



UFZ-Bericht

UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht

UFZ-UMWELTFORSCHUNGSZENTRUM LEIPZIG-HALLE GMBH

Nr. 7/2000

Dissertation

**Untersuchungen zur Aufnahme von
ausgewählten Pestiziden durch Pflanzen
sowie ihre Rückstände im Boden**

António Quarta

ISSN 0948-9452

Aus dem Umweltforschungszentrum Leipzig - Halle GmbH

Sektion: Bodenforschung

**„Untersuchungen zur Aufnahme von ausgewählten Pestiziden durch Pflanzen sowie ihre
Rückstände im Boden“**

Der Landwirtschaftlichen Fakultät

der

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Dekan: Prof. Dr. W. Diepenbrock

als

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor agriculturarum (Dr. agr.)



vorgelegt von

Diplomagraringenieur

António Quarta

geb. am 28.11.1962

in Santa Maria-Ganda, Angola

Gutachter: Prof. Dr. H.-U. Neue

Prof. Dr. habil. Dr.h.c. M. Körschens

Dr. habil. H. Tanneberg

Verteidigung am: 25.10.1999

Halle/Saale 1999

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
2 Zielstellung	4
3 Gegenwärtiger Kenntnisstand	5
3.1 Verhalten von Pestiziden im Boden	5
3.2 Aufnahme von organischen Pestiziden durch die Pflanzen	8
3.3 Einflußfaktoren	13
3.3.1 Einflußfaktoren auf das Verhalten von Pestiziden im Boden	13
3.3.2 Einflußfaktoren bei der Aufnahme von organischen Wirkstoffen durch Pflanzen	14
4 Material und Methoden	16
4.1 Auswahl der Pestizide	16
4.2 Charakterisierung der verwendeten Böden	19
4.3 Charakterisierung der Versuche	19
4.4 Applikation der Pestizide	20
4.5 Ernte des Pflanzenmaterials	24
4.6 Probenahme und -lagerung	25
4.7 Bestimmung der Frisch-, Trockenmasse sowie Stickstoffgehalte von Pflanzenproben	25
4.8 Rückstandsanalyse der Pestizide in Böden und Pflanzen	26
4.8.1 Extraktion der Pestizide aus Bodenproben	26
4.8.2 Extraktion der Pestizide aus Pflanzenproben	27
4.8.3 Quantitative Bestimmung der Pestizide mittels HPLC und GC	29
4.9 Wiederfindungstests, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der ausgewählten Pestizide	32
4.10 Statistische Auswertung der Ergebnisse	33
5 Ergebnisse und Diskussion	33
5.1 Einfluß ausgewählter Pestizide auf den Trockenmasseertrag von Ackerbohnen und Mais in Abhängigkeit von Applikationsart, -dosis und von der Bodenart	34
5.1.1 G1/95	34
5.1.2 G2/96	39
5.2 Einfluß ausgewählter Pestizide auf die Stickstoffaufnahme von Ackerbohnen und Mais in Abhängigkeit von Applikationsart, -dosis und von der Bodenart	40

	Seite
5.2.1 G1/95	40
5.2.2 G2/96	43
5.3 Aufnahme ausgewählter Pestizide durch Ackerbohnen und Mais nach Blatt- applikation und ihre Verteilung innerhalb der Pflanze (G1/95)	45
5.4 Aufnahme ausgewählter Pestizide durch Ackerbohnen und Mais nach Boden- applikation (G1/95)	50
5.4.1 Wirkstoffrückstände in Pflanzen nach der Bodenapplikation	51
5.4.2 Verteilung der Pestizide innerhalb der Pflanze	55
5.4.3 Einfluß der Bodenart auf die Wirkstoffaufnahme durch Pflanzen	58
5.4.4 Bioakkumulationsfaktor	60
5.5 Einfluß der Applikationsart auf die Rückstandskonzentrationen ausgewählter Pestizide in den Kolben und Schoten (G1/95)	62
5.6 Pestizidrückstände im Boden (G1/95)	64
5.6.1 Rückstände ausgewählter Pestizide im Boden nach Bodenapplikation	64
5.6.2 Rückstände ausgewählter Pestizide im Boden nach Blattapplikation	73
5.7 Einfluß der Applikationsart auf die Rückstandskonzentrationen ausgewählter Pestizide im Boden (G1/95)	76
5.8 Modellhafter Gefäßversuch zur Untersuchung des Transportes von ausgewählten Pestiziden nach Blattapplikation innerhalb der Pflanze und zum Boden (G2/96)	79
6. Zusammenfassung	83
Summary	86
7. Verzeichnis	89
7.1 Literaturverzeichnisse	89
7.2 Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Symbole	104
7.3 Tabellenverzeichnis	105
7.4 Abbildungsverzeichnis	108
Danksagung	
Anhang	
Selbständigkeitserklärung	
Lebenslauf und wissenschaftlicher Bildungsgang	

1. Einleitung

Ertragsminderungen bei Nutzpflanzen durch Schädlinge, Unkräuter, Pilze etc. sind seit jeher ein großes Problem in der Landwirtschaft. Die notwendige Steigerung der Pflanzenproduktion, um die wachsende Erdbevölkerung zu annehmbaren Nahrungsmittelpreisen ausreichend zu versorgen, hat dieses Problem verschärft. Dabei ist der Einsatz von chemischen Pflanzenschutzmitteln (PSM) wie Insektiziden, Herbiziden und Fungiziden neben Sorten- und Standortwahl, Düngung, Fruchtfolgen, Kulturtechniken und biologischen Schutzverfahren vielfach unerlässlich (Fugmann et al., 1991). Chemischer Pflanzenschutz ist ein notwendiger Bestandteil im integrierten Pflanzenanbau (Demuth, 1993).

Zur Lösung der Vielfalt von Unkraut- und Schädlingsproblemen werden weltweit etwa 10.000 Chemikalien industriell hergestellt. Jährlich gelangen mehr als 1.000 neue Verbindungen in den Handel. Den Hauptanteil umfassen dabei organische Substanzen. Etwa 80% dieser Menge werden auf landwirtschaftliche Nutzflächen ausgebracht (FCI, 1992; Scheffer et al., 1992).

Allerdings hat die Praxis in den vergangenen Jahrzehnten gezeigt, daß PSM aufgrund mangelnder Produktkenntnisse und Anwendungen die Umwelt und die Gesundheit vieler Menschen zum Teil erheblich belastet haben.

Ein besonderes Problem sind häufig völlig unzureichende Informationen und Ausbildung der Bauern in Ländern der sogenannten „Dritten Welt“ über Eigenschaften, Wirkungen und Einsatz von PSM.

Beim Feldeinsatz wird ein Teil dieser Chemikalien beabsichtigt oder unbeabsichtigt auf den Boden appliziert. Dort unterliegen sie Ausbreitungs- und Verlustprozessen wie der Volatilisation in die Atmosphäre, dem Oberflächenabfluß und dem biologischen und/oder chemischen Abbau. Durch Niederschläge oder Bewässerung versickern sie in den Boden, wo sie an die Bodenmatrix sorbiert, über die Wurzeln von Pflanzen aufgenommen oder mikrobiell abgebaut werden können. Die Verlagerung im Boden gefährdet das Grundwasser und ist ein weiteres Umweltrisiko bei dem Einsatz von Pflanzenschutzmitteln (Friesel, 1986).

Mit dem wachsenden Verstehen der Wirkungen, Verweilzeiten und Kreisläufe von PSM ist in den letzten Jahren in den entwickelten Ländern deren Verwendung stark reglementiert und zum Teil verboten worden. In vielen der sich entwickelnden Länder kommen jedoch die in Herstellungsländern verbotenen Mittel vielfach weiterhin zum Einsatz (BBA, 1996).

Ein von der FAO im Jahre 1989 verabschiedeter Verhaltenskodex (BBA, 1996) besagt, daß keine Chemikalie, deren Vertrieb oder Verwendung aus Gesundheits- oder

1. Einleitung

Umweltschutzgründen in einem Land verboten ist oder strengen Beschränkungen unterliegt, in ein Land ohne dessen Zustimmung exportiert werden darf. Das Prinzip der „vorherigen Zustimmung nach Inkennzeichnung“ gilt bis jetzt nur für 11 Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel und 5 Industriechemikalien.

Um die allgemeine Versorgung mit Nahrungsmitteln weltweit zu sichern, sind PSM als Teil des integrierten Pflanzenschutzes in einem weiten Bereich der Landwirtschaft unverzichtbar. Da sie aber besonders bei unsachgemäßer Anwendung gleichzeitig Nebenwirkungen in der Umwelt hervorrufen können, sind chemische PSM immer wieder in Frage gestellt. Die Wirkungsweisen und die Anforderungen an eine Umweltverträglichkeit von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln muß forschend beobachtet und analysiert werden, um deren Verhalten in unserer Umwelt und im menschlichen Stoffwechsel zu erkennen und bewerten zu können.

Das weit verbreitete Auftreten verschiedener Rückstände von Pflanzenschutzmitteln in den Pflanzen hat gezeigt, daß viele Wirkstoffe und ihre Metabolite nicht nur in der obersten Bodenschicht und in der durchwurzelten Zone bleiben sondern auch von Pflanzen aufgenommen werden können.

Die Pestizide Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin werden weltweit in der Landwirtschaft eingesetzt. Das Insektizid Cypermethrin wird vorwiegend auf Flächen mit Pflanzenbeständen gespritzt, wobei der Wirkstoff hauptsächlich auf oberirdische Pflanzenteile gelangt, ein Kontakt mit dem Boden aber nicht auszuschließen ist. Diclofop-methyl und Terbutylazin werden vom Hersteller sowohl als Blattherbizid als auch Bodenherbizid empfohlen. Bei der Anwendung dieser Herbizide im Nachauflaufverfahren (als Blattherbizide) gelangen die Wirkstoffe sowohl auf die grünen Pflanzenteile als auch auf den Boden.

Trotzdem wurde bisher die Frage der Verlagerung von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin in den Boden nach der Wirkstoffaufnahme durch die oberirdischen Pflanzenteile nicht untersucht. Andererseits liegen für das im Voraufverfahren eingesetzte Diclofop-methyl keine Untersuchungen zur Pflanzenaufnahme aus dem Boden nach der Applikation vor. Informationen über die Rückstände von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin in den Pflanzenteilen bzw. im Boden in Abhängigkeit von der Applikationsart fehlen ebenfalls.

Bei der Pestizidapplikation kann es auch mit der heutigen Technik immer noch zu lokalen Überschreitungen der vorgeschriebenen Aufwandmenge kommen. Ebenso fehlen die

Beobachtungen zu Rückständen von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin in den Pflanzen und im Boden in Abhängigkeit von der Applikationsdosis.

Darüber hinaus finden sich keine Berichte über Wirkstoffrückstände der drei Pestizide im Boden in Abhängigkeit vom Pflanzenbestand.

Pestizide können auch direkt physiologische Prozesse in den Pflanzen (z.B. Stickstoffaufnahme, Biomassebildung) beeinflussen, trotzdem sind die Einflüsse von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin auf die Nutzpflanzen wenig untersucht. Die wenigen Hinweise (Hoppe, 1980a; Schwarz, 1981; Zacher, 1981) lassen vermuten, daß Pestizide auf physiologische Prozesse direkt einwirken können.

Aufgrund dessen ist es notwendig, die Aufnahme von organischen Wirkstoffen durch Pflanzen zu untersuchen, um neben ihrer optimal gewollten Wirkung auch das schadlose Verhalten im System Boden-Pflanze zu untersuchen.

2. Zielstellung

2. Zielstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, die Aufnahme von ausgewählten Pestiziden durch Pflanzen sowie Pestizidrückstände im Boden in Abhängigkeit von Bodenart, Applikationsdosis und Applikationsart zu untersuchen. Als Auswahlkriterien für Pestizide dienten ihre Aufnahmewege durch die Pflanzen und ihre weltweite Verwendung in der Landwirtschaft.

Die Untersuchungen wurden mit folgenden Zielstellungen durchgeführt:

- Einfluß von ausgewählten Pestiziden auf Nutzpflanzen (Biomasse/Ertrag, Stickstoffaufnahme) in Abhängigkeit von der Bodenart, Applikationsdosis und Applikationsart
- Aufnahme von ausgewählten Pestiziden durch unterschiedliche Pflanzenarten in Abhängigkeit von der Applikationsart und -dosis
- Rückstandskonzentration ausgewählter Pestizide im Boden oder in Pflanzen in Abhängigkeit von der Applikationsart und Pflanzenart
- Rückstände der ausgewählten Pestizide im Boden nach der Behandlung des Bodens in Abhängigkeit von den Pflanzenbeständen
- Transport von ausgewählten Pestiziden nach Blattapplikation innerhalb der Pflanzen und zum Boden

3. Gegenwärtiger Kenntnisstand

Die Mitbehandlung des Bodens bei der Applikation von Pflanzenschutzmitteln ist praktisch nicht zu vermeiden. Im Falle von Wirkstoffen zur Regulierung bodenbürtiger Schaderreger und bei Bodenherbiziden ist sie sogar Voraussetzung für deren Wirkung. Wirkstoffe oder deren Metabolite können an Bodenbestandteilen sorbiert werden, unterliegen aber auch dem chemischen oder mikrobiellen Abbau. In Abhängigkeit von ihrem Dampfdruck können Wirkstoffe in die Gasphase volatisieren und in die Atmosphäre verlagert oder photochemisch abgebaut werden. Die Abbauprodukte oder die Wirkstoffe selbst können dabei wiederum mit dem Regenwasser auf Pflanzen und Böden gelangen.

Im Boden befindliche Wirkstoffe von chemischen Pflanzenschutzmitteln können durch Pflanzen aufgenommen werden. Werden diese nur langsam oder nicht abgebaut, gelangen sie in die Nahrungskette und stellen somit ein Risiko für die menschliche Gesundheit dar.

3.1 Verhalten von Pestiziden im Boden

Die PSM unterliegen im Boden mikrobiellen und abiotisch-chemischen sowie physikalischen Einflüssen, die eine mehr oder weniger rasche Zersetzung bewirken. Dieser als Abbau bezeichnete Prozeß kann zu unterschiedlichen Abbauprodukten (Metabolite) und schließlich im Falle der vollständigen Zersetzung zu Kohlendioxid, Wasser und weiteren anorganischen Verbindungen führen.

Die potentielle Abbaubarkeit einer Chemikalie und ihre Verteilung auf die festen, flüssigen und gasförmigen Phasen im Boden sind durch ihre Struktur und ihre chemischen Eigenschaften bestimmt.

Beim mikrobiellen Abbau von Pflanzenschutzmitteln wird zwischen einem metabolischen und einem cometabolischen Typ unterschieden. Beim metabolischen Typ erfolgt der Abbau der Verbindungen erst nach einer Phase ohne Konzentrationsabnahme (lag-Phase). Die zum Abbau fähigen Organismen nutzen die Verbindungen als Energiequelle. Beim cometabolischen und abiotisch-chemischen Abbau sind diese beiden Umstände nicht gegeben (Hurle, 1982). Der chemische Abbau verläuft über die Grundreaktionen Oxidation, Reduktion und saure oder basische Hydrolyse (Müller, 1986). Die Photolyse als Abbauweg spielt nur in der obersten Schicht des Oberbodens eine Rolle.

3. Gegenwärtiger Kenntnisstand

Bei schwach sorbierbaren Wirkstoffen und Metaboliten ist eine Auswaschung in das Grundwasser möglich (Bahadir, 1991; Führ et al., 1983). Dieses wird in einem sandigen Bodensubstrat eher erwartet als in einem humösen oder lehmigen Substrat, da der sandige Boden weniger Adsorptionsmöglichkeiten bietet. Je geringer das Adsorptionpotential, desto größer ist die Gefahr des Eintrages in das Grundwasser.

Unterhalb der bearbeiteten Zone (Unterboden) erfolgt der Abbau von Pflanzenschutzmitteln zu einem großen Teil durch chemische Prozesse, da die mikrobielle Aktivität generell aufgrund der abnehmenden Kohlenstoffquellen mit der Bodentiefe abnimmt (Federle et al., 1990).

Untersuchungen verschiedener Autoren zeigen, daß z.B. s-Triazine (Baumeister et al., 1975; Mokhy, 1991; Nordmeyer et al., 1991; Dibbern et al., 1992; Pestlin, 1993; Geiselhart, 1994; Schüle, 1996; De Andréa et al., 1997; Dousset, 1997; Otto et al., 1997), Diclofop-methyl (Smith, 1977; Smith, 1979; Johnstone et al. 1985; Karanth et al., 1986) und Cypermethrin (Roberts und Standen, 1977; Roberts und Standen, 1981; Kaufmann, 1981; Forbes und Dutton, 1985; Sakata, 1985; IPCS, 1992) im Boden abgebaut werden können.

Roberts und Standen (1981) fanden unter Laborbedingungen 128 Tage nach der Applikation von ^{14}C -Cypermethrin 32,2 % im sandigen Lehm (1,4 % Kohlenstoff, 18,5 % Ton und 75,5 % Sand) bzw. 49,7 % des applizierten ^{14}C im sandigen Ton (1,4 % Kohlenstoff, 33,3 % Ton und 53,5 % Sand) wieder.

Sakata et al. (1986) stellten fest, daß die Cypermethrinerückstände im sandigen Lehm (6,2 % Kohlenstoff, 7,2 % Ton und 70,2 % Sand) geringer als im sandigen Ton (0,4 % Kohlenstoff, 20,5 % Ton und 62,5 % Sand) waren. In dieser Untersuchung konnten sie 168 Tage nach der Behandlung der Böden 5,6 % im sandigen Lehm und bis 34,9 % des applizierten ^{14}C -Cypermethrin im sandigen Ton nachweisen.

In zwei brasilianischen Böden wurden 120 Tage nach der Bodenbehandlung mit ^{14}C -Cypermethrin die Wirkstoffrückstände bestimmt (Ostiz et al., 1994). Die Untersuchung ergab, daß 69 % der applizierten Menge in dem Boden mit niedrigem Kohlenstoffgehalt (1,3 % C_{org}) nachweisbar waren. Dagegen fanden sie nur 30 % der verabreichten Dosis in dem Boden mit hohem Kohlenstoffgehalt (8,8 % C_{org}).

Smith (1977) untersuchte bei 20 °C den Abbau von ^{14}C -Diclofop-methyl in verschiedenen Böden und stellte fest, daß 70 Tage nach der Bodenbehandlung nur 2 bis 8 % der applizierten Menge nachweisbar waren.

Im sandigen Lehmboden waren nach 108 Tagen weniger als 2 % des verabreichten ^{14}C -Diclofop-methyl nachweisbar (Smith, 1979).

In einer podsolierten Braunerde (1,25 % Kohlenstoff und 0,11 % Stickstoff) wurde der mikrobielle Abbau von Diclofop-methyl untersucht. Drei Stunden, 2 und 96 Tage nach der Bodenbehandlung waren 75 %, 10 % bzw. 1,5 % des applizierten Diclofop-methyl nachweisbar (Karanth et al., 1986).

In einem Freilandversuch waren bis zum Versuchsende (120 Tage nach der Bodenbehandlung) 15 % des applizierten Terbutylazin im Boden nachweisbar (Mokry, 1991; Sahid et al., 1994).

Im Lysimeter sowie im Labor wurde bei einer Aufwandmenge von 890 g/ha Terbutylazin in einem sandigen Boden der Abbau des Wirkstoffes untersucht. Nach 32 Tagen waren 3-5 % der applizierten Dosis biomineralisiert (Schroll, et al., 1992).

Unter Laborbedingungen wurde der Abbau von Terbutylazin in tonhaltigen Böden untersucht. Hier waren 45 Tage nach der Bodenbehandlung 0,9-1,2 % des eingesetzten ^{14}C -Terbutylazin (1 kg/ha) feststellbar (Dousset et al., 1997).

Die Sorption von ^{14}C -Terbutylazin (Dörfler et al., 1994) war im Ackerboden in allen Horizonten wesentlich niedriger als im Waldboden, was unter anderem auf den höheren organischen Kohlenstoffgehalt des Waldbodens zurückzuführen ist.

Im schwach lehmigen Sand (1,25 % C_{org}), schwach sandigen Lehm (1,97 % C_{org}) und lehmig tonigen Schluff (16,6 % C_{org}) wurde beobachtet, daß die Sorption von Terbutylazin mit steigendem organischen Kohlenstoffgehalt zunahm (Lahm et al., 1991; Lahm, 1996).

In einem sandigen Material konnte innerhalb eines Jahres eine Verlagerung von Terbutylazin bis in 15 cm Tiefe nachgewiesen werden (Pankratz, 1992).

Dörfler et al. (1994) applizierten ^{14}C -markiertes Terbutylazin in praxisüblicher Dosierung im Vor- bzw. Nachauflaufverfahren auf Lysimeter im Freiland für die Untersuchung des Verlagerungs- und Transportsverhaltens dieses Herbizids. Der Bewuchs war Mais (Ackerboden) und verschiedene Gräser (Waldboden). Der ^{14}C -Austrag begann 25 Tage nach der Applikation. Die Konzentration von ^{14}C -Terbutylazin und damit der gesamte Austrag im Sickerwasser waren im Ackerboden um den Faktor 10 höher als im Waldboden. Dabei war der C_{org} -gehalt im Waldboden höher als im Ackerboden.

Das Verlagerungsverhalten von Terbutylazin wurde auch in einer Parabraunerde (schluffiger Lehm) untersucht. Die Applikation erfolgte im Vorauflaufverfahren in Maispflanzenbestände. Die Ergebnisse zeigten, daß Terbutylazin im Boden verlagert wurde (Geiselhart, 1994).

Unter Regenfällen wurde Terbutylazin nach 21 Wochen bis in 30 cm Tiefe verlagert (Bowmann, 1988).

3. Gegenwärtiger Kenntnisstand

In 15 cm langen Bodensäulen (55 mm Durchmesser) wurde säulenchromatographisch die Verlagerung von Terbutylazin in einem schwach sandigen Lehm (1,97 % C_{org}- und 42 % Tongehalt) und einem schwach lehmigen Sand (1,25 % C_{org}- und 11 % Tongehalt) untersucht. Der größte Anteil an Terbutylazin befand sich 64 Tage nach der Applikation beim schwach sandigen Lehm in 9 bis 12 cm Tiefe (ca. 35 % des insgesamt extrahierten Anteils) und beim schwach lehmigen Sand zu etwa gleichen Teilen in 0-3 cm bzw. 3-6 cm Tiefe (je ca. 26 % des insgesamt extrahierten Anteils) (Lehm, 1996).

3.2 Aufnahme von organischen Pestiziden durch die Pflanzen

Die Wirkstoffe der PSM können auf folgenden Wegen aus dem Boden in die Pflanzen gelangen (TOPP et al., 1986):

- Aufnahme durch das Wurzelsystem und anschließende Translokation mit dem Transpirationsstrom
- Aufnahme aus der Luft nach Verdunstung
- Aufnahme über die Kutikula nach Kontamination der Pflanze mit Boden oder Staub
- Aufnahme und Transport in Ölzellen (bei ölhaltigen Pflanzen wie z.B. Möhren)

Bei der Bodenkontamination ist die Aufnahme über die Wurzeln von großer Bedeutung. Hier erfolgt die Aufnahme der Chemikalien im gelösten Zustand mit dem Bodenwasser. Demzufolge ist der Ort des hauptsächlichen Transports in der Pflanze zunächst das Xylem. Um dorthin zu gelangen, müssen die im Wasser gelösten Chemikalien die Endodermis mit dem Caspary'schen Streifen passieren. Da dieser wasserdurchlässig ist, erfolgt der Transport durch die endodermalen Poren und wird wesentlich von der Polarität und der Molekülkonfiguration der betreffenden Verbindungen bestimmt. Die Wurzelhaare, deren Epidermis nicht von einer Kutikula überzogen sind, können die Verbindungen durch spezielle Durchlaßzellen oberhalb des Wurzelhaarbereiches aufnehmen (Casterline et al., 1985; TOPP et al., 1986).

Leicht flüchtige Verbindungen können aus dem Boden über die Blätter in die Pflanzen gelangen. In der Literatur ist dieser Weg für PCB beschrieben worden. Bei diesem Wege spielt die Kutikula bzw. das Permeationsvermögen (Penetrationsvermögen) der Chemikalien durch sie eine große Rolle (Riederer et al., 1985; Kleier, 1988). Unter Freilandbedingungen ist die Aufnahme von Chemikalien aus dem Boden über Blätter von geringerer Bedeutung (TOPP et al., 1986).

Bei der Applikation von Chemikalien in die Pflanzenbestände können diese auch direkt durch oberirdische Pflanzenteile (Blätter, Stengel) aufgenommen werden. Von den Blättern oder Stengeln aus können die Verbindungen über das Phloem zu anderen Pflanzenteilen verlagert werden (Zacher, 1981; Zacher und Hoppe, 1981; Neumann et al., 1985; Kleier, 1988; Hsu et al., 1988). Für Pestizide ist dieser Weg häufig in der Literatur beschrieben worden. Bei vielen Versuchsanlagen wurde mit intakten Pflanzen, z.T. aber nur mit einzelnen Pflanzenteilen gearbeitet (Köcher et al., 1975; Richter, 1976; Köcher et al., 1981; Bieringer, 1981; Hoppe, 1981; Zacher, 1981; Zacher und Hoppe, 1981; Neumann, 1982; Capriel und Haisch, 1983; Schollmeyer, 1985; Furuzawa et al., 1986; Daniel, 1989; Bubl et al., 1990; Häußler, 1992; Seidel, 1992; Ebing et al., 1995; Rexilius, 1995; Seefeldt et al., 1996). In den meisten Untersuchungen sind ^{14}C -markierte Verbindungen eingesetzt worden.

Für eine Pestizidaufnahme lassen sich keine generellen Angaben machen. Die strukturelle Variationsbreite ist innerhalb der Pestizide sehr groß, und die stark hydrophoben Verbindungen sind genauso vertreten wie hydrophile (FCI, 1992).

Mathazol (Börner et al., 1979) wurde in Mais von den Blättern aufgenommen, jedoch nur im Transpirationsstrom (akropetal) in die Blattspitzen verteilt, so daß die Substanz auf das behandelte Blatt beschränkt blieb. Innerhalb von 6 Tagen gelangten 0,7 % in andere Pflanzenteile. Bei der Applikation über die Wurzeln wurde trotz einer raschen Aufnahme zunächst nur ein langsamer, später ein intensiver werdender Transport in den Sproß beobachtet.

Zur Untersuchung der Aufnahme von Anthrazen durch Buschbohnen wurden die Wurzeln in einer Nährlösung mit diesem Wirkstoff während der Blütezeit und der Samenbildung kultiviert (Edwards, 1986). Zur Ernte waren 60 % der gesamten ^{14}C -dosis in der Wurzel, 3 % im Sproß, 3 % in Blättern, 0,1 % in den Schoten, 17 % in der Nährlösung und 16 % ungeklärt. An Gerste wurde die Aufnahme und der Transport von sechs organischen Herbiziden (Atrazin, Simazin, Hydroxyatrazin, Atraton, Diuron und 2,4-D) und einem systemischen Herbizid (Ethirimol) untersucht. Die Ergebnisse zeigten, daß die Wirkstoffe durch Wurzeln aufgenommen wurden und in Wurzeln sowie im Sproß Wirkstoffrückstände gefunden wurden (Shone et al., 1974).

Untersuchungen mit ^{14}C -markierten s-Triazinen (Atrazin und Simazin) zeigten, daß die ^{14}C -Radioaktivität von diesen Wirkstoffen schnell innerhalb der Pflanze verteilt wird und 30 Minuten nach der Applikation im Sproß erscheinen kann. Dies zeigt, daß ^{14}C -Atrazin und ^{14}C -Simazin von der Wurzel aufgenommen und mit dem Transpirationsstrom befördert werden kann (Kalinin und Dorozhkina, 1975; Hay, 1976).

3. Gegenwärtiger Kenntnisstand

In einer Untersuchung mit Bohnenpflanzen in Nährlösung wurde ^{14}C -Atrazin bereits während der ersten Stunde in Wurzeln und den unteren 2-cm-Abschnitten des Stengels gefunden. Später nahm die Konzentration in den Blättern zu (Kalinin und Dorozhkina, 1975).

Für Atrazin wurden von Svokota et al. (1975) Aufnahmeversuche mit Gerstenpflanzen in Nährlösung ohne ^{14}C -Markierung durchgeführt. Nach 10 Tagen lag die aufgenommene Atrazinkonzentration bei 2,5 ppm für eine niedrigere Dosierung in der Nährlösung (entsprechend 2 kg/ha) und bei 8,4 ppm für eine höhere Dosierung (entsprechend 5 kg/ha). Die Atrazinaufnahme stieg bei der niedrigeren Dosis linear mit der Zeit an, während sie bei der höheren Dosis nach 17 Tagen ein Maximum erreichte (54 ppm) und auf diesem Niveau verblieb. Die Atrazingehalte waren 10 Tage nach der Applikation in den oberirdischen Pflanzenteilen doppelt so hoch wie in den Wurzeln.

Nach der Applikation von ^{14}C -Atrazin in Nährlösung wurde die höchste Aufnahme von ^{14}C pro Gramm Frischgewicht durch Sojabohnen beobachtet, gefolgt von Mais und Baumwolle (Davis et al., 1965). Atrazin wird in Maispflanzen fast um zwei Größenordnungen weniger akkumuliert als in Erbsenpflanzen (Ladonin und Spesivtser, 1975).

Bei Versuchen mit s-Triazinen im Boden waren die Konzentrationen von ^{14}C -Atrazin in Sudangras höher als in Körnersorghum und in diesem höher als in Mais (Roeth und Lavy, 1971). Auch in Gerste wird Atrazin stärker akkumuliert als in Mais (Scheunert et al., 1986).

Burauel und Führ (1988) ermittelten in einem Gefäßversuch mit Mais, daß ausgehend von einer Konzentration von 3 mg ^{14}C -ringmarkiertem Simazin pro kg Boden in nur 30 Tagen 20 % der applizierten Radioaktivität in die Maispflanze verlagert wurde (19 % in den Sproß, 1 % in die Wurzeln).

Bei den ^{14}C -Rückstandsuntersuchungen wurde nach der Applikation von ^{14}C -Terbuthylazin auf den Boden nur sehr wenig ^{14}C in den Maiskolben und Gerstenähren gemessen (Dörfler et al., 1994). Das gleiche galt für ^{14}C -Rückstände nach Anwendung von ^{14}C -Atrazin in Maiskolben (Scheunert et al., 1986).

Schroll et al. (1992) untersuchten die Terbuthylazinaufnahme durch Mais im Lysimeter und im Labor. Unter Laborbedingungen wurde beobachtet, daß Terbuthylazin fast nur über die Wurzeln in die Maispflanze gelangte. Im Lysimeterversuch wurden innerhalb von 32 Tagen 0,41 % der Anfangskonzentration im Boden durch Maispflanzen aufgenommen. Diese Ergebnisse wurden auch im Freilandversuch (Gayler et al., 1995) bestätigt. Hier waren nach der Vegetationsperiode etwa 0,3% der applizierten Wirkstoffmenge in der Pflanze.

Gayler et al. (1995) untersuchten die Aufnahme von ^{14}C -Terbuthylazin aus dem Boden über längere Zeiträume. Sie beobachteten zwar eine kontinuierliche Aufnahme in die Pflanzen,

aber eine Abnahme der Konzentration, da die Pflanzenmasse stärker zunahm als die Menge an s-Triazinen in den Pflanzen.

Dusky et al. (1980) berichteten, daß acht Stunden nach der Behandlung einer Zellsuspension von Weizen mit Diclofop-methyl 87,2 % der applizierten Menge aufgenommen waren.

Hoppe (1980a) behandelte Wurzeln (bei Bohnen- und Maispflanzen) mit Diclofop-methyl und bestätigte, daß der Wirkstoff in der Pflanze nachweisbar war. Die Verlagerung der Wirksubstanz von den Wurzeln zum Korn (Mais) bzw. zur Schote (Bohne) wurde hier beobachtet.

Andererseits kam es bei Wurzelapplikation von ^{14}C -markiertem Diclofop-methyl zu einer starken Akkumulation von Radioaktivität in den Wurzeln, jedoch nur zu einer sehr geringen Translokation in dem Sproß (Köcher und Löttsch, 1975).

Brezeanu et al. (1976) untersuchten die Verlagerung von Diclofop-methyl in Weizen und Hafer. Sie konnten feststellen, daß vier Tage nach der Blattbehandlung von dem dosierten ^{14}C -Herbizid 96 % an der applizierten Zone und 0,5 % in den Wurzeln waren. Ähnliche Ergebnisse fanden Donald und Shimabukuro (1980) in ihren Untersuchungen zur Verlagerung von ^{14}C -Diclofop-methyl in Hafer- und Weizenpflanzen. Diese Untersuchungen zeigten, daß schon zwei Tage nach der Blattapplikation im 1-1/2-Blattstadium 42 bzw. 47 % und vier Tage danach 61 bzw. 67 % der dosierten Menge im Pflanzeninneren nachweisbar waren.

Nach der Wurzelbehandlung von Weizen mit Diclofop-methyl wurde dessen Aufnahme in den Sproß nachgewiesen (Jacobson und Shimabukuro, 1984). Köcher und Löttsch (1975) behandelten die Wurzeln von Mais- und Zuckerrübenpflanzen mit ^{14}C -Diclofop-methyl und konnten während der Versuchsdauer (7 Tage) zunehmende Konzentrationen der markierten Wirkstoffe in beiden Pflanzen feststellen. Die Aufnahme von Diclofop-methyl durch Wurzeln wurde auch bei Weizen- und Flughaferpflanzen (Todd und Stobbe, 1977; Mulder und Nalewapa et al., 1979; Jacobson und Shimabukuro, 1984) beobachtet. Viele Untersuchungen haben die Aufnahme dieses Herbizids durch Pflanzen bestätigt (Shimabukuro et al., 1978; Nestler et al., 1979; Shimabukuro et al., 1979; Richard et al., 1979; Hoppe, 1980a; Hoppe, 1980b; Donald und Shimabukuro, 1980; Donn und Bieringer, 1980; Dusky et al., 1980; Walter et al., 1980; Zacher, 1981; Zacher und Hoppe, 1981; Tanaka et al., 1990; Wricht et al. 1980).

In einem Gefäßversuch (Dahroug, 1988) gelangte über das Wurzelsystem Diclofop-methyl aus der Nährlösung in die Pflanzen. Mit zunehmender Versuchszeit stieg bei den untersuchten Pflanzenarten die aufgenommene Wirkstoffmenge an. Das über Nährlösung angebotene

3. Gegenwärtiger Kenntnisstand

Diclofop-methyl wurde bereits nach kurzer Zeit in den Sproß verlagert. Nach längerer Zeit (bis 12 Tage) wurde zunehmend mehr Wirkstoff in den Sproß transportiert.

Ein Woche nach der Blattapplikation von Diclofop-methyl waren rund 19 % (Zuckerrübe) bzw. 70 % (Mais und Soja) des applizierten Wirkstoffes in das Blattinnere eingedrungen. Aber die Raten der basipetalen Verlagerung (Transport zur Wurzel) waren bei allen Pflanzen gering (um 1 % der applizierten Wirkstoffmenge und etwa 0,2 % bei Soja und Zuckerrübe) (Köcher und Löttsch, 1981).

Maneechote et al. (1997) berichten, daß vier Tage nach der Applikation auf oberirdische Pflanzenteile (im 2-Blattstadium) ca. 90% des applizierten Diclofop-methyl durch Haferpflanzen aufgenommen waren.

Zhenhui (1990) untersuchte im Mikrokosmos unter Laborbedingungen die Pflanzenaufnahme von ^{14}C -Cypermethrin und fand, daß nach 2 Wochen 81,8 % der applizierten Wirkstoffe durch die Wurzeln aufgenommen waren. Nach Behandlung von Tomatenpflanzen (*Lycopersicon esculentum* M.) mit Cypermethrin, Deltamethrin und Fenvalerate wurde die Aufnahme dieser Wirkstoffe bestätigt (Singh et al., 1989). Die Aufnahme von Cypermethrin wurde auch in Grünkohl bewiesen (Furuzawa et al., 1986).

In einem Gefäßversuch waren 6 Wochen nach der Bodenbehandlung 0,07-0,33 ppm Cypermethrin in Weizenpflanzen nachweisbar (Roberts und Standen, 1981).

In Untersuchungen zum Cypermethrinabbau in Pflanzen wurde nachgewiesen, daß 20 Tage nach Blattapplikation 10-16 % (bei Baumwolle) und 48-53 % (bei Bohnen) der verwendeten Menge in den Blättern nachweisbar waren (Cole et al., 1982).

Furuzawa et al. (1986) konnten 42 Tage nach der Blattbehandlung mit ^{14}C -Cypermethrin an Kohlpflanzen 78-89 % der applizierten Menge im Blattinneren lokalisieren.

Die Aufnahme von Permethrin und Disulfoton durch die Wurzel wurde im Freilandversuch untersucht. Nach Bodenapplikation erfolgte die Aussaat. Auf dem mit Permethrin behandelten Boden wurden Zwiebeln, Salat und Möhren gesät, auf dem mit Disulfoton behandeltem Boden wurde nur Salat kultiviert. Das applizierte Permethrin wurde in den Wurzeln von Zwiebeln und Salat gefunden. Bei Möhren waren die Wirkstoffe in den Wurzeln nicht nachweisbar. Bei Disulfotonbehandlung wurde der Wirkstoff in der Wurzel von Salat gefunden (Belanger und Hamilton, 1979).

3.3 Einflußfaktoren

3.3.1 Einflußfaktoren auf das Verhalten von Pestiziden im Boden

Das Verhalten von Chemikalien im Boden wird durch substanzspezifische Eigenschaften der Verbindung sowie Umwelt- und Bodenfaktoren beeinflusst.

Zu den substanzspezifischen Eigenschaften zählen Wasserlöslichkeit, Dampfdruck, Molmasse, Oktanol- Wasser- Verteilungskoeffizient (K_{ow}), das Sorptionsvermögen an die organische Bodensubstanz (ausgedrückt durch die Freundlich- Konstante K_{oc}) und die biologische Abbaubarkeit (Scheffer et al., 1992; Schlegert, 1997). Wichtige Umwelt- und Bodenfaktoren sind die Temperatur, der Bodenwassergehalt, der pH-Wert sowie der Gehalt des Boden an C_{org} und Ton (Hurle, 1982). Pestlin (1993) untersuchte den Einfluß von Formulierungshilfsstoffen auf die Mobilität und den Abbau von Herbiziden im Boden und fand, daß Bifenox (Wasser-löslichkeit von 0,35 mg/l) verglichen mit Terbutylazin (Wasserlöslichkeit von 8,5 mg/l) und Cyanazin (Wasserlöslichkeit von 170 mg/l) in allen Böden die geringste Mobilität aufwies. Im humus- und tonreichen Boden dagegen bedingte die Gegenwart von linearem Alkylbenzolsulfonat-Monomeren (Formulierungshilfsstoffe) eine Erhöhung der Mobilität von Bifenox . Diese Formulierungshilfsstoffe bewirken im Boden eine Reduzierung der Bodenaggregatstabilität und dies hat zur Folge, daß Bifenox-Huminstoff- bzw. Bifenox-Tonmineralien-Komplexe dispergieren und mit dem Wasser verlagert werden können.

Die ^{14}C -Massenbilanz eines Terbutylazin-Versuchs in Ackerböden (Dörfler, 1994) zeigte, daß innerhalb von 67 Tagen die Biomineralisierung zu $^{14}CO_2$ der bedeutendste Vorgang zur Konzentrationsabnahme im Boden ist. Im weiteren Zeitverlauf war dieser Vorgang sehr stark reduziert und setzte erst wieder ein, als im folgenden Jahr der Boden bearbeitet wurde.

Die Untersuchung des Abbauverhaltens von drei häufig verwendeten Herbiziden im Oberboden zeigte, daß bei Pendimethalin und Terbutylazin im Labor ein langsamerer Abbau als im Feld ermittelt wurde. Die Abbaugeschwindigkeit für Isoproturon dagegen zeigte nur geringe Unterschiede zwischen Labor- und Freilanduntersuchungen. Während Isoproturon bei einem höheren Wassergehalt schneller abgebaut wurde, zeigte sich für die beiden Maisherbizide bei 40 und 80 % maximale Wasserkapazität ($W_{k_{max}}$) praktisch kein Einfluß des Wassergehaltes auf den Abbau. Der Abbau im Unterboden war bei Isoproturon und Terbutylazin deutlich langsamer, nicht jedoch bei Pendimethalin (Geiselhart, 1994). Die

3. Gegenwärtiger Kenntnisstand

Abbauraten von Pendimethalin im Gefäßversuch lag auch gegenüber den im Feld ermittelten Werten etwas höher (Häußler, 1992).

Laborexperimente unter Grundwassereinfluß belegten, daß die Sorption von Chlortoluron vom C_{org} -Gehalt, der Kationenaustauschkapazität und dem pH-Wert gesteuert wird (Reichling, 1991).

3.3.2 Einflußfaktoren bei der Aufnahme von organischen Wirkstoffen durch Pflanzen

Die Aufnahme von Chemikalien durch die Pflanze ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Da sind zum einen die substanzspezifischen Eigenschaften zu nennen, zum anderen pflanzliche Charakteristika, vor allem die Beschaffenheit des Wurzelsystems bzw. der Blätter. Außerdem sind bodenspezifische Parameter von entscheidender Bedeutung. Dazu zählen Bodenart, Struktur, Gehalt an organischer Substanz, pH-Wert, mikrobielle Aktivität und die Umweltfaktoren Temperatur, Feuchtigkeit, Licht (Pal et al., 1980; Bieringer, 1981; Hurle, 1982; Topp et al., 1986; Ryan et al., 1988 und Wagenet und Hutson, 1990).

Bei Verbindungen mit schwachem Säurecharakter beeinflußt der pH-Wert die Verfügbarkeit, da sich die Sorption an die Bodenpartikel mit steigendem pH-Wert erhöht (Hurle, 1982).

Untersuchungen in Hydrokultur zum Einfluß pflanzeninduzierter pH-Wertänderungen auf die Sorption von Atrazin an Tonmineralien ergab: Nährlösungen mit NO_3^- als N-Quelle bewirkten einen Anstieg des pH-Werts und damit eine entsprechende Desorption des Herbizids. In Nährlösungen mit NH_4^+ als N-Quelle wurde der pH-Wert erniedrigt und als Folge davon mehr Herbizid sorbiert (Börner et al., 1979).

Die Aufnahme von Bentazon durch Reis- und Sojapflanzen wurde bei unterschiedlichen Temperaturen und Luftfeuchtigkeiten untersucht. Die Bentazonaufnahme war bei 40 % relativer Luftfeuchtigkeit bei 30 °C niedriger als bei 12 °C. Bei 12 °C und 40 % relativer Luftfeuchtigkeit war sie höher als bei gleicher Temperatur und 80% relativer Luftfeuchtigkeit (Dannigkeit, 1976).

Versuche zum Translokationsverhalten in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit ergaben für 2,4-D bei Blattapplikation an Buschbohnen eine erhöhte Verlagerung bei 90 % in Vergleich zu 50 % relativer Luftfeuchtigkeit mit starkem basipetalen Charakter (zur Wurzel hin verlagert). Die Verlagerung und Verteilung von Fenuron blieb unter beiden geprüften Stufen der Luftfeuchtigkeit konstant. Nach Applikation über die Wurzel allerdings wurde

Fenuron bei niedriger Luftfeuchtigkeit wesentlich stärker akropetal (zur Blattspitze) verlagert als bei hoher Luftfeuchtigkeit (Börner et al., 1979).

Die Diffusion (Permeationsvermögen) von 2,4-D in die Kutikula von 10 Pflanzenarten (Capsicum, Lycopersicon, Solanum, Citrus, Clivia, Ficus, Hedera, Nerium, Olea, Pyrus Conf und Pyrus Will) wurde von Riederer und Schönherr (1985) bei 25 °C untersucht. Sie fanden unterschiedliche Permeabilitätskoeffizienten zwischen den untersuchten Pflanzenarten. An Citrus aurantium Blättern bestimmten Kleier et al. (1988) mit 4-Nitrophenol, Atrazin, 2,4-D und DEHP die Permeabilität der Membran von Astomatus Kutikular. Sie war unterschiedlich bei verschiedenen Wirkstoffen.

Bei der Blattapplikation von Diclofop-methyl waren nach einer Woche rund 70 % des Wirkstoffs in die Blätter von Mais und Sojabohnen, 19 % in das Blatt von Zuckerrüben eingedrungen. Die Raten der basipetalen Translokation waren bei allen Pflanzenarten gering (um 1 % der applizierten Wirkstoffmenge bei Mais, 3 % bei Flughafer, 0,2 % und weniger bei Sojabohne und Zuckerrübe) (Köcher und Löttsch 1981).

Drei Tage nach Blattbehandlung mit ¹⁴C-Diclofop-methyl lagen in den toleranten Pflanzenarten Triticum aestivum und Poa annua 14 % bzw. 24 %, in empfindlichen Arten wie Ollum multiflorum und Echinochloa crus-gall 44,6 % bzw. 58,0 % nicht metabolisierter Wirkstoff vor. Bei Wurzelbehandlung wurden unveränderte Wirkstoffmengen von 12,4 % bzw. 19,8 % in toleranten Arten und 43,8 % bzw. 56,8 % in empfindlichen Arten festgestellt (Dahroug, 1988).

4. Material und Methoden

4. Material und Methoden

4.1 Auswahl der Pestizide

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden die organischen Xenobiotika Cypermethrin (Insektizid), Diclofop-methyl (Herbizid) und Terbutylazin (Herbizid) und die Fruchtarten Mais und Ackerbohnen ausgewählt. Diese Pestizide werden derzeit noch in der Landwirtschaft eingesetzt (BBA, 1995; BBA, 1996; BBA, 1998).

Cypermethrin

Cypermethrin (Handelspräparat: Cymbush, Cyperkill, Ripcord 10, Ripcord 40) gehört zur Gruppe der Pyrethroide, die als synthetische Ester der Chrysanthemumsäure oder ihrer Derivate mit insektizider Wirkung seit 1950 auf dem Markt sind. (Heitefuß, 1975).

Cypermethrin wird gegen eine große Zahl beißender und saugender Schädlinge in Raps, Rüben und Mais einschließlich Kohleulen im Acker-, Gemüse-, Hopfen-, Obst- Wein- und Zierpflanzenbau sowie gegen Virusvektoren an Kartoffeln, Blattläuse an Hopfen, Borkenkäfer im Forst und Ektoparasiten an Haustieren eingesetzt. Der Wirkstoff ist ein nicht-systemisches Insektizid mit Berührungs- und Fraßgiftwirkung. Es zeigt gewisse Repellent-Residue-Wirkung (BBA, 1994; Perkow und Ploss, 1994; BBA, 1995).

In dieser Arbeit wurde das Handelspräparat Ripcord 40 verwendet. Diese Suspension hat einen Wirkstoffgehalt von 400 g/l Cypermethrin. Die vom Hersteller empfohlene Dosis sollte 250 ml/ha Ripcord 40 nicht überschreiten (BBA, 1994; BBA, 1995). Für die Experimente wurde als normale Dosis 200 ml/ha Ripcord 40 appliziert.

Diclofop-methyl

Diclofop-methyl (Handelspräparat: Illoxan) wurde als erstes Derivat aus der Reihe der Phenoxy-phenoxy-propionsäuren 1975 zur Anwendung als Grasherbizid auf den Markt gebracht (Köcher und Löttsch, 1975; Friesen et al., 1976; Koch und Hurle, 1977). Es gehört zu der selektiven, ausschließlich gegen Gräser wirksamen Gruppe der herbiziden Diphenoxypropionsäurederivate (Köcher und Löttsch, 1981; Dahroug, 1988; BBA, 1994; BBA, 1995).

Es handelt sich dabei um Nachauflaufherbizide, die zur Bekämpfung von Flughafer, Hirsen und einiger anderer Gräser in Sommerweizen, Sommergerste und mehreren dikotylen Kulturen eingesetzt werden. Die Wirkung beruht auf der Hemmung des Wurzelwachstums

(Köcher und Löttsch, 1975; BBA, 1994; Perkow und Ploss, 1994; BBA, 1995). Für die Versuche wurde eine Formulierung verwendet, die einen Wirkstoffgehalt von 362,5 g/l Diclofop-methyl enthält. Die vom Hersteller empfohlene Aufwandmenge beträgt 3 l/ha Illoxan (BBA, 1994; BBA, 1995; BBA, 1998).

Terbuthylazin

Terbuthylazin (Handelspräparat: Gardoprim 500 flüssig) gehört zur Gruppe der symmetrischen Triazine (s-Triazine), die im Vor- und Nachauflaufverfahren zur Beikraut- und Grasbekämpfung im landwirtschaftlichen und industriellen Bereich eingesetzt werden. Sie finden seit 1966 Anwendung und zählen damit zu den ersten und am meisten verbreiteten bodenapplizierten Herbiziden (Gast et al., 1966; Koch und Hurle, 1977).

Terbuthylazin wird vorwiegend in Mais zur Beikraut- und Grasbekämpfung eingesetzt. In Kombination mit anderen Herbiziden wirkt es selektiv gegen Unkräuter in Kartoffel, Winter- und Sommergetreide (außer Roggen) und als Totalherbizid auf Wegen, Plätzen und Gleisanlagen. Die Wirkung erfolgt über Blatt und Boden und beruht auf der Hemmung der Photosynthese und anderer enzymatischer Prozesse in der Pflanze (CIBA GEIGY, 1992; BBA, 1994; Perkow und Ploss, 1994; BBA, 1995).

Zur Durchführung der Experimente wurde Gardoprim 500 flüssig mit einem Wirkstoffgehalt von 490 g/l Terbuthylazin eingesetzt. Vom Hersteller wird eine Aufwandmenge von 2 l Gardoprim 500 flüssig /ha empfohlen (BBA, 1994; BBA, 1995; BBA, 1998).

Die Angaben zu chemischen und physikalischen Eigenschaften der Testsubstanzen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

4. Material und Methoden

Tab. 1: Substanzspezifische Eigenschaften von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin (Naumann, 1981; IVA, 1990; CIBA GEIGY, 1992; Domsch, 1992; Perkow, 1993; Perkow und Ploss, 1994)

Name	Cypermethrin	Diclofop-methyl	Terbutylazin
Chemische Bezeichnung	Cyano(3-phenoxyphenyl)methyl-3-(2,2-dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat	Methyl 2-[4-(2,4-dichlorphenoxy)phenoxy]propanoat	2-Chlor-4-tert. butylamino-6-ethylamino-s-triazin
Summenformel	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	$C_{16}H_{14}Cl_2O_4$	$C_9H_{16}ClN_5$
Molare Masse (g.mol⁻¹)	416,3	341,2	229,72
Physikalische Beschaffenheit	Gelbbraune, viskose Flüssigkeit	Kristallin, farblos, geruchlos	Kristallin, farblos
Schmelzpunkt (°C)	60 - 80	39 - 41	177 - 179
Siedepunkt (°C)	Nicht destillierbar	175 - 176	Nicht destillierbar
Dampfdruck bei 20°C (mbar)	$2,3 \cdot 10^{-15}$	$<1 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Stabilität	weitgehend stabil in neutralem und schwach sauerem Medium, sehr geringer photochemischer Abbau	stabil in neutralem und schwach sauerem Medium	stabil in neutralem, schwach sauerem und schwach alkalischem Medium, photochemischer Abbau
Löslichkeit in Wasser	1 mg/l bei 20°C	3 mg/l bei 22°C	8,5 mg/l bei 20°C
Verteilungskoeffizient (log P_{ow})	6,6	ca. 4,6	3,04

4.2 Charakterisierung der verwendeten Böden

Für die Untersuchungen zur Aufnahme von ausgewählten organischen Pestiziden durch Pflanzen sowie zu deren Rückständen im Boden wurden zwei verschiedene Böden wegen ihrer Repräsentanz für zwei extreme Bodenarten ausgewählt: eine Löß-Schwarzerde (Standort Bad Lauchstädt, Ausgleichsfläche) und eine Sand-Braunerde (Standort Müncheberg, Ausgleichsfläche) (Tab. 2).

Tab. 2: Bodenchemische und -physikalische Parameter

Bodenart	KAK (mval/100 g Boden)	pH-Wert	Ton (%)	Sand (%)	C _{org} (%)	N _t (%)	C / N
<i>Löß-Schwarzerde</i>	28,6	6,8	22	8	2,15	0,198	10,9
<i>Sand-Braunerde</i>	10,7	5,0	4	71	1,16	0,120	9,7

4.3 Charakterisierung der Versuche

Die Experimente wurden als vollständig randomisierte Gefäßversuche mit KICK-BRAUCKMANN-Gefäßen (Firma STOMA) konzipiert.

Die Gefäße befanden sich in einem Gewächshaus mit automatischer temperatur-, windgeschwindigkeits- bzw. regenereignisgesteuerter Dach- und Kulissenfensterbewegung.

Die homogenisierten, auf 2 mm abgeseibten Böden wurden auf 60% ihrer maximalen Wasserkapazität befeuchtet und während der gesamten Versuchszeit auf dieser Feuchte mit entionisiertem Wasser gehalten.

Für die Versuche wurden die auf Diclofop-methyl und Cypermethrin unempfindliche dikotyle Ackerbohne (*Vicia faba* L.; Sorte Scirocco) und der auf Terbutylazin und Cypermethrin unempfindliche monokotyle Mais (*Zea mays* L.; Sorte Anjou) verwendet. Die beiden Kulturen wurden auch wegen ihrer landwirtschaftlichen Bedeutung als Versuchspflanzen ausgewählt.

4. Material und Methoden

Vor der Aussaat wurde eine Startdüngung gegeben (Anhang Versuchsplan 1 und 2). Im Gefäßversuch 1995 (G1/95) wurden auf beiden Bodenarten (Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde) Ackerbohnen und Mais in dreifacher Wiederholung kultiviert. Im Gefäßversuch 1996 (G2/96) erfolgte die Anzucht der beiden Pflanzenarten nur auf Sand-Braunerde.

Es wurde die Aufnahme der Pestizide durch Ackerbohne und Mais sowie ihre Dynamik in der Pflanze und im Boden nach Blatt- sowie Bodenapplikation im Gefäßversuch untersucht. Dazu wurden im Gewächshaus die o.g. Versuche (G1/95 und G2/96) durchgeführt, wobei die Pestizideapplikationen in praxisüblicher, zehnfacher und hundertfacher Aufwandmenge erfolgte (Anhang Versuchsplan 1 und 2).

Die Überdosierung (zehnfache Dosis) wurde gewählt, um zu untersuchen, ob bei der Überschreitung der vorgeschriebenen Applikationsmenge ausgewählter Pestizide mit Risiken für die Umwelt zu rechnen ist.

Mit der Applikation extrem hoher Pestizidmengen (hundertfache Dosis) sollte geprüft werden, ob nach Blattapplikation auch eine Verlagerung der über die Blätter aufgenommenen Wirkstoffe in die Wurzel und darüber hinaus in den Boden erfolgen kann.

4.4 Applikation der Pestizide

Im G1/95 mit Löß-Schwarzerde vom Standort Bad Lauchstädt und Sand-Braunerde von Standort Müncheberg (Tab. 1) wurde die vom Hersteller empfohlene und die zehnfache Dosis der Pestizide (in einem Volumen von 4,2 ml entionisiertem Wasser) als Boden- bzw. Blattapplikation verabreicht, wobei jeweils entweder der Boden (Abb. 1) oder die Pflanzen (Abb. 2) mit Filterpapier bis zu zwei Tagen nach der Applikation abgedeckt waren. Der Abstand des Filterpapiers von der Bodenoberfläche bei Blattapplikation betrug etwa 2 cm.

Um eine gute Verteilung der Pestizide zu erreichen, wurde die Applikation mit Hilfe eines Zerstäubers durchgeführt.

Bei Ackerbohnen wurde das Herbizid Diclofop-methyl nach ca. 10 cm Wuchshöhe (41 Tage nach der Aussaat) und das Insektizid Cypermethrin am Beginn der Blüte (90 Tage nach der Aussaat) appliziert. In den Gefäßen mit Mais erfolgte die Applikation des Herbizids Terbutylazin bei ca. 12 cm Wuchshöhe (34 Tage nach der Aussaat) und des Insektizids Cypermethrin im Vollblütstadium (84 Tage nach der Aussaat) (Tab. 3).



Abb. 1:
Blattapplikation im
Gefäßversuch (G1/95)



Abb. 2:
Bodenapplikation im
Gefäßversuch (G1/95)

Im G1/95 erfolgte die Applikation der jeweiligen Herbizide zu dem Zeitpunkt, der vom Hersteller bei der Unkrautbekämpfung in den Ackerbohnen- bzw. Maisbeständen (BBA, 1994; BBA, 1998) empfohlen wurde. Cypermethrin wird nach Befallsbeginn oder Warndienstaufruf (ausgenommen Blütezeit) gegen Insekten in den Pflanzenbeständen angewendet (BBA, 1994; BBA, 1998). Aufgrund dessen wurde im G1/95 die Applikationszeitpunkt so gewählt, daß das Reifestadium der Früchte unmittelbar nach der vorgeschriebenen Wartezeit erreicht wäre.

4. Material und Methoden

Tab. 3: Zeitpunkt der Aussaat und Applikation von Wirkstoffen im G1/95

Pflanzen	Aussaat	Wirkstoff	Applikation	Tage nach Auflauf	Pflanzen- wüchshöhe (cm) ca.
Ackerbohnen	28.03.95	Diclofop-methyl	08.05.95	17-19	8
		Cypermethrin	26.06.95	74-76	40
Mais	25.04.95	Terbuthylazin	29.05.95	22-24	12
		Cypermethrin	18.07.95	70-72	100

Für den G2/96 mit Sand-Braunerde vom Standort Müncheberg (Tab. 1) wurde nur die Blattapplikation mit einer hundertfachen Dosierung durchgeführt. Der Boden war hier von der Aussaat bis zur Ernte mit Plastikfolie abgedeckt (Abb. 3). Der Abstand zwischen Plastikfolie und Bodenoberfläche betrug etwa 2 cm. Eine Kontamination des Bodens mit Pestiziden ist hier während der Blattapplikation und in der darauf folgenden Zeit bis zur Ernte auszuschließen.

Bei Ackerbohnen fand die Applikation sowohl des Herbizids Diclofop-methyl als auch des Insektizids Cypermethrin im Vollblütstadium (75 Tage nach der Aussaat) statt. Auf Maispflanzen wurden das Herbizid Terbuthylazin und das Insektizid Cypermethrin zu Beginn des Langwachstums (75 Tage nach der Aussaat) appliziert (Tab. 4).

Im G2/96 sollte vorwiegend die Verlagerung der ausgewählten Pestizide untersucht werden. Aufgrund dessen erfolgte hier die Pestizidapplikation zu einem Zeitpunkt mit ausreichender Frischmasse pro Gefäß für die chemischen Analysen.



Abb. 3:
Blattapplikation im
Gefäßversuch (G2/96)

Tab. 4: Zeitpunkt der Aussaat und Applikation von Wirkstoffen im G2/96

Pflanzen	Aussaat	Wirkstoff	Applikation	Tage nach Auflauf	Pflanzen- wüchshöhe (cm) ca.
<i>Ackerbohnen</i>	24.04.96	Diclofop-methyl	08.07.96	55	40
		Cypermethrin	08.07.96	55	40
<i>Mais</i>	25.04.96	Terbuthylazin	09.07.96	50	60
		Cypermethrin	09.07.96	50	60

4. Material und Methoden

4.5 Ernte des Pflanzenmaterials

Im G1/95 wurden die Ackerbohnen 25 Tage nach der Cypermethrinapplikation bzw. 80 Tage nach der Diclofop-methylbehandlung wie auch die Kontrollpflanzen geerntet. In Varianten Diclofop-methyl wurden die Pflanzen 10 Tage vor Ablauf der vorgeschriebenen Wartezeit geerntet, da zu diesem Zeitpunkt die Ackerbohnen reif waren und mit dem Abwerfen der Blätter begannen.

In den Gefäßen mit Mais erfolgte die Ernte von unbehandelten und behandelten Pflanzen 57 Tage nach der Cypermethrinapplikation bzw. 92 Tage nach der Terbutylazinapplikation (Tab. 5).

Im G2/96 erfolgte die erste Ernte (nur bei behandelten Kulturen) 2 Tage nach der Pestizidapplikation. Zu diesem Zeitpunkt waren die Früchte bei beiden Pflanzenarten noch nicht gebildet.

Die zweite Ernte erfolgte bei Ackerbohnen 22 Tage und bei Mais 61 Tage nach der Pestizidapplikation und zwar sowohl bei behandelten als auch bei unbehandelten Pflanzen (Tab. 6).

Tab. 5: Erntetermine von Ackerbohnen und Mais im G1/95

Pflanzen	Wirkstoff	Ernte	Tage nach der Applikation	Vorgeschriebene Wartezeit ¹⁾
<i>Ackerbohnen</i>	Diclofop-methyl	25.07.95	80	90
	Cypermethrin	19.07.95	25	14
<i>Mais</i>	Terbutylazin	28.08.95	92	60
	Cypermethrin	12.09.95	57	49

¹⁾ BBA, 1994; Perkow und Ploss, 1994; BBA, 1995

Tab. 6: Erntetermine von Ackerbohnen und Mais im G2/96

Pflanzen	Wirkstoff	1. Ernte	Tage nach der Applikation (1. Ernte)	2. Ernte	Tage nach der Applikation (2. Ernte)
<i>Ackerbohnen</i>	Diclofop-methyl	10.07.96	2	30.07.96	22
	Cypermethrin	10.07.96	2	30.07.96	22
<i>Mais</i>	Terbuthylazin	11.07.96	2	09.09.96	61
	Cypermethrin	11.07.96	2	09.09.96	61

4.6 Probenahme und -lagerung

Mais und Ackerbohnen wurden jeweils zum Zeitpunkt der Ernte (Tab. 5 und 6) sofort in Sproß, Kolben/Schoten und Wurzeln, die Böden in zwei verschiedene Bodenschichten (0-10 cm und >10 cm Tiefe) getrennt und aliquote Anteile für die späteren analytischen Untersuchungen entnommen. Die Proben wurden bis zur weiteren Aufbereitung und Analyse bei -20 °C gelagert.

4.7 Bestimmung der Frisch-, Trockenmasse sowie Stickstoffgehalte von Pflanzenproben

Die Frischmassebestimmung von Blättern, Stengeln, Früchten (Schoten bzw. Kolben) und Wurzeln der beiden Pflanzenarten erfolgte sofort nach der Ernte.

Für die Trockenmassebestimmung wurden Proben von jeder Pflanzenfraktion bei 105 °C 12 h in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Das Trockengewicht der Pflanzen wurde sowohl als Prüfmerkmal als auch Berechnungsmerkmal verwendet.

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffes (N_t) in Pflanzenproben nach KJELDAHL erfolgte nach DIN-Norm 19684 Teil 4, wobei das getrocknete Pflanzenmaterial gemahlen und auf 0,5 mm gesiebt wurde.

4. Material und Methoden

4.8 Rückstandsanalyse der Pestizide in Böden und Pflanzen

Jede Methode zur Analyse von Pestizidrückständen besteht prinzipiell aus drei Arbeitsschritten: der Extraktion der Pestizide aus dem Probenmaterial mit entsprechenden Lösungsmitteln und Extraktionstechniken, der Reinigung und Aufkonzentrierung der Extrakte und der abschließenden Identifizierung und quantitativen Bestimmung der Rückstände (DFG, 1979; Gaynor und Mac Tavish, 1982; Baker und Bottoley, 1982; DFG, 1984; DFG, 1987; Dicke, 1988; DFG, 1989; Singh et al., 1989; DFG, 1991; Wulf et al., 1993; Ostiz et al., 1994).

4.8.1 Extraktion der Pestizide aus Bodenproben

Die Berechnungen der Pestizidgehalte in Böden beziehen sich auf deren Trockengewichte, die nach 16 Stunden Trocknung bei 105°C bestimmt wurden.

Für die Extraktion der Pestizide wurden aus den gut durchmischten Bodenproben 10 g in eine Papierextraktionshülse (Firma SCHLEICHER & SCHUELL) eingewogen und mittels Soxhlett-Extraktor mit n-Hexan (Cypermethrin und Diclofop-methyl) 3 Stunden bzw. Methanol (Terbuthylazin) 2 Stunden extrahiert.

Der Rohextrakt wurde im Rotationsverdampfer bei 40 °C und 400 mbar (n-Hexan) eingeeengt, der Rest mit Stickstoff bis zur Trockne eingedampft und mit Acetonitril (Cypermethrin) bzw. Isooctan (Diclofop-methyl) definiert aufgenommen. Die Identifizierung und Quantifizierung der Wirkstoffe erfolgte mittels HPLC mit UV-Detektor (Firma KONTRON INSTRUMENTS) für Cypermethrin bzw. GC mit EC-Detektor (Firma HEWLETT-PACKARD) für Diclofop-methyl.

Bei Terbuthylazin wurde der Rohextrakt über Na₂SO₄ (wasserfrei) abgelassen. Der Extrakt wurde bis fast zur Trockne im Rotationsverdampfer bei 40 °C und 200 mbar (Methanol) eingeeengt, mit N₂ verblasen und in Acetonitril aufgenommen. Terbuthylazin wurde mittels HPLC mit UV-Detektor (Firma KONTRON INSTRUMENTS) quantifiziert.

4.8.2 Extraktion der Pestizide aus Pflanzenproben

Cypermethrin

Zur Extraktion des Insektizids Cypermethrin wurde das Pflanzenmaterial (50 g Frischmasse) unter Berücksichtigung des natürlichen Wassergehaltes 5 Minuten in einem 200 ml Aceton/Wasser-Gemisch (2:1; v/v) belassen, anschließend ca. 10 g Kieselgur (Celite 545) zugegeben und mit einem HI-SPEED HOMOGENIZER der Firma J. H. SCHRADER (20.000 U/min) zerkleinert und homogenisiert. Nach Filtration über Faltenfilter wurde das Filtrat in einem Scheidetrichter mit 20 g Natriumchlorid versetzt und 3 Minuten kräftig geschüttelt. Nach Zugabe von 100 ml Dichlormethan erfolgte die Auftrennung des organischen Extrakts durch Flüssig / Flüssig- Verteilung. Die Dichlormethanphase wurde über Na₂SO₄ (wasserfrei) getrocknet und mit 20 ml Ethylacetat nachgespült. Der Extrakt wurde bei 450 mbar (40 °C) im Rotationsverdampfer eingeeengt, im Stickstoffstrom bis zur Trockne verblasen (DFG, 1987 und Dicke, 1988) und mit n-Hexan aufgenommen. Anschließend erfolgten zwei Reinigungsschritte:

Säulenchromatographie: Der Extrakt wurde an einer Säule (d = 20 mm) mit 8 g neutralem Aluminiumoxid (19 % Wasser) der Firma ALDRICH plus einer Schicht von 1 cm wasserfreiem Natriumsulfat gereinigt und mit n-Hexan eluiert (Thier und Frehse, 1986). Der gereinigte Extrakt wurde bei 400 mbar und 40 °C bis zur Trockne eingeeengt und in einem Cyclohexan-Ethylacetat-Gemisch (1:1; v/v) aufgenommen.

Gelpermeationschromatographie (GPC): Die in der Pflanze vorkommenden Substanzen umfassen einen breiten Polaritäts-, Löslichkeits-, Sorptions- und Molekulargewichtsbereich, die auch nach säulenchromatographischer Reinigung noch starke Verunreinigungen aufweisen. Deshalb war es notwendig, die erhaltenen Extrakte einem nochmaligen Reinigungsschritt zu unterwerfen. Dazu wurde ein Gelpermeationschromatographie-System (GPC) (Firma KONTRON INSTRUMENTS) mit Bio-Beads als Säulenmaterial eingesetzt (Tab. 7). Die aus vorheriger Optimierung gewonnene wirkstoffenthaltende Fraktion wurde im Rotationsverdampfer bei 300 mbar und einer Temperatur von 40 °C eingeeengt, mit Stickstoff bis zur Trockne verblasen und in Acetonitril aufgenommen.

4. Material und Methoden

Tab. 7: Trennbedingungen der Gelpermeationschromatographie für die Aufreinigung der Pflanzenextrakte (für Cypermethrin)

Säulenmaterial	Bio-Beads, PSS-Gel (Firma PSS)
Säulenparameter	20 x 300 mm, SDV 100A
Probenschleife	5 ml
Eluens	Cyclohexan /Ethylacetat (1/1; V/V)
Flußrate	2 ml/min
Vorlauf	15 min
Sammelfraktion (Wirkstoff)	15 min
Nachlauf	15 min

Diclofop-methyl

Die Extraktion der Pflanzenproben erfolgte analog der des Cypermethrins. Der Rohextrakt wurde mittels LC-Florisil SPE Tubes 6 ml (1 g) der Firma SUPELCO gereinigt. Die Eluierung, speziell für Phenoxy-carbonsäure-Herbizide als Methylester, erfolgte mit Petrolether/Dichlormethan (8:2; v/v) (Thier und Frehse, 1986). Der gereinigte Extrakt wurde bei 450 mbar und 40 °C im Rotationverdampfer eingeeengt und in Isooctan aufgenommen.

Terbuthylazin

Pflanzenmaterial (maximal 50 g) wurde mit 300 ml Methanol versetzt und in einem HI-SPEED HOMOGENIZER der Firma J. H. SCHRADER (20.000 U/min) zerkleinert und homogenisiert. Die Filtration des Homogenates erfolgte über Faltenfilter. Der Filterkuchen wurde anschließend zweimal mit je 100 ml Methanol nachgewaschen.

Nach Bestimmung des Filtratvolumens wurde ein Aliquot (100 ml) mit derselben Menge Wasser versetzt und nach Zugabe von 1-2 ml gesättigter Natriumchloridlösung im Scheidetrichter dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wurde im Rotationsverdampfer bei 40 °C und 450 mbar bis fast zur Trockne eingeeengt. Das restliche Lösungsmittel wurde im schwachen Stickstoffstrom verblasen. Die Reinigung erfolgte wie bei Diclofop-methyl beschrieben.

4.8.3 Quantitative Bestimmung der Pestizide mittels HPLC und GC

Die quantitative Bestimmung der Rückstände erfolgte mittels HPLC mit UV- Detektor (Firma KONTRON INSTRUMENTS) für Cypermethrin und Terbutylazin bzw. GC mit EC- Detektor (Firma HEWLETT-PACKARD) für Diclofop-methyl. Die entsprechenden Analysenbedingungen für die einzelnen Wirkstoffe sind in den Tabellen 8, 9 und 10 zusammengestellt.

Tab. 8: Analysenparameter des HPLC- Systems (Hochdruckgradientensystem der Firma KONTRON INSTRUMENTS) zur Cypermethrinbestimmung

Säule	SPHERISORB 5 ODS-II 5 µm (Firma SEPSERV)
Säulenabmessung	125 x 4,6 mm
Säulenmaterial	RP-18
Vorsäule	SPHERISORB 5 ODS-II 5 µm (Firma SEPSERV)
Säulenabmessung	10 x 4,6 mm
Säulenmaterial	RP-18
Säulentemperatur	25 °C
Detektor	UV- Detektor
Wellenlänge der Detektion	206 nm
Laufmittel	Acetonitril 100 %
Fließgeschwindigkeit	0,9 ml/min
Gradient	isokratisch
Analysedauer	14 min
Retentionszeit für Cypermethrin	1,8 min

4. Material und Methoden

Tab. 9: Analysenparameter des HPLC- Systems (Hochdruckgradientensystem der Firma KONTRON INSTRUMENTS) zur Terbutylazinbestimmung

Säule	Ultra-Sep-ES PAK 6 µm (Firma SEPSERV)
Säulenabmessung	125 x 2 mm
Säulenmaterial	RP-18
Vorsäule	Ultra-Sep-ES PAK 6 µm (Firma SEPSERV)
Säulenabmessung	10 x 2 mm
Säulenmaterial	RP-18
Säulentemperatur	25 °C
Detektor	UV - Detektor
Wellenlänge der Detektion	230 nm
Laufmittel	Acetonitril/Wasser 55:45 (V/V)
Fließgeschwindigkeit	0,4 ml/min
Gradient	isokratisch
Analysedauer	20 min
Retentionszeit für Terbutylazin	2,57 min

Tab. 10: Analysenparameter des GC- Systems (Gaschromatographiesystem der Firma HEWLETT-PACKARD) zur Diclofop-methylbestimmung

Trennsäule	Ultra 1 (HEWLETT-PACKARD)
Säulenabmessung	Ø 0,2 mm; Länge 25 m; Belegungsdicke 0,11 µm
Säulenmaterial	Dimethyl-Polysiloxan
Detektor	EC-Detektor
Detektortemperatur	300 °C
Injektortemperatur	150 °C
Temperaturprogramm	150 °C 0,5 min mit 5 °C/min auf 175 °C mit 30 °C/min auf 292 °C 292 °C 3 min mit 5 °C/min auf 300 °C 300 °C 1 min
Trägergas	Helium 64,5 PSI
Detektorhilfsgas	Stickstoff 7,32 PSI
Analysedauer	15 min
Retentionszeit für Diclofop-methyl	11 min

4. Material und Methoden

4.9 Wiederfindungstests, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der ausgewählten Pestizide

Der Nachweis der Eignung der gewählten Aufarbeitungs- und Quantifizierungsbedingungen erfolgte über die Wiederfindungstests sowohl für die Bodenproben als auch für die Pflanzenproben (Tab. 11).

Tab. 11: Wiederfindung und Standardabweichung der Wirkstoffe im Boden und in der Pflanze (n=6)

Wirkstoff	Boden		Pflanze	
	Wiederfindung (%)	s (%)	Wiederfindung (%)	s (%)
<i>Cypermethrin</i>	98,24	2,57	99,18	2,52
<i>Diclofop-methyl</i>	92,18	2,88	95,64	2,72
<i>Terbutylazin</i>	91,22	1,69	99,39	1,35

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der ausgewählten Pestizide (Tab. 12) wurden mit dem Programm CHROMCALIB Version 2.0 (Kramer, 1990) berechnet. Das Programm erlaubt die Berechnung von linearen, quadratischen und kubischen Kalibrierfunktionen unter besonderer Berücksichtigung der aus den zufälligen Fehlern bei der Kalibrierung resultierenden Konfidenzintervalle. Mit einer einfachen ANOVA kann die Eignung des gewählten Modells getestet werden.

Die sichere quantitative Ermittlung der Konzentration von ausgewählten Pestiziden ist für Gehalte größer oder gleich der Bestimmungsgrenze möglich. Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze, die aber größer oder gleich der Nachweisgrenze sind, lassen nur eine qualitative Bestimmung der entsprechenden Pestizide zu. Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze gelten als nicht nachweisbar (n.n.).

Tab. 12: Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen des verwendeten HPLC- Systems mit UV-Detektor (Firma KONTRON INSTRUMENTS) für die Bestimmung von Cypermethrin sowie Terbutylazin und des GC-Systems mit EC-Detektor (Firma HEWLETT-PACKARD) für die Bestimmung von Diclofop-methyl (n=5)

Pestizide	Nachweisgrenze (µg/l)	Bestimmungsgrenze (µg/l)
<i>Cypermethrin</i>	17	25
<i>Diclofop-methyl</i>	9	13
<i>Terbutylazin</i>	24	31

4.10 Statistische Auswertung der Ergebnisse

Die statistische Auswertung der Ergebnisse erfolgte mit der univarianten und multivarianten Varianzanalyse (ANOVA, MANOVA) aus dem Programmpaket STATISTICA für WINDOWS (Version 4.5). Für die Ermittlung des Einflusses der Pestizidgehalte in Pflanzen in Abhängigkeit von der Applikationsart bzw. -dosis auf Trockenmasseertrag und Stickstoffentzug wurde ein multipler Mittelwertsvergleich (n=3; Tukey Test; $\alpha=5\%$) durchgeführt.

5. Ergebnisse und Diskussion

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Einfluß ausgewählter Pestizide auf den Trockenmasseertrag von Ackerbohnen und Mais in Abhängigkeit von Applikationsart, -dosis und von der Bodenart

5.1.1 G1/95

Die Pestizide können auf die Stoffwechselprozesse der Pflanzen wirken. Bei Anwendung der ausgewählten Pestizide (Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin) in den Pflanzenbeständen können die Wirkstoffe in die Kulturpflanzen gelangen.

In diesem Versuch wurden die drei Pestizide in normaler und zehnfacher Dosis als Boden- bzw. als Blattapplikation verabreicht (s. Abschnitt 4.4). Ihr Einfluß auf die Trockenmasseerträge wurde geprüft.

Cypermethrin

Trotz weltweitem Einsatz von Cypermethrin in der Landwirtschaft fehlen in der Literatur Angaben zur Wirkung dieses Insektizids auf den Trockenmasseertrag.

Die Boden- und Blattapplikation von Cypermethrin (s. Tab. 5, Abschnitt 4.5) erfolgte zu Beginn der Blüte von Ackerbohnen (90 Tage nach der Aussaat) bzw. im Vollblütstadium von Mais (84 Tage nach der Aussaat).

Bei **Ackerbohnen** führte der Wirkstoff Cypermethrin in allen Applikationsvarianten zu einer signifikanten Steigerung des Trockenmasseertrags zum Zeitpunkt der Ernte (Abb. 4). In den unbehandelten Varianten lag der Trockenmasseertrag zwischen 108,09 g/Gefäß (in Sand-Braunerde) und 105,26 g/Gefäß (in Löß-Schwarzerde); in den behandelten Varianten bis zu 239 g/Gefäß.

In den Blattapplikationsvarianten war der Trockenmasseertrag bei normaler Dosis signifikant höher als bei zehnfacher Dosis (Abb. 4).

Bei zehnfacher Dosis traten für einige Tage Chlorosen und Welkeerscheinungen an Geweben auf, wodurch das Pflanzenwachstum kurzfristig gehemmt wurde, so daß der Anstieg des Trockenmasseertrags gegenüber der Kontrolle geringer ausfiel. Auch bei normaler Dosis traten kurzzeitige Chlorosen auf, doch erholten sich diese Pflanzen schneller.

Bodenapplikationen beeinträchtigten bei normaler sowie zehnfacher Dosis das Wachstum der Ackerbohne nicht und ergaben in beiden Böden gleiche, im Vergleich zur Kontrolle als auch zu Blattapplikationen signifikant höhere Trockenmasseerträge (Abb. 4).

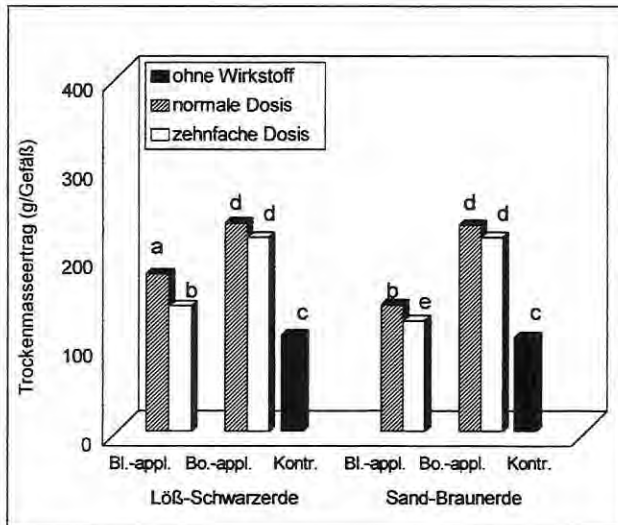


Abb. 4:
Einfluß des Wirkstoffs
Cypermethrin auf den
Trockenmasseertrag von
Ackerbohnen im Gefäßversuch
mit Löss-Schwarzerde und Sand-
Braunerde (G1/95)

Bei **Mais** wurden nach der Applikation von Cypermethrin bis zum Erntezeitpunkt keine sichtbaren Schädigungen beobachtet. In Abhängigkeit von der Applikationsart und Applikationsdosis waren die Erträge in Sand-Braunerde höher als in Löss-Schwarzerde (Abb. 5). Gründe dafür könnten die Unterschiede in der Textur der beiden Böden sein, da Mais gut durchlüftete, leichtere Böden (sandige Böden) bevorzugt (Zscheischler et al., 1990).

Bei Mais führte in beiden Böden die Bodenapplikation von Cypermethrin, nicht aber dessen Blattapplikation, zu signifikant geringeren Trockenmasseerträgen (Abb. 5). Zwischen normaler und zehnfacher Dosis zeigten sich bei beiden Applikationsarten keine signifikanten Ertragsunterschiede. Da bei beiden Applikationsarten keine Schäden an oberirdischen Pflanzenteilen festgestellt wurden, hat die Bodenapplikation von Cypermethrin vermutlich Schäden an den Feinwurzeln verursacht und die Ertragsbildung der Maiskultur verringert.

Die Applikation des Insektizids Cypermethrin erfolgte im Kolbenbildungsstadium (84 Tage nach der Aussaat). Bei Mais beginnt mit dem Schossen und Rispschieben ein sehr zügiges Wachstum (7-10 cm/Tag). Dieser etwa 5-6 Wochen dauernde Abschnitt stellt für

5. Ergebnisse und Diskussion

Maispflanzen eine sehr kritische Phase (besonders ab Rispenschieben bis Milchreife) hinsichtlich der Wasser- und Nährstoffversorgung dar, weil in dieser Zeit etwa die Hälfte der gesamten Trockensubstanz gebildet werden muß (Franke, 1984; Zscheischler et al., 1990).

Aus den Ergebnissen der Gefäßversuche kann gefolgert werden, daß das Insektizid Cypermethrin nach der sachgemäßen Anwendung in Maisbeständen (in der Regel Blattapplikation) keinen Einfluß auf den Trockenmasseertrag hat.

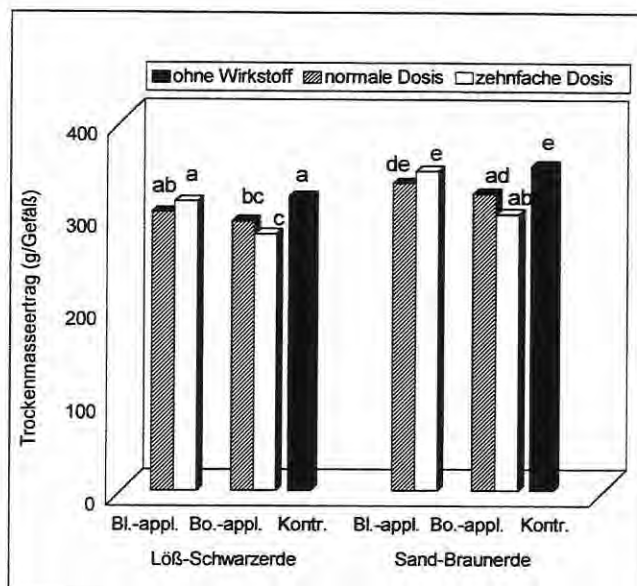


Abb. 5:
Einfluß des Wirkstoffs
Cypermethrin auf den
Trockenmasseertrag von Mais
im Gefäßversuch mit Löß-
Schwarzerde und Sand-
Braunerde (G1/95)

Diclofop-methyl

Diclofop-methyl wurde 75 Tage nach der Aussaat der Ackerbohnen appliziert. Nach der Behandlung wurden sowohl bei Blatt- als auch bei Bodenapplikation keine sichtbaren Schäden an den Kulturen beobachtet. Zum Erntetermin zeigten sich signifikante Unterschiede im Trockenmasseertrag zwischen den Nullvarianten (bis 108,90 g/Gefäß) und den pestizid-behandelten Varianten (bis 145,21 g/Gefäß) (Abb. 6). Auch die Ertragsunterschiede zwischen Blatt- und Bodenapplikation waren signifikant. Zwischen normaler und zehnfacher Dosis konnte in beiden Bodenarten keine Ertragsdifferenz gefunden werden.

Diese Ergebnisse zeigen, daß auch das Herbizid Diclofop-methyl das Wachstum der Ackerbohne fördert. Allerdings fällt der Zuwachs geringer als beim Cypermethrin aus.

Diclofop-methyl kann sowohl die Zellteilung als auch die Zellstreckung positiv beeinflussen (Shimabukuro, 1978; Hoppe, 1980a; Hoppe, 1980b). Allerdings sind experimentelle Ergebnisse dazu widersprüchlich.

Hoppe (1980a) berichtet, daß Diclofop-methyl den Frisch- und Trockenmasseertrag sowie den Trockensubstanzgehalt der Keimwurzelspitzen von Mais erhöhte.

Schwarz (1981) stellte dagegen in ihren Untersuchungen fest, daß das Längenwachstum von Wildhafer (*Avena fatua*) mehr oder weniger durch Diclofop-methyl gehemmt wurde, während die Segmente von Weizen (*Triticum aestivum*) weitgehend tolerant reagierten. Im Gegensatz dazu kam es bei Zuckerrüben (*Beta vulgaris*) zu einer Stimulierung des Längenwachstums um das Doppelte bzw. Dreifache im Vergleich zur Kontrolle.

Zacher (1981) behandelte Bohnen mit 0,5 l/ha Diclofop-methyl im Dreiblattstadium und beobachtete keine Schädigungen der Pflanzen und keine signifikanten Ertragsunterschiede. Die Ernte erfolgte allerdings bereits 8 Tage nach der Applikation von Diclofop-methyl. Diese Zeit dürfte nicht ausgereicht haben, um den Einfluß von Diclofop-methyl auf den Ertrag eindeutig festzustellen.

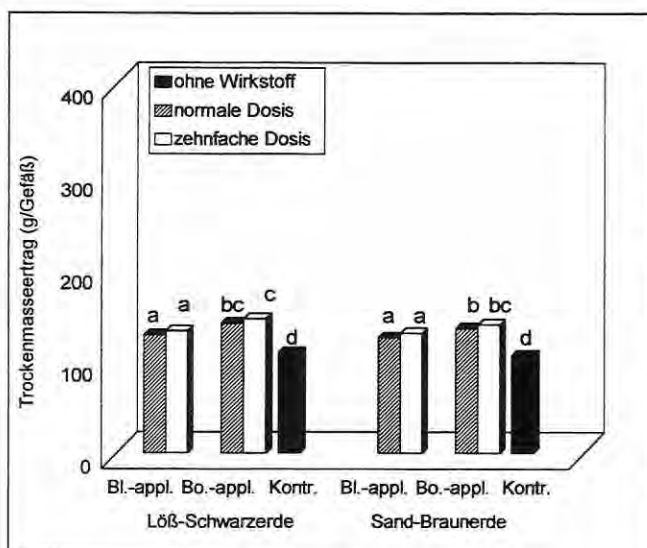


Abb. 6:
Einfluß des Wirkstoffs
Diclofop-methyl auf den
Trockenmasseertrag von
Ackerbohnen im
Gefäßversuch mit Löß-
Schwarzerde und Sand-
Braunerde (G1/95)

5. Ergebnisse und Diskussion

Terbuthylazin

Sowohl in Löß-Schwarzerde als auch in Sand-Braunerde minderte Terbuthylazin nach Bodenapplikation mit normaler Dosis, nicht aber bei zehnfacher Dosis, signifikant den **Maisertrag** (Abb. 7).

Wie Cypermethrin dürfte auch der Wirkstoff Terbuthylazin bei Mais negative Effekte an den Wurzeln nach der Bodenapplikation hervorgerufen haben, was die Ertragsbildung beeinträchtigte.

Bei empfindlichen Pflanzen kann Terbuthylazin (wie die anderen s-Triazine) phytotoxische Wirkungen (CIBA GEIGY, 1992) verursachen. Die Wirkung von s-Triazinen ist vor allem durch eine Hemmung der Photosynthese, durch Störung des Phytohormon- und des Ionen-Gleichgewichts sowie durch eine Beeinträchtigung der RNA-, Enzym- und Proteinsynthese gekennzeichnet (Marchini et al., 1988).

Grübner (1988) und Kreuz et al. (1990) berichteten, daß s-Triazine im Boden zu Ertragsdepressionen an Kulturpflanzen führen können.

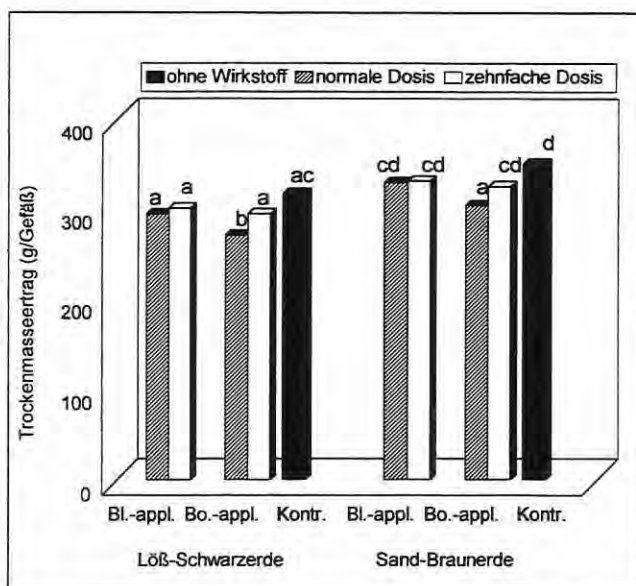


Abb. 7:
Einfluß des Wirkstoffs
Terbuthylazin auf den
Trockenmasseertrag von **Mais**
im Gefäßversuch mit Löß-
Schwarzerde und Sand-
Braunerde (G1/95)

Obwohl Mais als unempfindliche Pflanze gegenüber Terbuthylazin eingestuft ist, hat offenbar eine phytotoxische Wirkung nach der Applikation für kurze Zeit stattgefunden.

Wie bei Cypermethrin (Abb. 5) waren in allen Versuchsvarianten die Erträge auf der Sand-Braunerde signifikant höher als auf Löß-Schwarzerde.

5.1.2 G2/96

Nach Behandlung der oberirdischen Pflanzenteile mit der hundertfachen Menge der normalen Dosis wurden keine sichtbaren Schäden bei **Ackerbohnen** beobachtet.

Die Behandlung mit Cypermethrin erhöhte signifikant den Trockenmasseertrag von 18,06 g/Gefäß der Kontrollvarianten auf 22,59 g/Gefäß (Tab. 13).

Diclofop-methyl führte hier, im Gegensatz zum G1/95, zu keinen Ertragsunterschieden (Tab. 13). Grund dafür dürfte die spätere Behandlung (75 Tage nach Aussaat von Ackerbohnen) sein. Offensichtlich hat das Herbizid nach der Blütenbildung keinen Einfluß mehr auf die Ertragsbildung.

Auch bei **Mais** führte die hundertfache Gabe des Insektizids Cypermethrin und des Herbizids Terbutylazin nicht zu erkennbaren Schäden an den Pflanzen.

Die Behandlung mit beiden Pflanzenschutzmitteln führte 61 Tage nach der Blattapplikation nicht zu signifikanten Ertragsunterschieden (Tab. 13). Diese Ergebnisse bestätigen die Resultate des Versuches G1/95 (Abschnitt 5.1.1).

Die Ergebnisse der Versuche G1/95 und G2/96 zeigen, daß Pestizide als auch deren Applikationsart den Ertrag artenspezifisch beeinflussen. Das Insektizid Cypermethrin erhöhte, wie das Herbizid Diclofop-methyl den Trockenmasseertrag der Ackerbohne unabhängig von der Applikationsart. Bei Mais minderte Cypermethrin den Trockenmasseertrag nach Blattapplikation. Das Herbizid Terbutylazin vermehrte die Trockenmasseerträge von Mais nicht, erniedrigte diese aber bei normaler Dosis nach Bodenapplikation.

Die Anwendung von Diclofop-methyl erhöhte sowohl bei Blattapplikation als auch bei Bodenapplikation signifikant den Ertrag von Ackerbohnen, wenn dieses Herbizid zum vorgeschriebenen Zeitpunkt angewendet wurde.

5. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 13: Mittlere Trockenmasseerträge (g/Gefäß) von Ackerbohnen und Mais in einem Gefäßversuch mit Sand-Braunerde (G2/96)

Pflanzen	Varianten	Trockenmasseerträge	s
<i>Ackerbohnen</i>	Kontrolle	16,17 ^a	1,03
	Cypermethrin	24,15 ^b	0,99
	Diclofop-methyl	16,32 ^a	0,54
<i>Mais</i>	Kontrolle	211,82 ^c	10,96
	Cypermethrin	195,75 ^c	3,11
	Terbuthylazin	215,25 ^c	18,25

a, b, c = unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Unterschiede bei $\alpha < 0,05$ im Trockenmasseertrag jeder Einzelpflanzenart

5.2 Einfluß ausgewählter Pestizide auf die Stickstoffaufnahme von Ackerbohnen und Mais in Abhängigkeit von Applikationsart, -dosis und von der Bodenart

5.2.1 G1/95

Stickstoff erhöht den Rohproteingehalt, der den Nahrungswert von Pflanzen verbessert (Bergmann, 1993). Aufgrund dessen wurde der Einfluß ausgewählter Pestizide auf die Stickstoffaufnahme von Ackerbohnen und Mais untersucht.

Cypermethrin

Abbildung 8 zeigt die Stickstoffaufnahme von **Ackerbohnen** zur Ernte, 25 Tage nach der Applikation des Insektizids Cypermethrin. Die Stickstoffaufnahme der Kontrollpflanzen lag signifikant unterhalb der behandelten Varianten. Die Stickstoffaufnahme in den Varianten mit Bodenapplikationen war mit 6,76-8,22 g/Gefäß signifikant höher als in den Varianten der Blattapplikationen mit 4,40-5,72 g/Gefäß. Es ergaben sich keine Unterschiede in der Stickstoffaufnahme zwischen normaler und zehnfacher Dosis bei beiden Bodenarten.

Die geringe Stickstoffaufnahme von Ackerbohnen bei Blattapplikation im Vergleich zur Bodenapplikation könnte durch die negative Reaktion der oberirdischen Pflanzenteile auf Cypermethrin zurückzuführen sein (Störung der photochemischen Prozesse).

Cypermethrin führte in **Maispflanzen** zur Ernte, 57 Tage nach der Applikation, nicht zu signifikanten Differenzen der Stickstoffaufnahme zwischen den behandelten Varianten (2,30-2,69 g/Gefäß) und den Kontrollpflanzen (2,37-2,77 g/Gefäß) (Abb. 9).

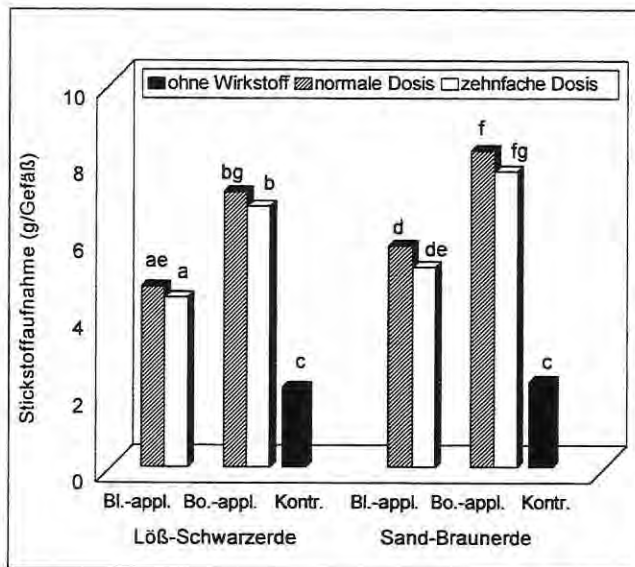


Abb. 8:
Einfluß des Wirkstoffs
Cypermethrin auf die
Stickstoffaufnahme von
Ackerbohnen im
Gefäßversuch mit Löss-
Schwarzerde und Sand-
Braunerde (G1/95)

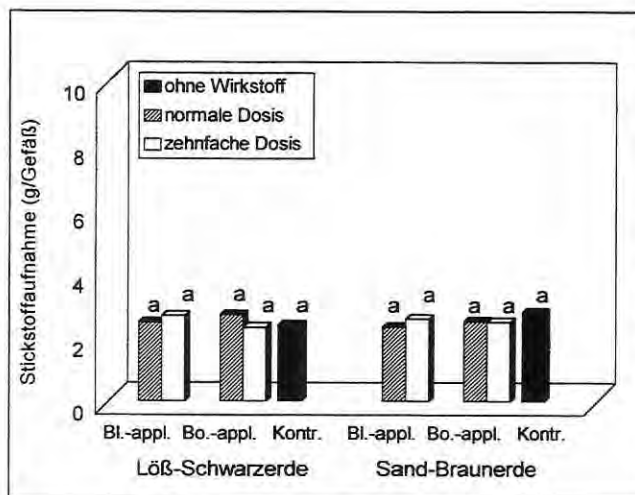


Abb. 9:
Einfluß des Wirkstoffs
Cypermethrin auf die
Stickstoffaufnahme von **Mais**
im Gefäßversuch mit Löss-
Schwarzerde und Sand-
Braunerde (G1/95)

Möglicherweise hat der gewählte Zeitpunkt der Applikation dieses Ergebnis beeinflusst. Da die Probenahme nach dem Vollreifestadium der Früchte erfolgen sollte, wurde Cypermethrin im Stadium der Kolbenbildung appliziert. Dieser Zeitpunkt war wahrscheinlich zu spät.

5. Ergebnisse und Diskussion

Maispflanzen haben ihre größten Ansprüche an die Wasser- und Nährstoffversorgung ab dem Schossen bis zur Milchreife (Franke 1984, Zscheischler et al., 1990).

Diclofop-methyl

Aus der Abbildung 10 ist zu entnehmen, daß zum Erntezeitpunkt, 80 Tage nach der Applikation von Diclofop-methyl, die Stickstoffaufnahme von **Ackerbohnen** der behandelten Varianten (3,45-3,92 g/Gefäß) signifikant höher als die der Kontrollpflanzen (von ca. 2,08 bis 2,22 g/Gefäß) war. Die unterschiedlichen Applikationsarten führten nicht zu signifikanten Unterschieden in der Stickstoffaufnahme. Die Ergebnisse zeigen, daß der Wirkstoff Diclofop-methyl die Stickstoffaufnahme der Ackerbohnen unabhängig von den Applikationsarten und -dosis sowie der Bodenarten förderte.

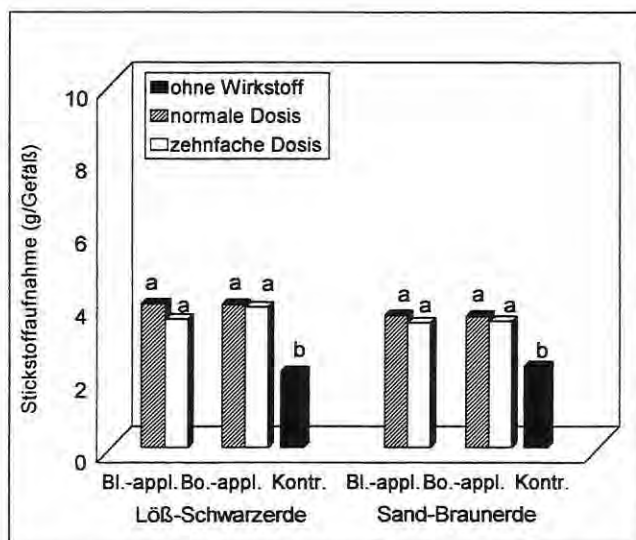


Abb. 10:
Einfluß des Wirkstoffs
Diclofop-methyl auf die
Stickstoffaufnahme von
Ackerbohnen im Gefäßversuch
mit Löss-Schwarzerde und Sand-
Braunerde (G1/95)

Terbuthylazin

Die Varianten mit empfohlener Dosis von Terbuthylazin ergaben bei Mais in beiden Böden keinen Einfluß auf die Stickstoffaufnahme. Nach Blattapplikationen mit der zehnfachen Dosis erhöhte sich die Stickstoffaufnahme in beiden Böden signifikant (Abb. 11).

Terbuthylazin, wie viele organische Chemikalien, wird bei niedrigeren Konzentrationen schneller als bei höheren abgebaut. Demzufolge ließen sich die in der Abbildung 11

dargestellten Ergebnisse so interpretieren, daß aufgrund des schnellen Abbaus Terbutylazin die Stickstoffaufnahme nur bei Überschreitung der vorgeschriebenen Dosis nach Blattapplikationen zu fördern vermögen.

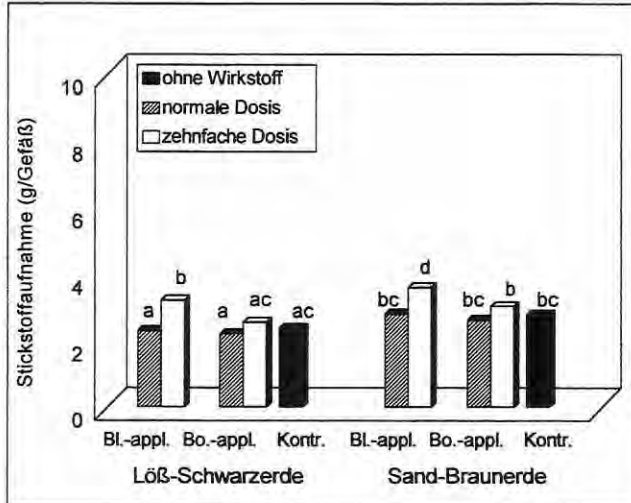


Abb. 11:
Einfluß des Wirkstoffs
Terbutylazin auf die
Stickstoffaufnahme von **Mais**
im Gefäßversuch mit Löß-
Schwarzerde und Sand-
Braunerde (G1/95)

5.2.2 G2/96

Der Einfluß sehr hoher Applikationsdosen (hundertfache Dosis) der Wirkstoffe Cypermethrin und Diclofop-methyl auf Ackerbohnen sowie Cypermethrin und Terbutylazin auf Mais in einem Gefäßversuch mit Sand-Braunerde sind in der Tabelle 14 dargestellt.

Bei **Ackerbohnen** waren im G2/96 zum Erntetermin (am 97. Tag nach der Aussaat) im Gegensatz zum G1/95 die Differenzen der Stickstoffaufnahme zwischen der Kontrollvariante (1,42 g/Gefäß) und der hundertfachen Dosis Cypermethrin (1,40 g/Gefäß) sowie der Diclofop-methyl behandelten Variante (1,44 g/Gefäß) nicht signifikant (Tab. 14). Im Vergleich zum G1/95 erfolgte die Applikation im G1/96 gleichzeitig am 55. Tag nach Auflauf der Ackerbohnen und lag damit bei Cypermethrin 20 Tage früher und bei Diclofop-methyl 37 Tage später. Auch bei **Mais** (Tab. 14) hatte Cypermethrin 61 Tage nach der Blattapplikation mit der hundertfachen Dosis keinen Einfluß auf die Stickstoffaufnahme (behandelte Variante 2,62 g/Gefäß; Kontrollvariante 2,55 g/Gefäß). Beide Pflanzenarten zeigten keine Schäden nach der Applikation von Cypermethrin.

5. Ergebnisse und Diskussion

Das Herbizid Terbutylazin (hundertfache Dosis) übte einen starken Einfluß auf die Stickstoffaufnahme von **Mais** aus (Tab. 14). Zum Erntetermin (61 Tage nach Terbutylazinapplikation) lag die Stickstoffaufnahme der behandelten Maispflanzen (3,16 g/Gefäß) signifikant höher als der in Kontrollpflanzen (2,62 g/Gefäß). Die Ergebnisse bestätigen, daß Blattapplikation von Terbutylazin die Stickstoffaufnahme bei Mais nur bei Überschreitung der vorgeschriebenen Dosis fördert.

Die Ergebnisse der Versuche G1/95 und G2/96 belegen, daß Applikation von Cypermethrin sowie Diclofop-methyl bei empfohlener sowie zehnfacher Dosis die Stickstoffaufnahme der Ackerbohnen während Wachstumsphasen mit hohem Stickstoffbedarf erhöht. Bei Mais konnte eine Steigerung der Stickstoffaufnahme nur in Varianten von Blattapplikationen mit zehn- und hundertfacher Dosis Terbutylazin festgestellt werden.

Tab. 14: Mittlerer Stickstoffaufnahme (g/Gefäß) von Ackerbohnen und Mais in einem Gefäßversuch mit Sand-Braunerde (G2/96)

Pflanzen	Varianten	Stickstoffaufnahme	s
Ackerbohnen	Kontrolle	0,71 ^a	0,05
	Cypermethrin	0,74 ^a	0,07
	Diclofop-methyl	0,70 ^a	0,09
Mais	Kontrolle	2,62 ^b	0,09
	Cypermethrin	2,55 ^b	0,12
	Terbutylazin	3,16 ^c	0,11

a, b, ... = unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Unterschiede bei $\alpha < 0,05$ in der Stickstoffaufnahme jeder Einzelpflanzenart

5.3 Aufnahme ausgewählter Pestizide durch Ackerbohnen und Mais nach Blattapplikation und ihre Verteilung innerhalb der Pflanze (G1/95)

Die Penetration eines Pestizids in das Blatt ist von der Beschaffenheit dieser Pflanzenteile und der Verbindung selbst abhängig. Das größte Hindernis, das bei der Penetration des Pestizids in das Blatt überwunden werden muß, ist die Kutikula (Koch und Hurle, 1978; Riederer und Schönherr, 1985; Kleier, 1988).

In der Landwirtschaft wird Cypermethrin gegen saugende Insekten in den Pflanzenbeständen eingesetzt (Perkow und Ploss, 1994; BBA, 1998), was dafür spricht, daß dieser Wirkstoff durch die Blätter aufgenommen werden kann. Die Pestizide Diclofop-methyl und Terbutylazin werden auch als Blattherbizide empfohlen (BBA, 1998). Da diese Herbizide auch nach der Blattapplikation wachstumshemmend auf entsprechende Unkräuter wirken, ist nicht auszuschließen, daß Diclofop-methyl und Terbutylazin durch die Blätter in das Pflanzeninnere gelangen können.

Die Pestizide Cypermethrin (Cole et al., 1982; Schollmeyer und Wilhelm, 1984; Furuzawa et al., 1986), Diclofop-methyl (Köcher, 1975; Todd und Stobbe, 1977; Donald und Shimabukuro, 1980; Dusky et al. 1980; Köcher und Löttsch, 1981; Zacher, 1981; Dahroug, 1988; Maneechote et al. 1997) und Terbutylazin (CIBA GEIGY, 1992; Perkow und Ploss, 1994) können durch die Blätter aufgenommen werden.

Die Untersuchungen zur Aufnahme der Pestizide durch Ackerbohnen und Mais sowie ihre Verteilung innerhalb der Pflanze erfolgten mit dem Handelspräparat der entsprechenden Pestizide in unterschiedlichen Pestizidaufwandmengen (normale und zehnfache Dosis) (siehe Anhang Versuchsplan 1). Bei der Applikation kamen nur die oberirdischen Pflanzenteile mit dem Wirkstoff in Kontakt. Die erzielten Ergebnisse beziehen sich auf die Gesamtrückstände der applizierten Substanz; Metabolite davon wurden nicht untersucht.

Obwohl Terbutylazin als Blattherbizid vom Hersteller empfohlen ist (CIBA GEIGY, 1992; BBA, 1998), liegen in der Literatur bisher keine quantitativen Ergebnisse zu Rückständen dieses Wirkstoffes in den Pflanzen nach Blattapplikation vor.

Im Experiment G1/95 wurden 92 Tage nach Blattapplikation bis zu 22 mg/kg Terbutylazin in Blatt und Stengel von Mais festgestellt. Die höchsten mittleren Cypermethrinrückstände bei Mais betrugen 57 Tage nach der Blattapplikation 63 mg/kg, bei Ackerbohnen waren es bis zu

5. Ergebnisse und Diskussion

89 mg/kg nach 25 Tagen (Tab. 15). Da Pyrethroide stark lipophil sind, besitzen sie die Fähigkeit, rasch in das Wachs der Kutikula einzudringen.

Das Herbizid Diclofop-methyl wurde 80 Tage nach der Blattapplikation in den Ackerbohnenpflanzen festgestellt. Die höchsten mittleren Konzentrationen an Diclofop-methylrückständen waren 187 mg/kg TS in Blättern und Stengeln (Tab. 15).

Die ausgewählten Pestizide können nach der Applikation auf grüne Pflanzenteilen innig in das Wachs der Kutikula eindringen (Cole et al., 1982; Schollmeyer und Wilhelm, 1984; Furuzawa et al., 1986; Köcher und Löttsch, 1975; Todd und Stobbe, 1977; Donald und Shimabukuro, 1980; Dusky et al., 1980; Köcher und Löttsch, 1981; Zacher, 1981; Zacher und Hoppe, 1981; Dahroug, 1988; Manechote et al., 1997; CIBA GEIGY, 1992; Perkow und Ploss, 1994).

Im G1/95 wurden die beiden Dosen der ausgewählten Pestizide zum gleichen Zeitpunkt auf die oberirdischen Pflanzenteile appliziert. Trotz Einhaltung der vorgeschriebenen Wartezeit für Cypermethrin und Terbuthylazin (s. Tab. 5; Abschnitt 4.5) wurden auch bei empfohlener Dosis Rückstände in den Pflanzen gemessen (Tab. 15).

Die Cypermethrinkonzentrationen lagen bei Ackerbohnen und Mais (Tab. 15) in allen Pflanzenteilen oberhalb der für Deutschland vorgeschriebenen Höchstmenge (0,05 mg/kg) (Perkow und Ploss, 1994). Demnach ist selbst bei sachgemäßer Anwendung von Cypermethrin in den Ackerbohnen- sowie Maisbeständen die Überschreitung der vorgeschriebenen Höchstmengen im Erntegut nicht auszuschließen.

Bei Mais (Tab. 15) lagen nur in den Wurzeln (bei normaler Dosis) und in den Kolben die Konzentrationen von Terbuthylazin unter der für Deutschland vorgeschriebenen Höchstmenge von 0,1 mg/kg (Perkow und Ploss, 1994).

Bei den mit Diclofop-methyl behandelten Varianten erfolgte die Ernte der Ackerbohnen 10 Tage vor der vorgeschriebenen Wartezeit (siehe Tab.5; Abschnitt 4.5), weil zu diesem Zeitpunkt die Ackerbohnen reif waren und rasch mit dem Abwerfen der Blätter begannen. Die Konzentrationen von Diclofop-methyl (Tab. 15) lagen in den Wurzeln (bei normaler Dosis) und in den Schoten unterhalb der für Deutschland vorgeschriebenen Höchstmenge (0,1 mg/kg) (Perkow und Ploss, 1994).

Demnach dürfte bei sachgemäßer Anwendung von Diclofop-methyl in Ackerbohnen und Terbutylazin in Maisbeständen die Überschreitung der vorgeschriebenen Höchstmengen im Erntegut nur hinsichtlich der Schoten bzw Kolben gewährleistet sein. Bei Nutzung der beiden Kulturen als Grünfutter ist die Einhaltung der Rückstände bei allen zwei untersuchten Herbiziden nicht möglich.

Die Ergebnisse aus der Untersuchung zum Einfluß der Applikationsdosis auf die Rückstände in den Pflanzen nach Blattapplikation zeigen, daß die Pestizide sowohl bei normaler als auch bei zehnfacher Dosis sich größtenteils in den oberirdischen Pflanzenteilen konzentrieren (Tab. 15). Die Konzentration der Rückstände steigt mit Erhöhung der Applikationsdosis an. Bei 10-facher Dosis werden beim Cypermethrin dabei die zulässigen Höchstwerte selbst in Bohnenschoten und Maiskolben um nahezu das 30-fache überschritten. Beim Diclofop-methyl erreichen die Rückstände auch in den Bohnenschoten mit 0,09 mg/kg praktisch den Höchstwert.

Pestizidrückstände sind sowohl in den Pflanzen als auch im Boden unerwünscht. Da die Pestizide nach Blattapplikation in das Pflanzeninnere eindringen können, wurde in dieser Arbeit auch die Verlagerung von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin von der behandelten Stelle zu den Wurzeln näher untersucht.

In der Literatur wurde bisher nicht über die Verlagerung von Cypermethrin und Terbutylazin zu den Wurzeln nach der Blattapplikation berichtet.

Bisherige Untersuchungen über Diclofop-methylverlagerung in Pflanzen (Köcher, 1975; Brezeanu et al., 1976; Donald und Shimabukuro, 1980; Köcher und Löttsch, 1981) wurden in Hydrokulturen durchgeführt und dauerten nur bis zu 7 Tagen, obwohl die vorgeschriebene Wartezeit für das Diclofop-methyl 90 Tage beträgt.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Ackerbohnenpflanzen auf Böden kultiviert. Die Zeit zwischen Blattapplikation und Ernte der Ackerbohnen betrug 80 Tage im G1/95. Dadurch können diese Experimente bessere Aussagen über die Verlagerung von Diclofop-methyl in Ackerbohnen nach der Blattapplikation liefern.

Es wird besonders hervorgehoben, daß der Boden bei der Blattapplikation (G1/95) mit Filterpapier abgedeckt war, um eine direkte Kontamination mit dem Pestizid während der Applikation auszuschließen.

5. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 15: Mittlere Konzentrationen (n = 3) von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbuthylazin in den Pflanzen (Ackerbohnen und Mais) nach Blattapplikation in einem Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)

Pflanzen	Pestizide	Höchstmenge in Pflanzen (mg/kg) ¹⁾	Dosis	Wirkstoffkonzentrationen (mg/kg TS)					
				Löß-Schwarzerde			Sand-Braunerde		
				Wurzel	Scho. / Kol.	Bl. und St.	Wurzel	Scho. / Kol.	Bl. und St.
<i>Acker- bohnen</i>	Cypermethrin	0,05	n-Dosis	0,09	0,20	7,39	0,14	0,29	8,52
			10f-Dosis	0,26	1,42	88,75	0,69	2,32	86,09
	Diclofop-methyl	0,1	n-Dosis	0,01	0,01	16,33	0,05	0,01	12,41
			10f-Dosis	0,37	0,09	186,60	0,71	0,08	148,44
<i>Mais</i>	Cypermethrin	0,05	n-Dosis	2,34	0,49	6,13	1,75	0,61	6,62
			10f-Dosis	4,19	1,23	57,56	3,50	1,24	63,13
	Terbuthylazin	0,1	n-Dosis	0,05	n.n.	1,70	0,02	n.n.	2,96
			10f-Dosis	0,48	0,04	15,29	0,13	0,04	22,78

¹⁾ Perkow und Ploss, 1994;

Scho. / Kol.= Schote / Kolben;

Bl. und St.= Blatt und Stengel;

n.n.= nicht nachweisbar

Die Wirkstoffrückstände der ausgewählten Pestizide wurden nach der Blattapplikation zum Erntetermin in den Wurzeln der Ackerbohnenpflanzen sowie der Maispflanzen festgestellt. Bei Ackerbohnen wurden nach der Blattapplikation von Cypermethrin im G1/95 (Tab. 15) Konzentrationen bis zu 0,14 mg/kg TS (normale Dosis) und 0,69 mg/kg (zehnfache Dosis) in den Wurzeln gefunden.

In Varianten mit Diclofop-methyl erreichten die Konzentrationen nach der Blattapplikation (G1/95) (Tab. 15) bis zu 0,05 mg/kg TS (normale Dosis) und 0,71 mg/kg TS (zehnfache Dosis) in den Wurzeln von Ackerbohnen.

Bei Mais konnten nach der Blattapplikation (G1/95) Cypermethrinkonzentrationen bis zu 2,34 mg/kg TS (normale Dosis) und 4,19 mg/kg TS (zehnfache Dosis) in den Wurzeln nachgewiesen werden (Tab. 15). Die Untersuchungen mit Terbutylazin (Tab. 15) ergaben im G1/95, daß in den Maiswurzeln Konzentrationen bis zu 0,05 mg/kg TS (normale Dosis) und 0,48 mg/kg TS (zehnfache Dosis) nach der Blattapplikation festgestellt werden konnten.

Im Gefäßversuch (G1/95) ist eine Wirkstoffaufnahme durch das Wurzelsystem auszuschließen, da bei der Applikation nur die oberirdischen Pflanzenteile in Kontakt mit den Pestiziden kamen. Das auf oberirdische Pflanzenteile applizierte Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin ist demnach im Verlaufe der Vegetationsperiode über das Phloem mit dem Assimilatstrom in basipetaler Richtung bis in die Wurzeln verlagert worden.

Cypermethrin (Schollmeyer und Wilhelm, 1984; Furuzawa et al., 1986; Singh et al., 1989) sowie Diclofop-methyl (Brezeanu et al., 1976; Donald und Shimabukuro, 1980; Köcher und Löttsch, 1981) waren nach der Blattapplikation im Pflanzeninneren feststellbar. Da das Herbizid Terbutylazin im Nachauflaufverfahren gegen Unkraut wirkt (CIBA GEIGY, 1992; BBA, 1998), ist nicht auszuschließen, daß dieser Wirkstoff durch oberirdische Pflanzenteile aufgenommen und anschließend zu anderen Stellen verlagert werden kann.

Wie die Ergebnisse in der Tabelle 15 zeigen, wurden die ausgewählten Pestizide in den Kolben bzw. in den Schoten nachgewiesen, obwohl die Blattapplikation im G1/95 vor der Fruchtbildung erfolgte. Dies bekräftigt, daß Cypermethrin, Diclofop-methyl sowie Terbutylazin nach der Blattapplikation durch Pflanzen aufgenommen und von der Applikationsstelle zur anderen Pflanzenteilen verlagert wurden.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß auf oberirdische Pflanzenteile appliziertes Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin im Verlauf der Vegetationsperiode in die Wurzeln und anschließend in den Pflanzenstandort gelangen können. Dies deutet darauf hin, daß die Kontamination der oberirdischen Pflanzenteile mit den ausgewählten Pestiziden (insbesondere bei unsachgemäßer Anwendung) zur Belastung des Standorts beiträgt, was selbstverständlich Probleme für die Umwelt bereiten kann.

5.4 Aufnahme ausgewählter Pestizide durch Ackerbohnen und Mais nach Bodenapplikation (G1/95)

Bei jeder chemischen Bekämpfung von Unkraut, Schädlingen oder Schaderregern in Pflanzenbeständen gelangt auch ein Teil des Pestizids auf den Boden. Der Anteil ist abhängig von der Aufwandmenge und vom Zeitpunkt der Anwendung (Entwicklungsstadium der Pflanzen, Bodenbedeckung). Die Pestizide unterliegen im Boden der Sorption, dem Transport sowie dem Abbau. Unter allen Prozessen, die das Verhalten eines Pestizids im Boden beeinflussen, nimmt die Sorption eine Schlüsselstellung ein. Die Sorption hat einen Einfluß auf den Transport, den Abbau und die Verfügbarkeit des Pestizids (Koch und Hurle, 1978; Lahm et al., 1991; Reichling, 1991; Dübbern und Pestemer, 1992; Pankratz, 1992; Lahm, 1996).

Die Schadstoffaufnahme der Pflanze aus dem Boden steigt mit der Konzentration des Pestizids im Boden (Roeth und Lavy, 1971; Koch und Hurle, 1978) bzw. dessen Applikationsdosis (Frank, 1966; Koch und Hurle, 1978) an.

Die Untersuchungen zur Aufnahme von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin aus dem Boden (Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde) durch Pflanzen (Mais und Ackerbohnen) wurden mit dem Handelspräparat der entsprechenden Pestizide durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse beziehen sich nur auf die Gesamtrückstände des Ausgangsproduktes. Die unterschiedlichen Pestizidkonzentrationen (normale und zehnfache Dosis) wurden nach dem Auflauf der Pflanzen auf den Boden appliziert (s. Abschnitt 4.4).

5.4.1 Wirkstoffrückstände in Pflanzen nach der Bodenapplikation

Im Versuch G1/95 konnten zum Erntetermin (s. Tab. 5, Abschnitt 4.5) Wirkstoffrückstände in Pflanzen (Ackerbohnen und Mais) nach der Bodenapplikation von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin festgestellt werden. Mit Ausnahme der Variante Ackerbohnen mit Diclofop-methyl (Probenahme 10 Tage vor der vorgeschriebenen Wartezeit) wurden alle Pflanzen nach der vorgeschriebenen Wartezeit geerntet (s. Abschnitt 4.5).

Im Gefäßversuch mit Ackerbohnen wurden nach der Bodenapplikation Cypermethrinkonzentrationen bis zu 5,54 mg/kg TS und Diclofop-methylkonzentrationen bis zu 0,64 mg/kg TS in Blättern und Stengeln (Tab. 16) zum Erntetermin nachgewiesen.

In den Varianten mit Mais waren nach der Bodenapplikation Cypermethrinkonzentrationen bis zu 13,50 mg/kg TS in Blättern und Stengeln und Terbutylazinkonzentrationen bis zu 6,87 mg/kg TS in den Wurzeln zum Erntetermin nachweisbar (Tab. 16).

Wie erwartet, war nach der Bodenapplikation die Pestizidkonzentration in den Pflanzen bei zehnfacher Dosis höher als bei normaler Dosis.

Cypermethrin und Diclofop-methyl wurden sowohl bei empfohlener als auch bei zehnfacher Dosis in allen Pflanzenteilen nachgewiesen. Terbutylazin konnte dagegen bei normaler Dosis nur in den Wurzeln gemessen werden.

Bei der Unkrautbekämpfung im Nachauflaufverfahren mit Diclofop-methyl (Ackerbohnen) sowie mit Terbutylazin (Mais) ist ein möglicher Kontakt der Herbizide mit dem Boden nicht auszuschließen.

Aus den Ergebnissen dieser Versuche kann gefolgert werden, daß die auf den Boden gelangten Mengen Diclofop-methyl bzw. Terbutylazin durch die Pflanzen aufgenommen und in das Erntegut verlagert werden können. Bei sachgemäßer Anwendung wurde nach der Bodenapplikation dieser Herbizide die Höchstmenge für Rückstände im Erntegut von 0,1 mg/kg (Perkow und Ploss, 1994) nicht überschritten (Tab. 16).

In den Wurzeln, Blättern und Stengeln der Ackerbohnen unterschieden sich die Cypermethrinkonzentrationen zwischen normaler und zehnfacher Dosis um den Faktor zehn (Tab. 16).

5. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 16: Mittlere Konzentrationen ($n = 3$) von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin in den Pflanzen (Ackerbohnen und Mais) nach Bodenapplikation in einem Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)

Pflanzen	Pestizide	Höchstmenge in Pflanzen (mg/kg) ¹⁾	Dosis	Wirkstoffkonzentrationen (mg/kg TS)					
				Löß-Schwarzerde			Sand-Braunerde		
				Wurzel	Scho. / Kol.	Bl. und St.	Wurzel	Scho. / Kol.	Bl. und St.
Acker- bohnen	Cypermethrin	0,05	n-Dosis	0,03	0,07	0,58	0,03	0,12	0,66
			10f-Dosis	0,14	0,20	4,57	0,26	0,32	5,54
	Diclofop-methyl	0,1	n-Dosis	$8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0,09	0,02	$2 \cdot 10^{-3}$	0,13
			10f-Dosis	0,02	0,02	0,17	0,05	0,02	0,26
Mais	Cypermethrin	0,05	n-Dosis	1,36	0,48	1,18	0,92	0,54	2,61
			10f-Dosis	3,42	0,58	10,67	2,97	0,73	13,50
	Terbutyl-azin	0,1	n-Dosis	0,24	n.n.	n.n.	0,651	n.n.	n.n.
			10f-Dosis	4,74	0,05	0,38	6,87	0,06	0,47

¹⁾ Perkow und Ploss, 1994;

Scho. / Kol. = Schote / Kolben;

Bl. und St. = Blatt und Stengel; n.n. = nicht nachweisbar

Bei Mais wurden diese Unterschiede in den Cypermethrinkonzentrationen in der gleichen Größenordnung nur in den Blättern und Stengeln festgestellt (Tab. 16).

In den Kolben bzw. in den Schoten war die Differenz der Wirkstoffkonzentration zwischen normaler und zehnfacher Dosis nicht signifikant. Ein Einfluß der Biomasse (Ertrag) auf die Pestizidkonzentration ist hier auszuschließen, da in beiden Varianten keine signifikanten Ertragsunterschiede in Abhängigkeit von der Applikationsdosis festgestellt wurden.

Auch bei sachgemäßer Anwendung von Cypermethrin lagen die Konzentrationen in allen Pflanzenteilen nach der Bodenapplikation oberhalb der vorgeschriebenen Höchstmenge von 0,05 mg/kg (Perkow und Ploss, 1994). Dies stellt ein Risiko dar, da das Erntegut als Futter- bzw. Nahrungsmittel verwendet wird.

Obwohl Diclofop-methyl wie Terbuthylazin zu den Bodenherbiziden gehört, wurden in der ausgewerteten Literatur keine Untersuchungen über die Aufnahme dieses Herbizides durch Pflanzen aus dem Boden dokumentiert.

Bei der Untersuchung der Diclofop-methylgehalte von Pflanzen in Abhängigkeit von der Aufwandmenge kam Dahroug (1988) zu dem Ergebnis, daß drei Tage nach der Wurzelbehandlung mit ^{14}C -Diclofop-methyl (0,5, 1,0 und 2,0 l/ha) in toleranten Pflanzenarten bis zu 19,8% und in empfindlichen Arten sogar bis zu 56,8% der applizierten Menge enthalten war.

In den Versuchen mit Diclofop-methyl (G1/95) betrug die Zeitspanne zwischen Applikations- und Erntetermin 80 Tage. Das Herbizid wurde nach dem Auflauf der Ackerbohnen auf die Bodenoberfläche appliziert (s. Abschnitt 4.4).

Diclofop-methyl kann wie die meisten Pestizide im Boden abgebaut (Smith, 1977; Smith, 1979; Karanth et al., 1986) oder durch Bodenpartikel sorbiert werden (Koch und Hurle, 1978). Dadurch wird die Verfügbarkeit dieses Wirkstoffes für Pflanzen (Wurzeln) beschränkt.

Außerdem kann Diclofop-methyl in Pflanzen abgebaut werden (Perkow und Ploss, 1994). Demzufolge ist die Zeitspanne zwischen Applikations- und Erntetermin (80 Tage) als Grund für die geringen Anteile der applizierten Diclofop-methylmenge (4,57 bzw. 45,7 mg/Gefäß; s. Anlage, Versuchsplan 1), die in den Ackerbohnenpflanzen gefunden wurden, anzusehen.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Kontamination des Bodens bei der Unkrautbekämpfung in Maisbeständen mit normaler Aufwandmenge des Herbizids Terbutylazin führte zu keiner Belastung des Erntegutes. Bei den anderen Pestiziden ist dies in den Ackerbohnenbeständen (Cypermethrin und Diclofop-methyl) sowie in den Maisbeständen (Cypermethrin) nicht auszuschließen, blieben jedoch im beschriebenen Versuch bei Diclofop-methyl (Tab. 16) unterhalb der vorgeschriebenen Höchstmenge (0,1 mg/kg) (Perkow und Ploss, 1994).

5.4.2 Verteilung der Pestizide innerhalb der Pflanze

Pestizide im Boden können über die Wurzeln aufgenommen und in die oberirdischen Pflanzenteile geleitet werden. Besonders junge Wurzeln sind zur Stoffaufnahme befähigt, speziell die Zone unmittelbar hinter der Wurzelspitze. Ältere Wurzeln spielen für die Aufnahme eine untergeordnete Rolle (Koch und Hurle, 1978).

Nach dem Eintritt in die Wurzeln können die gelösten Chemikalien zunächst in die interzellulären Zwischenräume und die Zellwände der Wurzelrinde gelangen. Die Chemikalien können anschließend durch die Plasmalemma-Membranen in die Zellen der Wurzelrinde und der Endodermis aufgenommen werden. Danach erfolgt der Transport durch Diffusion, Plasmaflüsse oder andere passive Mechanismen (Koch und Hurle, 1978; Müller, 1986).

Nach der Bodenbehandlung wurden die Pestizide Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin ausschließlich durch die Wurzeln aufgenommen. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die Untersuchung der Verlagerung von Pestiziden im Transpirationsstrom (apoplasmatischer Transport).

Um den Transport der ausgewählten Pestizide in verschiedene Pflanzenteile zu überprüfen, wurden in dieser Arbeit unterschiedliche Wirkstoffkonzentrationen (normale und zehnfache Dosis) auf den Boden mit Pflanzenbestand appliziert.

Der Wirkstoff Cypermethrin wird, wie die meisten Insektizide, auf die Pflanzen appliziert. Obwohl Teile des Insektizids bei der Applikation auch auf den Boden gelangen können, gibt es keine Untersuchungen über die Cypermethrinverlagerung aus den Wurzeln in die oberirdischen Pflanzenteile.

Der Gefäßversuch mit Ackerbohnen ergab, daß zur Ernte 25 Tage nach der Bodenapplikation Cypermethrin sowohl in unterirdischen als auch in oberirdischen Pflanzenteilen nachgewiesen wurde. Der Wirkstoff wurde durch die Wurzeln aufgenommen und in Blätter, Stengel und Schoten verlagert (Abb. 12). Cypermethrin hat einen extrem niedrigen Dampfdruck ($2,3 \cdot 10^{-15}$ bei 20 °C) (s. Tab. 1, Abschnitt 4.1), so daß die Aufnahme durch die Blätter aus der Atmosphäre nach Verflüchtigung aus dem Boden auszuschließen ist.

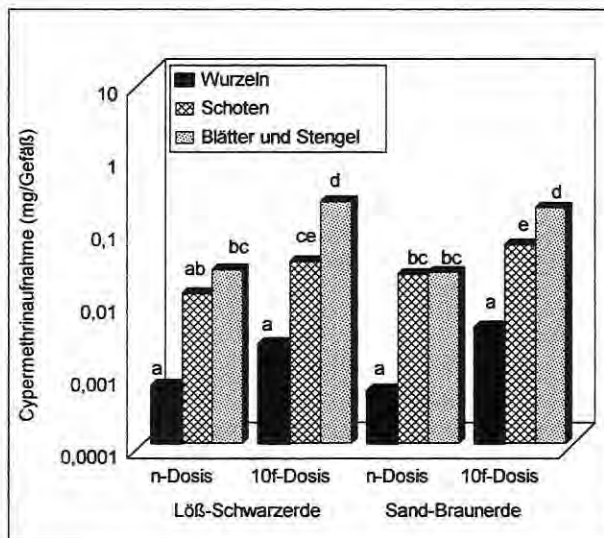


Abb. 12:
Cypermethrinaufnahme von
Ackerbohnen nach Boden-
applikation in einem Gefäß-
versuch mit Löß-Schwarzerde
und Sand-Braunerde (G1/95)

Bei Mais waren 57 Tage nach der Pestizidbehandlung des Bodens auch Pestizidrückstände in Wurzeln, Blättern, Stengeln und Kolben nachweisbar (Abb. 13), d.h. es erfolgte auch hier eine Verlagerung des Cypermethrin von unterirdischen zu oberirdischen Pflanzenteilen.

Pyrethroide sind stark lipophil und können in das Pflanzenmaterial eindringen (Schollmeyer und Wilhelm, 1984). Aufgrund des langsamen Abbaus von Cypermethrin in den Pflanzen von vier bis sechs Wochen (Wulf, 1985) kann während des Wachstums eine Verlagerung dieses Wirkstoffes von den Wurzeln zu anderen Pflanzenteilen stattfinden.

In Einklang mit den Untersuchungen zur Aufnahme von Diclofop-methyl aus Nährlösungen (s. Abschnitt 3.2) zeigen die vorliegenden Ergebnisse aus Gefäßversuchen mit Bodenkulturen,

5. Ergebnisse und Diskussion

daß der Wirkstoff zur Ernte 80 Tage nach der Behandlung des Bodens in allen Pflanzenteilen (Abb. 14) festgestellt wurde.

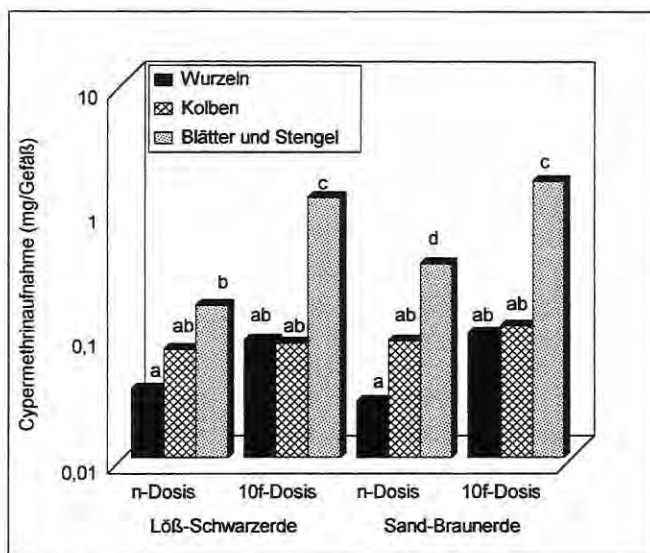


Abb. 13:
Cypermethrinaufnahme von Mais nach Bodenapplikation in einem Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)

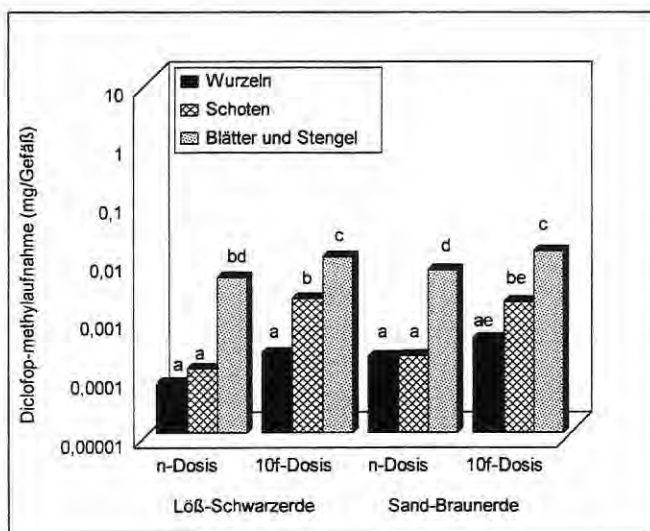


Abb. 14:
Diclofop-methylaufnahme von Ackerbohnen nach Bodenapplikation in einem Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)

In den Varianten mit Terbutylazin (Abb. 15) wurde der Wirkstoff zur Ernte 92 Tage nach Bodenapplikation nur bei zehnfacher Dosis in allen Pflanzenteilen nachgewiesen.

Die Aufnahme von Diclofop-methyl durch Ackerbohnen sowie Terbutylazin durch Mais war nur über die Wurzeln möglich. Da der Wirkstoff Diclofop-methyl nur sehr schwer flüchtig ist ($<1 \cdot 10^{-15}$ mbar Dampfdruck bei 20 °C) (s. Tab. 1, Abschnitt 4.1), kann die Aufnahme durch die Blätter ausgeschlossen werden. Die Aufnahme durch die Blätter aus der Atmosphäre nach Verflüchtigung aus dem Boden ist auch für Terbutylazin unbedeutend (Schroll et al., 1992).

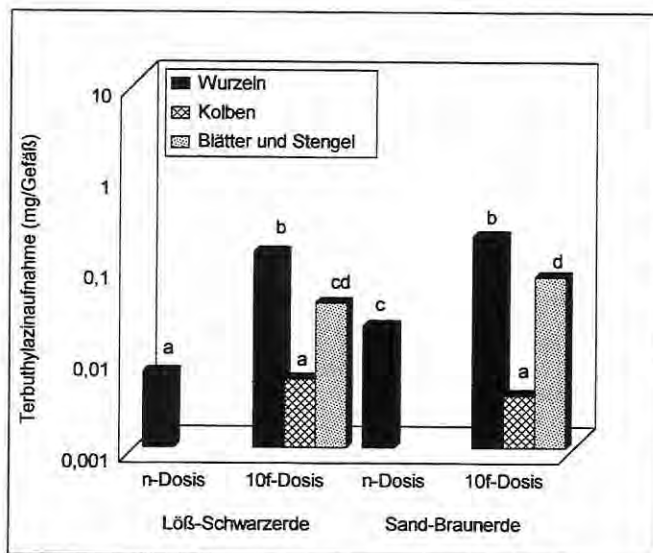


Abb. 15:
Terbutylazinaufnahme von
Mais nach Bodenapplikation
in einem Gefäßversuch mit
Löß-Schwarzerde und Sand-
Braunerde (G1/95)

Die Ergebnisse des Gefäßversuches G1/95 belegen, daß Diclofop-methyl sowie Terbutylazin während des Ackerbohnen- bzw. Maiswachstums von den Wurzeln zu anderen Pflanzenteilen verlagert wurden. Während Cypermethrin sowie Diclofop-methyl stärker in den Blättern und Stengeln als in anderen Pflanzenteilen (Wurzeln, Kolben/Schote) enthalten waren, lagen die Terbutylazinkonzentrationen nach der Bodenapplikation in den Wurzeln eindeutig höher als in oberirdischen Pflanzenteilen. Dies deutet darauf hin, daß Terbutylazin aus dem Boden durch Wurzeln zwar aufgenommen, aber nur schlecht in andere Pflanzenteile transportiert wurde.

5. Ergebnisse und Diskussion

Auf die Bodenoberfläche gelangendes Terbutylazin (bei der Applikation im Nachauflaufverfahren) belastet im Gegensatz zu Cypermethrin und Diclofop-methyl, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Umfang die oberirdischen Pflanzenteile.

5.4.3 Einfluß der Bodenart auf die Wirkstoffaufnahme durch Pflanzen

Auf die Aufnahme von Pflanzenschutzmitteln haben die Bodeneigenschaften einen bedeutenden Einfluß (Walker, 1972).

Die Aufnahme von Chemikalien aus den Böden durch die Pflanzen kann nur erfolgen, wenn diese sich in der Bodenlösung befinden und auch die zur Aufnahme fähigen Pflanzenorgane (Wurzeln) in dieser Zone sind.

Die Wirkstoffe **Cypermethrin** (Roberts und Standen, 1977; 1981; Sakata et al., 1986; IPCS, 1992; Ostiz und Kahn., 1994), **Diclofop-methyl** (Koch und Hurle, 1978) und **Terbutylazin** (Koch und Hurle, 1978; Lahm, 1996; Dousset et al., 1997; Lembrich, 1998) werden, wie die meisten Pestizide, durch Bodenpartikel sorbiert, besonders in Böden mit höherem organischen Kohlenstoff- oder Tongehalt.

Der organische Kohlenstoffgehalt des Bodens übt einen positiven Einfluß auf die Sorption der Pestizide aus und vermindert damit deren Verfügbarkeit und Pflanzenaufnahme (Hance et al., 1968; Weber, 1970; Trapp et al., 1990). Heinrich (1997) konnte in Untersuchungen mit Tieflehm-Fahlerde (0,37-0,70 % C_{org}) und Löß-Schwarzerde (1,57-3,07 % C_{org}) nachweisen, daß der Gehalt an Chemikalien (Lindan, Methoxychlor, Benzo(a)pyren und Fluoranthen) in den Pflanzen (Ackerbohnen, Mais und Möhren) mit dem Gehalt des Bodens an organischem Kohlenstoff negativ korrelierte. Aber auch ein höherer Tongehalt im Boden kann die Verfügbarkeit des Pestizids für Pflanzen reduzieren (Weber, 1970).

Süss und Füchsichler (1975) untersuchten in Klimakammerversuchen (20 °C) die Aufnahme eines ¹⁴C-markiertem s-Triazins (Atrazin) in zwei verschiedenen Böden durch Haferpflanzen. Bei gleichen Trockenmasseerträgen wurde eine Wirkstoffaufnahme durch Haferpflanzen von 27 % (bei 23 % Ton, 2,3 % C_{org}) und 46 % (bei 6 % Ton, 1,2 % C_{org}) nach 9 Wochen festgestellt.

Im Boden können die Pestizide abgebaut oder inaktiviert werden. Bei der Inaktivierung bleibt das Pestizidmolekül erhalten, ist aber durch vollständige Sorption nicht verfügbar für eine Aufnahme durch die Pflanzen und kann in der Regel nicht abgebaut werden (Koch und Hurle, 1978).

In der Literatur liegen keine Arbeiten zum Einfluß der Bodenart auf die Aufnahme von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin durch Pflanzen vor.

In den vorgelegten Untersuchungen war aufgrund des unterschiedlichen C_{org} - und Tongehaltes die Aufnahme von Cypermethrin, Diclofop-methyl sowie Terbutylazin durch Ackerbohnen bzw. Mais in Löß-Schwarzerde geringer als in Sand-Braunerde. Die Unterschiede zwischen den Bodenarten waren jedoch nur bei normaler Dosis signifikant (Tab. 17), da sich der Sorptionseinfluß bei steigender Applikationsdosis verringert haben dürfte.

Tab. 17: Aufnahme von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin durch Pflanzen (Ackerbohnen und Mais) nach Bodenapplikation in einem Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95) (n=3)

Pflanzen	Pestizide	Applika- tionsdosis	Wirkstoffaufnahme ($\mu\text{g}/\text{Gefäß}$)			
			Löß-Schwarzerde		Sand-Braunerde	
			Pflanze	s	Pflanze	s
Acker- bohnen	Cyper- methrin	n-Dosis	36,7 ^a	2,8	49,4 ^b	1,8
		10f-Dosis	227,2 ^a	21,7	232,9 ^a	12,7
	Diclofop- methyl	n-Dosis	3,7 ^a	0,6	8,4 ^b	0,8
		10f-Dosis	12,2 ^a	4,3	14,8 ^a	2,7
Mais	Cyper- methrin	n-Dosis	264,5 ^a	54,3	464,9 ^b	14,6
		10f-Dosis	1366,2 ^a	112,5	1839,7 ^a	167,4
	Terbutyl- azin	n-Dosis	6,7 ^a	0,5	21,3 ^b	0,5
		10f-Dosis	182,8 ^a	35,0	289,0 ^a	71,6

a, b = unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Unterschiede im Wirkstoffgehalt jede Einzelsubstanz innerhalb der Zeile, bei $\alpha < 0,05$

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Pflanzen auf Löß-Schwarzerde konnten aufgrund des höheren organischen Kohlenstoff- und Tongehaltes sowie der stärkeren Sorptionseigenschaften dieses Bodens nur relativ geringe Mengen von Wirkstoffen aufnehmen.

Die Ergebnisse des Gefäßversuches (G1/95) zeigen, daß die Bodenart und im gegebenen Versuch damit verknüpft die Struktur sowie Corg- und Tongehalt die Verfügbarkeit von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbuthylazin durch Ackerbohnen bzw. Mais nach der Bodenapplikation beeinflusst.

5.4.4 Bioakkumulationsfaktor

Der Bioakkumulationsfaktor ist eine dimensionslose Größe zur Charakterisierung der Stoffanreicherung in einem Organismus (Streit, 1991). Der Bioakkumulationsfaktor wird aus dem Quotienten zwischen der Wirkstoffkonzentration in einem Organismus und im umgebenden Medium berechnet (Topp et al., 1986; Dörfler et al., 1997).

Bei aquatischen Organismen unter Gleichgewichtsbedingungen ist dies ein konstanter Wert, der zur Quantifizierung der Akkumulationskapazität eines Fremdstoffs benutzt werden kann. Bei Pflanze und Boden, z.B. bei Gefäßversuchen, kann ein derartiger Wert keine konstante Größe sein, da einerseits die Pflanze sich nur zum Teil im Boden befindet und andererseits der Boden kein homogenes Medium darstellt, in dem die Konzentration eines Wirkstoffes überall gleich ist (Ernst, 1985; Dörfler et al., 1997).

Wird ein Pestizid auf die Bodenoberfläche appliziert, gewinnt die Tiefe der Bodenprobe, auf die der Bioakkumulationsfaktor bezogen wird, große Bedeutung. Einflußgrößen sind außerdem die Ausgangskonzentration des Wirkstoffs im Boden sowie die Versuchsdauer (Scheunert et al., 1986).

Im G1/95 wurde nach Behandlung des Bodens mit normaler bzw. zehnfacher Dosis der Pestizide eine Wartezeit bis zur Ernte der Pflanzen von 25 Tagen (bei Cypermethrin) und 80 Tagen (bei Diclofop-methyl) für Ackerbohnen und von 57 Tagen (bei Cypermethrin) und 92 Tagen (bei Terbuthylazin) für Mais festgesetzt (s. Tab. 5, Abschnitt 4.5).

Die in der Tabelle 18 dargestellten Werte für Bioakkumulationsfaktoren wurden aus dem Quotienten zwischen dem Wirkstoffgehalt in den Pflanzenmaterialien und im Boden ermittelt.

Tab. 18: Mittlere Bioakkumulationsfaktoren ($n=3$) von ausgewählten Pestiziden (Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin) für Ackerbohnen und Mais(Wurzel, Schoten/ Kolben, Blatt und Stengel sowie Gesamtpflanze) in einem Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)

Pflanzen	Pestizide	Applikationsdosis	Löß-Schwarzerde				Sand-Braunerde			
			Wurzel	Schote/Kolben	Blatt und Stengel	Gesamtpflanze	Wurzel	Schote/Kolben	Blatt und Stengel	Gesamtpflanze
Ackerbohnen	Cypermethrin	n-Dosis	$2 \cdot 10^{-4}$	0,004	0,008	0,012	$8,4 \cdot 10^{-5}$	0,003	0,005	0,008
		10f-Dosis	$1 \cdot 10^{-4}$	0,002	0,011	0,011	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,002	0,006	0,008
	Diclofop-methyl	n-Dosis	0,003 ¹⁾	0,006 ¹⁾	0,166 ¹⁾	0,172 ¹⁾	0,006 ¹⁾	0,006 ¹⁾	0,246 ¹⁾	0,261 ¹⁾
		10f-Dosis	$8 \cdot 10^{-4}$	0,007	0,035	0,043	0,002	0,009	0,0661	0,077
Mais	Cypermethrin	n-Dosis	0,022	0,045	0,102	0,168	0,011	0,034	0,140	0,184
		10f-Dosis	0,008	0,004	0,056	0,068	0,004	0,004	0,060	0,068
	Terbutylazin	n-Dosis	0,007	0,000	0,000	0,007	0,071	0,000	0,000	0,071
		10f-Dosis	0,031	0,001	0,009	0,040	0,061	0,001	0,022	0,085

¹⁾ = Bioakkumulationsfaktor wurde aus der Nachweisgrenze berechnet.

5. Ergebnisse und Diskussion

Für die Ermittlung der Transferfaktoren wurde die Gesamtpestizidkonzentration des Bodens zu Versuchsende aus den massenbezogenen Pestizidgehalten der 0-10 cm Bodenschicht (4,25 kg Boden/Gefäß bei Löß-Schwarzerde bzw. 5,44 kg Boden/Gefäß bei Sand-Braunerde) und der darunter liegenden Bodenschicht (6,35 kg/Gefäß bei Löß-Schwarzerde bzw. 7,12 kg/Gefäß bei Sand-Braunerde) berechnet.

Die aus dem Gefäßversuch ermittelten Bioakkumulationsfaktoren können nicht direkt auf Freilandbedingungen übertragen werden, weil das Verhältnis Wurzelmasse zu Bodensubstrat im Versuchsgefäß viel größer ist und das tägliche Gießen zur Erhaltung einer konstanten Bodenfeuchte die Transpirations-, Aufnahme- und Wachstumsraten der Pflanzen erhöhte (Hance und Führ, 1992).

Die Bioakkumulationsfaktoren für die untersuchten Wirkstoffe sind sehr viel kleiner als 1 (Tab. 18) und lagen generell bei der zehnfachen Dosis niedriger.

5.5 Einfluß der Applikationsart auf die Rückstandskonzentrationen ausgewählter Pestizide in den Kolben und Schoten (G1/95)

Die Früchte der ausgewählten Pflanzen werden als Futtermittel (Ackerbohnen- und Maiskörner) und Nahrungsmittel (Maiskörner) verwendet. Nach Applikation der ausgewählten Pestizide in Pflanzenbestände von Ackerbohnen oder Mais sind Rückstände dieser Wirkstoffe in deren Früchten nicht auszuschließen (siehe Abschnitte 5.3 und 5.4). Die Wirkstoffaufnahme kann dabei in Ackerbohnen- wie auch Maisbeständen sowohl durch die oberirdischen Pflanzenteile als auch durch Wurzeln erfolgen.

Um den Aufnahmeweg mit den niedrigsten Mengen an Pestizidrückständen in den Früchten zu ermitteln, wurden deren Rückstandsmenge in den Früchten bei Blatt- und Bodenapplikation verglichen.

In dem durchgeführten Versuch (G1/95) unterschieden sich die mittleren Pestizidrückstände in den Kolben und Schoten zwischen den beiden Applikationsarten.

Die Versuchsvarianten mit Ackerbohnen zeigten, daß die Rückstände von Cypermethrin und Diclofop-methyl (Tab. 19) in den Schoten unabhängig von der Applikationsdosis nach der Blattapplikation höher als nach der Bodenapplikation lagen, wobei diese Unterschiede nur bei normaler Dosis in der Versuchsvariante Cypermethrin signifikant waren. Das heißt, daß

unabhängig von der Applikationsart bei Anwendung von Diclofop-methyl in Ackerbohnenbeständen in den Schoten zum Erntetermin gleiche Wirkstoffmengen nachgewiesen werden können. Cypermethrin ist vorwiegend im Kontakt mit oberirdischen Pflanzenteilen gegen Insekten wirksam. Deshalb kommt in der landwirtschaftlichen Praxis Cypermethrin als Insektizid nur als Blattapplikation in Pflanzenbeständen zur Anwendung.

Tab. 19: Mittlere Rückstände (n=3) von Cypermethrin und Diclofop-methyl in den Schoten nach Blattapplikation und Bodenapplikation in einem Gefäßversuch (G1/95) mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde

Bodenart	Pestizide	Dosis	Wirkstoffrückstände (µg/Gefäß)			
			Blattapplikation		Bodenapplikation	
			Schoten	s	Schoten	s
Löß-Schwarzerde	Cypermethrin	n-Dosis	28,01 ^a	0,88	11,45 ^b	0,67
		10f-Dosis	40,99 ^c	18,43	31,67 ^c	12,46
	Diclofop-methyl	n-Dosis	1,85 ^a	0,24	1,83 ^a	0,05
		10f-Dosis	2,87 ^b	0,18	1,93 ^{ab}	0,71
Sand-Braunerde	Cypermethrin	n-Dosis	34,02 ^a	4,32	21,34 ^b	0,39
		10f-Dosis	54,31 ^c	7,13	54,05 ^c	3,37
	Diclofop-methyl	n-Dosis	1,19 ^a	0,34	1,20 ^a	0,02
		10f-Dosis	2,75 ^a	1,14	1,61 ^a	0,17

a, b,... = unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Unterschiede bei $\alpha < 0,05$ im Wirkstoffgehalt jede Einzelsubstanz innerhalb der Zeile

Bei Mais führten Blatt- und Bodenapplikationen mit Cypermethrin bei normaler Dosis nicht zu unterschiedlichen Rückständen in den Kolben (Tab.20). Bei zehnfacher Dosis lagen diese Rückstände nach der Blattapplikation um den Faktor 2 über denen der Bodenapplikation.

In den Varianten mit Terbutylazin (Tab. 20) waren bei normaler Dosis sowohl nach Blattapplikation als auch nach Bodenapplikation keine Rückstände in den Kolben nachweisbar. Bei zehnfacher Dosis lagen die Terbutylazinrückstände in den Kolben nach der Bodenapplikation sogar höher als nach der Blattapplikation. Dies spricht dafür, daß die Blattapplikation bei Anwendung von Terbutylazin in Maisbeständen zu bevorzugen ist.

5. Ergebnisse und Diskussion

Diclofop-methyl und Terbuthylazin sind sowohl nach Blattapplikation als auch nach Bodenapplikation gegen Unkräuter wirksam. Aus den Ergebnissen des durchgeführten Gefäßversuches (G1/95) kann gefolgert werden, daß die Applikationsart bei Anwendung der vom Hersteller empfohlenen Menge in Ackerbohnen- und Maisbeständen die Rückstände dieser Herbizide in den Früchten nicht beeinflußt.

Tab. 20: Mittlere Rückstände (n=3) von Cypermethrin und Terbuthylazin in den Kolben nach Blattapplikation und Bodenapplikation in einem Gefäßversuch (G1/95) mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde

Bodenart	Pestizide	Dosis	Wirkstoffrückstände (µg/Gefäß)			
			Blattapplikation		Bodenapplikation	
			Kolben	s	Kolben	s
<i>Löß-Schwarzerde</i>	Cypermethrin	n-Dosis	73,05 ^a	12,84	71,54 ^a	2,01
		10f-Dosis	187,88 ^b	59,30	80,45 ^c	14,73
	Terbuthylazin	n-Dosis	n.n.		n.n.	
		10f-Dosis	4,18 ^a	0,21	7,98 ^b	0,22
<i>Sand-Braunerde</i>	Cypermethrin	n-Dosis	87,60 ^a	7,62	84,13 ^a	5,94
		10f-Dosis	202,85 ^b	6,59	111,09 ^c	12,95
	Terbuthylazin	n-Dosis	n.n.		n.n.	
		10f-Dosis	5,05 ^a	0,36	8,14 ^b	0,32

a, b,... = unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Unterschiede bei $\alpha < 0,05$ im Wirkstoffgehalt jede Einzelsubstanz innerhalb der Zeile

5.6 Pestizidrückstände im Boden (G1/95)

5.6.1 Rückstände ausgewählter Pestizide im Boden nach Bodenapplikation

In der Literatur wurde berichtet, daß für die Sorption von Pestiziden selbst in mineralischen Böden mit geringen Humusgehalten der Gehalt an organischem Kohlenstoff eine größere Rolle als der von Tonmineralien spielt (Koch und Hurle 1978; Roberts und Standen, 1977; Lahm et al., 1991; IPCS, 1992; Dörfler et al. 1994; Lahm, 1996).

Bei Anwendung von Pestiziden in der Landwirtschaft ist ihr Eindringen in den Boden nicht vermeidbar. Auf Grund dessen wurde in dieser Arbeit der Frage nach Rückständen von

Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin im Boden nach Blatt- sowie Bodenapplikation nachgegangen.

Da die Pestizide, wie die meisten Chemikalien, im Boden ein Umweltrisiko darstellen, wurden die Rückstände ausgewählter Pestizide im Boden in Abhängigkeit von der Applikationsdosis, der Bodenart und dem Pflanzenbestand untersucht.

Die Ergebnisse in der Tabelle 21 weisen die Rückstände der ausgewählten Pestizide bei Bodenapplikationen in den Varianten ohne und mit Bewuchs aus.

Die mittleren Cypermethrinrückstände im Boden (Tab. 21) waren 57 Tage nach der Applikation in den Gefäßen ohne Bewuchs (bis zu 27,21 mg/Gefäß) signifikant höher als in denen mit Mais (bis zu 22,19 mg/Gefäß).

Die Cypermethrinrückstände der Varianten mit und ohne Ackerbohnen unterschieden sich nicht. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Bodenprobenahme in den Gefäßen mit Ackerbohnen zeitiger (25 Tage nach der Applikation) als in den Gefäßen ohne Bewuchs (57 Tage nach der Applikation) erfolgte.

Der mittlere Bioakkumulationsfaktor von Cypermethrin war sowohl in den Varianten mit Ackerbohnen als auch in den mit Maispflanzen kleiner als 1 (s. Tab. 18, Abschnitt 5.4.4). Dies spricht dafür, daß die geringen Cypermethrinrückstände in den Bodenproben bei der Variante mit Pflanzen im Vergleich zu den Varianten ohne Bewuchs nicht nur auf die Aufnahme sondern auch auf den Einfluß des Wurzelsystems auf die mikrobiellen Prozesse im Boden zurückzuführen sind.

Die mittleren Rückstände von Diclofop-methyl (Tab. 21) waren im Boden 80 Tage nach der Applikation der vom Hersteller empfohlenen Dosis in den Gefäßen mit Ackerbohnen praktisch nicht nachweisbar und in denen ohne Bewuchs sehr gering. Das entspricht den Angaben zu Diclofop-methylrückständen in der Literatur und ist hauptsächlich in dem raschen Abbau des Wirkstoffes begründet.

Die Terbutylazintrückstände (Tab. 21) betrugen 92 Tage nach der Behandlung im Boden 1,42-11,31 mg/Gefäß in Varianten ohne Bewuchs und 0,27-5,82 mg/Gefäß in den Maisvarianten. Da der Bioakkumulationsfaktor von Terbutylazin für Mais auch unter 1 lag (s. Tab. 18, Abschnitt 5.4.4), wird auch hier der Einfluß des Wurzelsystems auf mikrobielle Abbauprozesse im Boden deutlich.

5. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 21: Mittlere Rückstände (mg/Gefäß; n=3) von Cypermethrin, Dicofof-methyl und Terbutylazin in Löß-Schwarzerde und Sand- Braunerde nach Bodenapplikation in einem Gefäßversuch mit bzw. ohne Bewuchs (G1/95)

Pestizide	Varianten	Löß-Schwarzerde				Sand-Braunerde			
		n-Dosis		10f-Dosis		n-Dosis		10f-Dosis	
		Boden	s	Boden	s	Boden	s	Boden	s
<i>Cypermethrin</i>	ohne Bewuchs	2,73 ^a	0,016	25,30 ^b	0,218	2,71 ^a	0,091	27,21 ^b	1,522
	mit Mais	1,60 ^c	0,108	21,41 ^d	0,106	1,77 ^c	0,228	22,19 ^d	0,649
	mit Ackerbohnen	2,55 ^a	0,396	24,63 ^b	1,143	2,70 ^a	0,103	26,72 ^b	0,440
<i>Dicofof-methyl</i>	ohne Bewuchs	0,01 ^a	0,001	0,32 ^b	0,051	0,02 ^a	0,004	0,384 ^b	0,002
	mit Ackerbohnen	0,01 ¹⁾	n.b.	0,27 ^c	0,008	0,01 ¹⁾	n.b.	0,28 ^c	0,002
<i>Terbutylazin</i>	ohne Bewuchs	1,57 ^a	0,096	10,71 ^b	0,363	1,42 ^a	0,086	11,31 ^b	0,328
	mit Mais	0,29 ^c	0,055	4,56 ^d	0,40	0,34 ^c	0,003	5,82 ^d	0,164

a, b, ... = unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Unterschiede bei $\alpha < 0,05$ im Wirkstoffgehalt jedes Einzelpestizids

1) = Wirkstoffrückstände wurden aus der Nachweisgrenze berechnet

n.b. = nicht berechnet

In der Literatur wird berichtet, daß sogar 120 Tage nach der Bodenbehandlung Terbutylazin im Boden nachweisbar war (Mokry, 1991). Die bisher durchgeführten Untersuchungen mit einer Versuchsdauer von über 90 Tagen (Wartezeit für Terbutylazin) erfolgten auf Boden ohne Bewuchs. In der Landwirtschaft wird Terbutylazin in Pflanzenbestände appliziert, wobei die Wurzeln die mikrobiellen Prozesse im Boden und damit den Terbutylazinabbau (Nordmeyer et al., 1991) beeinflussen können.

Bei zehnfacher Dosis war die Rückstandsmenge aller ausgewählten Pestizide signifikant höher als bei normaler Dosis. Eine Überschreitung der vom Hersteller empfohlenen Aufwandmenge an Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin kann zur Schadstoffbelastung der Böden führen. Kritisch ist das insbesondere für Cypermethrin und Terbutylazin, da diese beiden Pestizide im Gegensatz zum Diclofop-methyl im Boden langsamer abgebaut werden.

Trotz großer Unterschiede in den Eigenschaften der verwendeten Böden (s. Tab. 2, Abschnitt 4.2), zeigte sich sowohl in den Varianten mit und ohne Bewuchs kein signifikanter Einfluß der Bodenart und des Corg- bzw. Tongehaltes auf die Pestizidrückstände.

Aus den Ergebnissen dieses Versuches (G1/95) kann gefolgert werden, daß die in den Boden gelangten Pestizide auch bei Einhaltung der vorgeschriebenen Wartezeit und sachgemäßer Anwendung in den Pflanzenbeständen durch Kulturen aufgenommen werden können. Das ist problematisch, weil bei den Rückständen von Cypermethrin oder Terbutylazin im Boden die Verfügbarkeit für die Pflanzen und mögliche Anreicherungen in der Nahrungskette nicht auszuschließen sind.

Die Rückstandsmengen von Cypermethrin, Diclofop-methyl sowie Terbutylazin im Boden lagen in den Varianten mit Pflanzenbeständen niedriger als in den Versuchsvarianten ohne Bewuchs. Die Differenzen der Rückstandsmengen dieser Pestizide waren in Abhängigkeit von den Pflanzenbeständen mit Ausnahme der Ackerbohnenvariante mit Cypermethrin signifikant (Tab. 21).

In der landwirtschaftlichen Praxis sind nach Bodenapplikationen Wirkstoffrückstände der untersuchten Pestizide im Boden (mit und ohne Bewuchs) auch bei der vom Hersteller empfohlenen Dosis nicht auszuschließen.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Verteilung einer Substanz im Boden beruht hauptsächlich auf Massentransport und Diffusion. Die größte Bedeutung hat der Massentransport. Bodenrisse, Regenwurgänge sowie Grobporen (größer als 50 µm) sind schnell drainierende Röhren, in denen Wasser und damit auch Pestizide (gelöst im Wasser oder sorbiert an kleine Bodenpartikel) transportiert werden können (Koch und Hurle, 1978; Mader, 1994).

Wenngleich Cypermethrin sehr stark von Bodenpartikeln sorbiert wird (Schollmeyer und Wilhelm, 1984, IPCS, 1992), muß auch mit dessen Verlagerung in den Wurzelraum und darüber hinaus gerechnet werden.

Diclofop-methyl und Terbutylazin wirken nach der Bodenapplikation gegen Unkräuter in den Ackerbohlen- bzw. Maisbeständen (BBA, 1998) und können somit in den Wurzelraum als auch in tiefere Bodenschichten eindringen.

Deshalb wurde nach der Bodenapplikation die Tiefenverteilung der Pestizide Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin im Boden untersucht. Dazu wurde nach Versuchsende in der jeweiligen Variante die Bodenschicht 0-10 cm (3,91 kg Löß-Schwarzerde; 4,62 kg Sand-Braunerde) und die darunter liegende Schicht (5,84 kg Löß-Schwarzerde; 6,35 kg Sand-Braunerde) in den Gefäßen auf Rückstände der applizierten Pestizide untersucht.

Sorptionskapazität und Bodenart beeinflussen die Verteilung des Cypermethrins. Im Sandboden ist entsprechend der geringeren Sorptionskapazität und der gröberen Bodenart (hoher Grobporenanteil) die Sorption geringer und das Potential zur Verlagerung größer. Die Kombination beider Faktoren ergibt in den Varianten ohne Bewuchs 57 Tage nach der Applikation eine gleichmäßige Verteilung über die gesamte Tiefe der Gefäße mit Sand-Braunerde während bei Löß-Schwarzerde die Rückstände des Cypermethrins vermehrt in der oberen Schicht der Gefäße zu finden sind.

In der Sand-Braunerde war die Wirkstoffmenge über den gesamten Boden gleichmäßig verteilt. Die unterschiedliche Verteilung von Cypermethrin zwischen beiden Bodenarten zeigt, daß sich dieses Insektizid auf sandigen Böden leichter durch Wassergabe in die Unterschichten verlagern kann. Dies läßt sich mit der Anzahl der Grobporen pro Bodenvolumen begründen.

In den Ackerbohnenvarianten war zur Ernte (25 Tage nach der Bodenapplikation) die mittlere Cypermethrinmenge der beiden Böden unabhängig von der Applikationsdosis in der oberen Bodenschicht signifikant höher als in der unteren (Abb. 17).

Im Gegensatz zu Mais war in den Gefäßen mit Ackerbohnen die Hauptmenge der Wurzeln in der oberen 10 cm-Bodenschicht. Durch das Wurzelsystem der Pflanzen wurde das Porenvolumen des Bodens erhöht.

Im Falle von Mais (Abb. 18) bewirkte die Erhöhung des Porenvolumens in Löß-Schwarzerde gegenüber der Variante ohne Bewuchs (Abb. 16) in beiden Bodenschichten eine Angleichung der Cypermethrin-Rückstände.

Der Einfluß des Wurzelsystems der Ackerbohnen (Abb. 17) zeigte sich dagegen bei der Sand-Braunerde. Dort wurden in der oberen Bodenschicht signifikant höhere Cypermethringehalte nachgewiesen.

Diese Effekte können daraus resultieren, daß die Beprobung der Ackerbohnenvariante (25 Tage nach Applikation) nach kürzerer Zeit als bei den Maisvarianten (57 Tage nach Applikation) erfolgte und außerdem Mais aufgrund der längeren Wachstumszeit mehr Wasser erhalten hat.

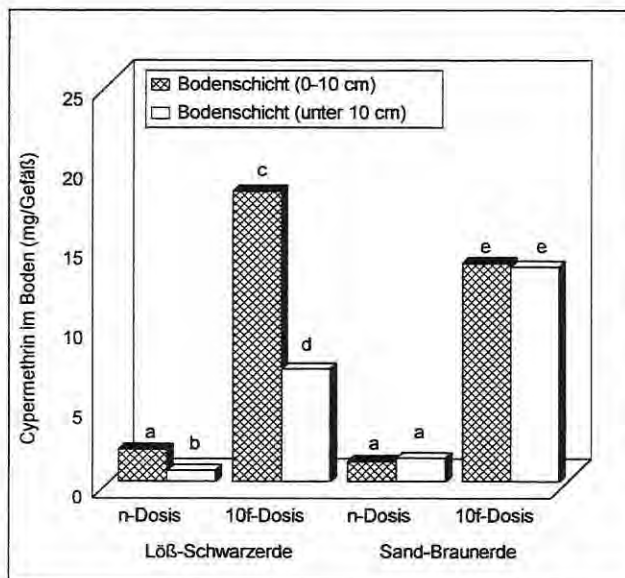


Abb. 16:
Cypermethrinmenge in unterschiedlichen Bodenschichten in der Variante ohne Bewuchs (57 Tage nach der Applikation) im Gefäßversuch. (G1/95)

5. Ergebnisse und Diskussion

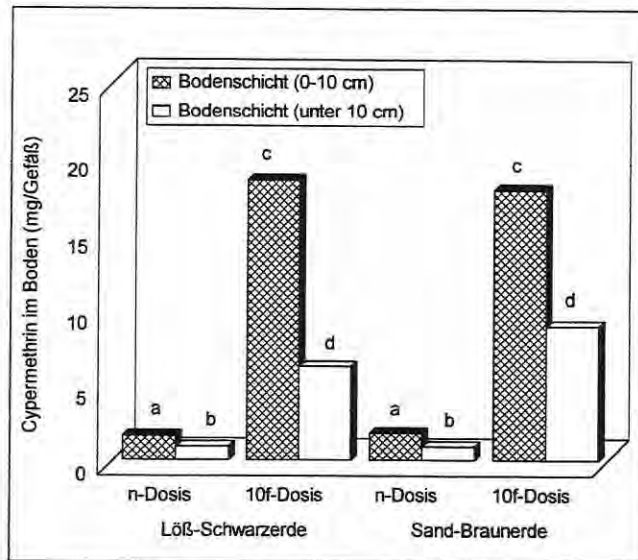


Abb. 17:
Cypermethrinmenge in unterschiedlichen Bodenschichten in der Variante mit Ackerbohnen (25 Tage nach Bodenapplikation) im Gefäßversuch (G1/95)

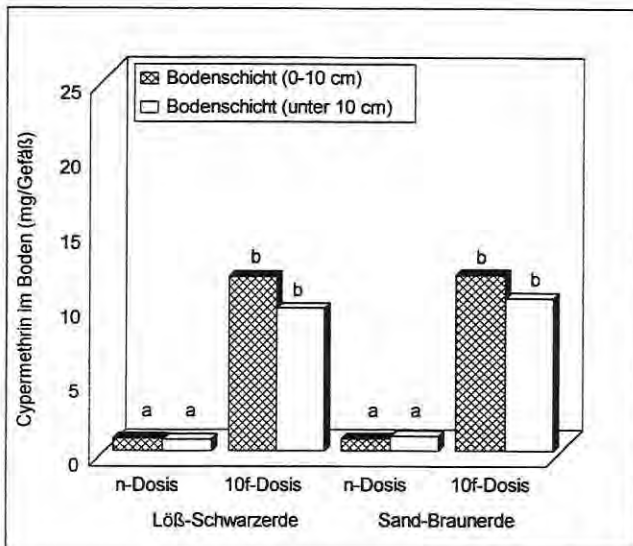


Abb. 18:
Cypermethrinmenge in unterschiedlichen Bodenschichten in der Variante mit Mais (57 Tage nach Bodenapplikation) im Gefäßversuch (G1/95)

Aus den Ergebnissen des Gefäßversuches (G1/95) kann abgeleitet werden, daß Cypermethrin in beiden Böden in die Schicht unterhalb von 10 cm gelangt ist. Es ist anzunehmen, daß durch das Gießen während der Versuchsdauer das nicht sorbierte Cypermethrin mit dem Wasser nach der Behandlung der Bodenoberfläche in die untere Schicht transportiert wurde.

Rückstände von Diclofop-methyl (80 Tage nach der Applikation) wurden sowohl in den Varianten ohne Bewuchs (Abb. 19) als auch in den Ackerbohnenvarianten (Abb. 20) nur in der oberen Bodenschicht festgestellt.

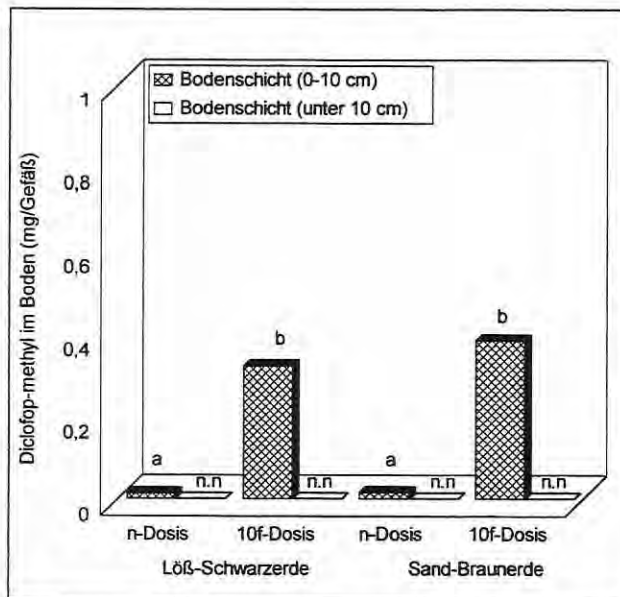


Abb. 19:

Diclofop-methyl in unterschiedlichen Bodenschichten in der Variante ohne Bewuchs (80 Tage nach Bodenapplikation) im Gefäßversuch (G1/95)

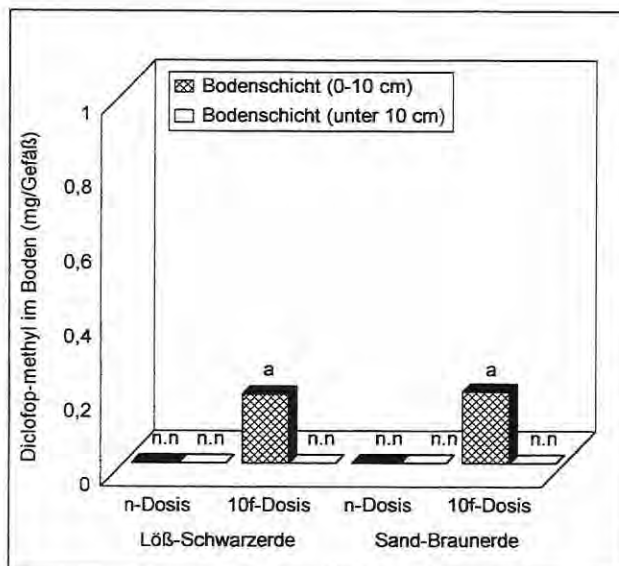


Abb. 20:

Diclofop-methyl in unterschiedlichen Bodenschichten in der Variante mit Ackerbohnen (80 Tage nach Bodenapplikation) im Gefäßversuch (G1/95)

5. Ergebnisse und Diskussion

In den Gefäßen mit Ackerbohnen waren sogar bei normaler Dosis die Rückstände von Diclofop-methyl in beiden Bodenschichten nicht nachweisbar.

Diese Ergebnisse zeigen, daß Diclofop-methyl von der Bodenoberfläche sehr schlecht durch Wasser in tiefere Schichten transportiert werden kann. Bei sachgemäßer Anwendung von Diclofop-methyl als Herbizid in Ackerbohnenbeständen kann demzufolge ein Eindringen des Wirkstoffs in die Nahrungskette durch Kulturpflanzen sowie in das Grundwasser ausgeschlossen werden.

Die mittlere Terbutylazinmenge war 92 Tage nach der Applikation sowohl in den Varianten ohne Bewuchs als auch in den Maisvarianten (Abb. 21) in der oberen Bodenschicht (Abb. 22) signifikant höher als in der darunterliegenden. In den Maisvarianten wurde bei normaler Dosis kein Terbutylazin in der Bodenschicht unter 10 cm nachgewiesen.

Die Terbutylazinmenge in den Maisvarianten war geringer als in den Varianten ohne Bewuchs. Trotzdem wurde in der Bodenschicht unter 10 cm bei zehnfacher Dosis eine höhere Wirkstoffmenge in den Gefäßen mit Mais als in denen ohne Bewuchs festgestellt.

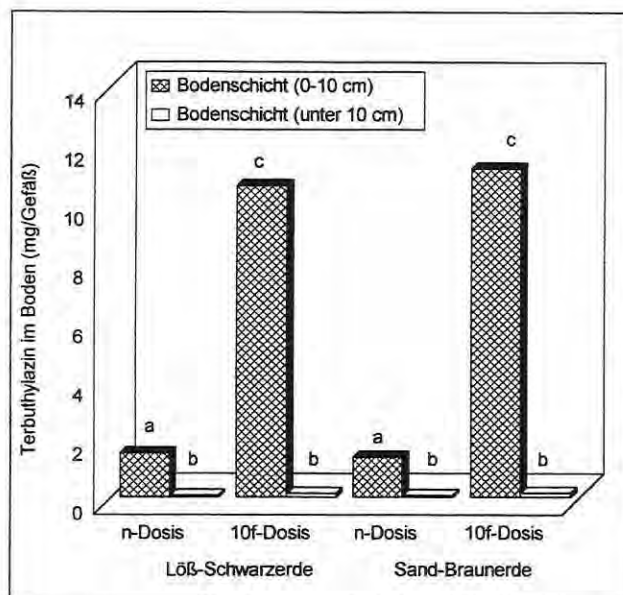


Abb. 21:
Terbutylazin in unterschiedlichen Bodenschichten in der Variante ohne Bewuchs (92 Tage nach Bodenapplikation) im Gefäßversuch (G1/95)

Grund dafür ist die höhere Wassergabe auf die Gefäße mit Mais als auf die Varianten ohne Bewuchs. Das heißt, Terbutylazin kann sich bei unsachgemäßer Anwendung in die untere Bodenschicht verlagern. Damit übereinstimmende Ergebnisse wurden in der Literatur zur Verlagerung von Terbutylazin im Boden beschrieben (Schlegert, 1997; Lahm, 1996; Geiselhart, 1994; Pankratz, 1992).

Aus den Ergebnissen der Gefäßversuche ist ersichtlich, daß die ausgewählten Pestizide, mit Ausnahme von Diclofop-methyl, nach der Bodenapplikation in untere Bodenschichten gelangen können.

Bei unsachgemäßer Anwendung von Cypermethrin und Terbutylazin zeigten sich Umweltrisiken. Gelangen diese Pestizide auf den Boden, werden sie sowohl von Pflanzen aufgenommen als auch im Boden verlagert, eventuell bis in das Grundwasser.

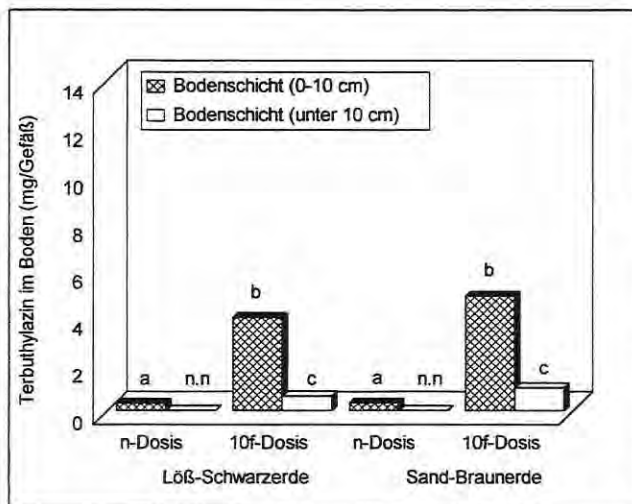


Abb. 22:
Terbutylazin in unterschiedlichen Bodenschichten in der Variante mit Mais (92 Tage nach Bodenapplikation) im Gefäßversuch (G1/95)

5.6.2 Rückstände ausgewählter Pestizide im Boden nach Blattapplikation

In der Landwirtschaft werden die ausgewählten Pestizide auf die oberirdischen Pflanzenteile appliziert. Bisher fehlen jedoch Untersuchungen über die Rückstände von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin im Boden nach der Behandlung der oberirdischen Pflanzenteile.

5. Ergebnisse und Diskussion

Pestizide können über die Wurzeln nicht nur aufgenommen, sondern auch ausgeschieden werden (Koch und Hurle, 1978). Diesem Prozeß wurde in dieser Arbeit ebenfalls nachgegangen.

Nach Bieringer (1981) hat Regen 30 Minuten nach der Blattapplikation von Diclofop-methyl nur einen geringen Einfluß auf die Herbizidwirkung und auch 3 Stunden später sind keine Wirkungsverluste durch Abwaschung festzustellen. Das bedeutet, daß nach der Blattapplikation Diclofop-methyl durch nasse Deposition kaum in den Boden gelangen kann.

Durch die äußerst geringe Wasserlöslichkeit des Wirkstoffes und den geringen Dampfdruck wird auch aus dem Spritzbelag kein Cypermethrin durch Regen ausgewaschen oder verflüchtigt (auch nicht bei höherer Temperatur) (Schollmeyer und Wilhelm 1984).

Die im Versuch (G1/95) auf grüne Pflanzenteile aufgetragenen Pestizide (Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin) wurden trotz Abdeckung des Bodens bei der Applikation in den Bodenproben nachgewiesen.

Die mittlere Cypermethrinmenge (G1/95) lag in beiden Böden sowohl in den Varianten mit Ackerbohnen sowie in den Maisvarianten bei zehnfacher Dosis signifikant höher als bei normaler Dosis (Tab. 22).

Die Probenahme in den Ackerbohnenvarianten erfolgte 25 Tage nach der Blattapplikation. Hier war die Cypermethrinmenge im Boden (bis zu 1,43 mg/Gefäß) höher als in den Maisvarianten (bis zu 0,71 mg/Gefäß), wo die Probenahme 57 Tage nach der Blattapplikation durchgeführt wurde. Ein wahrscheinlicher Einfluß der Zeit und damit vermehrter Abbau kann demzufolge bei der Maisvariante nicht ausgeschlossen werden.

Diclofop-methyl ebenso wie Terbutylazin wurden nach der Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen der Ackerbohnen bzw. Mais nur bei zehnfacher Dosis im Boden gemessen (Tab. 22).

Bei sachgemäßer Blattapplikation der beiden Herbizide sind Rückstände im Boden nicht zu finden und eine Aufnahme durch nachfolgende Kulturen ist somit auszuschließen. Grund für die geringen Rückstände dieser Herbizide im Boden ist deren geringe Translokation in den Pflanzen zu den Wurzeln (s. Tab. 15, Abschnitt 5.3). Offenbar gelangten nur geringe Anteile der applizierten Herbizide in die Wurzeln und dementsprechend wurde auch nur sehr wenig Wirkstoffmenge ausgeschieden.

Tab. 22: Mittlere Rückstände (n=3) von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbuthylazin in Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde nach Blatt-applikation in einem Gefäßversuch (G1/95)

Pflanzen	Pestizide	Wirkstoffrückstände (mg/Gefäß)									
		Löß-Schwarzerde					Sand-Braunerde				
		n-Dosis		10f-Dosis			n-Dosis		10f-Dosis		
		Boden	s	Boden	s	Boden	Boden	s	Boden	s	s
<i>Ackerbohnen</i>	Cypermethrin	0,591 ^a	0,0488	1,426 ^b	0,0743	0,659 ^a	0,2240		1,202 ^b	0,0941	
	Diclofop-methyl ¹⁾	0,008 ²⁾	n.b.	0,484 ^a	0,0424	0,009 ²⁾	n.b.		0,593 ^a	0,0304	
<i>Mais</i>	Cypermethrin	0,087 ^a	0,0021	0,705 ^b	0,0557	0,064 ^a	0,0039		0,714 ^b	0,0469	
	Terbuthylazin	0,052 ²⁾	n.b.	0,280 ^b	0,0093	0,055 ²⁾	n.b.		0,375 ^b	0,0345	

a, b, ... = unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Unterschiede bei $\alpha < 0,05$ im Wirkstoffgehalt jedes Einzelpestizids innerhalb der Zeile

¹⁾ = Wirkstoffrückstände in den oberen Bodenschichten (0-10 cm)

²⁾ = Wirkstoffrückstände wurden aus der Nachweisgrenze berechnet

n.b. = nicht berechnet

5. Ergebnisse und Diskussion

In den durchgeführten Experimenten können die Pestizide nach der Blattapplikation nur über die Wurzeln, wahrscheinlich hauptsächlich in Form von Exsudaten, in den Boden gelangt sein. Nach Behandlung der oberirdischen Pflanzenteile mit normaler Dosis wurde weder Diclofop-methyl noch Terbutylazin im Boden nachgewiesen. Bei höherer Dosis ist allerdings mit Wirkstoffrückständen im Boden zu rechnen.

5.7 Einfluß der Applikationsart auf die Rückstandskonzentrationen ausgewählter Pestizide im Boden (G1/95)

In der Praxis ist eine Applikation von Pestiziden als reine Blatt- bzw. Bodenbehandlung mit den üblichen Geräten kaum oder sehr schwierig durchführbar. Es ist aber vorteilhaft zu wissen, bei welcher Applikationsart eine geringere Belastung des Bodens mit Pestiziden am Ende einer Vegetationsperiode erzielt werden kann. Dementsprechend wurde in dieser Arbeit die Frage nach dem Einfluß der Applikationsart auf die Rückstände von Pestiziden im Boden näher behandelt.

Die Applikation der Pestizide erfolgte im G1/95 (Abschnitt 4.4) sowohl auf oberirdische Pflanzenteile als auch auf die Bodenoberfläche unter gleichen Versuchsbedingungen und gleicher Versuchsdauer.

Im Versuch G1/95 waren die Rückstände von Cypermethrin (Abb. 23 und 24) und Terbutylazin (Abb. 25) nach der Bodenapplikation sowohl in der oberen Bodenschicht (0-10 cm) als auch in der unteren Schicht signifikant höher als nach der Blattbehandlung.

Die Cypermethrinrückstände wurden in allen Varianten, auch bei Applikation der vom Hersteller empfohlenen Menge, in beiden Bodenschichten festgestellt. Das nach Applikation in die Pflanzenbestände auf die Bodenoberfläche gelangende Cypermethrin belastet den Standort am meisten. Da Cypermethrin vom Hersteller zur Blattapplikation gegen Insekten empfohlen wird (BBA, 1998), sollte bei der Anwendung ein Kontakt mit dem Boden vermieden werden.

In den Varianten mit Terbutylazin waren bei normaler Dosis die Rückstände im Boden nach Blattapplikation im Gegensatz zur Bodenapplikation nicht nachweisbar (Abb. 25, Tab. 15). Dies belegt, daß Terbutylazin nach Bodenapplikation nur in geringerem Ausmaß durch Mais

aufgenommen wird und sich in andere Pflanzenteile verlagert (Tab.16). Demzufolge ist nach der Applikation von Terbutylazin auf die Bodenoberfläche mit Rückständen im Boden zu rechnen, was zur Belastung des Standortes führen kann.

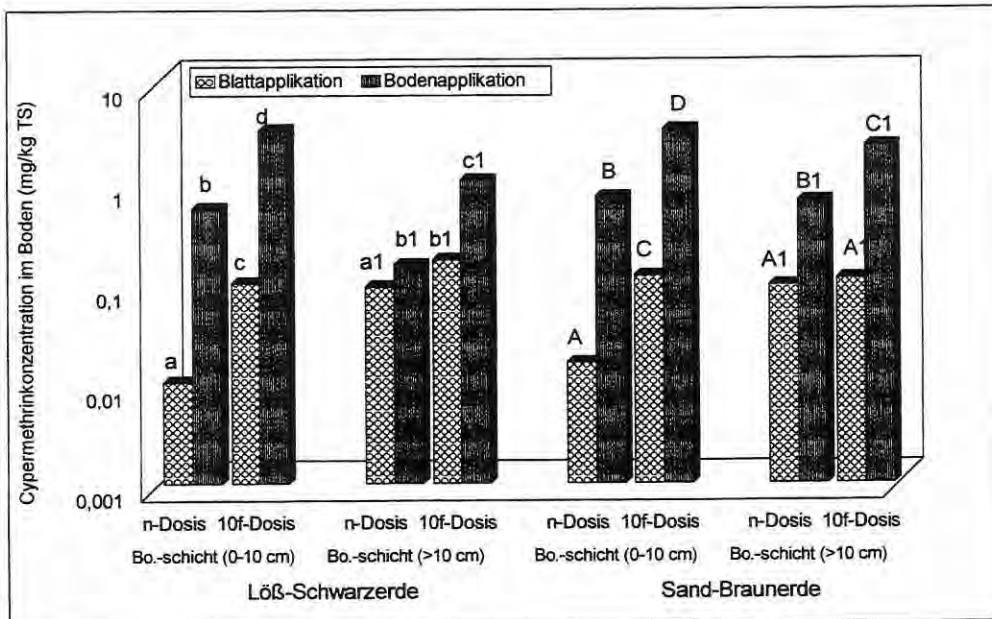


Abb. 23: Cypermethrinrückstände in unterschiedlichen Bodenschichten in Abhängigkeit von der Applikationsart in einem Gefäßversuch mit Ackerbohnen

Nach Bodenapplikation lagen die Konzentrationen von Diclofop-methyl mit 0,04 und 0,07 mg/kg (Sand-Braunerde bzw. Löß-Schwarzerde) signifikant niedriger als nach der Blattapplikation mit 0,12 und 0,13 mg/kg (Löß-Schwarzerde bzw. Sand-Braunerde).

Die Rückstände von Diclofop-methyl waren nur in oberen Bodenschichten (0-10 cm) nachweisbar. Als Grund dafür kann bei Bodenapplikation der positive Einfluß des Wurzelsystems auf den Abbau von Diclofop-methyl im Bodenmaterial sowie die Wurzelnaufnahme angesehen werden, da dies im Gegensatz zur Wurzel ausscheidung bei Blattapplikation eine Konzentrationsabnahme dieses Herbizids in den Boden begünstigt.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der vorgelegten Experimente ergaben, daß bei Diclofop-methyl im Gegensatz zum Cypermethrin und Terbutylazin nach der Anwendung in den Pflanzenbeständen bei normaler Dosis, unabhängig von der Applikationsart, geringe oder keine Rückstände im Boden nachweisbar sind. Bei Überschreitung der vom Hersteller empfohlenen Menge sind aber auch Diclofop-methyl Wirkstoffrückstände im Boden nicht auszuschließen.

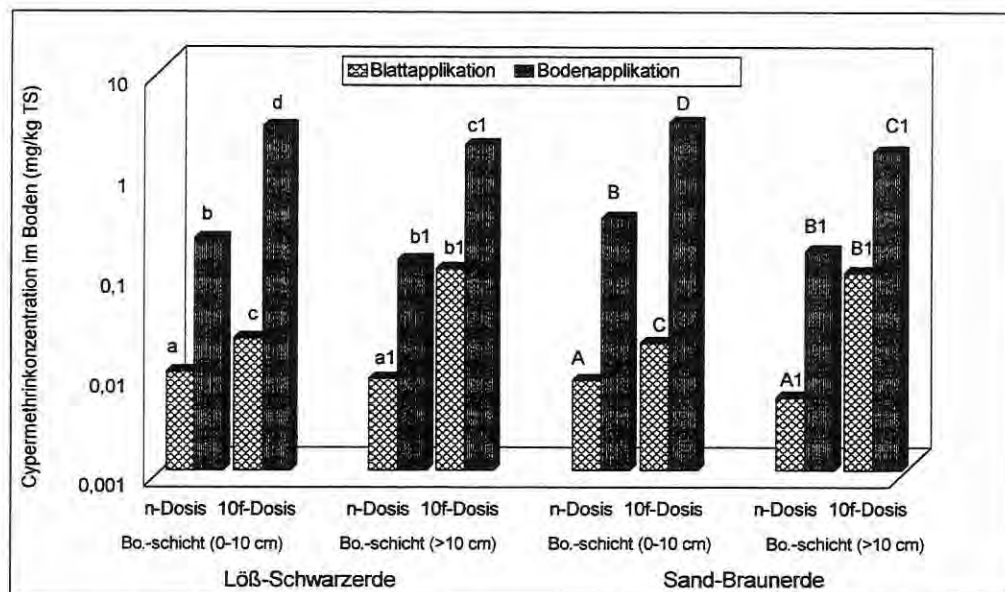


Abb. 24: Cypermethrinrückstände in unterschiedlichen Bodenschichten in Abhängigkeit von der Applikationsart in einem Gefäßversuch mit Mais

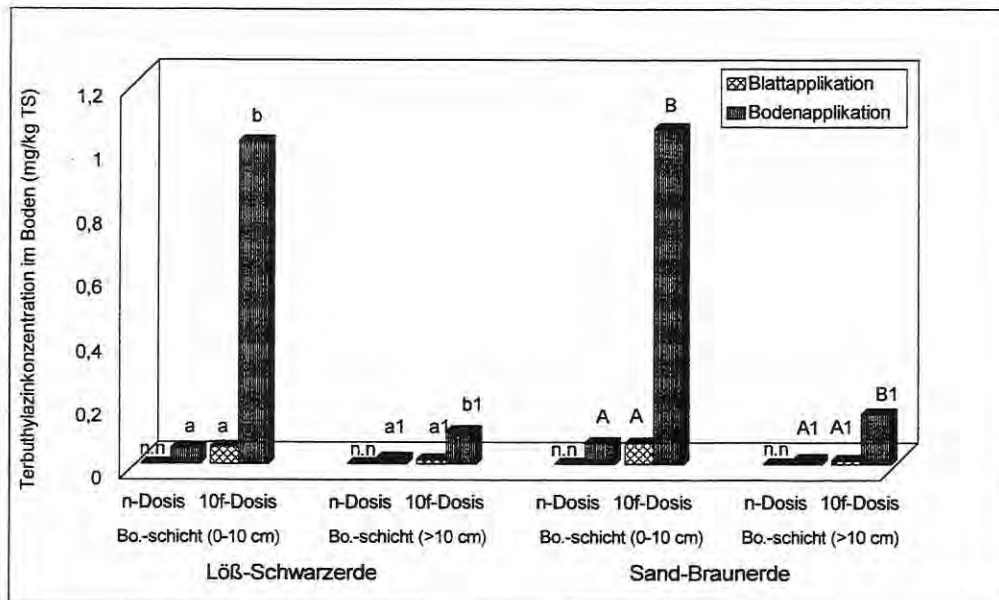


Abb. 25: Terbutylazinrückstände in unterschiedlichen Bodenschichten in Abhängigkeit von der Applikationsart in einem Gefäßversuch mit Mais

5.8 Modellhafter Gefäßversuch zur Untersuchung des Transportes von ausgewählten Pestiziden nach Blattapplikation innerhalb der Pflanze und zum Boden (G2/96)

Um die Aufnahme und Verlagerung von Wirkstoffen in der Pflanze über den Versuch in 5.3 und 5.6.2 weiter zu spezifizieren, wurden im G2/96-Versuch zusätzliche Proben bereits 2 Tage nach Applikation der Pestizide genommen.

Diese Untersuchung erfolgte, wie im G1/95, mit dem Handelspräparat der entsprechenden Pestizide (unmarkierter Wirkstoff). Die erzielten Ergebnisse beziehen sich auch hier auf die Gesamtrückstände des Ausgangsproduktes und nicht auf die einzelnen Umwandlungsprodukte (Metabolite). Im G2/96 kamen nur die oberirdischen Teile von Ackerbohnen bzw. Mais bei der Applikation mit dem Wirkstoff in Kontakt (s. Abschnitt 4.4).

5. Ergebnisse und Diskussion

Es wird besonders hervorgehoben, daß die Gefäße beim G2/96 von der Aussaat bis zum Erntetermin mit Plastikfolie abgedeckt waren, um eine Kontamination des Bodens durch die Pestizide während der Vegetationsperiode auszuschließen. Für diese Experimente wurde modellhaft eine extrem hohe Menge an Pestiziden (hundertfache Dosis der empfohlenen Pestizidmenge) appliziert, damit die Prozesse in den untersuchten Proben (Pflanzen und Boden) mit größerer Sicherheit erfaßt werden konnten.

Bereits zwei Tage nach der Behandlung der oberirdischen Pflanzenteile wurden Wirkstoffrückstände ausgewählter Pestizide in den Wurzeln festgestellt (Tab. 23). Das heißt, die Pestizide Cypermethrin, Diclofop-methyl sowie Terbutylazin wurden relativ schnell in die Wurzeln verlagert.

Tab. 23: Mittlere Konzentrationen (n = 3) von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin in den Pflanzen (Ackerbohnen und Mais) nach Blattapplikation in einem Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde (G2/96)

Pflanzen	Pestizide	Wirkstoffkonzentrationen in den Pflanzenteilen (mg/kg TS)				
		1. Ernte		2. Ernte		
		Wurzel	Blatt, Stengel	Wurzel	Kolben	Blatt, Stengel
Ackerbohnen	Cypermethrin	1,4	7 004,90 ¹⁾	26,2	-	3 432,19 ¹⁾
	Diclofop-methyl	9,39	36 850,28 ¹⁾	30,51	-	6 622,77 ¹⁾
Mais	Cypermethrin	0,40	2 198,34	10,40	1,16	283,25
	Terbutylazin	0,19	11 904,84	0,62	5,24	1 339,05

¹⁾ = Rückstände in den Blättern, Stengeln und Schoten

In Ackerbohnen wurden Rückstände von Cypermethrin und Diclofop-methyl zur ersten Ernte (2 Tage nach der Applikation) und zur zweiten Ernte (22 Tage nach der Applikation) in allen Ackerbohnenpflanzenteilen gemessen (Tab. 23).

Cypermethrin und Terbutylazin waren nach der Blattapplikation zur ersten Ernte (2 Tage nach der Applikation) und zur zweiten Ernte (61 Tage nach der Applikation) ebenfalls in allen Maispflanzenteilen nachweisbar (Tab. 23).

Dies bestätigt die Ergebnisse der G1/95-Versuche (s. Abschnitt 5.3). Nach der Blattapplikation dringen die Pestizide in das pflanzliche Gewebe ein und werden anschließend bis zu den Wurzeln und Fruchtständen hin in andere Organe verlagert. Der nicht auszuschließende Eintritt der betrachteten Wirkstoffe in die Nahrungskette stellt dabei ein besonderes Umweltrisiko dar.

Der signifikante Anstieg der Rückstände der Pestizide (Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin) in den Wurzeln von der ersten zur zweiten Probenahme im G2/96 belegt, daß die Wirkstoffe während des Wachstums der Ackerbohnen bzw. Mais von den oberirdischen Pflanzenteilen zu den Wurzeln verlagert wurden (Tab. 24).

Trotz des Abdeckens der Gefäße mit Plastikfolie von der Aussaat bis zum Erntetermin (G2/96) wurden nach der Blattapplikation Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin auch im Boden gemessen (Tab. 24). Damit ist eindeutig nachgewiesen, daß nach Blattapplikation von der Pflanze aufgenommene Wirkstoffe über die Wurzeln in den Boden abgegeben werden können. Die Wirkstoffgehalte im Boden (Sand-Braunerde) sind hier direkt vergleichbar, da in diesem Experiment der Zeitpunkt der Applikation so gewählt war, daß aufgrund ausreichender oberirdischer Biomasse beide Kulturen mit gleichen Mengen Cypermethrin behandelt werden konnten. In der Variante mit Ackerbohnen wurden an beiden Ernteterminen (2 und 22 Tage nach der Blattapplikation) deutlich höhere Cypermethrin-gehalte im Boden gefunden als bei der Variante mit Mais (2 und 61 Tage nach der Blattapplikation). Der direkt mögliche Vergleich 2 Tage nach der Blattapplikation zeigt, daß das Cypermethrin bei Ackerbohnen in erhöhtem Maße in das Blattgewebe eindringt (Tab. 23) und vermehrt in die Wurzeln und den Boden verlagert wird (Tab. 23 und 24).

5. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 24: Mittlere Rückstandsmenge (n = 3) von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin in den Pflanzen (Ackerbohnen und Mais) und im Boden (Sand-Braunerde) nach Blattapplikation in einem Gefäßversuch (G2/96)

Pflanzen	Pestizide	Aufwand- menge (mg/Gefäß)	Ernte	Wirkstoffrückstände (mg/Gefäß)					
				Pflanzen			Boden	s	
				oberirdische Pflanzenteile	s	Wurzel			
Acker- bohnen	Cyper- methrin	336,0	1. Ernte	67,52	2,50	0,046	6,98	0,0021	0,46
			2. Ernte	39,73	0,74	0,870	19,06	0,0058	0,34
	Diclofop- methyl	456,8	1. Ernte	264,94	7,24	0,031	4,69	0,0027	0,04
			2. Ernte	91,94	5,25	0,105	12,86	0,0029	0,62
Mais	Cyper- methrin	336,0	1. Ernte	79,62	1,57	0,007	2,61	0,0004	0,09
			2. Ernte	32,14	1,32	0,285	10,86	0,0531	0,04
	Terbutyl- azin	308,7	1. Ernte	202,46	1,53	0,002	0,76	0,0003	0,01
			2. Ernte	147,56	1,29	0,022	4,15	0,0016	0,27

6. Zusammenfassung

Nach den heutigen Ansprüchen an moderne Chemikalien in der Landwirtschaft ist neben ihrer optimalen gewollten Wirkung auch das schadlose Verhalten im System Boden-Pflanze gefordert. In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten ausgewählter Pestizide nach der Applikation in Pflanzenbeständen untersucht, um Informationen über die Wirkstoffaufnahme durch Kulturpflanzen sowie ihre Rückstände im Boden zu erhalten.

Dazu wurden im Gewächshaus einjährige Gefäßversuche (G1/95 und G2/96) durchgeführt. Es wurde mit zwei Bodenarten (Löß-Schwarzerde vom Standort Bad Lauchstädt und Sand-Braunerde vom Standort Müncheberg), zwei Pflanzenarten (Ackerbohnen; Sorte Scirocco und Mais; Sorte Anjou 09) und drei Pestiziden (Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin) gearbeitet. Im G1/95 mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde wurde die vom Hersteller empfohlene und die zehnfache Dosis der Pestizide als Boden- bzw. Blattapplikation verabreicht, wobei jeweils entweder der Boden oder die Pflanzen mit Filterpapier bis zu zwei Tagen nach der Applikation abgedeckt waren. Für den G2/96 mit Sand-Braunerde als Modellversuch ohne Praxisbezug wurde nur die Blattapplikation mit einer hundertfachen Dosierung durchgeführt. Der Boden war hier von der Aussaat bis zum Erntetermin mit Plastikfolie abgedeckt.

Die Ergebnisse und die darauf abgeleiteten Schlußfolgerungen können wie folgt zusammengefaßt werden:

Bei Ackerbohnen führte Cypermethrin und Diclofop-methyl (25 bzw. 80 Tage nach der Applikation) zu einer deutlichen Steigerung des Ertrags und der Stickstoffaufnahme. Im G2/96 konnten auch trotz kürzerer Zeitspanne zwischen Pestizidapplikation und Erntetermin (22 Tage) bei Ackerbohnen signifikant höhere Erträge in den Cypermethrin behandelten Varianten als in den Kontrollvarianten festgestellt werden.

Im Gegensatz dazu verringerte sich beim Mais die Stickstoffaufnahme in allen mit Cypermethrin behandelten Gefäßen und dessen Erträge verringerten sich nach Bodenapplikationen mit Cypermethrin. Beim Terbutylazin ergab die Bodenapplikation bei normaler Dosis ebenfalls geringere Maiserträge. Dabei wurde die Stickstoffaufnahme nicht beeinflusst. Sie stieg nach der Blattapplikation mit höherer Dosis sogar an.

6. Zusammenfassung

Unabhängig von der Applikationsart fanden sich Rückstände von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin in den Ackerbohnen und im Mais. Die Höhe der Rückstandsmengen war von der Applikationsdosis abhängig. Im Gegensatz zum Cypermethrin und Diclofop-methyl war Terbutylazin bei normaler Dosis nur in den Wurzeln nach der Bodenapplikation nachweisbar. Nach der Blattapplikation wurde bei normaler Dosis nur in den Kolben kein Terbutylazin festgestellt.

Die Cypermethrinkonzentrationen lagen nach der Blattapplikation bei Ackerbohnen und Mais in allen Pflanzenteilen oberhalb der für Deutschland vorgeschriebenen Höchstmenge (0,05 mg/kg); das heißt, auch bei sachgemäßer Anwendung von Cypermethrin in den Ackerbohnen- sowie Maisbeständen ist eine Überschreitung der vorgeschriebenen Höchstmenge im Erntegut nicht auszuschließen.

In Ackerbohnen- bzw. Maisvarianten waren die Konzentrationen von Diclofop-methyl und Terbutylazin nach Blattapplikation selbst bei normaler Dosis nur in den Früchten (Schoten und Kolben) niedriger als die vorgeschriebene Höchstmenge. Bei Nutzung der beiden Kulturen als Grünfütter ist nach sachgemäßer Anwendung dieser Herbizide die Einhaltung der Wirkstoffkonzentrationen unterhalb der 0,1 mg/kg-Grenze nicht möglich.

Die Kontamination des Bodens bei der Unkrautbekämpfung in den Maisbeständen mit normaler Aufwandmenge des Herbizids Terbutylazin führte zu keiner Belastung des Erntegutes. Bei den anderen Pestiziden ist dies in den Ackerbohnenbeständen (Cypermethrin und Diclofop-methyl) sowie in den Maisbeständen (Cypermethrin) nicht auszuschließen.

Die Bioakkumulationsfaktoren waren generell kleiner als eins. Trotzdem sind Kontaminationen dieser Pestizide im Pflanzenmaterial oberhalb geltender Verordnungen möglich. Auch nach Bodenapplikation, insbesondere bei erhöhten Applikationsmengen, ist demnach ein Eintritt von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin in die Nahrungskette nicht auszuschließen.

Im G1/95 beeinflusste die Applikationsart die Pestizidkonzentrationen in den Kolben und Schoten. In den Varianten mit Ackerbohnen lagen die Rückstände von Cypermethrin und Diclofop-methyl in den Schoten nach der Blattapplikation höher als nach der Bodenapplikation. Im Versuch mit Mais war die Terbutylazinmenge in den Kolben nach der Bodenapplikation, im Gegensatz zum Cypermethrin, höher als nach der Blattapplikation.

Bei Diclofop-methyl sind im Gegensatz zum Cypermethrin und Terbutylazin nach der Anwendung in den Pflanzenbeständen bei normaler Dosis, unabhängig von der Applikationsart, geringe Rückstände im Boden nachweisbar. Bei Überschreitung der vom Hersteller empfohlenen Menge sind Diclofop-methylrückstände im Boden aber nicht auszuschließen.

Nach der Bodenapplikation (G1/95) war unabhängig von der Aufwandmenge sowohl in den Gefäßen mit Pflanzen als auch in denen ohne Bewuchs Cypermethrin und Terbutylazin im Boden nachweisbar. In den Ackerbohnenvarianten mit normaler Dosis an Diclofop-methyl war dies nicht der Fall. Im Gegensatz zu den Wirkstoffen Cypermethrin und Terbutylazin wurde Diclofop-methyl nur in den oberen 10 cm Bodenschichten festgestellt. Die Konzentration von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin im Boden lagen nach der Bodenapplikation in den Varianten mit Pflanzen deutlich unterhalb der in den Gefäßen ohne Bewuchs.

Nach der Blattapplikation (G1/95 und G2/96) von Cypermethrin wurden unabhängig von der Aufwandmenge Rückstände im Boden gemessen. In den Varianten mit Diclofop-methyl und Terbutylazin waren nur bei höherer Dosis Wirkstoffe im Boden nachweisbar. Demnach können die untersuchten Pestizide auch über die Pflanze in den Boden gelangen.

Nach der Blattapplikation von Cypermethrin und Terbutylazin wurden geringere Wirkstoffmengen im Boden als nach Bodenapplikation festgestellt. Im Versuch mit Diclofop-methyl wurden umgekehrte Verhältnisse ermittelt.

Im G2/96 wurden in den Gefäßen mit Ackerbohnen (2 und 22 Tage nach der Blattapplikation) deutlich höhere Cypermethrinmengen im Boden als in denen mit Mais (2 und 61 Tage nach der Applikation) gemessen. Bei Ackerbohnen drang das Cypermethrin in erhöhtem Maße in das Blattgewebe ein und wurde vermehrt in die Wurzeln und den Boden verlagert.

Forschungsbedarf

Eine direkte Übertragung der erarbeiteten Ergebnisse in die landwirtschaftliche Praxis ist nur eingeschränkt möglich. Die Gefäßversuche zeigten insbesondere ein größeres Verhältnis von Wurzel- zu Bodenmasse. Außerdem gewährleistete die tägliche Bewässerung eine konstante optimale Bodenfeuchte und uneingeschränktes Wachstum der Pflanzen. Um das reale Verhalten der Pestizide Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin im System Boden-Pflanze in der landwirtschaftlichen Praxis zu beschreiben und gezielter vorherzusagen, sind zusätzliche verifizierende Freilanduntersuchungen unbedingt erforderlich. Zur besseren Bilanzierung der Umsetzungen, Verlagerungen und des Verbleibs der Rückstände wäre es wünschenswert und teilweise notwendig, in Gefäß- wie auch Freilanduntersuchungen isotopisch markierte Pestizide zu verwenden.

6. Zusammenfassung

Summary

Modern chemicals in agriculture must not only be effective but must be also environmentally save. The objective of this thesis was to study how the dose and mode of pesticide application effects its plant uptake and residues in plants and soils.

Pot experiments were conducted in a greenhouse in 1995 and 1996. Three pesticides (cypermethrin, diclofop-methyl and terbuthylazin), two kinds of plants (*field beans*, Scirocco, and maize, Anjou 09), and two kinds of soil (*loose black earth* from the location in Bad Lauchstädt and *sand brown earth* from the location in Müncheberg) were tested. In 1995 the normal dose, recommended by the manufacturer, and a tenfold increased dosis of pesticides was applied either to the leaves of the plants or to the soil. To prevent any contamination either the soils or the plants were covered with filter paper for up to two days after application. To investigate further the translocation of pesticides in the soil-plant system a leaf application with a hundredfold dose was carried out only in 1996. Thereby the soil remained covered with a plastic foil from sowing until harvest.

The results and conclusions can be summarized as follows:

Irrespective of doses and mode the application of cypermethrin and diclofop-methyl increased significantly yield and nitrogen uptake of field beans after 25 and 80 days of application, respectively. Leaf applikation of cypermethrin did not effect maize yields while its application to the soil decreased maize yields. Nitrogen uptake of maize was always lower when treated with cypermethrin. Applying the normale dose of terbuthylazin decreased the dry matter yield of maize harvested 92 days after application while nitrogen uptake was increased only at the higher dose.

Depending on doses but irrespective of application mode residues in form of the original pesticides were found in field beans and maize at harvest. When applied at the normal dose terbuthylazin was detected in roots only. After normal leaf application no terbuthylazin was found in the cobs.

Leaf application of cypermethrin increased residue concentrations in all parts of field beans and maize above the critical level of 0,05 mg/kg prescribed in Germany. Applying the normal dose of the herbicides diclofop-methyl and terbuthylazin resulted in residue concentrations below the prescribed critical limit only in the fruits (husks and cobs). Because residue concentrations in other plant parts exceeded the allowed limit of 0,1 mg/kg these can not be used as fodder.

No residues of the herbicide terbuthylazin were found in plants at harvest from soil contamination during weed control with the recommended application. This can not be excluded after applying cypermethrin to field beans as well as maize and after applying diclofop-methyl to field beans.

The contamination of the soil during the weed control in maize with the normal application of the herbicides terbuthylazin led to no strain of the harvest. This can not be excluded with the other pesticides in the *field beans* (cypermethrin and diclofop-methyl) and maize (cypermethrin).

All calculated bioaccumulation factors were below one. Nevertheless, a risk remains that all three used pesticides enter the food chain when applied on soils, especially with a higher dose than recommended.

The mode of application (G1/95) influenced the concentrations of pesticide in the cobs and husks. Residues of cypermethrin and of diclofop-methyl were higher in husks of field beans after leaf application. In contrast, residues of terbuthylazin were higher in cobs of maize after soil application.

Only marginal amounts of residues were found in the soil after applying a normal dose of diclofop-methyl, irrespective of the application mode. However, exceeding the recommended dose bears the risk of getting significant amounts of diclofop-methyl residues in the soil (G1/95).

After soil application (G1/95) of cypermethrin and terbuthylazin respective residues were found in planted and unplanted soils. Significant amounts of diclofop-methyl residues were only found in the top 10 cm of soils at high (tenfold) application dose. After soil application residues of all pesticides were lower in planted than unplanted soil.

Cypermethrin was translocated to the soil through the plant after leaf application at normal and high doses. Such transport via the plant was detected with diclofop-methyl and terbuthylazin at the tenfold dose only.

Leaf application (G1/95 and G2/96) of cypermethrin and terbuthylazin revealed less residues in the soil than soil application. However, leaf application of diclofop-methyl resulted in higher soil residues.

In G2/96 significantly higher amounts of cypermethrin were measured in the soil of the vessels with field beans (2 and 22 days after the leaf application) than in those with maize (2 and 61 days after the application). Field beans showed higher plant mediated translocation of Cypermethrin to the soil than maize.

6.Zusammenfassung

Need of research

There are limitations to extrapolate the achieved results to field conditions. The ratio of root to soil mass was much higher in the pots used than found under field conditions. Replenishing soil water every day to maintain an optimal soil water content did not limit plant growth and plant metabolisms. To verify the achieved result and to reduce the uncertainty about pesticide impacts further experiments are needed in farmers field. Using isotopically labelled pesticides in pot as well as field experiments would allow more defined balances and better discrimination of processes within the pathways of pesticides.

7 Verzeichnisse**7.1 Literaturverzeichnis**

Bahadir, M. (1991): Ökologische Chemie. Chem. unser Zeit, 5, 239-248.

Baker, P.G. und Bottoley, P. (1982): Determination of Residues of Synthetic Pyrethroids in Fruit and Vegetables by Gas-Liquid and High-performance Liquid Chromatography. -In: Analyst, 107 (2), 206-212

Baumeister, P. und Hurle, K. (1975): Abbau von Atrazin und Simazin unter Freilandbedingungen.-In: Z. Pflkrankh. PflSchutz, Sonderh. XII, 153-167.

BBA (Biologische Bundesanstalt für Land-und Forstwirtschaft) (1994): Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis Teil 1

BBA (Biologische Bundesanstalt für Land-und Forstwirtschaft) (1995): Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis Teil 1

BBA (Biologische Bundesanstalt für Land-und Forstwirtschaft) (1996): Pflanzenschutzverfahren, Pflanzenschutzmittel: Was ist dran, was ist drin? Braunschweig.

BBA (Biologische Bundesanstalt für Land-und Forstwirtschaft) (1998): Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis Teil 1

Belanger, A. and Hamilton, H.A. (1979): Determination of disulfoton and permethrin residues in an organic soil and their translocation into lettuce, onion and carrot. -In: J. Environ. Sci. Health B 14, 213-226.

Bieringer, H. (1981): Untersuchungen zum Einfluß von Bodenfeuchtigkeit und Niederschlägen auf die Wirksamkeit des Gräserherbizids Illoxan (Diclofop-methyl) im Nachauflaufverfahren. Z. PflKrankh. PflSchutz, Sonderh. IX, 399-405.

7. Verzeichnisse

- Börner, H.; Heitefuss, R.; Hurle, K.; Müller, F. und Wilbert, H. (1979): Herbizide: Abschlußbericht zum Schwerpunktprogramm "Verhalten und Nebenwirkungen von Herbiziden im Boden und in Kulturpflanzen". Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft. - Boppard: Boldt.
- Brezeanu, A.G.; Davis, D.G. und Shimabukuro, R.H. (1976): Ultrastructural effects and translocation of methyl-2-(4-(2,4-dichlorophenoxy)phenoxy)-propanate in wheat (*Triticum aestivum*) and Wild oat (*Avena fatua*). -In: Can. J. Bot. 54, 2038-2048
- Bubl, W.; Köcher, H. und Langeloddekk, P. (1990): Versuche zur Verträglichkeit von Basta in Sonderkulturen. Z. Pflkrankh. PflSchutz, Sonderh. XII, 537-547.
- Capriel, P. und Haisch, A. (1983): Persistenz von Atrazin und seiner Metaboliten im Boden nach einmaliger Herbizidanwendung. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 146, 474-480.
- Casterline, J.L.J.R.; Barnett, N.M. und Ku, Y. (1985): Uptake, translocation and transformation of pentachlorophenol in soybean and spinach plants. Environ. Res. 37, 101-118.
- CIBA-GEIGY (1992): Terbutylazin: Informationen zum Wirkstoff. Ciba-Geigy GmbH. Division Agro.
- Cole, L.M.; Casida, J.E. und Ruzo, L.O. (1982): Comparative Degradation of the Pyrethroids Tralomethrin, Traloccythrin, Deltamethrin and Cypermethrin on cotton and bean foliage. J. Agric. Food Chem. 30, 916-920.
- Dahroug, S. (1988): Verhalten und Ursachen der selektiven Wirkung von Diclofop-methyl in Kulturpflanzen und Ungräsern verschiedener Empfindlichkeit. Hohenheim, (Dissertation).
- Dannigkeit, W. (1976): Der Einfluß verschiedener klimatischer Faktoren und der Formulierung auf die Metabolisierung und Aufnahme von Bentazon bei unterschiedlich empfindlichen Pflanzen. Kiel, (Dissertation).

- Davis, D.E.; Gramlich, J.V. und Funderburk Jr., H.H. (1965): Atrazine absorption and degradation by corn, cotton and soybeans, 13, 252-255.
- De Andréa, M.M.; Matallo, M.B.; Tomita, R.Y. und Luchini, L.C. (1997): Effect of temperature on dissipation of [^{14}C]-Atrazine in a Brazilian soil. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, 32 (1), 95-100.
- Demuth, R. (1993): Chemie und Umweltbelastung. Arbeitsbuch für den projektorientierten Unterricht. Frankfurt / M.
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) (1979): Methodensammlung. Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. Methode S-14; 5. Lieferung. Verlage Chemie. Weinheim.
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) (1984): Methodensammlung. Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. Abschnitt 424; 7. Lieferung. Verlage Chemie. Weinheim.
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) (1987): Methodensammlung. Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. Methode S-19; 9. Lieferung. Verlage Chemie. Weinheim.
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) (1989): Methodensammlung. Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. Abschnitt IX; 10. Lieferung. Verlage Chemie. Weinheim.
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) (1991): Methodensammlung. Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. Methode S-23; 11. Lieferung. Verlage Chemie. Weinheim.
- Dibbern, H. und Pestemer, W. (1992): Anwendbarkeit von Simulationsmodellen zum Einwaschungsverhalten von Pflanzenschutzmitteln im Boden. *Nachrichtenb. Deut. Pflanzenschutzd.*, 44(6), 134-143.
- Dicke, W. (1988): Rückstandsanalytik und Verhalten von Pyrethroid-Insektiziden in Getreide bei Lagerung und Verarbeitung. Münster, (Dissertation).

7. Verzeichnisse

- Dörfler, U.; Schroll, R.; Scheunert, I. und Klotz, D. (1994): Aufklärung der Vorgänge, die zum Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in das Grundwasser führen, das für die Trinkwasserversorgung genutzt wird. GSF-Bericht Nr.19. Neuherberg.
- Dörfler, U.; Scheunert, I.; Viswanathan, R. und Zsolnay, A. (1997): Standortgerechte Bewertung von s-Triazinen in Böden. GSF-Bericht Nr. 22. Neuherberg.
- Donald, W.W. und Shimabukuro, R.H. (1980): Selectivity of diclofop-methyl between wheat and wild oad: growth and herbicide metabolism. -In: *Physiol. Plant.* 49, 459-464.
- Donn, G. und Bieringer, H. (1980): The influence of temperature on the herbicidal activity of Diclofop-methyl against different weed grass species. *Proc. 1980 British Crop Prot. Conf. Weeds*, Vol. 1, 283-288.
- Dousset, S.; Mouvet, Ch. und Schiavon, M. (1997): Degradation of [^{14}C]Terbutylazine and [^{14}C]Atrazine in Laboratory Soil Microcosms. *Pestic. Sci.*, 49, 9-16.
- Dusky, J.A.; Davis, D.G. und Shimabukuro, R.H. (1980): Metabolism of diclofop-methyl (methyl-2-(4-(2',4'-dichlorphenoxy)-phenoxy)-propanate) in cell suspensions of diploid wheat (*Triticum monococcum*). *Physiol. Plant* 49, 151- 156.
- Ebing, W.; Frost, M.; Kreuzig, R. und Schuphan, I. (1995): Untersuchungen zum Abbau- und Verlagerungsverhalten von Fenpropimorph in einem Lysimeterexperiment. *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd.*, 41(1), 5-9.
- Ernst, W. (1985): Accumulation in aquatic organismus. In: *Appraisal of Tests to Predict the Environmental Behaviour of Chemicals* (Eds.: P. Sheehan, F. Korte, W. Klein and Ph. Bourdeau), SCOPE 25, John Wiley & Sons, New York, Chichester, 243-255.
- FCI (Fonds der Chemischen Industrie), (1992): *Pflanzenschutz*. Frankfurt / M.
- Forbes, S. and Dutton, A.J. (1985): A Small-scale Method for the Dtermination of Pyrethroid Insecticide Residues in Crop and Soils. *Pest. Sci.* 16, 404- 408.

- Frank, R. (1966): Atrazine carryover in production of suga beets in southwestern Ontario. Weeds, 14, 82-85.
- Franke, G. (1984): Nutzpflanzen der Tropen und Subtropen. Band II. 4. Auflage. S. Hirzel Verlag. Leipzig.
- Friesel, P. (1986): Grundwasserqualitätsbeeinträchtigungen durch die Anwendung von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln (PSM). Bundesgesundhbl. 28, 161-168.
- Friesen, H.A.; O'Sullivan, P.A. and Van den Born, W.H. (1976): HOE, a new selective herbicide for wild oats and green foxtail in wheat and barley. Can J. Plant Sci. 56, 567-568.
- Führ, F.; Biehl, H.-M. und Thielert, W., (1983): Methoden zur Prognostizierung der ökotoxikologischen Auswirkung von Chemikalien im Boden, Kap. 1, 7ff. -In: Führ, F.; Biehl, H.-M. und Thielert, W: Methoden zur ökotoxikologischen Bewertung von Chemikalien, Band 2, Jül-Spez-224.
- Fugmann, B.; Lieb, V.; Moeschler, H.; Naumann, K. und Wackendorff, U. (1991): Natürliche Pflanzenschutzwirkstoffe, Teil 1. Chem. unserer Zeit, 6, 317-330.
- Furuzawa, N.; Mikami, N.; Yamada, H. und Miyamoto, J. (1986): Metabolism of the Pyrethroid Insecticide Cypermethrin in Cabbages. J. Pesticide Sci. 11, (2) 253-260.
- Gast, A.; Knüsli, E.; Gysin, H. (1966): Über Pflanzenwachstumsregulatoren. 2. Mitteilung: Über weitere phototoxische Triazine. Experientia 12, 146-155.
- Gayler, S.; Trapp, S.; Matthies, M.; Schroll, R. und Behrendt, H. (1995): Uptake of terbutylazine and its medium polar metabolites into maize plants. ESPR-Environ. Sci. & Pollut. Res., 2, 98-103.
- Gaynor, J.D. and Mac Tavish, D.C. (1982): Determination of Diclofop-methyl and Diclofop in Sol by Gas - Liquid Chromatography of Their Pentafluorobenzyl Esters. Analyst, Vol. 107 (6), 700-703.

7. Verzeichnisse

- Geiselhart, C. (1994): Abbau- und Transportverhalten von Pflanzenschutzmitteln unter Pflanzenbeständen. Hohenheim, (Dissertation).
- Grübner, P. (1988): Richtwerte für Herbizidwirkstoffe im Boden. Nachrichtenbl. Pflanzensch. DDR, 42, 45-47.
- Hance, R.J.; Führ, F. (1992): Comparison of lysimeter and laboratory results. in: Führ, F.; Hance, R.J.: Lysimeter Studies of the Fate of Pestizides in the Soil. BCPC Monograph No. 53.
- Hance, R.J.; Hocombe, S.D. und Holroyd, J. (1968): The phytotoxicity of some herbicides in field and pot experiments in relation to soil properties. Weed Res., 8, 136-144.
- Häußler, W. (1992): Verhalten und Verbleib einiger in Mais eingesetzter Herbizide in Verschiedenen Böden und auf unterschiedlichen Standorten. Hohenheim, (Dissertation).
- Hay, J.R. (1976): Herbicide transport in plants. In: Herbicides-Physiology, Biochemistry, Ecology, 2nd Edition, Vol. I (Ed.: L.J. Audus), Academic Press, London-New York-San Francisco, 365-396.
- Heinrich, K. (1997): Untersuchungen zum Boden/Pflanzen-Transfer ausgewählter organischer Umweltschadstoffe in Abhängigkeit von Bodeneigenschaften. Dresden, (Dissertation).
- Heitefuß, R. (1975): Pflanzenschutz. Thieme Verlag, Stuttgart.
- Hoppe, H.H. (1980a): Einfluß von Diclofop-methyl auf Wachstum und Entwicklung der Keimlinge von *Zea mays* L. Weed Research, Vol.20, 371-376.
- Hoppe, H.H. (1980b): Veränderungen der Membranpermeabilität, des Kohlenhydratgehaltes, des Lipidgehaltes und der Lipidzusammensetzung in Keimwurzelspitzen von *Zea mays* L. nach Behandlung mit Diclofop-methyl. Z. Pflanzenphysiol. Bd. 100, 415-426.
- Hoppe, H.H. (1981): Untersuchungen zum Wirkungsmechanismus von Diclofop-methyl. Z. PflKrankh. PflSchutz, Sonderh: IX, 187-195.

- Hsu, F.C.; Kleier, D.A. and Melander, W. (1988): Phloem mobility of xenobiotics. II. Bioassay testing of the unified mathematical model. *Plant Physiol.* 86, 811-816.
- Hurle, K. (1982): Untersuchungen zum Abbau von Herbiziden in Böden. *Acta Phytomedica* 8. Verlag Paul Parey, Berlin, Hamburg.
- IPCS (International Programme on Chemical Safety) (1992): Alfa-Cypermethrin. *Environmental Health Criteria*, 142.
- IVA (Industrieverband Agrar e.V.), (1990): Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln: physikalisch-chemische und toxikologische Daten. BLV Verlagsgesellschaft mbH, München, Wien, Zürich.
- Jacobson, A. and Shimabukuro, R.H. (1984): Metabolism of Diclofop-methyl in Root-Treated Wheat and Oat Seedlings. *J. Agric. Food Chem.* 32, 742-746.
- Johnstone, P.K.; Minchinton, I.R. and Truscott, R.J.W. (1985): Analysis of Soils for Diclofop-methyl and Diclofop. *Pestic. Sci.* 16, 159-162.
- Kalinin, V.A. und Dorozhkina, L.A (1975): Nature of interaction of atrazine and 2,4-D in bean plants with their combined applications. In: *Environment Quality and Safety, Supplement Vol. II* (Eds.: F. Coulston and F. Korte), Georg Thieme Publishers, Stuttgart, 513-516.
- Karant, N.G.K.; Anderson, J.P.E. und Domsch, K.H. (1986): Einfluß von Spritzfolge-pestiziden auf den mikrobiellen Abbau von Diclofop-methyl und Chlortoluron. *Herbizide: 2. Abschlußbericht zum Schwerpunktprogramm „Verhalten und Nebenwirkungen von Herbiziden unter Berücksichtigung der ökologischen Zusammenhänge“* bearb. von H. Fehrmann. Weinheim, 234-246.
- Kaufmann, D.D.; Russell, B.A.; Helling, Ch.S. und Kayser, A.J. (1981): Movement of Cypermethrin, Decamethrin, Permethrin, and Their Degradation Products in Soil. *J. Agric. Food Chem.* 29, 239-245.

7. Verzeichnisse

- Kleier, D.A. (1988): Phloem mobility of xenobiotics. I. Mathematical model unifying the weak acid and intermediate permeability theories. *Plant Physiol.* 86,1313-1318
- Köcher, H. und Löttsch, K. (1975): Ein Beitrag zur Wirkungsweise der Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxypropionsäure-Derivate. *Proc. Europ. Weed Res. Soc., Symposium Status and Control of Grassweeds in Europe*, 430-437.
- Köcher, H. und Löttsch, K. (1981): Aufnahme und Verteilung des Herbizids Diclofop-methyl bei ein- und zweikeimblättrigen Pflanzenarten. *Z. PflKrankh. PflSchutz, Sonderh. IX*, 171-177.
- Koch, W. und Hurle, K. (1978): *Grundlagen der Unkrautbekämpfung*. Eugen Ulmer GmbH & Co., Stuttgart.
- Kramer, J. (1990): CHROMCALIB Version 2.0. Technische Hochschule Leuna, Merseburg-Sektion Chemie, Wissenschaftsbereich Analytik.
- Kreuz, E.; Bräutigam, S. und Hamann, H.-J. (1990): Untersuchungen zum Gehalt des Bodens an Triazinen unter Wintergetreide nach mit Herbizid behandeltem Silomais. *Arch. Phytopathol. Pflanzenschutz*, 26 87-94.
- Ladonin, V.F. und Spesivtsev, L.G. (1975): Effect of triazne herbicides on plants in connection with the intracellular localization of their molecules. In: *Environmental Quality and Safety, Supplement Vol. III* (Eds.: F. Coulston and F. Korte), Georg Thieme Publishers. Stuttgart, 517-521.
- Lahm, B. (1996): *Untersuchung der Sorption und Verlagerung von Terbutylazin an verschiedenen Böden*. Stuttgart, (Dissertation).
- Lahm, B.; Mader, T. und Fischer, W.R. (1991): Terbutylazin: Sorptionsverhalten im Labor und Beeinflussung der mikrobiellen Aktivität im Feld. *Mitt. Dt. Bodenkund. Ges.*, 63, 131-134.

- Lembrich, D. (1998): Charakterisierung von Boden- und Umweltparametern als Einflußgrößen auf die Volatilität von Pflanzenschutzmitteln aus Ackerböden anhand eines Labormodells. München, (Dissertation).
- Mader, Th. (1994): Auswirkungen einer praxisüblichen Anwendung von Gardoprim (Terbuthylazin) auf mikrobielle und biochemische Stoffumsetzungen sowie sein Abbauverhalten im Feld- und Laborversuch. Stuttgart, (Dissertation).
- Maneechote, Ch.; Preston, Ch. und Powles, S.B. (1997): A Diclofop-methyl-Resistant Avena sterilis Biotype with a Herbicide-Resistant Acetyl-coenzyme A Carboxylase and Enhanced Metabolism of Diclofop-methyl. *Pestic. Sci.*, 49, 105-114.
- Marchini, S.; Passerini, L.; Cesareo, D.; Tosato, M.L.; (1988): Herbicidal triazines: acute toxicity on Daphnia, Fish, and Plants and analysis of its relationships with structural factors. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 16, 148-157.
- Merbach, I. (1995): Persönliche Mitteilungen.
- Mokry, M. (1991): Labor- und Feldversuche zum Abbauverhalten von Isoproturon, Terbuthylazin und Pendimethalin in Ackerböden des Kraichgaus. -In: Mitteilungen d. Dt. Bodenkundlichen Gesellschaft, 63, 139-142.
- Müller, F. (1986): Phytopharmakologie. Verhalten und Wirkungsweise von Pflanzenschutzmitteln. Ulmer Verlag, Stuttgart.
- Mulder, C.E.G. und Nalewapa, J.D. (1979): Influence of Moisture on Soil-Incorporated Diclofop. *Weed Sci.*, 27 (1), 83-87.
- Naumann, K. (1981): Chemie des synthetischen Pyrethroid-Insektizide. Wegler, R.: Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Band 7, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

7. Verzeichnisse

- Nestler, H.-J.; Langelüddeke, P.; Schönowsky, H. und Schwerdt, F. (1979): Phenoxy-phenoxypropionic acids and Derivates as grass herbicides. (Geissbühler (ed.) 1979:) Advances in pesticide science, part II, 243-255.
- Neumann, S. (1982): Untersuchungen zur Mobilität von Xenobiotika in höheren Pflanzen. Halle, (Dissertation).
- Neumann, S.; Grimm, E. and Jacob, F. (1985): Transport of xenobiotics in higher plants. I. Structural prerequisites for translocation in the phloem. -In: Biochem. Physiol. Pflanzen 180, 257-268.
- Nordmeyer, H.; Haas, E. und Pestemer, W. (1991): Abbau von Pflanzenschutzmitteln im Unterboden verschiedener Bodentypen. -In: Mitteilungen d. Dt. Bodenkundlichen Gesellschaft, 63, 143-146.
- Otto, S.; Riello, L.; Düring, R.-A.; Hummel, H.E. und Zanin, G. (1997): Herbicide dissipation and dynamics modelling in three different tillage systems. Chemosphere, 34 (1), 163-178.
- Ostiz, S.B. und Khan, S.U. (1994): Nonextractable (Bound) Residues of Cypermethrin in Soils. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 53, 907-912.
- Pal, D.; Weber, J.B. und Overcash, M.R. (1980): Fate of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil-plant systems. Residue Rev. 74, 45-99.
- Pankratz, K. (1992): Zum Transportverhalten der Herbizide Chlortoluron, Terbutylazin und Pendimethalin in glazifluviatilen Ablagerungen. Kiel, (Dissertation).
- Perkow, W. (1993): Strukturelemente biologisch aktiver Verbindungen. Verlag Harri Deutsch; Thun und Frankfurt am Main.
- Perkow, W. und Ploss, H. (1994): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. 3. Auflage, Blackwell Wissenschaftsverlag. Berlin.

- Pestlin, G. (1993): Der Einfluß von Formulierungshilfsstoffen auf die Mobilität und den Abbau ausgewählter Herbizide in Boden. München, (Dissertation).
- Reichling, J. (1991): Möbilität und Persistenz der Herbizide Chlortoluron, Terbutylazin und Pendimethalin in einem porösen Grundwasserleiter. Kiel, (Dissertation).
- Riederer, M. and Schönherr, J. (1985): Accumulation and transport of 2,4- dichlorphenoxy-acetic acid in plant cuticles. II. Permeability of the cuticular membrane. *Ecotox. Environ. Safety* 9, 196-208.
- Rexilius, L. (1995): Untersuchungen an Behandlungsflüssigkeits- und Bodenproben nach Inkrafttreten des Anwendungsverbotes für atrazinhaltige Pflanzenschutzmittel. *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd.* 47 (1), 10-16.
- Richter, S. (1976): Untersuchungen über Aufnahme, Translokation und Verteilungsprinzipien chemischer Wirkstoffe in höheren Pflanzen. Leipzig, (Dissertation).
- Roberts, T.R. und Standen, M.E. (1977): Degradation of the Pyrethroid Cypermethrin NRDC 149 (+/-)-a-Cyano-3-phenoxybenzyl (+/-)-cis,trans-3(2,2-Dichlorovinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropanecarboxylate and the Respective cis-(NRDC 160) and trans-(NRDC 159) Isomers in Soils. *Pestic. Sci.* 8, 305-319.
- Roberts, T.R. und Standen, M.E. (1981): Further Studies of the Degradation of the Pyrethroid Insecticide Cypermethrin in Soils. *Pestic. Sci.* 12, 285-296.
- Roeth, F.W. und Lavy, T.L. (1971): Atrazine uptake by sudangrass, sorghum and corn. *Weed Sci.*, 19, 93-97.
- Ryan, J.A., Bell, R.M., Davidson, J.M. and O'Connor, G.A. (1988): Plant uptake of nonionic organic chemicals from soil. *Chemosphere* 17, 2299-2323.
- Sahid, I.B. und Teoh, S.S. (1994): Persistence of Terbutylazine in Soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 52, 226-230.

7. Verzeichnisse

- Sakata, S.; Mikami, N.; Matsuda, T. and Miyamoto, J. (1986): Degradation and Leaching Behavior of Pyrethroid Insecticide Cypermethrin in Soils. *J. Pesticide Sci.* 11, 71-79.
- Seefeldt, S.S.; Fuerst, E.P.; Gealy, D.R.; Shukla, A.; Irzyk, G.P. und Devine, M.D. (1996): Mechanisms of Resistance to Diclofop of Two Wild Oat (*Avena fatua*) Biotypes from the Willamette Valley of Oregon. *Weed Sci.*, 44, 776-781.
- Scheffer, F.; Schachtschabel, P.; Blume, H.-P.; Brümmer, G.; Hartge, K.-H.; Schwertmann, U.; Fischer, W.R.; Renger, M. und Strebel, O. (1992): *Lehrbuch der Bodenkunde*. 13. durchgesehene Auflage. Stuttgart.
- Scheunert, I.; Zhang, Q. und Korte, F. (1986): Comparative studies of the fate of atrazine-¹⁴C and pentachlorophenol-¹⁴C in various laboratory and outdoor soil-plant systems. *J. Environ. Sci. Health*, B 21, 457-485.
- Schlegert, O. (1997): Transport- und Transformationsverhalten von Terbutylazin - Triazinherbizid- in Abhängigkeit von Bodeneigenschaften. München, (Dissertation).
- Schollmeyer, B. und Wilhem, U. (1984): Eigenschaften und Anwendungsmerkmale von Cypermethrin (Ripcord) bei der Bekämpfung der Borkenkäfer im Forst. *Allgemeine Forst Zeitschrift* 39, 617-619.
- Schroll, R.; Langenbach, T.; Cao, G.; Dörfler, U.; Schneider, P. und Scheunert, I. (1992): Fate of (¹⁴C)terbutylazine in soil plant systems. *Sci. Total Environ.*, 123/124, 377-389.
- Schropp, W. (1951): *Der Vegetationsversuch. I. Methodik der Wasserkultur höherer Pflanzen*. Methodenbuch Band 8. Neumann Verlag Berlin
- Schüle, J.-F. (1996): Untersuchungen an deutschen und spanischen Böden zu Sorptions- und Abbauprozessen der Pflanzenschutzmittel Terbutylazin und Parathion-Ethyl. Berlin, (Dissertation).

- Schwarz, U.-G. (1981): Untersuchungen über den Einfluß von 2-(4-(2', 4'-Dichlorphenyl)phenoxy)-propionsäure-methylester (Diclofop-methyl) auf das Wachstum und den Stoffwechsel der Indol-3-yl-essigsäure von *Avena fatua*, *Triticum aestivum* und *Beta vulgaris*. Potsdam, (Dissertation).
- Shimabukuro, M.A.; Shimabukuro, R.H.; Nord, W.S. und Hoerauf, R.A. (1978): Physiological effects of 2-[4(2,4-dichlorophenoxy)phenoxy]propanoate on oat, wild oat, and wheat. *Pestic. Biochem. Physiol.* 8, 199-207.
- Shimabukuro, R.H.; Walsch, W.C. und Hörauf, R.A. (1979): Metabolism and selectivity of diclofop-methyl in wild oat and wheat. *J. Agric. Food Chem.* 27, 615-623.
- Shone, M.G.T.; Bartlett, B.O. and Wood, A.V.J. (1974): Comparison of the uptake and Translocation of some organic herbicides and a systemic fungicide by barley. II. Relation between uptake by roots and translocation to shoots. *Exp. Bot.* 25, 401-409.
- Smith, A.E. (1977): Degradation of the Herbicide Diclofop-methyl in Prairie Soils. *J. Agric. Food Chem.*, 25 (4), 893-898.
- Smith, A.F. (1979): Transformation of [^{14}C]Diclofop-methyl in Small Field Plots. *J. Agric. Food Chem.*, 27 (6) 1145-1148
- Singh, B.; Singh, P.P.; Battu, R.S. and Kalra, R.L. (1989): Residues of Synthetic Pyrethroid Insecticides on Tomato unter Sub-tropical Conditions of Punjab, India. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 43, 733-736.
- Süss, A. und Fuchsbichler, G. (1975): Pflanzenverfügbarkeit von adsorbierten Herbiziden. *Z. PflKrankh. PflSchutz, Sonderh.* VII, 117-124.
- Streit, B. (1991): *Lexikon Ökotoxikologie*. 1. Aufl. Weinheim; New York; Basel; Cambridge: VCH. Seite 91.

7. Verzeichnisse

- Svrokota, B.; Viel, G. und Hascoet, M. (1975): Localization and metabolites of aminotrazines and chlorophenoxyacetic acid in cucumber (*Cucumis sativus* L.). In: Environmental Quality and Safety, Supplement Vol. III (Eds.: F. Coulston and F. Korte), Georg Thieme Publishers. Stuttgart, 522-528.
- Tanaka, F.S.; Hoffer, B.L.; Shimabukuro, R.H.; Wien, R.G. und Walsch, W.C. (1990): Identification of the Isomeric Hydroxylated Metabolites of Methyl 2-[4-(2,4-Dichlorophenoxy)phenoxy]propanoate (Diclofop-Methyl) in Wheat. *J. Agric. Food Chem.*, 38, 559-565.
- Todd, B.G. und Stobbe, E.H. (1977): Selectivity of diclofop-methyl among wheat, barley, wild oat (*Avena fatua*) and green foxtail (*Setaria viridis*). *Weed Sci.* 25 (5), 382-385.
- Topp, E.; Scheunert, I. and Attar, A. (1986): Factors affecting the uptake of ^{14}C -labeled organic chemicals by plants from soil. *Ecotox. Environ. Safety* 11, 219-228.
- Trapp, S.; Matthies, M.; Scheunert, I. und Topp, E.M. (1990): Modelling the bioconcentration of organic chemicals in plants. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1246-1252.
- Topp, E.; Scheunert, I. and Attar, A. (1986): Factors affecting the uptake of ^{14}C -labeled organic chemicals by plants from soil. *Ecotox. Environ. Safety* 11, 219-228.
- Wagenet, J. and Hutson, J.L. (1990): Qualifying pesticide behavior in soil. *Ann. Rev. Phytopathol.* 28, 295-319.
- Walter, H. und Koch, W. (1980): Kombinationseffekte bei der Anwendung von Diclofop-methyl mit anderen Nachauflaufherbiziden. *Z. Pflkrkh. PflaSchutz*, 87 (4), 210-220.
- Weber, J. (1970): Mechanisms of adsorption of s-triazines by clay and factors affecting plant availability. *Res. Rev.*, 32, 93-129.
- Wright, A.N.; Roberts, T.R.; Dutton, A.J. und Doig, M.V. (1980): The Metabolism of Cypermethrin in Plants: The Conjugation of the Cyclopropyl Moiety. *Pestic. Biochem. and Physiol.* 13, 71-80.

- Wulf, A. (1985): Zur Umweltverträglichkeit von Borkenkäferbekämpfungsmitteln.
Allgemeine Forst Zeitschrift, 40, 265-266.
- Wulf, A.; Siebers, J. und Kehr, R. (1993): Zur Belastung von Fichtenholz und- rinde mit
Cypermethrin und Lindan nach praxisüblicher Borkenkäferbekämpfung.
Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzkd., 45(8), 172-175.
- Zacher,H. (1981): Untersuchungen zur Selektivität des Herbizids Diclofop-methyl an Mais-
(Zea mays L.), Weizen- (Triticum aestivum L.) und Bohnenpflanzen (Phaseolus
vulgaris).Göttingen, (Dissertation).
- Zacher, H. und Hoppe, H.H. (1981): Untersuchungen zur Selektivität von Diclofop-methyl an
Zea mays, Triticum aestium und Phaseolus vulgaris. Z. PflKrankh. PflSchutz,
Sonderh. IX, 179-185.
- Zhenhui, Z. (1990): The Transport and Fate of ^{14}C -cypermethrin in a Microcosm under the
Laboratory Conditions Chin. J. Environ. Sci., 11 (5), 2-6

7. Verzeichnisse

7.2 Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Symbole

Bl.-appl.	Blattapplikation
Bo.-appl.	Bodenapplikation
Bo.-schicht	Bodenschicht
C/N	Kohlenstoff / Stickstoff
C _{org}	organische Kohlenstoff
EC	Electron capture (Elektroneneinfang)
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
10f-Dosis	zehnfache Dosis
G1/95	erster Gefäßversuch /1995
G2/96	zweiter Gefäßversuch /1996
GC	Gaschromatographie
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
KAK	Kationenaustauschkapazität
Kontr.	Kontrolle
n	Anzahl der Wiederholungen
n.b.	nicht berechnet
n-Dosis	normale Dosis
n.n.	nicht nachweisbar
N _t	Gesamtstickstoff
pH	negativer Logarithmus der Wasserstoffionen-Konzentration
ppm	part per million (Teil von Million Teilen)
PSM	Pflanzenschutzmittel
s	Standardabweichung
TS	Trockensubstanz
UV	Ultraviolett
v/v	Volumen/Volumen
Wk _{max}	maximale Wasserkapazität

7.3 Tabellenverzeichnis

	Seite
Tab. 1: Substanzspezifische Eigenschaften von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin (Naumann, 1981; IVA, 1990; CIBA GEIGY, 1992; Domsch, 1992; Perkow, 1993; Perkow und Ploss, 1994)	18
Tab. 2: Bodenchemische und -physikalische Parameter	19
Tab. 3: Zeitpunkt der Aussaat und Applikation von Wirkstoffen im G1/95	22
Tab. 4: Zeitpunkt der Aussaat und Applikation von Wirkstoffen im G2/96	23
Tab. 5: Erntetermine von Ackerbohnen und Mais im G1/95	24
Tab. 6: Erntetermine von Ackerbohnen und Mais im G2/96	25
Tab. 7: Trennbedingungen der Gelpermeationschromatographie für die Aufreinigung der Pflanzenextrakte (für Cypermethrin)	28
Tab. 8: Analysenparameter des HPLC- Systems (Hochdruckgradientensystem der Firma KONTRON INSTRUMENTS) zur Cypermethrinbestimmung	29
Tab. 9: Analysenparameter des HPLC- Systems (Hochdruckgradientensystem der Firma KONTRON INSTRUMENTS) zur Terbutylazinbestimmung	30
Tab. 10: Analysenparameter des GC- Systems (Gaschromatographiesystem der Firma HEWLETT-PACKARD) zur Diclofop-methylbestimmung	31
Tab. 11: Wiederfindung und Standardabweichung der Wirkstoffe im Boden und in der Pflanze (n=6)	32

7. Verzeichnisse

	Seite
Tab. 12: Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen des verwendeten HPLC-Systems mit UV-Detektor (Firma KONTRON INSTRUMENTS) für die Bestimmung von Cypermethrin sowie Terbutylazin und des GC-Systems mit EC-Detektor (Firma HEWLETT-PACKARD) für die Bestimmung von Diclofop-methyl (n=5)	33
Tab. 13: Mittlere Trockenmasseerträge (g/Gefäß) von Ackerbohnen und Mais in einem Gefäßversuch mit Sand-Braunerde (G2/96)	40
Tab. 14: Mittlerer Stickstoffaufnahme (g/Gefäß) von Ackerbohnen und Mais in einem Gefäßversuch mit Sand-Braunerde (G2/96)	44
Tab. 15: Mittlere Konzentrationen (n = 3) von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin in den Pflanzen (Ackerbohnen und Mais) nach Blattapplikation in einem Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)	48
Tab. 16: Mittlere Konzentrationen (n = 3) von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin in den Pflanzen (Ackerbohnen und Mais) nach Bodenapplikation in einem Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)	52
Tab. 17: Aufnahme von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin durch Pflanzen (Ackerbohnen und Mais) nach Bodenapplikation in einem Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95) (n=3)	59
Tab. 18: Mittlere Bioakkumulationsfaktoren (n=3) von ausgewählten Pestiziden (Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin) für Ackerbohnen und Mais (Wurzel, Schoten/ Kolben, Blatt und Stengel sowie Gesamt pflanze) in einem Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)	61
Tab. 19: Mittlere Rückstände (n=3) von Cypermethrin und Diclofop-methyl in den Schoten nach Blattapplikation und Bodenapplikation in einem Gefäßversuch (G1/95) mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde	63

Tab. 20: Mittlere Rückstände (n=3) von Cypermethrin und Terbutylazin in den Kolben nach Blattapplikation und Bodenapplikation in einem Gefäßversuch (G1/95) mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde	64
Tab. 21: Mittlere Rückstände (mg/Gefäß; n=3) von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin in Löß-Schwarzerde und Sand- Braunerde nach Bodenap- plikation in einem Gefäßversuch mit bzw. ohne Bewuchs (G1/95)	66
Tab. 22: Mittlere Rückstände (n=3) von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutyl- azin in Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde nach der Blattapplikation in einem Gefäßversuch mit bzw. ohne Bewuchs (G1/95)	75
Tab. 23: Mittlere Konzentrationen (n = 3) von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Ter- butylazin in den Pflanzen (Ackerbohnen und Mais) nach Blattapplikation in einem Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde (G2/96)	80
Tab. 24: Mittlere Rückstandsmenge (n = 3) von Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin in den Pflanzen (Ackerbohnen und Mais) und im Boden (Sand- Braunerde) nach Blattapplikation in einem Gefäßversuch (G2/96)	82

7. Verzeichnisse

7.4 Abbildungsverzeichnis

	Seite
Abb.1: Blattapplikation im Gefäßversuch (G1/95)	21
Abb.2: Bodenapplikation im Gefäßversuch (G1/95)	21
Abb.3: Blattapplikation im Gefäßversuch (G296)	23
Abb. 4: Einfluß des Wirkstoffs Cypermethrin auf den Trockenmasseertrag von Acker- bohnen im Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)	35
Abb. 5: Einfluß des Wirkstoffs Cypermethrin auf den Trockenmasseertrag von Mais im Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)	36
Abb. 6: Einfluß des Wirkstoffs Diclofop-methyl auf den Trockenmasseertrag von Acker- bohnen im Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)	37
Abb. 7: Einfluß des Wirkstoffs Terbutylazin auf den Trockenmasseertrag von Mais im Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)	38
Abb. 8: Einfluß des Wirkstoffs Cypermethrin auf die Stickstoffaufnahme von Acker- bohnen im Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)	41
Abb. 9: Einfluß des Wirkstoffs Cypermethrin auf die Stickstoffaufnahme von Mais im Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)	41
Abb. 10: Einfluß des Wirkstoffs Diclofop-methyl auf die Stickstoffaufnahme von Acker- bohnen im Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)	42
Abb. 11: Einfluß des Wirkstoffs Terbutylazin auf die Stickstoffaufnahme von Mais im Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)	43
Abb. 12: Cypermethrinaufnahme von Ackerbohnen nach Bodenapplikation in einem Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)	55

Abb. 13: Cypermethrinaufnahme von Mais nach Bodenapplikation in einem Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)	56
Abb. 14: Diclofop-methylaufnahme von Ackerbohnen nach Bodenapplikation in einem Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)	56
Abb. 15: Terbutylazinaufnahme von Mais nach Bodenapplikation in einem Gefäßversuch mit Löß-Schwarzerde und Sand-Braunerde (G1/95)	57
Abb. 16: Cypermethrinmenge in unterschiedlichen Bodenschichten in der Variante ohne Bewuchs (57 Tage nach der Applikation) im Gefäßversuch. (G1/95)	69
Abb. 17: Cypermethrinmenge in unterschiedlichen Bodenschichten in der Variante mit Ackerbohnen (25 Tage nach Bodenapplikation) im Gefäßversuch (G1/95)	70
Abb. 18: Cypermethrinmenge in unterschiedlichen Bodenschichten in der Variante mit Mais (57 Tage nach Bodenapplikation) im Gefäßversuch (G1/95)	70
Abb. 19: Diclofop-methyl in unterschiedlichen Bodenschichten in der Variante ohne Bewuchs (80 Tage nach Bodenapplikation) im Gefäßversuch (G1/95)	71
Abb. 20: Diclofop-methyl in unterschiedlichen Bodenschichten in der Variante mit Ackerbohnen (80 Tage nach Bodenapplikation) im Gefäßversuch (G1/95)	71
Abb. 21: Terbutylazin in unterschiedlichen Bodenschichten in der Variante ohne Bewuchs (92 Tage nach Bodenapplikation) im Gefäßversuch (G1/95)	72
Abb. 22: Terbutylazin in unterschiedlichen Bodenschichten in der Variante mit Mais (92 Tage nach Bodenapplikation) im Gefäßversuch (G1/95)	73
Abb. 23: Cypermethrinrückstände in unterschiedlichen Bodenschichten in Abhängigkeit von der Applikationsart in einem Gefäßversuch mit Ackerbohnen	77

7. Verzeichnisse

	Seite
Abb. 24: Cypermethrinrückstände in unterschiedlichen Bodenschichten in Abhängig- keit von der Applikationsart in einem Gefäßversuch mit Mais	78
Abb. 25: Terbutylazinrückstände in unterschiedlichen Bodenschichten in Abhängig- keit von der Applikationsart in einem Gefäßversuch mit Mais	79

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Körschens für die Überlassung dieses interessanten Themas und für die gewährte Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit bedanken.

In gleicher Weise gilt mein Dank Frau Dr. Schulz für die gute Zusammenarbeit bei der Bearbeitung des Themas, für die stete Diskussionsbereitschaft und für die vielen Hinweise bei der Erstellung der Dissertation.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Neue für die Übernahme der Betreuung an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, für die sehr gründliche Durchsicht des Entwurfes der Dissertation und für seine Bereitschaft, als Gutachter zur Verfügung zu stehen.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Herrn Dr. habil. Tanneberg für seine Bereitschaft, ein Gutachten zu dieser Arbeit anzufertigen und für seine anregenden Hinweise nach Durchsicht des Entwurfes der Dissertation bedanken.

Für die finanzielle Unterstützung, die Bereitstellung eines Stipendium bedanke mich bei der Heinrich-Böll-Stiftung.

Allen Mitarbeitern der Sektion Bodenforschung des UFZ, insbesondere der Bodenchemie und der Gefäßversuchsstation, danke ich für ihre vielseitige Unterstützung und die angenehme Arbeitsatmosphäre, die mich während des Aufenthaltes im Institut begleitet. Weiterhin bedanke ich mich bei dem Bekanntenkreis, der mir bei der sachlichen und sprachlichen Formulierung und Korrekturarbeit sehr geholfen hat.

Besonderer Dank gilt meiner Familie, für ihre Geduld und für die moralische und materielle Unterstützung.

Anhang

	Seite
Versuchsplan 1: Aufnahme ausgewählter Pestizide (Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin) durch Pflanzen in Abhängigkeit von der Bodenart, Applikationsart und -dosis	I
Versuchsplan 2: Aufnahme ausgewählter Pestizide (Cypermethrin, Diclofop-methyl und Terbutylazin) durch Pflanzen und ihre Verlagerung zum Boden nach Blattapplikation	III

Versuchsplan 1

Gefäßversuch 1995 (G1/95)

1. Allgemeine Angaben

**Aufnahme ausgewählter Pestizide (Cypermethrin, Diclofop- methyl und Terbutylazin)
durch Pflanzen in Abhängigkeit von der Bodenart, Applikationsart und -dosis**

2. Prüfglieder

2.1 Prüffaktoren

- A Bodenart
- B Pflanzenart
- C Pestizide

2.2 Stufen

- a₁ Löß-Schwarzerde (Bad-Lauchstädt, Ausgleichsfläche)
- a₂ Sand-Braunerde (Müncheberg, Ausgleichsfläche)
- b₁ ohne
- b₂ Ackerbohnen (Sorte: Scirocco)
- b₃ Mais (Sorte: Anjou 09)
- c₁ ohne
- c₂ Cypermethrin
- c₃ Diclofop-methyl
- c₄ Terbutylazin

2.3 Versuchsbeginn: 16.03.95

2.4 Ernte

Ackerbohnen: 25 Tage nach Applikation von Cypermethrin und 80 Tage nach
Applikation von Diclofop-methyl; je Variante 3 Wiederholungen, 6
Kontrollgefäße

Mais: 57 Tage nach Applikation von Cypermethrin und 92 Tage nach Applikation von
Terbutylazin; je Variante 3 Wiederholungen, 6 Kontrollgefäße

3. Konstante Faktoren

3.1 Bedingungen

- Temperatur (Freiland)
- Feuchte (60% WK_{max})

- 3.2 Boden: 9 kg Boden/Gefäß (Löß-Schwarzerde)
10 kg Boden/Gefäß (Sand-Braunerde)

3.3 Applikationsmenge:

normale Dosis

(Cypermethrin: 3,360 mg/Gefäß; Diclofop-methyl: 4,568 mg/Gefäß;
Terbuthylazin: 3,087 mg/Gefäß)

zehnfache Menge der normalen Dosis

(Cypermethrin: 33,60mg/Gefäß; Diclofop-methyl: 45,68 mg/Gefäß;
Terbuthylazin: 30,87 mg/Gefäß)

3.4 Düngung

Angaben pro 10 kg Boden (Merbach, 1995)

5,3 g Ca als $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

5,4 g K als K_2SO_4

5,6 g Mg als $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

10 g N als NH_4NO_3

3,6 ml 5% ige FeCl_3 -Lösung

1,9 ml A-Z Spurenelementlösung nach Hoagland (Schropp, 1951)

4. Prüfmerkmale

4.1 Pflanze

Trockenmasse

Stickstoffentzug

Wirkstoffe

4.2 Boden

Wirkstoffe

5. Versuchsanlage

Gefäßversuch (KICK-BRAUCKMANN-Gefäße der Firma STOMA)

Anzahl der Pflanzen pro Gefäß:

Ackerbohnen: 8 (15 gelegt, auf 8 Pflanzen pro Gefäß vereinzelt)

Mais: 5 (10 gelegt, auf 5 Pflanzen pro Gefäß vereinzelt)

Anzahl der Gefäße: 144

Versuchsplan 2

Gefäßversuch 1996 (G2/95)

1. Allgemeine Angaben

**Aufnahme ausgewählter Pestizide (Cypermethrin, Diclofop- methyl und Terbutylazin)
durch Pflanzen und ihre Verlagerung zum Boden nach Blattapplikation**

2. Prüfglieder

2.1 Prüffaktoren

A Pflanzenart

B Pestizidart

2.2 Stufen

a₁ ohne

a₂ Ackerbohnen (Sorte: Scirocco)

a₃ Mais (Sorte: Anjou)

c₁ Cypermethrin

c₂ Diclofop-methyl

c₃ Terbutylazin

2.3 Versuchsbeginn: 22.04.96

2.4 Ernte:

2 und 22 Tage nach der Applikation; je Variante 3 Wiederholungen, 12
Kontrollgefäße

3. Konstante Faktoren

3.1 Bedingungen

Temperatur (Freiland)

Feuchte (60% WK_{max})

3.2 Boden

10 kg Boden/Gefäß (Sand-Braunerde)

3.3 Applikationsmenge

hundertfache Menge der normalen Dosis:

(Cypermethrin: 336,0 mg/Gefäß; Diclofop-methyl: 456,8 mg/Gefäß;
Terbutylazin: 308,7 mg/Gefäß)

3.4 Düngung

Angaben pro 10 kg Boden (wie G1/95)

4 Prüfmerkmale

4.1 Pflanze

Trockenmasse
Stickstoffentzug
Wirkstoffe

4.2 Boden

Wirkstoffe

5 Versuchsanlage

Gefäßversuch (KICK-BRAUCKMANN-Gefäße der Firma STOMA)

Anzahl der Pflanzen pro Gefäß:

Ackerbohnen: 8 (15 gelegt, auf 8 Pflanzen pro Gefäß vereinzelt)

Mais: 5 (10 gelegt, auf 5 Pflanzen pro Gefäß vereinzelt)

Anzahl der Gefäße: 48

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Halle/Saale, den 29.04.1999

António Quarta

Lebenslauf und wissenschaftlicher Bildungsgang

Name: António Quarta
Geburtsdatum: 28. November 1962
Geburtsort: Santa Maria-Ganda/Angola
Familienstand: verheiratet seit 1991, 1 Kind

Schulbildung:

1969 - 1975: Besuch der Grundschule in Ganda (4. Klasse)
1975 - 1981: Besuch der weiterführenden Schule (II° und III° Stufe) in Ganda
1981 - 1983: Abitur in Lubango/Angola

Hochschulbildung:

1983 - 1985: Chemiestudium an der Universität Angola in Lubango
1985 - 1986: Sprachausbildung am Herder-Institut der Universität Leipzig
1986 - 1991: Studium der Agrarwissenschaften am Institut für tropische und subtropische Landwirtschaft der Universität Leipzig
Diplomarbeit mit dem Thema: Vergleich von Verfahren zur Baumwollproduktion mit unterschiedlichem technologischen Niveau und Schlußfolgerungen für deren Einsatz in Angola
1992 - 1993: Weiterbildung im technischen Umweltschutz und Umweltmanagement am Fortbildungsinstitut für Umweltplanung in Leipzig
1994 - 1997: Doktorand am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH in der Sektion Bodenforschung
1998 - 1999: Ausarbeitung der Dissertation

Berufliche Tätigkeit:

1983 - 1985: Chemielehrer in weiterführenden Schule (III° Stufe) in Lubango

Leipzig, den 29.04.1999

António Quarta

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Bodenforschung
Theodor-Lieser-Straße 4
D-06120 Halle
Telefon 0345/5585-0
Telefax 0345/5585-449