnten maximal 0,1 ppm Quintozen nachgewiesen werden.

#### Versuche im Freiland

Um das Rückstandsverhalten der Verbindungen in Salat nach Pol-Terrafun-Behandlung im Freiland zu untersuchen, wurde auf einer Parzellenfläche von je 20 m<sup>2</sup> die Salatsorte 'Mona' in den Varianten I bis IV angebaut. Tabelle 2 enthält die Bodenbelastung vor der Behandlung, die angewandten Mengen Pol-Terrafun und die zum Erntetermin vorhandenen Rückstände im Boden. Die Quintozen- und HCB-Rückstände zeigen die Abbildungen 1 und 2. Zum Zeitpunkt der Ernte, 7 Wochen nach der Pflanzung, wurden in den Salatpflan-

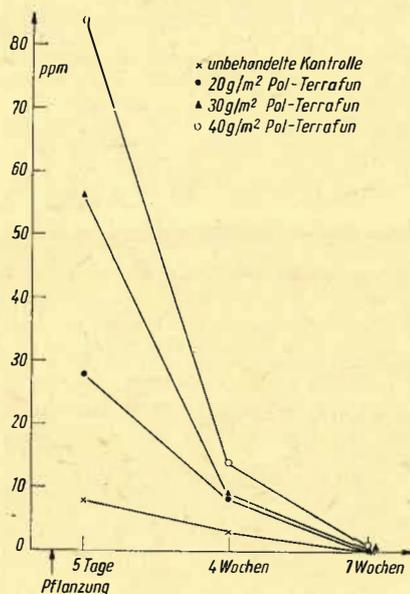


Abb. 1: Quintozen-Rückstände (ppm) auf und in Salat nach Bodenbehandlung und Anstäuben der Pflanzen im Freiland

zen für die Varianten I bis IV Quintozen-Rückstände von 0,06; 0,30; 0,77 und 1,0 ppm und HCB-Rückstände von 0,01; 0,025; 0,044 und 0,05 ppm gefunden. Die entsprechenden PCA-Rückstände lagen bei 0,028; 0,19; 0,60 und 0,65 ppm.

#### Versuch im Foliengewächshaus

Im Institut für Gemüsebau Großbeeren wurde Salat unter Folie auf einer Fläche von 12 m<sup>2</sup> je Variante gezogen. Neben einer unbehandelten Kontrollvariante wurden die Varianten 2 und 3 mit 10 bzw. 20 g/m<sup>2</sup> Pol-Terrafun vor der Pflanzung und jeweils 10 g/m<sup>2</sup> nach der Pflanzung behandelt. Der Boden wies mit 14,6 ppm Quintozen, 1,2 ppm PCA und 2,0 ppm HCB hohe Rückstände auf, so daß die unbehandelte Kontrolle nicht als eine solche zu bezeichnen war.

Die Rückstände in Salat sind in Tabelle 3 aufgeführt. Der Salat stand von der Pflanzung bis zur Ernte 18 Wochen, wobei in den letzten Wochen wegen der schlechten Lichtverhältnisse keine Gewichtszunahme erfolgte.<sup>4)</sup>

#### Diskussion der Ergebnisse

In der Reihe Freiland, Frühbeetkasten, Foliengewächshaus nehmen die Rückstände im erntereifen Salat zu. Bei der Anwendung von 30 g/m<sup>2</sup> Pol-Terrafun wurden 0,77; 2 bis 3 bzw. 6,6 ppm Quintozen ermittelt. Nur bei Anwendung von Quintozenpräpara-

Tabelle 1

Rückstände von Quintozen in Salat und Boden sowie in nachgebautem Chicorée nach Behandlung mit Pol-Terrafun

Variante	Menge	Präparat (g/m <sup>2</sup> )	Rückstände (ppm)						
			Boden-behandlung	Blatt-behandlung	erntereifer Salat Quintozen	Boden Quintozen	erntereifer Chicorée (Nachbau) Quintozen	PCA	HCB
I	—	—	—	—	1	2,5	0,013	nn	nn
II	20	10	—	—	2 . . . 3	13	0,075	0,013	0,003
III	40	10	—	—	6	32	0,111	0,014	0,005

nn  $\leq$  0,0025 ppm

Tabelle 2

Rückstände von Quintozen, Pentachloranilin und Hexachlorbenzol im Boden vor und nach dem Anbau von Salat  
Bodenbelastung vor der Behandlung: 0,72 ppm Quintozen; 0,044 ppm HCB

Varianten	Behandlung mit Pol-Terrafun (g/m <sup>2</sup> )		Rückstandsmengen (ppm) im Boden zum Erntetermin		
	Boden	Blatt	Quintozen	PCA	HCB
I	—	—	0,84	0,05	0,055
II	10	10	22	0,88	0,84
III	20	10	60	1,6	2,76
IV	30	10	124	2,5	4,75

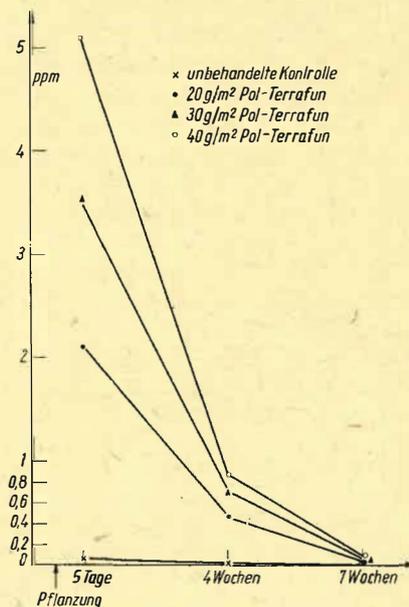


Abb. 2: Hexachlorbenzol-Rückstände (ppm) auf und in Salat nach Bodenbehandlung und Anstäuben der Pflanzen im Freiland

Tabelle 3

Rückstände von Quintozen, Pentachloranilin und Hexachlorbenzol an und in Salat im Foliengewächshaus

Probenahme	Pol-Terrafun g/m <sup>2</sup>	Rückstände (ppm)		
		PCNB	PCA	HCB
6. 2. 75	20	30,6	2,1	2,3
	30	38,2	2,2	3,2
18. 2. 75	20	9,8	1,2	0,8
	30	16,8	1,4	1,2
24. 2. 75	20	6,2	1,1	0,5
	30	6,6	1,3	0,5

ten im Freiland wird die Toleranz von 1 ppm für Quintozen unterschritten. Die sehr hohen Rückstände unter Folie im Großbeerener Versuch haben ihre Ursache auch in den ungünstigen Aufzuchtbedingungen: hohe Ausgangsbelastung des Bodens und mangelnde Lichtverhältnisse. Da der Salat erst 18 Wochen nach der Pflanzung geerntet wurde, konnten sich die Rückstände anreichern. Wie die Ergebnisse zeigen, kann auch bei einer Aufwandmenge von 20 g/m<sup>2</sup> Pol-Terrafun unter Folie der Toleranzwert nicht eingehalten werden, wie auch die Werte von SAUER und APELT (1 bis 4,3 ppm Quintozen) beweisen. Bei Einsatz der gleichen Menge, das sind 4 g Quintozen/m<sup>2</sup>, bestimmten DEJONCKHEERE u. a. (1975) zwei Wochen vor der Ernte 4,19 ppm und zur Ernte 1,56 ppm Quintozen und bei einer Aufwandmenge von 2 g Wirkstoff/m<sup>2</sup> entsprechend 2,67 ppm bzw. 0,89 ppm Quintozen.

Von großer Bedeutung sind die HCB-Werte, der Arbeitskreis von DEJONCKHEERE fand bei der Aufwandmenge von 4 g Quintozen/m<sup>2</sup> 0,045 ppm HCB im erntereifen Salat.

Bei der gleichen Aufwandmenge lagen unsere Werte im Freiland bei 0,025 ppm. Dieser Wert übersteigt die Toleranz von 0,02 ppm in der DDR. Wie die Untersuchungen von HÄFNER (1975a und 1975b) gezeigt haben, sind nach mehrjähriger Anwendung HCB-haltiger Quintozenpräparate Rückstände bis zu 0,5 ppm HCB und mehr in Gewächshaus- und Freilandböden möglich. Gemüse, das auf diesen Böden gezogen wurde, wies Rückstände bis zu 0,1 ppm HCB auf. Im Foliengewächshaus in Großbeeren wurden HCB-Werte von 0,5 ppm erreicht, die sich aus der mehrjährigen Anwendung von Quintozen-

<sup>4)</sup> Für die Anlage des Versuches im Foliengewächshaus und die Bereitstellung der Proben danken wir Herrn Dr. MENDE, Institut für Gemüseproduktion Großbeeren.

präparaten in Aufwandmengen von 40 g/m<sup>2</sup> erklären lassen.

In Gewächshausböden ist eine Anreicherung von Quintozen und HCB möglich, da ein Wechsel der Gewächshauserde nicht nach jeder Anbauphase stattfindet. Die Halbwertszeit von Quintozen im Boden wird von BECK (1974) mit mehr als einem Jahr angegeben, im gleichen Zeitraum haben sich die HCB-Konzentrationen kaum verändert. Die Ergebnisse einer Reihe von Autoren wie auch diejenigen von SAUER und APELT und auch unsere Versuche zeigen, daß vorherige Behandlungen zu Rückständen im Nachbau führen können. Um die Rückstände im Boden so gering wie möglich zu halten und die Toleranz von 1 ppm für Quintozen einhalten zu können, fordern CASANOVA und DUBROCA (1973) eine maximale Aufwandmenge unter Glas von 1,5 g/m<sup>2</sup> Quintozen, das sind 7,5 g/m<sup>2</sup> Präparat.

#### Schlußfolgerungen

Zusätzlich zu dem Vorschlag von SAUER und APELT werden folgende Schlußfolgerungen gezogen. Es sind geeignete Anwendungsbedingungen für die Verwendung von Quintozen unter Glas und Platten festzulegen, um Toleranzüberschreitungen zu vermeiden. Es wird dazu vorgeschlagen, die Aufwandmenge unter Glas und Platten auf 10 g/m<sup>2</sup> Präparat und im Freiland auf 20 g/m<sup>2</sup> zu beschränken.

#### Literatur

- BECK, J.: The degradation of quintozene, pentachlorobenzene, hexachlorobenzene and pentachloroaniline in soil. *Pestic. Sci.* 5 (1974), S. 41-48
- CASANOVA, M.; DUBROCA, J.: Résidus de pentachloronitrobenzène et de son impureté l'hexachlorobenzène dans les sols et les laitues. *Comptes Rendus Acad. Agric. France* 58 (1972), S. 990-998
- CASANOVA, M.; DUBROCA, J.: Etude des résidus de divers fongicides utilisés dans le traitement des cultures de laitues en serre. *Ann. Phytopathol.* 5 (1973), S. 65-81
- DEJONCKHEERE, W.; STEURBAUT, W.; KIPS, R. H.: Residues of quintozene, hexachlorobenzene, dichloran and pentachloroaniline in soil and lettuce. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 13 (1975), S. 720-729
- FROC, J.: Comparison of milk and reserve lipids contamination by some organochlorine pesticides added to ewe feed contamination of newborn lamb. Vortrag auf dem VIII. Internat. Pflanzenschutzkongress, Moskau 1975, Sect. IV, S. 90-106
- HÄFNER, M.: Hexachlorbenzollrückstände im Gemüse - bedingt durch Aufnahme des Hexachlorbenzols aus dem Boden. *Gesunde Pflanzen* 27 (1975a), S. 37-48
- HÄFNER, M.: Untersuchungen zur Kontamination von Gartenerden und landwirtschaftlich genutzten Böden mit Hexachlorbenzol und Pentachloronitrobenzol. *Gesunde Pflanzen* 27 (1975b), S. 81-95

SAUER, S.; APELT, G.: Zum Rückstandsverhalten von Quintozen an Salat unter Folie. *Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR* 30 (1976), S. 106

o. V. *Pesticide Residues in Food. Report of the 1973 Joint FAO/WHO Meeting. Technical Report Series No. 545* (1974)

Marianne DUNSING und Jutta WINDSCHILD

Institut für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow - Biologische Zentralanstalt Berlin - der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR



Informationen aus sozialistischen Ländern

## NÖVÉNYVÉDELEM

Budapest

Nr. 11/1975

DESEÖ, K.; SÁRINGER, Gy.: Die Rolle der Photoperiode in der Populationsdynamik einiger schädlicher Lepidopteren (S. 481)

HEVESI, M. L.; VIRÁNYI, F.: Eine neue Bakteriose der Zwiebeln in Ungarn (S. 488)

NAGY, F.; SZALAY, P.: Versuche für die Unkrautbekämpfung in Kulturen von *Levisticum officinale* und *Angelica archangelica* (S. 494)

Budapest

Nr. 12/1975

REICHART, G.: Biologie des Rindenwicklers (*Enarmonia formosana* Scop.) in Ungarn (S. 529)

BENEDEK, P.; ERDÉLYI, Cs.: Potentielle Bedeutung der an Luzerne schädigenden Wanzenarten (*Heteroptera: Miridae*) in den verschiedenen Landesteilen Ungarns in Abhängigkeit vom Klima (S. 538)

SZALAY-MARZSÓ, L.; DEZSÉRY, M.: Das natürliche Vorkommen des Granulosevirus des Apfelwicklers (*Laspeyresia pomonella* L.) in Ungarn (S. 542)