

## Institut für ökologische Chemie in Berlin-Dahlem (Institute for Ecological Chemistry)

Das Institut für ökologische Chemie beschäftigt sich mit der ökochemischen Forschung zum langfristigen Eintrag von Pflanzenschutzmitteln (PSM) und deren Umwandlungsprodukten (Metabolite) sowie von agrarrelevanten Stoffen, wie sie unter Anwendung der Grundsätze des integrierten Pflanzenschutzes und der Leitlinien der Guten Fachlichen Praxis in den verschiedenen Kompartimenten der Umwelt, speziell in Agrarökosystemen (Boden, Wasser, Luft, Pflanzen und Tiere), auftreten können. In der Tabelle 37 sind die am Institut behandelten Stoffe, die betroffenen Schutzziele und -güter, sowie die entsprechenden Rechtssetzungen dargestellt. Untersuchungen des Einflusses der Aufbringung von organischen Reststoffen und anorganischen Nährstoffen auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Flächen sowie der damit verbundene ungewollte Eintrag von Schadelementen wie Cadmium, Blei oder Quecksilber stellen im Zusammenhang mit Pflanzenschutzmaßnahmen und nichtparasitären Beeinträchtigungen der Pflanzengesundheit eine zweite Hauptaufgabe der ökochemischen Forschungsarbeiten dar und dienen der Entwicklung von Behandlungsmaßnahmen.

The Institute for Ecological Chemistry is concerned with **ecochemical research into the long-term input** of plant protection products (PPP) and their metabolites and of agriculturally relevant substances into the various environmental compartments, especially into agro-ecosystems (soil, water, air, plants and animals). These may occur even when principles of integrated pest management and the code of good farming practice are followed. The below table 37 shows the substances examined at the Institute and the protection targets and objects concerned and refers to relevant legislation. A second major task of ecochemical research at the institute is to investigate the effect of organic residues and inorganic nutrients applied to agricultural and horticultural areas and of the unwanted input of noxious elements such as cadmium, lead, or mercury associated with that treatment. This research takes into account plant protection measures and non-parasitic impairments of plant health and serves as a basis for the development of treatment methods.

Tabelle 37: **Am Institut behandelte agrarrelevante Stoffe und dazu bestehende Rechtsetzungen** - Agriculturally important substances worked on by the Institute and existing laws and ordinances

Agrarrelevante Stoffe	Eintrag	Schutzziel / Schutzgut Mensch, Tier, Pflanze	Rechtssetzung
Pflanzenschutzmittel	<i>(zielgerichtet)</i>	Erntegut (Lebensmittel einschl. Trinkwasser, Futtermittel); Naturhaushalt (Boden, Wasser, Luft)	PflSchmittelVO; TVO; RHmV; FMV
Weitere Xenobiotika (z. B. PAK, PCDD/PCDF, PCB, TNT, Phthalate)	<i>(nicht zielgerichtet)</i>	Naturhaushalt (Boden, Wasser, Luft)	ChemG i.V.m. GefStoffV u. ChemVerbotsV; tlw. TVO, BBodSchV, AbfKlärV
Düngemittel Mineralische Ein- oder Mehrnährstoffdünger Organische und organisch-mineralische Düngemittel Düngemittel mit Spuren-nährstoffen	Nährelemente <i>(zielgerichtet)</i>	Erntegut (Lebensmittel einschl. Trinkwasser, Futtermittel); Naturhaushalt (Boden, Wasser)	DMVO, TVO; RHmV
Düngemittel Sekundärrohstoffdünger (Bioabfälle, Klärschlamm) -Wirtschaftsdünger	Nähr- und Schadelemente (Schwermetalle) <i>(letztere nicht zielgerichtet)</i>	Erntegut (Lebensmittel einschl. Trinkwasser, Futtermittel); Naturhaushalt (Boden, Wasser, Luft)	einzelne Elemente: DMVO, RHmV, FMV, BBodSchV, BioAbfV, AbfKlärV, AVV LMP <sup>1)</sup> , Fleischhygiene-VO, ZEBS-Liste <sup>2)</sup> ; TVO
Mykotoxine	<i>(nicht zielgerichtet)</i>	Erntegut (Lebensmittel, Futtermittel)	einzelne Mykotoxine: FMV, AVV LMP <sup>1)</sup> ; EC1525/98 <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Allgemeine Verwaltungsvorschrift über den Monitoring-Plan (AVwV Lebensmittel-Monitoringplan)

<sup>2)</sup> aktualisierte Richtwerte für Schadstoffe (Pb, Cd, Hg) in Lebensmitteln (TI nur für Gemüse + Obst) der Zentralen Erfassungs- und Bewertungsstelle für Umweltchemikalien des BgVV

<sup>3)</sup> Commission Regulation (EC) No 1525/98 von 16.07.1999: Festsetzung von Höchstgehalten für verschiedene Kontaminanten in Nahrungsmitteln

Zu den **Forschungsarbeiten** des Instituts für ökologische Chemie **in Verbindung mit Hoheitsaufgaben im Rahmen des Pflanzenschutzgesetzes (PflSchG)** gehören:

- **Erarbeitung von Methoden zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen in Wasser, Boden, Luft und Pflanzenmaterial**

Erarbeitung einfach handhabbarer Routinemethoden, um die z. T. große Zahl von Proben auf Pflanzenschutzmittelrückstände in der **Rückstandsanalytik** zu untersuchen. Für die wichtigsten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffgruppen werden Extraktions-, Reinigungs- und Messverfahren, die in der Literatur beschrieben sind, überprüft und so modifiziert, dass einheitliche Verfahren für die Radioanalytik, GC-, HPLC-, GC/MS- und/oder LC/MS-Bestimmung angewendet werden können. Die entwickelten Verfahren werden eingesetzt:

- zur rückstandsanalytischen Begleitung praxisgerechter Möglichkeiten und Verfahren zur Vermeidung des Eintrags von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässer durch Abtrieb und Abschwemmung. Es wird untersucht, inwieweit verschiedene Maßnahmen des integrierten Pflanzenbaus den Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in Gewässer durch Abtrieb und Abschwemmung verhindern. Dazu wird ein rückstandsanalytisches Monitoring der Belastung von Oberflächengewässern durchgeführt, die an landwirtschaftlich genutzte Schläge mit ausgeprägter Hanglage grenzen,
- zum Monitoring von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser an ausgewählten Standorten in Deutschland. Dazu wird in landwirtschaftlich intensiv genutzten Einzugsgebieten von Wasserwerken die Belastungssituation des Grundwassers durch Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe untersucht,
- für Untersuchungen zum Rückstandsverhalten von Pflanzenschutzmitteln in Kulturpflanzen (Verbleib bzw. Metabolismus von Wirkstoffen in Pflanzen),
- für die Bestimmung von Sulfonylharnstoff-Rückständen im Boden sowie
- für die Bestimmung leichtflüchtiger Pflanzenschutzmittel in Luft während und nach Pflanzenschutzmaßnahmen.

- **Verhalten von Pflanzenschutzmitteln im Naturhaushalt**

Im Rahmen von GLP-Studien wird in praxisnahen Untersuchungen (Lysimeter, Mitscherlichgefäße) das Verhalten von  $^{14}\text{C}$ -markierten Pflanzenschutzmittelwirkstoffen im Boden und in der Pflanze charakterisiert. Es werden Untersuchungen zum Metabolisierungsverhalten der Wirkstoffe und zu deren Verlagerungstendenz im Boden durchgeführt. Weitere Untersuchungen zur Ausbreitung und zum Abbau von organisch-chemischen Fremdstoffen erfolgen in speziell entwickelten Modellökosystemen. Dabei werden Erkenntnisse zum Verhalten in Pflanzen, zum Transfer in Nahrungsketten, zum Ab- und Umbau und zur Festlegung in biologischem Material gewonnen. Die Untersuchungen dienen der **Optimierung eines terrestrischen Modellökosystems**

**Research at the Institute for Ecological Chemistry resulting from official tasks laid down in the Plant Protection Act:**

- **Elaboration of methods for the detection of plant protection product residues in water, soil, air and plants**

Elaboration of easy-to-handle routine methods to analyse the sometimes large number of samples for PPPs is part of **residue-analytic** work. For the most important active ingredient groups in PPPs, extraction, clean-up and measurement methods described in literature are examined and modified so as to allow applying standard procedures of radioanalysis, GC, HPLC, GC/MS and/or LC/MS analysis. The elaborated procedures are used for the following purposes:

- Residue analysis to find practicable possibilities and methods to avoid the surface loss of PPPs to water through drift and run-off. The institute investigates different measures of integrated cropping and how they prevent the loss of PPPs to water bodies through drift and run-off. Residue analysis is carried out to monitor the contamination of surface waters neighbouring sloping plots under agricultural use.
- Monitoring of PPPs in groundwater at selected sites in Germany. Groundwater contamination by active ingredients of PPPs is analysed in catchment areas of waterworks with intensive agricultural land use.
- Study of PPPs residue behaviour in crops (fate and degradation of active ingredients in plants).
- Analysis for sulphonyl urea in soil.
- Analysis for highly volatile PPPs in the air during and after application.

- **Behaviour of plant protection products in the environment**

GLP tests are carried out close to practical conditions (lysimeter, Mitscherlich pots) to study the behaviour of  $^{14}\text{C}$  labelled PPP active ingredients in soil and plants. Tests deal with the degradation of active ingredients and their leaching through the soil. Further studies on the spread and degradation of organo-chemical xenobiotics are carried out using model ecosystems which were designed especially for this purpose. They help to gain information on the behaviour in plants, transfer in food chains, on the degradation and transformation and on the fixation in organic material. The studies are used to **optimise terrestrial model ecosystems for the testing of xenobiotics.**

## zum Testen von Xenobiotika.

- **Nachsorge-Monitoring zur Charakterisierung der Eintragspfade, der Verteilung, des Metabolismus und des Verbleibs von Pflanzenschutzmitteln auf Kulturflächen, angrenzenden Standorten sowie Gewässern**

In der Neufassung des Gesetzes zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz - PflSchG) vom 14. Mai 1998 wird in § 33 ausgeführt, dass die BBA auch die Aufgabe hat, bei der Überwachung zugelassener Pflanzenschutzmittel mitzuwirken. Die Untersuchungen zum Verbleib von Pflanzenschutzmitteln im Naturhaushalt betreffen Belastungshöhe, Verteilung, Ausbreitungswege, Transfer zwischen den Kompartimenten, Persistenz und Metabolismus. Daraus ergeben sich die Grundlagen und Aufgaben eines Nachsorge-Monitorings im Hinblick auf Eintragspfade und Verbleib von Pflanzenschutzmitteln bei langfristigen Einsatz. Auf der Basis einer erarbeiteten Konzeption zur Durchführung von Nachzulassungsuntersuchungen werden u. a. GLP-Studien zum Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässer durchgeführt.

- **Überprüfung und Verbesserung mathematischer Modelle der Pflanzenschutzmittel-Mobilität im Boden und Bewertung ihres Potentials zur Vorhersage der Kontamination von Boden-/Wassersystemen**

Zugelassene Pflanzenschutzmittel werden unter Labor- und Freilandbedingungen untersucht, um ihre Beweglichkeit im Boden, ihr Ad- und Desorptionsverhalten und ihren Abbau zu ermitteln. Das Verhalten und die Wirkung von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen wird von Modellstudien auf Modellversuche unter Freilandverhältnissen übertragen, wobei die Ein- und Austräge von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen und Folgeprodukten erfasst werden.

Diese Untersuchungen dienen der Überprüfung und Verbesserung verschiedener Simulationsmodelle zum Verhalten von Pflanzenschutzmitteln im Boden anhand bereits vorhandener Daten aus Feld- und Lysimeterversuchen. Simulations- und Felddaten werden verglichen und die Sensivität einzelner Eingabeparameter untersucht. Das prognostizierte Abbauverhalten soll validiert und in Verbindung mit ggf. daraus abzuleitenden Anwendungsaufgaben zur Verminderung der Grundwasserkontamination durch Pflanzenschutzmitteleinsatz führen. Künftige und laufende Feldversuche dienen der Gewinnung von Basisdaten für die Validierung von Simulationsmodellen und werden hinsichtlich ihrer Eignung zur Abschätzung möglicher Kontaminationen von Grund- und Oberflächenwässern bewertet.

- **Ermittlung von Basisdaten für ein regelbasiertes Expertensystem zur Abschätzung/Modellierung der Verflüchtigung von Pflanzenschutzmitteln**

In Modellsystemen wird die Verflüchtigungsneigung von Pflanzenschutzmitteln anhand von Modelloberflächen untersucht, wobei die Menge des verflüchtigten

- **Post-registration monitoring of input pathways, distribution, metabolism, and fate of plant protection products in croplands, neighbouring areas, and water bodies**

The new version of the Plant Protection Act of May 1998 states in § 33 that the BBA has the duty to contribute to the monitoring of registered plant protection products. Studies on the fate of PPPs in the environment include the examination of contamination levels, distribution pathways, transfer between compartments, persistence, and metabolism. From these studies, the institute derives the basis and tasks of post-registration monitoring of the input pathways and the fate of PPPs after long-term usage. A post-registration monitoring plan was elaborated and forms the basis for GLP studies on the entry of PPPs into surface waters.

- **Checking and improvement of mathematical models to simulate the mobility of plant protection products in soil and assessment of their potential for predicting soil and water contaminations**

Registered PPPs are tested under laboratory and field conditions to study the mobility in soil, adsorption and desorption and degradation. The fate and effect of PPP active ingredients are transposed from model studies to model experiments under field conditions to register input and loss of PPP active ingredients and metabolites.

The tests are used to check and improve different models simulating the behaviour of PPPs in soil. Data from the simulations are compared with those available from field and lysimeter tests and the sensitivity of individual input parameters studied. This will help to validate predicted degradation and, where necessary to derive use restrictions, to reduce groundwater contamination by PPPs. Future and ongoing field tests are used to obtain basic data for the validation of simulation models. The models are assessed for their suitability to predict surface and groundwater contamination.

- **Collection of basic data for a rule-based expert system to assess/simulate volatilisation of plant protection products**

The volatilisation tendency of PPPs is measured in model systems, using model surfaces. Direct measurement of the evaporated amount of PPPs makes it possible to draw up an overall balance. Applied PPPs are

Pflanzenschutzmittels direkt gemessen werden kann, um eine Gesamt-Bilanzierung zu erstellen. Es werden radioaktiv markierte Pflanzenschutzmittel eingesetzt und Rückstände radiochemisch bestimmt.

Ferner werden die Verbraucherschutzrelevanten Emissionen von leicht flüchtigen während und nach einer Pflanzenschutzmaßnahme ermittelt. Dabei erfolgt die Messung der Wirkstoffgehalte in der Luft im geschlossenen Gebäude sowie nach Öffnung des Gebäudes und außerhalb des Gebäudes in abgestuften Entfernungen bis 100 Metern.

Die Daten führen zur Entwicklung und Validierung von Verflüchtigungs- und Verteilungsmodellen, zur Beurteilung der Nichtzielbereiche und der Abschätzung des Verflüchtungsverhaltens mittels Fuzzy-Reglern. Sie gehen in das Expertensystem **PEMOSYS (Pesticide Monitoring System)** ein, mit dem das Verhalten und der Verbleib von Pflanzenschutzmitteln in der Umwelt modelliert werden.

- **Weiterentwicklung und Überprüfung einer Biotestmethode zur Abschätzung der phytotoxischen Auswirkung von Pflanzenschutzmitteln auf Nachbarkulturen und Nichtzielorganismen pflanzlicher Art**

Im Rahmen des Prüfungs- und Zulassungsverfahrens für Pflanzenschutzmittel (PSM) werden national und international (EU) in verschiedenen Prüfbereichen Untersuchungen zu den Auswirkungen von Pflanzenschutzmitteln auf höhere Pflanzen gefordert. Diese Forderungen sind zwar festgeschrieben, methodisch jedoch nicht weiter präzisiert. Auf der Grundlage eines EPPO-Richtlinienentwurfs "Guideline for the biological evaluation of pesticides" werden biologische Nachweisverfahren (Bioteste) zur Beurteilung des Rückstandsverhaltens phytotoxischer Verbindungen mittels Wachstumstests mit einem Testpflanzensortiment von ca. 20 monokotylen und dikotylen Pflanzenarten auf der Grundlage von GLP-Studien durchgeführt.

Zu den **Forschungsarbeiten** des Instituts für ökologische Chemie **im Rahmen des Zwecks des Pflanzenschutzgesetzes (PflSchG)** gehören:

- **Bestimmung des Einflusses unterschiedlicher ackerbaulicher und pflanzenschutzlicher Maßnahmen auf die Bildung von Mykotoxinen und auf weitere Naturstoffe in Nahrungsmitteln**

Ziel ist die Bewertung ackerbaulicher und pflanzenschutzlicher Maßnahmen bezüglich ihrer Effizienz zur Verhinderung bzw. Minimierung der Kontamination des Erntegutes mit Mykotoxinen, um Aussagen über ihre Verwendbarkeit in integrierten Anbausystemen treffen zu können. Im Rahmen eines Monitorings wird die Belastung von Getreide mit Mykotoxinen zur Ermittlung des sich daraus ergebenden Gefährdungspotentials für Verbraucher untersucht. Weiterhin wird die Bildung und der Verbleib von Mykotoxinen und weiteren Naturstoffen in landwirtschaftlichen Produkten unter dem Einfluss unterschiedlicher Produktionsintensitäten geprüft, um kritische Kontrollpunkte in der Produktion von Nah-

radio-labelled and the residues measured.

For consumer protection, the model determines relevant emissions of highly-volatile PPPs during and after application. Active ingredient contents in the air are measured in a closed building, in the same building after it has been opened, and at increasing distances of up to 100 m outside the building.

Data are collected to develop and validate volatilisation and distribution models, to evaluate off-target areas and to assess volatilisation by Fuzzy controllers. They are entered into the expert system **PEMOSYS (Pesticide Monitoring System)**, which simulates the behaviour and fate of PPPs in the environment.

- **Improvement and checking of a bioassay method to assess the phytotoxic impact of plant protection products on succeeding crops and non-target plants**

National and international (EU) procedures for the testing and registration of PPPs require to conduct, in several areas of testing, studies on the effect of PPPs on higher plants. Although this is legally required, no detailed methods are prescribed. On the basis of the EPPO draft 'Guideline for the biological evaluation of pesticides', the institute carries out bioassays to evaluate the residue behaviour of phytotoxic compounds. The biotests include a growth test according to GLP on approximately 20 monocot and dicot plant species.

**Research at the Institute for Ecological Chemistry derived from the Plant Protection Act includes:**

- **Effects of agricultural and plant protection measures on the formation of mycotoxins and other natural substances in foodstuffs**

Research is aimed at assessing agricultural and plant protection measures for their effectiveness to prevent or minimise contamination of crops with mycotoxins and for their applicability within integrated farming. A monitoring is carried out to determine contamination of cereals with mycotoxins and the potential threat to consumers resulting from it. Further studies deal with the formation and fate of mycotoxins and other natural substances in agricultural products in relation to cropping intensity. The results reveal critical check points in food production.

rungsgütern festzustellen.

- **Bewertung der Aufbringung von Bioabfallkompost bezüglich der Nährstoff- und Schadelementgehalte in Böden und Pflanzen**

Der Einfluss unterschiedlicher Mengen von Bioabfallkompost auf die Nähr- und Schadstoffverlagerung in landwirtschaftlich genutzten Böden wird durch den Einsatz von Saugkerzen zur Bodenlösungsextraktion und durch Pflanzenanalysen ermittelt. Die darauf basierende Bilanzierung erbringt die Grundlagen für eine qualitative und quantitative Regelung zur Anwendung von Bioabfallkompost ohne nachteilige Wirkungen auf die angebauten Pflanzenarten, den Nähr- und Schadstoffstatus der Böden und das Grundwasser. Ziel ist eine Überprüfung der durch die BioAbfV vorgegebenen Aufbringungsbeschränkungen und eine Anpassung der Nährstoff- und Schadelementgehalte durch Bezug auf ihre Verfügbarkeit unter dem Aspekt des Verbraucherschutzes.

- **Nichtparasitäre Beeinträchtigungen von Nutzpflanzen durch Schwermetalle**

Untersuchungen zur Aufnahme und Verlagerung der Schadelemente Blei, Cadmium, Nickel, Chrom, Quecksilber, Vanadium und Zinn sowie Arsen, Fluor und Selen tragen zur Abschätzung und Beurteilung innerstädtischer Belastungssituationen bei. Die angebauten Modellpflanzen Mais, Bohne, Raps, Sonnenblume, Spinat, Weidelgras, Salat, Sellerie, Tomate und Grünkohl - jeweils in verschiedenen Sorten - stehen für das Spektrum der landwirtschaftlich und gartenbaulich genutzten Pflanzenarten und -sorten. Die Auswirkungen verschiedener Maßnahmen (Aufkalken, Humusanreicherung, Phosphatdüngung, Beimischung von Ionenaustauschern) mit dem Ziel der Verminderung der Pflanzenverfügbarkeit der Schadstoffe werden anhand der Pflanzenentwicklung und der Schwermetallgehalte in Boden, Bodenlösung und Erntegut bestimmt. Ziel ist die Prognose der Schadelementgehalte in den anzubauenden Pflanzenarten aufgrund der Gehalte in der Bodenlösung zu Beginn der Vegetationsperiode.

- **Bewertung der Schwermetallmobilität und der Wirkung von Bodensanierungsmethoden**

Böden von Ballungsgebieten mit hohem Verkehrsaufkommen und Industrieanlagen enthalten ebenso wie Bergwerksgebiete erhöhte Schwermetallgehalte. Ausgewählte Böden dieser Herkunft werden nach der Reinigung in Hochdruckwaschanlagen oder Hochtemperaturöfen auf ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften überprüft.

Die Mobilität und Verfügbarkeit von Schadelementen in verschiedenen Böden wird durch Einsatz einer Bodenlösungsextraktionsanlage sowie durch verschiedene Bodenextraktionsverfahren geprüft. Daneben werden verschiedene Pflanzenarten und Sorten auf unterschiedliches Aufnahmevermögen untersucht. Ziel ist die Validierung von Prüfverfahren zur Elementgehaltsbestimmung für den Pfad Boden/Pflanze im Rahmen bodenschutzrechtlicher Vorschriften.

- **Correlation between applied organic waste compost and the content of nutrient and noxious elements in soil and plants**

Soil solution is extracted by suction cups and plants are analysed to study the correlation between different amounts of organic waste compost and the leaching of nutrient and noxious elements through agricultural soils. The balance drawn up from the results forms the basis of a qualitative and quantitative regulation on the use of organic waste compost without affecting crops and the status of nutrient and noxious elements in soils and groundwater. Thus, it is possible to check application restrictions imposed by the Organic Waste Compost Ordinance and to adapt contents of nutrient and noxious elements in relation to their availability from the viewpoint of consumer protection.

- **Non-parasitic impairments of plant health through heavy metal**

Studies on the uptake and leaching of the noxious elements lead, cadmium, nickel, chromium, mercury, vanadium, and tin, and arsenic, fluorine, and selenium contribute to assessing and evaluating urban contamination situations. Maize, bean, rape, sunflower, spinach, lolium, lettuce, celery, tomato and green cabbage – each in several cultivars - represent the plant species and cultivars of agricultural or horticultural use. The effects of different measures (liming, humus accumulation, phosphate fertilising, admixture of ion exchangers) to reduce plant availability of noxious elements are studied comparing plant growth and heavy metal content in soil, soil solution and crops. Research is aimed at predicting noxious elements contents in vegetation in relation to the contents in soil solution at the beginning of the growing season.

- **Assessment of heavy metal mobility and effects of soil sanitation**

Soils show higher heavy metal contents in conurbation areas with high traffic volume and industrial plants as well as in mining areas. Selected soils from such areas are purified by high pressure washing or in a high-temperature incineration plant and examined for their chemical and physical characteristics.

Mobility and availability of noxious elements in various soils are analysed using a soil solution extraction plant and various soil extraction methods. Furthermore, several plant species and cultivars are analysed for their absorption capacities. Research is aimed at validating test procedures to determine the element content for the soil/plant pathway under soil protection regulations.

- **Phytoremediation von Xenobiotika (z. B. TNT und  $^{14}\text{C}$ -TNT) mittels nachwachsender Rohstoffe (Gehölze)**

Ziel der Untersuchungen ist die Entwicklung einer Strategie für die biologische Dekontamination großflächig mit Sprengstoffen verseuchter Areale geringen bis mittleren Belastungsgrades, deren flächendeckende Sanierung aus Kostengründen bisher nicht möglich ist. Hierfür soll das Phytoremediationspotential von nachwachsenden Rohstoffen, insbesondere Bäumen, genutzt werden.

Die bereits in Gefäßversuchen nachgewiesene Bodendekontamination durch TNT-tolerante Genotypen von Weiden (*Salix*) und Pappeln (*Populus*) wird unter Freilandbedingungen überprüft und mittels Radiotracer quantifiziert. Das spezielle Dekontaminationspotential von vorhandenen Gehölzen wird untersucht.

- **Wissenschaftliche Beratung - Amtshilfe**

Das Institut beteiligt sich seit einigen Jahren an Informations- und Einweisungslehrgängen über im Krisenfall nach ABC-Ereignissen wahrzunehmende Aufgaben im Ernährungs-, Landwirtschafts- und Veterinärbereich für leitende Kräfte des Ernährungswesens.

Diese Arbeiten fanden im Jahr 2000 auf nationaler Ebene am Institut für Strahlenschutz des GSF-Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit in Neuherberg und an der ABC- und Selbstschuttschule der Bundeswehr in Sonthofen und auf internationaler Ebene am NATO-UKRAINE-JOINT FAPC/JMC-Workshop "On the Consequences of the Chernobyl Disaster" zur Ernährungsvorsorge in Kiew statt. Die Vorträge und Beispielszenarien über „Wirkung von Strahlen und toxischen Stoffen auf Nutzpflanzen“ dienen als Grundlage für die Arbeiten während der Übungsseminare.

Auf Anfrage von Pflanzenschutzämtern, Produzenten oder Verbrauchern werden am Institut eingesandte Pflanzen oder Pflanzenteile auf Schadsymptome nicht-parasitären Ursprungs oder auf Mykotoxine untersucht.

- **Phytoremediation from xenobiotics (e. g. TNT and  $^{14}\text{C}$ -TNT) through renewable raw materials (woody plants)**

The institute elaborates a strategy for the biological decontamination of areas extensively contaminated with explosives. Contamination is of low to medium concentrations. So far total sanitation has been too expensive. Now, it is intended to use the phytoremediation potential of renewable raw material, in particular trees.

Pot experiments have already shown that soil can be decontaminated by TNT-tolerant genotypes of willows (*Salix*) and poplars (*Populus*). Experiments are repeated under field conditions and the decontamination potential quantified by radiotracers. Woody plants growing naturally in the area are analysed for their specific decontamination potentials.

- **Providing scientific advice and administrative assistance**

For a few years now the Institute has participated in giving introductory and information courses on emergency measures to be taken in the food, agricultural, and veterinary fields in case of NBC events. In 2000, this work took place on national level at the Institute of Radiation Protection of the GSF-National Research Centre for Environment and Health in Neuherberg near Munich and at the NBC Defence and Self-Protection School of the *Bundeswehr* at Sonthofen, Bavaria and on international level at the NATO-Ukraine Joint FAPC/JMC Workshop on the 'Consequences of the Chernobyl Disaster', which dealt with precautionary measures in food production in Kiev. Practical classes are based on papers and scenarios dealing with the effects of radiation and toxic substances on crop plants.

On the request of plant protection services, suppliers and consumers, the Institute examines plants and plant parts sent to it for symptoms of non-parasitic damage and for mycotoxins.

### **263 Durchführung von Prüfungen nach den Grundsätzen der Guten Laborpraxis (GLP) - Performing of studies according to the principles of the Good Laboratory Practice (GLP) (Reese-Stähler, Gabriela, und Pestemer, W.)**

Bereits Anfang der 90er Jahre wurde damit begonnen, die im Anhang zum Chemikaliengesetz (Novelle des ChemG v. August 1990) niedergelegten Grundsätze der Guten Laborpraxis (GLP) im Institut für ökologische Chemie (OC) umzusetzen. Innerhalb des Gesetzes wurden Regelungen zur Durchführung von Prüfungen nach GLP geschaffen. So befasst sich die Gute Laborpraxis mit dem organisatorischen Ablauf und den Bedingungen, unter denen Prüfungen geplant, durchgeführt und überwacht werden sowie mit der Aufzeichnung und Berichterstattung. Die Grundsätze der GLP stellen somit den formalen Rahmen für die Qualität chemisch-physikalischer, toxikologischer und ökotoxikologischer Prüfungen dar und sollen die Zuverlässigkeit, der bei den Bewertungsbehörden eingereichten Daten, gewährleisten. Es wurden hierbei neun verschiedene GLP-Prüfkategorien erstellt, für die eine Prüfeinrichtung die Zertifizierung erlangen kann.

Eine der wichtigsten Forderungen der GLP ist, Studien nachvollziehbar zu dokumentieren. Alles, was nicht dokumentiert wurde, ist formal nicht durchgeführt worden. Einen Leitfaden hinsichtlich der Dokumentation stellt die **5-W-Regel** dar: **Wer hat Was Wann Womit und Warum** gemacht? In der Abbildung 53 sind die grundlegenden Voraussetzungen zur Durchführung von GLP-Studien zusammengefasst.

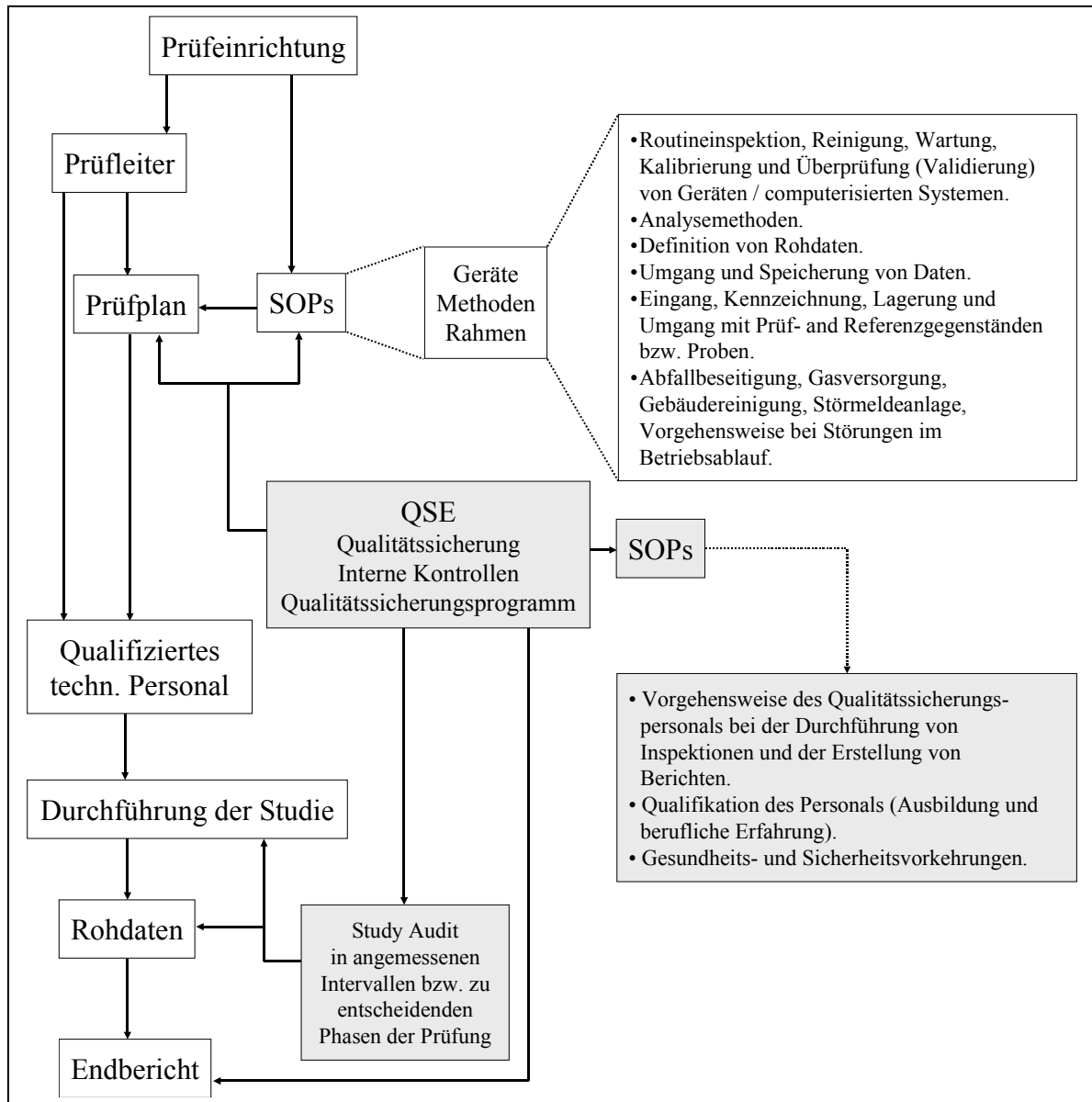


Abb. 53: Grundlegende Voraussetzungen zur Durchführung von GLP-Studien

Die GLP ruht im wesentlichen auf den drei Eckpfeilern "Leitung der Prüfeinrichtung", "Prüfleiter" und "Qualitätssicherung (QS)". Unverzichtbar für die erfolgreiche Etablierung der GLP und die Aufrechterhaltung des hohen Qualitätsniveaus in einer Prüfeinrichtung sind darüber hinaus qualifizierte und motivierte technische MitarbeiterInnen. Das Personal der BBA-internen QS-Einheit berät in allen GLP-Fragen und agiert auf der Basis eines umfangreichen in Standardarbeitsanweisungen (Standard Operation Procedures = SOPs) niedergelegten Qualitätssicherungsprogramms. Der formale Rahmen zur Durchführung von GLP-Prüfungen im Institut für ökologische Chemie umfasst derzeit 123 SOPs (28 Rahmen-, 35 Methoden- und 60 Geräte-SOPs). Die ersten in den Jahren 1995 und 1996 nach den Grundsätzen der GLP durchgeführten Studien hatten das Rückstandsverhalten von Plantomycin® (AS: Streptomycinsulfat) auf/in Äpfeln zum Thema. Auf Basis der Unterlagen zu diesen Prüfungen und einer zu der Zeit laufenden Studie zu Metabolisierbarkeit und Abbau von Diflubenzuron in Soja-Zellkulturen wurde das Institut 1997 durch die GLP-Bundesstelle mit Erfolg inspiziert und erlangte das GLP-Zertifikat in der Kategorie 5 "Prüfungen zum Verhalten im Boden, im Wasser und in der Luft; Prüfungen zur Bioakkumulation und zur Metabolisierung". In den folgenden Jahren bis heute liefen bzw. laufen weitere sechs Studien, die unter diese Prüfkategorie fallen.

1999 wurde dann begonnen, Laborbiotests zur Bewertung der Auswirkung von Herbiziden auf Nichtzielpflanzen unter den Bedingungen der GLP durchzuführen. Diese Prüfungen fallen unter die Kategorie 4 "Ökotoxikologische Prüfungen zur Bestimmung der Auswirkungen auf aquatische und terrestrische Organismen". Dazu war es erforderlich, den bestehenden formalen Rahmen auf diesen Bereich unter Anwendung der vorhandenen SOPs und durch Erstellung neuer Standardarbeitsanweisungen auszudehnen. Die Unterlagen der ersten beiden von insgesamt fünf Prüfungen

wurden zur Inspektion durch die GLP-Bundesstelle herangezogen, die erneut erfolgreich für das Institut verlief und zur Erteilung des Zertifikats in dieser Prüfkategorie im April 2000 führte.

**264 Konzept eines Nachsorge-Monitorings zum Schutz von Oberflächenwasser durch Anwendung von Pflanzenschutzmittel** - Conception of post registration monitoring of plant protection products in surface water (Pestemer, W., und Reese-Stähler, Gabriela, in Zusammenarbeit mit Kückler, T., Novartis Agro GmbH, Frankfurt/M, Zietz, E., Institut Fresenius, Taunusstein, und Rodemann, B., Institut für Pflanzenschutz in Ackerbau und Grünland der BBA)

Monitoring ist der Oberbegriff für jede Art der kontinuierlichen Überwachung oder Kontrolle von Prozessen und Systemen mit bestimmten Methoden. Im besonderen kann es sich dabei z. B. um regelmäßige Messungen zur Quantifizierung der Umweltbelastung mit Xenobiotika mittels Indikatororganismen oder chemisch-physikalischer Messverfahren handeln. In den letzten Jahren hat vor allem das Grundwasser-Monitoring im Rahmen der Novellierung der Trinkwasser-Verordnung (TVO vom 22.5.1986) an Bedeutung gewonnen. In der Trinkwasserverordnung werden u. a. die Grenzwerte für chemische Stoffe, die in der EG-Richtlinie 80/778/EWG vom Juli 1980 über die Qualität von "Wasser für den menschlichen Gebrauch" festgelegt wurden, im Trinkwasser angeführt. Bei der analytischen Überwachung der Konzentrationen von einzelnen Stoffen oder der Erfassung ganzer Chemikaliengruppen bzw. Stoffgemische kann das Monitoring flächendeckend sein, viele Probenarten umfassen und auch eine angemessene zeitliche Auflösung gewährleisten.

In der Neufassung des Gesetzes zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz - PflSchG) vom 14. Mai 1998 wird in § 15 (Abschnitt 1) u. a. ausgeführt, dass die Biologische Bundesanstalt, soweit dies für den in § 1 Nr. 4 aufgeführten Schutzzweck erforderlich ist, durch Auflagen anordnen kann, dass während der Dauer der Zulassung bestimmte Erkenntnisse bei der Anwendung des Pflanzenschutzmittels gewonnen, gesammelt und ausgewertet und ihr die Ergebnisse innerhalb einer bestimmten Frist mitgeteilt werden. Auf Verlangen sind der BBA die entsprechenden Unterlagen und Proben vorzulegen. Der Verbleib von Pflanzenschutzmitteln im Naturhaushalt beinhaltet Belastungshöhe, Verteilung, Ausbreitungswege, Transfer zwischen den Kompartimenten, Persistenz und Metabolismus einschließlich der Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände. Daraus ergeben sich die Grundlagen und Aufgaben eines Nachsorge-Monitorings im Hinblick auf Eintragungspfade und Verbleib von Pflanzenschutzmitteln auf Kulturflächen, benachbarten Schlägen sowie Gewässern und weiterer Umweltkompartimente bei langfristigem Einsatz.

Auf der Basis von vorliegenden Untersuchungen an verschiedenen Standorten in Niedersachsen, Sachsen-Anhalt und Baden-Württemberg (vgl. Jahresbericht 1999, Punkt 286, S. 285) ist eine Konzeption zur Durchführung von Nachsorgeuntersuchungen hinsichtlich der Belastung von Oberflächengewässern mit Pflanzenschutzmitteln erstellt worden, die in allen Punkten z. B. mit den in den Untersuchungsgebieten vorherrschenden Bedingungen konform geht und im Folgenden skizziert ist:

- Grund für die Durchführung eines Nachsorge-Monitorings:  
Feststellung der Bedeutung möglicher Eintrittspfade in das Oberflächengewässer
- Ziel von Nachsorge-Monitoring-Studien:  
Überprüfung der Wirksamkeit von Auflagen durch Untersuchung z. B. der Abschwemmung an insgesamt vier Standorten mit unterschiedlichen Eigenschaften (Witterung, Boden) bei Betrachtung einer ausgewählten Fläche innerhalb eines Einzugsgebietes über einen Zeitraum von 3 - 5 Jahren
- Anforderungen an die Gebiete
  1. Anbau relevanter Kultur
  2. Abschwemmungsauslösender Niederschlag muss wahrscheinlich sein
  3. Geländeneigung 2 - 10 %
  4. unmittelbar benachbart zu einem ganzjährig wasserführenden Fließgewässer
  5. lehmig-schluffiger Boden
- Charakterisierung von Fruchtfolge und Wirkstoffeinsatz
  1. Typischer Standort für die entsprechende Kultur (Anbau von > 50 %)
  2. Großteil der Fläche muss mit zu prüfendem Wirkstoff behandelt werden
  3. 'realistic worst case'- Situation
- Durchführung
  1. Auflagen: Randstreifen, Abstand (z. B. 10 m)
  2. Anbau der Kulturpflanze (Fruchtfolge, Monokultur)
  3. Applikation nach guter landwirtschaftlicher Praxis (Landwirt)
  4. zwei Messstellen im Fließgewässer, kontinuierliche und ereignisbezogene Beprobung
- Auswertung
  1. Qualifizierung und Quantifizierung der Niederschlagsereignisse
  2. Erfassung von Relief und Bodenart
  3. Beschreibung von Randbedingungen
  4. Erfassung von Pflanzenschutzmittel-Konzentrationen und -Frachten
  5. Bewertung der Relevanz bezüglich Grundwasserbelastung (Uferfiltration, Makroporen etc.)

Auf Grundlage der oben beschriebenen Anforderungen werden zur Zeit am Institut für ökologische Chemie der BBA entsprechende Untersuchungen unter den Grundsätzen der Guten Laborpraxis (GLP) an verschiedenen Standorten durchgeführt.

**265 Vergleichende Untersuchungen zum Abbau- und Versickerungsverhalten des Herbizides Benazolin-Ethyl unter Freiland- und Gewächshausbedingungen** - Comparison of the degradation and leaching behaviour of the herbicide benazolin-ethyl under outdoor and greenhouse conditions (Norr, Claudia)

Im Rahmen der zulassungsbegleitenden Forschung wurde eine Lysimeterstudie zum Vergleich des Abbau- und Verlagerungsverhaltens mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem Benazolin-Ethyl unter Freiland- und Gewächshausbedingungen über 2 Jahre durchgeführt, die auch Aussagen zum Metabolisierungsverhalten des Herbizides ermöglicht.

Unter dem Aspekt der unterschiedlichen Umweltbedingungen, die im Freiland und im Gewächshaus herrschen (Wasserhaushalt, Temperatur, Biomasse usw.) sind der Austrag von  $^{14}\text{C}$  durch das Sickerwasser, der  $^{14}\text{C}$ -Entzug durch die Pflanzen sowie der Verbleib von  $^{14}\text{C}$  im Boden untersucht worden. Bei den Sickerwasser- und Bodenproben wurde außerdem eine Charakterisierung der Zusammensetzung der Radioaktivität vorgenommen.

Die Bodenkerne für die Lysimeter (Oberfläche ca.  $0,3\text{ m}^2$ ; Tiefe ca. 70 cm) wurden im März 1998 gestochen. Für die Experimente standen 10 Lysimeter zur Verfügung, die in unmittelbarer Nachbarschaft standen, wobei fünf der Lysimeter in einem Kleingewächshaus untergebracht waren. Das Herbizid wurde im März 1999 im Nachaufverfahren appliziert. Parallel wurde mit dem Wirkstoff als konservativer Tracer Natriumbromid appliziert, um die Wasserbewegung in den Lysimetern verfolgen zu können. Im ersten Vegetationsjahr wuchs Winterraps bzw. Winterweizen in den Lysimetern. Nach einem Zwischenfruchtanbau (Lupine) wurde im zweiten Vegetationsjahr Sommerweizen in den Lysimetern kultiviert. Im August 2000 sind die experimentellen Untersuchungen beendet und der Boden schichtweise (0-10, 10-20, 20-30, 30-50 und 50-70 cm) aus den Lysimetern abgetragen worden. Über den gesamten Versuchszeitraum sind sowohl im Freiland als auch im Gewächshaus die relevanten Klimadaten (Niederschlag, Lufttemperatur, Bodentemperatur, Bodenfeuchtigkeit usw.) aufgenommen worden. Die Analyse der Boden-, Pflanzen- und Sickerwasserproben wird Anfang 2001 abgeschlossen.

Das Ziel dieser Untersuchungen ist es, Daten zu gewinnen, mit denen eine weitere Validierung der Vorhersagekraft des Simulationsprogrammes PELMO vorgenommen werden kann. Benazolin-Ethyl, ein seit 1991 in der Bundesrepublik Deutschland nicht mehr zugelassenes Herbizid, stellt für diese Aufgabenstellung eine ideale Modellspezies dar, da das Verlagerungsverhalten von Benazolin-Ethyl in früheren Feld- und Lysimeterstudien am Forschungszentrum Jülich und an der SLFA in Neustadt bereits intensiv untersucht worden ist. Dadurch ist eine Datenbasis vorhanden, die in Verbindung mit der beschriebenen Lysimeterstudie im Gewächshaus eine Validierung des Simulationsmodells PELMO in Bezug auf die Vorhersagekraft zum Verlagerungsverhalten von Pflanzenschutzmitteln bei verschiedenen Umwelt- und Kulturbedingungen ermöglicht.

**266 Untersuchungen zur Metabolisierung von ausgewählten Pflanzenschutzmitteln in der Pflanze** - Metabolism of selected plant protection substances in the plant (Norr, Claudia, und Pestemer, W., in Zusammenarbeit mit Baloch, Robina, und Thies, E.-P., Dow AgroSciences, Letcombe, UK)

Im Rahmen dieser Studien kann infolge der Applikation von  $^{14}\text{C}$ -markierten Wirkstoffen die Metabolisierung von Pflanzenschutzmitteln in der Pflanze unter praxisnahen Bedingungen erfasst werden. Die Studien werden nach den Grundsätzen der Guten Laborpraxis (GLP) durchgeführt.

Die Untersuchungen erfolgen in Mitscherlichgefäßen. Die Gefäße werden so bepflanzt, dass sich ein Pflanzenbestand entwickelt, der in seiner Dichte mit der Bestandesdichte in der landwirtschaftlichen Praxis vergleichbar ist. Die Pflanzenschutzmittel werden entsprechend den Anwendungshinweisen (Wirkstoffkonzentration, Applikationszeitpunkt) eingesetzt. Die Applikation der Substanz erfolgt in einer Spritzkabine, um eine Abdrift der radioaktiven Sprühhöhen zu verhindern. Zu festgelegten Terminen erfolgt eine Beprobung der Versuchspflanzen. Während des gesamten Versuchszeitraumes werden die relevanten Klimadaten am Versuchsstandort erfasst.

In Abhängigkeit vom Entwicklungsstadium der Pflanzen zum Zeitpunkt der Probenahme werden diese in geeignete Fraktionen unterteilt und deren  $^{14}\text{C}$ -Gehalt bestimmt. Dabei wird unterschieden zwischen der Radioaktivität, die in den Spüllösungen (Wasser und Dichlormethan) sowie in den organischen Extrakten der Pflanzen vorliegt. Es erfolgt eine Charakterisierung der wichtigsten Metabolite sowie der Nachweis der nicht extrahierbaren Rückstände. Zur Absicherung der Versuchsergebnisse wird außerdem die Lagerstabilität der untersuchten Wirkstoffe im Pflanzenmaterial bestimmt.

In diesem Jahr ist in Zusammenarbeit mit Dow AgroSciences (UK) eine Studie zum Metabolisierungsverhalten eines Nachaufherbizids in Sommerraps durchgeführt worden. Die Ergebnisse der Studie liegen im Jahre 2001 vor.

**267 Emissionen und Immission nicht-gasförmiger Pflanzenschutzmittel während und nach Pflanzenschutzmaßnahmen im Vorratsschutz sowie zur Deposition auf benachbarte Nichtzielflächen** - Determination of emission and immission of insecticides during and after application in stored product protection and deposition on adjacent non target areas (Klementz, Dagmar, Pestemer, W., und Reichmuth, Ch., Institut für Vorratsschutz der BBA, in Zusammenarbeit mit Nolting, H.-G., Binner, R., und Siebers, J., Fachgruppe Chemische Mittelprüfung der BBA)

Verluste durch Verflüchtigung sind bedeutende Prozesse bei Untersuchungen zum Verbleib bzw. zur Wirkung von Umweltchemikalien (dazu gehören auch die nichtgasförmigen Vorratsschutzmittel) im Agrarökosystem. Dass diese Mittel nach Applikation durch Verflüchtigung in die Atmosphäre gelangen und über weite Entfernungen transportiert werden können, ist bereits seit längerer Zeit bekannt. Dagegen wurde der Nahtransport von Pflanzenschutzmitteln bisher kaum untersucht.

Die vom Umweltbundesamt finanzierten Versuche dienen der Ermittlung und Abschätzung einer möglichen Luftbelastung und Deposition in der Nähe von Lagerhallen während und nach Vorratsschutzmaßnahmen mit Kontaktinsektiziden sowie zur Beurteilung von Nichtzielbereichen. Am Beispiel eines leicht flüchtigen Insektizids (Präparat: Detmolin F, Wirkstoff: Dichlorvos) wurden Wirkstoffgehaltsmessungen in der Raumluft, an den Austrittsöffnungen und in bis zu 50 m Abstand vom Gebäude in Hauptwindrichtung sowie Depositionsmessungen auf Filterpapier und in „Standard-Modellgewässern“ durchgeführt.

In den bislang durchgeführten Versuchen (zwei Versuche auf dem Gelände der BBA Berlin, ein Versuch in einer Lagerhalle einer Mühle in der Nähe von Frankfurt/Main) wurden ca. 450 Luftproben auf Insektizidgehalte und 140 Filterpapierproben sowie 80 Wasserproben auf Dichlorvos-Rückstände analysiert. Die Probenahme erfolgte sowohl in der Versuchslagerhalle (z. B. in 1,6 m Höhe) als auch außerhalb der Halle an den Fenstern/Türen sowie in Abständen von 5 m, 10 m, 20 m und 50 m in windabgewandter Richtung. Um die Erfassung der vorliegenden Hauptwindrichtung sicher zu stellen, wurden die Probenahmepunkte in drei Linien ca. 45° auseinanderlaufend vom Null-Meter-Probenahmepunkt sowie in 1,6 m Höhe (z.T. auch in 0,1 m Höhe) gewählt.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei Anwendung von Dichlorvos der Wirkstoff nicht nur in der Luft nachgewiesen wird (Bestimmungsgrenze 0,2 µg/m<sup>3</sup> Luft), sondern auch mit einer geringen Deposition in der Nähe von Vorratslagern in messbaren Konzentrationen gerechnet wurden muss. Nach Durchführung weiterer Versuche im nächsten Jahr soll eine Bewertung der Ergebnisse vorgenommen werden.

**268 Einfluss von Formulierungshilfsstoffen auf Wirkung und Nebenwirkung von ausgewählten Herbiziden** - Influence of formulants on activity and side effects of selected herbicides (Pestemer, W., in Zusammenarbeit mit Stähler, M., Institut für Ökotoxikologie im Pflanzenschutz der BBA, Kleinmachnow, und der Dr. Schirm GmbH, Lübeck)

In dem Forschungs- und Entwicklungsvorhaben wurden die drei Bereiche Wachstumstest mit höheren Pflanzen, Algeninhibitionstest und Kd-Wertbestimmung bearbeitet. Ziel der Pflanzenbiotests war die Ermittlung der Effektkonzentrationen eines Phenylharnstoffherbizids [Diuron (D)] für zwei Formulierungen (klassische und neue Formulierung) an vier Pflanzenarten [Gelbsenf (SINAL), Weidelgras (LOLPE), Ehrenpreis (VERPE) und Nachtschatten (SOLNI)]. Die eingesetzte Versuchsmethodik wurde unter standardisierten Bedingungen durchgeführt. Sie war darauf gerichtet, dass alle Pflanzen unter ständigem "Wirkstoffstress" standen. Im Vergleich der Formulierungen deutet sich an, dass die „klassische Wirkstoffformulierung“ das Wachstum der Pflanzen nur geringfügig mehr hemmt. Am deutlichsten wurde die Hemmung bei SINAL und VERPE drei Wochen nach Behandlung sichtbar (Tab. 38).

Tabelle 38: Vergleich der Wirkung der „klassischen Wirkstoff-“ mit der neuen Wirkstoffformulierung auf die getesteten Pflanzen anhand der ED<sub>50</sub>-Werte drei und fünf Wochen nach Behandlung

Pflanzen	3 Wochen nach Behandlung		5 Wochen nach Behandlung	
	klassische Wirkstoffformulierung	neue Wirkstoffformulierung	klassische Wirkstoffformulierung	neue Wirkstoffformulierung
SINAL	>		<=	
VERPE	>		>	
SOLNI	=		=	
LOLPE	>=		>	

Im Algeninhibitionstest wurden das Triazinherbizid Atrazin (A) und Diuron (D) in jeweils zwei Formulierungen getestet. Dazu wurden neben der unbehandelten Kontrolle 15 Konzentrationsstufen in geometrischer Abstufung in einem

Konzentrationsbereich von 0,001 mg/l bis 0,72 mg/l für die Triazin- bzw. 0,005 mg/l bis 0,56 mg/l für die Phenylharnstoffherbizidformulierungen geprüft. Nach 0, 24, 48 und 72 Stunden wurde die Zelldichte (Zellzahl/ml) in jeder Konzentrationsstufe bestimmt. Der NOEC (No Observable Effect Concentration), der IC<sub>50</sub> Wert (inhibition concentration) und der Anstieg des linearen Kurvenabschnitts wurden mit dem Programm LOGFIT ausgewertet. Folgende ökotoxikologische Kenndaten konnten aus den ermittelten Zellzahlen für die getesteten Formulierungen im Algeninhibitivtest berechnet werden (Tab. 39).

Tabelle 39: Vergleich der Wirkung der „klassischen Wirkstoff-“ mit der neuen Wirkstoffformulierung auf die Inhibition von Algen anhand der IC-Werte

Präparat	Anstieg	IC <sub>50</sub> unten [mg/l]	IC <sub>50</sub> [mg/l]	IC <sub>50</sub> oben [mg/l]	IC <sub>10</sub> unten [mg/l]	IC <sub>10</sub> [mg/l]	IC <sub>10</sub> oben [mg/l]
A – klassische Formulierung	1,42	0,080	0,100	0,120	0,012	0,021	0,030
A – neue Formulierung	2,30	0,096	0,120	0,140	0,028	0,044	0,061
D – klassische Formulierung	1,75	0,023	0,027	0,030	0,0054	0,0076	0,0098
D – neue Formulierung	2,53	0,016	0,027	0,39	0,00054	0,011	0,022

Mit den entsprechenden Leerformulierungen der Wirkstoffe wurden Limit-Tests durchgeführt, wobei die IC<sub>50</sub>-Werte in allen Fällen oberhalb von 100 mg/l lagen.

Weiterhin wurden im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsvorhabens mit den Wirkstoffen Atrazin (A), Diuron (D), Isoproturon (I) und Metamitron (M) in jeweils zwei Formulierungen (klassische bzw. neue) Messungen zur Bestimmung der K<sub>d</sub>-Werte durchgeführt, um mögliche Formulierungsunterschiede im Adsorptionsverhalten an zwei Böden - mit unterschiedlichen Gehalten an organischem Kohlenstoff (C<sub>org</sub> %) - zu erkennen. Getestet wurden die drei Konzentrationsstufen 0,1; 0,5 und 1,0 mg/kg TS in je vier Wiederholungen und zusätzlich unbehandelte Bodenproben für je zwei Böden des Dahlemer Versuchsfeldes. Aus den mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) ermittelten Konzentrationen des Gesamtextraktes (C<sub>g</sub>) und der wasserextrahierbaren Rückstände (C<sub>e</sub>) wurden anschließend die Adsorptionskoeffizienten (K<sub>d</sub>) berechnet.

Beim Vergleich der K<sub>d</sub>-Werte der Formulierungen konnten beim Wirkstoff Diuron keine Unterschiede beobachtet werden. Am deutlichsten unterschieden sich die Adsorptionskonstanten zwischen den Formulierungen und Böden bei der Wirksubstanz Atrazin. Hier wurde der Einfluss der neuen Formulierung sehr gut sichtbar, der die Adsorptionsfähigkeit dieses Herbizids in beiden Böden erhöht. Bei den anderen Wirksubstanzen Isoproturon und Metamitron wurden höhere Adsorptionskonstanten für die „neuen“ Herbizidformulierungen nur für den Boden II berechnet (Tab. 40).

Tabelle 40: Vergleich der K<sub>d</sub>-Werte der „klassischen“ mit der neuen Wirkstoffformulierung in Böden mit unterschiedlichen Gehalten an organischem Kohlenstoff

Herbizidformulierungen	Adsorptionskonstanten (K <sub>d</sub> )	
	Boden I (C <sub>org</sub> = 1,2 %)	Boden II (C <sub>org</sub> = 2,4 %)
D – klassische Formulierung	10,62	12,30
D – neue Formulierung	9,58	12,42
I – klassische Formulierung	2,00	2,66
I – neue Formulierung	1,89	3,91
A – klassische Formulierung	1,03	2,71
A – neue Formulierung	1,35	3,49
M – klassische Formulierung	1,33	1,52
M – neue Formulierung	1,43	3,63

Mit diesen Untersuchungen wurde mit dem Aufbau einer Testbatterie begonnen, die durch die Einbeziehung weiterer ökotoxikologischer Prüfungen einschließlich rückstandsanalytischer Methoden zur Bestimmung der potentiell verfügbaren Wirkstoffgehalte (z. B. im Kompartiment Boden) die Basis für eine Beurteilung des Verbleibs und Verhaltens von Pflanzenschutzmitteln, auch im Bereich eines Nachsorge-Monitorings, bilden soll.

**269 Entwicklung resistenzinduzierender Pflanzenstärkungsmitteln** - Development of resistance inducing plant strengtheners (Ellner, F. M., in Zusammenarbeit mit Otto, C., Firma Otto LLB Wittenberge)

Im Rahmen eines BMBF-Forschungsprojektes wurde in Zusammenarbeit mit der Firma C. Otto aus Wittenberge das Pflanzenstärkungsmittel ELOT-VIS entwickelt. Dieses Mittel basiert auf Fraktionen von Pflanzenextrakten in Kombination mit Formulierungshilfsstoffen.

ELOT-VIS ist vorrangig entwickelt worden für den Schutz landwirtschaftlicher und gärtnerischer Kulturen vor Befall mit Pilzen des Echten und Falschen Mehltaus. Das Wirkungsspektrum ist breit gefächert und umfasst auch Krankheiten, die durch Bakterien verursacht werden. In Gewächshaus- und Freilandversuchen führte der Einsatz von ELOT-VIS in folgenden Wirt/Parasit-Kombinationen zu einer Reduktion der Krankheitssymptome mit Wirkungsgraden von bis zu 70 %:

Tomate/ <i>Phytophthora infestans</i>	(Braunfäule)
Kartoffel/ <i>Phytophthora infestans</i>	(Braunfäule)
Tomate/ <i>Botrytis cinerea</i>	(Grauschimmel)
Tomate/ <i>Oidium lycopersicum</i>	(Echter Mehltau)
Gurke/ <i>Pseudoperonospora cubensis</i>	(Falscher Gurkenmehltau)
Cotoneaster/ <i>Erwinia amylovora</i>	(Feuerbrand)
Apfelsämlinge/ <i>Erwinia amylovora</i>	(Feuerbrand)
Stachelbeere, Johannisbeere/ <i>Sphaerotheca mors-uvae</i>	(Amerik. Mehltau)
Weinrebe/ <i>Plasmopara viticola</i>	(Rebenperonospora)
Weizen, Gerste/ <i>Erysiphe graminis</i>	(Echter Mehltau)

Aufgrund seiner Eigenschaften kann ELOT-VIS sowohl im ökologischen Landbau, dem Erwerbsgartenbau als auch im Kleingarten eingesetzt werden. Nach Anwendung, die mit herkömmlichen Spritzgeräten erfolgen kann, sind die Hauptkomponenten des Mittels innerhalb von drei Tagen nicht mehr im Boden nachweisbar. Eine direkte Wirkung auf die Pathogene konnte nicht festgestellt werden, deshalb ist das Mittel ausschließlich für protektive Anwendung geeignet. Für die volle Entfaltung der Wirkung ist ein Zeitintervall von mindestens 2-5 Stunden notwendig. Optimal in vielen Anwendungen sind 24 Stunden. In der Regel bleibt die Wirkung bis zu sieben Tagen erhalten. Bei andauerndem Befallsdruck muss die Behandlung in Abständen von 7-10 Tagen wiederholt werden.

Sowohl an Tomate und Kartoffel als auch an Gurke konnte nach Behandlung mit ELOT-VIS eine Befallsreduktion auch an unbehandelten Pflanzenteilen nachgewiesen werden. Erfolgt die Applikation auf die unteren drei Blättetagen z. B. an Gurke, ist eine Wirkung bis zur 7. Blättetage feststellbar. An Blättern erfolgt die Verlagerung der Wirkung über die Mittelrippe hinweg, dorsal und ventral sowie apikal. Ob es sich dabei um eine Translokation eines Signals oder um einen Transport des Mittels selbst oder Komponenten desselben handelt ist noch ungeklärt (Tab. 41).

ELOT-VIS ist unter der Nummer LS 004968-00-00 in die Liste der Pflanzenstärkungsmittel bei der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft aufgenommen worden.

Tabelle 41: **Wirkung von ELOT-VIS in Freilandversuchen über 2 Jahre** (Spritzbehandlung mit 500 l/ha bei variierter Behandlungshäufigkeit je nach Befallssituation. Bonitiert wurde der prozentuale Anteil befallener Blattfläche. Der Befall in der unbehandelten Kontrolle (UK) beschreibt die Situation zu Versuchsende)

Wirt/Parasit-Kombination	Wirkung/Befall UK (%)	
	1998	1999
Gurke ‚Pazano‘/ <i>P. cubensis</i>	46/14	57/19
Gurke ‚Harmonie‘/ <i>P. cubensis</i>	39/25	-
Tomate ‚Sakura‘/ <i>P. infestans</i>	27/72	79/25
Tomate ‚Pannovy‘/ <i>P. infestans</i>	34/68	64/14
Stachelbeere/ <i>S. mors-uvae</i>	55/38	61/29

**270 Vorkommen von Mykotoxinen in Getreide und Mehl und Effekte ackerbaulicher Maßnahmen auf deren Bildung** - Occurrence of mycotoxins in cereals and flour and effects of arable measures on their production (Ellner, F. M.)

In Fortführung des Monitorings zum Auftreten von Fusarium-Toxinen in Getreide untersuchten wir aus der Ernte 1999 insgesamt 245 Proben von Weizen, Gerste, Triticale und Hafer. 84 % der Proben wiesen Fusariumbefall auf. Die am häufigsten vorkommenden *Fusarium*-Spezies waren *F. poae*, *F. avenaceum*, und *F. graminearum*. Der Grad der Mykotoxinbelastung der Proben ist abhängig von ihrer Herkunft und im Allgemeinen wesentlich niedriger als im vorherigen Jahr. Wie auch in den vergangenen Untersuchungen war Deoxynivalenol (DON) das am häufigsten vorkommende Mykotoxin. Aber nur in wenigen Proben überstieg die DON Konzentration existierende Höchst- bzw. Richtwerte. Die durchschnittliche DON-Belastung der Proben lag bei 0,35 mg/kg mit einem Median von 0,007 mg/kg. 3-Acetyldeoxynivalenol und Zearalenon konnten in weniger als 10 % der Proben in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden (unter 0,1 bzw. 0,05 mg/kg). Dies spiegelt sich auch in handelsüblichem Getreidemehl wider. Mehle aus 1999 waren stärker belastet als solche, die im Frühjahr 2000 gekauft wurden, die durchschnittlichen DON Werte lagen bei 0,35 mg/kg bzw. 0,23 mg/kg. Obwohl die Mykotoxinbelastung der Ernteproben 1999 geringer war als im Vorjahr, gab es einige Proben, die weit über dem Durchschnitt belastet waren und vornehmlich von Flächen mit Getreide als Vorfrucht und reduzierter Bodenbearbeitung stammten. Eine Kombination aus Mais als Vorfrucht und der Verzicht auf wendende Bodenbearbeitung erwies sich als sehr unvorteilhaft und führte durchweg zu einer starken Erhöhung der Belastung mit Mykotoxinen, und sollte deshalb vermieden werden.

Bei der Auswertung von Feld- und Gewächshausversuchen konnte festgestellt werden, dass eine Behandlung von Weizen mit strobilurinhaltenen Pflanzenschutzmitteln in frühen Wachstumsstadien zu erhöhten Mykotoxinkonzentrationen führen kann. Untersuchungen zum Blühverhalten des Weizens erbrachten eine zeitliche Verschiebung in den behandelten Varianten, eine Verlängerung der Blühdauer konnte jedoch nicht festgestellt werden. Ursache für die nachgewiesenen erhöhten DON-Konzentrationen in den mit Strobilurinen behandelten Varianten könnte ein über längere Zeit höherer Wassergehalt in den Körnern sein, der günstigere Voraussetzungen für das Wachstum von Fusarien bietet.

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Pflanzenschutz in Ackerbau und Grünland der BBA wurden Weizensorten unterschiedlicher Reifegruppen mit verschiedener Anfälligkeit gegenüber Fusarien künstlich mit Sporen von *F. culmorum* inokuliert und die Bildung von DON untersucht. Es besteht ein klarer Zusammenhang zwischen Ährenbefall und DON-Gehalt und es besteht die Möglichkeit der Differenzierung verschiedener Sorten sogar innerhalb der Reifegruppen. Die gering anfälligen Weizensorten wiesen die geringsten DON-Gehalte auf, während die DON-Konzentrationen in den anfälligen Sorten bis um den Faktor 9 erhöht waren. Die gute Übereinstimmung zwischen beiden Parametern wird durch den hohen Korrelationskoeffizient von  $r = 0,89$  bestätigt. Die erzielten Ergebnisse wiesen eindeutig darauf hin, dass durch die Wahl geeigneter ackerbaulicher Maßnahmen das Risiko der Mykotoxinbildung in Getreide wesentlich vermindert und somit ein nicht unwesentlicher Beitrag im Sinne des Verbraucherschutzes geleistet werden kann.

Die Untersuchungen zum Vorkommen von *Fusarium*-Toxinen in Getreide und Getreideprodukten und die Möglichkeiten zur Minimierung ihrer Bildung werden fortgesetzt.

**271 Verfügbarkeit von Kupfer in landwirtschaftlich genutzten Böden** - Availability of copper in arable land (Strumpf, Th., und Traulsen, B.-D.)

Der Eintrag von Kupfer in Umweltkompartimente wird durch Rechtssetzungen für verschiedene Schutzziele und -güter begrenzt. Wichtige Eintragsquellen für Kupfer sind Düngemittel unterschiedlichen Typus gemäß DMVO (mineralische Ein- oder Mehrnährstoffdünger [Anlage 1, Abschnitt 1], organische und organisch-mineralische Düngemittel [Anlage 1, Abschnitt 3], Düngemittel mit Spurennährstoffen [Anlage 1, Abschnitt 4], Sekundärrohstoffdünger wie Bioabfälle und Klärschlämme, Wirtschaftsdünger wie Gülle), Pflanzenschutzmittel, Abwasser aus Industrieanlagen und (in geringerem Ausmaß) aus Leitungssystemen sowie diffuse Einträge über Immissionen. Die Begrenzung erfolgt auf direktem (Anwendungsverbote) oder indirektem Wege (Verkehrsverbote) mit dem Ziel, Kupfergehalte im Erntegut (Lebensmittel einschl. Trinkwasser, Futtermittel) zu minimieren.

In der BodSchV sind nach § 8 Abs. 2 Nr. 1 BBodSchG Vorsorgewerte für unterschiedliche Bodenarten vorgegeben. Böden mit naturbedingt (geogen) und großflächig siedlungsbedingt erhöhten Hintergrundgehalten können als unbedenklich eingestuft werden, soweit eine Freisetzung oder zusätzliche Einträge nach BBodSchV § 8 Abs. 2 und 3 keine nachteiligen Auswirkungen auf die Bodenfunktion erwarten lassen. Bei Überschreitung der Kupfer-Vorsorgewerte wird nicht fallbezogen berücksichtigt, ob das Kupfer in Böden festgelegt sein kann und daraus resultierend trotz erhöhter Bodengehalte nicht in schädlichen Konzentrationen verfügbar ist.

Es ist bekannt, dass in verschiedenen Böden hohe Kupfer-Gesamtgehalte vorliegen, die die in der BodSchV festgelegten Vorsorgewerte übertreffen. Ziel der Untersuchungen war es, durch verschiedene Versuche zu prüfen, inwieweit der Transfer von bodenbürtigem Kupfer zu futtermittelrechtlichen Beschränkungen führen kann, und ob erhöhte Cu-Bodengehalte das Wachstum von Nutzpflanzen beeinträchtigen.

Für die Gefäßversuche wurden „Altböden“ des Versuchsfeldes Berlin-Dahlem verwendet, um Verhältnisse unter 'worst-case'-Bedingungen (Cu-Bodengehalt bis ~ 10fach über Normalgehalt) zu simulieren, wie sie bei Böden mit erhöhten Kupfer-Gehalten anzutreffen sind (geogene Gehalte, langjährige Anwendung von Kupfer in Sonderkulturen):

- Unbelasteter (urbaner) Boden der Fläche 27. Auf dieser Fläche wurde zu keinem Zeitpunkt Cu appliziert. Cu-Gehalt des verwendeten Bodens = 26 mg Cu/kg (TS).
- Belasteter „Kupferboden“ der Fläche 24. Die Fläche wurde vor über 30 Jahren zielgerichtet mit großen Mengen Kupfer beaufschlagt. Der ermittelte Cu-Gesamtgehalt betrug 216 mg Cu/kg Boden (TS).
- Belasteter Boden der Fläche 25. Die Fläche wurde bis vor ca. 40 Jahren mit Koksasche beaufschlagt. Cu-Gehalt des verwendeten Bodens 11 mg Cu/kg (TS).

Aus der Literatur und aus eigenen Befunden ist bekannt, dass der überwiegende Anteil des Kupfers in Böden an die bodeneigene organische Substanz (Humus) gebunden wird. Die Untersuchungsbefunde entsprechen den Erwartungen (vgl. Abb. 54).

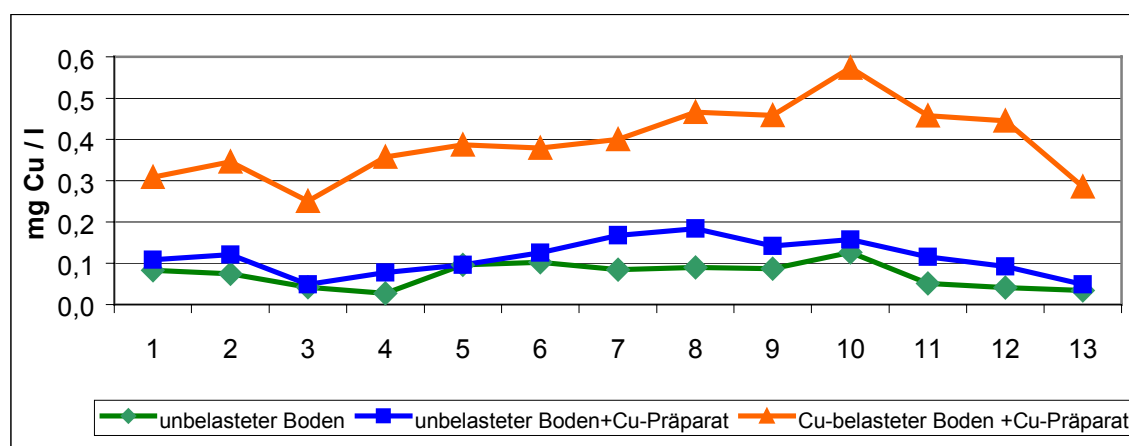


Abb. 54: Prüfung der Kupferverfügbarkeit in unbelasteten und Cu-haltigen Böden bei zusätzlichen Cu-Einträgen in Mitscherlich-Gefäßen durch Bestimmung der Bodenlösungsgehalte (1-13 = wöchentliche Probenahmetermine, Juni – Sept. 2000)

1. Die Kupfergehalte in der Bodenlösung bleiben ohne Cu-Einträge konstant (Boden von Fläche 25).
2. Nach Aufbringung von insgesamt 16,9 mg Cu/Gefäß je Spritzung durch ein Cu-Präparat ( $\approx 4,05$  kg/ha Cu) waren in den jeweils fünf Tage später entnommenen Bodenlösungen mit einer zeitlichen Verzögerung erhöhte Cu-Gehalte nachweisbar (Diagrammpunkte 5-10).
3. Bei dem Boden von Fläche 27 mit einem Bodengesamtgehalt von 26 mg Cu/kg Boden (TS) ist bei Anwendung von 4,05 kg/ha Cu nur eine schwache Erhöhung des bioverfügbaren Kupfers in der Bodenlösung nachweisbar. Aus den unten spezifizierten Bodenparametern wird ersichtlich, dass der Boden einen Anteil von ~ 3 % organischer Substanz (Humus) enthält. Das Kupfer wird an Humus gebunden und ist damit nur schwach pflanzenverfügbar. Bereits drei Wochen nach der letzten Cu-Gabe werden die Ausgangsgehalte in der Bodenlösung erreicht.
4. Bei dem Boden der „Kupferparzelle“ (Fläche 24) mit einem Bodengesamtgehalt von 216 mg Cu/kg Boden (TS) ist bei Anwendung von 4,05 kg/ha Cu eine deutliche Erhöhung des bioverfügbaren Kupfers in der Bodenlösung nachweisbar. Die Lösungsgehalte steigen in Summierung der Cu-Gaben zunächst signifikant an. Die „Pufferkapazität“ des Bodens ist im Vergleich zu Boden der Fläche 27 geringer, da durch die hohen Cu-Gehalte des Bodens bereits Bindungskapazitäten stark beansprucht sind und zudem der Gehalt an organischer Substanz mit ~ 1,6 % deutlich niedriger liegt. Der Boden besitzt aber trotzdem noch ein Rückhaltepotential, da hier die Ausgangsgehalte in der Bodenlösung 3 Wochen nach der letzten Cu-Gabe ebenfalls erreicht werden.

Die Fragestellung, ob der Transfer von bodenbürtigem Kupfer zu futtermittelrechtlichen Beschränkungen führen kann und ob die erhöhten Cu-Bodengehalte der „Kupferparzelle“ das Wachstum von Nutzpflanzen beeinträchtigen, wurde an einer monokotylen (Mais) und einer dikotylen Nutzpflanze (Raps) untersucht (Tab. 42). Raps wurde ausgewählt, da aus eigenen früheren Versuchen das hohe Anreicherungspotential von Schwermetallen bekannt ist.

Tabelle 42: **Prüfung der Kupferverfügbarkeit von Nutzpflanzen in belasteten und unbelasteten Böden mit charakterisierten Bodenparametern. Kupfer-Gehalte in Silage-Mais, Raps-Blatt, Presskuchen und Öl**

#### Kupferbestimmung

Boden	KW mg Cu/kg	Silagemais 16.8.2000		Raps 30. Woche			
		Bodenlösung	Pflanze	Bodenlösung	Blätter	Preßkuchen	Öl
		mg/l	mg/kg TS	mg/l	mg/kg TS		
F 25	11	0,07	6,9	0,09	2,3	4,7	0,12
F 27	26	0,10	7,3	0,10	3,1	5,6	0,14
F 24	216	0,28	13,0	0,33	22,9	7,4	0,20

Futtermittelverordnung: > 15 mg Cu/kg (bezogen auf 88 v.H. TS)

#### Bodenparameter

Boden	pH	H <sub>2</sub> O-Gehalt		Glühverlust g/5 g	organische Substanz %	Sand	Schluff	Ton	Summe auf 100 %
		g/5 g	%			2-0,063 mm %	0,063- 0,002 mm	<0,002 mm	
F 25	6,3	0,03	0,50	0,08	1,63	74,80	20,55	4,65	100
F 27	6,7	0,03	0,60	0,15	2,96	91,56	8,12	0,33	100
F 24	6,6	0,04	0,75	0,17	3,33	73,06	19,17	7,77	100

Bei Silagemais und Raps-Presskuchen wurde in keinem Fall ein Überschreiten des vorgegebenen Grenzwertes festgestellt. Überraschenderweise führt die im Vergleich zur Variante Fläche 24 dreifach höheren Cu-Bodenlösungsgehalte nur bis zu einem doppelten Anstieg der Cu-Gehalte im Erntegut. Wachstumsbeeinträchtigungen konnten in keinem Fall festgestellt werden.

Die erhaltenen Untersuchungsbefunde, welche sich mit vorausgegangenen Untersuchungen urbaner und landwirtschaftlich genutzter Böden mit geringeren Kupfer-Gehalten decken, erlauben die folgenden Schlussfolgerungen:

1. Geogenes Kupfer ist in der Regel an die organische Substanz und in geringerem Ausmaß an Ton- und Schluffbestandteile des Bodens gebunden und somit nur zu einem geringen Anteil pflanzenverfügbar. Die Cu-Gesamtgehalte des Bodens lassen keine Rückschlüsse auf die zu erwartende Belastungssituation des Erntegutes zu; eine erhöhte Belastung hatte bei den untersuchten Nutzpflanzen kaum Einfluss auf die Transferraten.
2. Unterschiedliche Nutzpflanzen reichern Kupfer in den Pflanzenteilen unterschiedlich stark an. Weder in belasteten noch in unbelasteten Böden wurden unter '**worst case**'-Bedingungen futtermittelrechtliche Vorgaben bei den ausgewählten Nutzpflanzen überschritten noch waren durch die Cu-Verteilung und -Verlagerung verursachte Wachstumsbeeinträchtigungen beobachtbar.

Der Versuch unterstreicht, dass nur auf der Grundlage verfügbarer Anteile von Schwermetallen, nicht jedoch durch die Heranziehung von Gesamtgehalten im jeweiligen Substrat eine sichere Prognose über mögliche Gefährdungspotentiale leistbar ist.

#### 272 Untersuchung der Wirkung von Bodenzuschlagsstoffen bei der Sanierung und Regeneration belasteter Böden - Investigations on effects of soil-conditioners for sanitation and regeneration of contaminated soils (Traulsen, B.-D., und Strumpf, Th.)

In der Verordnung zur Durchführung des Bundes-Bodenschutzgesetzes (Bodenschutz- und Altlastenverordnung - BodSchV - vom 12. Juli 1999, BGBl. I S. 1554) sind für den Wirkungspfad Boden - Nutzpflanze Prüf- und Maßnahmenwerte festgelegt. In den Nutzungsbereichen Ackerbau und Nutzgarten (As, Cd, Pb, Hg, Tl) sowie Grünland (As, Pb, Cd, Cu, Ni, Hg, Tl) sind diese Werte (Königswasser- und/oder Ammoniumnitratextraktion) auf die Pflanzenqualität bezogen. Zusätzlich bestehen für Ackerbauflächen zur Vermeidung von Wachstumsbeeinträchtigungen bei Kulturpflanzen Prüfwerte für As, Cu, Ni und Zn auf der Basis der Konzentrationen im Ammoniumnitrat-Extrakt.

Von uns werden an verschiedenen Böden mit unterschiedlichen Schad- und Nährstoffgehalten die Extraktionsverfahren Königswasser, Ammoniumnitrat, Calciumchlorid, CAT, Eluat nach DIN 38414 sowie Bodenlösungsauszüge im Unterdruckverfahren geprüft. Auf der Basis dieser Vorgaben wird der Bodenzuschlagsstoff in den Untersuchungen geprüft.

In die Bewertung einbezogen sind die Elemente As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Se, Sn, Tl, V und Zn. Diese sind den Böden vor über 20 Jahren zugeführt worden und nach langjährigem Anbau landwirtschaftlicher Nutzpflanzen und Gemüsekulturen biologisch umgesetzt und als Altlasten zu bewerten. An dem Beispiel Cd sind in der Abbildung 55 die Korrelationen ( $r$ ) zwischen den Cd-Gehalten in Bodenlösungen und in Pflanzen dargestellt.

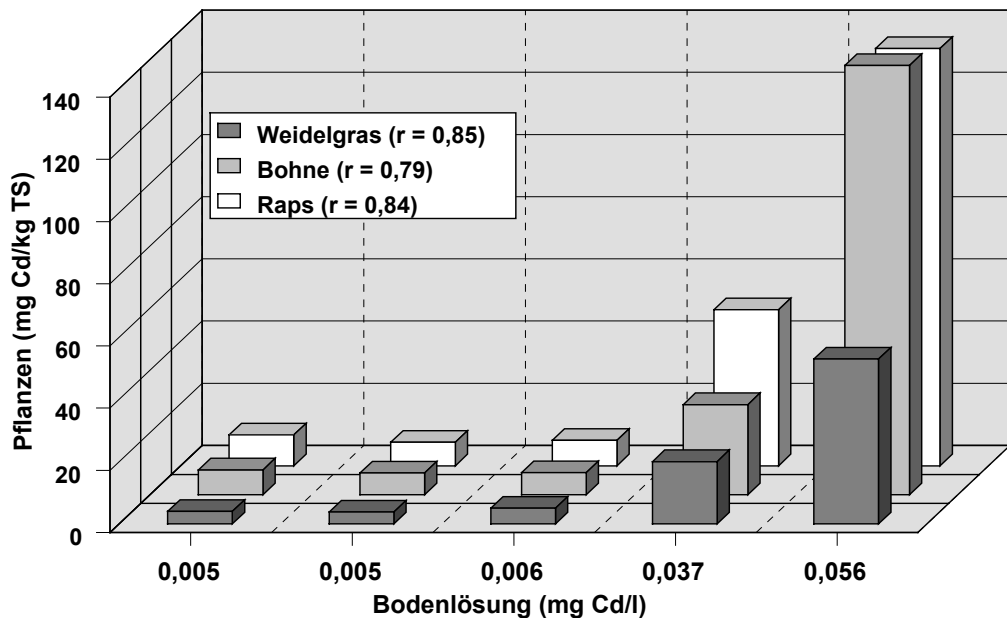


Abb. 55: Cadmiumgehalte in Bodenlösungen und daraus resultierende Pflanzenbelastungen

Aufbauend auf diesen Untersuchungen wurden drei Böden von der Versuchsfläche der BBA in Dahlem ausgewählt, um die Wirkung eines Bodenzuschlagstoffes auf die Cd-Verfügbarkeit zu prüfen:

- Unbelasteter (urbaner) Boden, Fläche 27. Der Cd-Gehalt des Bodens liegt bei 0,8 mg Cd/kg (TS).
- Belasteter „Kupferboden“, Fläche 24. Die Fläche wurde vor über 30 Jahren zielgerichtet mit großen Mengen Kupfer beaufschlagt. Der Cd-Gehalt liegt bei 5,9 mg/kg Boden TS).
- Belasteter Cadmiumboden, Fläche 25. Die Fläche wurde bis vor ca. 40 Jahren mit Koksasche beaufschlagt. Der Cd-Gehalt liegt bei 6,3 mg/kg.

Die Nähr- und Schadstoffgehalte im Boden wurden nach Königswasseraufschluß (KW) mittels ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) gemäß der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) bestimmt.

Den jeweils entnommenen Böden wurde neben mineralischer Düngung Kompost bzw. Stallung zugegeben. Zur Erreichung möglichst homogener Elementgehalte wurden die Mengen für die einheitlichen Versuchsglieder in einer Mischtrommel durchmischt. Das Mittel wurde mit dem Gießwasser gegeben und die Gefäße wurden in zwei Behandlungsstufen (1 x in 14 Tagen und 5 x in 14 Tagen) gleichmäßig behandelt.

#### Gesamtgehalte

Die ermittelten Gesamtgehalte im KW-Extrakt lagen nach Versuche bei allen analysierten Elementen im Bereich der Anfangskonzentrationen. Ein Einfluss der Behandlung war weder tendenziell zu erfassen noch statistisch gesichert nachzuweisen

#### Verfügbare Gehalte

Die Prüfung der Verfügbarkeit der Elemente erfolgte durch verschiedene Extraktionsverfahren. Es wurden die VDLUFA Verbandsmethoden ( $\text{CaCl}_2$  und CAT) sowie der im untergesetzlichen Regelwerk zum BBodSchG geforderte Ammoniumnitratextrakt angewendet. Der unterschiedliche Cd-Gehalt in den Böden ist anhand der drei Extraktionsverfahren eindeutig zu erfassen. Die Cd-Verfügbarkeit bei belasteten Böden, analysiert auf der Basis der Calciumchlorid- und Ammoniumnitratextrakte, wurde durch die Zugabe von Kompost und Stallung deutlich vermindert.

**Cd - Gehalte in Nutzpflanzen**

Die Bestimmung der Cadmiumgehalte erfolgte nach Druckaufschluss der getrockneten Pflanzenproben (Salpetersäure) direkt durch ICP-OES. Neben den Richtwerten für Cadmium in Lebensmitteln von 0,5 bei Obst, 2,5 bei Fruchtgemüse und bis 5,0 mg/kg Trockensubstanz bei Spinat [Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (Hrsg.), 1997: Richtwerte für Schadstoffe in Lebensmitteln. Bundesgesundheitsblatt 40, S. 182-184], sind die futtermittelrechtlichen Grenzwerte nach der Neufassung der Futtermittelverordnung vom 19. November 1997 (BGBl. I S. 2714), zuletzt geändert durch Verordnung zur Änderung der Futtermittelverordnung und Viehverkehrsverordnung vom 25. November 1997 (BGBl. I S. 2749) bei der Beurteilung der Cd-Gehalte zu berücksichtigen. Cadmium ist als unerwünschter Stoff (FMVO §§ 23, 24 und 26) eingestuft. Die Cd-Höchstgehalten in Futtermitteln mit 88 v. H. Trockenmasse liegen zwischen 0,5 und 1 mg/kg Trockenmasse.

**Cd-Gehalte in Tomaten**

Bei Tomaten traten mit Cd-Gehalten von 2,65 bis 2,89 mg/kg TS auf dem Boden mit hoher Cd-Belastung geringfügige Grenzwertüberschreitungen auf. Die Zugaben von Stalldung und Kompost bewirken eine Verminderung der Cd-Gehalte um bis zu 60 %, d. h., durch die Zugaben liegen die Cd-Gehalte deutlich unter den Grenzwerten. Die wesentlich geringeren Cd-Gehalte der Tomaten von unbelastetem Boden im Mittel von 0,18 mit geringen Schwankungen wurden nicht erreicht.

**Cd-Gehalte in Mais**

Bei Silagemais traten bei den Varianten auf belasteten Böden mit Cd-Gehalten von 10,4 bis 24,2 mg Cd/kg TS deutliche Überschreitungen der Grenzwerte der FMVO auf. Die Zugaben von Stalldung und Kompost bewirken eine Verminderung der Cd-Gehalte um bis zu 70 %, d. h., trotz der Zugaben liegen die Cd-Gehalte z.T. noch über den Grenzwerten der FMVO. Die wesentlich geringeren Cd-Gehalte im Silagemais von unbelastetem Boden im Mittel von 0,5 mg/kg TS konnten nicht realisiert werden.

Der Grenzwert für Fruchtgemüse von 0,5 mg/kg TS wurde in den Maiskörnern des Cd-belasteten Bodens ohne Zugaben mit Werten von 0,59 bis 0,91 mg Cd/kg TS überschritten. Die Zugaben von Stalldung und Kompost allein bewirken keine Verminderung der Cd-Gehalte unter den Grenzwert. Eine Wirkung der Behandlung war bei Silagemais in der Verstärkung der Wirkung von Stalldung und Kompost anhand der zusätzlichen Verminderung der Cd-Gehalte um bis zu 30 % nachweisbar.

**Cd-Gehalte in Raps**

Die Cd-Gehalte in Rapsblättern lagen mit Werten bis zu 45,1 mg Cd/kg TS erwartungsgemäß hoch. Die Zugabe von Kompost oder Stalldung bewirkte eine Verminderung der Gehalte um bis zu 50 %. Die Cd-Gehalte im Rapspresskuchen lagen bei den belasteten Böden fast ausnahmslos über den Grenzwerten der FMVO. Die Stall- und Kompostzugaben führten zwar zu einer Belastungsminderung, der FMVO-Grenzwert wurde aber nur bei Kompost mit zusätzlicher fünfmaliger Behandlung mit dem Bodenzuschlagsstoff unterschritten. Die geringen Cd-Gehalte im Rapsöl mit 0,5 bis 7,1 ng/l lagen im Bereich der Nachweisgrenze.

Die Prüfung dieses Bodenzuschlagsstoffes in den bisher angewendeten Konzentrationen erbrachte nur bei den Varianten in Verbindung mit zusätzlicher Kompostanwendung ausreichende Verminderungen der Cd-Gehalte in den kultivierten Pflanzenarten. Eine Fortsetzung der Untersuchungen mit erhöhter Behandlungsintensität und/oder -dauer ist erforderlich.

**273 Einfluss von Bodenverbesserungsmitteln auf die Mobilität und Pflanzenverfügbarkeit von Cadmium und Zink - Influence of soil-conditioners for the mobility and plant availability of Cadmium and zinc (Toloue Tehrani, B., Traulsen, B.-D., und Pestemer, W.)**

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Bodenverbesserungsmittel auf die Mobilität von Cadmium und Zink im Pfad Boden/Pflanze wurden auf einer mit den Bodenverbesserungsmitteln Kalk, Rinderdung und Bentonit behandelten Altlastenfläche (Fläche 25, Berlin-Dahlem) Boden- und Pflanzenproben entnommen und ihre Schwermetallgehalte ermittelt.

Die Ermittlung der Cd- und Zn-Gehalte im Boden wurde mit den praxisüblichen Extraktionsverfahren, Ammoniumnitrat, Calciumchlorid und CAT durchgeführt. Bei dem beprobten Pflanzenmaterial handelt es sich um zwei Gartensalatkulturen sowie Mangold.

Der pH-Wert hat sich als dominierender Faktor bezüglich der Cd- und Zn-Aufnahme der Pflanzen herausgestellt. Ein Einfluss der unterschiedlichen  $C_{org}$ - und Bentonitgehalte konnte nicht eindeutig belegt werden. Weiterhin konnte eine starke pH-Abhängigkeit des Extrahiervermögens des Ammoniumnitrat- und Calciumchloridextraktes festgestellt werden. Für den CAT-Extrakt waren keine pH-Einflüsse erkennbar. Die Ergebnisse zeigten, dass sich bei einem Anstieg des pH-Wertes von pH 5,5 auf 6,5 die Aufnahme in das Salatblatt für Zink und Cadmium um 20 - 30 % und beim Mangold um die Hälfte verringerte. Bis auf den calciumchloridlöslichen Cd-Anteil verringert sich die Cd- und Zn-Extrahierfähigkeit der Calciumchlorid- und Ammoniumnitratextrakte mit Anstieg des pH-Wertes hingegen um ein Vielfaches.

Die Extrahierfähigkeit des CAT-Extraktes blieb von der pH-Änderung nahezu unbeeinflusst. Diese Ergebnisse zeigen, dass bei den hier vorliegenden Cd- und Zn-Belastungen, den gegebenen Bodenparametern und den hier untersuchten Kulturen die Extraktion mit CAT als am geeignetsten für eine Cd- und Zn-Transferprognose angesehen werden kann.

#### 274 Phytoremediation: Verbleib von $^{14}\text{C}$ -Trinitrotoluen in Weiden und Fichten - Phytoremediation: The fate of $^{14}\text{C}$ -trinitrotoluene in willow and norway spruce (Schönmuth, B., und Pestemer, W.)

Ein Großteil sprengstoffverseuchter Gebiete und Verdachtsflächen in Deutschland ist von Wäldern bedeckt, die hauptsächlich mit Nadelbäumen aber auch mit Laubgehölzen bestanden sind. Durch Niederschlagsereignisse gelangen immer wieder wassergelöste, nitroaromatische Explosivstoffe, wie das 2,4,6-Trinitrotoluen (TNT) und seine Begleitstoffe aus kontaminierten Bodenbereichen in den Wurzelraum der Bäume. Untersucht wurde daher das Aufnahme-, Rückhalte- und Metabolisierungspotential von Gehölzen.

Im Rahmen des BMBF-Verbundvorhabens „Biologische Sanierung von Rüstungsaltslasten“ wurden in diesem Jahr Freilanduntersuchungen mit Altlastböden des Standorts Stadtallendorf (Hessen) an Weiden (*Salix*), Pappeln (*Populus*), Birken (*Betula*) und Fichten (*Picea*) in einem Langzeit-Großversuch mit 20-Liter-Mitscherlichgefäßen und 1-m<sup>3</sup>-Lysimetern fortgeführt. Dabei anfallende Sickerwässer wurden bezüglich ihrer Phytotoxizität auf juvenile Bäume (*Salix* und *Populus*) zum Zwecke der Sickerwasserentgiftung durch die transpirierenden Gehölze untersucht.

Parallel erfolgten Radiotracerexperimente in speziellen 1-Liter-Dochtgefäßen mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem Trinitrotoluen an vierjährigen Bäumen verholzter Fichten (*Picea abies*) und Weiden (*Salix*-Hybride EW-20), die dem physiologisch-morphologischen Status adulter Bäume entsprachen (Abb. 56).

Bei den radioanalytischen Untersuchungen zeigte sich, dass schon nach 60-tägiger Inkubation in  $^{14}\text{C}$ -TNT dotiertem Substrat bei Sandkultur nur noch 28 % (Weide) bzw. 23 % (Fichte) der wiedergefundenen Radioaktivität im Sandsubstrat verblieben. Fast zwei Drittel der Radioaktivität wurden gleichermaßen bei Weiden und Fichten durch die Wurzeln entzogen. Oberirdische Teile enthielten nur 7 % (Fichte) bzw. 3 % (Weide). Im ton- und humusreicheren Altlastboden fiel der Radioaktivitätsabfall auf 61 % durch geringere Bioverfügbarkeit niedriger aus. Ein Drittel der Radioaktivität gelangte in die Wurzeln und 5 % in den oberirdischen Teil. Auffällende Unterschiede gab es zwischen Fichten und Weiden in den Radioaktivitätsverteilungen der oberirdischen Kompartimente. Während bei Fichten, sowohl bei Sand- als auch bei Altlastbodenkultur der Hauptteil (50 %) in den älteren Nadeln vorlag, war bei Weiden der Holzkörper des Stammes mit 50 % am oberirdischen Radioaktivitätsanteil dominant.

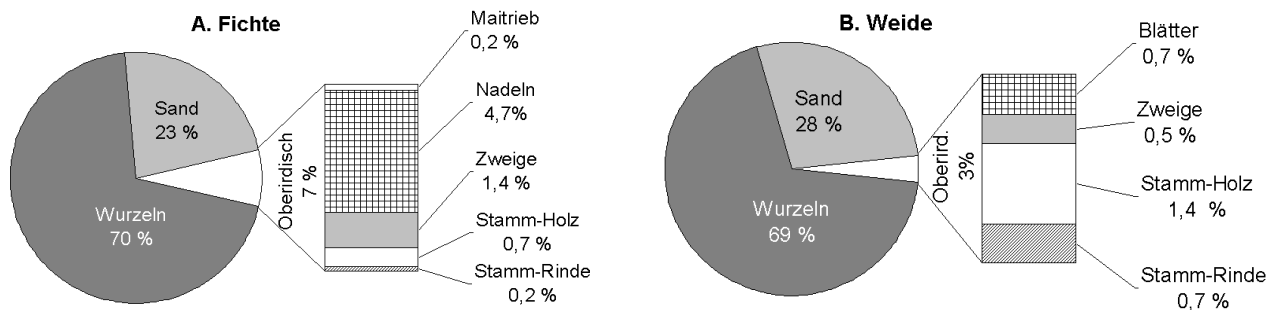


Abb. 56: Radioaktivitätsverteilung nach 60 Tagen bei Fichte (A) und Weide (B) in Sand

Ein sehr großer Teil der aufgenommenen Radioaktivität (ca. 80 %) ließ sich nicht mehr extrahieren und ist anscheinend in den Bäumen festgelegt. Die radiodünnschichtchromatografische Auftrennung des noch extrahierbaren Restanteils erlaubte den Nachweis, dass die extrahierte TNT-Radioaktivität vollständig in „sehr polare“ und „polare“, unbekannte Metabolite bzw. Metabolitengruppen umgewandelt wurde. Weder TNT noch die bekannten Metabolite Mononitrotrinitrotoluole (ADNT) und Diaminonitrotoluole (DANT) wurden extrahiert.

Ausgereifte Laub- und auch Nadelgehölze vermögen also bioverfügbares TNT dem Boden zu entziehen und rückhaltend in ihrem Gewebe festzulegen oder vollständig zu bisher unbekanntem polaren Metaboliten umzuwandeln. Durch ihre große Biomasse und ihr beträchtliches Transpirationsvermögen können Bäume dem Boden bis zu drei Viertel des Jahresniederschlagswassers entziehen und somit eine Schadstoffverringerung im Boden bewirken. Waldbestände von TNT-Altlasten haben somit ein natürliches Sanierungspotential. Hydrolyse-Versuche an extrahierten Geweben und Remobilisierungsexperimente müssen die Art und Reversibilität der Festlegungen prüfen, da auch in den nichtlebenden Zellen des wasserleitenden Holzkörpers von Bäumen Festlegungen von bis zu 80 % möglich sind. Unter natürlichen Freilandbedingungen wird das TNT-Phytoextraktionsvermögen in Bäumen nur bedingt messbar sein, da die „erzwungene kalte Analytik“ nur dann bekannte Analyte erfasst, wenn eine permanente TNT- oder ADNT-Nachlieferung erfolgt, die die Festlegungs- und Metabolisierungsfähigkeit übersteigt.