

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Ökotoxikologie und Ökochemie im Pflanzenschutz, Berlin und Kleinmachnow¹⁾, Landespflanzenschutzamt Mecklenburg-Vorpommern, Rostock²⁾, Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Forsten und Fischerei des Landes Mecklenburg-Vorpommern, Schwerin³⁾

Aufklärung der Kontaminationspfade von Nitrofen

Clearing-up of the contamination paths of the prohibited nitrofen

Wilfried Pestemer¹⁾, Liselotte Buhr¹⁾, Wolfgang Heide¹⁾²⁾, Karl-Christian Röber²⁾ und Bernd Broschewitz³⁾

Zusammenfassung

Im Mai 2002 häuften sich Befunde, dass Nahrungsmittel durch das bereits 1989 bundesweit verbotene Herbizid Nitrofen belastet waren. Die Ursachen für diese Nitrofenfunde in gelagertem und zu Lebens- und Futtermitteln verarbeitetem Getreide werden dargestellt, wobei eine ehemalige Pflanzenschutzmittel-Lagerhalle in Malchin (Mecklenburg-Vorpommern), die zuletzt als Getreidezwischenlager diente, als Kontaminationsquelle diskutiert wurde. Rückstandsgehalte von Altablagerungen aus dieser Halle und verschiedenen Getreidereinigungsanlagen wurden analysiert. Die Werte lagen z.B. in Schürfproben des Hallenbodens bei maximal 78 g/kg, in ausgelegtem Getreide bei bis zu 20 g/kg und bei Messungen der Produktablagerung bei rund 460 g/kg. Darüber hinaus wurde eine mögliche Kontamination des Staubes aus einer Reihe von Reinigungsanlagen, die mit Getreide aus der Halle in Malchin beschickt wurden, auf Nitrofen geprüft und mit Gehalten bis zu 30 mg/kg positiv nachgewiesen. Nur die genannte Lagerhalle in Malchin erwies sich als äußerst hoch kontaminiert und ist daher als Ausgangspunkt der bekannten Nitrofen-Kontamination anzusehen.

Stichwörter: Altlasten, Nitrofen, Getreidekontamination

Abstract

There was an increasing number of findings of the prohibited herbicide nitrofen in German foodstuffs in May 2002. Nitrofen has been banned from use in the Federal Republic of Germany since 1989. This article uncovers the sources of the nitrofen, which entered the food chain via stored cereals which were processed to food and feed. An old pesticides store in Malchin, federal state of Mecklenburg-Vorpommern, which lately served as an intermediate cereal store, is discussed as the central source of contamination. Contaminated old layers in that store and in various cereal-cleaning plants were analysed for nitrofen residues. Residues found included 78 g/kg in material scratched from the granary floor, up to 20 g/kg in old grain spread on the floor, and around 460 g/kg in an old layer of mere pesticide product. Proceeding from these findings, nitrofen residues were also searched for in dusts of cleaning plants processing grain from the Malchin store, and found there in concentrations of up to 30 mg/kg. The Malchin store was the only one found to be extremely contaminated, and is therefore considered as the source of known nitrofen contamination.

Key words: Old contamination, nitrofen, cereal contamination

1 Einführung

Im Juni des Jahres 2002 wurde die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA) durch das Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (BMVEL) in die Ursachenklärung für die Nitrofenfunde in Lebens- und Futtermitteln einbezogen. Zu diesem Zeitpunkt hatten sich die Fakten bereits so weit verdichtet, dass als einzige Kontaminationsquelle eine von einem in Malchin (Mecklenburg-Vorpommern) ansässigen Unternehmen angemietete Lagerhalle in Malchin in Frage kam, welche vor 1990 dem Kombinat für materiell-technische Versorgung der Landwirtschaft (MTV) als Lager für Pflanzenschutzmittel (PSM) diente (Abb. 1).

Nach einer Reihe von Probenahmen und Untersuchungen seit dem 31. Mai durch das Landespflanzenschutzamt Mecklenburg-Vorpommern fand zur Klärung der Kontaminationspfade Lagerhalle – Getreide – Reinigungsanlagen – Silo – Futtermühlen erstmalig am 9. Juni in Malchin eine Beratung und Begehung der Lagerhalle durch Vertreter des Landespflanzenschutzamtes Mecklenburg-Vorpommern, des Ministeriums für Ernährung, Landwirtschaft, Forsten und Fischerei Mecklenburg-Vorpommern, des Landeskriminalamtes Mecklenburg-Vorpommern und des Institutes für Ökotoxikologie und Ökochemie im Pflanzenschutz der BBA statt.

Die als Quelle für die Verunreinigungen mit Nitrofen ermittelte Halle in Malchin diente bis 1995 als Lagerhalle für Pflanzenschutzmittel. In den Jahren 1994 und 1995 wurden aus einem Teil der Halle Pflanzenschutzmittel, deren Anwendung sich nach Inkrafttreten des Einigungsvertrages verbot, entsorgt. Dabei handelte es sich in erster Linie um das Herbizid Trizilin 25, einer Flüssigformulierung mit dem Wirkstoff Nitrofen. Die Haltbarkeit der Emballagen von Pflanzenschutzmitteln war mit etwa 2 Jahren nur sehr kurz. Dementsprechend mussten 1994 aus der Halle auch eine hohe Anzahl leerer Fässer mit Trizilinanhaftungen entsorgt werden.

Schon aus der Ernte 1999 gelangte Gerste aus dieser Halle in eine Getreidereinigungsanlage in Mecklenburg-Vorpommern. Die Aufbereitung von Erntegütern aus der Ernte 2001, die in der Halle zwischengelagert wurden, erfolgte in der Aufbereitungsanlage der Betriebsstätte Malchin des betroffenen Unternehmens. In beiden Anlagen kam es zu Kontaminationen mit Nitrofen. Auch diese Pfade wurden verfolgt und entsprechende Untersuchungen eingeleitet.

2 Anwendung von Nitrofen in der Landwirtschaft

Nitrofen ist ein Wirkstoff, der in den Herbiziden TRAZALEX, Trizilin bzw. Trizilin 25, Namedit und Plantulin enthalten war.

Abb. 1. Innenansicht des ehemaligen PSM-Lagers in Malchin (Juni 2002).



Sie wurden in der DDR vom VEB Chemiekombinat Bitterfeld produziert. Die genannten Präparate sowie einige Tankmischungen waren in der DDR amtlich geprüft und zugelassen. Sie wurden über einen Zeitraum von mehr als 20 Jahren mit gutem Erfolg insbesondere zur Bekämpfung von Windhalm (*Apera spica-venti* L.) in Getreide, Winterraps und in geringerem Umfang gegen einjährige Unkräuter in einigen Feldgemüse- und Sonderkulturen angewendet. Im Jahre 1989 – vor dem allgemeinen Nitrofen-Verbot – wurden in der ehemaligen DDR etwa 900 Tonnen nitrofenhaltige Mittel auf etwa 550 000 Hektar appliziert (BEITZ et al., 1991).

In der Bundesrepublik Deutschland bestand gemäß Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung seit 1988 ein vollständiges Anwendungsverbot. Mit Übernahme des bundesdeutschen Pflanzenschutzgesetzes zum 3. Oktober 1990 für die neuen Bundesländer durfte eine Vielzahl der bisher in der DDR verwendeten PSM nicht mehr gehandelt und angewendet werden. Dazu zählen u. a. auch die Herbizide mit dem Wirkstoff Nitrofen, die mit dem Einigungsvertrag ebenfalls dem Anwendungsverbot nach Anlage I der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung unterlagen, so dass seit diesem Termin jegliche Anwendung von nitrofenhaltigen Pflanzenschutzmitteln verboten ist (BEITZ et al., 1991).

3 Zur Rückstandssituation von Nitrofen nach dem Anwendungsverbot

Im Zeitraum von 1990 bis 1995 wurden in den neuen Bundesländern mehrmals die zu „Altlasten“ gewordenen Pflanzenschutzmittel erfasst, um sie einer sach- und fachgerechten Entsorgung an Spezialfirmen zuzuführen.

Im Auftrag des MUNR des Landes Brandenburg wurde 1991/92 beispielhaft eine Übersicht erarbeitet, die detailliert Auskunft über die Situation der durch PSM im Bereich ehemaliger Handelskontore des Kombinates für materiell-technische Versorgung der Landwirtschaft (MTV) und der agrochemischen Zentren (ACZ) verursachten Altlasten im Land Brandenburg gibt (BEITZ, H., et al., 1992a und b). In den MTV-Betrieben wurden z.B. jährlich ein- bis 3,5 tausend Tonnen PSM umgeschlagen, wobei es sich um etwa 96 bis 160 verschiedene Präparate handelte. Die Erhebungen bezogen sich neben der mengenmäßigen Erfassung der noch vorhandenen Lagerbestände auch auf die Bewertung von wahrscheinlich mit Pflanzenschutzmitteln belasteten Arealen innerhalb der Betriebe, so genannte „Verdachtsflächen“, um den erforderlichen Sanierungsbedarf ableiten zu können. Nach

Augenschein erfolgten gezielte Probenahmen für eine chemische Analytik mit einer speziell zu diesem Zweck erarbeiteten Multi-Methode (RIEBEL und BEITZ, 1994). Dabei stand seinerzeit nicht Nitrofen im Vordergrund des Interesses, sondern alle bedeutenden Wirkstoffe, wie z. B. 2,4 D, DDT und Hauptmetaboliten, Lindan, Triazin-Herbizide oder Parathionmethyl. In der Mehrzahl der Proben wurde auch Nitrofen analysiert.

Im Ergebnis der analytischen Überwachung wurde herausgestellt, dass folgende Areale am höchsten und am häufigsten belastet waren: PSM-Lager > Leergut-Lager > Waschplätze für Applikationsgeräte > Abstellplätze für Maschinen > Befüllstellen > Randbereiche von Abwasser-Sammelbecken > Sickerstellen für PSM-Brühen oder PSM-Abwässer. Diese Befunde wurden ausschließlich als punktförmige – nicht als flächenhafte – Belastungen identifiziert. Daraus wurde die Forderung erhoben, dass weitere Untersuchungen auch in tieferen Bodenschichten, bis hin zum Grundwasser, durchgeführt werden sollten.

Die Ergebnisse der Rückstandsanalytik wurden anhand der in der Brandenburgischen und/oder Holländischen Liste enthaltenen Eingreifwerte für einen Sanierungsbedarf bewertet. In den Bodenproben von „Verdachtsflächen“ wurden in 59% der Fälle Wirkstoffgehalte oberhalb des Eingreifwertes gemessen und bei den Grundwasserproben in 10% der Fälle. Für jeden der Standorte mit nachgewiesenen Überschreitungen der Rückstandsgelalte wurden Hinweise zur Sanierung gegeben bzw. weiterführende Kontrollen empfohlen. Zusammenfassend wurden die wichtigsten Ergebnisse der Bodenuntersuchungen von RIEBEL und BEITZ (1994) für 24 ACZ-Standorte dargestellt und anhand der in der Brandenburgischen Liste festgelegten Eingreifwerte bewertet.

4 Aufklärung der Kontaminationspfade nach Bekanntwerden von Nitrofen-Vorkommen in Futter- und Lebensmitteln (2002)

Bei der Besichtigung der Lagerhalle am 9. Juni 2002 war der erste Eindruck eine markante Geruchsbelästigung, die einen eindeu-

tigen Hinweis auf die frühere Nutzung des Raumes als PSM-Lager gab. Der visuelle Eindruck zeigte trotz der zuvor erfolgten sorgfältigen feuchten und mechanischen Reinigung (auch Einsatz von Kehrmaschinen) deutliche Chemikalienspuren im Hallenboden und im unteren Bereich der Hallenwände. Dabei waren Verkrustungen und farbliche Penetrationen sichtbar. Diese wurden durch die Getreideeinlagerer nicht wahrgenommen und daher auch nicht entfernt. Zu vermuten war, dass sich ausgelaufenes Trizilin in den Poren des Betons angelagert haben konnte. Eine Untersuchung der Fußbodenritzen auf mögliche Pflanzenschutzmittel-Reste war nicht in Erwägung gezogen und durchgeführt worden. Gleichfalls waren ein schadhafter und niemals reparierter Boden und ein mit organischem Material gefüllter Heizungsschacht zu sehen, die als Schadstoffsenken zu betrachten sind. Das Kehrichtgut aus der Halle wurde in der Nähe der Halle abgekippt. Bei den Probenahmen wurde methodisch wie folgt verfahren:

- Schabe- und Bohrprobe: Entfernen fest anhaftender Schmutzschichten vom Hallenboden (auskristallisierte Präparatbeläge)
- Saugprobe: Aufnahme von Schmutz, Staub und PSM-Resten per Staubsauger vom Hallenboden, aus dem Heizungsschacht und aus Bodenfugen
- Fege-/Saugprobe: Aufnahme per Handfeger und per Staubsauger von Schmutz, Staub, Betonmehl und PSM-Resten vom Hallenboden
- Getreidekörner: ausgelegte Proben unbelasteter Getreidekörner; jeweilige Mindestentnahmemenge: 100 g Substanz

Analysenumfang und -methodik

Extraktion und Aufbereitung der Proben erfolgte in Anlehnung an die DFG-Methode S 19 (www.bba.de/analytik/s19p.pdf). Schwerpunktartig wurde auf Nitrofen untersucht. Die Messung der verschiedenen Proben erfolgte je nach Matrix mit vier unterschiedlichen Messsystemen:

1. HPLC/MS/MS (Prinzip: Electrospray Ionisation [ESI], Auswertung über Standardkurven anhand charakteristischer Massen und deren Fragmente)

Tab. 1. Ausgangssituation (Proben vor dem 9. Juni)

Proben-Nr.	Verfahrensweise	Entnahmestelle	Nitrofengehalt (mg/kg)
1 (IV-4)	Schabeprobe	Fußbodenoberfläche	36 965
2 (IV-3)	Schabeprobe	Fußbodenoberfläche	77 900
3 (IV-5)	Saugprobe	Fußbodenoberfläche	32 260
4 (IV-6)	Saugprobe	Fußbodenritzen	48 900
5 (IV-8)	Fege-/Saugprobe	Bohrung in Fußbodenoberfläche	30 370
6 (IV-9)	Fege-/Saugprobe	Bohrung in Fußbodenritzen	39 075

2. GC/MS (Finnigan TSQ 700, Prinzip: Chemische negative Ionisation [NCI], Auswertung über Standardkurven anhand charakteristischer Massen)
3. GC/MS (Iontrap-Finnigan GCQ, Prinzip: Elektronenstoß-Ionisation [EI], Auswertung über Standardkurven anhand charakteristischer Massen)
4. GC/ECD (Auswertung über Standardkurven unter Verwendung von Alachlor als inneren Standard)

Die zu diesen Terminen gezogenen Proben, die im Landes-pflanzenschutzamt MV und in der BBA analysiert wurden, zeigten die in Tabellen 1 und 2 dargestellten Nitrofen-Belastungen. Diese Befunde lassen sich wie folgt interpretieren:

Die Schabeprobe (Proben 1 und 2) belegen, dass an verschiedenen Stellen des Fußbodens Auflagerungen mit einem sehr hohen Nitrofengehalt vorhanden sind. Dieser ist nur über Austritt aus den Emballagen erklärbar.

Die Saugprobe (Proben 3 und 4) belegen, dass trotz mechanischer Reinigung umfangreiche mit Nitrofen kontaminierte Staubreste in der Halle und auf dem Fußboden verblieben sind. Die Höhe des in Probe 4 vorgefundenen Nitrofengehaltes lässt Produktreste (Trazalex Extra, Trizilin WP) vermuten. Möglicherweise hat eine permanente Kontamination des Staubes durch diese verbliebenen pulverförmigen Produktreste in den Fußbodenritzen stattgefunden.

Die Fege-/Saugprobe (Proben 5 und 6) belegen, dass aus beschädigten Emballagen ausgetretenes nitrofenhaltiges Produkt zum Teil in den porösen Beton des Fußbodens penetrierte, zum Teil auf der Oberfläche abtrocknete. Der Befund von Probe 6 ist höher, weil hier bei den Probenahmen auch Produktreste wie bei Probe 4 mit erfasst sind.

Im Einzelnen lassen sich diese Befunde (Tab. 2) wie folgt interpretieren:

Probe 1: Bei der Schürfprobe wurden mit einer Kehrschaufel die obersten Millimeter des Hallenbodens (Magerbeton) abgekratzt. Dieser Bereich war an der Probenahmestelle mit etwa 34 Gramm Nitrofen/kg Schürfmateriel relativ stark kontaminiert. Weiterhin sind hier vergleichsweise hohe Kontaminationen mit den Wirkstoffen Methoxychlor, dem Metabolit p,p.-DDE von DDT und Simazin festgestellt worden.

Probe 2: Die Verunreinigung des für ca. 48 Stunden auf den Hallenboden ausgelegten rückstandsfreien Getreides lag mit über 40 mg Nitrofen/kg Getreide (je nach Messprinzip) relativ hoch und ist erklärbar durch die Staubanhaftung aus dem Hallenboden (vgl. Gehalte in Probe 1). Bei der Betrachtung weiterer Wirkstoffe gilt das Gleiche wie für Nitrofen, d. h. Wirkstoffe wie Methoxychlor oder Simazin waren in geringen Gehalten ebenfalls aufgrund der Staubanlagerung in der Körnerprobe analysierbar.

Probe 3: Die extrem hohen Gehalte von ca. 460 Gramm Nitrofen/kg Produktablagerung lassen sich nur durch unsachgemäße Lagerung (Auslaufen von Emballagen etc.) interpretieren und belegen den hohen Kontaminationsgrad des Hallenbodens an der

Tab. 2. Zusammenstellung der Ergebnisse der Grundbelastung der Halle am 9. Juni

Probenart	Messprinzip	
	NCI (GC/MS)	EI (GC/MS) mg Wirkstoff/kg
1. Schürfprobe vom Hallenboden	34 312	
2. Körnerprobe in der unmittelbaren Nachbarschaft der kontaminierten Hallenwand	38,6	46,9
3. Produktablagerung vom Hallenboden	458 054	
4. Körnerprobe im Eingangsbereich der Halle	94,4	111,0
5. Körnerprobe im Heizungsschacht der Halle	763,2	
6. Pflanzenprobe mit potentiellen Nitrofensymptomen mit Wurzeln und anhaftendem Boden	12,8	8,5
7. Kehrichtgut aus der Halle	84,3	62,8

Probenahmestelle (Lagerbereich von Trizilin). Die Gehalte anderer Wirkstoffe in der Produktablagerung sind vernachlässigbar niedrig und belegen, dass in diesem Bereich der Halle lediglich nitrofenhaltige Produkte gelagert und Emballagen ausgelaufen sind.

Probe 4: Die Verunreinigung des für ca. 48 Stunden auf den Hallenboden ausgelegten rückstandsfreien Getreides lag mit rund 100 mg Nitrofen/kg (je nach Messprinzip) relativ hoch und ist erklärbar durch die Staubanhaftung aus dem Hallenboden (vgl. Gehalte in Probe 1). Die Gehalte anderer Wirkstoffe in der Körnerprobe im Eingangsbereich der Halle sind nicht relevant.

Probe 5: Diese Probe spiegelt gewissermaßen die „Historie“ der Halle wider, da in dem Heizungsschacht Reste der verschiedenen Lagerungen vorzufinden sind und bei Reinigungen wahrscheinlich nicht entfernt wurden. Die Kontamination mit knapp 1 Gramm Nitrofen/kg „Dreck + Getreidekörner“ ist als ausgesprochen hoch zu bezeichnen. Gleiches gilt für die hohen Gehalte an Wirkstoffen wie Methoxychlor, DDT und Metaboliten oder Simazin.

Probe 6: Die Gehalte um 10 mg Nitrofen/kg (je nach Messprinzip) wären für reines Pflanzenmaterial als unwahrscheinlich hoch anzusehen. Der umgebende Boden, der hier mit untersucht wurde, ist als Ursache für diesen hohen Wert mit in die Interpretation einzubeziehen. Weitere Untersuchungen im näheren Umfeld der Halle werden vor notwendigen Sanierungen als sinnvoll betrachtet. Neben der Kontamination durch Nitrofen wurden hier hohe Gehalte an DDT und DDT-Metabolite sowie Lindan und Methoxychlor analysiert.

Probe 7: Auch die vergleichsweise hohen Gehalte von über 80 mg Nitrofen/kg (je nach Messprinzip) im Kehrrichtgut, welches auf einem Komposthaufen mit hoher organischer Substanz abgelagert wurde, bestätigt den hohen Wirkstoffanteil, der an Staub gebunden in der Lagerhalle vorhanden war bzw. ist. Neben der hauptsächlichen Kontamination durch Nitrofen wurden hier auch Spuren von Triazin- und Phenylharnstoff-Herbiziden, α -Endosulfan und DDT-Metabolite analysiert.

Die zum Teil hohen Abweichungen zwischen den gemessenen Gehalten verschiedener Wirkstoffe mittels unterschiedlicher Messprinzipien sind vor allem durch Überlagerungen hoher Verunreinigungen der Matrix zu erklären. Im vorliegenden Fall wäre ein weitergehender Analysenaufwand aufgrund des geringen Probenumfangs und der extrem hohen Wirkstoffgehalte nicht gerechtfertigt.

Versuch zur Feststellung des Transferverhaltens von Nitrofen vom Hallenboden in unbelastetes Getreide

Zur Klärung der Entstehung der Nitrofen-Kontamination von Getreideproben wurde am 7. Juni 2002 ein Versuch angelegt, dessen Ergebnisse Tabelle 3 zu entnehmen sind. Hierzu wurden an 7 verschiedenen Punkten des Fußbodens je 2 kg unbelasteter Weizen ausgelegt. Untersuchungen zur Belastung nach

zwei bzw. vier Wochen waren vorgesehen. Zur Untersuchung wurden jeweils 100 g entnommen. Die Ergebnisse zeigen, dass es innerhalb von 4 Wochen zu einer außerordentlich starken Kontamination der Weizenkörner gekommen ist. Schürfreste, die das Ergebnis verfälschen könnten, sind hier durch ein sorgfältiges Probenehmen ausgeschlossen. Weiterhin zeigt sich, dass je nach Belastung des Probenortes unterschiedliche Nitrofengehalte gefunden wurden. Je stärker der Probenort mit Nitrofen belastet war, um so höher war letztendlich der Nitrofengehalt im Weizenkorn. Beachtlich ist auch die Zunahme des Nitrofengehaltes in Abhängigkeit von der Lagerdauer, wobei ein möglicher Einfluss durch starke Aktivitäten von Vögeln, die in hoher Anzahl in der Halle vorhanden waren, nicht auszuschließen ist. Die unbelasteten 2-kg-Getreidepartien waren unterschiedlich stark „durchwühlt“, so dass bei der anschließenden Probenahme möglicherweise auch kontaminierte Teile des Hallenbodens mit beprobt wurden.

Zu verweisen bleibt auch auf Proben 2 und 4 der Entnahmen vom 9. Juni, d. h. 48 Stunden nach Auslegen des unbelasteten Weizens (Tab. 2). Für diesen Zeitraum konnten bereits Nitrofengehalte in Höhe von 38,6–111 mg/kg nachgewiesen werden. Dies wiederum spricht für eine sehr schnelle Kontamination. Es erklärt auch die Werte beanstandeter Warenlieferungen nach nur kurzzeitigem Verweilen in kontaminierten Bereichen.

Untersuchung der Luftbelastung

Am 20. Juni fand in der Halle eine Beprobung der Luft statt. Dabei wurde besonderer Wert darauf gelegt, Luft in den neuralgischen Bereichen der Halle (direkt über Produktablagerungen auf dem Hallenboden) zu beproben. Zusätzlich erfolgte eine Auslegung von Leinensäckchen mit rückstandsfreien Getreideproben.

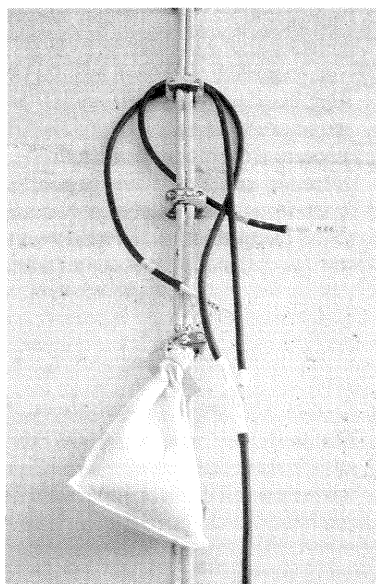
Die Luftbeprobung (siehe Abb. 2) erfolgte mittels TENAX-Röhrchen und Auslegung von Leinensäckchen mit rückstandsfreien Getreideproben (500 g). Die Luftentnahme aus der Halle erfolgte mit Hilfe einer Universalpumpe vom Typ 224-PCXR der Firma SKC mit einem Konstantfluss von 4 Litern Luft/min. Als Adsorptionsmedium kamen SKC Sorbent Tubes mit Tenax-Füllung zum Einsatz, die sich in Vorversuchen auch für Nitrofen als optimal erwiesen (Wiederfindungsraten $\geq 90\%$). Die Beprobung lief aus technischen und organisatorischen Gründen lediglich über 4 Stunden in 3 m und 30 cm Höhe über dem Hallenboden.

Zur Prüfung des Transfers von Nitrofen in die Getreideproben wurden Leinensäckchen (zur Vermeidung direkter Staubkontamination) mit rückstandsfreien Getreideproben (500 g) über 4 Stunden ausgelegt (Abb. 2.). Die Analyse der Nitrofengehalte erfolgte anschließend im Getreide. Bei den Kornproben sind in fast allen Fällen positive Befunde aufgetreten. Im Bereich der Bestimmungsgrenze sind je nach Messprinzip jedoch sehr starke Schwankungen üblicherweise vorhanden. Die über 4 Stunden gemessenen Belastungen in der Luft belegen, dass eine Belas-

Tab. 3. Belastungsversuch Weizen in Nitrofen – Halle Malchin

Nitrofengehalt im Staub (mg/kg)		Entnahmestelle	Nitrofengehalt am Getreidekorn (mg/kg)		Faktor
Versuchsbeginn (7. Juni)			19. Juni 2002	11. Juli 2002	
schwächere Ausgangsbelastung	331	1	652	2048	3,1
	bis	2	672	2605	4,0
	820	3	199	4150	20,8
		4	502	4035	8,0
stärkere Ausgangsbelastung	30 370	5	2318	20 210	8,7
	bis	6	1138	17 385	15,3
	77 900	7	944	12 070	12,7

Abb. 2. Getreidesäckchen und TENAX-Röhrchen in 3 m Höhe über kontaminiertem Hallenboden.



zung zwischen ca. 0,1–0,2 µg/m³ Luft auftritt, die naturgemäß auch zu einer Kontamination des in der Halle gelagerten Getreides führt. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse im Einzelnen dargestellt.

Im Vergleich zu der sehr hohen gemessenen Kontamination über dem Hallenboden (Staub- und Bodenpartikel; z. B. Schürfprobe vom Hallenboden [belastet mit 34 g/kg] oder Kehrrichtgut aus der Halle [belastet mit 84 mg/kg]) ist der Kontaminationspfad von Getreide über die Luft als vernachlässigbar gering einzustufen, obwohl in der Praxis eine wesentlich längere Lagerungszeit als 4 Stunden üblich ist.

Ergebnisse der Nitrofen-Kontamination an den neuralgischen Bereichen von Getreidereinigungsanlagen und der Silos

Zur weiteren Betrachtung der Kontaminationspfade wurden die Getreidereinigungs- und -silosanlagen des betroffenen und eines weiteren Unternehmens in Mecklenburg-Vorpommern beprobt. Dabei wurde besonderer Wert darauf gelegt, Stäube in neuralgischen Bereichen der Anlage zu untersuchen.

Bei allen Proben handelt es sich um stichprobenartige Entnahmen, die naturgemäß nicht als repräsentativ anzusehen sind, sondern vielmehr den Kontaminationsgrad der Anlagen in ihrem Umfang widerspiegeln sollen.

Tab. 4. Kontamination der Hallenluft und von Getreideproben über den Luftpfad

Probe (Doppelbestimmung)	Messprinzip	
	GC/MS (NCI) mg Wirkstoff/kg Korn bzw. µg/m ³ Luft	GC/ECD
3 m Höhe über kontaminiertem Hallenboden		
Kornprobe	< 0,002	< 0,002
Luftprobe	< 0,002	0,12 0,13
30 cm Höhe über kontaminiertem Hallenboden		
Kornprobe	n. n.	< 0,002
Luftprobe	0,02	< 0,002 0,21 0,20
direkt auf dem kontaminierten Hallenboden		
Kornprobe	0,10 0,06	0,02 0,01

Die Kontamination des Staubes an den verschiedenen beprobten Bereichen, z. B. der Getreidereinigungsanlage und in den Silos (Abb. 3), lag zwischen < 0,05 (Antriebsstation der Annahmegasse 1) und 8,0 (Mischprobe der Becherwerksköpfe) mg/kg Nitrofen im Staub.

Auf der Grundlage der Analyseergebnisse werden die folgenden theoretischen Berechnungen angestellt:

- Nimmt man an, dass 1 Tonne Getreide etwa 1% Feinstaub enthält, so wären ca. 10 kg Staub/Tonne Getreide möglich (ANONYM, 2000).
- Im Feinstaub wurden in der Reinigungsanlage maximal 8,0 mg Nitrofen/kg (Becherwerksköpfe) analysiert – entsprechend 80 mg/10 kg Staub.
- Somit kann angenommen werden, dass maximal 80 mg Nitrofen pro Tonne Getreide als Belastung möglich sind.
- Dieser Gehalt entspricht 0,08 mg Nitrofen/kg Getreide und liegt damit oberhalb der Rückstands-Höchstmenge für Nitrofen.

Bei dieser Überschlagsrechnung wird davon ausgegangen, dass der gesamte Nitrofen-Gehalt der Staubablagerung in der höchsten gemessenen Konzentration in das Getreide übergeht. Relevant sind jedoch die gemessenen Gehalte in den Trogkettenförderern (0,5 mg/kg) oder die Staubgehalte in den Silodeckeln (1,2–4, 4 mg/kg), womit die Gehalte im Getreide entsprechend niedriger wären.

Weitere Staubproben aus der Aufbereitungsanlage des ursprünglich betroffenen Unternehmens brachten die in Tabelle 5 aufgeführten Ergebnisse. Die Kontamination des Staubes an den verschiedenen beprobten Bereichen dieser Aufbereitungsanlage erreichten bis zu 31,6 mg Nitrofen/kg Staub. Diese Gehalte sind als relevant für eine mögliche Belastung des Getreides anzusehen (Vorreinigung, Aufbereitungsanlage in Malchin).

Auf der Grundlage dieser Analyseergebnisse werden die folgenden theoretischen Berechnungen angestellt:

- Im Feinstaub wurden in der Anlage maximal 31,6 mg Nitrofen/kg analysiert: das entspricht 316 mg/10 kg Staub.
- Somit kann angenommen werden, dass maximal 316 mg Nitrofen/Tonne Getreide als Belastung möglich sind.
- Dieser Gehalt entspricht 0,32 mg Nitrofen/kg Getreide.

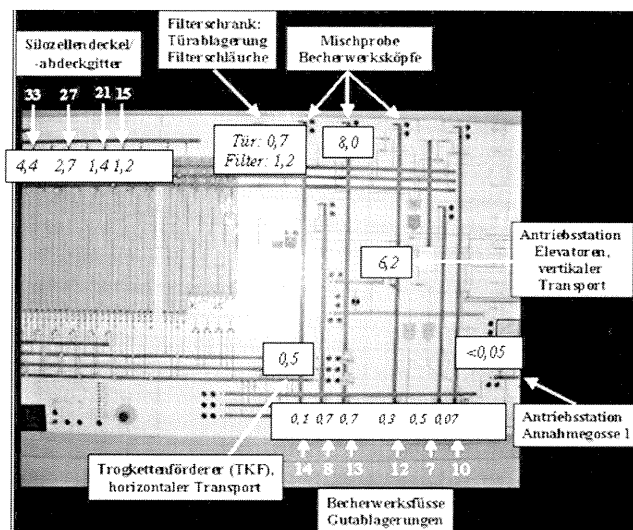


Abb. 3. Darstellung der Ergebnisse der Nitrofen-Kontamination [Mittlere Gehalte (2 Messsysteme) in mg Nitrofen/kg Staub] an den neuralgischen Bereichen einer Getreidereinigungsanlage und von Silos.

Tab. 5. Kontamination der Staubproben verschiedener Herkunft

Probenherkunft	Probenort Probenahmezeitpunkt	Messprinzip NCI mg Nitrofen/kg Staub
Aufbereitungsanlage in Malchin	Hauptreinigung 15. 6. 02	3,7
Aufbereitungsanlage in Malchin	Vorreinigung 15. 6. 02	31,6

Bei dieser Überschlagsrechnung wird davon ausgegangen, dass der gesamte Nitrofen-Gehalt der Staubablagerung in der gemessenen höchsten Konzentration in das Getreide übergeht.

Die o. g. Getreidereinigungsanlage wurde vor der Freigabe intensiv gereinigt. Grundlage dafür war ein von der Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung Detmold vorgeschlagenes Reinigungsverfahren (MÜNZING, 2002). Nach Abschluss der Arbeiten erfolgte eine Probenahme von Getreide aus dem laufenden Warenstrom sowie von zwei Staubproben aus dem geschlossenen System. Die auf Nitrofen untersuchten Proben waren negativ.

Die Aufbereitungsanlage und Lagereinrichtungen des Betriebes, der die ehemalige Pflanzenschutzmittelhalle als Lagerhalle für Erntegüter angemietet hatte, und die betroffene Lagerhalle selbst sind nach wie vor gesperrt.

5 Schlussfolgerungen

Auf Veranlassung des BMVEL erfolgte als Konsequenz der oben dargestellten Untersuchungen in den neuen Bundesländern eine erneute Inspektion aller Lagerhallen der ehemaligen MTV und ACZ. 1990 waren insgesamt 407 Lagerhallen gemeldet, davon werden jetzt (August 2002) noch 336 Standorte als Pflanzenschutzmittel-Lager genutzt. Lediglich in 7 Lagern werden Futtermittel z. T. als abgepackte bzw. gesackte Ware gelagert. Die restlichen Standorte wurden abgerissen oder sind nicht mehr eruierbar. Alle noch vorhandenen Lager wurden durch Kontrolleure der zuständigen Landesbehörden überprüft. Von den sieben als Futtermittel-Lager verwendeten Hallen wurden alle beprobt und auf Nitrofen analysiert, wobei in einem Lager eine geringe Belastung des Staubes mit Nitrofen festgestellt wurde. In der gesackten Ware waren jedoch keine Rückstände vorhanden. Nur die ehemalige MTV-Halle in Malchin erwies sich als äußerst hoch kontaminiert und ist daher als Ausgangspunkt der bekanntesten Nitrofen-Kontamination anzusehen. Das Land Mecklenburg-Vorpommern hat daher entschieden, den Abriss und die Entsorgung dieser hoch kontaminierten Halle mit öffentlichen Mitteln zu unterstützen.

Bewährt hat sich bei der Aufklärung der Kontaminationspfade und der Durchsetzung eines umfassenden Risikomanagements die intensive ressortübergreifende Zusammenarbeit der Überwachungsbehörden mit den Strafverfolgungsbehörden einerseits sowie die enge Abstimmung mit den Bundes- und Landesbehörden andererseits.

Im Ergebnis der Aufklärung der Kontaminationspfade für Nitrofen ergeben sich weitere Schlussfolgerungen für die Verwendung und den Umgang mit ehemaligen Pflanzenschutzmittel-Lagern.

- a. Ehemalige PSM-Lager bedürfen einer grundlegenden Untersuchung auf Umfang und Verbleib aller denkbaren Wirkstoffe der ehemals eingelagerten Pflanzenschutzmittel vor einer anderweitigen Nutzung innerhalb und außerhalb der Landwirtschaft.

- b. Im Ergebnis dieser Untersuchungen ist zu entscheiden, ob eine anderweitige Nutzung möglich ist oder nicht.
- c. Nur zweifelsfreie Daten sollten einer Befürwortung zur Nutzung als Lagerraum für landwirtschaftliche Produkte und Erzeugnisse oder zur Nutzung als Arbeitsraum zu Grunde gelegt werden. Bei solchen künftigen Nutzungen sollten Null-Werte gefordert werden und vorliegen.
- d. Auch für eine anderweitige Nutzung muss gesichert sein, dass keine Gefahren für die Nutzer und die Umwelt entstehen.
- e. Bei Fremdanmietungen von Gebäuden und Hallen zur Einlagerung von landwirtschaftlichen Produkten und Erzeugnissen sollte die Anfertigung von Gutachten und die Pflicht zur Einsicht in diese Gutachten künftig zwingend vorgeschrieben sein.
- f. In die Abschreibungsrichtlinien für PSM-Lager muss eine Kennziffer für ein vorzeitiges Ablaufen dieses Verwendungszweckes aufgenommen werden, da ein Abriss dieser Lagerhallen wegen nicht mehr möglicher Nachnutzung einzukalkulieren ist.

Danksagung

Wir danken den Technischen Mitarbeitern des Instituts für Ökotoxikologie und Ökochemie der BBA Berlin Frau JÄNICKE, Frau STACHEWYCZ-BLUM, Herrn TUNKEL und Herrn NOWAK für die schnelle Probenahme und zügige Analyse der Produktablagerungen, Staub- und Körnerproben.

Unser Dank gilt auch Herrn Dr. SCHMIDT vom Institut für Ökotoxikologie und Ökochemie im Pflanzenschutz der BBA Kleinmachnow für die Durchführung der Luftprobenahmen und deren Analytik.

Ebenso danken wir Herrn TILINSKI vom Landespflanzen-schutzamt Neubrandenburg, der maßgeblich an der Durchführung des Körnerversuchs beteiligt war.

Literatur

- ANONYM, 2000: Getreide-Jahrbuch 2000/2001, Verlag Moritz Schäfer GmbH & Co. KG, Detmold.
- BEITZ, H., H. H. SCHMIDT, E. HOERNICKE, H. SCHMIDT, 1991: Erste Ergebnisse der Analyse zur Anwendung von PSM und ihren ökologischen und toxikologischen Auswirkungen in der ehemaligen DDR, Mitteilungen der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Heft 274, 123 S.
- BEITZ, H., H. BLUMRICH, L. BUHR, A. RIEBEL, 1992a: Erfassung der durch Pflanzenschutzmittel verursachten Altlasten und Erarbeitung von Sanierungsmaßnahmen im Land Brandenburg. F/E-Bericht des Ministeriums für Umwelt, Naturschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg, FM/LM-92-338.15/38-20.
- BEITZ, H., L. BUHR, A. RIEBEL, 1992b: Zum Vorkommen von Pflanzenschutzmittelaltlasten in den ehemaligen agrochemischen Zentren, 48. Deutsche Pflanzenschutz-Tagung, Göttingen, Mitteilungen aus der BBA, H. 283, 124.
- MÜNZING, K., 2002: Schriftliche Mitteilung.
- RIEBEL, A., H. BEITZ, 1994: Erfassung von Pflanzenschutzmittel-Altlasten im Boden der ehemaligen agrochemischen Zentren, Nachrichtenblatt Deut. Pflanzenschutzd., 46 (4, 77-80).
- SCHMIDT, H. H., 1992: Zum Einsatz von Pflanzenschutzmitteln in landwirtschaftlichen Hauptkulturen der ehemaligen DDR, 48. Deutsche Pflanzenschutz-Tagung, Göttingen, Mitteilungen aus der BBA, H. 283, 279.

Zur Veröffentlichung angenommen: 10. Dezember 2002

Kontaktanschrift: Prof. Dr. Wilfried Pestemer, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Ökotoxikologie und Ökochemie im Pflanzenschutz, Berlin und Kleinmachnow, Königin-Luise-Str. 19, D-14195 Berlin