

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Berlin und Braunschweig, Institut für Ökotoxikologie im Pflanzenschutz, Kleinmachnow und Umesa – Umweltsanierung Boden und Grundwasser Potsdam

Erfassung von Pflanzenschutzmittel-Altlasten im Boden der ehemaligen agrochemischen Zentren

Determination of chemical pesticides in soil of contaminated sites of former agrochemical centres

Von A. Riebel und H. Beitz

Zusammenfassung

Zur Erfassung der Altlastensituation bei Pflanzenschutzmitteln in den ehemaligen agrochemischen Zentren (ACZ) der DDR wurde eine Methode zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen im Boden erarbeitet. Das Wirkungsspektrum umfaßt die wichtigsten Organochlor-, s-Triazin- und Organophosphor-Verbindungen sowie Metaboliten und Isomere. Die Untersuchungsergebnisse werden anhand der in der *Brandenburgischen Liste* festgelegten Eingreifwerte für eine Sanierung bewertet. Es wird eine Einschätzung zur Pflanzenschutzmittel-Altlastensituation von 24 ACZ des Landes Brandenburg gegeben.

Abstract

On account of the state of pesticide contaminated sites of former agrochemical centers (ACZ) in the GDR a method for analysis of pesticides in soil has been developed. The spectrum of active ingredients comprises the most important organochlor-, s-triazine-, organophosphor-compounds, metabolites and isomers. The results obtained are compared with the critical values requiring redevelopment measures contained in the *Brandenburgische Liste* (1990). 24 ACZ of the state Brandenburg are evaluated with regard to pesticide contaminated sites.

1 Einführung

Die agrochemischen Zentren (ACZ) der ehemaligen DDR waren Dienstleistungseinrichtungen der Landwirtschaftsbetriebe und unter anderem für die Lagerung und Ausbringung von chemischen Pflanzenschutzmitteln (PSM) zuständig. In Abhängigkeit von der jährlich umgeschlagenen Menge an PSM und den praktizierten Technologien für die Lagerung und Ausbringung der PSM, der Reinigung der Pflanzenschutzmaschinen sowie der Entsorgung der PSM-Abfallstoffe können punktförmige Altlasten entstanden sein. Daran sind vor allem Wirkstoffe von häufig verwendeten PSM beteiligt, die aufgrund ihrer Stabilität auch bei normaler Anwendung zur Rückstandsbildung neigen. Dazu gehören solche Verbindungen, deren Halbwertszeit für den Abbau im Boden über einem Wert von 30 Tagen liegt. Das bedeutet, daß eine Vegetationsperiode meist nicht für den Abbau im Boden ausreicht, wenn direkt auf oder in den Boden appliziert wird. Die höchste Stabilität weisen die Vertreter der chlorierten Kohlenwasserstoff-Insektizide und solche Herbizide wie Nitrofen sowie die Triazine auf (HOWARD, 1991).

Unsere Aufgabenstellung war es, eine rationelle und ausreichend sichere Bestimmung der in Tabelle 1 aufgeführten Wirkstoffe in Böden durchzuführen. In Anlehnung an die Rückstandsbestimmungsmethode von Pflanzenbehandlungs-

Tab. 1. Untersuchte Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe, ausgewählt nach Einsatzhäufigkeit sowie chemischen, physikalischen und toxikologischen Eigenschaften

Wirkstoff	Wirkstoffgruppe	ausgewählte Pflanzenschutzmittel
2,4-D	Organochlor-Verbindungen	Spritz-Hormin Spritz-Hormin 600 Spritz-Hormit Woldusin
Dichlorprop		Sys 67 Buctril P Sys 67 Gebifan Sys 67 Prop
DDT sowie 5 toxische Metaboliten und 2 toxische Isomere		bercema-Acro-Super bercema-Spritzaktiv-Emulsion
Endosulfan		Helm-Endosulfan e.c. Thiodan 35 flüssig Thiodan Spritzpulver 17,5%ig
Hexachlorbenzol		(ubiquitär vorkommend)
Lindan sowie 2 toxische Isomere		bercema-Ditox bercema-Spritz-Lindan 50 Fekama-Spezial neu HL-Spritz- und Gießmittel
Methoxychlor		bercema-Ditox bercema-Rhagolex bercema-Soltax Pol-Metox flüssig 30 %
Nitrofen		Namedit Plantulin Trazalex Trizilin
Atrazin	s-Triazin-Verbindungen	Elburon Faliherban Gesaprim-combi 50 WP Wonuk
Prometryn		Uvon Uvon-Kombi 33
Propazin		Probanil (und als Nebenprodukt im techn. Atrazin)
Simazin		Azaplant-Kombi Simazin-50%-Spritzpulver Uvon Kombi 33
Dimethoat	Organophosphor-Verbindungen	Bi 58 EC
Parathion-methyl		Oleo-Wofatox Wofatox-Konzentrat 50 Wofatox-Spritzmittel

mitteln in Lebens- und Futtermitteln von SPECHT und TILLKES (1980) wurde eine Methode erarbeitet, mit der kosten- und zeitsparend das genannte Wirkstoffspektrum in einem Arbeitsgang extrahiert werden kann. Es handelt sich sowohl um lipophile als auch um hydrophile Verbindungen, die mit der im folgenden Teil beschriebenen Methode erfaßt werden.

2. Experimenteller Teil

Die schematische Darstellung der Methode gibt Abbildung 1 wieder.

2.1 Probenahme

Die Bodenproben wurden manuell mittels Bodenbohrer „Eijkkelkamp“ von Agriresearch Equipment entnommen, wobei mehrere Horizonte bis in eine Tiefe von 80 bis 100 cm beprobt werden können. Je Sammelprobe für die Untersuchung wird Boden von mindestens drei Bohrungen gemischt, die in Abhängigkeit von der Art der zu beprobenden Fläche im Abstand von 50 bis 100 cm angelegt werden.

2.2 Extraktion

30 g luftgetrockneter Boden werden mit 100 ml Wasser versetzt und 15 min gequollen. Anschließend setzt man 200 ml Aceton zu. Nach 24 h wird 15 min mittels Ultraschallbad (P 120/240 W; f 35 KHz) extrahiert, wobei die Proben drei- bis viermal umgeschwenkt werden. Zum Absetzen der Bodenpartikel läßt man sie mindestens 2 h stehen.

2.3 Flüssig-flüssig-Verteilung

Der aliquote Teil von 150 ml (\cong 15 g Boden) wird mittels Fortunapipette entnommen und in einen Scheidetrichter überführt. Nach Zusatz von 15 g Natriumchlorid und 3 min kräftigem Schütteln setzt man 100 ml Dichlormethan zu. Anschließend wird 2 min geschüttelt, die wäßrige Phase verworfen und die organische Phase in einen 250-ml-Rundkolben überführt.

Nach Einengen der Probe am Vakuum-Rotationsverdampfer bei 30 °C auf ca. 50 ml werden 25 g Natriumsulfat zugesetzt und mindestens 3 h getrocknet. Anschließend wird der Extrakt über einen mit Wattebausch und einer 3-cm-Schicht Natriumsulfat belegten Trichter in einen 250-ml-Rundkolben filtriert. Man spült Kolben und Trichter 3 mal mit 20 ml Dichlormethan nach, engt am Vakuum-Rotationsverdampfer bei 30 °C bis auf etwa 1 ml ein und überführt den Extrakt quantitativ in einen 25-ml-Spitzkolben. Nach Einengen bis gerade zur Trockne wird der Rückstand in einer definierten Menge Aceton gelöst. Es erfolgt eine Dreiteilung des Extraktes (\cong 3 mal 5 g Boden) für Organochlor-, s-Triazin- und Organophosphor-Verbindungen. Da laut *Brandenburgischer Liste* (1990) für PSM im Boden der niedrigste Eingreifwert zur Sanierung 0,5 mg/kg je Einzelwirkstoff beträgt, können die Extrakte zur Bestimmung so stark verdünnt werden, daß in den meisten Fällen eine Reinigung der Proben entfällt.

2.4 Derivatisierung

Die Phenoxyalkansäuren werden als Methylester bestimmt. Dazu wird die für die gaschromatographische Bestimmung erforderliche Menge des Aceton-Extraktes in einem Spitzkolben nach Entfernung des Aceton bis zur bleibenden Gelbfärbung mit 1 bis 2 ml etherischer Diazomethanlösung versetzt und der Kolben verschlossen. Nach 30minütiger Reaktionsdauer wird das Gefäß geöffnet. Nach Verflüchtigung des Ethers nimmt man den Extrakt in der für die Bestimmung erforderlichen Menge n-Hexan auf.

2.5 Reinigung der Extrakte

Falls die gaschromatographische Bestimmung durch Verunreinigung des Extraktes gestört ist, wird vor der Bestimmung der Organochlor- und der s-Triazin-Verbindungen eine Flüssig-flüssig-Verteilung mittels Dichlormethan durchgeführt.

2.6 Gaschromatographische Bestimmung

Die Organochlor-Verbindungen werden mittels Elektronen-anlagerungs-Detektor (EAD), die s-Triazin- sowie die Organophosphor-Verbindungen mittels Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD) am Hewlett-Packard 5890 unter nachstehenden Bedingungen bestimmt:

Fused silica Kapillarsäulen

Organochlor-Verbindungen: DB 1701 (30 m, 0,255 mm i.D., 0,33 μ m)

s-Triazin- und Organophosphor-Verbindungen: HP-5 (25 m, 0,2 mm i.D., 0,33 μ m)

EAD

Temperaturprogramm: 90°, 0,55 min, (30°/min), 130°, (5°/min), 165°, 3 min, (30°/min), 220°, 10 min, (15°/min), 230°, 20 min

Detektortemperatur: 280 °C

Injektortemperatur: 250 °C

Trägergas: Stickstoff 1,5 ml/min

NPD

Temperaturprogramm: 60°, 1 min, (15°/min), 155°, 20 min, (30°/min), 195°, 5 min, (30°/min), 220°, 10 min

Detektortemperatur: 280 °C

Injektortemperatur: 250 °C

Trägergas: Stickstoff 1,2 ml/min

Die Extrakte sind mit dem entsprechenden Lösungsmittel auf das für die jeweilige Bestimmung erforderliche Volumen

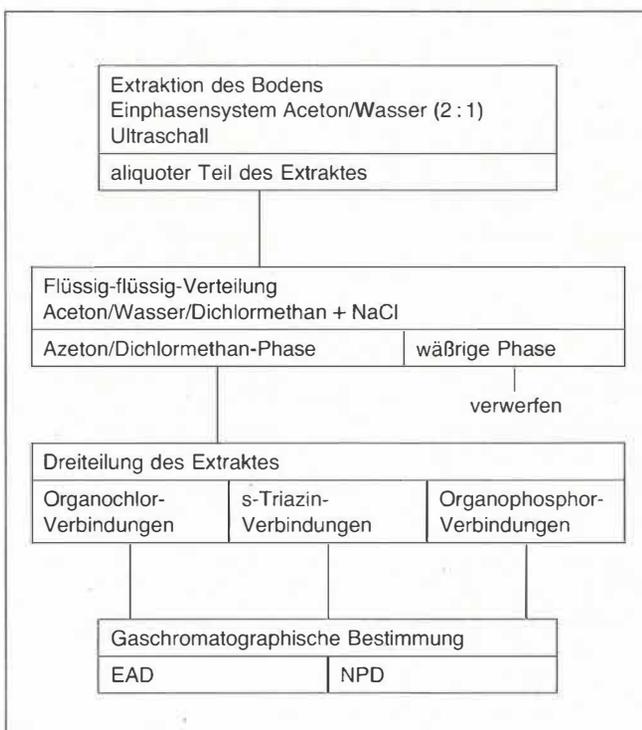


Abb. 1. Schema der Aufarbeitung und Bestimmung.

aufzufüllen. Für die Bestimmung am NPD ist Aceton, am EAD n-Hexan zu verwenden. Vor dem Auffüllen mit n-Hexan ist das Aceton durch Einengen aus den Extrakten zu entfernen.

2.7 Berechnung der Rückstandsmengen

Die Rückstandsmengen werden unter Berücksichtigung der aliquoten Teilmengen und der Ausbeute für die einzelnen Wirkstoffe berechnet (DEG, 1982).

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Wiederfindungsraten der Bestimmungsmethode

Zur Ermittlung einer optimalen Extraktion „naturgewachsener“ Rückstände wurden verschiedene Varianten der Ultraschall-Extraktion an einem kontaminierten Boden getestet. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 2 dargestellt. Als beste Variante erwies sich die 15minütige Extraktion mit Aceton/Wasser (2:1) nach 16stündiger Einwirkung des Extraktionsmittels.

Bei Wirkstoffzusätzen von 0,125–0,5 mg/kg wurde ein Versuch zur Wiederfindung durchgeführt. Die Ausbeuten lagen in der Regel zwischen 65 und 100 %, die Nachweisgrenzen zwischen 0,1 und 0,01 mg/kg. Wird eine Reinigung mittels Flüssig-flüssig-Verteilung durchgeführt, verringert sich die Ausbeute unerheblich.

3.2 Bestätigung von Rückstandswerten

Durch gaschromatographische Bestimmung ermittelte Wirkstoffe mit hohen Rückstandswerten bzw. nicht eindeutig zuzuordnende Wirkstoffe wurden mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Hewlett-Packard GC 5890/II mit Hewlett-Packard MS 5988) bestätigt bzw. identifiziert.

3.3 Ausgewählte Ergebnisse der Untersuchungen

Mit der verwendeten Methode können Wirkstoffkonzentrationen oberhalb der in der *Brandenburgischen Liste* (1990) ausgewiesenen Eingreifwerte erfaßt werden. Auf Böden ohne sensible Nutzung haben eingehende Untersuchungen bzw. eine Sanierung des Geländes zu erfolgen, wenn die Rückstandsmenge für die Summe der Wirkstoffe 2,0 mg/kg überschreitet. Im Falle einer landwirtschaftlichen Nutzung besteht außerdem die Forderung, daß der Wert der Einzelwirkstoffe 0,5 mg/kg nicht überschreitet.

Die Altlastensituation von 37 ACZ des Landes Brandenburg wurde nach einer Checkliste begutachtet, woraus sich

Tab. 2. Testung verschiedener Varianten der Extraktion eines kontaminierten Bodens (30 g) mittels Aceton/Wasser (2:1) und Ultraschall

Extraktion: Wirkstoffe	I.	II.	III.	IV.	V.
	Rückstandsgehalt in mg/kg				
Lindan	1,5	1,2	1,1	1,2	2,0
pp'-DDE	1,0	1,1	1,0	1,1	1,4
op'-DDT	1,2	1,1	1,2	1,2	2,0
Nitrofen	1,4	1,9	2,0	2,1	3,4
pp'-DDT	3,3	3,4	3,3	3,6	6,5
Methoxychlor	0,8	0,4	0,5	0,6	1,1
Prometryn	0,9	1,1	1,0	0,9	1,1

- I. 15 min Aceton/Wasser
- II. 30 min Aceton/Wasser
- III. 45 min Aceton/Wasser
- IV. 15 min Aceton, anschließend Zusatz von Wasser (2:1) und 15 min. Extraktion
- V. 16 h Einwirkung von Aceton/Wasser, anschließend 15 min Extraktion

Tab. 3. Prozentualer Anteil der Bodenproben mit Konzentrationen > 2,0 mg/kg

Wirkstoff	Anteil der Bodenproben (%)
HCB	1
a-Endosulfan	4
Dimethoat	4
Dichlorprop	5
2,4-D	6
Lindan	8
Methoxychlor	11
Propazin	13
Atrazin	18
DDT	24
Simazin	34
Nitrofen	38
Prometryn	53

eine Rangfolge der Untersuchung ergab. Von 24 ACZ sind 227 Bodenproben analysiert worden. 59 % der Proben weisen PSM-Wirkstoffgehalte oberhalb des Eingreifwertes von 2,0 mg/kg auf.

Die Wirkstoffe Prometryn, Nitrofen und Simazin treten am häufigsten als Kontaminanten auf, gefolgt von DDT und Atrazin. Von diesen Wirkstoffen sind DDT und Nitrofen aufgrund ihrer hohen Halbwertszeit im Boden ökotoxikologisch am bedeutendsten. Tabelle 3 gibt Aufschluß über die Häufigkeit des Auftretens der einzelnen Wirkstoffe.

Die PSM-Wirkstoffgehalte im Boden von ausgewählten Arbeitsflächen sind aus den Tabellen 4 und 5 zu entnehmen. Die am höchsten und häufigsten mit PSM-Wirkstoffen belasteten Areale der ACZ sind

- Lager für das Leergut (Fässer, Kanister u. a.),
- Waschplätze für die Pflanzenschutz-Technik,
- Mischplätze für die Herstellung der PSM-Brühen,
- Abstellplätze für die Pflanzenschutzmaschinen,
- Befüllstellen für die Pflanzenschutzmaschinen,
- Randbereiche der Abwassersammelbecken mit bevorzugten Sickerstellen.

Auf diesen Flächen ist es vielfach zu punktförmigen Kontaminationen des Bodens gekommen. Die weniger häufig genutzten Befüllstellen der landwirtschaftlichen Produktionsgenossenschaften (LPG) weisen dagegen einen wesentlich geringeren Kontaminationsgrad auf (Tabelle 4).

Aus den umfangreichen Untersuchungsbefunden der Proben verschiedener Bodenhorizonte geht hervor, daß bei einheitlicher Bodenbeschaffenheit bis 1 m unter Geländeoberkante die Hauptmenge der PSM anzutreffen sind, wenn es sich um gut adsorbierbare Wirkstoffe handelt. Der größte Teil der gefundenen Rückstände befindet sich im Horizont von 0 bis 40 cm.

Bei großen in das Erdreich eingedrungenen PSM-Mengen bzw. bei Sandböden können die Wirkstoffe bis in tiefere Bodenschichten gelangt sein. In diesen Fällen sind weitere Untersuchungen auch in tieferen Bodenschichten zur Abgrenzung des Kontaminationsherdes von besonderer Bedeutung, denn im allgemeinen haben die Wirkstoffe in den tieferen Bodenschichten eine größere Halbwertszeit. Sie werden schwerer abgebaut, da sich mit zunehmender Bodentiefe unter anaeroben Bedingungen die Dichte der Mikroorganismen verringert und darüber hinaus ihre Versorgung mit Sauerstoff und Nährstoffen abnimmt. Im Vergleich dazu ist bei DDT, Methoxychlor und Lindan unter anaeroben Bedingungen (Sediment, Grundwassersaum) ein besserer Abbau zu verzeichnen (DOMSCH, 1992).

Tab. 4. Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffgehalte von Arbeitsflächen agrochemischer Zentren (ACZ) und landwirtschaftlicher Produktionsgenossenschaften (LPG)

Standort	Gesamt-Konzentration in mg/kg			Anzahl Wirkstoffe ¹⁾
	Boden-Horizont (cm)			
	0-30	30-60	60-90	
ACZ O – Waschplatz	37,9	2,5	–	5
– Mischplatz	754,0	–	–	11
ACZ G – PSM-Lager	541,0	–	220,0 ²⁾	3
	97,5	–	195,0 ²⁾	5
ACZ E – Waschplatz/Mischplatz	362,0	–	–	12
ACZ G – Waschplatz/Sammelbecken	300,0	40,2	16,4	7
ACZ P – Waschplatz/Sammelbecken	37,7	61,4	21,0	3
ACZ Fe – Abwasser-Sammelbecken	99,0	–	–	8
– Befüllstelle	42,3	15,9	10,0	10
ACZ Fi – Waschplatz	19,8	48,4	15,7	6
– Befüllstelle	58,5	22,9	–	7
ACZ L – Technikabstellplatz	49,8	9,8	21,7	4
LPG S – Fahrwegrand	0,4	0,2	0,2	–
LPG K – Sickerstelle	2,0	1,4	3,3	2
LPG W – Nähe Brunnen	< 0,1	–	–	–
– Ablaufrinne	< 0,1	–	–	–
– Sickerstelle	< 0,1	–	–	–

¹⁾ oberhalb von 0,5 mg/kg

²⁾ 30–100 cm

Tab. 5. Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffgehalte von Leergutlagerplätzen agrochemischer Zentren (ACZ)

ACZ	Gesamt-Konzentration in mg/kg			Anzahl Wirkstoffe ¹⁾
	Boden-Horizont (cm)			
	0-30	30-60	60-90	
N	147	–	–	14
V/1	79	–	–	9
V/2	126	–	–	7
Ng/1	270	375	118	7
Ng/2	20	16	2	6
Ng/3	1707	1012	1347	11
F	1806	4110	974	4

¹⁾ oberhalb von 0,5 mg/kg

Danksagungen

Dem Ministerium für Umwelt, Naturschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg danken wir für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen. Die umfangreichen Ergebnisse sind in einem Abschlußbericht (BEITZ u. a., 1992) und in einer Mitteilung (BEITZ u. a., 1992) zusammengestellt.

Besonderer Dank gilt den Mitarbeiterinnen M. SCHNEIDER, U. MAHRO, B. PUSCH, H. DIETRICH sowie K. JÄNICKE für ihre

sorgfältige Arbeit im Rahmen der dargestellten Untersuchungen.

Literatur

- BEITZ, H., H. BLUMRICH, L. BUHR und A. RIEBEL, 1992: Erfassung der durch Pflanzenschutzmittel verursachten Altlasten und Erarbeitung von Sanierungsmaßnahmen im Land Brandenburg. Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Ökotoxikologie im Pflanzenschutz, Kleinmachnow, Abschlußbericht FM/LM-92-338.15/38-20.
- BEITZ, H., A. RIEBEL und L. BUHR, 1992: Zum Vorkommen von Pflanzenschutzmittelaltlasten in den ehemaligen agrochemischen Zentren. Mitteilungen der Biologischen Bundesanstalt, Heft 283, S. 124.
- BRANDENBURGISCHE LISTE, 1990: Erläuterungen, Eingriffswerte zur Sanierung und Einbau- und Einleitwerte. Abschlußentwurf, Potsdam 27. Juli 1990.
- DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, 1982: Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. 6. Lieferung, Meth. XII 6 und S 19. Verlag Chemie, Weinheim Deerfield Beach Florida Basel.
- DOMSCH, K. H., 1992: Pestizide im Boden: mikrobieller Abbau und Nebenwirkungen auf Mikroorganismen. 1. Auflage, Weinheim-Basel-Cambridge: VCH, ISBN 3-527-28431-1.
- HOWARD, P. H., R. S. BOETHLING und W. F. JARVIS, 1991: Handbook of environmental degradation rates. Lewis Publishers, USA.
- SPECHT, W. und M. TILLKES, 1980: Gaschromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenbehandlungsmitteln nach Cleanup über Gel-Chromatographie und Mini-Kieselgel-Säulen Chromatographie. 3. Mitt.: Methode zur Aufarbeitung von Lebensmitteln und Futtermitteln pflanzlicher und tierischer Herkunft für die Multirückstandsbestimmung lipoid- und wasserlöslicher Pflanzenbehandlungsmittel. Z. Anal. Chem. 301, 300–307.