

Pflanzenschutzamt des Landes Schleswig-Holstein, Kiel

Untersuchungen zum Versickerungsverhalten von 1,3-Dichlorpropen und Methylisothiocyanat auf Baumschulflächen

Investigations into the Migratory Behaviour of 1,3-Dichloropropene and Methylisothiocyanate in the Soil of Tree-nursery Areas

Lutz Rexilius und Hans Schmidt

Zusammenfassung

1. Im Baumschulengebiet des Kreises Pinneberg in Schleswig-Holstein wurden zwei baumschulmäßig genutzte podsolierte Sanderböden aus dem Sanderbereich der Warthe-Eiszeit am 20. 10. 1978 praxisüblich mit 50 ml/m² Di-Trapex behandelt. Das Versickerungsverhalten der Wirkstoffe 1,3-Dichlorpropen und Methylisothiocyanat ist durch Untersuchung von Boden- und Wasserproben verfolgt worden.

2. Methylisothiocyanat konnte im allgemeinen nur in der Bodenschicht zwischen 0 und 40 cm nachgewiesen werden. Nur in drei Bodenproben konnte es 4 und 10 Tage nach der Behandlung auch in Bodentiefen bis zu 2 m festgestellt werden. Im oberflächennahen Grundwasser, das sich auf den Versuchsflächen in 4 m langen Kunststoffröhren mit Siebschlitzenden sammelte, wurde der Wirkstoff in einem Falle 10 Tage nach der Behandlung festgestellt. In den übrigen Wasserproben von den Versuchsflächen und aus benachbarten betriebseigenen Beregnungsbrunnen konnte Methylisothiocyanat nicht nachgewiesen werden.

Das Risiko einer Grundwasserverunreinigung mit diesem Wirkstoff dürfte deshalb bei sachgerechter Anwendung des Mittels als gering zu veranschlagen sein.

3. 1,3-Dichlorpropen wurde bereits am 4. Tag nach der Behandlung in allen Bodenschichten bis zu einer Tiefe von 4 m nachgewiesen. Auch in Bodenproben, die am 10., 28., 59. und 91. Tag nach der Behandlung aus einer Bodentiefe bis zu 3 m entnommen worden waren, gelang der Nachweis des Wirkstoffes in praktisch allen Bodenschichten. Im oberflächennahen Grundwasser, das sich in den unter Nr. 2 genannten Kunststoffröhren sammelte, wurde Dichlorpropen mit Werten von 0,016 bis 3,17 µg je l Wasser gefunden. Noch 140 Tage nach der Behandlung befanden sich auf einer Versuchsfläche 1,36 µg Dichlorpropen in einem Liter Wasser. In betriebseigenen Beregnungsbrunnen, die 10 bzw. 25 m von den behandelten Versuchsflächen entfernt installiert waren, wurde der Wirkstoff ebenfalls nachgewiesen. Die Werte bewegten sich vom 59. bis zum 140. Tag nach der Behandlung zwischen 0,059 und 0,89 µg je l Wasser.

Die Untersuchungen zeigen, daß der Wirkstoff 1,3-Dichlorpropen zu Grundwasserverunreinigungen führen kann. In Gebieten mit verbreiteter Anwendung von Mitteln mit diesem Wirkstoff erscheint deshalb die Festsetzung von Wasserschutzgebieten geboten, damit die in der Pflanzenschutz-

Anwendungsverordnung vorgesehenen Anwendungsverbote und -beschränkungen zum Schutz des Grundwassers auch zum Tragen kommen.

Abstract

In tree-nursery practice it is necessary to use soil-fumigating agents in order to control nematodes and soil-borne mycotic diseases.

In the tree-nursery region of south-west Schleswig-Holstein formulations containing the active ingredients cis- and trans-1,3-dichloropropene, methylisothiocyanate and 1,2-dichloropropane have been used for this purpose for many years.

On the 20th of October 1978, two typical tree-nursery areas were treated with 50 ml/m² of the nematocide Di-Trapex. After this treatment a section of each of the fields was irrigated with 40 l/m² water. In order to be able to trace the rates of the compounds in the vertical and horizontal planes over a long period of time, sounding-pipes used to collect water samples were set down to a depth of 4 m by the percussion-boring method. Further borings were set to a depth of 3 m on the days 10, 28, 59 and 91 after application of Di-Trapex. The soil cores gained by the borings were fractionated as well as being investigated for the compounds in question except 1,2-dichloropropane.

The analyses of the compounds contained in both the water and soil samples were carried out by gas-liquid chromatography and using an electron-capture detector (ECD) for the 1,3-dichloropropene and a flame-photometric detector (FPD) for the methylisothiocyanate. Methylisothiocyanate was generally detectable only in the upper soil layers of 0–40 cm. In groundwater in surface proximity it could only be detected in one sample 10 days after application. In the absence of detectable traces of this compound in both the water samples taken from the experimental areas and also in the samples taken from neighbouring irrigation wells the risk of groundwater pollution by methylisothiocyanate, when applied strictly in accordance with the direction of use, may be considered as small.

1,3-Dichloropropene showed a rather high mobility in the soil as it could already be detected to a depth of 4 metres in all soil-layers on the fourth day after its application.

Subsequent tests up to the 91st day confirmed these results in almost all cases. This compound was still able to be analyzed in the samples of the near-surface groundwater which were collected in the pilings 140 days after application. In addition to this, the compound was detected in the water of the irrigation wells of both of the experimental fields.

Additional irrigation of sections of the fields led to significantly higher residues in the soil of these sections.

In conclusion, it must be emphasized that the active substance 1,3-dichloropropene is to be considered as a potential groundwater pollutant. Therefore, in areas where the intensive use of nematocidal preparations containing this substance is unavoidable, the establishment of water protection districts is highly to be recommended.

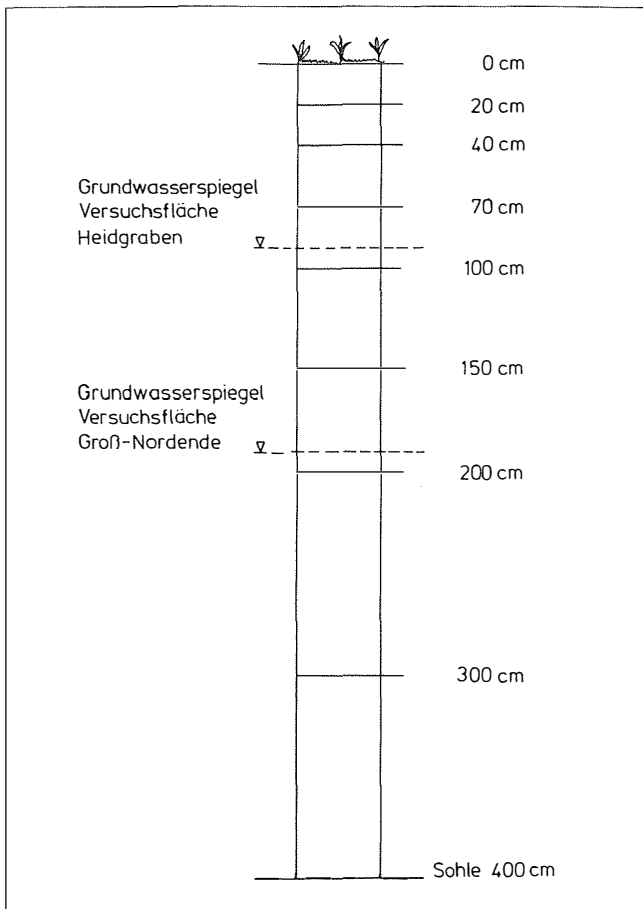


Abb. 1. Fraktionierungsschema der Bohrkerne und Grundwasserspiegel der Berechnungsbrunnen von Groß-Nordende und Heidgraben.

In der Baumschulwirtschaft müssen Bodenentseuchungsmittel eingesetzt werden, um Nematoden und bodenbürtige Pilzkrankheiten zu bekämpfen und der Bodenmüdigkeit zu begegnen. Die Notwendigkeit, diese Maßnahmen durchzuführen, hat in letzter Zeit zugenommen. Die Aufwendungen für die Infrastruktur in Baumschulen in Form einer Beregnungsmöglichkeit und befestigter Wege sind so hoch, daß ein Wechsel zwischen landwirtschaftlicher Nutzung und Baumschulnutzung kaum noch möglich erscheint. Außerdem stellen die Einfuhrländer immer höhere phytosanitäre Anforderungen an die Qualität der Baumschulerzeugnisse. Von besonderer Bedeutung im Hinblick auf die Bodenentseuchung sind dabei gallenbildende und bestimmte wandernde Wurzelneematoden. Sie werden von einigen Importländern als Quarantäneschädlinge angesehen. Befallene Sendungen werden bei der Einfuhr zurückgewiesen.

Aufgrund ihrer hohen Mobilität in der Wasserphase bestehen für die meisten Bodenentseuchungsmittel Anwendungsverbote und -beschränkungen in festgesetzten Wasserschutzgebieten.

Die Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung vom 19. 12. 1980 (Anonym 1980) verbietet deshalb ihre Anwendung in den Schutzzonen I und II. In den Schutzzonen III bzw. III A besteht ein Anwendungsverbot mit Erlaubnisvorbehalt.

Im Südwesten Schleswig-Holsteins liegt im Raum Pinneberg-Elmshorn ein ausgedehntes Baumschulengebiet. Hier ergibt sich die Notwendigkeit, Bodenentseuchungsmittel häu-

figer als in rein landwirtschaftlich genutzten Gebieten anzuwenden. Die Bevölkerungsdichte dieses Raumes und die Nähe Hamburgs erfordern andererseits auch eine starke Nutzung des Grundwassers zur Trinkwasserversorgung.

1. Material und Methoden

Das Bodenentseuchungsmittel *Di-Trapex* wird im Baumschulengebiet Schleswig-Holsteins seit Jahren bevorzugt angewendet. Es enthält die Wirkstoffe 1,2-Dichlorpropan, cis- und trans-1,3-Dichlorpropan sowie Methylisothiocyanat, für die die genannten Anwendungsverbote und -beschränkungen gelten. Das Mittel wurde auf zwei Versuchsflächen im Baumschulengebiet praxisüblich angewendet. Anschließend wurden Boden und oberflächennahes Grundwasser der Versuchsflächen sowie Wasser aus benachbarten Beregnungsbrunnen untersucht.

1.1. Auswahl der Versuchsflächen

Die Versuchsflächen wurden aufgrund eines bodenkundlichen Gutachens des Geologischen Landesamtes Schleswig-Holstein ausgewählt. Sie liegen beide zwischen Elmshorn und Uetersen im Kreis Pinneberg im Sanderbereich der Warthe-Eiszeit. Bei der Versuchsfläche Heidgraben handelt es sich um einen Podsolboden mit unterschiedlicher Orterdeausbildung. Die Versuchsfläche Groß-Nordende besteht aus einem ehemals feuchten Podsol im Randbereich der Marsch, der durch eine mehr oder minder mächtige humose Auflage im Laufe der Jahre verändert wurde.

1.2. Versuchsdurchführung

Beide Versuchsflächen wurden am 20. 10. 1978 mit einer Aufwandmenge von 50 ml/m² *Di-Trapex* behandelt. Die Ausbringung erfolgte mit einem Pflugfurchen-Dosiergerät. Anschließend wurden die Flächen praxisüblich mit einer Glattwalze gewalzt. Zuvor abgesteckte Teile beider Versuchsflächen erhielten nach der Anwendung über betriebseigene Beregnungsanlagen eine Regengabe von 40 mm. Am 2. 11. 1978 – 13 Tage nach der Behandlung – wurden die Versuchsflächen in praxisüblicher Weise gefräst.

1.3. Entnahme von Bodenproben

Die Entnahme der Bodenproben erfolgte mit dem Verfahren der Rammkernsondierung. Damit können relativ ungestörte Schichtenprofile gewonnen werden, was wegen des Risikos von Wirkstoffverschleppungen von besonderer Bedeutung ist. Die Probenahmen erfolgten am 4., 10., 28., 59. und 91. Tag nach der Behandlung. Zum ersten Termin erfolgten die Probenahmen bis zu 4 m, an den folgenden Terminen bis zu 3 m Tiefe. Die Fraktionierung der Bohrkerne für die anschließenden Untersuchungen und die Höhe des Grundwasserstandes auf den Versuchsflächen ergeben sich aus Abb. 1. Die Bodenproben wurden nach der Entnahme sofort in Weißblechdosen mit Spanningverschluss gefüllt, gasdicht verschlossen und bis zur Untersuchung bei -20°C aufbewahrt.

1.4. Entnahme von Wasserproben

In die Bohrlöcher, die bei der ersten Bodenprobenahme entstanden, wurden Kunststoffrohre mit einem Durchmesser von 2,5 Zoll eingeführt. Die Rohre waren 4 m lang und hatten am

Tabelle 1. Analytische Parameter

Parameter	Wirkstoff	
	1,3-Dichlorpropen	Methylisothiocyanat
Trennsäule Belegung	Glas: 2,2 m × 0,2 cm i. D. 10 % Carbowax 20 M auf Chromosorb WHP 80/100	
<i>Temperaturen</i>		
Injektorraum	200 °C	200 °C
Säulenofen	70 °C	90 °C
Detektorraum	300 °C	250 °C
Detektor	Elektroneneinfang- Detektor (⁶³ Ni-ECD)	Flammenphotometer- Detektor (FPD)
Nachweisempfindlich- keit (absolut)	10 pg je Isomer	1 ng
Bestimmungsgrenze		
a) Boden	0,001 mg/kg	0,1 mg/kg
b) Wasser	0,02 µg/l	0,002 mg/l (= 2 µg/l)
<i>Gase</i>		
Trägergas (Stickstoff)	30 ml/min	40 ml/min
Brenngase:		
Wasserstoff	entfällt	140 ml/min
Preßluft 1	entfällt	80 ml/min
Preßluft 2	entfällt	210 ml/min

Verwendet wurde ein Doppelsäulen-Gaschromatograph der Serie 3700 der Firma VARIAN, Darmstadt, mit Datensystem CDS 111 und automatischem Probenaufgabesystem S 8000.

unteren Ende über eine Länge von 1 m Siebschlitze, damit das oberflächennahe Grundwasser einsickern konnte. Die erste Entnahme von Wasserproben erfolgte am 10. Tag nach der Behandlung; die weiteren Entnahmetermine stimmten mit der Entnahme der Bodenproben überein. Auf der Versuchsfläche Groß-Nordende konnten noch 140 Tage nach der Behandlung Wasserproben entnommen werden. Neben beiden Versuchsflächen lagen betriebseigene Beregnungsbrunnen (Heidgraben: Entfernung 10 m; Tiefe 11 m; Groß-Nordende: Entfernung 25 m; Tiefe 24 m), aus denen an den gleichen Terminen wie auf den Versuchsflächen Wasser für die Untersuchung entnommen wurde.

Alle Wasserproben wurden in Glasflaschen mit Schraubdeckel mit Polyethyldichtung gefüllt und bis zur Untersuchung im Kühlschrank aufbewahrt. Wegen der Hydrolyseanfälligkeit der Wirkstoffe sind die Wasserproben innerhalb von 4 Tagen nach der Probenahme untersucht worden.

1.5. Analytik

Die Wasser- und Bodenproben sind nach Arbeitsvorschriften aufbereitet worden, die die Firma *Schering*, Berlin, zur Verfügung gestellt hat. Die Proben wurden mit Diethylether extrahiert und ohne weitere Reinigungsschritte gaschromatographisch untersucht. Methylisothiocyanat wurde mit einem Flammenphotometer-Detektor, die chlorierten Kohlenwasserstoffe wurden mit einem Elektroneneinfang-Detektor bestimmt. In Tabelle 1 sind die analytischen Parameter sowie die Bestimmungsgrenzen für die untersuchten Wirkstoffe im Boden und im Wasser zusammengestellt. Für die quantitative Bestimmung sind analysenreine Wirkstoffstandards verwendet worden, die ebenfalls die Firma *Schering* zur Verfügung gestellt hatte. Die cis- und trans-Isomere des 1,3-Dichlorpropens wurden getrennt erfaßt. Die Wiederfindungsraten sind durch Dotierung reiner Wirkstoffmengen zu unbehandelten Boden- und Wasserproben ermittelt worden und ergeben sich aus Tabelle 2. Auf 1,2-Dichlorpropan wurde nicht untersucht, weil eine Beschränkung des Untersuchungsaufwandes erforderlich war und die analytische Nachweisempfindlichkeit dieses Wirkstoffes etwa zwei Zehnerpotenzen über der der Dichlorpropene liegt (KOSSMANN 1978).

Wesentliche Änderungen der Mengenverhältnisse zwischen dem cis- und dem trans-Isomer des Dichlorpropens ergaben sich über den gesamten Versuchszeitraum weder bei den Boden- noch bei den Wasserproben. Die gleiche Beobachtung machte van DIJK (1974). Zur besseren Übersichtlichkeit werden deshalb in den Abbildungen 2a und 2b die Mittelwerte beider Isomere nach Addition als Gesamt-Dichlorpropen dargestellt.

Die Analysen wurden mit naturfeuchtem Boden durchgeführt; zur besseren Vergleichbarkeit werden aber alle Analysenwerte der Bodenproben in mg je kg Trockensubstanz angegeben.

2. Diskussion der Ergebnisse

2.1 Bodenproben

Methylisothiocyanat

Wie aus der Tabelle 3 hervorgeht, verblieb Methylisothiocyanat auf beiden Versuchsflächen in der obersten Bodenschicht von 0 bis 40 cm. Bei einer analytischen Bestimmungsgrenze von 0,1 mg je kg war der Wirkstoff bis zum 59. Tag nach der Behandlung nachweisbar. In Bodenschichten unter 40 cm wurde nur in wenigen Ausnahmefällen Methylisothiocyanat gefunden.

Der Einfluß der Beregnung führte auf den beiden Versuchsflächen zu gegenläufigen Befunden. Bis zum 28. Tag nach der

Tabelle 2. Wiederfindungsraten der Wirkstoffe im Boden und im Wasser

Wirkstoff	Boden			Wasser		
	Zusatz in mg/kg	Anzahl Analysen	% Ausbeute	Zusatz in µg/l	Anzahl Analysen	% Ausbeute
cis-1,3-Dichlorpropen	0,023	2	94	2,3	4	57
	0,12	4	100	11,5	7	72
trans-1,3-Dichlorpropen	0,023	2	77	2,3	4	67
	0,12	4	88	11,5	7	68
Methylisothiocyanat	0,80	3	72	80	3	79
	1,60	2	91	- ⁺)	-	-

⁺) nicht untersucht

Tabelle 3. Methylisothiocyanat im Boden. Angaben in mg/kg Trockensubstanz

Bodenschicht		Heidgraben					Groß-Nordende				
		Tage nach der Behandlung					Tage nach der Behandlung				
cm		4	10	28	59	91	4	10	28	59	91
0-20	o. B.	32,7	15,5	2,81	nn	nn	76,4	36,5	0,611	0,341	nn
	m. B.	72,0	39,6	9,77	nn	nn	20,5	15,1	1,38	<0,1	nn
20-40	o. B.	< 0,1	< 0,1	1,03	nn	nn	5,64	3,55	<0,1	nn	nn
	m. B.	< 0,1	0,338	2,03	0,836	nn	2,5	3,32	nn	nn	nn
40-70	o. B.	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
	m. B.	nn	nn	nn	nn	nn	0,271	nn	nn	nn	nn

o. B. = ohne Beregnung
 m. B. = mit Beregnung
 nn = nicht nachweisbar

Abb. 2. Rückstände vom 1,3-Dichlorproben im Boden von a) (oben) Heidgraben und b) (unten) Groß-Nordende vom 4.-91. Tag nach der Behandlung.

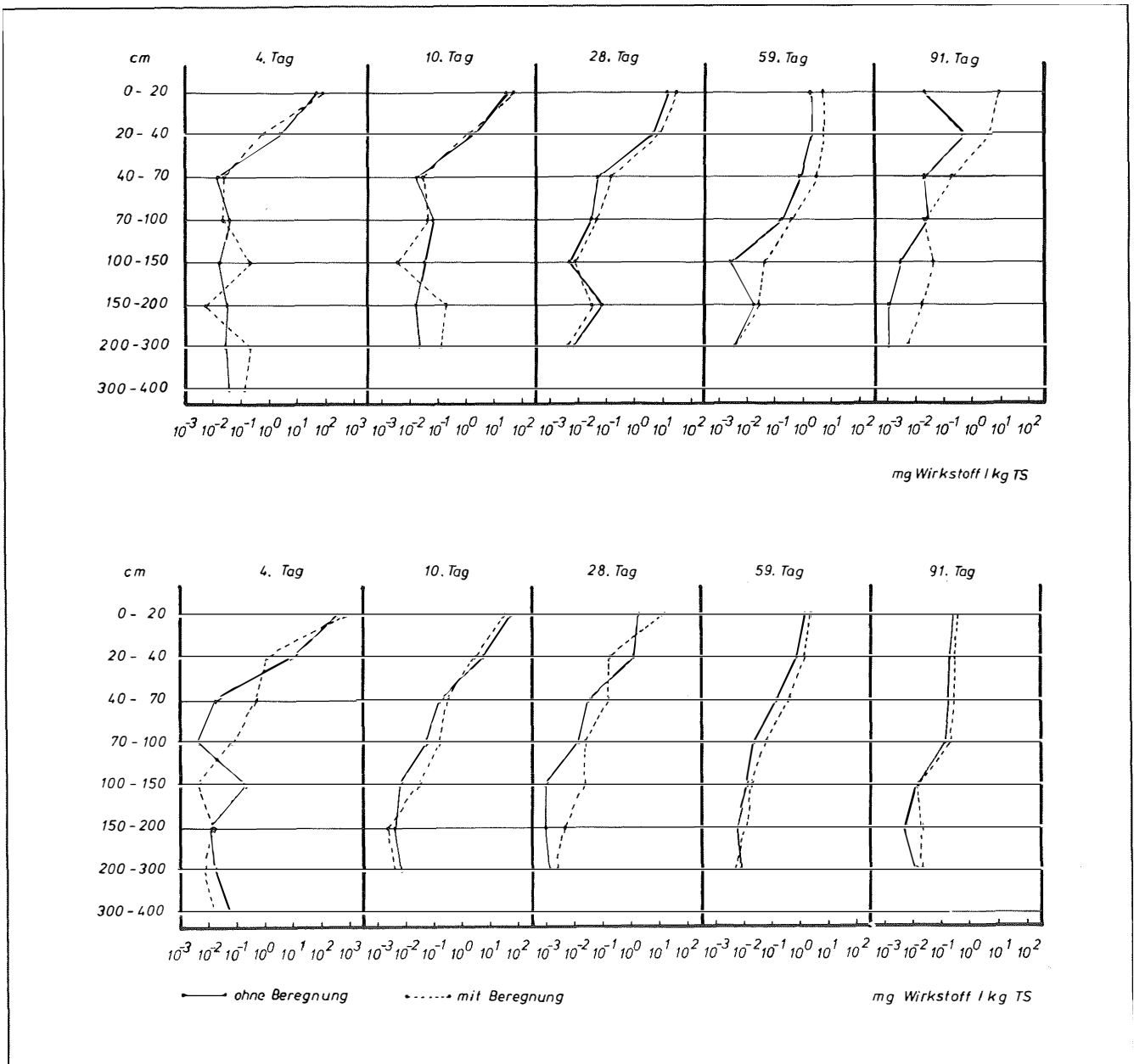


Tabelle 4. 1,3-Dichlorpropen in μg je l Wasser

Tage nach Behandlung	Heidgraben			Groß-Nordende		
	Peilbrunnen ohne Beregnung	mit Beregnung	Beregnungs- brunnen	Peilbrunnen ohne Beregnung	mit Beregnung	Beregnungs- brunnen
28	0,016	nn	nn	0,123	nn	nn
59	0,071	0,412	nn	0,485	3,17	0,059
91	0,373	0,248	0,236	0,693	0,266	0,186
140	—	—	0,672	1,18	1,36	0,89
290	—	—	nn	—	—	—

—: nicht untersucht; nn: nicht nachweisbar

Behandlung lagen auf der Versuchsfläche Heidgraben die Werte auf dem berechneten Teilstück deutlich höher als auf der nicht berechneten Teilfläche. Auf der Versuchsfläche Groß-Nordende ergab sich ein umgekehrter Effekt. Eine Erklärung dafür konnte nicht gefunden werden.

Zusammengefaßt läßt sich sagen, daß der Wirkstoff relativ schnell aus dem Boden verschwand und keine Verlagerung in tiefere Bodenschichten stattfand. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Untersuchungen von WILLENBRINK (1961), KÖTTER (1961) und SMELT (1974).

1,3-Dichlorpropen

Aus den Abb. 2a und 2b ergibt sich bei Dichlorpropen im Vergleich zu dem Wirkstoff Methylisothiocyanat ein völlig anderes Bild. Auf beiden Versuchsflächen ist Dichlorpropen bis zum 91. Tag nach der Behandlung in praktisch allen untersuchten Bodenschichten nachweisbar. Aufgrund der hohen spezifischen Nachweisempfindlichkeit des Wirkstoffes (vgl. Tabelle 1) gelang es, die beachtliche vertikale Beweglichkeit des Dichlorpropens nachzuweisen. Bemerkenswert ist dabei, daß der Wirkstoff auch auf der nicht berechneten Fläche bereits 4 Tage nach der Behandlung in einer Bodentiefe von 300 bis 400 cm zu finden war. In dem Zeitraum zwischen Behandlung und erster Bodenprobenahme fielen allerdings 20 mm Niederschlag.

Die zusätzliche Beregnung von 40 mm (\triangleq 40 l/m²) nach der Anwendung führte auf beiden Versuchsflächen bis zu einer Bodentiefe von 200 cm zu einem mehr oder weniger deutlichen Einwaschungseffekt. In der Regel lagen die Konzentrationen auf der berechneten Teilfläche über denen auf dem unberechneten Teilstück.

2.2 Wasser

Im Wasser aus den als Brunnen genutzten Bohrlöchern beider Versuchsflächen wurden auf den unberechneten Teilflächen vom 28. bis zum 140. Tag nach der Behandlung kontinuierlich ansteigende Dichlorpropen-Mengen gefunden (vgl. Tabelle 4). Auf den berechneten Teilflächen ergibt sich ein anderer Verlauf. Er ist im Vergleich zu den unberechneten Teilflächen gekennzeichnet durch das Fehlen des Wirkstoffes am 28. Tag nach der Behandlung, höhere Werte am 59. Tag, einen Abfall am 91. Tag und einen erneuten Anstieg auf der Versuchsfläche Groß-Nordende am 140. Tag nach der Behandlung.

Methylisothiocyanat wurde während des gesamten Untersuchungszeitraumes nur am 10. Tag nach der Behandlung in dem Brunnen des berechneten Teiles der Versuchsfläche Heidgraben mit einem hohen Wert von 36,6 μg je l Wasser gefunden. In allen anderen untersuchten Wasserproben konnte dieser Wirkstoff nicht nachgewiesen werden. Am 10. Tag nach der Behandlung wurden die Wasserproben nur auf Methylisothiocyanat untersucht, weil der schnellere Abbau dieses Wirkstoffes bekannt ist.

Benachbarte Beregnungsbrunnen

In dem Wasser der Beregnungsbrunnen war am 28. Tag nach der Behandlung Dichlorpropen noch nicht nachweisbar. Mit ansteigenden Werten wurde es bei der Versuchsfläche Groß-Nordende ab dem 59. Tag und in den Beregnungsbrunnen beider Versuchsflächen am 91. und 140. Tag nach der Behandlung gefunden. Am 290. Tag nach der Behandlung war es im Brunnen der Versuchsfläche Heidgraben nicht mehr nachweisbar. Wasser aus dem Beregnungsbrunnen der Versuchsfläche Groß-Nordende stand zu diesem Termin für eine Untersuchung nicht mehr zur Verfügung.

Methylisothiocyanat konnte in den Beregnungsbrunnen beider Versuchsflächen weder am 10. Tage nach der Behandlung noch an den in Tabelle 4 angegebenen Terminen nachgewiesen werden.

Die Verfasser danken der Firma SCHERING AG, Berlin, für die Überlassung der Analysenmethoden und Wirkstoffmuster.

Literatur

- ANONYM: Verordnung über Anwendungsverbote und -beschränkungen für Pflanzenbehandlungsmittel (Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung) vom 19. Dez. 1980; Bundesgesetzblatt, Teil I, Seiten 2335–2341.
- DIJK, H. v.: Degradation of 1,3-dichloropropenes in the soil. *Agro-Ecosystems* **1**, 196–204, 1974.
- KÖTTER, C., J. WILLENBRINK und K. JUNKMANN: Der Abbau von 35-S-markiertem Methylsenföhl in verschiedenen Böden. *Z. Pflanzenkrankh. Pflanzensch.* **68**, 407–411, 1961.
- KOSSMANN, K.: Privatmitteilung 1978.
- SMELT, J. H. und M. LEISTRA: Conversion of metham-sodium to methyl isothiocyanate and basic data on the behaviour of methyl isothiocyanate in soil. *Pestic. Sci.* **5**, 401–407, 1974.
- WILLENBRINK, J., E. SCHULZE und K. JUNKMANN: Über die Abgabe von 35-S-markiertem Methylsenföhl aus dem Boden an die Luft und seine Aufnahme in die Tomatenpflanze. *Z. Pflanzenkrankh. Pflanzensch.* **68**, 92–98, 1961.