

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Fachgruppe Chemische Mittelprüfung, Braunschweig und Kleinmachnow

## Untersuchungen zum Rückstandsverhalten von Pflanzenschutzmitteln an Zierpflanzen

Determination of residues of plant protection products on ornamentals

Von Ursula Banasiak, Uta Bergner, Rainer Binner, Michael Glitschka, Hans-Gerd Nolting, Christine Reichmann und Sigrun Teichmann

### Zusammenfassung

Zur Ermittlung des Abnahmeverhaltens von Oberflächenrückständen der Wirkstoffe Bitertanol, Deltamethrin, Endosulfan, Fenprothrin, Methiocarb, Methomyl, Parathion, Pirimicarb, Pyrazophos und Triforin wurden in den Jahren 1992–1994 Chrysanthemen in Gewächshauskultur mit den entsprechenden Pflanzenschutzmitteln behandelt. Die Parathion- und Pirimicarb-Rückstände nahmen so schnell ab, daß selbst nach dreimaliger praxisgemäßer Behandlung keine Anreicherung festzustellen war. Auch die Endosulfan- und Methomyl-Rückstände verringerten sich nach nur einer Anwendung schnell. Im Falle der untersuchten Pyrethroide Deltamethrin und Fenprothrin wurde eine Anreicherung der Wirkstoffkonzentration nach Dreifachbehandlung festgestellt, die Oberflächenrückstände waren aber wegen der niedrigen Aufwandmengen relativ gering. Die Oberflächenrückstände von Pyrazophos, Triforin und Methiocarb reicherten sich ebenfalls von Anwendung zu Anwendung an. Bitertanol erwies sich nach nur einer Behandlung als persistent. Die Extraktion mit organischen Lösungsmitteln führte zur Bestimmung der Oberflächenrückstände. Zur Abschätzung des Anteils an abstreifbaren Rückständen, die durch Extraktion mit Wasser unter Tensidzusatz bestimmt werden, wurde zusätzlich ein Versuch zum Vergleich der eingesetzten Verfahren durchgeführt.

**Stichwörter:** Pflanzenschutzmittel, Exposition, Gewächshaus, Oberflächenrückstände, abstreifbare Rückstände, Zierpflanzen

### Abstract

To determine the decline of surface residues of a number of plant protection products, glasshouse chrysanthemum crops were sprayed between 1992 and 1994 with products containing the active substances bitertanol, deltamethrin, endosulfan, fenprothrin, methiocarb, methomyl, parathion, pirimicarb, pyrazophos and triforin. The residues of parathion and pirimicarb declined so rapidly that there was no accumulation even after treating the crop three times as usual. The residues of endosulfan and methomyl, too, declined rapidly after one treatment. The tested pyrethroid substances deltamethrin and fenprothrin were observed to accumulate after three treatments. Still, the surface residues remained relatively low because of the low application rates. The surface residues of pyrazophos, triforin and methiocarb accumulated with every treatment. Bitertanol turned out to be persistent after one treatment only. Furthermore, a trial was carried out to determine the differences between surface residues extracted by organic solvents and foliar dislodgeable residues extracted by water containing tensid.

**Key words:** Pesticides, exposure, glasshouse, surface residues, foliar dislodgeable residues, ornamentals

### 1 Einleitung und Problemstellung

Rückstände von Pflanzenschutzmitteln auf Pflanzenoberflächen werden in der Literatur im Zusammenhang mit der Erarbeitung von Sicherheitszeiten für das Wiederbetreten behandelter Pflanzenbestände diskutiert (GOEDICKE, 1987; 1988; KNAAK, 1980; KNAAK et al., 1980; POPENDORF, 1992; BROUWER et al. 1992; VAN HEMMEN et al., 1992; PAPANTONI, et al., 1995). Zum Schutze des Anwenders von Pflanzenschutzmitteln im Freiland und in Gewächshausanlagen wurde von der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA) gemeinsam mit dem Industrieverband Agrar e.V. (IVA) ein Konzept entwickelt, das es ermöglicht, anhand von Risikoabschätzungen entsprechende Schutzmaßnahmen abzuleiten (LUNDEHN et al., 1992; Biologische Bundesanstalt 1993). Diese Grundsätze zur Sicherung des Gesundheitsschutzes für den Anwender von Pflanzenschutzmitteln vernachlässigen die auf Blattoberflächen vorhandenen Rückstände, die möglicherweise eine Expositionsquelle für Gärtner bei Pflege- und Erntearbeiten in behandelten Pflanzenbeständen darstellen könnten (KLEINEKE-BORCHERS, 1991). Ein entsprechendes Anwenderschutzkonzept unter besonderer Berücksichtigung der dermalen Exposition wird zur Zeit vom IVA erarbeitet (KREBS u. a., 1995).

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch die Ermittlung der Oberflächenrückstände zahlreicher Pflanzenschutzmittel einen Beitrag zur Bewertung der potentiellen Exposition von in Gewächshausanlagen beschäftigten Personen bei Pflege- und Erntearbeiten in behandelten Kulturpflanzenbeständen zu leisten. Eine toxikologische Bewertung ist jedoch nicht Ziel dieser Publikation, da an dieser Stelle keine Aussagen zum Übergang der Rückstände von der Pflanze auf den Mensch und zur Resorption durch die Haut getroffen werden können.

Als Modellpflanzen wurden Chrysanthemen wegen der großen wirtschaftlichen Bedeutung im Zierpflanzenbau gewählt. Als Pflanzenschutzmittel wurden die Insektizide Deltamethrin, Endosulfan, Fenprothrin, Methiocarb, Methomyl, Parathion und Pirimicarb sowie die Fungizide Bitertanol, Pyrazophos und Triforin eingesetzt. Die Auswahl der Wirkstoffe erfolgte auf der Grundlage einer von KLEINEKE-BORCHERS (1991) durchgeführten Erhebung über den Einsatz von Pflanzenschutzmitteln in neun deutschen Schnittblumenbetrieben.

Parallel zur Bestimmung der Oberflächenrückstände auf den Pflanzenblättern wurden die Wirkstoffkonzentrationen in der Gewächshausluft gemessen. Diese Untersuchungsergebnisse sind jedoch Gegenstand einer gesonderten Publikation (BINNER u. a., 1996).

Das vorläufige Anwenderschutzkonzept des IVA (KREBS u. a., 1995) sieht nicht die Bestimmung der Oberflächenrückstände, sondern die der abstreifbaren Rückstände „foliar dislodgeable residues“ (FDR) unter Anwendung der von IWATA (1977) beschriebenen Extraktionsmethode mit wässriger Tensidlösung vor. Um die Untersuchungsergebnisse der 1992–1994 durchgeführten Versuche entsprechend einordnen und werten zu können, wurde 1996 ein Laborversuch zum Vergleich der Extraktionsverfahren durchgeführt.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Gewächshausversuche

#### 2.1.1 Versuchsanlage

Die Versuche der Jahre 1992 und 1993 wurden in den Gewächshausanlagen der BBA Kleinmachnow (spezielles Nelken-Produktionsgewächshaus mit Einfachverglasung) und im Jahre 1994 in der BBA Berlin-Dahlem (freistehendes 12-m-Normgewächshaus nach DIN mit Sedo-Isolierglas) jeweils von Juli bis Oktober durchgeführt. Obwohl die Ergebnisse wegen teilweise unterschiedlicher Versuchsbedingungen nicht ohne weiteres über die Jahre hinweg vergleichbar sind, spiegeln sie die Rückstandssituation im Zierpflanzenbau mit den entsprechenden Streuungen praxisnah wider. In Tabelle 1 sind die Versuchsparameter zusammengefaßt. Die Anwendungen der Pflanzenschutzmittel erfolgten 1992 und 1993 mit der Rückenspritze, dagegen 1994 mit der Hochdruckspritze Typ Hardy (Anwendungsdruck 15 bar), wobei die Pflanzen mit den empfohlenen Spritzbrühekonzentrationen und Wasseraufwandmengen tropfnaß gespritzt wurden. Um eine möglichst große Zahl von Pflanzenschutzmitteln zu prüfen, wurden diese soweit möglich als Tankmischung ausgebracht.

1992 wurden Chrysanthemen der Sorte Armgardt, 1993 der Sorte Target und 1994 der Sorte Yellow Puma eingesetzt. Zur Zeit der ersten Anwendung betrug die Pflanzenhöhe ca. 30 cm und die Blattanzahl ca. 15, wobei noch kein Knospenansatz zu sehen war. Im ersten Versuchsjahr erfolgte nur eine, in den folgenden zwei Jahren drei Behandlungen im Abstand von 7–10 Tagen. Um die unter diesen Versuchsbedingungen maximal möglichen Konzentrationen auf den Blattoberflächen zu ermitteln, sind die Pflanzen nach der Behandlung bis zum Versuchsende zur Vermeidung der Wirkstoffverluste durch Abwaschen nicht von oben gegossen worden. Für die Behandlung standen 360 (1992), 400 (1993) bzw. 550 (1994) Pflanzen und für die unbehandelte Kontrolle 90 (1992), 100 (1993) bzw. 50 (1994) Pflanzen zur Verfügung. Die Chrysanthemen wurden nummeriert und ihr Standort während des gesamten Versuchszeitraums nicht verändert.

#### 2.1.2 Probenahme

1992 (1 Behandlung) erfolgte die Probenahme 2 und 6 Stunden sowie 1 Tag, 2, 5, 8, 15, 23 und 29 Tage nach der Anwendung.

In den Versuchsjahren 1993 und 1994 (3 Behandlungen) wurden die Proben wie folgt entnommen:

- zwei Stunden nach der ersten Behandlung, d. h. nach Antrocknen der Spritzbrühe,
- unmittelbar vor der zweiten Behandlung,
- zwei Stunden nach der zweiten Behandlung,
- unmittelbar vor der dritten Behandlung (1994 aus technischen Gründen entfallen),
- 2, 6, 24 und 48 Stunden nach der dritten Behandlung sowie
- 1993 5, 8, 15, 32 und 62 Tage nach der dritten Behandlung bzw.
- 1994 4, 7, 10, 15, 30 und 60 Tage nach der dritten Behandlung.

Um die Streuung der Rückstandsergebnisse praxisnah zu erfassen, sollten möglichst viele Einzelpflanzen untersucht werden. Zur Gewährleistung einer repräsentativen Probenahme wurden zu jedem Termin zehn Pflanzen über Zufallszahlen ausgewählt, von denen jeweils sieben Blätter entnommen wurden. Somit konnten je Wirkstoff und Probenahme zehn Proben à sieben Blätter auf Pflanzenschutzmittel-Rückstände untersucht werden. Die Gesamtoberfläche einer Einzelprobe wurde nach Kopieren und Scannen der sieben Blätter mit einem speziell von WORSECK und GLITSCHKA (1992) entwickelten Auswertprogramm ermittelt. Außerdem wurde von jeder Probe die Blattmasse bestimmt.

#### 2.1.3 Analysenmethoden

##### Extraktion der Oberflächenrückstände

Die aus sieben unzerkleinerten Blättern bestehende Probe wurde unmittelbar nach der Probenahme in einen 500 ml-Erlenmeyerkolben gegeben. Bei der Untersuchung auf Bitertanol, Deltamethrin, Methomyl, Methiocarb, Parathion und Triforin erfolgte die Extraktion mit 50 ml Ethanol im Ultraschallbad (1 min). Nach Dekantieren des Lösungsmittels wurde der Vorgang zweimal wiederholt und die vereinigten Extrakte am Vakuumrotationsverdampfer bei 40 °C bis zur Trockne eingeeengt. Bei Endosulfan erfolgte die Aufarbeitung in gleicher Weise, nur wurden 80 ml n-Hexan zur Extraktion eingesetzt.

Im Falle von Fenprothrin, Pirimicarb und Pyrazophos wurde die Probe 1 min mit 50 ml Essigsäureethylester geschüttelt. Nach Dekantieren des Lösungsmittels wurde die Extraktion zweimal mit Essigsäureethylester und einmal mit n-Hexan wiederholt und die vereinigten Extrakte am Vakuumrotationsverdampfer bei 40 °C bis zur Trockne eingeeengt.

Tab. 1. Angaben zur Behandlung

Versuchsjahr	Pflanzenschutzmittel	Wirkstoff	Brühekonz. in %	Aufwandmenge in kg ai/ha
1992, 1 Behandlung	Baymat flüssig	Bitertanol	0,1	3,8
	E 605 forte	Parathion	0,035	2,2
	Lannate 25-WP	Methomyl	0,15	4,7
	Mesurofl flüssig	Methiocarb	0,1	6,25
	Thiodan 35 flüssig	Endosulfan	0,1	4,4
1993, 3 Behandlungen im Abstand von 10 Tagen	Decis flüssig	Deltamethrin	0,05	4,3–4,9
	E 605 flüssig	Parathion	0,035	3–3,4
	Mesurofl flüssig	Methiocarb	0,1	8,7–9,8
	Saprol Neu	Triforin	0,15	13–14,7
1994, 3 Behandlungen im Abstand von 7 Tagen	Afugan	Pyrazophos	0,05	0,82–1,1
	Pirimor Granulat zum Auflösen in Wasser	Pirimicarb	0,05	1,4–1,9
	Rody	Fenprothrin	0,05	0,28–0,39

Tab. 2. Analysemethoden

Wirkstoff	Methode	MDQ <sup>1</sup> (pg)	LOD <sup>2</sup> (mg/kg)	Zusatz (mg/kg)	Wiederfindung (%)
Bitertanol	HPLC/UV, RP-C18	2500	0,8	0,25; 1; 2,5	107
Deltamethrin	GC/ECD, HP1	7,5	1	0,5; 1	104
$\alpha$ -Endosulfan	GC/ECD, DB1701	1	0,1	0,125; 0,25; 0,5	88
$\beta$ -Endosulfan	GC/ECD, DB1701	1	0,8	0,125; 0,25; 0,5	88
Endosulfansulfat	GC/ECD, DB1701	1	0,2	0,25; 0,5	97
Fenprothrin	GC/ECD, HP1	0,05	0,5	1	106
Methiocarb	HPLC/UV, RP-C18	5000	0,3	1; 5	101
Methomyl	HPLC/UV, RP-C18	4300	0,8	0,25; 1	93
Parathion	GC/NPD, HP5	80	0,2	0,5; 1	93
Pirimicarb	GC/NPD, HP1	20	0,5	1	118
Pyrazophos	GC/ECD, HP1	0,09	0,9	1	120
Triforin	HPLC/UV, RP-C18	3750	9	1; 5; 10	127

<sup>1</sup> MDQ: Geringste detektbare Menge

<sup>2</sup> LOD: Bestimmungsgrenze (ermittelt nach FREHSE und THIER, 1991)

### Chromatographische Bestimmung

Zur HPLC-Bestimmung (HP 1090 mit DAD, Fa. Hewlett-Packard) von Bitertanol, Methomyl, Methiocarb und Triforin wurde der Rückstand mit 1 ml Methanol aufgenommen und entsprechend dem Injektionsvolumen von 20  $\mu$ l je nach Wirkstoffgehalt verdünnt.

Zur gaschromatographischen Bestimmung (HP 5890, Serie II Plus, mit ECD sowie NPD, Fa. Hewlett-Packard) von Deltamethrin,  $\alpha$ -Endosulfan,  $\beta$ -Endosulfan, Endosulfansulfat, Fenprothrin, Parathion, Pirimicarb und Pyrazophos wurde der Rückstand in 1 ml n-Hexan bzw. in 1 ml Aceton im Falle von Pirimicarb aufgenommen und entsprechend dem Injektionsvolumen von 1  $\mu$ l je nach Wirkstoffgehalt verdünnt.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Analysenparameter einschließlich der Wiederfindungsraten bei Zusätzen von 0,125, 0,5, 1, 2,5, 5 und 10 mg/kg sowie der Bestimmungsgrenzen, ermittelt nach FREHSE und THIER (1991).

### 2.2 Laborversuch

Zur Untersuchung der Gewächshausproben wurden n-Hexan, Essigsäureethylester oder Ethanol als Lösungsmittel eingesetzt (s. 2.1.3). Obwohl die Verwendung der organischen Lösungsmittel zur Extraktion nur sehr kurzzeitig (1 min) erfolgte, wurden damit die auf der Blattoberfläche verbliebenen und nicht die abstreifbaren Rückstände (FDR) ermittelt, die nach IWATA (1977) mit Wasser unter Tensidzusatz zu extrahieren sind.

Beide Extraktionsmethoden wurden in einem Vergleichsversuch überprüft. Von den im Gewächshaus eingesetzten Wirkstoffen wurden Methomyl, Pirimicarb, Parathion, Pyrazophos und Deltamethrin (Reihenfolge in abnehmender Wasserlöslichkeit, s. Tab. 7) ausgewählt. In einem Vorversuch mit behandelten Chrysanthemenblättern wurden als Lösungsmittel n-Hexan, Ethanol, Essigsäureethylester und Wasser, dem 4 Tropfen einer wässrigen Tensidlösung zugesetzt worden waren, getestet. Da bei den Wiedergewinnungsuntersuchungen zwischen Ethanol- und Essigsäureethylester-Extraktion keine wesentlichen Unterschiede zu verzeichnen waren, wurde auf die Anwendung von Essigsäureethylester im Hauptversuch verzichtet.

Eine Fläche von 1 m<sup>2</sup> wurde mit ca. 150 Chrysanthemenblättern eng belegt und mit 250 ml einer Spritzbrühe von 0,05 % Pirimor-Granulat, 0,15 % Lannate, 0,05 % Afugan, 0,05 % Decis flüssig und 0,035 % E 605 forte behandelt. 12 Stunden nach der Behandlung wurden für jede Extraktionsvariante 6 Proben à 7 ganze Blätter entnommen und in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben gegeben.

Jeweils 6 Proben wurden mit 80 ml n-Hexan bzw. 50 ml Ethanol 1 min. im Ultraschallbad extrahiert. Nach Dekantieren des Lösungsmittels wurde der Vorgang zweimal wiederholt und die vereinigten Extrakte zur Trockne eingeeengt.

Im Falle der Anwendung der Methode nach IWATA (1977) wurden die Blätter (6 Proben) mit 100 ml Wasser, dem 4 Tropfen einer wä-

gen Lösung von Natriumdioctylsulfosuccinat (50 : 1) zugesetzt worden waren, 20 min. geschüttelt. Nach Dekantieren und Nachspülen wurden die vereinigten Extrakte dreimal mit je 50 ml Dichlormethan ausgeschüttelt, anschließend über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeeengt.

Nach der Extraktion mit dem jeweiligen Lösungsmittel (Hexan, Ethanol, Wasser/Tensid) wurden die Blätter auf Papier kopiert und anschließend die Oberfläche (einseitig) durch Scannen bestimmt. Die Bestimmung der Rückstände erfolgte gas- bzw. hochleistungsflüssigchromatographisch, wie unter 2.1.3 beschrieben.

### 3 Ergebnisse

Pro Probenahme wurden für jeden Wirkstoff zehn Rückstandsergebnisse erhalten. Daraus wurde der Wert für das 75 %-Quantil, bezogen auf die Blattoberfläche in  $\mu$ g/cm<sup>2</sup>, berechnet. Das 75 %-Quantil als verteilungsfreie Kenngröße charakterisiert den Wert, der in 75 % der betrachteten Fälle nicht überschritten wurde (Biologische Bundesanstalt, 1990).

Unter der Annahme, daß die applizierte Wirkstoffmenge 1 kg ai/ha beträgt, sind nach KREBS u. a. (1995) FDR am Tag der Behandlung in der Größenordnung von maximal 1  $\mu$ g/cm<sup>2</sup> zu erwarten. Bei den durchgeführten Gewächshausversuchen lagen die Aufwandmengen entsprechend praxisüblicher tropfnasser Behandlung in den meisten Fällen über 1 kg ai/ha (s. Tab. 1). Die Normierung der Ergebnisse auf die Aufwandmenge von 1 kg ai/ha zeigt, daß der geschätzte Maximalwert entweder nicht erreicht (Versuche Jahre 1992, 1993) oder nicht wesentlich überschritten wurde (Versuchsjahr 1994), obwohl als „worst case“ die Oberflächenrückstände und nicht nur die FDR bestimmt wurden. Die errechneten Rückstandsergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 (Versuchsjahr 1992) sowie 5 und 6 (Versuchsjahre 1993 und 1994) zusammengefaßt.

Tab. 3. Oberflächenrückstände von  $\alpha$ -Endosulfan,  $\beta$ -Endosulfan und Endosulfansulfat auf Chrysanthemenblättern nach einer Behandlung, Versuchsjahr 1992

Zeit nach Behandlung	$\alpha$ -Endosulfan ( $\mu$ g/cm <sup>2</sup> )	$\beta$ -Endosulfan ( $\mu$ g/cm <sup>2</sup> )	Endosulfansulfat <sup>1</sup> ( $\mu$ g/cm <sup>2</sup> )
2 Stunden	1,2	0,67	0,001
6 Stunden	0,62	0,54	0,011
1 Tag	0,57	0,59	0,025
2 Tage	0,26	0,45	0,038
5 Tage	0,1	0,22	0,053
8 Tage	0,04	0,08	0,028
15 Tage	0,022	0,03	0,017
23 Tage	0,017	0,02	0,015

Endosulfansulfat<sup>1</sup>: berechnet als Endosulfan

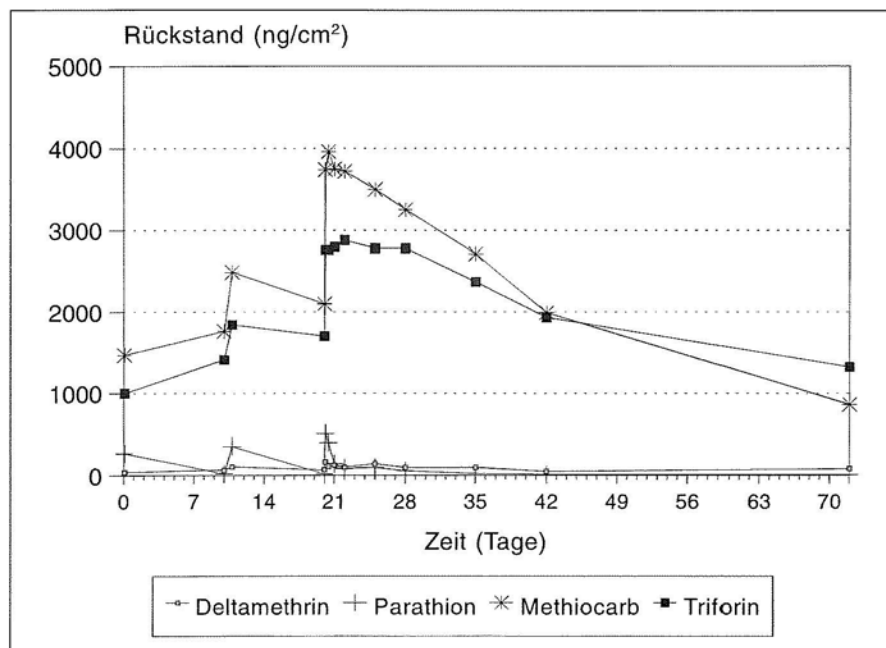


Abb. 1 Oberflächenrückstände von Pflanzenschutzmitteln auf Chrysanthemenblättern nach drei Anwendungen, Versuchsjahr 1993

Da sich im Jahr 1993 bei verschiedenen Wirkstoffen eine Anreicherung nach Mehrfachbehandlung zeigte, erfolgte zusätzlich eine graphische Darstellung dieser Ergebnisse in Abbildung 1. Die Ermittlung des Abnahmeverhaltens in Form der DT50-Werte erfolgte über empirische linearisierende Funktionen nach TIMME et al. (1980; 1986) auf der Basis der für die Blattoberflächen erhaltenen 75 %-Quantilwerte.

### 3.1 Versuchsjahr 1992

#### Endosulfan

Es wurde das Abnahmeverhalten von  $\alpha$ - sowie  $\beta$ -Endosulfan und die Bildung des Metaboliten Endosulfansulfat untersucht. Im Vergleich zu  $\alpha$ -Endosulfan ( $1,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) waren die Initialrückstände für  $\beta$ -Endosulfan ( $0,67 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) um ca. die Hälfte geringer. Zum Versuchsende war das Verhältnis von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Endosulfan ( $0,017$  bzw.  $0,02 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) ausgeglichen. Endosulfansulfat bildete sich im Versuchszeitraum nur in geringen Mengen. Der Maximalwert wurde mit  $0,053 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  am fünften Tag nach der Anwendung gemessen und entspricht 17 % der Summe von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Endosulfan.

#### Parathion

Die Initialrückstände lagen für Parathion mit  $1,02 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  entsprechend den geringeren Wirkstoffaufwandmengen unter den für Endosulfan gemessenen Belägen und sanken am 15. Tag auf  $0,7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

#### Methomyl

Für den Wirkstoff Methomyl betrug die Initialrückstände  $0,99 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Nach 15 Tagen konnten keine Methomyl-Rückstände oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden.

#### Methiocarb

Da von allen eingesetzten Wirkstoffen Methiocarb in der höchsten Aufwandmenge appliziert wurde, traten mit  $1,97 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  die größten Initialrückstände auf. Am Versuchsende nach 29 Tagen wurden noch  $0,27 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  bestimmt.

#### Bitertanol

Ausgehend von Initialrückständen von  $0,89 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  wurden zu Versuchsende nach 29 Tagen noch  $0,55 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  Bitertanol gefunden.

Tab. 4. Oberflächenrückstände von Endosulfan, Parathion, Methomyl, Methiocarb und Bitertanol auf Chrysanthemenblättern nach einer Behandlung, Versuchsjahr 1992

Zeit nach Behandlung	Endosulfan <sup>3</sup> ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )		Parathion ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )		Methomyl ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )		Methiocarb ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )		Bitertanol ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	
	A <sup>1</sup>	B <sup>2</sup>	A	B	A	B	A	B	A	B
2 h	1,9	0,86	1,02	0,23	0,99	0,21	1,97	0,32	0,89	0,23
6 h	1,2	0,55	0,59	0,13	0,55	0,12	1,5	0,24	0,98	0,26
1 d	1,2	0,55	0,62	0,14	0,41	0,09	1,5	0,24	0,99	0,26
2 d	0,75	0,34	0,35	0,08	0,33	0,07	1,4	0,22	1,1	0,29
5 d	0,37	0,17	0,14	0,03	0,18	0,04	1,9	0,3	0,92	0,24
8 d	0,15	0,07	0,13	0,03	0,08	0,02	0,8	0,13	0,78	0,2
15 d	0,07	0,03	0,07	0,002			0,52	0,08	0,83	0,22
23 d		0,05								
29 d							0,27	0,04	0,55	0,14
DT50 (d)	1,1		1,4		1,5		10		36	
Ordnung	WZ <sup>4</sup> 1.		WZ 1.		1.		1.		1.	

Werte A<sup>1</sup>: gemessene Oberflächenrückstände

Werte B<sup>2</sup>: Normierung der Werte für eine Aufwandmenge von 1 kg ai/ha

Endosulfan<sup>3</sup>: Summe von  $\alpha$ -Endosulfan,  $\beta$ -Endosulfan und Endosulfansulfat

WZ<sup>4</sup>: Wurzelfunktion

**Tab. 5. Oberflächenrückstände von Deltamethrin, Parathion, Methiocarb und Triforin auf Chrysanthemenblättern nach drei Behandlungen, Versuchsjahr 1993**

Zeit	Deltamethrin ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )		Parathion ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )		Methiocarb ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )		Triforin ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	
	A <sup>1</sup>	B <sup>2</sup>	A	B	A	B	A	B
2 h nach 1. Behandlung	0,04	0,009	0,27	0,088	1,5	0,17	1,0	0,077
vor 2. Behandlung	0,07	0,015	0,019	0,006	1,8	0,2	1,4	0,11
2 h nach 2. Behandlung	0,11	0,021	0,35	0,104	2,5	0,25	1,8	0,13
vor 3. Behandlung	0,07	0,014	0,016	0,005	2,1	0,21	1,7	0,12
2 h nach 3. Behandlung	0,16	0,033	0,51	0,15	3,7	0,38	2,8	0,19
6 h nach 3. Behandlung	0,11	0,022	0,4	0,12	3,96	0,4	2,8	0,19
24 h nach 3. Behandlung	0,13	0,026	0,14	0,042	3,8	0,38	2,8	0,19
48 h nach 3. Behandlung	0,102	0,021	0,086	0,025	3,7	0,38	2,9	0,196
5 d nach 3. Behandlung	0,14	0,029	0,097	0,029	3,5	0,36	2,8	0,19
8 d nach 3. Behandlung	0,1	0,02	0,056	0,016	3,3	0,33	2,8	0,19
15 d nach 3. Behandlung	0,1	0,02	0,023	0,007	2,7	0,28	2,4	0,16
32 d nach 3. Behandlung	0,05	0,01	0,012	0,004	1,99	0,2	1,9	0,13
62 d nach 3. Behandlung	0,08	0,017	0,008	0,002	0,86	0,088	1,3	0,09
DT50 (d)	47		1,7		29		56	
Ordnung	WZ <sup>3</sup> 1,5		WZ 1.		1.		1.	

Werte A<sup>1</sup>: gemessene OberflächenrückständeWerte B<sup>2</sup>: Normierung der Werte für eine Aufwandmenge von 1 kg ai/haWZ<sup>3</sup>: Wurzelfunktion

### 3.2 Versuchsjahre 1993 und 1994

In der gärtnerischen Produktion ist es üblich, Mehrfachspritzungen mit Pflanzenschutzmitteln in Abständen von 7–14 Tagen vorzunehmen. Da die Versuchsergebnisse des Jahres 1992 zeigten, daß z. B. Bitertanol und Methiocarb in bemerkenswerten Konzentrationen auf den Blattoberflächen über mehrere Wochen nachweisbar waren, wurden die praxisüblichen Spritzfolgen bei der Versuchsanlage

nachgestellt, um eine mögliche Anreicherung zu erfassen. 1993 wurde die Behandlung (Deltamethrin, Parathion, Methiocarb, Triforin) im Abstand von zehn und 1994 (Fenprothrin, Pyrazophos, Pirimicarb) von sieben Tagen durchgeführt.

#### Deltamethrin

Nach der ersten Anwendung waren Oberflächenrückstände von 0,04  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , nach der zweiten 0,11  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  und nach der dritten 0,16  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  nachweisbar. Die Rückstände nahmen im Versuchszeitraum bis zu 62 Tagen nach der letzten Behandlung nur langsam ab (0,08  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ).

#### Parathion

Die Untersuchungen mit Parathion wurden 1993 mit dreimaliger Anwendung wiederholt. Die Initialrückstände lagen wesentlich unter denen, die 1992 gemessen wurden. Ausgehend von 0,27  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  nach der ersten, 0,35  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  nach der zweiten und 0,51  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  nach der dritten Behandlung nahmen die Oberflächenrückstände im Vergleich zu Deltamethrin wesentlich schneller ab. So waren bereits nach 24 Stunden nur noch 0,14  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  und nach 62 Tagen (0,08  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) nachweisbar.

#### Methiocarb

Die Untersuchungen mit Methiocarb wurden ebenfalls 1993 mit dreimaliger Anwendung wiederholt. Die Initialrückstände nach der ersten Behandlung lagen mit 1,5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  in der Größenordnung der 1992er Untersuchungen. Wegen der Persistenz des Wirkstoffs waren diese nach der zweiten Anwendung auf 2,5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  und nach der dritten auf 3,7  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  angestiegen. Fünf Tage nach der letzten Behandlung war kaum eine Abnahme der Oberflächenrückstände zu verzeichnen (3,5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ). Nach 62 Tagen konnten 0,86  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  nachgewiesen werden.

#### Triforin

Die nach der ersten Anwendung bestimmten Oberflächenrückstände von 1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  erhöhten sich nach der zweiten auf 1,8  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  und nach der dritten auf 2,8  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Diese Werte verringerten sich wegen der Persistenz des Wirkstoffs nur sehr langsam, so wurden noch nach 62 Tagen 1,3  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  gemessen.

#### Fenprothrin

Die nach der ersten Anwendung gemessenen Werte von 0,35  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  erhöhten sich nach der zweiten und dritten Behandlung relativ ge-

**Tab. 6. Oberflächenrückstände von Fenprothrin, Pyrazophos und Pirimicarb auf Chrysanthemenblättern nach drei Behandlungen, Versuchsjahr 1994**

Zeit	Fenprothrin ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )		Pyrazophos ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )		Pirimicarb ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	
	A <sup>1</sup>	B <sup>2</sup>	A	B	A	B
2 h nach 1. Behandlung	0,35	1,3	0,94	1,2	1,99	1,4
vor 2. Behandlung	0,14	0,5	0,23	0,28	0,16	0,12
2 h nach 2. Behandlung	0,38	1,1	1,1	1,1	1,4	0,85
vor 3. Behandlung	–	–	–	–	–	–
2 h nach 3. Behandlung	0,47	1,2	1,3	1,2	1,4	0,75
6 h nach 3. Behandlung	0,45	1,2	1,2	1,1	0,8	0,41
24 h nach 3. Behandlung	0,44	1,1	1,1	0,99	0,48	0,25
48 h nach 3. Behandlung	0,4	1,03	0,89	0,78	0,39	0,2
4 d nach 3. Behandlung	0,38	0,98	0,77	0,68	0,25	0,13
7 d nach 3. Behandlung	0,34	0,86	0,74	0,65	0,15	0,08
10 d nach 3. Behandlung	0,27	0,69	0,61	0,54	0,12	0,06
15 d nach 3. Behandlung	0,24	0,62	0,39	0,35	0,11	0,05
30 d nach 3. Behandlung	0,18	0,47	0,33	0,29	0,06	0,03
60 d nach 3. Behandlung	0,11	0,28	0,32	0,28	0,004	0,002
DT50 (d)	19		7		1,1	
Ordnung	WZ <sup>3</sup> 1,5.		WZ 1,5.		WZ 1.	

Werte A<sup>1</sup>: gemessene OberflächenrückständeWerte B<sup>2</sup>: Normierung der Werte für eine Aufwandmenge von 1 kg ai/haWZ<sup>3</sup>: Wurzelfunktion

ringförmig auf 0,38 µg/cm<sup>2</sup> bzw. 0,47 µg/cm<sup>2</sup>. Nach zwei Monaten betragen die Oberflächenrückstände noch 0,11 µg/cm<sup>2</sup>.

#### Pirimicarb

Die Rückstände von Pirimicarb betragen nach der ersten Anwendung 1,99 µg/cm<sup>2</sup>, nach der zweiten und dritten 1,4 µg/cm<sup>2</sup>. Eine Anreicherung wurde nicht festgestellt. Nach 30 Tagen waren die Rückstände auf 0,062 µg/cm<sup>2</sup> abgesunken.

#### Pyrazophos

Ausgehend von Initialrückständen nach der ersten, zweiten und dritten Anwendung von 0,94, 1,1 und 1,3 µg/cm<sup>2</sup>, die auf eine geringfügige Anreicherung durch die Mehrfachbehandlung hinweisen, sanken die Werte acht Wochen nach der letzten Anwendung auf 0,32 µg/cm<sup>2</sup>.

#### Anteil der abstreifbaren Rückstände (FDR)

Die Ergebnisse des Vergleichsversuchs zur Extraktion (s. Tab. 7) sind, wie erwartet, abhängig von der Wasserlöslichkeit der Wirkstoffe. Im Falle der gut wasserlöslichen Insektizide Methomyl und Pirimicarb zeigten sich keine wesentlichen Unterschiede zwischen organischer und wäßriger Extraktion. Bei Parathion und Pyrazophos betragen die abstreifbaren Rückstände ca. 50 bzw. 20–25 % der Oberflächenrückstände. Da Deltamethrin in Wasser praktisch unlöslich ist, konnten nur 8–9 % der mit Hexan bzw. Ethanol extrahierbaren Oberflächenrückstände als abstreifbarer Rückstand bestimmt werden.

**Tab. 7. Bestimmung von Oberflächenrückständen und abstreifbaren Rückständen (foliar dislodgeable residues, FDR)**

Wirkstoff	Löslichkeit <sup>1</sup> in Wasser in g/l bei 20 °C	Rückstände <sup>2</sup> in µg/cm <sup>2</sup>		
		n-Hexan	Ethanol	Wasser
Methomyl	58	2,2	2,5	2,4
Pirimicarb	3	1,1	0,71	0,56
Methiocarb	0,027	–	–	–
Parathion	0,011	0,53	0,5	0,27
Triforin	0,009 <sup>2</sup>	–	–	–
Pyrazophos	0,0042	1,9	1,5	0,37
Bitertanol	0,0029	–	–	–
Fenprothrin	0,00033 <sup>2</sup> (25 °C)	–	–	–
Endosulfan	0,00033	–	–	–
Deltamethrin	<0,000001	0,13	0,11	0,01

<sup>1</sup> Löslichkeit nach: Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln. Physikalisch-chemische und toxikologische Daten. Industrieverband Agrar e. V. (1990), BLV Verlagsgesellschaft mbH, München, ISBN 3-405-13697-0

<sup>2</sup> Löslichkeit nach: W. PERKOW und H. PLOSS: Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. 3. Auflage (1994), Blackwell Wissenschaftsverlag Berlin

<sup>3</sup> Rückstände: Mittelwert aus 6 Proben

## 4 Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, daß die Oberflächenrückstände von Parathion und Pirimicarb so schnell abnehmen, daß durch die Dreifachbehandlung keine Anreicherung festzustellen ist (Wurzelfunktion 1. Ordnung, DT50 ca. 1,7 bzw. 1,1 Tage).

Auch die Endosulfan- und Methomyl-Rückstände verringerten sich relativ schnell (Wurzelfunktion 1. bzw. Reaktion 1. Ordnung, DT50 1,1 bzw. 1,5 Tage). Die Betrachtung des Rückstandsverhaltens der Endosulfan-Isomere zeigt, daß die  $\alpha$ -Endosulfan-Rückstände schneller als die  $\beta$ -Endosulfan-Rückstände abnahmen. Die Ursachen werden in rascherer Verflüchtigung des  $\alpha$ -Isomeren und möglicherweise in einer Umlagerung vom  $\alpha$ - zum  $\beta$ -Endosulfan gesehen. Obwohl bei diesen Versuchen nur eine Anwendung von Endosulfan bzw. Methomyl erfolgte, ist zu erkennen, daß eine Anreicherung der

Rückstände durch Mehrfachbehandlung im Abstand von 10 bis 14 Tagen auszuschließen ist.

Das Abnahmeverhalten der beiden untersuchten Pyrethroide Deltamethrin und Fenprothrin verlief nach einer Wurzelfunktion 1,5. Ordnung – wobei Fenprothrin um den Faktor 2,5 schneller als Deltamethrin abnahm (DT50 ca. 47 bzw. 19 Tage) – und sich eine Anreicherung der Wirkstoffkonzentration nach Dreifachbehandlung andeutet. Trotz nicht direkt vergleichbarer Versuchsbedingungen kann geschlossen werden, daß sich Deltamethrin wesentlich persistenter als Fenprothrin auf Pflanzenoberflächen verhält.

Auch das Abnahmeverhalten von Pyrazophos folgte wie das der Pyrethroide einer Wurzelfunktion 1,5. Ordnung (DT50 bei Dreifachbehandlung ca. 7 Tage); eine Wirkstoffanreicherung nach dreimaliger Anwendung wurde festgestellt.

Das Abnahmeverhalten von Methiocarb folgt einer Reaktion 1. Ordnung. Nach nur einer Anwendung wurden als DT50-Wert 10 Tage und nach drei Behandlungen 29 Tage ermittelt, wobei eine Wirkstoffanreicherung zu verzeichnen war.

Die Triforin-Rückstände reicherten sich mit der Zahl der Anwendungen an. Das Abnahmeverhalten folgt einer Reaktion 1. Ordnung, und die Konzentration verringert sich nur sehr langsam (DT50 bei Dreifachbehandlung 56 Tage).

Bitertanol erwies sich nach nur einer Anwendung als relativ persistent (DT50 36 Tage, Reaktion 1. Ordnung).

Die Empfehlungen des Anwenderschutzkonzeptes des IVA fußen nicht auf der Bestimmung von Oberflächenrückständen im allgemeinen, sondern auf den abstreifbaren „foliar dislodgeable residues“ (FDR). Von neun in den Gewächshausversuchen 1992–1994 eingesetzten Wirkstoffen wurden fünf mit unterschiedlicher Wasserlöslichkeit ausgewählt und mit verschiedenen Extraktionsverfahren sowohl die Oberflächenrückstände als auch die FDR bestimmt.

Es bestätigte sich, daß bei gut wasserlöslichen Wirkstoffen Oberflächenrückstände und FDR praktisch identisch sind, wie die Ergebnisse der Extraktionsversuche für Methomyl und Pirimicarb zeigen.

Parathion und Methiocarb sind mit 0,011 bzw. 0,027 g/l in Wasser mäßig löslich. Am Beispiel des Parathion zeigte sich, daß für Wirkstoffe mit ähnlicher Wasserlöslichkeit ca. 50 % der Oberflächenrückstände als FDR angesehen werden können.

Für das gering wasserlösliche Pyrazophos sowie für Bitertanol und Triforin wird abgeschätzt, daß die FDR mindestens 20 % der bestimmten Oberflächenrückstände betragen.

Im Falle der in Wasser sehr gering löslichen bzw. so gut wie unlöslichen Insektizide Endosulfan, Fenprothrin bzw. Deltamethrin sind noch ca. 10 % der Oberflächenrückstände abstreifbar.

Es ist einzuschätzen, daß die am Tag der Applikation ermittelten Oberflächenrückstände der erwarteten Größenordnung von 1 µg/cm<sup>2</sup> entsprechen bzw. diese unterschreiten. Die FDR erreichen bei gut wasserlöslichen Wirkstoffen maximal die Werte der Oberflächenrückstände.

## Ausblick

Die dargestellten Versuchsergebnisse treffen Aussagen über die auf den Pflanzenoberflächen nach ein- bzw. mehrfacher Pflanzenschutzmittelbehandlung auftretenden Wirkstoffrückstände. Das Ziel besteht darin, auf dieser Grundlage die dermale Exposition von Gärtnern bei Pflege- und Erntearbeiten in behandelten Zierpflanzenbeständen besser einschätzen zu können. Zukünftig sind Versuche zur Ermittlung des Übergangsfaktors der Rückstände von der Pflanze auf den Gärtner geplant.

## Danksagung

Die Autoren danken allen, die durch ihre Mitarbeit diese Untersuchungen ermöglichten, insbesondere den Mitarbeitern der Gärtnerei

der BBA Kleinmachnow, Herrn BUCHHORN und seinen Mitarbeitern der Gärtnerei der BBA Berlin-Dahlem, Herrn Dr. U. MEIER für die Unterstützung bei der Versuchsanlage im Jahr 1992 sowie Dr. J. SIEBERS und Dr. U. MEIER für wertvolle Diskussionen.

## Literatur

- Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, 1990: Richtlinien für die Prüfung von Pflanzenschutzmitteln im Zulassungsverfahren, Teil IV 3-6, Prüfung des Rückstandsverhaltens – Auswertung von Rückstandsunterlagen: Wartezeiten- und Höchstmengenvorschläge. Erstellt von A. WILKENING, H.-G. NOLTING, K. HOHGARDT, J.-R. LUNDEHN und H. PARNEMANN, herausgegeben von der Abteilung für Pflanzenschutzmittel und Anwendungstechnik der Biologischen Bundesanstalt Braunschweig. Saphir Verlag, Ribbesbüttel.
- Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, 1993: Richtlinien für die Prüfung von Pflanzenschutzmitteln im Zulassungsverfahren; Teil I, 3-3, Kennzeichnung von Pflanzenschutzmitteln - Gesundheitsschutz, Hinweise in der Gebrauchsanleitung zum Schutz des Anwenders u. a. Erstellt von D. WESTPHAL, J. ZELS, E. HOERNICKE, J.-R. LUNDEHN, IVA-Arbeitsgruppe „Anwenderschutz“ und IVA-Fachauschuß „Toxikologie“. Saphir Verlag, Ribbesbüttel.
- BINNER, R., U. BANASIAK, M. GLITSCHKA, C. REICHMANN und H.-G. NOLTING, 1996: Zur Belastung der Gewächshausluft nach Applikation von Pflanzenschutzmitteln in Chrysanthenen. *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd.* **48** (7), 154–158.
- BROUWER, R., H. MARQUART, G. DE MIK and J. VAN HEMMEN, 1992: Risk assessment of dermal exposure of greenhouse workers to pesticides after reentry. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **23**, 273-180.
- FREHSE, H. und H. P. THIER, 1991: Die Ermittlung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze bei Rückstandsanalysen nach dem neuen DFG-Konzept. *GIT Fachz. Lab.* **35**, 285–291.
- GOEDICKE, H.-J., 1987: Rückstände von Pflanzenschutzmitteln auf Pflanzenoberflächen als Quelle für Intoxikationen und Möglichkeiten der Expositionsnormierung. *Z. gesamte Hyg.* **33**, 339–342.
- GOEDICKE, H.-J., 1988: Zum Rückstandsverhalten von Pflanzenschutzmitteln auf Pflanzenoberflächen. *Z. gesamte Hyg.* **34**, 279–282.
- VAN HEMMEN, J. J., R. BROUWER and D. H. BROUWER, 1992: Worker exposure to pesticides in greenhouses health risks during harvesting of flowers. *Med. Fac. Landbouww. Univ. Gent*, **57**, 1269–1283.
- IWATA, Y., R. J. FOSTER, J. B. KNAAK, and R. C. SPEAR, 1977: Worker reentry into pesticide-treated crops. I. Procedure for the determination of dislodgeable pesticide residues on foliage. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* **18**, 649–655.
- KLEINEKE-BORCHERS, A., 1991: Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in Schnittblumenkulturen. Bericht für die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Braunschweig, Abteilung für Pflanzenschutzmittel und Anwendungstechnik (unveröffentlicht).
- KNAAK, J. B., 1980: Minimizing occupational exposure to pesticides: Techniques for establishing safe levels for foliar residues. *Residues Rev.* **75**, 81–96.
- KNAAK, J. B., P. SCHLOCKER, C. R. ACKERMANN and J. N. SEIBER, 1980: Reentry research: Establishment of Safe Pesticide levels on Foliage. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* **24**, 796–804.
- KREBS, B., W. MAASFELD, J. SCHRADER, and R. WOLF, 1995: Uniform principles for safeguarding the health of workers re-entering crop growing areas after application of plant protection products. (Unpublished).
- LUNDEHN, J.-R., D. WESTPHAL, H. KIECZKA, B. KREBS, S. LÖCHER-BOLZ, W. MAASFELD und E.-D. PICK, 1992: Einheitliche Grundsätze zur Sicherung des Gesundheitsschutzes für den Anwender von Pflanzenschutzmitteln (Einheitliche Grundsätze Anwenderschutz). *Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin-Dahlem* **277**, 1–112.
- PAPANTONI, M., L. MATHIASSEN und U. NILSSON, 1995: Long-term studies of fungicide concentrations in greenhouses. I. Technique for determining surficial foliar residues of fungicides with vinclozolin and triadimefon as model compounds. *J. Agric. Food Chem.* **43**, 157–164.
- POPENDORF, W. F., 1992: Reentry Field Data and Conclusions. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Springer-Verlag New York **128**, 71–117.
- TIMME, G. und H. FREHSE 1980: Zur statistischen Interpretation und graphischen Darstellung des Abbauverhaltens von Pflanzenschutzmittel-Rückständen. I. *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer* **33**, 47–60.
- TIMME, G., H. FREHSE und V. LASKA, 1986: Zur statistischen Interpretation und graphischen Darstellung des Abbauverhaltens von Pflanzenschutzmittel-Rückständen. II. *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer* **39**, 188–204.
- WORSECK, S. und M. GLITSCHKA, 1992: Auswertungsprogramm zur Bestimmung von Pflanzenoberflächen. Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Außenstelle Kleinmachnow (unveröffentlicht).

*Kontaktanschrift: Dr. Ursula Banasiak, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Fachgruppe Chemische Mittelprüfung, Stahnsdorfer Damm 81, D-14532 Kleinmachnow*