

hörde – mehr als 50 Tage beträgt, d. h. bei Wasserschutzgebieten, die von der nach Landesrecht zuständigen Behörde nach dem vom Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches e. V., Eschborn, aufgestellten Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete in Schutz-zonen unterteilt wurden, sind Anwendung, Aufbewahrung oder sonstiger Umgang mit Mittel oder Behandlungsflüssigkeit nur in Zone III zulässig. Die behandelten Pflanzen können jedoch in der Zone II von Wasserschutzgebieten bzw. auf dieser Zone entsprechenden Flächen anderer Einzugsgebiete von Grundwassergewinnungsanlagen ausgepflanzt werden. In Zufließbereichen von Trinkwassertalsperren ist die Anwendung nicht erlaubt.

## 2. Kennzeichnung gemäß der Bienenschutzverordnung vom 19. 12. 1972

### B1 = Bienengefährlich (Auflage 661)

Bienenschutzverordnung vom 19. Dezember 1972 beachten. Diese Mittel dürfen nicht auf blühende Pflanzen ausgebracht werden. Zu blühenden Pflanzen gehören auch blühende Unkräuter.

### B2 = Bienengefährlich, ausgenommen bei Anwendung nach dem täglichen Bienenflug bis 23.00 Uhr (Auflage 662)

Diese Mittel sind bei Ausbringung in blühende Pflanzen während des Bienenfluges bienengefährlich. Sie dürfen daher nur nach Beendigung des täglichen Bienenfluges bis spätestens 23.00 Uhr in blühende Pflanzen ausgebracht werden. Auch hier ist die Bienenschutzverordnung zu beachten.

### B3 = Bienen werden nicht gefährdet aufgrund der durch die Zulassung festgelegten Anwendungen des Mittels

Diese Mittel sind in der Regel nicht hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf Bienen geprüft worden. Um Bienen nicht zu gefährden, ist die Einhaltung der durch die Zulassung festgelegten Anwendung des Mittels erforderlich.

### B4 = Nicht bienengefährlich

Diese Mittel sind aufgrund einer amtlichen Prüfung bzw. aufgrund der derzeitigen Beurteilung der chemischen Zusammensetzung als nicht bienengefährlich eingestuft. Beim Einsatz nicht bienengefährlicher Pflanzenschutzmittel ist die höchste als nicht bienengefährlich amtlich festgestellte Konzentration oder Aufwandmenge dem Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis Teil 7 (Wirkung auf Bienen) zu entnehmen.

### NV = Eine Beurteilung dieser Mittel gemäß Bienenschutzverordnung ist nur in Verbindung mit einem zugelassenen Mittel möglich.

Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd., 44 (3), S. 57–66, 1992, ISSN 0027-7479.  
© Eugen Ulmer GmbH & Co., Stuttgart

\*) Zentrum für Umweltforschung der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt a. M.

\*\*) Battelle Europe Battelle-Institut e.V., Frankfurt a. M.

# Depositionsmonitoring von Pflanzenschutzmitteln auf dem Kleinen Feldberg. Erste Ergebnisse

## Deposition monitoring of pesticides at Kleiner Feldberg. First Results

Von B. Gath\*), W. Jaeschke\*), I. Ricker\*\*) und E. Zietz\*\*)

### Zusammenfassung

In zwei verschiedenen Sammlertypen wurden im 14-Tage-Rhythmus einmal die Gesamtd deposition und zum anderen nur die nasse Deposition gesammelt und auf 10 verschiedene Pflanzenschutzmittel und polyaromatische Kohlenwasserstoffe untersucht. Zur Absicherung der Ergebnisse wurden Stabilitätstests der betreffenden Substanzen in der Probenmatrix durchgeführt. Die Analyseergebnisse wurden zu Depositionsdaten umgerechnet und graphisch dokumentiert. Die anschließende Diskussion zeigt Ansätze zur Interpretation mit Hilfe meteorologischer Randdaten auf.

### Abstract

Integral rainwater samples of two weeks were taken in two different rainwater collectors, one collecting the total deposition and one only wet deposition. 10 different pesticides and polyaromatic hydrocarbons were analysed in these samples by GC/MSD. To validate the results stability-tests were performed which proved the chosen pesticides to be stable in rainwater-samples during the sample-periods. Depositions were calculated and presented as plots. Results were discussed taking meteorological data into account.

### Einleitung und Problemstellung

Trotz großer Anstrengungen, das Verdampfen oder Verwehen von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen (PSM) bei der Ausbringung zu verhindern, gelangt doch ein erheblicher Teil der PSM in die Atmosphäre und wird über mehr oder weniger große Entfernungen hinweg transportiert (BOEHNKE, 1989; GLOTFELTY, 1975, 1978, 1990, GROVER, 1974, 1991). In das atmosphärische Aerosol gelangte PSM-Spuren werden in die sich in der Atmosphäre abspielenden mikrophysikalischen Prozesse der Wolken- und Nebelbildung mit einbezogen und nach mannigfaltigen Transmissionsprozessen wieder trocken oder naß deponiert. Wann und wo dies geschieht, hängt im wesentlichen von der atmosphärischen Verweilzeit des die PSM-Moleküle beherbergenden Aerosolpartikels sowie von den Windverhältnissen ab. Wirkt das Aerosolpartikel als Kondensationskeim bei der Wolkenbildung mit, so bestimmt seine chemische Zusammensetzung den Wasserdampfdruck des entstehenden Tropfens. Im Verlauf seiner Existenz kann ein Wolkentropfen weitere eventuell in der Gasphase vorliegende Moleküle von PSM, maximal bis zum Erreichen eines Lösungsgleichgewichtes, aufnehmen (gas scavenging). Außer-

dem wird er sicher einige seine Bahn kreuzende wasserunlösliche Partikel einfangen (particle scavenging), an denen weitere PSM-Moleküle adsorbiert sein können. Die so in Wolkentropfen gelangten PSM sind mit den anderen gelösten Bestandteilen sicher nicht im Gleichgewicht. Insbesondere durch Einwirkung des Sonnenlichts kann es daher in der wäßrigen Phase der Wolke zu verschiedenen, teilweise photochemischen Abbaureaktionen kommen. Die Reaktionsprodukte werden ihrerseits wieder Einfluß auf den Dampfdruck der Wolkentropfen haben. Hinzu kommt, daß kleine Tropfen einen größeren Dampfdruck haben als große Tropfen und daher schneller verdampfen. Ihr Wasserdampf kommt den großen Tropfen zugute, so daß diese auf Kosten der kleinen anwachsen. Diese Wachstumsprozesse sowie die Koagulation haben zur Folge, daß die Tropfen allmählich der Sedimentation unterliegen und in Bereiche unterhalb der Wolke gelangen. Erreichen sie dabei den Erdboden, werden sie deponiert. Verbleiben sie in der Atmosphäre, werden sie wieder verdampfen. Die gelösten PSM gelangen dann wieder in die atmosphärische Partikelphase. Durch vertikale Luftbewegung können die Partikel wieder in höhere Luftschichten mit Wolkenbildung verfrachtet werden, wo die Prozesse der Kondensation, der Koagulation, des scavenging und der chemischen Flüssigphasenreaktionen aufs neue beginnen.

Man nimmt an, daß die beteiligten Stoffe den hier skizzierten Zyklus in einer Wolke bis zu hundertmal durchlaufen (JAESCHKE, 1983), bevor sie durch Niederschlag naß deponiert werden oder nach endgültiger Verdampfung der Wolke durch trockene Deposition wieder zum Erdboden gelangen. Die Zusammensetzung der durch nasse oder trockene Deposition an einen quellfernen Beobachtungsort gelangten Regeninhaltsstoffe ist somit das Resultat mannigfaltiger während des Spurenstofftransports ablaufender Transmissionsvorgänge, die bei einem Monitoring zur Überprüfung des Depositionsverhaltens von PSM bedacht werden müssen (JAESCHKE, 1989).

Für ein derartiges Monitoring wurden von der Biologischen Bundesanstalt (BBA) und dem Industrieverband Agrar (IVA) mehrere Meßstellen ausgewählt, die in unterschiedlichen Abständen zu Ausbringungsgebieten liegen. Zum Depositionsmonitoring in unmittelbarer Umgebung von landwirtschaftlich genutzten Gebieten wurden von der BBA die Meßstandorte Rotenkamp und Neuenkirchen in Niedersachsen betrieben. Für Untersuchungen in mittlerer Entfernung zu Ausbringungsgebieten wurde ein weiterer Meßort auf dem Gelände der BBA in Braunschweig eingerichtet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden von SIEBERS 1991 beschrieben.

Ergänzend zu den Untersuchungen der BBA richtete der IVA drei Meßstandorte im südwestdeutschen Raum ein. Als quellferner Beobachtungsort wurde das Taunusobservatorium der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität (Reinluftgebiet) auf dem Gipfel des Kleinen Feldbergs ausgewählt (Abb. 1). Seit Januar 1991 wurden auch Proben von den Meßstandorten Trippstadt und Neustadt (Abb. 1) analysiert. Da von den beiden letztgenannten Meßstellen noch kein kompletter Jahresgang vorliegt, soll die Veröffentlichung dieser Daten einer später folgenden Gesamtveröffentlichung vorbehalten bleiben. In diesem Bericht wird nur über Ergebnisse vom Standort Feldberg berichtet. Hier wurden im Auftrag des IVA seit August 1989 vom Zentrum für Umweltforschung (ZUF) in 14tägigen Intervallen Niederschlagsproben gesammelt und vom Battelle-Institut Frankfurt der Gehalt an folgenden PSM und polyaromatischen Kohlenwasserstoffen in der Probe bestimmt:

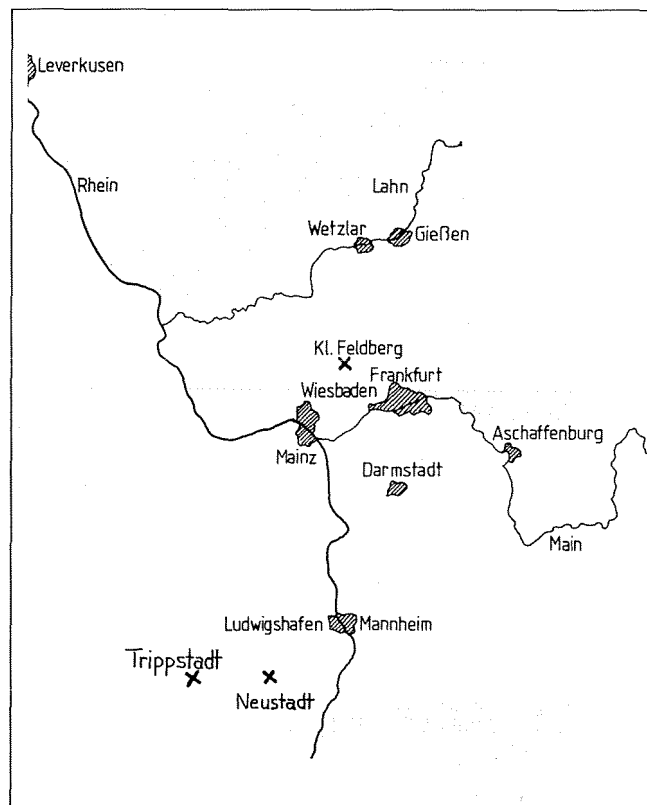


Abb. 1. Geographische Lage des Kleinen Feldbergs sowie der neu eingerichteten Meßstellen Trippstadt und Neustadt.

#### Atrazin

selektiv und allgemein anwendbares Vor- und Nachauflaufherbizid

System. Name: 2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin

Summenformel:  $C_8H_{14}ClN_5$  Cas-Nr.: 1912-24-9

Molmasse: 215,69 g/M

Hauptanwendungszeit: April–Juni

(Anwendungsverbot seit März 1991)

#### Isoproturon

selektives Vor- und Nachauflaufherbizid

System. Name: N-(4-Isopropylphenyl)-N',N'-dimethylharnstoff

Summenformel:  $C_{12}H_{18}N_2O$  Cas-Nr.: 34123-59-6

Molmasse: 206,29 g/M

Hauptanwendungszeit: März–Mai und Oktober–Dezember

#### Lindan

berührungswirksames Insektizid und Akarizid

System. Name:  $\gamma$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexan

Summenformel:  $C_6H_6Cl_6$  Cas.-Nr.: 58-89-9

Molmasse: 290,83 g/M

Hauptanwendungszeit: März–Oktober

#### Parathion-ethyl

atem-, berührungs- und fraßwirksames Insektizid und Akarizid

System. Name: O,O-Diethyl-O-(4-nitrophenyl)thiophosphonat

Summenformel:  $C_{10}H_{14}NO_5PS$  Cas-Nr.: 56-38-2

Molmasse: 291,26 g/M

Hauptanwendungszeit: April–Oktober

**Phenmedipham**

selektives Herbizid  
 System. Name: (3-Methoxycarbonylamino-phenyl)-N-3-methylphenyl-carbamat  
 Summenformel:  $C_{16}H_{16}N_2O_4$  Cas-Nr.: 1368-63-4  
 Molmasse: 300,31  
 Hauptanwendungszeit: Mai-Juni

**Pirimicarb**

spezifisches Blattlausinsektizid mit Atem- und Berührungswirkung  
 System. Name: (5,6-Dimethyl-2-dimethyl-aminopyrimidin-4-yl)-N-dimethylcarbamat  
 Summenformel:  $C_{11}H_{18}N_4O_4$  Cas-Nr.: 23103-98-2  
 Molmasse: 238,29  
 Hauptanwendungszeit: Mai-Juli

**Triadimenol**

systemisches Fungizid  
 System. Name: 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)  
 Summenformel:  $C_{14}H_{18}ClN_3O_2$  Cas-Nr.: 55219-65-3  
 Molmasse: 295,77  
 Hauptanwendungszeit: Mai-Juni

**Pentachlorbenzol**

häufig verwandter Weichmacher  
 Summenformel:  $C_6HCl_5$  Cas-Nr.: 608-93-5  
 Molmasse: 202,30

**Phenanthren**

Verbrennungsrückstand  
 Summenformel:  $C_{14}H_{10}$  Cas-Nr.: 85-01-8  
 Molmasse: 178,23

**Fluoranthren**

Verbrennungsrückstand  
 Summenformel:  $C_{16}H_{10}$  Cas-Nr.: 206-44-0  
 Molmasse: 202,26

Die Auswahl der PSM erfolgte nach Anwendungshäufigkeit, Substanzklassen, Dampfdrücken, Anwendungsbereichen sowie der Stabilität und war mit den zeitgleich durchgeführten Untersuchungen abgestimmt, die von der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft in Südost-Niedersachsen durchgeführt wurden (SIEBERS 1991).

**Probenahme**

Die Probenahmestation auf dem kleinen Feldberg umfaßt folgende Geräte:

Zwölf Niederschlagssammler nach DÄMMGEN (DÄMMGEN, 1985, 1990; SIEBERS, 1991), auch Bulk-Sammler genannt. Charakteristisch für diese Sammler sind die immer offenen Glas-trichter, so daß neben dem Niederschlag auch die in niederschlagsfreien Witterungsperioden anfallende trockene Deposition (Staub) gesammelt wird. Ein Niederschlagssammler gemäß VDI-Richtlinie 3870. Der Auffangtrichter dieses Sammlers ist während der niederschlagsfreien Witterungsphase geschlossen und wird nur bei Einsetzen von Regen durch einen Sensor automatisch geöffnet. Der auf dem Kleinen Feldberg eingesetzte Sammler (Lieferfirma Eigenbrodt) hat aufgrund eines vom Deutschen Wetterdienst durchgeführten Sammlervergleichs zuverlässige Eigenschaften etwa in bezug auf die Diskriminierung von Nebel (WINKLER 1989) gezeigt.

Ein Ombrometer (Niederschlagsimpulsgeber, Fa. Friedrichs & Co.) zur automatischen Aufzeichnung der zeitlichen Entwicklung der Niederschlagsergiebigkeit und der gesamten Niederschlagshöhe der einzelnen Regenergebnisse.

Die Sammelgeräte entsprechen im wesentlichen denen der Biologischen Bundesanstalt (SIEBERS, 1991). Lediglich der Sammeltrichter des „Wet-only“-Sammlers besteht nicht wie bei der BBA aus Glas, sondern aus Polyethylen.

In den bisher vergangenen 44 Sammelintervallen wurden aus dem Dämmgen-Sammler 38 Regenproben entnommen. In 3 Sammelperioden fiel zu wenig Regen an, in den verbleibenden 3 Intervallen waren die Sammeltrichter zugefroren, so daß keine Probenahme erfolgen konnte.

Tab. 1. Gesammelte Regenmenge, gefallene Regenmenge und mittlere Standzeit der Proben in den Sammelgefäßen

Sammelperiode	Volumen in l		Niederschläge in l/m <sup>2</sup>			mittlere Standzeit
	Dämmgen	Eigenb.	Dämmgen	Eigenb.	DWD	
6. 3.-20. 3.	0,9	0,05	9,6	1,0	2,9	7,9 Tage
20. 3.- 3. 4.	2,2	0,8	23,3	16,3	18,1	8,1 Tage
3. 4.-17. 4.	6,0	1,4	63,7	28,5	39,1	6,9 Tage
17. 4.- 1. 5.	3,5	1,2	37,1	24,4	25,8	8,1 Tage
1. 5.-15. 5.	3,5	1,2	37,1	24,4	28,7	4,9 Tage
15. 5.-29. 5.	0,8	0,4	8,5	8,1	7,5	10,7 Tage
29. 5.-12. 6.	8,0	2,6	84,9	53,0	64,0	5,5 Tage
12. 6.-26. 6.	4,0	1,0	42,4	20,4	22,4	7,7 Tage
26. 6.-10. 7.	8,9	> 2,8	94,4	> 57,0	67,7	6,3 Tage
10. 7.-24. 7.	0,08	0,02	0,8	0,4	0,4	13,0 Tage
24. 7.- 7. 8.	0,04	0,01	0,4	0,2	0,0	-
7. 8.-21. 8.	5,2	2,0	55,2	40,7	40,7	3,8 Tage
21. 8.- 4. 9.	4,8	1,8	50,9	36,7	36,0	3,7 Tage
4. 9.-18. 9.	3,2	1,0	33,9	20,4	29,0	9,6 Tage
18. 9.- 2. 10.	4,0	1,4	42,4	28,5	36,5	5,1 Tage
2. 10.-16. 10.	1,5	0,4	15,9	8,8	12,5	11,7 Tage
16. 10.-30. 10.	8,5	> 2,8	90,2	> 57,0	72,1	1,3 Tage
30. 10.-13. 11.	5,2	-	55,2	-	50,0	4,8 Tage
13. 11.-27. 11.	8,3	-	88,1	-	100,0	8,0 Tage
27. 11.-11. 12.	1,7	0,8	18,0	16,3	21,9	6,7 Tage
3. 1.- 8. 1. 91	3,0	0,8	31,8	16,3	41,0	3,4 Tage
8. 1.-21. 1.	2,7	0,7	28,6	14,3	21,3	9,0 Tage
21. 1.- 4. 2.	0,1	0,15	1,1	3,1	4,3	12,9 Tage
4. 2.-18. 2.	*	-	-	-	47,6	4,4 Tage
18. 2.- 4. 3.	1,8	-	19,1	-	8,5	2,3 Tage

\*Trichter vereist, Schnee angereichert

Der Eigenbrodt-Sammler wurde am 4. Oktober 1989 in Betrieb genommen. Aus den bisher vergangenen 42 Sammelintervallen wurden 31 Regenproben entnommen. In 4 Sammelintervallen fiel zu wenig Regen, in den verbleibenden 7 Sammelperioden war der Sensor defekt oder die Führungshülse des Deckels eingefroren.

### Beschreibung des Analysenverfahrens

Die Anreicherung der Proben erfolgt über eine Festphasenextraktion an einer RP18-Phase. Zwischen Oktober 1989 und dem 3. Januar 1991 wurde die Festphasenanreicherung unmittelbar nach Entleeren der Sammler im ZUF durchgeführt. Aus organisatorischen Gründen reichert das Battelle-Institut seit Januar 1991 die Proben gemeinsam mit den Proben der neu eröffneten Probenahmestellen Trippstadt und Neustadt selbst an.

2 g des Festphasenmaterials (Macherey & Nagel oder Baker) werden begrenzt von Glasfaserfiltern in eine 10-ml-Glas-Luer-Spritze gepackt. Auf dieser Kartusche werden 0,5 l der gesammelten Regenproben angereichert. Die Konditionierung erfolgt unter Vakuum mit:

1. 10 ml Toluol
2. 20 ml Acetonitril/Methanol 1:1
3. 30 ml destilliertem Wasser

Es ist unbedingt darauf zu achten, daß die Säule von Beginn der Konditionierung an nicht mehr trocken läuft, da sonst die Phase nicht vollständig benetzt ist und somit nur noch einen Bruchteil ihrer Kapazität besitzt.

Auf der so konditionierten Kartusche werden 0,5 l der gesammelten Regenproben angereichert. Vor Anreicherung der Probe wird das Regenwasser mit 0,1-m-Salzsäure beziehungsweise mit 0,1-m-Natronlauge an der Elektrode auf pH 5 eingestellt. Zusätzlich gibt man noch etwa ein Volumenprozent Methanol in die Probe, um die Wechselwirkung mit der Phase zu verbessern. Die Durchflußgeschwindigkeit bei der Anreicherung beträgt näherungsweise 1 ml pro Minute.

Nach der Anreicherung wird die Kartusche im schwachen Stickstoffstrom ca. 6 Stunden getrocknet. Erst wenn die Kartusche trocken ist, wird sie zuerst mit 3mal 3 ml Toluol und anschließend mit 2mal 4 ml Methanol/Acetonitril 1:1 eluiert. Das Toluol läßt man langsam abtropfen und zieht den letzten Rest im Vakuum ab. Diese Fraktion enthält *Lindan*, die PAHs und einen Teil des *Parathion-ethyls*. Die Methanol-/Acetonitril-Fraktion enthält die restlichen Substanzen, soweit sie bei dem gegebenen pH an der RP18-Phase gebunden wurden. Das so erhaltene Methanol-/Acetonitril-Eluat wurde auf 100 µl aufkonzentriert und mit GC/MSD im SIM-Modus (single ion monitoring) untersucht. Die Toluolfraction wurde zusätzlich zur Bestimmung des *Lindans* im GC/ECD analysiert.

#### Geräte:

GC/MSD: Hewlett Packard GC 5890, Series II  
Hewlett Packard MSD 5970

GC/ECD: Carlo Erba Mega Series HRGC 5160  
Carlo Erba Mega Series ECD 400

#### GC-Bedingungen:

Vermerk: Die hier genannten analytischen Bedingungen, wie zum Beispiel die Gasflüsse und die Multiplierspannung, sind typische Werte, die in den einzelnen Analysen ein wenig variieren können.

Säule: 30 m × 0,25 mm fused silica mit DB-1301  
0,25 µm Filmdicke (J & W)

Säulenvordruck: 10 psi

Injektor: 250 °C, 1 min Splittless  
Splittfluß 22,6 ml/min  
Purgefluß 4 ml/min  
Ofentemperatur: 60 °C (2 min)  
60 °C auf 280 °C (20 °C/min)  
280 °C (3 min)

Injektionsvolumen: 2 µl

Alle Injektionen erfolgen mit Hilfe eines Probengebers

MSD-Bedingungen

Interfacetemperatur: 280 °C

Ionisationsspannung: 70 eV

Multiplierspannung: 2050 V

Masse zu Ladungsverhältnis der detektierten Bruchstücke:

m/e 112 *Triadimenol*; m/e 133 und 165 *Phenmedipham*

m/e 166 *Pirimicarb*; m/e 178 *Isoproturon*

m/e 178 *Phenanthren*; m/e 202 *Fluoranthen*

m/e 215 *Atrazin*; m/e 291 *Parathion-ethyl*

Anzumerken ist, daß jeder Wirkstoff bisher nur mit einer Masse und auf einer Säule gemessen wurde, so daß das Vorkommen nur als wahrscheinlich anzusehen ist und die Identität nicht als nachgewiesen bezeichnet werden kann.

Versuche, Analysen mit der AMD-Methode und mit HPLC/UV VIS durchzuführen, wurden eingestellt, da aufgrund der vielen organischen Begleitstoffe in der Deposition eine selektive Messung kaum möglich war.

Zur Validierung der Methode wurden Aufstockungsversuche mit Reinstwasser und Regenwasser bei unterschiedlichen Bedingungen und mit unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt (Tab. 2 und 3). Die Anreicherung bei pH 5 ergab, wie auch durch GATH (1990) und SIEBERS (1991) bestätigt, für die meisten Wirkstoffe eine akzeptable Wiederfindungsrate. Die Wiederfindungsraten von *Isoproturon* und *Phenmedipham* lagen unter 70% und wiesen größere Standardabweichungen auf (Tab. 2 und 3). Dies ist sehr wahr-

Tab. 2. Wiederfindungsraten aus Reinstwasser

Substanz	Aufstockung in ng/l	Mittel- wert	Standard- abweichung	Anzahl der Proben
Phenmedipham	50-500	42	26,50	6
Isoproturon	50-500	28	21,07	9
Atrazin	50-500	102	12,03	9
Pirimicarb	50-500	79	18,32	9
Parathion-ethyl	50-500	114	24,90	9
Triadimenol	50-500	102	21,05	9
Lindan	10-500	93	14,45	10
Fluoranthen	50-500	73	12,76	10
Phenanthren	50-500	84	29,24	10
Pentachlorbenzol	10-500	51	13,76	10

Tab. 3. Wiederfindungsraten aus Reinstwasser

Substanz	Aufstockung in ng/l	Mittel- wert	Standard- abweichung	Anzahl der Proben
Phenmedipham	50-500	44	24,21	7
Isoproturon	50-500	39	31,86	10
Atrazin	50-500	93	21,26	10
Pirimicarb	50-500	76	21,20	10
Parathion-ethyl	50-500	118	22,32	10
Triadimenol	50-500	97	25,26	10
Lindan	10-500	103	11,40	10
Fluoranthen	50-500	84	24,21	10
Phenanthren	50-500	96	26,77	10
Pentachlorbenzol	10-500	45	20,08	10

Abb. 2. Stabilitätsgraphik von Atrazin.

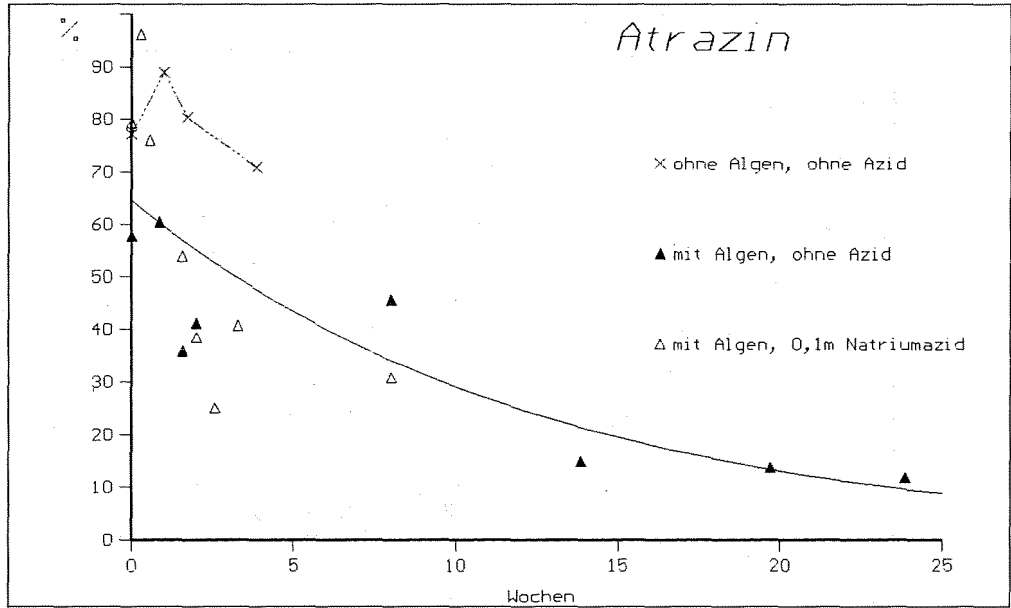


Abb. 3. Stabilitätsgraphik von Isoproturon.

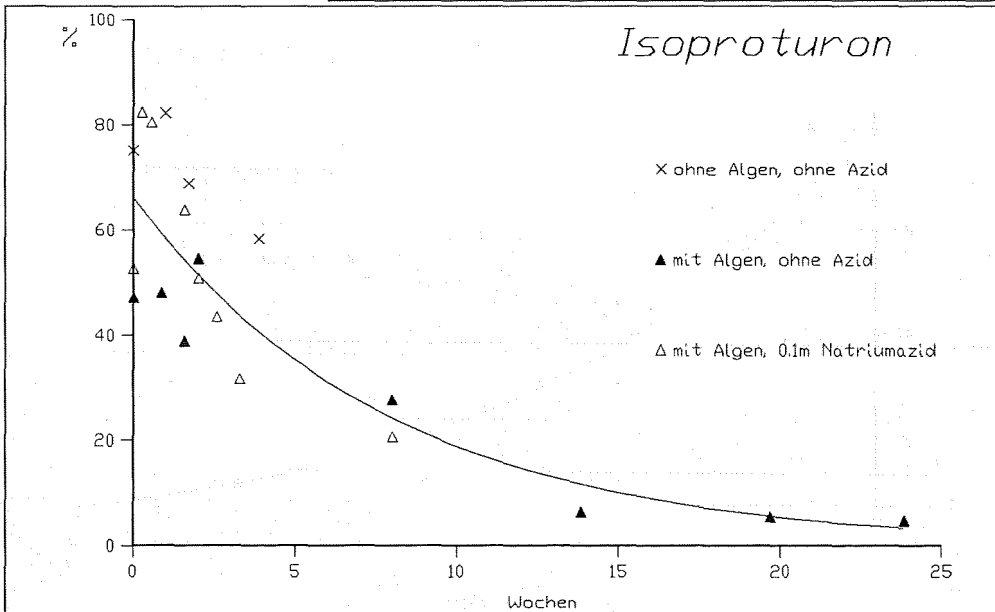
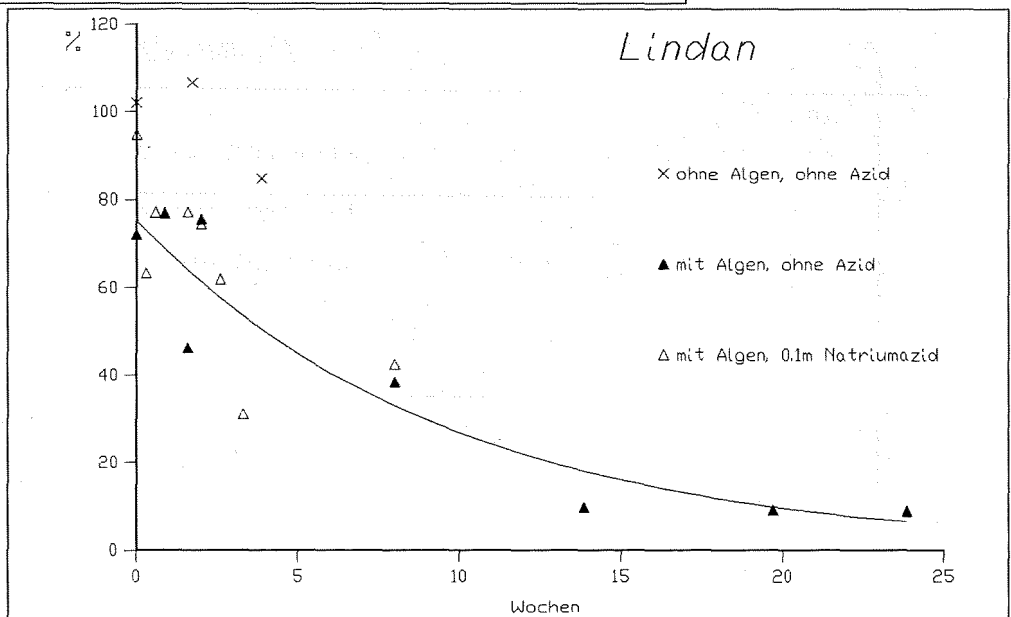


Abb. 4. Stabilitätsgraphik von Lindan.



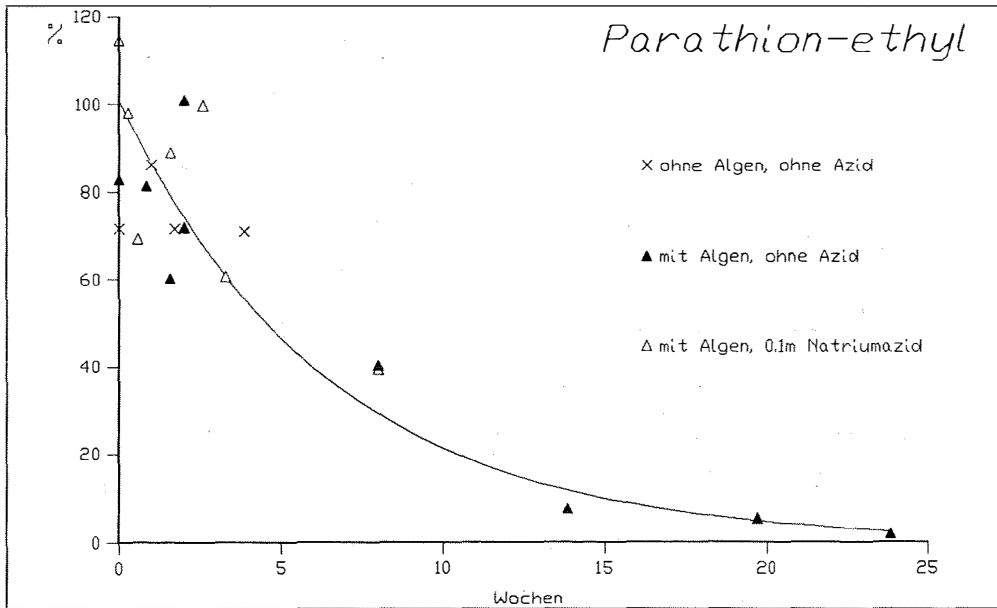


Abb. 5. Stabilitätsgraphik von Parathion-ethyl.

Abb. 6. Stabilitätsgraphik von Pirimicarb.

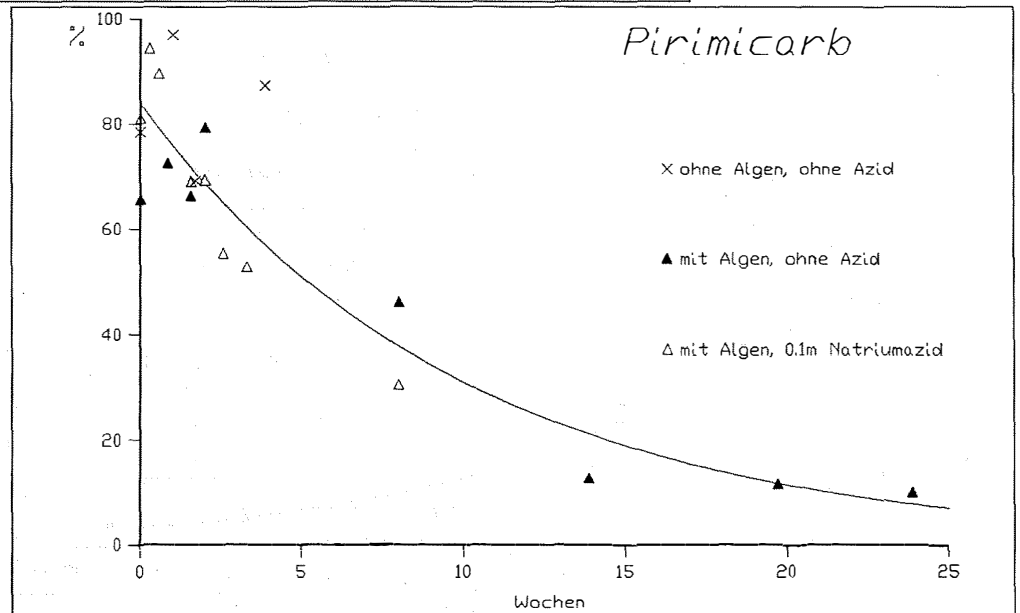
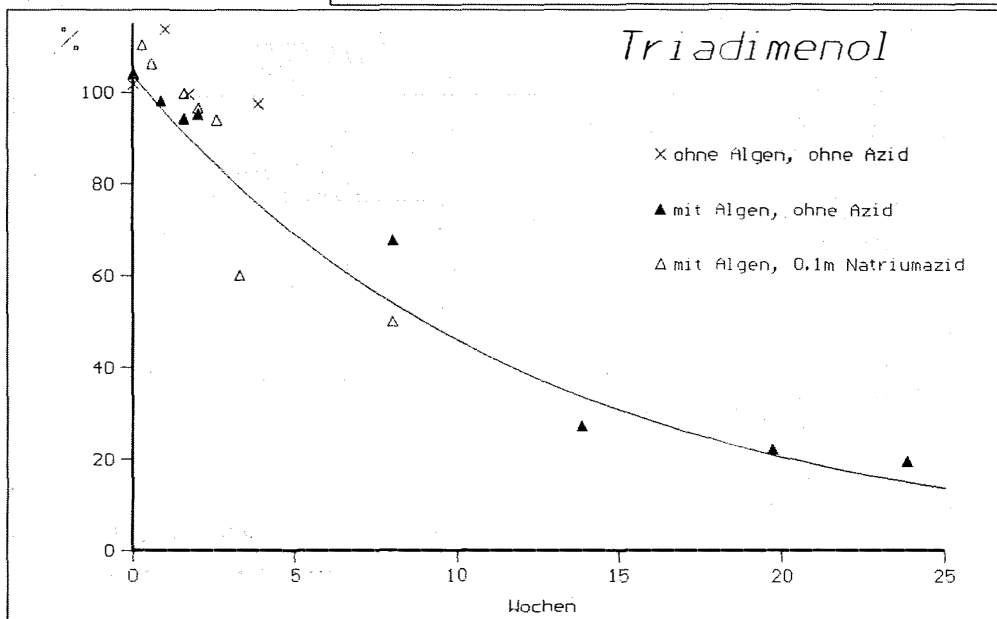


Abb. 7. Stabilitätsgraphik von Triadimenol.



scheinlich darauf zurückzuführen, daß *Phenmedipham* bei pH 5 bereits hydrolysiert und *Isoproturon* sich während der Gaschromatographie teilweise und nicht reproduzierbar zersetzt. Die Zersetzungsprodukte von *Isoproturon* wurden nicht miterfaßt. *Phenmedipham* konnte in keiner der Proben nachgewiesen werden und wird deshalb auch nicht in den Ergebnistabellen aufgeführt. *Isoproturon* dagegen wurde in einigen Proben trotz der geringen Wiederfindungsrate der Methode

nachgewiesen. Die gefundenen Werte wurden unkorrigiert in den Ergebnistabellen dargestellt.

#### Stabilitätstests

Flankierend zu den im Battelle-Institut durchgeführten Analysen wurden im ZUF experimentelle Untersuchungen zur Stabilität der PSM während der Standzeit in den Probenahmebe-

Tab. 4. Ergebnisse der Analysen von 6. 3. 1990 bis 4. 3. 1991 in ng l<sup>-1</sup>

Dämmgen-Sammler									
Sammelperiode	Isoproturon	Atrazin	Pirimicarb	Parathion-ethyl	Triadimenol	Fluoranthen	Phenanthren	Lindan	Pentachlorbenzol
6. 3.-20. 3.	90	50	20	<100	<20	20	50	120	*
20. 3.- 3. 4.	20	60	30	<100	180	70	60	150	*
3. 4.-17. 4.	<20	50	<20	<100	<20	40	70	240	*
17. 4.- 1. 5.	<20	<20	<20	<100	230	70	90	150	*
1. 5.-15. 5.	<20	210	<20	<100	<20	80	2390	230	*
15. 5.-29. 5.	<20	430	<20	<100	<20	20	70	270	590
29. 5.-12. 6.	<20	150	<20	<100	<20	40	60	150	2600
12. 6.-26. 6.	<20	<20	<20	<100	<20	<20	80	60	260
26. 6.-10. 7.	<20	<20	<20	<100	<20	<20	130	150	390
10. 7.-24. 7.									
24. 7.- 7. 8.									
7. 8.-21. 8.	<20	<20	<20	<100	<20	<20	<20	50	260
21. 8.- 4. 9.	<20	<20	<20	<100	<20	<20	<20	50	50
4. 9.-18. 9.	<20	<20	<20	<100	<20	23	23	<50	50
18. 9.- 2. 10.	35	<20	<20	<100	<20	<20	63	50	65
2. 10.-16. 10.	39	<20	<20	<100	<20	<20	58	50	119
16. 10.-30. 10.	<20	<20	<20	<100	<20	<20	68	22	50
30. 10.-13. 11.	136	<20	<20	<100	<20	<20	75	35	62
13. 11.-27. 11.									
27. 11.-11. 12.	34	<20	<20	<100	<20	1108	923	15	54
3. 1.- 8. 1.	<20	<20	<20	<100	<20	53	72	12	<50
8. 1.-21. 1.	<20	<20	<20	<100	<20	69	71	7	50
21. 1.- 4. 2.									
4. 2.-18. 2.	<20	<20	<20	<100	30	78	113	<10	<10
18. 2.- 4. 3.	<20	<20	<20	<100	<20	74	95	6	<20

\* Pentachlorbenzol wurde erst seit dem 15. 5. 1990 analysiert

Tab. 5. Ergebnisse der Analysen von 6. 3. 1990 bis 4. 3. 1991 in ng l<sup>-1</sup>

Eigenbrodt-Sammler									
Sammelperiode	Isoproturon	Atrazin	Pirimicarb	Parathion-ethyl	Triadimenol	Fluoranthen	Phenanthren	Lindan	Pentachlorbenzol
6. 3.-20. 3.									
20. 3.- 3. 4.	<20	20	<20	<100	70	90	50	60	*
3. 4.-17. 4.	<20	<20	<20	<100	<20	40	60	150	*
17. 4.- 1. 5.	<20	<20	<20	<100	<20	70	80	110	*
1. 5.-15. 5.	<20	210	<20	<100	<20	120	2260	120	*
15. 5.-29. 5.	<20	<20	<20	<100	<20	40	110	110	280
29. 5.-12. 6.	<20	<20	<20	<100	<20	40	70	110	220
12. 6.-26. 6.	<20	<20	<20	<100	<20	<20	20	70	290
26. 6.-10. 7.	<20	<20	<20	<100	<20	<20	140	200	250
10. 7.-24. 7.									
24. 7.- 7. 8.									
7. 8.-21. 8.	<20	<20	<20	<100	<20	<20	<20	50	160
21. 8.- 4. 9.	<20	<20	<20	<100	<20	<20	<20	50	80
4. 9.-18. 9.	<20	<20	<20	<100	<20	<20	50	<50	61
18. 9.- 2. 10.	<20	<20	<20	<100	<20	<20	62	65	86
2. 10.-16. 10.									
16. 10.-30. 10.	<20	<20	<20	<100	<20	33	74	27	93
30. 10.-13. 11.	<20	<20	<20	<100	<20	44	79	36	70
13. 11.-27. 11.									
27. 11.-11. 12.	<20	<20	<20	<100	<20	195	208	8	37
3. 1.- 8. 1.	<20	<20	<20	<100	<20	58	59	12	<50
8. 1.-21. 1.	<20	<20	<20	<100	<20	45	44	7	<50
21. 1.- 4. 2.									
4. 2.-18. 2.	<20	<20	<20	<100	30	78	113	<10	<10
18. 2.- 4. 3.									

\* Pentachlorbenzol wurde erst seit dem 15. 5. 1990 analysiert

haltren und zur Erprobung anderer Varianten der Festphasen-anreicherung durchgeführt.

Die Stabilitätstests sollten sicherstellen, daß die Analysen nicht durch die relativ lange mittlere Standzeit (Tab. 1) der Proben im Probengefa verfälscht werden. Dazu wurde aus verschiedenen Regenereignissen eine homogene Matrix hergestellt und anschließend mit  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  eines Mixstandards versetzt. Da während der Standzeit von 14 Tagen auch vereinzelt Algenbildung auftrat, enthielt die Probematrix auch Algen. Um den Einfluß der Algen auf das Abbauverhalten der PSM zu untersuchen, wurde die Hälfte des gespickten Regenwassers mit  $0,1 \text{ Mol l}^{-1}$  Natriumazid versetzt. Diese Probematrix wurde unter mit den Realproben vergleichbaren Bedin-

gungen auf dem Kleinen Feldberg gelagert. Anfangs alle 3 Tage, später in immer größer werdenden Abständen, wurde je eine Probe mit und ohne Azid entnommen und im ZUF mit GC/MSD analysiert. Die Graphiken in den Abbildungen 2–7 zeigen das Abbauverhalten der einzelnen Substanzen: Aus den Abbauraten wurden für die angegebenen PSM folgende Halbwertszeiten berechnet:

<i>Isoproturon</i>	5,66 Wochen
<i>Atrazin</i>	8,59 Wochen
<i>Lindan</i>	6,75 Wochen
<i>Pirimicarb</i>	6,93 Wochen
<i>Parathion-ethyl</i>	4,46 Wochen
<i>Triadimenol</i>	8,60 Wochen

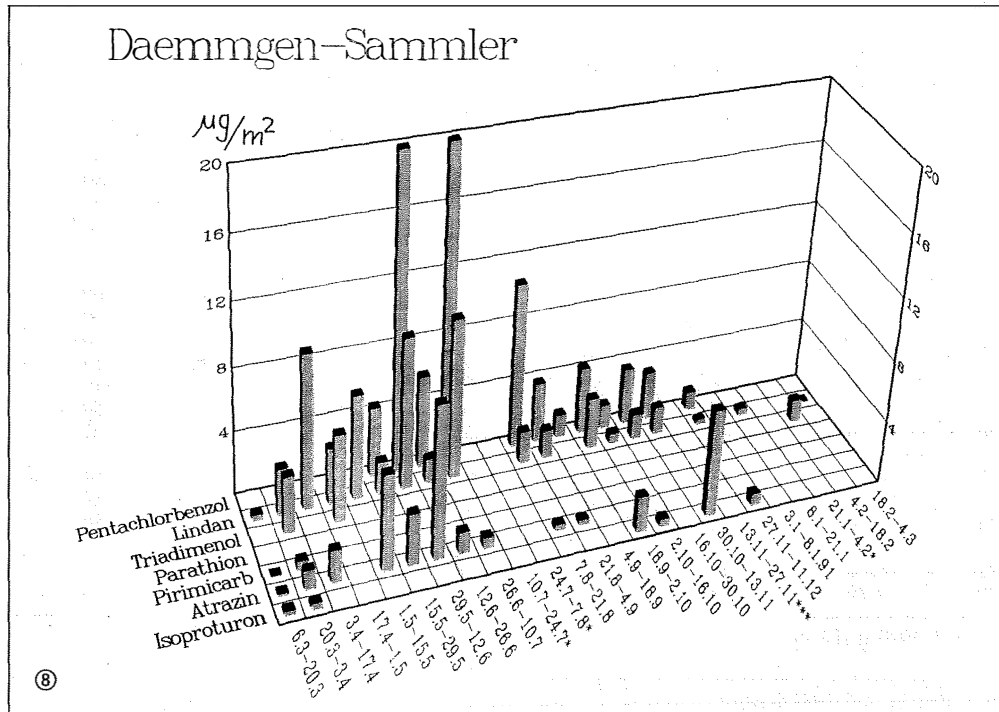


Abb. 8 + 9. Depositionsflüsse der ausgewählten PSM in  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  von März 1990 bis März 1991

\* = zu wenig Regen für die Analyse  
 \*\* = Sammler defekt  
 \*\*\* = Probeverlust

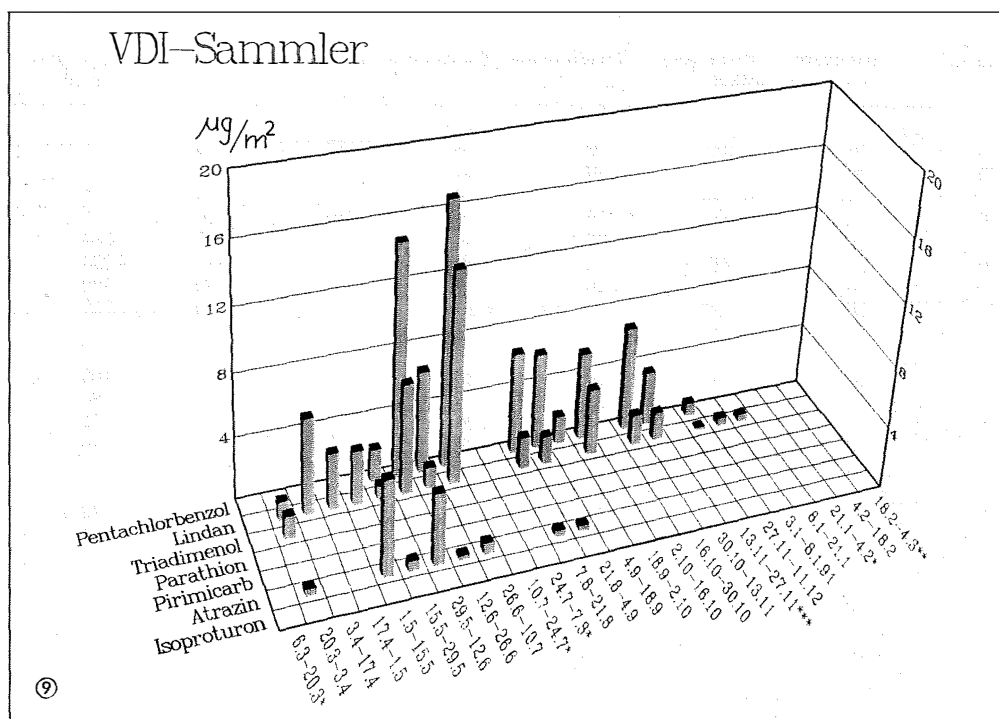
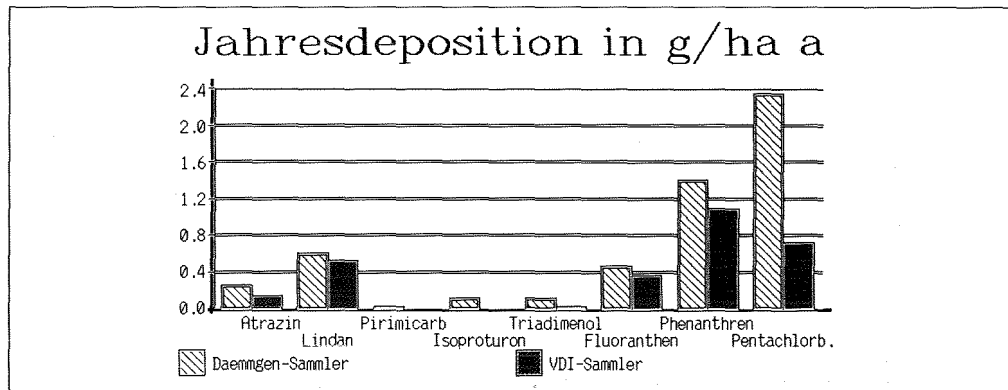




Abb. 10. Jahresdeposition der untersuchten Substanzen.



Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, sind die PSM während der Probenahme (max. 14 Tage) im Rahmen des Analyseverfahrens stabil. Die hier festgestellten Halbwertszeiten lassen jedoch keine Rückschlüsse auf das Abbauverhalten der PSM in der freien Atmosphäre zu, da die Testlösungen wie die gemessenen Proben unter abgedunkelten Verhältnissen aufbewahrt wurden. In der freien Atmosphäre muß dagegen, wie einleitend bemerkt, zusätzlich mit photochemischem Abbau gerechnet werden.

### Ergebnisse

Zur Vergleichbarkeit mit den von der Biologischen Bundesanstalt vorgelegten Ergebnissen wurde aus dem bisherigen Sammelzeitraum ein Jahresgang von März 1990 bis März 1991 herausgegriffen (Tab. 4 und 5).

Die Konzentrationen wurden nicht um die Wiederfindung korrigiert, was besonders bei *Isoproturon* zu abweichenden Werten führt. Die stark erhöhten Werte für *Phenanthren* und *Fluoranthren* im Mai 1990 sind möglicherweise auf verstärkte Abgasrückstände durch Bautätigkeiten auf dem Gelände des Observatoriums zurückzuführen. Für die ungewöhnlich hohen *Pentachlorbenzol*werte im Sommer 1990 konnte jedoch keine Erklärung gefunden werden, und auch die Suche nach möglichen Kontaminationsquellen blieb ergebnislos.

Die hier aufgeführten Ergebnisse sind Angaben in  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Um die Deposition, d. h. die auf einer Fläche niedergegangene Menge an PSM zu berechnen, müssen diese Werte mit der gefallen Regenmenge multipliziert werden. Wie auch aus Tabelle 1 hervorgeht, sind Sammelgeräte für nasse Deposition nicht gleichzeitig geeignet, die gefallene Regenmenge zu bestimmen. Aus diesem Grund werden die Daten hier mit den Regendaten des Deutschen Wetterdienstes multipliziert, dessen Station sich ebenfalls im Taunusobservatorium auf dem Kleinen Feldberg befindet. Aus den Regendaten und den gemessenen Konzentrationen der PSM im Regen ergeben sich die Depositionsgraphiken in den Abbildungen 8 bis 10. Die Abbildungen 8 und 9 zeigen eine Zusammenstellung der Depositionsflüsse der PSM (ohne polyaromatische Kohlenwasserstoffe).

Im direkten Vergleich dieser beiden Graphiken fällt auf, daß die Proben aus dem Dämmgen-Sammler meist mehr PSM enthielten als die Proben aus dem Eigenbrodt-Sammler (Abb. 10). Die PSM konnten im wesentlichen während ihrer Hauptanwendungsmonate nachgewiesen werden. Vergleicht man die in Abbildung 10 gezeigten Jahresdepositionen (ohne statistische Korrektur der fehlenden Werte) mit den im gleichen Zeitraum von der BBA gemessenen Jahresdepositionen in Braunschweig und Umgebung (SIEBERS, 1991), so zeigt sich, daß die Werte für den Feldberg als Reinluftgebiet in der

Größenordnung liegen wie die Werte, die bei Braunschweig in den Agrarregionen gemessen wurden. Dies, wie auch das Auftreten in den Hauptanwendungszeiträumen, läßt auf eine rasche und großräumige Verteilung der PSM nach der Ausbringung schließen. Der Umstand, daß die gemessenen PSM-Konzentrationen nach den Hauptanwendungszeiträumen rasch zu sehr kleinen Werten übergehen oder gar nicht mehr nachzuweisen sind, weist auf eine kurze Verweilzeit der PSM in der Atmosphäre hin.

### Ausblick

Die vorgelegten Analyseergebnisse zeigen, daß die Niederschlagsproben aus dem Dämmgen-Sammler höhere Konzentrationen an Pflanzenschutzmitteln enthalten als die Proben, die im Eigenbrodt-Sammler gesammelt wurden. Eine Ursache dafür kann sein, daß in den Eigenbrodt-Sammler nur die Aerosolpartikel gelangen, die während eines Regenereignisses deponiert werden, in den Bulk-Sammlern aber sowohl nasse als auch die innerhalb von 14 Tagen anfallende trockene Deposition gesammelt wird. Die erhöhten Werte im Dämmgen-Sammler müßten also der Partikelphase zugesprochen werden. Da jedoch die Deposition von Partikeln während eines Regenereignisses durch Auswaschvorgänge unterhalb der Wolke nicht unerheblich ist, kann eine eindeutige Aussage über die Verteilung der PSM zwischen Trocken- und Flüssigphase so nicht getroffen werden. Dazu wären direkte Messungen in der Partikelphase erforderlich.

### Schlußbemerkung

Das Meßprogramm wird in Abstimmung mit der BBA und den Auftraggebern des IVA um eine zweite Jahresperiode ausgedehnt, um eine breitere Basis an Werten zu erhalten und möglicherweise vorhandene Gesetzmäßigkeiten, wie zum Beispiel jahreszeitliche Abhängigkeit der Differenz zwischen beiden Sammlern, zu erkennen. Dieser Zwischenbericht soll lediglich die Methodik und die zu bewältigenden Probleme darstellen. Weitere Ausführungen und eine intensive Diskussion der Ergebnisse bleiben einer Gesamtdarstellung vorbehalten, die für Ende 1992 vorgesehen ist.

### Literatur

- BOEHNE, A., J. SIEBERS und H. G. NOLTING, 1989: Verbleib von Pflanzenschutzmitteln in der Umwelt – Exposition, Bioakkumulation, Abbau – Teil B. BBA-Forschungsbericht 89-126 05 008/02.
- DÄMMGEN, U., L. GRÜNHAGE und H.-J. JÄGER, 1985: System zur flächendeckenden Erfassung von luftgetragenen Schadstoffen und ihren Wirkungen auf Pflanzen. Landschaftsökolog. Messen und Auswerten 1, (95-106).

3. DÄMMGEN, U., L. GRÜNHAGE, A. KÜSTERS und H.-J. JÄGER, 1990: Messung von Stoffflüssen in der bodennahen Atmosphäre in Agrarökosystemen. VDI-Bericht Nr. 837, 565–583.
4. GATH, B., 1990: Untersuchungen zur Festphasenextraktion organischer Substanzen mit Pflanzenschutzmittelcharakter aus wäßriger Phase. Diplomarbeit, Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt/M. (57–62).
5. GLOTFELTY, D. E. und J. H. CARO, 1975: Introduction, transport and fate of persistent pesticides in the atmosphere. Amer. Chem. Soc. symp. ser. No. 17 (42).
6. GLOTFELTY, D. E., 1978: The atmosphere as a sink for applied pesticides. APCA J., Vol. 28 (917).
7. GLOTFELTY, D. E., M. S. MAJEWSKI und J. N. SEIBER, 1990: Distribution of several organophosphorus insecticides and their oxygen analogues in a foggy atmosphere. Environmental Science and Technology, Vol. 24 (353–357).
8. GROVER, R., 1974: Herbicide entry into the atmospheric environment. Chem. in Canada, Vol. 26 (36).
9. GROVER, R., 1991: Source, magnitude and fate of airborne residues. Environmental chemistry of herbicides, Vol. II. CRC Press, Inc.
10. Industrieverband Pflanzenschutz (Hrsg.), 1982: Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, physikalisch-chemische und toxikologische Daten, Frankfurt.
11. JAESCHKE, W., 1983: Multiphase atmospheric chemistry. NATO Advanced Study Institute on Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems, Corfu, Sept. 26–Oct. 8, 1983.
12. JAESCHKE, W., 1989: Atmosphärische Flüssigphasenchemie. Pro-met 19.
13. PERKOW, 1971: Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Berlin, Parey, seit 1971 (Loseblattwerk).
14. SIEBERS, J., D. GOTTSCHILD und H. G. NOLTING, 1991: Untersuchungen ausgewählter Pflanzenschutzmittel und polyaromatischer Kohlenwasserstoffe in Niederschlägen Südost-Niedersachsens. – Erste Ergebnisse aus den Jahren 1990/91 (im Druck).
15. VDI-Richtlinie 3870, 1985: Messen von Regeninhaltsstoffen. Blatt 1: Kriterien für Aufbau, Aufstellung und Betrieb von Regensammlern.
16. WINKLER, P., S. JOBST und C. HARDER, 1989: Meteorologische Prüfung und Beurteilung von Sammelgeräten für die nasse Deposition. Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung, München, Bpt-Bericht 1/89.

## Mitteilungen

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig

# Veränderungen in der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft nach Abschluß der Regelungen über die Herstellung der Einheit Deutschlands

Changes in the Federal Biological Research Centre for Agriculture and Forestry after the fulfilment of the regulations towards the unification of Germany

Von H. Brammeier

### 1 Einleitung

Mit dem 31. Dezember 1991 ging eine Übergangszeit zu Ende, die nach Artikel 38 des Einigungsvertrages zwischen beiden deutschen Staaten den Abschluß der Überführung wissenschaftlicher Einrichtungen der Deutschen Demokratischen Republik (DDR) in gesamtdeutsche Institutionen vorsah (1). Der staatliche Pflanzenschutz, im Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (BML) angesiedelt und durch die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA) repräsentiert, hat den Schritt zur institutionellen Einheit mit der Eingliederung des Standortes der ehemaligen Biologischen Zentralanstalt (BZA) Kleinmachnow bei Berlin mit rd. 190 Mitarbeitern innerhalb der gesetzten Frist vollzogen.

### 2 Die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft und die Biologische Zentralanstalt vor der Wiedervereinigung am 3. Oktober 1990

Zum Zeitpunkt der Wiedervereinigung am 3. Oktober 1990 setzte sich die BBA aus zwei Abteilungen, 13 Instituten und den gemeinschaftlichen Einrichtungen mit einem Gesamtbestand von rd. 750 Mitarbeitern zusammen.

Die der BBA vergleichbaren Aufgaben wurden in der DDR von zwei Instituten wahrgenommen: dem Institut für Pflanzenschutzforschung in Kleinmachnow und dem Institut für Phytopathologie in Aschersleben. Beide Institute waren Teile der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften (AdL). Schon bald nach der Wende (9. November 1989) bemühten sich die Institute Kleinmachnow und Aschersleben, ihren früheren Status als gemeinsame Biologische Zentralanstalt wieder zu erlangen. Am 1. August 1990 wurden sie aus dem

AdL-Verbund herausgelöst und dem Ministerium für Land-, Forst- und Nahrungsgüterwirtschaft der DDR direkt unterstellt (2). Für die späteren Verhandlungen über ihre Eingliederung in die BBA war dies sicher eine nicht unerhebliche positive Entwicklung, da für die Hoheitsaufgaben nach Artikel 13 abgewickelt werden konnte. Wären die Institute Teile des AdL-Blocks geblieben, dann wäre eine Abwicklung nach Artikel 38 mit weniger günstigem Ausgang wahrscheinlicher gewesen.

Zum Zeitpunkt der Wiedervereinigung hatte die BZA mit den beiden Instituten in Aschersleben und in Kleinmachnow, einschließlich der Außenstelle Eberswalde, rd. 650 Mitarbeiter.

Bereits vor dem 3. Oktober 1990, als sich ab etwa April 1990 der Trend zu einer baldigen staatlichen Einheit abzeichnete, begannen intensive Arbeiten zur Überführung von Kapazität zum staatlichen Pflanzenschutz in die BBA. Erste Kontakte der Institute in Kleinmachnow und Aschersleben und der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft wurden im Februar 1990 aufgenommen. Am 22. März 1990 fand ein Besuch von Vertretern des BML und der BBA im Ministerium für Land-, Forst- und Nahrungsgüterwirtschaft in Berlin statt. Anlässlich dieses Besuches wurde die Bildung von Arbeitsgruppen (AG) angeregt, die bei einem weiteren Treffen am 30. März 1990 von Vertretern des BML, der BBA und dem Institut für Pflanzenschutzforschung der AdL, Kleinmachnow, beschlossen wurden. Aufgabe der gebildeten neun Arbeitsgruppen war es, Vorschläge zur Vereinigung des staatlichen Pflanzenschutzes zu unterbreiten:

AG 1: Gesetzliche Grundlagen im Pflanzenschutz, einschließlich der Richtlinien des Antragsformulars auf Zulassung; Übersichten über zugelassene Pflanzenschutzmittel, Pflanzenstärkungsmittel  
AG 2: Quarantänebestimmungen und weitere rechtliche Grundlagen (z. B. Obstvirusverordnung, Feuerbrandverordnung, Zertifizierungsverträge)