

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Ökotoxikologie im Pflanzenschutz, Kleinmachnow

Ökotoxikologische Untersuchungen zu Kelthane APS im Hopfenanbau

Teil 2: Untersuchungen zum Rückstandsverhalten von Dicofol in Wasser und Sediment nach Applikation von Kelthane APS

Ecotoxicological Studies on Kelthane APS in Hop Culture

Part 2: Investigations to the residue behaviour of dicofol in water and sediment after treatment with KELTHANE APS

Frank Seefeld und Axel C. W. Mueller

Zusammenfassung

Die Untersuchungen zur ökotoxikologischen Bewertung von Dicofol (Handelspräparat Kelthane APS) wurden vor dem Hintergrund der Harmonisierung der Grundlagen für die Pflanzenschutzmittelzulassungen innerhalb der EU durchgeführt. Nach Veröffentlichung der Befunde an Wasserorganismen und Collembolen (MUELLER et al., 1996) soll in dem vorliegenden Teil das Rückstandsverhalten von Dicofol in Wasser und Sediment dargelegt werden.

Unter Labor- und Freilandbedingungen wurde für p,p'-Dicofol ein schneller Abbau in Wasser ermittelt. Bei Sediment-Toxizitätstests im Labor wurden nach Applikation von 405, 810 und 1620 µg/l Kelthane APS im Wasser für p,p'-Dicofol Eliminationszeiten (DT50) von 7 bis 9 Stunden bestimmt. In einem Mikrokosmosversuch mit Wasser und Sediment konnte der schnelle Abbau des Wirkstoffes bestätigt werden, wobei nach Applikation von 7,5 bzw. 15,0 kg/ha Kelthane APS DT50-Werte von 6 bzw. 7 Stunden berechnet wurden. In Praxisversuchen in Hopfenanlagen der Hallertau wurden nach Applikation von 6,7 kg/ha bzw. 5,6 kg/ha Kelthane APS bei Abständen von 5 bis 10 m zwischen Hopfenanlage und Weiher infolge Abtrift maximale Rückstände von 1,1 µg/l (1992) und 0,4 µg/l p,p'-Dicofol (1993) bestimmt. Diese Konzentrationen entsprechen 0,6 % bzw. 0,3 % der applizierten Aufwandmenge bezogen auf eine mittlere Tiefe des Gewässers von 0,7 m. Im Vergleich zu den Medianwerten der Abtrifteckwerte (Anonym, 2000) entsprechen diese Konzentrationen ca. 22 % bzw. 47 % der zu erwartenden Abtrift.

Als Hauptmetabolit wurde p,p'-Dichlorbenzophenon (p,p'-DCBP) ermittelt, das bei den Laboruntersuchungen nach 24 bis 48 Stunden und bei den Freilanduntersuchungen nach 4 bis 16 Stunden sein Konzentrationsmaximum erreichte.

In Sediment wurde bei allen Versuchen eine mehrtägige Anreicherung und ein langsamer Abbau von p,p'-Dicofol beobachtet. Die Höhe der Maxima war der applizierten Menge proportional. Die Anreicherung des Wirkstoffes im Sediment erreichte nach 3 bis 14 Tagen ihr Maximum. Die Sediment/Wasser-Verteilungskoeffizienten sind zeitabhängig und liegen 28 Tage nach der Applikation im Bereich von 670 bis 940.

Stichwörter: Dicofol, Kelthane APS, Rückstände, Wasser, Sediment, Bestimmung

Abstract

The Investigations relating to the ecotoxicological evaluation on dicofol (commercial formulation Kelthane APS) were carried out on the background of the harmonisation of European authorisation of plant protection products. After publication of the results on aquatic organisms and springtails (MUELLER et al., 1996) the residue behaviour of dicofol in water and sediment is presented.

Under laboratory and field conditions a rapid degradation of the active ingredient took place in water. In water sediment toxicity tests, after application of 405, 810 and 1620 µg/l Kelthane APS, a disappearance time (DT50) from 7 to 9 hours were determined for p,p'-Dicofol. In a microcosm experiment with water and sediment the rapid disappearance of the active ingredient was confirmed. After application of 7.5 and 15.0 kg/ha Kelthane APS DT50 of 6 and 7 hours were calculated. In hop gardens in the Hallertau after application of 6.7 kg/ha and 5.6 kg/ha Kelthane APS, maximum residues of 1.1 µg/l in 1992 and 0.4 µg/l in 1993 were determined. These concentrations correspond to 0.6 and 0.3 % of the applied amount at a medium water depth of 70 cm. In comparison to the mean values of the spray drift (ANONYM, 2000) these concentrations represent 22 % and 47 % of the expected spray drift. The main metabolite p,p'-dichlorobenzophenone (p,p'-DCBP) reached the maximum concentration at 24 to 48 hours in the laboratory studies and at 4 to 16 hours in the outdoor experiments.

In the sediment an accumulation of dicofol over a period of several days and a slow decline was observed in all experiments. The accumulation of the active ingredient in the sediment reached its maximum from 3 to 14 d. The height of the maxima was proportional to the applied amount. The partition coefficients for sediment/water are dependent on the time and ranged from 670 to 940 after 28 days.

Key words: Dicofol, Kelthane APS, residues, water, sediment, determination

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Dicofol ist ein akarizider Wirkstoff, der bis 1988 im Präparat Kelthane in der Bundesrepublik Deutschland zur Spinnmilbenbekämpfung in Hopfen mit jährlich zwei Behandlungen mit ma-

ximal 7,5 kg/ha zugelassen war. Im Rahmen der Harmonisierung der PSM-Zulassung innerhalb der EU wurden Untersuchungen an einem neuen Dicolol-haltigen Präparat Kelthane APS vorgenommen, das DDT-ähnliche Verunreinigungen nur noch in Spuren enthält. Für dieses Präparat wurden weitere ökotoxikologische Daten benötigt. Durch Labor-, Mikrokosmos- und Freilandversuche im bayerischen Hopfenanbaugbiet Hallertau sollten die Auswirkungen von Kelthane-APS auf den Naturhaushalt untersucht werden. Zur Bestimmung der Toxizität des Präparates gegenüber benthischen Wasserorganismen wurden Sediment-Toxizitätstests an Larven der Zuckmücke (*Chironomus riparius*) durchgeführt, wobei gleichzeitig auch das Rückstandsverhalten von Dicolol in Wasser und in Sediment untersucht wurde. Über die Auswirkungen auf das Zooplankton und Bodenarthropoden (Collembolen) wurde im 1. Teil dieser Publikation berichtet (MUELLER et al., 1996). Im vorliegenden 2. Teil soll auf das Rückstandsverhalten von Dicolol im Wasser und im Sediment eingegangen werden.

2 Material und Methoden

Präparat und Standards

Kelthane APS 20 WP, Rohm & Haas, Milano, Italien, Charg. Nr. 00179, enthält 22 % Dicolol [2,2,2-Trichlor-1,1-bis(chlorphenyl)ethanol], das sich aus einem Gemisch der Isomeren mit 80,2 % p,p'-Dicolol und 16,2 % o,p'-Dicolol zusammensetzt.

Als Standards wurden p,p'-Dicolol, 99,9 % und o,p'-Dicolol, 99,8 % von Rohm & Haas sowie p,p'-Dichlorbenzophenon, 99,7 % und o,p'-Dichlorbenzophenon, 99,7 % von der Dr. Ehrenstorfer GmbH verwendet.

Sediment-Toxizitätstest

Der Sediment-Toxizitätstest an Larven der Zuckmücke (*Chironomus riparius*) wurde nach der Methode der BBA/IVA-Arbeitsgruppe „Sediment Toxicity Tests“ durchgeführt (DOHMEN und BARRETT, 1994; STRELOKE und KÖPP, 1995). Das künstliche Sediment bestand aus 70 % Quarzsand, 20 % Kaolin und 10 % gemahlenem Torf gemäß OECD-Richtlinie Nr. 207. Eine Woche vor Versuchsbeginn wurden die 3-l-Versuchsgefäße mit 180 g des Sedimentes in einer 2 cm dicken Schicht befüllt, befeuchtet und anschließend mit 2,7 l künstlichem Teichwasser auf eine Wassertiefe von 20 cm aufgefüllt. 1 Tag vor der Applikation wurden jeweils 25 Larven des 1. Larvenstadiums eingesetzt. Die Versuche wurden mit 6 Prüfgliedern und je 3 Wiederholungen angesetzt, wobei Kelthane APS in den Konzentrationen von 0, 90, 270, 810, 1620 und 3240 µg/l dosiert wurde.

Zur Überprüfung der Persistenz in Sediment wurde im Rahmen eines verlängerten Sediment-Toxizitätstests über einen Zeitraum von 168 Tagen in Gegenwart und in Abwesenheit von Zuckmückenlarven das Rückstandsverhalten untersucht. Dabei durchwühlten die älteren Zuckmückenlarven das Sediment in erheblichem Maße bei der Nahrungssuche und beim Bau ihrer Wohnröhren. Im Versuchszeitraum wurden 5 Generationen von Zuckmücken bis zum Imaginalschlupf geführt.

Mikrokosmos-Versuch

Innerhalb eines Halbfreiland-Versuches wurde in 150 l Mikrokosmen, die mit 5 cm Sediment aus einem Weiher der Hallertau und 30 cm Wasser befüllt waren, der Abbau von Dicolol im Zusammenhang mit den Auswirkungen auf das Zooplankton untersucht. Nach Spritzbehandlung über den Becken mit einer Aufwandmenge von 7,5 kg/ha sowie mit 15,0 kg/ha Kelthane APS wurde über einen Zeitraum von 16 Tagen die Rückstandsdynamik in Wasser bestimmt.

Freilandversuche

Die Freilanduntersuchungen wurden unter praxisüblichen Bedingungen an Weihern in der Hallertau durchgeführt, die sich in unmittelbarer Nähe und in der Hauptwindrichtung zu den Hopfenanlagen befanden. Am 28. 7. 1992 wurde am Standort Traich eine 1-ha-Hopfenanlage mit 6,7 kg/ha Kelthane APS behandelt. Im Jahre 1993 wurden die Messungen an den Standorten Kolmhof (unbehandelte Kontrolle), Haag und Traich durchgeführt. Die Behandlung der Hopfengärten erfolgte mit einer Aufwandmenge von 5,6 kg/ha Kelthane APS am 23. 6. 1993 in Haag und am 8. 7. 1993 in Traich. Die Abstände zwischen Hopfengärten und Weiher betragen in Traich 5 bis 10 m und in Haag 15 m. Als Wasserparameter wurden pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Leitfähigkeit und Temperatur erfasst. Die Probenahme erfolgte im Jahre 1992 in einer Entfernung von 2 m vom Ufer aus mittels einer Handpumpe aus den Wassertiefen 10 und 30 cm, wobei jeweils 5 Einzelproben zu einer Durchschnittsprobe vereinigt wurden. Im Jahre 1993 wurden die Proben mittels eines Universalprobennehmers der Fa. Hydrobios mit einem Volumen von 3,5 l vom Boot aus über die Gewässerfläche verteilt gezogen, wobei ebenfalls 5 Einzelproben zu einer Durchschnittsprobe vereinigt wurden.

Rückstandsanalytik

Probenaufarbeitung Wasser

Die Wasserproben wurden unmittelbar nach der Entnahme zur Stabilisierung des Wirkstoffes mit 6 N H₂SO₄ auf pH = 2 angesäuert und filtriert. 500 ml der angesäuerten Probe wurden dreimal mit jeweils 50 ml Dichlormethan ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Der Extrakt wurde am Vakuumrotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von 40 °C auf ein Volumen von 1 bis 2 ml eingengt, mit n-Hexan quantitativ in einen 20-ml-Spitzkolben überführt und anschließend zur Trockene eingengt.

Probenaufarbeitung Sediment

Die Sedimentproben wurden nach dem Trocknen an der Luft durch ein 2-mm-Sieb gesiebt und gründlich gemischt. 25 g des Sedimentes wurden mit 100 ml Wasser und 200 ml Aceton versetzt, 16 Stunden geschüttelt und nach Zusatz von 30 g Natriumchlorid mit 150 ml Dichlormethan reextrahiert. Die Reinigung der Extrakte erfolgt über eine Kieselgel-60-Aktivkohle-Säule und Elution mit 70 ml des Elutionsgemisches Dichlormethan/Aceton/Toluol (10/10/2).

Bestimmung

Die Bestimmung der thermisch instabilen Wirkstoffisomere o,p'- und p,p'-Dicolol sowie ihrer Hauptmetabolite o,p'- und p,p'-DCBP erfolgte gaschromatographisch unter den folgenden apparativen Bedingungen:

Gerät:	Gaschromatograph HP 5890 II mit Autosampler HP 7673
Detektor:	63 Ni-ECD
Trennsäule:	Fused Silica Kapillarsäule HP-1, 15 m, 0,52 mm i.D., 2,0 µm mit desaktivierter Vorsäule 2 m, 0,52 mm
Injektor:	On Column
Trärgas:	Stickstoff, 20 kPa, 5,4 ml/min
Spülgas:	Stickstoff, 32 ml/min
Trennsäulentemperatur:	70 °C, 0,5 min → 40 °C/min → 220 °C, 3 min → 5 °C/min → 230 °C, 20 min
Injektortemperatur:	Oven Track (3°)
Detektortemperatur:	280 °C
Injektionsdosis:	1 µl

Die Validierung der Messwerte wurde mittels GC/MS-Kopplung unter den folgenden apparativen Bedingungen vorgenommen:

Gerät:	GC/MS-System (Gaschromatograph HP 5890 II mit Autosampler HP 7673 und Quadropol-Massenspektrometer HP 5988A)		
Betriebsart:	EI, SIM		
Trennsäule:	Fused Silica Kapillarsäule, DB-17, 30 m, 0,32 mm i.D., 0,25 µm		
Injektor:	Splitt-Splittlos desaktivierter Liner mit H ₃ PO ₄ behandelt		
Eingangsdruck:	184 kPa		
Trennsäulentemperatur:	70 °C, 0,5 min → 15 °C/min → 220 °C, 22,5 min		
Injektortemperatur:	180 °C		
Ionenquellentemperatur:	200 °C		
Injektionsdosis:	1 µl		
SIM-Acquisition:	Gruppe	Wirkstoff	Zeit (min) m/z
	1	o,p'- und p,p'-DCBP	3 139, 250
	2	o,p'- und p,p'-Dicofol	20 139, 251

In Tabelle 1 sind für o,p'- und p,p'-Dicofol sowie o,p'- und p,p'-DCBP die Retentionswerte und kleinsten detektable Substanzmengen bei einem Signal/Rausch-Verhältnis von 3:1 dargestellt. In den Tabellen 2 und 3 sind die mit Wasser und Sediment ermittelten Wiederfindungsraten sowie die nach GORBACH u. a. (1991) berechneten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für o,p'- und p,p'-Dicofol sowie o,p'- und p,p'-DCBP ausgewiesen.

Tab. 1. Retentionszeiten (t_r) und kleinste detektable Substanzmengen (MDQ) der untersuchten Wirkstoffe

Wirkstoff	Gaschromatographie		GC/MS-Kopplung	
	t _r [min]	MDQ [g · 10 ⁻¹²]	t _r [min]	MDQ [g · 10 ⁻¹²]
o,p'-DCBP	9,15	5	15,46	28
p,p'-DCBP	10,33	4	15,61	33
o,p'-Dicofol	19,59	3	29,08	72
p,p'-Dicofol	20,07	3	28,74	58

Tab. 2. Wiederfindungsraten, Nachweis- [NG] und Bestimmungsgrenzen [BG] für o,p'- und p,p'-Dicofol sowie o,p'- und p,p'-DCBP in Wasser

Wirkstoff	Zusatz [µg/l]	Wiederfindungsrate [%]	NG [µg/l]	BG [µg/l]
o,p'-Dicofol	0,1	0,096	96,0	0,02
	1,0	0,948	94,8	0,05
	10,0	9,68	96,8	
p,p'-Dicofol	0,1	0,093	93,0	0,02
	1,0	0,067	96,7	
	10,0	8,90	89,0	
o,p'-DCBP	0,1	0,11	110	0,02
	1,0	1,07	107	
	10,0	0,077	77,0	0,05
p,p'-DCBP	0,1	0,077	77,0	0,05
	1,0	0,932	93,2	
	10,0			

Tab. 3. Wiederfindungsraten, Nachweis- [NG] und Bestimmungsgrenzen [BG] für o,p'- und p,p'-Dicofol sowie o,p'- und p,p'-DCBP in Sediment

Wirkstoff	Zusatz [µg/kg]	Wiederfindungsrate [%]	NG [µg/kg]	BG [µg/l]
o,p'-Dicofol	5	4,42	88,3	1
	10	8,25	82,5	
	100	86,2	86,2	5
p,p'-Dicofol	5	4,59	91,8	1
	10	10,7	106,6	
	100	93,7	93,7	5
o,p'-DCBP	10	8,52	85,2	1
	10	8,97	89,7	1

grenzen für o,p'- und p,p'-Dicofol sowie o,p'- und p,p'-DCBP ausgewiesen.

3 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Daten zur Rückstandsdynamik von Dicofol auf den Versuchsebenen des Labor-Toxizitätstests, des Mikrokosmos-Versuches im Freiland und des Feldversuches dargestellt und miteinander verglichen. Für die Metabolisierung hat der pH-Wert eine besondere Bedeutung, da Dicofol im alkalischen Milieu schneller abgebaut wird. In allen Wasserproben wurden schwach basische pH-Werte zwischen 7,2 und 9,4 gemessen (Tab. 4).

3.1 Sediment-Toxizitätstest

Im Rahmen des Sediment-Toxizitätstests zur Bestimmung der chronischen Toxizität gegenüber benthischen Larven der Zuckmücke (*Chironomus riparius*) wurden nach Applikation von 405, 810 und 1620 µg/l Kelthane APS Initialrückstände von 58, 104 und 270 µg/l p,p'-Dicofol in Wasser ermittelt (Abb. 1). Damit wurden zwischen 73 und 95 % der applizierten Menge nachge-

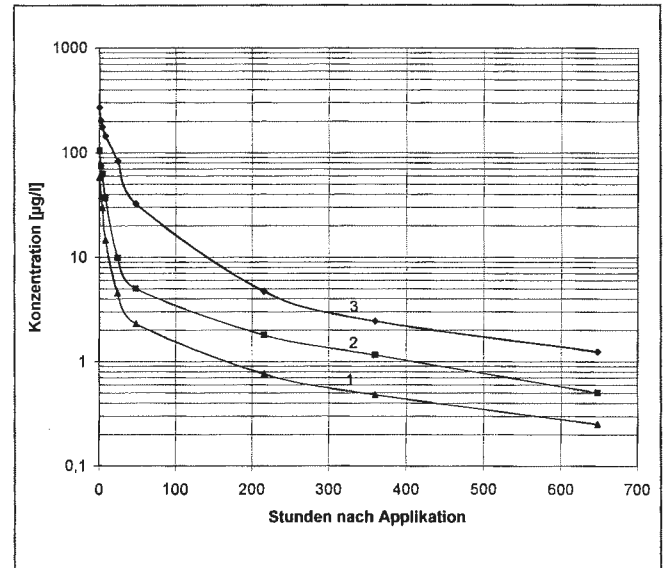


Abb. 1. Abbau von p,p'-Dicofol in Wasser nach Applikation von 405 (1), 810 (2) und 1620 µg/l Kelthane APS (3) innerhalb eines Sediment-Toxizitätstests.

wiesen. Die Rückstände von Dicofol in Wasser verringerten sich innerhalb von 27 Tagen auf etwa 0,3 %. Der Abbau verlief nach einer Reaktion Wurzel 1. Ordnung mit DT50-Werten von 7,1 bis 8,6 h. Als Hauptmetabolit trat p,p'-DCBP mit Konzentrationsmaxima bei 24 bzw. 48 Stunden nach der Applikation auf (Abb. 2).

Innerhalb eines verlängerten Sediment/Toxizitätstests wurden 1 Stunde nach Applikation von 810 µg/l Kelthane APS bei den Varianten mit und ohne Larven in Wasser Initialrückstände von 108 und 96 µg/l ermittelt, die sich innerhalb von 28 Tagen auf etwa 0,3 % verringerten (Abb. 3). Der DT50-Wert betrug für die Varianten mit und ohne Larvenbesatz 12 h. Der Dicofolmetabolit p,p'-DCBP erreichte bei beiden Varianten 24 Stunden nach der Applikation sein Konzentrationsmaximum mit 6,6 bzw. 10 µg/l.

Im Sediment wurde bei allen Versuchen eine Anreicherung des Wirkstoffes beobachtet. 24 Stunden nach der Applikation wurden bei Initialrückständen von 270 µg/l p,p'-Dicofol in Wasser im Sediment Rückstände von 440 µg/kg TS bestimmt. Das Kon-

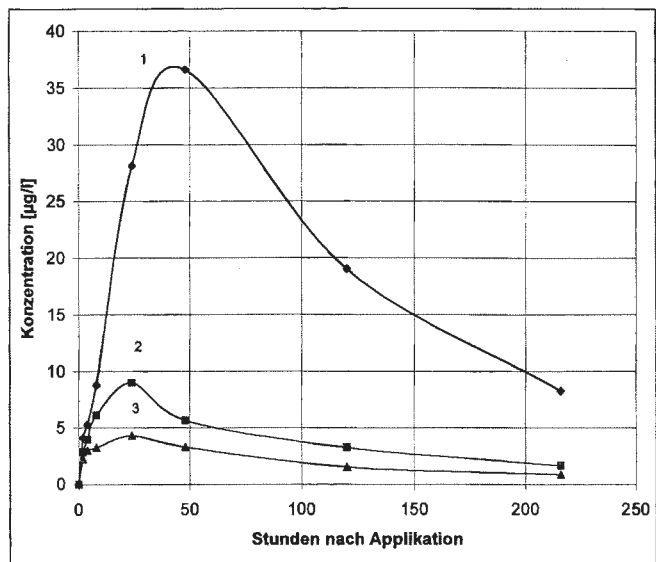


Abb. 2. Rückstandsdynamik von p,p'-DCBP in Wasser nach Applikation von 405 (1), 810 (2) und 1620 µg/l Kelthane APS (3) innerhalb eines Sediment-Toxizitätstests.

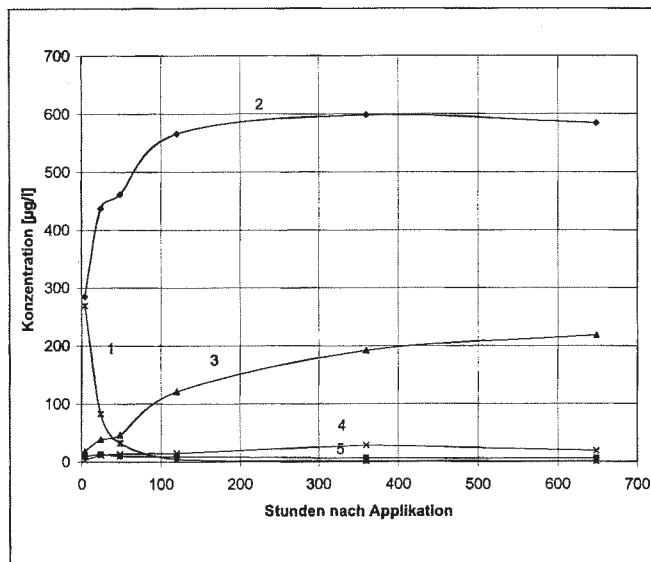


Abb. 4. Rückstände an Dicolol und p,p'-DCBP in Wasser und in Sediment nach Applikation von 810 µg/l Kelthane APS innerhalb eines Sediment-Toxizitätstests: 1: p,p'-Dicolol in Wasser, 2: p,p'-Dicolol in Sediment, 3: p,p'-DCBP in Sediment, 4: o,p'-DCBP in Sediment, 5: o,p'-Dicolol in Wasser.

zentrationsmaximum wurde am 14. Tag mit 600 µg/kg TS ermittelt (Abb. 4). In den Versuchsgliedern mit Initialkonzentrationen von 58, 104 und 270 µg/l p,p'-Dicolol im Wasser wurden am Ende des Versuches nach 27 Tagen im Sediment Rückstände von 120, 210 und 580 µg/kg TS ermittelt.

Die Untersuchung der Sedimente innerhalb des verlängerten Sediment/Toxizitätstests ergab bei einer Ausgangskonzentration von 108 µg/l im Wasser bis zum dritten Tag nach der Applikation eine Anreicherung bis zu 490 µg/kg TS. Nach Erreichen des Maximums erfolgte innerhalb von 28 Tagen ein Abnahme der Wirkstoffkonzentration um 60%. Danach war ein langsamer Abbau des Wirkstoffes zu verzeichnen (Abb. 5). Dabei unterschied sich die Rückstandsdynamik in den Ver-

suchsgliedern mit und ohne Zuckmückenlarven erst zum Ende der Versuchsdauer nach 168 Tagen und zeigte, dass in Gegenwart von Zuckmückenlarven, die Dicololabnahme um 10% stärker war. Der Dicololmetabolit p,p'-DCBP erreichte im Sediment bei beiden Varianten nach 28 Tagen sein Konzentrationsmaximum, wobei Konzentrationen von 94 und 122 µg/kg TS bestimmt wurden.

3.2 Mikrokosmos-Versuch

In Abbildung 6 ist die Rückstandsdynamik von p,p'-Dicolol und p,p'-DCBP in Wasser dargestellt, die nach Spritzbehandlung von Mikrokosmen mit 7,5 bzw. 15,0 kg/ha Kelthane APS ermittelt wurden. Die höchsten Rückstände an p,p'-Dicolol in Wasser

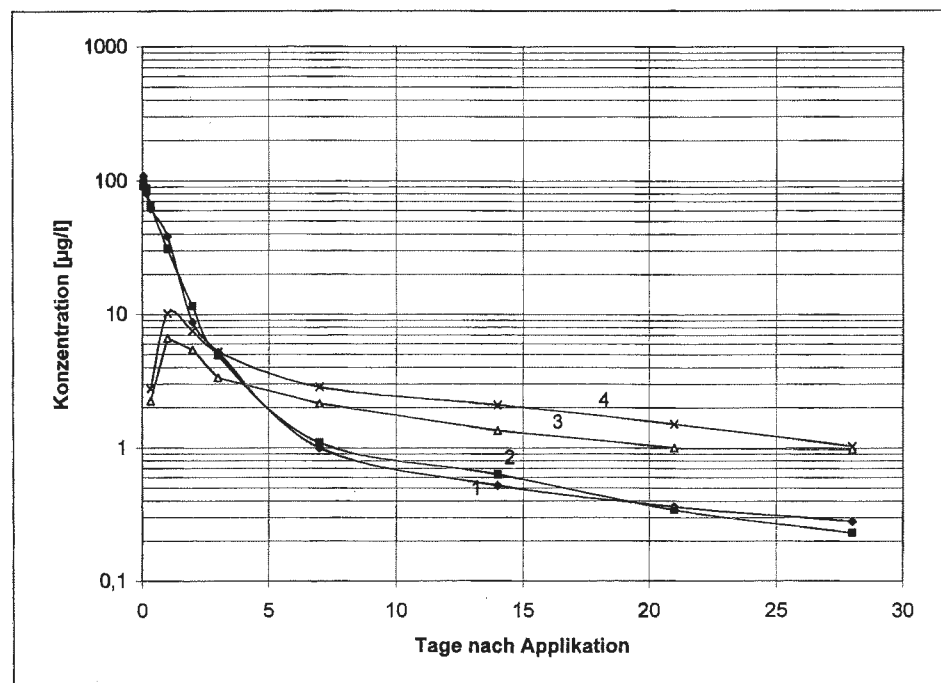
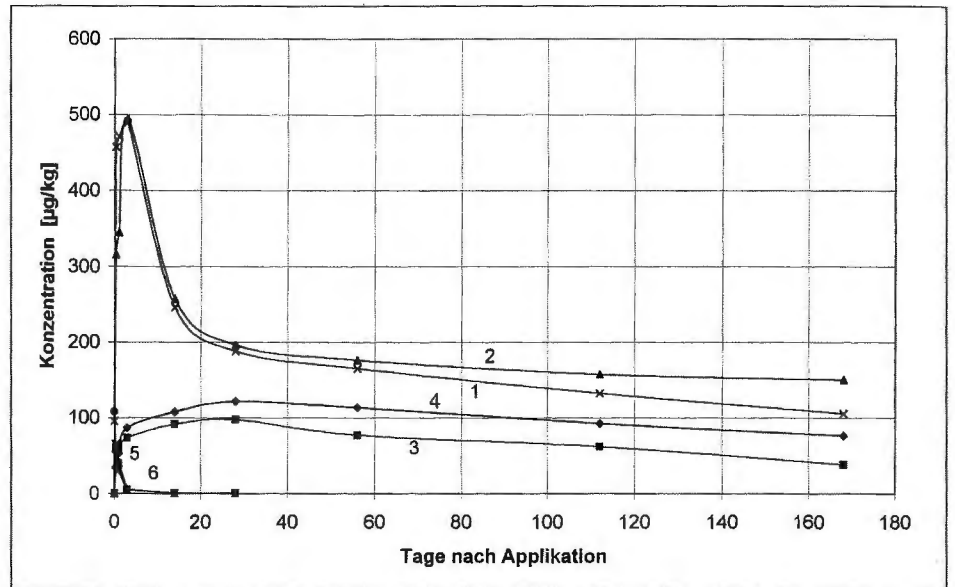


Abb. 3. Rückstandsdynamik von p,p'-Dicolol in Wasser nach Applikation von 810 µg/l Kelthane APS in Gegenwart und in Abwesenheit von Zuckmückenlarven innerhalb eines verlängerten Sediment-Toxizitätstests: 1: p,p'-Dicolol mit Larven, 2: p,p'-Dicolol ohne Larven, 3: p,p'-DCBP mit Larven, 4: p,p'-DCBP ohne Larven.

Abb. 5. Rückstände an Dicofol und DCBP in Wasser und in Sediment nach Applikation von 810 µg/l Kelthane APS innerhalb eines Sediment-Toxizitätstests 1: p,p'-Dicofol in Sediment mit Zuckmückenlarven, 2: p,p'-Dicofol in Sediment ohne Zuckmückenlarven, 3: p,p'-DCBP in Sediment mit Zuckmückenlarven, 4: p,p'-DCBP in Sediment ohne Zuckmückenlarven, 5: p,p'-Dicofol in Wasser mit Larven, 6: p,p'-Dicofol in Wasser ohne Larven.



wurden 2 Stunden nach der Behandlung mit 129 bzw. 210 µg/l gemessen. Dies entspricht 32% bzw. 26% der applizierten Menge. Innerhalb eines Tages sinkt die Dicofol-Konzentration im Wasser auf ein Zehntel der Maximalkonzentration ab. Bei pH-Werten zwischen 7,3 und 8,4 wurden DT50-Werte von 8,1 und 6,0 Stunden errechnet. Der Hauptmetabolit p,p'-DCBP erreichte nach 8 bzw. nach 16 Stunden seinen Maximalwert mit 73 µg/l bzw. mit 166 µg/l.

3.3 Freilandversuche

Die im Rahmen der Freilanduntersuchungen in den Jahren 1992 und 1993 an Weihern bei Traich und Haag ermittelten Rückstandswerte für o,p'- und p,p'-Dicofol sowie p,p'-DCBP sind in den Abbildungen 7 bis 9 dargestellt.

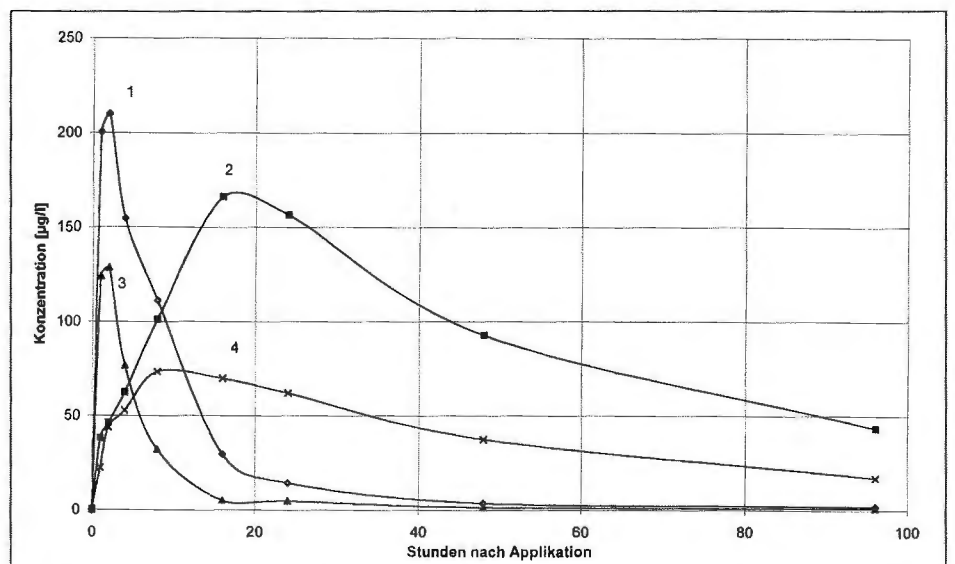
Im Versuch Traich (1992) trieb der Wind den Sprühnebel mit Windgeschwindigkeiten von 1,8 bis 2,0 m/s direkt auf das Gewässer. In den Proben aus Wassertiefen von 10 und 30 cm wurden 1 Stunde nach der Applikation Rückstände von 1,0 bzw. 1,1 µg/l ermittelt (Abb. 7). Da zwischen den aus zwei Wasserhorizonten gezogenen Proben keine signifikanten Unterschiede bestanden, wurde auf eine schnelle Verteilung im Wasser geschlossen.

Für das zweite Dicofol-Isomere o,p'-Dicofol wurden in den unterschiedlichen Wassertiefen ebenfalls annähernd gleiche maximale Konzentrationen von 0,16 und 0,17 µg/l ermittelt. Die Konzentration beider Dicofol-Isomere verringerte sich innerhalb eines Tages um 90%, dagegen wurden vom Hauptmetaboliten p,p'-DCBP, dessen maximale Rückstände mit 1,2 µg/l gemessen wurden, 9 Tage nach dem Abtrift-Ereignis noch 0,26 µg/l, d.h. etwa 20% der ermittelten Maximalkonzentration nachgewiesen.

Die Witterung während der Applikation im Jahre 1993 war durch Temperaturen um 20 °C und durch leichten Wind aus unterschiedlichen Richtungen gekennzeichnet. Unter diesen Bedingungen wurden in Haag maximale Rückstände von 0,14 µg/l und in Traich von 0,40 µg/l ermittelt (Abb. 8 und Abb. 9). In Haag verringerte sich die Konzentration in Wasser nach dem Eintrag bereits nach wenigen Stunden so weit, dass sie unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l lag (Abb. 9).

Im Weiher Traich (1993) wurde nach 7 Tagen ein erneuter Konzentrationsanstieg für Dicofol auf 0,28 µg/l gemessen, der auf ein Starkregenereignis (Niederschlagsmengensumme 76 mm) mit Abschwemmung aus dem Einzugsgebiet der benachbarten Hopfenanlage zurückgeführt wird. Der abflusslose Weiher liegt in einer Senke, ist von zwei Seiten von Hopfenanlagen

Abb. 6. Rückstandsdynamik von p,p'-Dicofol und p,p'-DCBP nach Spritzbehandlung über Mikrokosmen mit 7,5 und 15,0 kg/ha Kelthane APS. 1: p,p'-Dicofol, 15 kg/ha; 2: p,p'-DCBP, 15 kg/ha; 3: p,p'-Dicofol, 7,5 kg/ha; 4: p,p'-DCBP, 7,5 kg/ha.



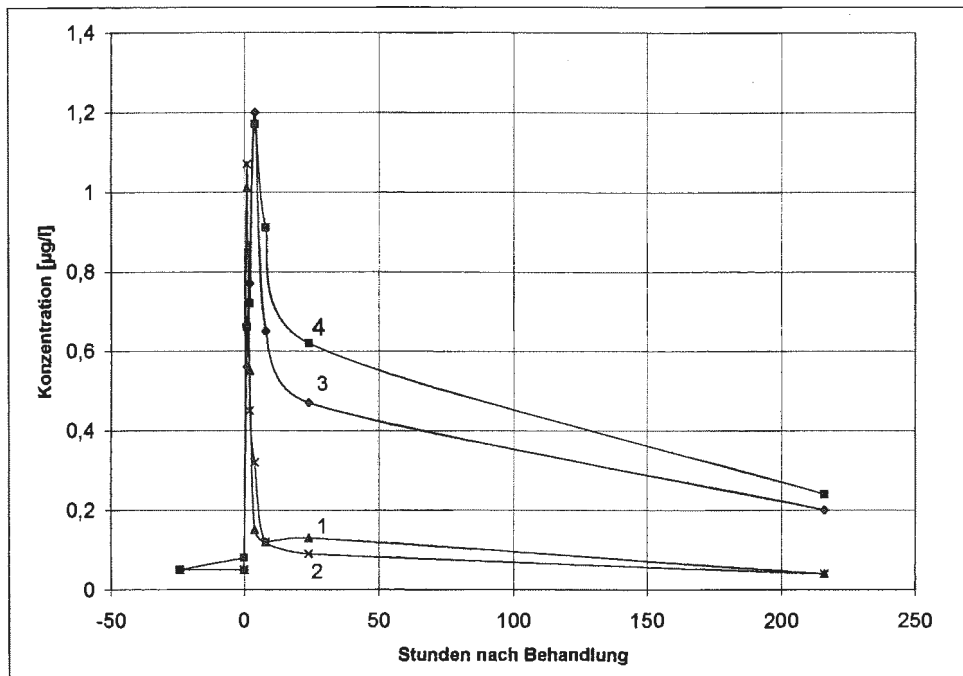


Abb. 7. Rückstände an p,p'-Dicofol und p,p'-DCBP im Wasser eines Weihers in Traich nach Behandlung eines Hopfengartens mit 6,7 kg/ha Kelthane APS am 28. 7. 1992, Wassertiefe = 10 cm und 30 cm. 1: p,p'-Dicofol, 10 cm; 2: p,p'-Dicofol, 30 cm; 3: p,p'-DCBP, 10 cm; 4: p,p'-DCBP 30 cm.

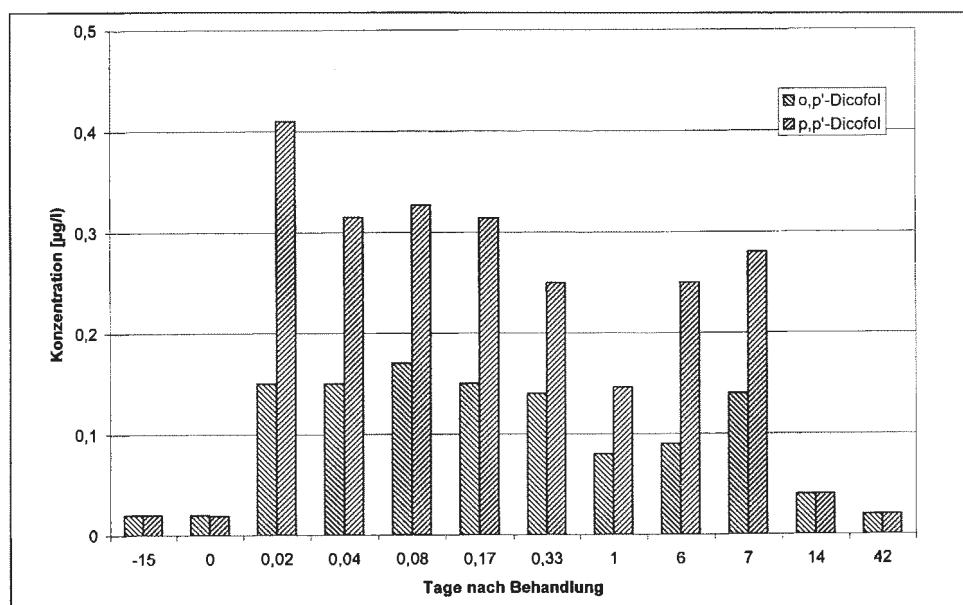
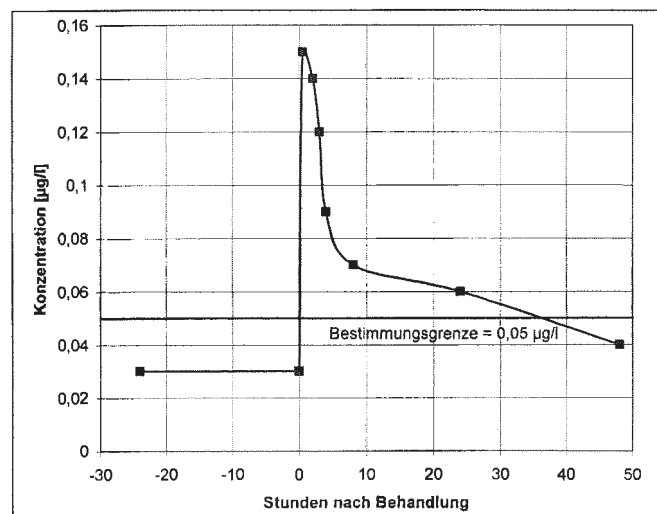


Abb. 8. Rückstände an p,p'- und o,p'-Dicofol im Wasser eines Weihers in Traich nach Behandlung eines Hopfengartens mit 5,6 kg/ha Kelthane APS am 8. 7. 1993.



umgeben und ist deshalb für den Eintrag von Abschwemmungen exponiert. Im oberen Bodenhorizont (0 bis 10 cm) der Hopfenanlage wurden zu diesem Zeitpunkt Rückstände von 600 µg/kg p,p'-Dicofol bestimmt (SEEFELD und MUELLER, 1995). 14 Tage nach der Behandlung lagen die Dicofol-Rückstände im Wasser des Weihers unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l.

4 Diskussion

Rückstände in Wasser

Aus den Rückstandsuntersuchungen geht hervor, dass Dicofol in künstlichen und natürlichen Gewässern innerhalb kurzer Zeit abgebaut wird. Die ermittelten Eliminierungszeiten liegen im Be-

Abb. 9. Rückstände an p,p'-Dicofol im Wasser eines Weihers in Haag nach Behandlung eines Hopfengartens mit 5,6 kg/ha Kelthane APS am 22. 6. 1993.

Tab. 4. Zusammenstellung der berechneten Eliminierungszeiten [DT-50], pH-Bereich, Zeitraum [ZR], Anzahl der Messungen [n] und oberen Grenzen des Vertrauensbereiches [OGVB] für p,p'-Dicofol bei Labor- und Freilanduntersuchungen

Versuch	Aufwandmenge Kelthane APS	pH-Bereich	Zeitraum	Anzahl	DT50 [h]	OGVB
Laborversuch	0,83 kg/ha	7,7–8,1	1–120 h	4	5,8	14,0
Sediment Toxizitätstest	405 µg/l	7,2–7,5	1–648 h	10	8,6	13,9
Sediment Toxizitätstest	810 µg/l	7,2–7,5	1–648 h	10	7,6	11,8
Sediment Toxizitätstest	1620 µg/l	7,2–7,5	1–648 h	10	7,1	10,1
Verlängerter Sediment-Toxizitätstest mit Zuckmückenlarven	810 µg/l	7,3–7,9	0–56 d	9	12,6	18,0
Verlängerter Sediment-Toxizitätstest ohne Zuckmückenlarven	810 µg/l	7,6–8,0	1–56 d	9	12,0	18,2
Mikrokosmosversuch	7,5 kg/ha	7,9–8,5	1–384 h	10	8,1	13,4
Mikrokosmosversuch	15,0 kg/ha	7,0–8,8	1–384 h	10	6,0	8,4
Freilandversuch Traich, 1992, Wassertiefe: 10 cm	6,7 kg/ha	8,6–8,8	1–8 h	4	1,5	4,8
Freilandversuch Traich, 1992, Wassertiefe: 30 cm	6,7 kg/ha	8,6–8,8	1–8 h	4	1,6	3,6
Freilandversuch Traich, 1993,	5,6 kg/ha	7,9–9,2	1–24 h	5	12,2	13,3
Freilandversuch Haag, 1993,	5,6 kg/ha	8,9–9,4	1–24 h	6	10,8	23,8

reich von 1,5 bis 12 Stunden. Tabelle 4 enthält eine Zusammenstellung der bei Labor-, Mikrokosmos- und Freilanduntersuchungen berechneten Eliminierungszeiten [DT50], pH-Bereiche, Versuchszeiten und oberen Grenzen des Vertrauensbereiches [OGVB] für p,p'-Dicofol. Der Abbau verläuft bei allen Versuchen nach einer Reaktion Wurzel 1. Ordnung. Der schnellste Abbau war bei dem Versuch Traich (1992) zu verzeichnen, bei dem pH-Werte von 8,6 bis 8,8 und Wassertemperaturen bis zu 28 °C gemessen wurden. Dieser Befund stimmt mit Untersuchungen von WALSCH und HITES (1979) überein, die ermittelten, dass p,p'-Dicofol bei Temperaturen von 23 °C innerhalb von 60 Minuten hydrolysiert wird.

Im Folgenden werden Überlegungen vorgestellt, die Messergebnisse der Freilandversuche mit den Medianwerten der Abtriftuntersuchungen von GANZELMEIER et al. (1995) zu vergleichen. Es werden dabei die aktuellen Medianwerte der Abtrifteckwerte für Hopfen (ANONYM, 2000) zugrunde gelegt. In der Tabelle der Medianwerte ist ausgewiesen, dass in 10 m Entfernung von der Hopfenanlage eine Abtrift von 2,91% der Aufwandmenge erwartet wird. In unserem Versuch in Traich 1992 wurden in der Hopfenanlage 6,7 kg Kelthane APS ausgebracht, was einem Eintrag von 118 mg p,p'-Dicofol/m² entspricht. In einer Entfernung von 10 m werden demnach 3,44 mg/m² Wirkstoff erwartet, jedoch nur 0,75 mg/m² gefunden. Dieser Wert ergibt sich unter Berücksichtigung einer mittleren Gewässertiefe von 0,7 m und der gleichmäßigen Verteilung der im Wasser nachgewiesenen Rückstände von 1,07 µg/l. Der ermittelte Eintrag entspricht 22% der erwarteten Abtrift des Medianwertes. Zugleich entspricht dies 0,6% der im Hopfenbestand applizierten Wirkstoffmenge.

In dem Versuch Traich 1993 wurden die Proben vom Boot aus über die gesamte Gewässerfläche verteilt gezogen. Dementsprechend wurde die Berechnung der Abtrift durch Integration der Abtriftwerte in den Grenzen von 10 bis 40 m bezogen auf die Gewässergröße errechnet. Das Ergebnis ist in Tab. 5 dargestellt und belegt, dass bei einer Dicofol-Konzentration von 0,4 µg/l im Gewässer 0,3% der applizierten PSM-Wirkstoffmenge in das Gewässer gelangt sind. Der ermittelte Eintrag von 0,28 mg/m² beträgt 47% des nach den Medianwerten erwarteten Wertes.

Die Berechnungen der Abtrift für den Weiher Haag wurden analog durchgeführt (Tab. 5).

Entsprechend dem Abstand des Weihers von 15 m zu der Hopfenanlage und dem Durchmesser des Weihers von 76 m wurde die Integration der Medianwerte in den Grenzen von 15 bis 91 m vorgenommen und eine mittlere Abtrift von 0,127% berechnet.

Nach Applikation von 5,625 kg Kelthane APS/ha ergibt sich daraus als Erwartungswert ein mittlerer Eintrag von 0,13 mg p,p'-Dicofol/m². Aus dem experimentell ermittelten Maximalrückstand in Wasser von 0,14 µg/l wurde bei einer mittleren Wassertiefe von 40 cm ein Eintrag von 0,06 mg/m² berechnet. Das entspricht 0,06% der ausgebrachten Menge und 44% des nach den Medianwerten erwarteten Wertes. Die Einträge von Dicofol in die Gewässer liegen demnach um das 2- bis 5-fache niedriger als die Abtriften nach den Medianwerten (ANONYM, 2000).

Rückstände in Sediment

In Sediment wurden für p,p'-Dicofol bei allen Versuchen eine starke Akkumulation und ein langsamer Abbau beobachtet. Für das Sorptionsverhalten des Wirkstoffes wurden Verteilungskoeffizienten k_d aus der Konzentration im Sediment c_s (µg/kg) und der Konzentration in Wasser c_w (µg/l) bestimmt. Die berechneten Sediment/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($k_d = c_s/c_w$) sind zeitabhängig und liegen 28 Tage nach der Applikation im Bereich von 670 bis 940 (Abb. 10). Unter den gleichen Versuchsbedingungen wurden nach Applikation von 8 bzw. 16 µg/l E605 forte für Parathion nach 28 Tagen Sediment/Wasser-Verteilungskoeffizienten von 120 und 183 bestimmt. Die starke Akkumulation von Dicofol ist auf die hohe Sorptionsfähigkeit des lipophilen Wirkstoffes zurückzuführen, dessen Verteilungskoeffizient

Tab. 5. Berechnung des theoretisch möglichen Eintrages an p,p'-Dicofol in die untersuchten Gewässer infolge Abtrift

Ort	Traich 1992	Traich 1993	Haag 1993
Aufwandmenge in kg Kelthane APS/ha	6,7	5,6	5,6
Aufwandmenge in kg p,p'-Dicofol/ha	1,18	0,99	0,99
Bodensediment in mg p,p'-Dicofol/m ²	118	99	99
Abstand der Hopfenanlage zum Weiher in m	10	10	15
Durchmesser der Weiher in m	30	30	76
Medianwerte der Abtrift im Bereich der Weiher in %	2,91 ¹⁾	0,603 ²⁾	0,127 ²⁾
Erwarteter Eintrag an p,p'-Dicofol in mg/m ²	3,44	0,598	0,126
Mittlere Wassertiefe in cm	70	70	40
Erwartete Konzentration in Wasser in µg p,p'-Dicofol/l	4,914	0,855	0,18
Gemessene Konzentration in µg p,p'-Dicofol/l	1,07	0,4	0,14
Gemessener Eintrag in mg/m ²	0,75	0,28	0,056
Gemessener Eintrag/Erwarteter Eintrag lt. Medianwerten in %	21,8	46,8	44,4

¹⁾ Medianwert der Abtrift im Abstand von 10 m für Hopfen (ANONYM, 2000)

²⁾ Integrierte Werte der Medianwerte der Abtrift für Hopfen bezogen auf die Gewässergröße

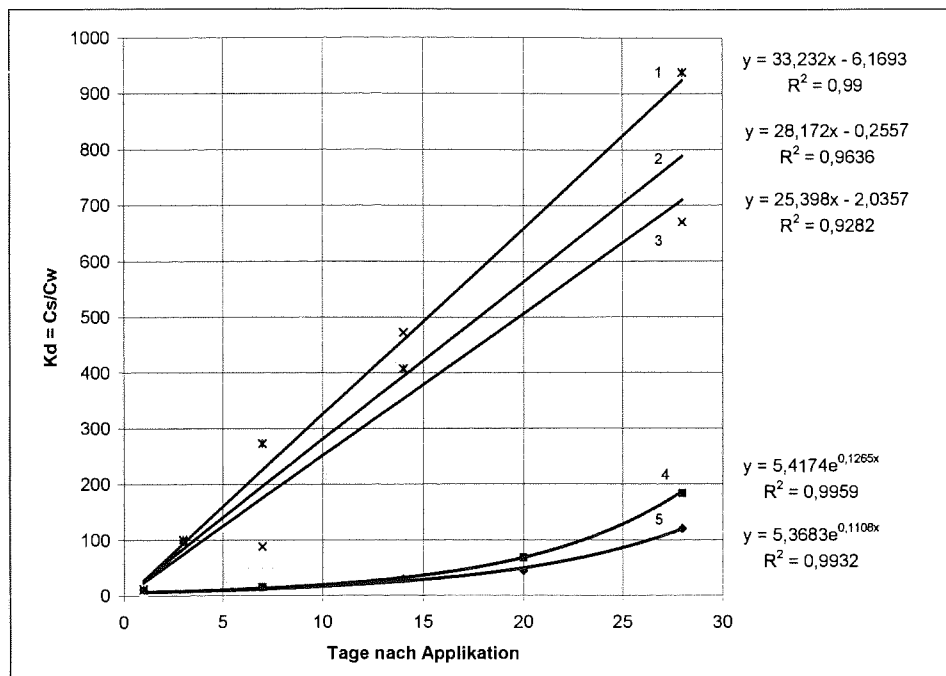


Abb. 10. Sediment/Wasser-Verteilungskoeffizienten für p,p'-Dicofol. 1:810 µg/l Kelthane APS ohne Zuckmückenlarven, 2: 1620 µg/l Kelthane APS mit Zuckmückenlarven, 3: 810 µg/l Kelthane APS mit Zuckmückenlarven, 4:8 µg/l E605 forte mit Zuckmückenlarven, 5:16 µg/l E605 forte mit Zuckmückenlarven.

bei 5000 liegt ($\log K_{OC} = 3,7$). Die Sorptionsfähigkeit wird auch durch den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log P_{OW}$) charakterisiert, der für p,p'-Dicofol 4,3 beträgt. WALCH und HITES (1979) machten die Beobachtung, dass in Oberflächenwasser ein großer Anteil des Wirkstoffes an suspendierten Partikeln sowie an Sediment gebunden ist. Eaton et al. (1983) konnten zeigen, dass Seewasser mit einem Gehalt von 65 mg/l an Tonpartikeln zu einer Reduzierung der Bioakkumulation bei der Dickkopf-Elritze (*Pimephales promelas*) um 35 % führt. Die Autoren interpretieren dieses Resultat dahingehend, dass 30 % des Dicofol in Wasser an Tonpartikel gebunden vorliegt und somit nicht bioverfügbar sind. Bei Untersuchungen mit ¹⁴C-markiertem Dicofol in Gegenwart von sandigem bzw. lehmigem Sediment ermittelten FROST und HORSTMEIER (1993) eine schnelle Bindung des Wirkstoffes an das Sediment und beobachteten, dass nach 99 Tagen 30 bis 40 % des Wirkstoffes in nicht extrahierbarer Form vorliegt.

Als Hauptmetabolit wurde in allen Sedimenten p,p'-DCBP nachgewiesen. Die Metabolisierung setzte schnell ein. Der Metabolit zeichnete sich gegenüber dem Wirkstoff durch eine größere Stabilität im Sediment aus und erreichte bei mehreren Versuchen erst bei Versuchsende nach 28 Tagen sein Konzentrationsmaximum.

Zusammenfassend kann somit eingeschätzt werden, dass Dicofol in Wasser wenig stabil ist, jedoch leicht an Sediment sorbiert wird, worin es eine erhebliche Persistenz aufweist.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich beim Institut für Hopfenforschung der Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau

für die Ausbringung des Präparates und die Unterstützung bei den Feldversuchen. Ebenso danken sie Frau K. JÄNICKE, Frau A. THIELE und Herrn W. TUNKEL für die gewissenhafte Durchführung der Laborarbeiten.

Literatur

- ANONYM, 2000: Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Bundesrepublik Deutschland, Richtlinien für die Prüfung von Pflanzenschutzmitteln und Pflanzenschutzgeräten. Teil VII, 1–2.3.3, Verfahren zur Eintragung von Pflanzenschutzgeräten in den Abschnitt „Abtrift“ des Verzeichnisses „Verlustmindernde Geräte“, Anlage 1
- DOHMEN, G. P., K. L. BARRETT, 1994: A proposed test method for the assessment of the pesticide impact on sediment dwelling larvae of the midge *Chironomus riparius*. In: I. R. HILL, F. HEIMBACH, P. LEEUWANGH, P. MATTHIESSEN (eds.). Freshwater field tests for hazard assessment of chemicals, Lewis Publishers, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 485–491.
- EATON, J. G., V. R. MATTSON, L. H. MUELLER, D. K. TANNER, 1983. Effects of suspended clay on bioconcentration of Kelthane[®] in fathead minnows. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 12, 439–445.

- FROST, M., H. HORSTMEIER, 1993: Abbaubarkeit und Verbleib von Dicofol im Wasser/Sediment-System, Institut für Ökologische Chemie der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Bericht.
- GANZELMEIER, H., D. RAUTMANN, R. SPANGENBERG, M. STRELOKE, M. HERRMANN, H. J. WENZELBURGER, H.-F. WALTER, 1995: Studies on the spray drift of plant protection products. Mitt. Biol. Bundesanst. Land- und Forstwirtschaft. Berlin-Dahlem, H. 305. 111 S.
- GORBACH, S. G., U. BOSS, H. P. THIER, H. FREHSE, W. D. WEIHMANN: Statistische Beurteilung von Analysenverfahren und Analyseergebnissen. In Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, 1.–11. Lieferung VCH Verlagsges., 1991.
- MUELLER, A. C. W., F. SEEFELD, A. SÜSS, 1996: Ökotoxikologische Untersuchungen zu Kelthane APS im Hopfenanbau. Teil 1: Untersuchungen zur Wirkung von Kelthane APS auf Gewässerorganismen und Collembolen. Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutz. 48, 220–226.
- SEEFELD, F., A. MUELLER, 1994: Zur Wirkung des Akarizids Kelthane (Dicofol) auf den Naturhaushalt. Mitt. Biol. Bundesanst. Land- und Forstwirtschaft. Berlin-Dahlem H. 301, 486.
- SEEFELD, F., A. C. W. MUELLER, 1995: Zur Wirkung des Akarizids Kelthane (Dicofol) auf den Naturhaushalt. Gesunde Pflanzen 47, 101–105.
- STRELOKE, M., H. KÖPP, 1995: Long-term toxicity test with *Chironomus riparius*: Development an validation of a new test system. Mitt. Biol. Bundesanst. Land- und Forstwirtschaft. Berlin-Dahlem, H. 315, 96 S.
- WALSH, P. R., R. A. HITES, 1979: Dicofol solubility and hydrolysis in water. Environ. Contam. Toxicol. 22, 305–311.
- Sammelmethode S 2, in Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. Methodensammlung. Hrsg. Deutsche Forschungsgemeinschaft, VCH Verlagsgesellschaft m.b.H. 1.–11. Lieferung (1991).

Zur Veröffentlichung angenommen: 15. Oktober 2000

Kontaktanschrift: Dr. sc. nat. Frank Seefeld, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Ökotoxikologie im Pflanzenschutz, Königin-Luise-Str. 19, D-14195 Berlin, E-mail: F.Seefeld@bba.de