Schriftenreihe des Vereins für
Wasser-, Boden- und Lufthygiene

34

Herausgegeben von **Prof. Dr. F. Meinck**

# Gewässer und Pestizide

**Gustav Fischer Verlag · Stuttgart · 1971**

Standort: Bibliothek 2

Schriftenreihe des Vereins für
Wasser-, Boden- und Lufthygiene

34

Herausgegeben von **Prof. Dr. F. Meinck**

# Gewässer und Pestizide

## Fachgespräch im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Berlin-Dahlem am 26. und 27. 6. 1970

Ausgesondert
aus dem Bestand der
Fachbibliothek
Umwelt
des
Umweltbundesamtes
Umweltbundesamt
Fachbibliothek
Umwelt
2010-03608

Gustav Fischer Verlag · Stuttgart · 1971

Alle Rechte der Übersetzung vorbehalten.
Copyright by Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem
Printed in Germany

Broco-Druck, Berlin 44

# Inhaltsverzeichnis


| | | |
|---|---|---|
| J.F. Sievers | Pestizide und Umwelt | 5 |
| G. Müller | Pestizide und Pest - Zum Wandel des Begriffsumfanges des Wortes Pest | 9 |
| G. Lewandowski | Juristische Bemerkungen zu einigen Aspekten des Zulassungsverfahrens von Pflanzenschutzmitteln | 15 |
| K.-E. Quentin | Beurteilung und Bedeutung von Rückstandswerten im Hinblick auf Gewässerbiozönose und Trinkwasserqualität | 19 |
| R. Bathe | Die toxikologische Beurteilung eines Pflanzenschutzmittels unter besonderer Berücksichtigung des Umweltschutzes | 29 |
| W. Schuphan | Potentielle und reale Gefahren von Düngungsmaßnahmen und Pestizideinsatz für die Umwelt | 35 |
| N. Drescher | Überlegungen der Pflanzenschutzmittel-Industrie zur Bearbeitung von Unterlagen über die potentielle Grundwasserverunreinigung durch Wirkstoffrückstände | 51 |
| H. Maier-Bode | Untersuchungen über den Insektizidgehalt von Ostseefischen | 57 |
| P.A. Greve u. H.G. Verschuren | Die Toxizität von Endosulfan für Fische in Oberflächengewässern | 63 |
| H.V. Herbst | Untersuchungen zur Toxizität von Endosulfan auf Fische und wirbellose Tiere | 69 |
| D. Lüdemann | Zur Problematik der verschiedenen Fischtoxizitätstests und ihrer Vergleichsmöglichkeiten | 77 |
| S. Gorbach u. W. Knauf | Endosulfan und Umwelt - Das Rückstandsverhalten von Endosulfan in Wasser und seine Wirkung auf Organismen, die im Wasser leben | 85 |
| K.I. Beynon | The fate and effects of Frescon molluscicide in aquatic systems | 95 |
| H. Sieper | Bestimmung und Abbau von Dithianon, Pyridinitril und Flurenol in Böden und Gewässern | 109 |
| F. Herzel | Spezifische Probleme bei der Rückstandsuntersuchung in Gewässern | 117 |
| O. Sörensen u. H. Althaus | Erweiterte spezifische Verfahren zum gaschromatographischen Nachweis von Pestiziden | 125 |
| U. Bauer | Abbau von Pestiziden bei der Langsamsandfiltration | 131 |
| L. Scholz u. J. Altmann | Versuche zur Entfernung von chlorierten Kohlenwasserstoffen aus dem Trinkwasser mit Verwendung von Kunststoffen und aktiver Kohle | 137 |
| F. Koppernock | Die Reinigung industrieller Abwässer am Beispiel der Kläranlage der E. Merck, Darmstadt | 143 |
| H. Kayser | Diskussionsbeitrag zur toxikologischen Abwasseruntersuchung | 147 |
| F. Höffken | Schlußwort | 149 |

# Pestizide und Umwelt

*von J.F. Sievers*

## Einleitung

Kurze Zeit, nachdem wir im vorigen Jahr im Anschluß an eine Übersicht, die den sporadischen bisher vorliegenden Erkenntnissen über die Auswirkungen von Pestizideinsätzen auf die Umwelt gewidmet war (1), in einem kleinen Kreise versucht hatten, daraus praktische Folgerungen zu ziehen, wurde uns die Problematik in ihrem ganzen Ausmaß durch das Ende Juni 1969 einsetzende Fischsterben im Rhein erneut und warnend vor Augen geführt. Zwar bestehen seit Jahresende keine Zweifel mehr über die Herkunft des zur gleichen Zeit in außergewöhnlichen Konzentrationen im Rheinwasser festgestellten Pestizides, dennoch ist aber seither, soweit wir informiert sind, von keiner ernst zu nehmenden Seite der eindeutige Beweis dafür erbracht worden, daß darin auch wirklich die alleinige Ursache des Fischsterbens zu sehen war, wobei übrigens auch noch ausdrücklich vermerkt werden muß, daß selbst über die Toxizitätsgrenzen und ihre sinngerechte Auslegung ebenfalls durchaus berechtigt erscheinende Meinungsunterschiede bestehen. Diese bedürfen ebenso sicher einer weitreichenden Abklärung, wie auch die verschiedenartigen ökologischen Gegebenheiten, die sich einer solchen Normierung hindernd in den Weg stellen. Dabei drängt sich uns immer wieder eine Tatsache auf, an deren Feststellung wir sicher nicht vorbeigehen dürfen: während die wissenschaftlichen Grundlagen, die uns instandsetzen, verantwortbare Rückstandsmengen in Nahrungs- und Genußmitteln festzulegen und diese dann auch technisch und analytisch zu überwachen, seit langem international festgelegt sind und regelmäßig überprüft werden, ist der Stand der Erkenntnisse darüber, wie wir entsprechende Prinzipien und Methoden für die Abwendung der Umweltgefährdung entwickeln sollten, noch recht rudimentär. Auf solche Unterschiede im Erfahrungsschatz der einzelnen am Pflanzenschutz beteiligten Disziplinen nimmt aber der Gesetzgeber keine Rücksicht; daher stehen wir vor der Tatsache, daß sowohl im Pflanzenschutzgesetz wie auch in der Zulassungsverordnung Gedanken, die sich auf die Vermeidung von Umweltschäden beziehen, den gleichgewichtigen Niederschlag gefunden haben wie solche, die sich mit möglichen direkten Auswirkungen auf die Gesundheit von Mensch und Tier befassen. Auf die sich daraus ergebenden Folgen, besonders was Verantwortlichkeiten anbelangt für alle diejenigen, die sich aktiv oder passiv mit diesen Bestimmungen auseinanderzusetzen haben, braucht nicht näher hingewiesen zu werden. Da zu den für die Zulassungsbeurteilung erforderlichen Unterlagen nunmehr unter anderem auch die Angaben über das Verhalten des vorgelegten Wirkstoffes, bzw. seiner Formulierung in Böden und Gewässern, insbesondere über Abbau und Rückstände der Wirkstoffe, gehören, sind von jetzt an außer den bisher geforderten Bedingungen, wie Wirksamkeit und solche rein toxikologischer Art, auch ausgesprochen

umweltbezogene Eigenschaften vom Antragsteller glaubwürdig zu beschreiben und vom Zulassungsprüfer im Rahmen des Möglichen zu untersuchen. Einige der solchen neuen und nicht leicht zu umreißenden Anforderungen zugrundeliegenden Besorgnisse werden recht treffend in einer kürzlichen Verlautbarung des Landwirtschaftsministeriums der Vereinigten Staaten von Nordamerika geäußert, in der es heißt (2), daß „von nun an besondere Aufmerksamkeit darauf gerichtet werden wird, wie lange und unter welchen Bedingungen ein Pestizid in der Umwelt fortbesteht, ob die Wahrscheinlichkeit dafür spricht, daß es aus seinem Anwendungsgebiet auswandert, welche nachteiligen Wirkungen seinen Abbauprodukten anhaften können und, ganz besonders, ob das Pestizid zur Beseitigung oder Vermeidung menschlicher Notlagen erforderlich ist, wo keine anderen Mittel oder Wege zur Verfügung stehen". Hier ist sicherlich ein geradezu unübersehbar großer Aufgabenbereich abgesteckt worden, und diejenigen, die 1969 am Münchener Symposium über die Aspekte der chemischen und ökologischen Beschaffenheit der Umwelt teilgenommen haben, werden sich erinnern, daß von einem der Referenten die Forderung erhoben wurde, daß alle Chemikalien so untersucht werden sollten, als wären sie Arzneimittel (3). Nähmen wir die oben skizzierten Gedankengänge ernst, so würde dies sogar in bezug auf die Pestizide noch weittragender sein, obwohl bei vielen Arzneimitteln heute auch schon ihre mögliche Auswanderung in die Umwelt in Rechnung gestellt werden muß. Der gleiche Vortragende wies aber auch auf die nach jeder Arzneimitteltragödie (spr. Umwelttragödie) beobachtete Erscheinung hin (4), daß im Übereifer Verordnungen erlassen werden, die weit über unsere wissenschaftlichen Kenntnisse und Kapazitäten hinausgehen und dann nicht erfüllbar sind. Um nur ein Beispiel der sich anzeigenden Schwierigkeiten herauszunehmen: an Hand der im Laboratorium zu messenden Löslichkeiten der bekannten Pestizide erscheint es einfach und logisch, die maximal überhaupt möglichen Konzentrationen dieser Stoffe in Gewässern zu berechnen und damit nachzuweisen, daß in den meisten Fällen schädliche Dosen garnicht auftreten können. Die in der Praxis festgestellten Werte gehen aber häufig weit über die so erhaltenen Ziffern hinaus, was die verschiedensten ökologischen Parameter zur Ursache haben kann, deren Zusammenwirken in den meisten Fällen summierend ist. Dabei ist zu denken an Lebewesen, Schwebstoffe, gelöste anorganische und organische Substanzen, Öle, usw., welche Pestizide adsorbieren oder auch echt lösen können. Ebenso bekannt ist die Tatsache, daß Regenwasser, adsorbiert an seinen Staubpartikeln mannigfacher Herkunft und Zusammensetzung, häufig ein Vielfaches an Pestizid mitführt, als nach dessen Löslichkeitsdaten zu erwarten wäre. Um wieviel mehr komplex sind dann aber erst die Verhältnisse in Böden, wo noch hinzukommt, daß infolge der Mannigfaltigkeit der Biologie die verschiedenartigsten Abbauprodukte entstehen können, deren leichteres Eindringen in den Boden bei häufig unbekannter Toxizität eine grössere potentielle Gefahr bedeuten mag als der ursprüngliche Wirkstoff. Daher wird es notwendig sein, auch hierfür mehr Tatsachenmaterial zu erarbeiten, damit dieses insbesondere bei der Diskussion über neue Zulassungen verwertet werden kann. Wo immer, sei es in Lebensmitteln, sei es im Trinkwasser, von Wissenschaftlern oder Gutachtergremien festgestellt wird, daß in jenen zurzeit

noch keine Gefahren für den Menschen latent sind, wird doch gleichzeitig der Sorge über die Verbreitung und Anhäufung von Rückständen in der Umwelt Ausdruck gegeben. Zur Behebung der Unsicherheit und der damit möglicherweise einhergehenden Überbewertung von Gefährdungen wird es als unerläßlich erachtet, eine intensivere Bodenüberwachung auf Pestizidrückstände in Angriff zu nehmen, um auf diesem Wege eine statistisch gesicherte Kenntnis über die Akkumulation und Migration solcher Substanzen im gesamten Boden - und aus diesem heraus - zu erlangen. Für die Erweiterung unserer Informationen über Pestizidrückstände im Wasser gilt ein Entsprechendes, da hier ebenfalls Angaben weitgehend fehlen, besonders über die Zustände unserer Gewässer unter „normalen" Bedingungen, wie uns anläßlich des Endosulfan-Auftretens nachdrücklich vor Augen geführt wurde.

Zudem sollte uns die Tatsache zu denken geben, daß Pestizide oder andere Schadstoffe, die in Fließgewässer mit ausreichendem Sauerstoffeintrag gelangt sind, von diesen Hunderte von Kilometern ohne merkbaren Verlust ihrer toxischen Wirkungen mitgeführt werden. Wie weit dies noch der Fall sein würde, wenn hier eine gut eingearbeitete biologische Kläranlage mit befriedigendem BSB-Abbau eingeschaltet wäre, mag dahingestellt bleiben. Ganz allgemein, sozusagen „weltweit" läßt sich feststellen, daß die industriellen Methoden der Abwässerreinigung und ihre Kläranlagen noch nicht genügend leistungsstark sind. Eine als ideal anzustrebende Lösung wäre hier sicher die des Rückumlaufes oder geschlossenen Kreislaufes von Industriewasser.

In diesem Zusammenhang ist auch zu erwähnen, daß noch viele begründete Zweifel und Meinungsunterschiede über die Art bestehen, wie ein kontinuierliches Probenahmesystem beschaffen sein sollte, damit die auf diese Weise gewonnenen Daten wirklich Aussagewert besitzen.

Wenn hier in Streiflichtern einige wenige der noch offenen Fragen aus dem vielschichtigen Komplex der Beziehungen der Pestizide zur Umwelt herausgegriffen wurden, so in dem Wunsch, damit eine freimütige Aussprache über die uns bewegenden Probleme einzuleiten. Dadurch, daß wir eine relativ große Anzahl von Kurzreferaten angeboten haben, sollte nach Möglichkeit der Kontrast zwischen Vortragenden und Zuhörern verwischt und eine Gemeinschaft von Diskutierenden gebildet werden. Wir verstehen, daß es vielleicht schwer ist, dem Amte gegenüber, das Sie zu diesem Gespräch gebeten hat, ein Mißtrauen zu überwinden, das naturgemäß bei einigen von Ihnen zu den mutmaßlichen Gesetzesverwaltern empfunden werden mag. Wir können Ihnen versichern, daß uns diese Rolle, nach der wir uns nicht gedrängt haben, nicht auf den Leib geschnitten ist, daß wir uns aber andererseits der uns nun auferlegten Verantwortung nicht entziehen werden. Je mehr wir aber alle zu einer offenen Darlegung der Hindernisse kommen, die unserer Meinung nach einer vernünftigen Auslegung der neuen Bestimmungen entgegenstehen und uns auch gemeinsam bemühen, diese aufgrund von wissenschaftlichen Erkenntnissen aus dem Wege zu räumen, desto weniger besteht die Gefahr, dabei in entgegengesetzte Lager gedrängt zu werden.

Wir hoffen, im Verlauf dieses Fachgespräches die wissenschaftlichen Fakten

für eine vernünftige Handhabung der Paragraphen und Anordnungen des Pflanzenschutzgesetzes zu vertiefen und damit dem Ziel: *Sicherheit des Menschen in seiner Umwelt* ein Stück näher zu kommen.

## Literatur

(1) Bundesgesundheitsblatt 13, 1970, 41 - 49

(2) Chem. Eng. News 47, (49), 1969, 19

(3) Documentation, 1. Intern. Symposium „Aspekte der chemischen und toxikologischen Beschaffenheit der Umwelt", München 1969, 137

(4) l.c., 142

Prof. Dr. J.F. Sievers
Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene
1 Berlin 33
Corrensplatz 1

Nachdem im Mai 1968 das Pflanzenschutzgesetz verabschiedet worden war, das unserem Institut eindeutig Verantwortungen auferlegt, gelang es endlich zu Beginn des Jahres 1969, im direkten Gespräch mit der Biologischen Bundesanstalt diese Verantwortungen klar herauszustellen. Die Art der Zusammenarbeit wurde in der Form vereinbart, wie dies in der kurz darauf erschienenen Zulassungsverordnung ihren Niederschlag fand. Soweit dies noch möglich war, wurde die Auslegung der uns bei der Zulassungsprüfung zufallenden Aufgaben mit dem in Einklang gebracht, was nach den damals zur Verfügung stehenden Erkenntnissen von uns als vertretbar und dem Antragsteller als zumutbar angesehen werden konnte. Es scheint mit ein Gebot der Gerechtigkeit zu sein, hier und in diesem Zusammenhang daran zu erinnern, daß das hierbei Erreichte zum beträchtlichen Teil den Bemühungen unseres Institutsleiters, Herrn Ersten Direktor und Professor Dr. Fritz Höffken zu verdanken ist. Ich darf mir erlauben, Herrn Dr. Höffken, der in der vorigen Woche seinen 60. Geburtstag feiern konnte, dieses nun beginnende Fachgespräch als Geburtstagsgeschenk anzubieten, in der Hoffnung, daß sein Ziel einer zügigen Durchführung der Zulassungsverfahren durch die Ergebnisse dieses Fachgespräches besonders gefördert wird.

# Pestizide und Pest: Zum Wandel des Begriffsumfanges des Wortes Pest

*von Gertrud Müller*

Im Kampf des Menschen um die Erweiterung seines Nahrungsspielraumes ist die Anwendung immer neuer chemischer Mittel zur Verhütung und Beseitigung von Schädlingen notwendig geworden. Diese Mittel richten sich in aller Regel gegen eine bestimmte Gruppe von Lebewesen und werden nach diesen benannt. Wir sprechen von Fungiziden, Herbiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Aviziden und Rodentiziden, wobei sich der erste Wortteil, grammatikalisch also das Bestimmungswort des Kompositum, von dem Namen der zu treffenden Schädlinge ableitet, während der Stamm des gemeinsamen Grundwortes vom lateinischen caedere im Sinne von töten, insbesondere im Sinne von töten von Massen, stammt.

Eine Sonderstellung nimmt das Wort „Pestizid" ein, denn hier geht es nicht um die Abtötung der Erreger oder Überträger dessen, was wir in der wissenschaftlichen Medizin als Pesterkrankung zu bezeichnen gewohnt sind, sondern um einen Oberbegriff für Gruppen von Mitteln zur Schädlingsbekämpfung.

Diese Differenz ist nur durch die verschiedenen geschichtlichen Entwicklungen der Bedeutung des Wortstammes Pest im deutschen und angelsächsischen Sprachgebrauch zu verstehen. Der Wortstamm Pest wird in dem angelsächsischen Fachausdruck „pesticide" mit dem gleichen Inhalt verwendet wie z.B. in der Zusammensetzung „pest control". Dabei bedeutet pest control nicht die Bekämpfung von Pesterkrankungen oder Pestratten, sondern von bestimmten Schädlingen unabhängig von dem angewendeten Mittel (1).

Nach *Römpp* (2) handelt es sich bei der deutschen Benennung „Schädlingsbekämpfungsmittel" um „eine nicht eindeutig abgegrenzt verwendete Bezeichnung". Der Begriff umfaßt „im weitesten Sinne alle Mittel, die zur vorbeugenden oder unmittelbaren Abwehr von Schädlingen und des von ihnen zu erwartenden Schadens dienen ...".

Bei dem Fachausdruck „Pestizide" handelt es sich - auch in der englischen Sprache - um eine erst in den letzten Jahrzehnten neu gebildete Benennung. Nach einer schriftlichen Auskunft des Dep. of Health, Education, and Welfare, USA, vom 11.3.1970 findet er sich wohl zuerst in Dorlands Medical Dictionary aus dem Jahre 1957 mit der Definition „ a poison used to destroy pests of any sorts". Von *Römpp* (l.c.) wird er dann 1969 erklärt als „dem englischen Sprachgebrauch entnommene Sammelbezeichnung für alle Arten von zur Bekämpfung von Schädlingen bei Pflanzen und Tieren geeigneten Mitteln".

Um den verschiedenen Umfang des Begriffes Pest im Deutschen und im Englischen zu verstehen, müssen wir uns daran erinnern, daß der Wortstamm der lateinischen Sprache entnommen ist und müssen fragen, in welchem Sinne er in dieser Sprache verwendet wurde. Entsprechend dem griechischen Wort „Loi-

mos", bedeutet im Lateinischen „pestis" jede schwere, das Volk befallende Plage. Ein lateinisch-deutsches Wörterbuch (4) muß je nach dem Zusammenhang, in dem das Wort Pest vorkommt, es verschieden in das heutige Deutsch übersetzen, und dementsprechend finden wir jede ansteckende Krankheit, Seuche, Pest, die ungesunde Witterung, wie sie beispielsweise Cicero als pestem eam arcere - oder die Plage, wie sie Livius als pestem ab aegypto avertere benutzten. Ferner bedeutet Pest im übertragenen Sinne das Verderben, der Untergang, die Geißel, so daß das Wort bei Cicero oder Ennius auch im Sinne von giftigen Kräutern, Ungeziefer und verderbenbringenden Leiden verwendet wird. Das Wort „pestilentia" hat den gleichen Begriffsumfang.

Das lateinische Wort plaga wird ins Deutsche übersetzt (5) als Schlag, Hieb, Wunde und im Deutschen Sprachwissenschaftlichen Brockhaus (24) definiert als lateinisches Lehnwort mit der Bedeutung Mühsal, Pein, Belästigung, quälendes Übel und mit „Über das ganze Land kommendes Unheil".

Im Englischen (6) ist das Wort „plague", das ebenfalls dem lateinischen plaga entstammt, außer den eben genannten Bedeutungen aber die spezifisch-medizinische Bezeichnung für die durch Pasteurella pestis verursachte Bubonenpest = bubonic plague, während das Wort Seuche mit pestilence oder plague bezeichnet wird.

Nach *Webster* (6) bedeutet dagegen das englische Wort „pest" nicht nur „a fatal epidemic disease", sondern außerdem „anything ressembling a pest in destructiveness and noxiousness", aber auch ein Ärgernis, jemand oder eine Situation, die ärgerlich ist, z.B. „the pest of the neighbourhood". Ferner, und hier finden wir das Beiwort „specifical": „any particularly injurious or destructive insect". Daraus geht also hervor, daß der Wortstamm, der im Deutschen Wort „Plage" enthalten ist, in der englischen Fachsprache diejenige Einengung erfuhr, die in der deutschen Fachsprache das Wort„Pest" erfahren hat, indem das Wort Plage = plague im Englischen zum spezifischen Begriff der Bubonenpesterkrankungen, das Wort Pest = pest aber zum Zerstörung verursachenden Insekt wurde.

In der klassischen Philologie und in der Medizingeschichte ist es durchaus noch üblich, die von Thukydides (7) beschriebene attische Seuche als „Pest des Thukydides" zu bezeichnen. Ihr fielen Perikles und Zehntausende von Athenern zum Opfer, und sie leitete im Jahre 429 v.Chr. den Untergang Athens als Großmacht ein. Bei dieser Seuche handelte es sich mit Sicherheit nicht um Pest im Sinne der Beulenpest, obwohl bei den Medizinhistorikern durchaus verschiedene Meinungen über die aetiologische Deutung geäußert wurden, und es sich z.B. um Pocken oder Fleckfieber (8) gehandelt haben könnte.

Dagegen muß es sich bei der von Prokop von Cesaraea (9) im 22. und 23. Kapitel des „Persischen Krieges" beschriebenen „Pest des Justinian" aus dem Jahre 542 n.Chr. um eine echte Bubonenpest gehandelt haben, die, von Ägypten in das Abendland eingeschleppt, erst das Byzantinische Reich und später Rom befiel und in den folgenden Jahrhunderten als der „schwarze Tod" einen großen Teil der Europäer dahinraffte. Dieser„schwarze Tod" war nach dem Sprachgebrauch des Mittelalters noch eine der Plagen, die auch als „Pest" bezeichnet wurden.

Im 4. Jahrhundert n.Chr. hatte Hieronymus in seiner Vulgata (23) bei der Übersetzung des Alten Testaments in das Lateinische als Ausdruck für die Strafen, die von Gott über das Volk gesandt wurden, die Bezeichnung „plaga" verwendet. In der deutschen Bibelübertragung von Martin Luther finden wir an den entsprechenden Stellen meistens das Wort Plage, das Wort Pestilenz dann, wenn es sich offensichtlich um eine ansteckende Seuche handelt, wie dem Viehsterben in Kapitel 9, Vers 2 ff des Buches Exodus, und das im lateinischen Text mit „plaga pestis" bezeichnet wird, während die sechste der dort geschilderten neun Plagen (Kap. 9, 8-12), die sich auf menschliche Erkrankungen bezieht, mit „plaga ulcerum" benannt wird. In diesem 2. Buch Mose, das den Auszug der israelitischen Stämme aus Ägypten schildert, finden sich unter den Plagen auch solche, die durch Schädlinge verursacht werden, nämlich eine Plage durch Stechmücken (Kap.8, Vers 16 ff), durch allerlei Ungeziefer Kap.8, Vers 21 ff), und vor allem in Kap. 10, Vers 3-6, 12-17 und 19 eine exakte Beschreibung der ägyptischen Heuschreckenplage.

Es ist hervorzuheben, daß Luther die vorhin erwähnte sechste ägyptische Plage (2. Mose, Kap. 9, Vers 9 ff) als „schwarze Blattern" bezeichnet. Dies weist darauf hin, daß im Mittelalter auf Grund nosologischer und epidemiologischer Deduktionen eine Differenzierung der Seuchen erfolgte, die sich sprachlich dahin auswirkte, daß die Benennung Pest durch Bestimmungsworte differenziert wurde. Die Mutterkornseuche wird als Brandpest bezeichnet, der Typhus abdominalis als Lagerpest und der Milzbrand Nordasiens als sibirische Pest (12). Diese Pestformen stehen dann neben der durch das spezifische Krankheitsbild gekennzeichneten Beulenpest. Wir finden den unverkennbaren Pestbubo auf unzähligen bildlichen und figürlichen Darstellungen des Heiligen Rochus. Wir finden eine entsprechende Beschreibung auch bei Schriftstellern. So schildert Bocaccio in seinem Decameron (13) anläßlich der Pest in Florenz im Jahre 1348 sehr genau die an den Weichen und unter den Achseln auftretenden Pestbeulen.

Über die Aetiologie der Pesterkrankung herrschte nach wie vor Dunkel. Ihre Entstehung wurde kosmischen und tellurischen Einflüssen zugeschrieben. Die häufigste und auch älteste „Ursache" blieb aber der Zorn Gottes und seine Strafe durch die Gestalt eines schwertzuckenden oder die Menschen mit einer Lanze stechenden Engels. Im Zwiespalt der mittelalterlichen Gläubigkeit sagt 1624 van Helmont (12): „Ich erkenne nur zwei verschiedene Pestarten an, die eine, welche unmittelbar aus der Hand des Allmächtigen kommt, der seinen durchbohrenden Engel schickt, um das verborgene göttliche Gericht auszuführen, die andere, die natürliche Pestseuche". Mit dem Ausdruck „Pestseuche" wird somit im deutschen Sprachgebrauch die Einengung des Pestbegriffes im Mittelalter vorbereitet, denn jetzt wird die Pest, also ursprünglich die todbringende Seuche schlechthin, zu einer symptomatisch festgelegten Krankheit. Aber erst Jahrhunderte später, nämlich nach Klärung der Aetiologie durch Entdeckung des Erregers, der Pasteurella pestis durch Kitasato und Yersin im Jahre 1894, ist der Übergang von der Seuche zur Krankheit, vom Loimos zum Nosos, von der Pest als „das Verderben schlechthin" zur Pest „als einer durch einen bestimmten Erreger charaktisierten Infektionskrankheit" im deutschen wissenschaftlichen Sprachgebrauch abgeschlossen. Das kommt auch darin deut-

lich zum Ausdruck, daß Sticker (14) seinen geschichtlichen Überblick über die Beulenpesterkrankungen mit dem Titel : „Die Loimologie der Pest" belegt und damit der Lehre von den verderbenbringenden Seuchen den griechischen Stamm „Loimos" läßt, während der ursprünglich gleichwertige lateinische Begriff „pestis" auf eine einzige Krankheitsbezeichnung eingeengt wird.

Im Französischen (15) wird das deutsche Wort „Seuche" mit „la peste" und das deutsche Wort „Pest" ebenfalls mit „la peste" übersetzt. Im französischen wissenschaftlichen medizinischen Sprachgebrauch erfolgt also fast die gleiche Einengung wie im deutschen. Damit hat sich die französische Sprache in der wissenschaftlichen Auffassung des Begriffes „Pest" weiter von dem Begriffsumfang des lateinischen „pestis" entfernt als die englische Sprache, die analog dem Lateinischen neben der über das Volk kommenden verderbenbringenden Seuche auch das schädliche Insekt in die Definition einbezieht.

Die Einengung auf Beulenpest im deutschen wissenschaftlichen Sprachgebrauch gilt streng genommen nur für die Humanmedizin. Denn in der Veterinärmedizin bezieht sich die Abnahme des Begriffsumfanges zunächst auf eine bestimmte Tierart und dann erst auf eine bestimmte Krankheit. Bis heute hat der Begriff Rinderpest, Geflügelpest oder Schweinepest seine wissenschaftliche Bedeutung behalten, obwohl deren Erreger systematisch nichts mit dem der menschlichen Pest zu tun haben. So gibt es auch in der bakteriologischen Nomenklatur neben der Pasteurella pestis etwa die Salmonella suipestifer.

Daß das Wort Pest aus der weiten Bedeutung heraus auch für andere Wissenschaftsgebiete eine Einengung erfahren hat, zeigt ein Beispiel aus der Botanik: Als die Wasserpflanze Elodea canadensis, in nordamerikanischen Flüssen heimisch, 1840 nach Europa eingeschleppt wurde und in Norddeutschland eine solche Verbreitung fand, daß sie Flüsse und Kanäle manchmal völlig erfüllte und die Schiffahrt behinderte, erhielt sie die Benennung „Wasserpest". (22)

Im allgemeinen Sprachgebrauch ist es darüberhinaus aber durchaus üblich geblieben, das Wort „Pest" im Sinne von Plage zu verwenden. Wir sprechen von der „Verpestung der Umwelt" und können dabei sowohl zivilisationsbedingte Störungen etwa im Sinne von Luft- und Gewässerverunreinigungen oder der Ölpest (21) der Seevögel verstehen, wie auch ein durch menschliche Unzulänglichkeit ausgelöstes psychisches Unbehagen im Sinne von Ärgernis oder Belästigung. Nach dieser begrifflichen Vorklärung ist es durchaus berechtigt, darüber zu diskutieren, ob wir im Deutschen auch im Schädlingsbereich das Wort „Pest" und seine Ableitung Pestizid verwenden sollen. *Kemper* (16) stellte noch 1964 die Frage, ob der Ausdruck „Pestizide" entbehrlich sei. *Franz* (17) geht zur Beantwortung dieser Frage davon aus, daß es kein deutsches Wort gibt, das den Begriff Pestizid in seinem dem internationalen Sprachgebrauch entsprechenden Umfang trifft. Er befürwortet die Übernahme aus Gründen der Zweckmäßigkeit, da der Begriff „Schädlingsbekämpfungsmittel" einen weiteren Umfang hat als der Begriff „Pestizid", wie er auch bei der WHO (18, 19) üblich geworden ist.

Es ist daher nicht verwunderlich, wenn man nach einem übergeordneten Begriff sucht, der auch die Bekämpfung von Schadorganismen aus anderen Bereichen erfaßt, und es scheint, daß sich hierfür das Wort „Biozid" anbieten wird.

Nehmen wir den Begriff „Biozid" (20) aber wörtlich, dann würde er in seinem vollen Umfang die Abtötung jeglichen Lebens, und somit auch die des Menschen bedeuten. Das zu verhindern ist aber gerade die Aufgabe der Umwelthygiene, sodaß er eigentlich ein Paradoxon ist.

## Literatur


(1) Encyclopaedia britannica. Vol. 21, 726

(2) Römpp: Chemisches Wörterbuch, Franke Verlag Stuttgart 1969

(3) Dorlands Med. Dict., 23. Ed., 1957

(4) Georges: Ausführliches lateinisch-deutsches Handwörterbuch. 10. Auflage, Schwabe & Co., Basel 1959

(5) Kürschner: Fünf-Sprachen-Lexikon. H. Hiller Verlag, Berlin-Eisenach-Leipzig 1908

(6) Webster: New Internat. Dictionary, Springfeld 1960, p. 1831

(7) Thykidides: Der große Krieg, übersetzt von Weinstock, Kröner Stuttgart 1940

(8) v. Hagen: Die Pest im Altertum. Fischer-Verlag Jena 1939

(9) Haeser: Geschichte der Epidemien des Altertums, 1859 und Lehrbuch der Geschichte der Medizin und der epidemischen Krankheiten, Bd. 3, Fischer-Verlag Jena, 1882

(10) Die Bibel nach der dtsch. Übers. von Dr. Martin Luther, Brit. u. Ausl. Bibel Ges., Berlin-Frankfurt-Köln, 1888

(11) Mayer, K: 4500 Jahre Pflanzenschutz. Stuttgart 1959

(12) Sticker: Abhandlungen aus der Seuchengeschichte und Seuchenlehre. Band I Die Pest, Töpelmann, Gießen 1908-1910

(13) Boccaccio: Decameron, Giorn. I, Introd.

(14) Sticker: Die Loimologie der Pest, Hippokrates Verlag, Stuttgart 1933

(15) Berteau/Lepointe: Dictionnaire Allemand/Francais, Librairie Hachette, Paris 1941

(16) Kemper: Anzeiger für Schädlingskunde. 9, 139, 1964

(17) Franz: Anzeiger für Schädlingskunde. 38, 28, 1965

(18) WHO: Common names for pesticides, recommanded by the Internation. Org. for Standardization, Genf 1963

(19) WHO: Nomenclature of chemicals in pest control, Genf 1965

(20) Wassernachrichten. Informationen des Bundesministeriums des Innern. 1, H.2, 1970

(21) Olschowy: Die gegenwärtige Belastung und die Tragfähigkeit der Biosphäre. Universitas 25, 4, 397, 1970

(22) Gothan, Pilger und Winkler: Das Leben der Pflanze. Bd.6, Stuttgart 1913

(23) Biblia sacra, edita a.P. Michaele Hetzenauer, Cons. Pontific. Comm. Biblic. Roma, 1922

(24) Sprach-Brockhaus. Wiesbaden 1950



Dir. u. Prof. Dr. Gertrud Müller
Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene
1 Berlin 33
Corrensplatz 1

# Juristische Bemerkungen zu einigen Aspekten des Zulassungsverfahrens von Pflanzenschutzmitteln

*von G. Lewandowski*

Entgegen meiner Absicht bin ich durch die vorangegangene Diskussion doch gezwungen, hier mit wenigstens einem Satz auf die Begriffsbestimmung einzugehen: ich bin gehalten, weil ich mich hier nur zu dem nationalen Bereich des Pflanzenschutzgesetzes äußere, das den Begriff des Pflanzenschutzmittels verwendet, auch diesen zu gebrauchen, wobei ich die Kernfragen, die großen Fragen, die eben hier aufgeworfen worden sind, keineswegs präjudizieren möchte.

Das Pflanzenschutzgesetz ist am 10. Mai 1968 erlassen worden. Eine Novelle wird z.Z. vorbereitet. Nach dem Willen des Gesetzes sollen ab 15. Mai 1971 praktisch nur solche Pflanzenschutzmittel in der Bundesrepublik Deutschland angewendet werden, die behördlich zugelassen sind. Nach den Bestimmungen des Gesetzes dürfen Pflanzenschutzmittel nämlich nur eingeführt oder gewerbsmäßig vertrieben werden, wenn sie von der Biologischen Bundesanstalt zugelassen sind. Der Antrag muß u.a. enthalten: die Bezeichnung des Pflanzenschutzmittels, die Zusammensetzung des Pflanzenschutzmittels, die Anwendungsgebiete unter Angabe der Gefahren, die bei der Anwendung auftreten können, die Gebrauchsanweisung und den Wortlaut für die Verpackung. Der Antrag muß ferner die für die Beurteilung erforderlichen Unterlagen enthalten. Die Zulassung wird nach Prüfung des Pflanzenschutzmittels erteilt, wenn es nach dem Stande der wissenschaftlichen Erkenntnisse und der Technik hinreichend wirksam ist, wenn die Erfordernisse des Schutzes der Gesundheit von Mensch und Tier nicht entgegenstehen und das Pflanzenschutzmittel bei bestimmungsgemäßer und sachgerechter Anwendung keine schädlichen Auswirkungen für die Gesundheit von Mensch und Tier sowie keine sonstigen schädlichen Auswirkungen hat, die nach dem Stande der wissenschaftlichen Erkenntnisse nicht vertretbar sind. Eine positive Entscheidung über diese „gesundheitlichen" Voraussetzungen kann die Biologische Bundesanstalt nur im Einvernehmen mit dem Bundesgesundheitsamt treffen, gegen den Widerspruch des Bundesgesundheitsamtes kann ein Pflanzenschutzmittel also nicht zugelassen werden. Die Zulassung endet 10 Jahre nach Ablauf des Jahres, in dem sie erteilt wurde. Sie kann erneut erteilt werden. Im einzelnen kann eine kürzere Zulassungsdauer festgesetzt werden. Die Zulassung ist zurückzunehmen oder zu widerrufen, wenn sich herausstellt, daß sie nie hätte erteilt werden dürfen oder wenn eine ihrer Voraussetzungen später weggefallen ist.

Der Antrag muß wie gesagt die für die Beurteilung erforderlichen Unterlagen enthalten. Was das im einzelnen ist, könnte auch ohne besondere Vorschrift aus den Anforderungen abgeleitet werden, die das Gesetz an die Zulassung stellt. Die Zulassungsverordnung, praktisch eine Ausführungsverordnung zum Gesetz, sagt nun deutlicher, was verlangt wird: Versuchsberichte über die Wirksamkeit als Pflanzenschutzmittel in allen im Antrag aufgeführten Anwen-

dungsgebieten, Angaben über die Auswirkungen auf die Gesundheit von Mensch und Tier, Angaben über das Verhalten auf oder in Pflanzen oder Pflanzenerzeugnissen, insbesondere über Abbau und Rückstände der Wirkstoffe, Angaben über das Verhalten in Böden und Gewässern, insbesondere über Abbau und Rückstände der Wirkstoffe, Angabe der angewendeten Analysenmethoden zur Bestimmung der Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln und zur Bestimmung der Rückstände der Wirkstoffe einschließlich ihrer Abbau- und Reaktionsprodukte. Es ist eine imponierende Liste.

Die entscheidende Frage ist nun allerdings die: wann ist ein Mittel zulassungsreif, wann ist es hinreichend wirksam und wann stehen die Erfordernisse des Gesundheitsschutzes nicht entgegen und wann sind die schädlichen Auswirkungen, die es hat, vertretbar? Es liegt nun nahe - die Verwaltung neigt ja sehr häufig dazu - sich hierbei an der Vergangenheit zu orientieren. Das hieße, bei der Handhabung dieser Bestimmungen bei den Beurteilungskriterien zu bleiben, die für das bisher praktizierte freiwillige Verfahren der Anerkennung von Pflanzenschutzmitteln durch die Biologische Bundesanstalt gegolten haben, die ja auch in mehr oder minder großem Umfange das Bundesgesundheitsamt beteiligt hat. Damit würde man meiner Meinung nach dem Sinn und Zweck des Gesetzes nicht gerecht werden, den man unter gar keinen Umständen isoliert sehen darf von der Zeit, in der wir uns befinden, einer Zeit, in der die Erkenntnis der Notwendigkeit des Umweltschutzes Allgemeingut wird. Ich bin der Meinung, daß diese Vorschriften des Gesetzes eine durchaus neue Dimension eröffnen, daß wir uns hier an der Schwelle zu einer neuen Praxis durchaus bewußt sein müssen, daß wir neue Wege zu gehen haben.

Ich möchte nun etwas praktischer werden und vorweg sagen, daß ich mich zur Frage der hinreichenden Wirksamkeit weniger äußern kann, weil diese Fragen nicht bei uns im Bundesgesundheitsamt ressortieren. Für die beim Bundesgesundheitsamt Tätigen ist es naturgemäß am interessantesten, sich zu fragen, wann stehen hygienische Belange nicht entgegen, wann sind schädliche Auswirkungen vertretbar? Was sind überhaupt schädliche Auswirkungen? Auffallenderweise im Vergleich zu anderen Gesetzen „polizeilichen" Inhaltes (z.B. dem Lebensmittelgesetz) wiederholt das Pflanzenschutzgesetz nicht mehr nur die hergebrachten, durchdiskutierten und anerkannten Begriffe der konkreten und abstrakten Gefahr, sondern bedient sich einer neuen Terminologie. Ich meine, daß das kein Zufall ist und daß wir uns die Aufgabe zu leicht machen würden, wenn wir in die neuen Begriffe des Pflanzenschutzgesetzes, der Vertretbarkeit schädlicher Auswirkungen, des Entgegenstehens hygienischer Erfordernisse, die abstrakte und die konkrete Gefahr wieder hereininterpretieren würden. Es würde dies nämlich angesichts der weitgehenden naturwissenschaftlichen Aporien auf dem Gebiete der Wirkungen von Pflanzenschutzmitteln möglicherweise die Konsequenz haben, daß wir uns nämlich nur noch zwei Extremen gegenübersähen: entweder alle Pflanzenschutzmittel zuzulassen, soweit sie keine zählbaren und nachweisbaren Toten verursacht haben, oder aber alle zu verbieten, weil man von jedem beinahe sagen kann, daß es irgendeinen Schaden macht. Denn Schaden ist - zumindest für den Juristen - in ziemlich gesicherter Begriffsbestimmung jede Veränderung zu einem Nachteil. Wenn man

sich nämlich einmal auf den Standpunkt eines dogmatischen Naturschutzes oder Umweltschutzes stellt, dann kann prinzipiell jede Veränderung in der Umwelt ein Nachteil und ein Schaden sein, der verhütet werden muß. Ich habe diese Extreme deshalb genannt, weil meiner Meinung nach kein anderer Weg bleibt, als hier innerhalb der Grenzen, die das Gesetz zieht, zwischen Vorteil und Nachteil der Anwendung des Pflanzenschutzmittels abzuwägen. Das ist für den Juristen leichter gesagt als für die Naturwissenschaftler getan. Es zeigt sich aber, daß hier die eigentliche Forschungsaufgabe ist für alle, die an dem Verkehr mit Pflanzenschutzmitteln im weitesten Umfang interessiert und beteiligt sind. Das Risiko zwischen Vorteil und Nachteil muß dabei unter Berücksichtigung sämtlicher oben genannten Gesichtspunkte abgewogen werden, die das Gesetz uns hier als Beurteilungsgrundlage an die Hand gibt: Zusammensetzung, Anwendungsgebiet, Gebrauchsanweisung, Böden, auf denen das Mittel angewandt werden soll. Dabei kann es durchaus dazu kommen, daß bei einem Pflanzenschutzmittel, dessen Vorteil ein recht geringer ist, die Zulassung schon bei eher geringeren schädlichen Auswirkungen zu verweigern sein wird. Dagegen könnte bei einem Pflanzenschutzmittel, das von der Wirksamkeit her eine deutliche Lücke füllt, das einen dringenden Bedarf deckt, ein höherer Grad schädlicher Auswirkungen vertretbar sein.

Prof. Sievers hat heute den Ausspruch erwähnt, daß man gar nicht umhin käme, die Pflanzenschutzmittel nicht anders zu beurteilen als Arzneimittel. Wenn man die Unterschiede sehr wohl sehen muß, gibt es da in der Tat sehr deutliche Parallelen. Und für den mit der Arzneimittelanwendung vertrauten Mediziner ist es überhaupt gar keine Frage, daß man den Wert eines Arzneimittels weder allein mit dem Vorhandensein einer therapeutischen Wirkung noch allein mit dem Fehlen einer Nebenwirkung begründen kann, sondern daß man immer unterscheiden muß zwischen dem Nutzen der jeweiligen Anwendung und dem Risiko, das prinzipiell jedes Arzneimittel für den menschlichen Organismus mit sich bringt. Diese Risikoabwägung müssen wir auch hier treffen, und vor allem müssen wir versuchen, uns mit den Mitteln des Pflanzenschutzgesetzes die dazu notwendigen Kenntnisse zu verschaffen. Bei der Risikobeurteilung kann auch die Frage des Fortschrittes eine Rolle spielen. Ein Pflanzenschutzmittel, das gegenüber den bisher angewandten Mitteln einen echten Fortschritt bringt, wird es auch von Gesetzes wegen leichter haben können. Da die Risikoabschätzung ferner nur am konkreten Mittel getroffen werden kann, nicht nur unter Berücksichtigung seiner Wirkstoffe und Hilfsstoffe, sondern auch seiner Anwendungsgebiete, seiner konkreten Gebrauchsanweisung und seiner Hinweise für den Anwender, ergibt sich für mich ziemlich deutlich die Konsequenz, daß hier jede Änderung die Notwendigkeit einer Neuzulassung begründet, daß die Zulassung also nur so weit reicht, wie das Mittel konkret der Beurteilung unterlegen hat. Natürlich hat sich die neue Zulassung dann nur mit den geänderten Punkten auseinanderzusetzen. Aber auch das kann weitreichende Konsequenzen haben. Schließlich wird die Zulassungsdauer von 10 Jahren, wie sie im Gesetz als Regelfall vorgesehen ist, den derzeitigen tatsächlichen Verhältnissen in der Bundesrepublik entsprechend wohl eher die seltenere Ausnahme bleiben müssen. Denn diese Bestimmung geht er-

sichtlich davon aus, daß sämtliche Punkte, die das Gesetz unter dem Blickwinkel des § 8 für wesentlich erachtet, hinreichend aufgeklärt sind. Da stellt sich aber ganz konkret die Frage, für welchen Stoff, für welches Pflanzenschutzmittel die Frage schon so hinreichend beantwortet ist, daß wir heute schon sagen können, daß sich daran in 10 Jahren wahrscheinlich wenig geändert haben wird. Wir können ja in vielen Fällen ein sicheres Urteil noch nicht einmal hinsichtlich der nächsten Jahre abgeben. Je größer aber unsere Unsicherheit bei der Beurteilung eines Mittels ist, desto kürzer wird die Zulassungsdauer sein müssen. Dabei wird man die sich aus der Zulassungsdauer ergebende Zeit zulässiger Anwendung des Mittels nicht ungenutzt verstreichen lassen dürfen. Es würde sicher eine erneute Zulassung sehr erleichtern, wenn diese Zeit der Anwendung dazu benützt wird, die Beteiligten, Wissenschaft, Forschung, Verwaltung, darüber aufzuklären, ob die Hoffnungen oder Befürchtungen, die man bei der Zulassung des Mittels gehabt hat, berechtigt waren oder nicht.

Wenn ich noch einmal zu der Parallele mit den Arzneimitteln zurückkehren darf, so haben wir uns dort nach sehr schmerzlichen Erfahrungen zu der Erkenntnis durchgerungen, und das auch nicht zu früh, daß die Zulassung nicht die „Konfirmation" eines Medikamentes für alle Zeiten sein kann, sondern nur ein weiterer Schritt in seiner Erprobung und seiner Beobachtung. Und ich sehe im Moment nicht, daß wir auf dem uns hier interessierenden Gebiet wesentlich anders verfahren können. Es wird auf uns alle ankommen, die unbedingt notwendige Vertiefung unserer Kenntnisse im allseitigen Zusammenwirken zu schaffen. Die Praxis der nächsten Jahre wird zeigen, wie weit wir mit dem Instrumentarium der Zulassung konsequenten, vernünftigen, aber nicht dogmatischen Pflanzenschutz und Umweltschutz betreiben können.

**G. Lewandowski**
**Bundesgesundheitsamt**
**1 Berlin 33**
**Thielallee 88-92**

# Beurteilung und Bedeutung von Rückstandswerten im Hinblick auf Gewässerbiozönose und Trinkwasserqualität

*von K.-E. Quentin*

Ursachen und Möglichkeiten des Pestizidvorkommens im Wasser sind heute allgemein bekannt (1). Alle bisherigen Untersuchungsergebnisse sprechen dafür, daß Pestizidverunreinigungen hauptsächlich im Oberflächenwasser auftreten und vom Grundwasser ferngehalten werden können, wenn die Sorptionswirkung der Böden ausreichend ist. Diese Einschränkung soll darauf hinweisen, daß Grundwasser-Untersuchungen keineswegs vernachlässigt werden dürfen. Zweifellos besteht aber eine Vorrangigkeit des Problems „Pestizide und Oberflächenwasser".

Abgesehen von den vielfältigen Folgen einer Verschmutzung für die Gewässer-Biozönose ist auch die anwachsende Nutzung von Oberflächenwasser für die Wasserversorgung zu berücksichtigen. Bis zum Jahre 2000 wird sich der Anteil an Oberflächenwasser in der öffentlichen Wasserversorgung der Bundesrepublik von derzeit ca. 35 % auf etwa 50 % und bei der Eigenversorgung der Industrie von 60 auf 80 % steigern, d.h. also, die absolute Entnahmemenge aus Oberflächenwasser wird sich insgesamt etwa verdreifachen (2). Drei Schwerpunkte einer direkten oder indirekten Oberflächenwassernutzung zur Trinkwassergewinnung in der Bundesrepublik sind seit längerer Zeit erkennbar:

1. Der Bodensee mit gegenwärtig etwa 60 Mio $m^3$ Entnahme pro Jahr, die mit Inbetriebnahme der zweiten Bodenseeleitung ansteigen wird;
2. Der Rhein mit einer Entnahme von etwa 164 Mio $m^3$ Uferfiltrat und von etwa 8 Mio $m^3$ künstlich angereichertem Grundwasser für etwa 2,6 Mio Einwohner;
3. Die Trinkwassertalsperren, deren Stauraum gegenwärtig bei 200 Mio $m^3$ liegt; da diese Oberflächenwassernutzung für die Bevölkerung als noch verhältnismäßig günstig zu bezeichnen ist, werden weitere Sperren gebaut (z.B. in Bayern derzeit Erstellung der ersten Trinkwassertalsperre des Landes).

Seit Jahren wird von verschiedenen Seiten die Forderung erhoben, durch umfangreiche Untersuchungen das Pestizidvorkommen in den Gewässern der Bundesrepublik zu ermitteln. Diese Untersuchungen sind notwendig, um genügend Informationen zu besitzen, um in internationalen Expertenberatungen fachkundig mitwirken und um in Gefahrensituationen (mit den „Normalwerten")

vergleichen zu können. Basis solcher Untersuchungen ist selbstverständlich die schwierige Analytik der Pestizide im Wasser, die sich nicht mit der üblichen Rückstandsanalytik bewältigen läßt. Heute kann wohl gesagt werden, daß mit dem Schwerpunktprogramm der Deutschen Forschungsgemeinschaft „Pestizide und Wasser" in den beteiligten Instituten erfolgreich analytische Grundlagen erarbeitet wurden und daß sicherlich in naher Zukunft zahlreiche Pestizid-Werte der Gewässer bekannt werden. So befinden sich beispielsweise die 20 wichtigsten deutschen Trinkwassertalsperren mit Unterstützung des „Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern" in laufender Pestizidüberwachung durch das Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der TH München (3).

Über die Pestizid-Analytik im Wasser soll an dieser Stelle nicht berichtet werden. Es gibt aber im Zusammenhang mit der Pestizidgefährdung des Wassers noch andere wichtige Probleme. Einmal ist es der unterschiedliche Abbau der Pestizide im Gewässer. Dabei muß klargestellt werden, daß ein „Abbau" definitionsmäßig nicht mit einem „Verschwinden" der Pestizide gleichgesetzt werden kann. Der Abbau wird über Metaboliten bzw. Zwischenprodukte vor sich gehen. Abbau-Untersuchungen sind von großer Wichtigkeit, da u.U. toxische Metaboliten entstehen können bzw. der Abbau nur bis zu einer anderen beständigen Verbindung verläuft. Das „Verschwinden" eines Pestizids kann hingegen ohne Abbau durch Sorption oder Speicherung (Sediment, Flora, Fauna) im Wasser erfolgen. Untersuchungsergebnisse, die lediglich von einer Verringerung der ursprünglichen Pestizid-Konzentration im Wasser berichten ohne den Pestizid-Verbleib klarzustellen, haben wenig Wert. Die Beständigkeit der chlorierten Insektizide ist bekannt. Mit einem Abbau ist in der Regel nicht oder nur in langen Zeiträumen zu rechnen. Hinzu kommt das Anreicherungsproblem über die biologische Kette. Das Konzentrationsverhältnis von DDT und seinen Metaboliten (bezogen auf einen Gleichgewichtszustand) sieht im Gewässer etwa so aus: Wasser: Schlamm: Flora: Fauna = 1 : 1000 : 1500 : 2000. Die anderen Chlorkohlenwasserstoffe verhalten sich ähnlich. Nun wird aber hauptsächlich von der Resistenz der chlorierten Insektizide gesprochen, was zu der Annahme führen könnte, daß alle anderen Pestizidgruppen einem raschen Abbau im Wasser unterliegen. Wir haben daher aus der Gruppe der Phosphorpestizide das Parathion ausgewählt und untersucht (4). Nach der Literatur sind im Gewässer folgende Reaktionen in Erwägung zu ziehen:

1. Hydrolyse von Parathion zu Diäthyl-thionophosphorsäure und p-Nitrophenol;
2. Oxydation von Parathion zu Paraoxon und Schwefelsäure;
3. Hydrolyse von Paraoxon zu Diäthylphosphorsäure und p-Nitrophenol.

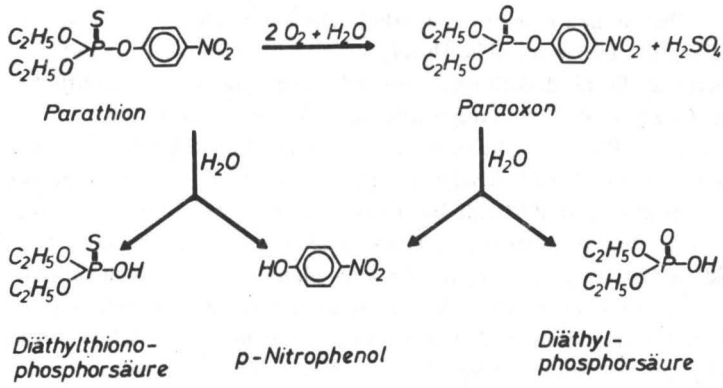



*Abb. 1 Reaktionen des Parathions (E 605)*

In den meisten Veröffentlichungen über die Organophosphate wird auf diese Reaktion hingewiesen, weil hierdurch eine Umwandlung zu giftigeren oder weniger giftigen Reaktionsprodukten möglich ist. Wie steht es nun mit der Hydrolyse oder Oxydation von Parathion im Wasser? Es ist eigentlich erstaunlich, daß die Literatur nur Modellversuche unter extremen pH- und Temperatur-Werten beschreibt, aber nicht unter den in natürlichen Wässern vorliegenden Verhältnissen.

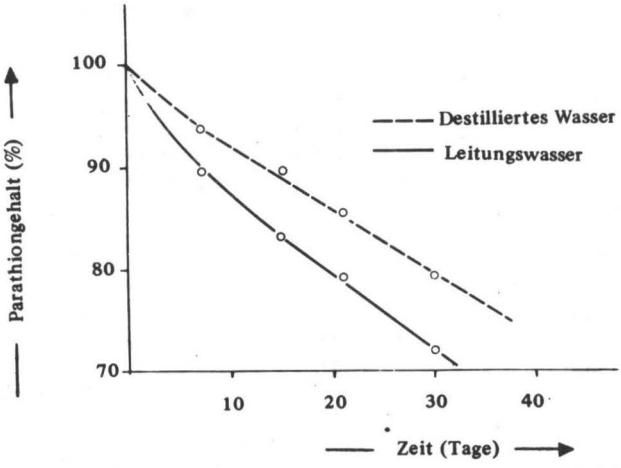



*Abb. 2: Hydrolyse von Parathion*

Unter bestimmten Extrembedingungen geht die Hydrolyse rasch vor sich; im Wasser fanden wir aber eine zeitlich lange Beständigkeit des Parathions ohne Paraoxonbildung. Das Beispiel soll zeigen, wie notwendig es ist, das Verhalten der Pestizide im Gewässer zu studieren, wobei wegen des Produktions-Anstie-

ges den Herbiziden großes Augenmerk geschenkt werden muß. Einmal weisen sie in der chemischen Konstitution erhebliche Unterschiede auf, zum anderen sind bislang nur einige spezielle Untersuchungen in Gewässern bekannt. Informationen über Beständigkeit und Abbauvorgänge sind daher wesentliche Ziele weiterer Gewässeruntersuchungen über die wichtigsten Pestizide.

Ein weiteres Problem scheint bei den Pestiziduntersuchungen im Wasser bislang noch wenig berücksichtigt worden zu sein. Es besteht doch ein wesentlicher Unterschied, ob Pestizide im Trinkwasser betrachtet werden oder im Oberflächenwasser, das ja erst Trinkwasser werden soll. Pestizid-Kriterien sind bislang Geschmacks- und Geruchsschwellenwerte, auch weil sie unter der akuten Toxizitätsgrenze liegen. Von diesen Grenzen ist es nur ein kleiner Schritt zu der manchmal gehörten Äußerung, was macht das schon, wenn dieses oder jenes Pestizid in geringer Menge im Wasser vorhanden ist, die Konzentration liegt doch weit unter einer Gefährdungsschwelle. Ein derartiger Standpunkt kann von der Wahrung der Trinkwassergüte her nicht akzeptiert werden. Es fehlen in solchen vereinfachenden Auffassungen wesentliche Momente der Gefährdung, die ja sowohl von der akuten Gefahr, als auch von der chronischen Vergiftung durch Dauergenuß und schließlich von der Speicherung im Organis-

| Pestizid | US - Toleranzwerte in mg/l | | | UdSSR Toleranzwerte in mg/l* |
|---|---|---|---|---|
| | Erwünscht* | Zulässig* | Toxisch für Wasserfauna | |
| Aldrin | nicht nachweisbar | 0,017 | 0,00004 | 1,0 |
| DDT | | 0,042 | 0,0006 | – |
| Endrin | | 0,001 | 0,0001 | – |
| Heptachlor | | 0,018 | 0,0002 | – |
| Lindan | | 0,056 | 0,0002 | – |
| Toxaphen | | 0,05 | 0,003 | – |
| Organ. Phosphorverbindungen u. Carbamate ** | | 0,1 | – | – |
| Herbizide (2,4 D, 2,4,5 T) | | 0,1 | – | – |
| Parathion | | ** | 0,001 | 0,03 |
| Methylparathion | | ** | – | 0,02 |
| Malathion | | ** | – | 0,05 |
| Systox | | ** | – | 0,01 |

* im Trinkwasser

** Toleranzwert als Parathionäquivalent angegeben

*Abb. 3: Ausgewählte Toleranzwerte für Pestizide im Wasser*

mus aus betrachtet werden muß. In diesem komplexen Geschehen stehen noch viele Fragen offen, die toxikologisch behandelt werden müssen. Ein Beispiel ist das DDT, für das Konzentrationen im Körpergewebe der Bevölkerung verschiedener Staaten in der Literatur oder der Presse zu lesen sind. So werden für das DDT im Körperfett des Menschen in England 2 ppm, in USA 12, in Indien 25 und bei Arbeitern in DDT-Fabriken 200 ppm angegeben. Wenn man aber Angaben sucht, ob die Mengen schädlich sind oder wo die Grenze der Gefährdung liegt, wird es schon schwieriger. Vom Gesichtspunkt der Trinkwassergüte kann auch nicht akzeptiert werden, daß nur ein Einzelstoff mit einem Grenzwert betrachtet und dann von diesem Einzelwert auf die Gesamtqualität des Wassers geschlossen wird. Wir wissen, daß z.B. neben Pestiziden weitere organische und anorganische Stoffe im Trinkwasser vorliegen können, die gesundheitsbeeinträchtigend wirken. Wir kennen auch verschiedene Grenzwerte für diese Stoffe; es wird ja über solche Grenzwerte im Rahmen einer geplanten Trinkwasser-Verordnung schon seit längerer Zeit eingehend diskutiert (5,6).

Welche Folgerungen sind aber aus dem gleichzeitigen Vorkommen mehrerer Schadstoffe im Trinkwasser zu ziehen, wenn die Konzentration der Einzelstoffe jeweils unter dem Grenzwert liegt? Bei toxikologischen Betrachtungen über die Wirkung gefährdender Stoffe wird viel von Summationseffekten oder von synergischer Wirkung gesprochen. Bei Wasserqualitätsbewertungen sind aber derartige Möglichkeiten bislang wenig berücksichtigt worden. Nimmt man einmal an, daß mehrere Pestizide im Wasser vorhanden sind. Zur Darstellung des Summationseffektes kann man eine lineare Summation der im Wasser enthaltenen Gefährdungsstoffe voraussetzen. Als Ergebnis wird ein Pestizidquotient erhalten, wie er auf der nachfolgenden Abbildung dargestellt ist.

$$\boxed{Q_p = \frac{K_1}{T_1} + \frac{K_2}{T_2} + \frac{K_3}{T_3} + \ldots \leq 1}$$

$Q_p$ = PESTIZIDQUOTIENT

$K_{1,2,..}$ = KONZENTRATION EINZELNER PESTIZIDE IM WASSER

$T_{1,2,..}$ = PESTIZIDTOLERANZWERTE

*Abb. 4: Summation verschiedener Pestizide (ausgedrückt als Pestizidquotient)*

Man kann verständlicherweise nicht nur einen Pestizidquotienten aufstellen, sondern allgemein einen Quotienten für gesundheitsgefährdende Substanzen im Wasser, zu denen u.a. bestimmte Schwermetalle rechnen. Dann ergibt sich das folgende Formelbild.

$$\boxed{Q = Q_p + Q_M + \ldots \leq 1}$$

$Q$ = GESAMTQUOTIENT DES WASSERS

$Q_p$ = PESTIZIDQUOTIENT

$Q_M$ = SCHWERMETALLQUOTIENT

*Abb. 5: Summation der einzelnen Giftquotienten*

Aus toxikologischer Sicht ist es wünschenswert, daß nicht nur die einzelnen Teilquotienten kleiner als 1 sind, sondern auch der Gesamtquotient als Summe der Einzelquotienten. In diesem Schema ist die Möglichkeit einer potenzierenden Giftwirkung bei Vorliegen mehrerer Einzelstoffe nicht berücksichtigt. Zunächst sind die Formeln vielleicht nur ein Denkmodell. Es geht aber darum, daß beim Vorkommen mehrerer Schadstoffe im Wasser die Einzelkonzentrationen nicht allein maßgebend für die Wassergüte sind, daß wir trotz vielfach noch mangelnder Kenntnisse an der Aufstellung von Grenzwerten nicht vorbeikommen und daß auch zukünftige Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Wassergüte solche Summationen berücksichtigen sollten, d.h. sie mit Untersuchungsergebnissen belegen oder auch widerlegen.

Demgegenüber sind die Verhältnisse im Oberflächenwasser andersartig gelagert. Man sollte gerade bei den Pestiziden nicht generell vom „Wasser" sprechen, sondern Unterscheidungen treffen. Beim Oberflächenwasser geht es zunächst um die Biozönose und insbesondere um die Fauna des Gewässers. Die Pestizidunfälle der letzten Jahre, vor allem am Rhein, haben das sehr deutlich gemacht. Es ergibt sich aus den Analysenwerten der verschiedenen Institute, die im Rahmen der Rhein-Verseuchung Pestizid-Untersuchungen durchgeführt haben, daß in erheblichem Umfang Endosulfan-Mengen gefunden wurden, die bezogen auf die Pestizidkonzentration und die Toxizitätsgrenze kein Fischsterben veranlassen könnten. In allen Berichten wurde aber auf den damals geringen Sauerstoffgehalt des Rheins hingewiesen, der schon an sich gefährdend war, so daß dann das Hinzukommen geringer Pestizidmengen möglicherweise das Tüpfelchen auf dem I bildete; damit war die Grenze der Lebensmöglichkeit im Fluß überschritten. Allgemein läßt sich sagen, daß die Wirkung von Giftstoffen im Oberflächenwasser durch einen zu geringen Sauerstoffgehalt vervielfacht wird. Selbstverständlich könnte auch die Belastung des Flusses mit anderen Schadstoffen in Verbindung mit geringen Endosulfan- und Sauerstoffkonzentrationen zum Fischsterben geführt haben. Toleranzwerte für

Pestizide wie für andere Giftstoffe sind aber in der Literatur nur für „Wasser" angegeben,also wohl nicht für sauerstoffdefizitäres Wasser. Wir wissen, daß Fische auch in einem Wasser ohne Pestizide eingehen können. Die Optimal- bzw. Minimal-Werte des Sauerstoffs für das Fischleben werden sehr unterschiedlich angegeben, sie richten sich auch nach der Fischart und der Wassertemperatur. Allgemein wird das Optimum mit 8 - 10 mg/l charakterisiert und der Wert von 4 - 5 mg/l schon als wenig angenehm für Fische bezeichnet. Nach den „Aquatic life water quality criteria" (7) soll in einem mit Fischen belebten Wasser der $O_2$-Gehalt von 5 mg/l nicht länger als 8 Stunden pro Tag unterschritten werden, ohne aber 3 mg/l $O_2$ zu erreichen. Im Lüssem - Bericht (8) wird die $O_2$-Konzentration im Rhein während des Fischsterbens mit ca. 2,5 - 3,5 mg/l bei 18 - 20° C Wassertemperatur angegeben. Nach den Zahlentafeln der „Internationalen Rheinkommission" schwankten 1968 z.B. die Werte in Emmerich an der holländischen Grenze zwischen 10,8 im Winter und 2 mg/l $O_2$ im Sommer bei einem Jahresdurchschnitt von 5,9 mg/l (9). Selbstverständlich ist es korrekter, den Sauerstoffgehalt in Prozent der Sauerstoff-Sättigung anzugeben, was allgemein beachtet werden sollte. Die zur Verfügung stehenden Werte bezogen sich aber auf den absoluten $O_2$-Gehalt.

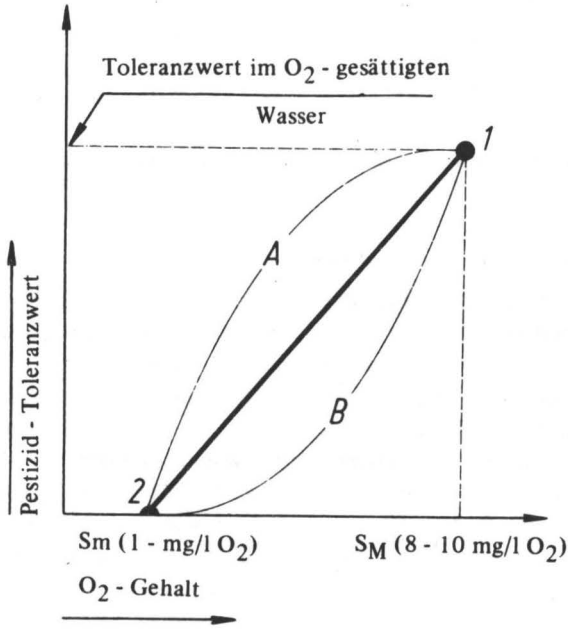



*Abb. 6: Einfluß des $O_2$ - Gehaltes auf den Pestizidtoleranzwert für Fische*

Wir haben versucht, die Verhältnisse graphisch darzustellen. Der Punkt 1 wäre der Pestizid-Toleranzwert in einem sauerstoffreichen Wasser. Punkt 2 bedeutet das Absterben der betreffenden Fischart durch Sauerstoffmangel, daher ist der Pestizid-Toleranzwert in diesem Falle 0. Es ist nicht bekannt, wie die Kurve, d.h. die Abhängigkeit des Pestizid-Toleranzwertes vom Sauerstoffgehalt des Wassers zwischen den Punkten 1 und 2 verläuft; sie kann z.B. den Verlauf A oder den Verlauf B nehmen. Zur Vereinfachung soll aber ein linearer Verlauf angenommen werden, der mit der ausgezogenen Mittellinie angedeutet ist. Wird diese Graphik in eine Formeldarstellung übertragen, so läßt sich mathematisch der Einfluß des $O_2$-Gehaltes auf die Pestizid-Toleranzwerte mit einem $O_2$-Faktor F ausdrücken. Daraus ergibt sich dann ein Gesamtquotient. Auch in diesem Fall ist die Darstellung zunächst als ein Denkmodell zu betrachten. Die Ausführungen bedürfen selbstverständlich der toxikologischen Untermauerung und sind als Anregung für weitere Untersuchungen gedacht.

$$\boxed{\begin{aligned} Q_F &= Q \cdot F \leq 1 \\ F &= \frac{S_M - S_m}{S - S_m} \end{aligned}}$$

$F$ = $O_2$-FAKTOR

$S_M$ = $O_2$-OPTIMUM (8-10 mg/l $O_2$)

$S_m$ = $O_2$-MINIMUM (unterschiedlich, 1-4 mg/l $O_2$)

$S$ = $O_2$-GEHALT IM UNTERSUCHTEN WASSER

*Abb. 7: Tischtoxizitäten in $O_2$ - armen Wässern*

Es sollte aber verdeutlicht werden, daß wir, abgesehen von sonstigen Faktoren der Wasserbeschaffenheit, bei Pestizid-Untersuchungen des Oberflächenwassers wie auch beim Trinkwasser noch die anderen Schadstoffe berücksichtigen müssen, und daß beim Oberflächenwasser zusätzlich dem Sauerstoff eine wichtige Rolle zukommt. Wenn es manchmal heißt, ein Absterben der Biozönose bzw. der Fische im Gewässer durch Pestizide habe wenig Bedeutung für die Trinkwasserversorgung, so wird diese Auffassung den tatsächlichen Gegebenheiten nicht gerecht. Es sei z.B. darauf hingewiesen, daß wir uns heute und künftig in der Wasserforschung intensiv mit der Aufklärung von Toxinen oder besser gesagt von „algenbürtigen Schadstoffen" befassen müssen, die in das Wasser gelangen. Wenn sich schon die Wasserforschung mit solchen Stoffen befaßt, dann ist sicherlich auch eine Beeinflussung der Wassergüte von verendeten tierischen Organismen zu erwarten. Abgesehen von der nicht zu umgehenden und richtigen Öffentlichkeitsforderung nach einer ästhetischen Wasserversor-

gung werden Stoffe in das Wasser gelangen, die man sicherlich als „trinkwasserschädlich" zu bezeichnen hat. Die Kadaverzersetzung senkt außerdem den Sauerstoffspiegel des Wassers ab. Es sind also auch Sekundärfolgen zu beachten.

Ein weiteres Problem, mit dem wir uns intensiv zu beschäftigen haben, ist die Entfernung solcher Schadstoffe in Notlagen durch die Wasseraufbereitung. Dieses Thema kann nur angedeutet werden. Es erfordert umfangreiche Modell-Untersuchungen, um Grundwasser- und Oberflächenwasserwerken für die Praxis die Grundlagen einer schadlosen Trinkwasser-Lieferung zu vermitteln.

Mit diesen Ausführungen sollten außerhalb der Analytik einige Pestizidprobleme angesprochen werden, die bei der Beurteilung und Bedeutung von Pestizidwerten im Wasser eine wichtige Rolle spielen. Trotz der immer schwieriger werdenden Trinkwasserversorgung in unserer Zeit muß alles getan werden, um eine ausreichende Wassergüte zu wahren. Das Tolerieren von Schadstoffen im Sinne der Meinung, mit diesen Stoffen in dieser Menge wird schon nichts passieren, würde zu Folgen führen, die wir nicht verantworten können.

Prof. Dr. K.-E. Quentin
Institut für Wasserchemie und
Chemische Balneologie der TH München
8 München 55
Marchioninistr. 17

## Literatur

(1) Quentin, K.-E. und E. Huschenbeth: Das Pestizidproblem als aktuelles Problem der Wasseranalytik und Wasseraufbereitung. Jahrbuch „Vom Wasser" 35, 76 - 94 (1968).

(2) Wassernachrichten. Informationen des Bundesministeriums des Innern. 1, Heft 2, (1970)

(3) Untersuchungsprogramm zur Bestimmung von Pestiziden, Spurenelementen, Nährstoffen und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Cancerogene). DVGW-Hauptausschuß „Wassergüte und -aufbereitung". Frankfurt/M.: DVGW-Verlag 1970

(4) Quentin, K.-E., G.Philipp und L. Weil: Zum Verhalten von Organophosphorpestiziden im Gewässer. Jahrbuch „Vom Wasser" 36, (1970) (i.Druck)

(5) Report of the Committee on Water quality Criteria. Federal Water Pollution Control Administration. S. 18 -26. Washington 1968

(6) Meinck, F., H. Stooff und H. Kohlschütter: Industrie-Abwässer. S. 16. Stuttgart: Gustav Fischer Verlag 1968

(7) Aquatic life Advisory Committee of the Ohio River Valley Water Sanitation Commission: Aquatic life water quality criteria. Sewage and Industrial Wastes 27 (1955)

(8) Lüssem, H.: Analytische Folgerungen aus dem großen Fischsterben im Rhein im Juni 1969. „Haus der Technik - Vortragsveröffentlichungen". Heft 231: „Fortschritte in der Wasser- und Abwasseranalytik", S. 88 - 96. Essen: Vulkan - Verlag Dr. W. Classen 1970

(9) Internationale Kommission zum Schutze des Rheins. Zahlentafeln der physikalisch-chemischen Untersuchungen des Rheins sowie der Mosel/Koblenz. Hrsg. v. Techn.-wiss. Sekr. d. Int. Komm. z. Schutze d. Rheins geg. Verunr. Koblenz 1968

## Diskussion

Zur Summation der Giftquotienten wird bemerkt, daß die Anwendung von solchen vereinfachenden Parametern derzeit noch problematisch ist. Ein Vergleich mit der Luft zeigt, daß hier für eine ganze Reihe von Stoffen, die relativ leicht gemessen werden können und auch gemessen wurden, bei Anwendung einer analogen Berechnung z.B. für Berlin sehr ungünstige Werte erhalten würden. Bei der Luft wurden die Immissionsgrenzwerte bewußt zunächst nur für die einzelnen Stoffe festgelegt und alle Fragen der kombinierten Wirkung wegen ihrer Schwierigkeit zurückgestellt. Die Untersuchung der Kombinationsfrage ist aber wegen ihrer Wichtigkeit sicher mehr in den Vordergrund zu stellen, als es bisher der Fall war.

In bezug auf das Wasser wird darauf hingewiesen, daß neben einer summativen auch eine potenzierende Wirkung der einzelnen Komponenten beobachtet werden kann. Außerdem wäre die Beeinflussung der Toxizität durch an sich harmlose Begleitsubstanzen zu berücksichtigen; z.B. Phenole in kalkarmem Wasser toxischer als in kalkreichem. Auch der Salzgehalt spielt eine Rolle, da einerseits gewisse Schwermetalle Komplexe bilden, die zu einer gewissen Entgiftung mit steigendem Salzgehalt führen, während sie andererseits z.B. mit zunehmendem Salzgehalt toxischer werden. Mit der zunehmenden direkten Ableitung von Abwässern ins Meer werden diese Fragen vor allem für Küstengewässer an Bedeutung gewinnen.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist der Sauerstoffgehalt der Gewässer. Im Einzelfall kann es schwierig sein, zu entscheiden, ob ein bei einem Fischsterben festgestellter Sauerstoffmangel auf einen in das Wasser gelangten Fremdstoff oder letzten Endes auf die Zersetzung der toten Fische zurückzuführen ist. Wesentlich ist auch nicht so sehr der absolute Sauerstoffmangel, sondern die Sauerstoffsättigung, die naturgemäß bei gleichen absoluten Werten von der Temperatur abhängig ist. Viele Vorgänge des Abbaues und der Abbauraten sind noch wenig erforscht. In manchen Fällen kommt es nicht nur zur Oxydation, sondern es finden auch Reduktionen, z.B. von Nitro- zu Aminogruppen statt. Das Reduktionsvermögen eines Flusses ist möglicherweise ein wichtiger Parameter.

# Die toxikologische Beurteilung eines Pflanzenschutzmittels unter besonderer Berücksichtigung des Umweltschutzes

*von R. Bathe*

Das vorliegende Referat ist bei diesem Fachgespräch mehr ein Rahmenthema, und wurde demzufolge auch allgemein abgefaßt.

Es ist bekannt, wie umfangreich das Problem der Auswirkungen von Pestizidanwendungen auf die Umwelt ist und welche Gefahren es in sich birgt. Mit Bekanntwerden der Nachteile der chlorierten Kohlenwasserstoffe ist man in steigendem Maße bemüht, diese Stoffgruppe durch andere Insektizide, ohne nennenswerte Persistenz, wie z.B. Phosphorsäureester oder Carbamate, zu ersetzen. Dieses Bemühen allein reicht jedoch nicht aus, um zukünftig Schäden für die Umwelt, insbesondere für den Menschen zu verhindern. Geeignete Prüfungsmethoden, z.B. der Toxizität eines Pflanzenschutzmittels, sind eine Voraussetzung dafür. Erst seit jüngster Vergangenheit gibt es brauchbare Richtlinien und Empfehlungen zur toxikologischen Prüfung von Pestiziden, die laufend weiterentwickelt und ergänzt werden.

Im folgenden wird zu genanntem Thema die derzeitige toxikologische Praxis in der Ciba Agrarchemie erläutert. Wir gehen davon aus, daß die von einzelnen Registrierungsbehörden in einem Rahmenprogramm geforderten toxikologischen Untersuchungen für ein bestimmtes Produkt so durchgeführt werden sollten, daß eine genügende Beurteilung desselben möglich ist.

Als Basis dafür hat die Ciba AG Basel zusammen mit der J.R. Geigy AG eine Tierfarm, kombiniert mit einem experimentell-toxikologischen Forschungsinstitut moderner Konzeption, errichtet. Dort werden hauptsächlich Pflanzenschutzmittel untersucht. - Es ist bekannt, daß man sich um weltweite Standardisierung hinsichtlich der Versuchstiere für die Experimente bemüht (SPF* - Tiere). Es ist bis heute aufgrund der heterogenen Bedingungen wie Rasse, Geschlecht, Alter, Ernährung und Haltung schwierig, die einzelnen Versuchsergebnisse aus verschiedenen Instituten zu vergleichen. - In der Tierfarm Sisseln werden Mäuse, Ratten, Meerschweinchen, Kaninchen und Katzen SPF gezüchtet und unter gleichen Umwelts- und Haltungsbedingungen im Versuch verwandt.- Das folgende Untersuchungsschema wird im toxikologischen Forschungsinstitut der Tierfarm bei der Prüfung von Pestiziden angewandt. Es wurde in Anlehnung an Empfehlungen der USDA/FDA der USA (1968), des Ministry of Agriculture, Fisheries and Food Großbritaniens (1966) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (1966) ausgearbeitet.

AKUT – SUBAKUT – CHRONISCH – SPEZIELLE PRÜFUNGEN

*Abbildung 1: Toxikologische Untersuchungen zur Toleranzwerterlangung*

---

*) SPF = specific - pathogen - free

In der Ciba Agrachemie z.B. beginnt die toxikologische Prüfung eines Pflanzenschutzmittels mit der Reinsubstanz bzw. dem technischen Material, die sich im Gewächshaus und in der begrenzten Feldprüfung befinden. Mit der Reinsubstanz werden folgende akute Versuche durchgeführt.

| | | |
|---|---|---|
| oral | – | Ratte / Hund u.a. |
| intraperitoneal | – | Maus |
| dermal | – | Ratte / Kaninchen |
| inhalatorisch | – | Ratte |
| subcutan | – | Ratte |
| intravenös | – | Ratte / Maus |
| Haut-Schleimhautreizung | – | Kaninchen |

*Abbildung 2: Applikationsarten bei akuten Toxizitätsbestimmungen*

Diese Tierversuche dienen neben der Toxizitätsbestimmung auch der Arbeitshygiene und liefern die ersten Hinweise zum Schutze des Menschen. Besonderer Bedeutung kommen von diesen akuten Tierexperimenten der dermalen und inhalatorischen Toxizitätsbestimmung, sowie der Haut- und Schleimhautreizwirkung zu. Der gefährdete Personenkreis läßt sich in drei Gruppen einteilen:

| | |
|---|---|
| 1. Gruppe | Synthesechemiker, Laborpersonal<br>Personal für Gewächshaus- und Feldversuche |
| 2. Gruppe | Personal der Formulierungsabteilung und Produktion |
| 3. Gruppe | Anwender |

Die 1. und 2. Gruppe von Personen werden Ciba-intern überwacht. Hierfür laufen parallel zu den erwähnten Tierexperimenten monatliche betriebsärztliche Untersuchungen. Diese beruhen hauptsächlich auf der Cholinesteraseaktivitätsbestimmung (colorimetrische Methode nach *Voss* und *Sachse* 1970) der gefährdeten Personen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen haben eventuelle Vorsichtsmaßnahmen zur Folge, wie z.B. temporären Arbeitswechsel. - Aufgrund der Resultate der akuten Tierversuche werden ferner Selektionen vorgenommen und einzelne Substanzen, z.T. wegen ihrer zu hohen akuten Toxizität, für die Weiterentwicklung gestrichen. Von etwa 200 Substanzen im Jahr, die auf diese Art für die Ciba Agrachemie akut toxikologisch geprüft werden, kommen ca. 30 in eine weitere Stufe. - Außerdem werden toxikologische Prüfungen der laufenden Produktion (akut oral) und jeder neuen Formulierung (akut oral, dermal und inhalatorisch) durchgeführt.

Auch die Giftklasseneinteilung eines Pflanzenschutzmittels basiert auf den genannten akuten Untersuchungen. Sie ist jedoch in den einzelnen Ländern verschieden (mehr oder weniger Gruppen, - Einheit anstreben). Ciba intern praktizieren wir die von den USA vorgeschlagene Regelung (*Hayes* 1969).

Die Giftklasseneinteilung dient in erster Linie dem Schutz des Anwenders. Er soll vor akuten Intoxikationen geschützt werden. Zu dem Zweck sind vom Hersteller Hinweise auf den Etiketten zu vermerken in Form von Signalwörtern wie „Gefahr", „Warnung" oder „Vorsicht" und Symbolen wie „Toten-

kopf" oder „St. Andreaskreuz" bzw. Bezeichnungen wie „Gift", „giftig" oder „schädlich" usw. Außerdem muß den Pflanzenschutzmittel-Behältern eine ausführliche Gebrauchsanweisung beigefügt werden. Diese sollte Auskunft geben über Lagerung, Zubereitung und Anwendung sowie Schutzmaßnahmen und Therapie. Ferner sollten auch Hinweise über die unschädliche Beseitigung von Resten in dieser Gebrauchsanweisung enthalten sein. Die unschädliche Beseitigung von Pflanzenschutzmittelresten könnte beispielsweise von einer zentralen Sammelstelle mit Verbrennungseinrichtung besorgt werden. Ferner sollte die Aufklärung des Anwendepersonals auch von staatlicher Seite intensiviert werden. Dies kann durch Pflanzenschutzämter, Landwirtschaftsschulen und die Fachpresse geschehen.

| Klasse | Applikationsweg akute orale $LD_{50}$ mg/kg Ratte | Inhalation lh $LC_{50}$ mg/l Ratte | akute dermale $LD_{50}$ mg/kg Ratte/Kaninchen |
|---|---|---|---|
| hochgiftig | < 50 | < 2 | < 200 |
| giftig | 50 - 500 | 2 - 5 | 200 - 2000 |
| weinig giftig | ≥ 500 | ≥ 5 | ≥ 2000 |

*Abbildung 3: Giftklasseneinteilung nach dem Federal/Register 34, 6106-6112 1969 (USDA)*

Von den vorher erwähnten 30 Präparaten gelangen nun etwa 4 in die nächste biologische Entwicklungsstufe. Es handelt sich hier um technische Präparate und auch Formulierungen. Diese werden nun einer umfangreichen Cibainternen und externen weltweiten biologischen Prüfung unterzogen.

| | | |
|---|---|---|
| 28 Tage Fütterung | – | Ratte / Hund |
| 21 Tage dermal | – | Kaninchen |
| 21 Tage inhal. | – | Ratte |
| Sensibilisierung | – | Meerschweinchen |
| Hämatologie - Biochemie | | |
| Urinanalyse , Histologie | | |
| Fisch - Vogel - Tox. | | |
| Bienen Tox. | | |

*Abbildung 4: Applikationsarten und Untersuchungsmethoden bei subakuten Toxizitätsbestimmungen*

Intern werden diese Präparate zunächst in 28 Tage dauernden Ratten- und Hundefütterungsversuchen getestet. Dies geschieht im Hinblick auf nachfolgende chronische Versuche über Zeiträume von 3 Monaten bzw. 2 Jahren und dient einer ersten Dosisfestlegung. Die subakuten Tierexperimente enthalten bereits klinisch-chemische und histopathologische Untersuchungen. Mit 28 Tage Fütterungsversuchen werden auch, wenn nötig, noch zusätzliche arbeitshygienische Untersuchungen gekoppelt und zwar wiederholte dermale und inhalatorische Toxizitätsbestimmungen. Gleichzeitig werden Sensibilisierungsversuche am

Meerschweinchen nach einer international standardisierten Methode durchgeführt. (*Draize et al.* 1944). Die Sensibilisierungstests besitzen allerdings nur begrenzte Aussagekraft bezüglich möglicher allergischer Wirkungen von Substanzen, da sie keine individuellen Überempfindlichkeiten einzelner Personen berücksichtigen. -

Bei der Anwendung von Agrarchemikalien steht nicht nur die Unschädlichkeit für den Menschen im Vordergrund, sondern auch der Umweltschutz. Um dem zu genügen, werden an Präparaten dieser Entwicklungsstufe die Fisch-, Vogel-, Wild- und Bienentoxizität bestimmt. Solche Untersuchungen werden von auswärtigen Vertragsinstituten und in der Ciba selbst vorgenommen. Bei den Prüfungen richten sich die Institute weitgehend nach den Empfehlungen des Fish and Wildlife Service Pesticides Review Staff des US.-Department of the Interior. Was diese Richtlinien beinhalten, wird nachfolgend besprochen.

| | |
|---|---|
| Fische: | Regenbogenforelle<br>Karpfen bei Bedarf<br>Goldfisch<br>Katzenwels<br>Sonnenbarsch |
| Meeresweichtiere: | Austern |
| Vögel: | verschiedene Enten- und Gänsearten<br>verschiedene Wachtelarten<br>Fasane<br>Truthühner<br>Tauben<br>Sperlinge<br>Finken<br>Raubvögel |
| Wildlebende Säugetiere: | Ziegen<br>Rehe |

*Abbildung 5: Toxizitätsbestimmung an Fisch und Wild*

Bei Vogel- und Fischtoxizitätsbestimmungen wird DDT als Vergleichssubstanz herangezogen und dessen $LC_{50}$ gleichzeitig bestimmt.

| | | |
|---|---|---|
| DDT: | 8 Tage | $LC_{50}$ ca. 500 ppm (Vögel) |
| | 96 h | $LC_{50}$ < 0,1 ppm (Fische) |

Besonders zu beachten sind bei der Anwendung von Phosphorsäureestern die Insektenfressenden Vögel, da die P - Ester bei Insekten Krämpfe auslösen und die Vögel dadurch besonders auf sich aufmerksam machen.

An dieser Stelle müssen noch die Untersuchungen an Wiederkäuern erwähnt werden, die man unbedingt in den Umweltschutz miteinbeziehen sollte. Hierbei geht es hauptsächlich um die orale Aufnahme eines Pestizides, mit kurz vorher kontaminiertem Grünfutter und weniger um mögliche Futtermittelrückstände. Für Versuche an Wiederkäuern stehen der Ciba Agrachemie eine grössere Rinder- und Schafherde auf einer Ciba eigenen Domaine zur Verfügung.

Nachdem nun ein Präparat in 28-tägigen Fütterungsvorversuchen an Ratten und Hunden gestestet worden ist, und die Fisch- und Vogeltoxizität vorliegen,

folgen die 3-monatigen bzw. 2-jährigen chronischen Fütterungsversuche an Ratte und Hund, die hauptsächlich dem Schutze des Verbrauchers dienen. Die Dauer jener Versuche richtet sich nach der jeweiligen Rückstandssituation. Ist diese günstig, beispielsweise bei weniger giftigen Substanzen wie Harnstoff- oder Triazinderivaten, so kann das Präparat (nach Bestimmungen der USDA/FDA 1968) mit 3 Monate Ratten- und Hundefütterungsversuchen abgeschlossen und auf einer sog. „Negligible Residue Basis" registriert werden. Das heißt, daß die auftretenden Rückstände aus toxikologischer Sicht unter Einbeziehung eines Sicherheitsfaktors von 2000 als unbedeutend vernachlässigt werden können. Ist ein Präparat nicht mit 3-monatigen Untersuchungen für Registrierungszwekke abzuklären, werden 2-jährige Fütterungsversuche an Ratten und Hunden durchgeführt, die Aufschluß über mögliche Kanzerogenität geben sollen. Ferner werden Reproduktionsversuche über 3 Generationen mit begrenzter Aussage bezüglich teratologischer Wirkung durchgeführt. Dies trifft ebenfalls für Substanzen mit bisher unbekannter chemischer Struktur zu.

Ergänzend sollen noch einige spezielle toxikologische Untersuchungen erwähnt werden. Jene werden nötig, wenn es sich um Pestizide neuer chemischer Stoffgruppen handelt. Zu diesen Untersuchungen zählen wir Potenzierungs-, Kumulations- und Synergistenversuche an Ratten. Teratologische und cytotoxische Tests an Maus, Ratte und Kaninchen werden bei Pestiziden, die hohe Rückstände in den Nahrungsmitteln hinterlassen, durchgeführt. Neurotoxikologische Versuche werden im Hinblick auf mögliche irreversible Schädigungen des Nervensystems mit allen Phosphorsäureestern im Vergleich zu Triothocresylphosphat oder einigen fluorierten Phosphorsäureestern wie DFP (Diisopropylfluorphosphat) an Hühnern durchgeführt.

In diesem Zusammenhang sei noch auf die Beobachtungen in Feld und Wald hingewiesen, die heute dazu führen, daß Pflanzenschutzmittel mit hoher Vogel- oder Fischgiftigkeit vom Hersteller oder den Behörden in ihrem Gebrauch eingeschränkt oder aus dem Verkehr gezogen werden. In den USA werden z.B. für Beobachtungen im Feld Inspektoren eingesetzt, die totes Tiermaterial für eine analytische Auswertung sammeln. Hierbei wäre eine Zusammenarbeit zwischen dem Hersteller und den Vogelschutzwarten wünschenswert.

Abschließend wird festgestellt, daß die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln dem Schutz der für die Ernährung des Menschen wichtigen pflanzlichen- und tierischen Erzeugnissen dient. Sie bringt aber gleichzeitig vielschichtige Probleme hinsichtlich der Gefahren für Mensch und Tier mit sich. Um diese Gefahren abzuwenden, bedarf es der vorurteilsfreien Zusammenarbeit zwischen Industrie, Hochschulen und Behörden. Aufgabe internationaler Organisationen, wie WHO, FAO wäre es, einheitliche Empfehlungen hinsichtlich Umweltschutz und einheitliche Prüfungsmethoden auf weltweiter Ebene anzustreben. Die Hochschule sollte im Rahmen ihres Ausbildungsprogrammes bessere und vielseitigere Möglichkeiten für die Heranbildung qualifizierter Fachkräfte schaffen. Nur so wird in Zukunft durch eine intensive Kooperation zwischen staatlichen, hochschuleigenen und industriellen Forschungseinrichtungen die Problematik des Umweltschutzes zufriedenstellend bearbeitet werden können.

## Literatur

(1) Deutsche Forschungsgemeinschaft: Mitteilung V, Bad Godesberg, 16.5.1966

(2) Draize, J.H., G. Woodward and H.O Calvery: Methods for the study of irritation and toxicity of substances applied topically to the skin and mucous membranes. J. Pharm. Exp. Therap. 82, 1944, 377 - 390

(3) Hayes, H.W.: Proposed rule making, Fedral Register USA, 34 1969, 64, 6106 - 6110

(4) Ministry of Agriculture, Fisheries and Food: Pesticides safety precauntions scheme agreed between government departments and industry. Pesticide Branch, GreatWestminster House, Horseferry Road, London, S.W. 1

(5) USDA/FDA: The regulation of pesticides in the United States 1968

(6) United States Department of the Interior Fish and Wildlife Service: Procedure for evaluation of acute toxicity of pesticides to Fish and Wildlife. Washington D.C. 1964

(7) United States Department of the Interior Fish and Wildlife Service: Handbook of toxicity of Pesticides to Wildlife. Washington D.C. 1970

(8) Voss, G. and K. Sachse: Red Cell and Plasma Cholinesterase Activities in Microsamples of Human and Animal Blood Determined Simultaneously by a Modified Acethylthiocholine /DTNB Procedure. Toxicology and Pharmacology 16, 1970, 764 - 772

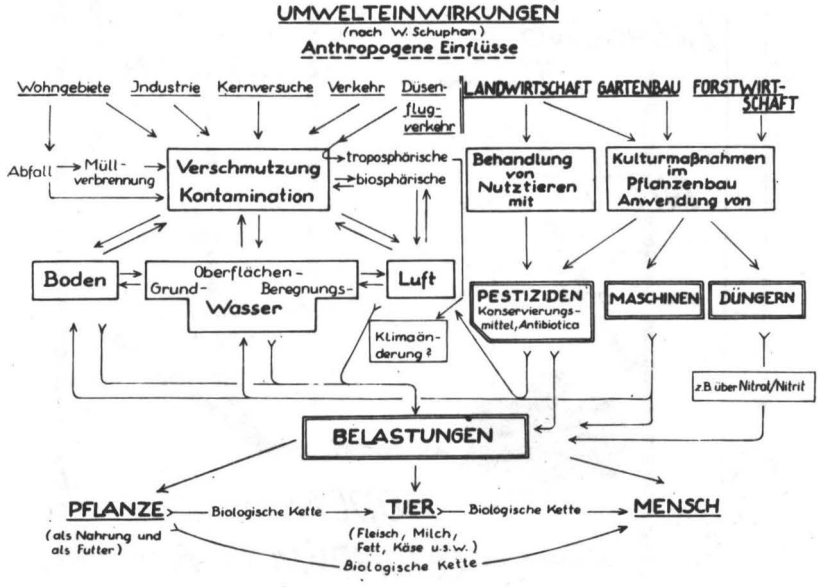
Dr. R. Bathe
CIBA - Aktiengesellschaft
CH 4000 Basel
Postfach

# Potentielle und reale Gefahren von Düngungsmaßnahmen und Pestizideinsatz für die Umwelt

*von Werner Schuphan*

Ärzte betrachten die steigende Zunahme von Herz- und Kreislaufschäden, Umweltforscher die zunehmende Verschmutzung des gesamten ökologischen Raumes mit banger Sorge. Die Kreislaufbeanspruchung des heutigen Wohlstandsbürgers ist sehr komplexer Natur. Die berufliche Anspannung, die Art der heutigen Ernährung bei gleichzeitig vornehmlich sitzender Tätigkeit, das kreislauf- und nervenanspannende Führen eines Kraftfahrzeuges, Kettenrauchen mit Luftverschmutzung auf kleinstem Raum und übermäßiger Alkoholgenuß haben ihren Anteil an diesem „stress" (1, 2, 3, 4).

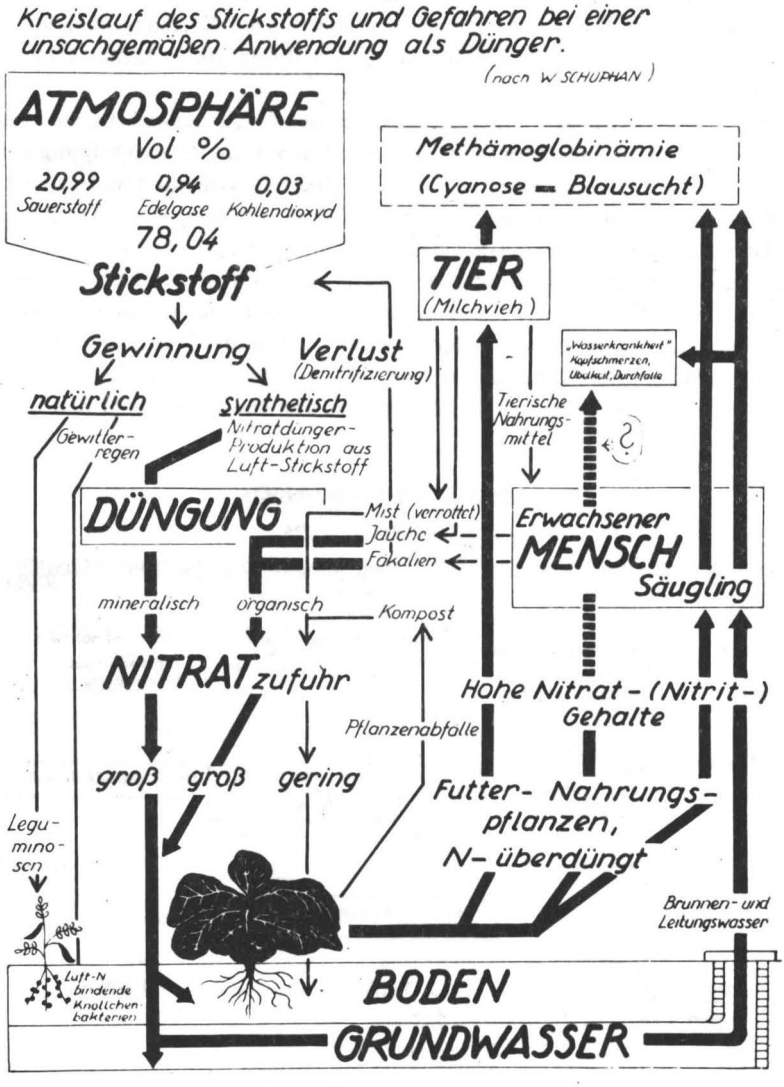
Der „stress", dem der moderne Mensch in der Wohlstandsgesellschaft ausgesetzt ist, muß aber auch zum nicht geringen Teil auf die Verschmutzung der gesamten Umwelt zurückgeführt werden. Das Übersichtsschema Darstellung 1, versucht, die Zusammenhänge darzustellen, ohne allerdings einen Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben. Die Übersicht soll nur zeigen, in welcher Weise man sich die anthropogenen Einflüsse auf die Umwelt als Komplex und in ihrer Verflechtung vorstellen könnte. Die Wechselwirkung mit einem immer wichtiger werdenden land- und forstwirtschaftlichem Problem, der verstärkten Anwendung von Mineraldüngern und von Pestiziden, soll hierbei besonders herausgestellt werden, da es bisher wenig bekannt und fast überhaupt nicht beachtet wurde (12).




*Darstellung 1.*

Wie aus dem Schema hervorgeht, werden der Boden, das Grund-, Oberflächen- und Beregnungswasser sowie die Luft durch Exhalationen und Immissionen aus Kaminen der Wohngebiete und der Industrie unbewußt, durch Kulturmaßnahmen des Menschen in Landwirtschaft, Gartenbau und Forsten bewußt kontaminiert. Hierbei spielen Mineraldünger, insbesondere Nitratstickstoff, aber auch Jauche, vor allem aber die Pestizide eine Rolle.

Der Haus- und Industriemüll muß heute als eine ständig wachsende Bedrohung der Umweltverschmutzung angesehen werden. Das Lichtbild zeigt eine unverantwortliche Mülldeponie in Hattenheim in der Uferlandschaft des Rheingaues. Durch die Überschwemmung des Rheins werden die Müllhalden von

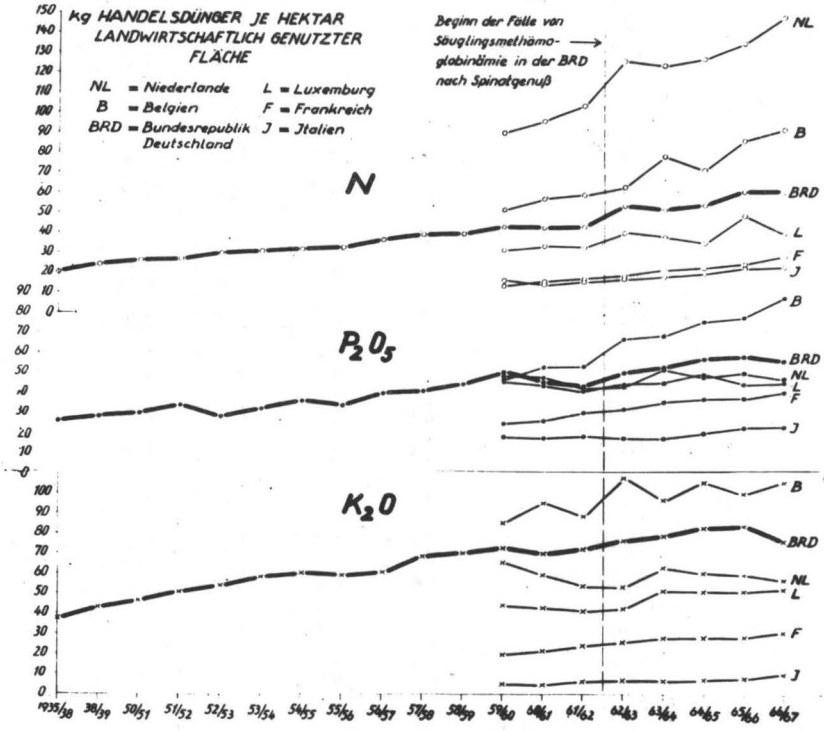



*Darstellung 2*

Flußwasser durchspült, flußabwärts trinkt man das filtrierte Oberflächenwasser des Rheins oder benutzt es - filtriert oder unfiltriert - zur Beregnung z.B. von Gemüsekulturen. An anderen Orten dienen Steinbrüche und stillgelegte Kiesgruben als Mülldeponien. Stellenweise ist damit eine Grundwasserverschmutzung und somit Gefahren für die hygienische Beschaffenheit des Trinkwassers verbunden.

In diesem Zusammenhang erscheint es wenig verständlich, daß die organischen, zur Humusbildung befähigten Anteile des Mülls - abgetrennt und kompostiert - nicht den an Humus immer mehr verarmenden Böden in Landwirtschaft, Wein- und Gartenbau zugeführt werden. Wir beginnen erst die Tragweite einer bedenklichen Kettenreaktion in der pflanzlichen Nahrungserzeugung zu erfassen, die durch Humusmangel im Boden und durch Überdüngung mit mineralischem Stickstoff ausgelöst werden. Die fehlende mikrobielle Lebendverbauung der Bodenpartikel bei Humusmangel führt namentlich bei Monokulturen in Hanglagen, z.B. im Weinbau des Mittelrheins, zu massiven Bodenerosionen mit Abschwemmungen wertvoller Oberschichten des Kulturbodens nach Gewittergüssen. Durch Mangel an adsorptionsfähigen Humuspartikeln infolge Humusverarmung ist aber auch die Gefahr einer Überdüngung, insbesondere mit leicht löslichem Nitratstickstoff, gegeben, was wiederum eine abträgliche Wirkung auf Pflanze, Tier und Mensch zur Folge hat.

Diese Gefahren können durch Darstellung 2 über den Kreislauf des Stickstoffs in der belebten und unbelebten Natur belegt werden.




*Darstellung 3*

Nitratanhäufung im Boden, im Grundwasser sowie in Nahrungs- und Futterpflanzen sind durch einen ständig steigenden, statistisch nachweisbaren überhöhten Verbrauch an N-Handelsdüngern sowie aus Ergebnissen langjähriger exakter N-Düngungsversuche mit unserer Modellpflanze Spinat nachzuweisen.

So stiegen in der Bundesrepublik - wie aus Darstellung 3 ersichtlich - die Aufwandmengen an Stickstoff je Hektar landwirtschaftlicher Nutzfläche bis 1966/67 stetig an, ebenso der landwirtschaftliche Verbrauch an Kali, allerdings nur bis 1965/66. Die entsprechenden Aufwandmengen an Phosphorsäure sanken 1959/60 ab und erhöhten sich später nur schwach. Beunruhigend ist die überaus starke, einseitige Zunahme des Stickstoff-Verbrauchs im holländischen Landbau, hauptsächlich in der Weidewirtschaft und in Intensivkulturen, z.B. bei Kartoffeln und bei Gemüse. Die dadurch bedingten ungünstigen Nährstoffverhältnisse - einseitig zugunsten des Stickstoffs verschoben - sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

**Handelsdüngerverbrauch in den 6 EWG-Ländern**

*Nährstoffverhältnis*

N P K

| Land | Nährstoffverhältnis | (1935/38) | 1959/60 | 1961/62 | 1962/63 | 1966/67 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| BRD | N | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | $P_2O_5$ | 1,3 | 1,2 | 1,0 | 0,9 | 0,9 |
| | $K_2O$ | 1,9 | 1,7 | 1,7 | 1,4 | 1,2 |
| Niederlande | N | | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | $P_2O_5$ | | 0,5 | 0,4 | 0,35 | 0,3 |
| | $K_2O$ | | 0,7 | 0,5 | 0,4 | 0,4 |
| Belgien | N | | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | $P_2O_5$ | | 0,9 | 0,9 | 1,1 | 0,95 |
| | $K_2O$ | | 1,6 | 1,5 | 1,7 | 1,1 |
| Luxemburg | N | | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | $P_2O_5$ | | 1,4 | 1,2 | 1,1 | 1,1 |
| | $K_2O$ | | 1,4 | 1,2 | 1,05 | 1,3 |
| Frankreich | N | | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | $P_2O_5$ | | 1,7 | 1,7 | 1,6 | 1,4 |
| | $K_2O$ | | 1,4 | 1,3 | 1,3 | 1,0 |
| Italien | N | | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | $P_2O_5$ | | 1,1 | 1,1 | 1 | 1 |
| | $K_2O$ | | 0,3 | 0,4 | 0,35 | 0,4 |

*Tabelle 1*

Zunächst ist zu sagen, daß bei starkem Einsatz von Mineraldünger im Landbau Phosphat- und Stickstoffdünger in Flußläufe und Seen gelangen, und zwar nach Trockenheit durch Windverwehung, nach starken Regenfällen durch Abschwemmung. Mehr oder minder starke Eutrophierung der Gewässer führt dann über Sauerstoffmangel zu einer ernsten Bedrohung der Wasserlebewesen.

Wie *F. Schwille* (5) von der Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, durch systematische Untersuchungen in den Weinbaugebieten der Mosel und des mittleren Rheingebietes nachweisen konnte, sind die außergewöhnlichen Nitratkonzentrationen im Grund- und Leitungswasser intensiver Anbaugebiete düngungsbedingt. Das Wasser eines Geisenheimer Trinkwasserreservoirs, das in schwacher Hanglage von Weinreben und Obstbäumen umgeben ist, weist einen Nitratgehalt um 150 mg $NO_3$/l auf.

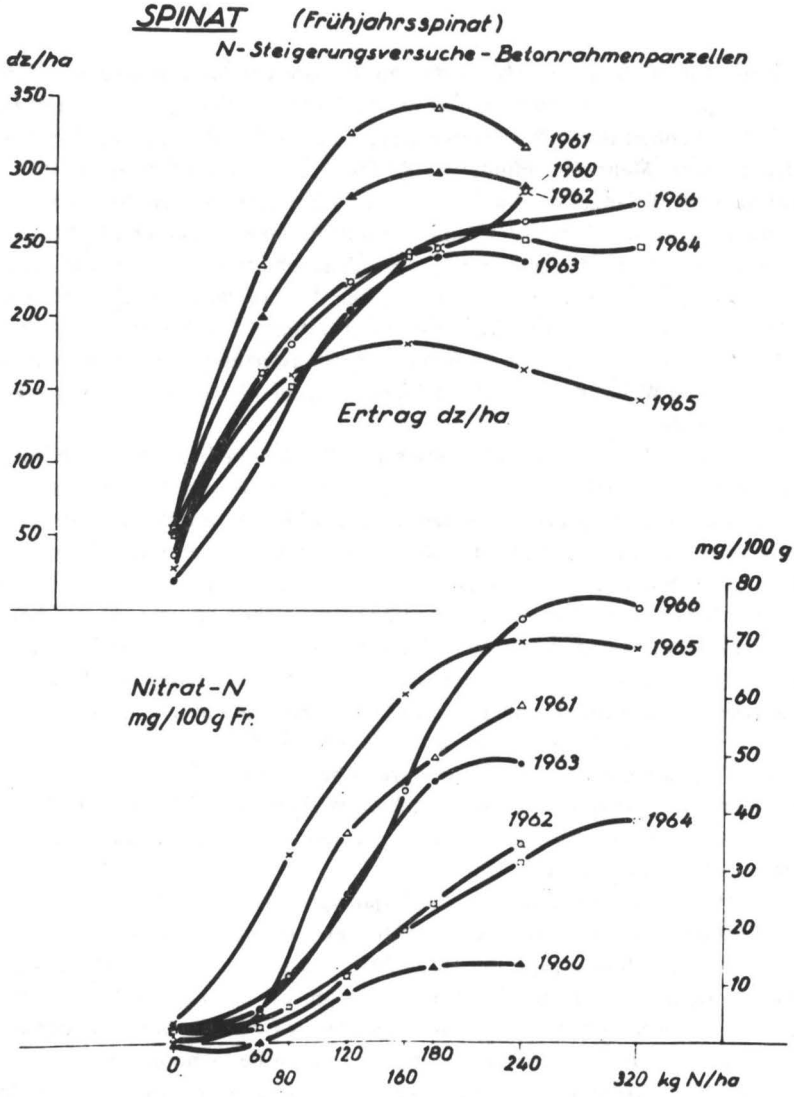
Ein Übermaß an mineralischer Stickstoffdüngung bedingt aber auch hohe Nitratgehalte in bestimmten Nahrungspflanzen, z.B. in der Ruderalpflanze Spinat. N-überdüngter Spinat - an Säuglinge und an Kleinkinder verfüttert - kann durch entstehendes Nitrit lebensbedrohende Kreislaufzusammenbrüche und Methämoglobinämie bedingen. Derartige Fälle traten vor einigen Jahren in Berlin, Hamburg und Kiel nach Verfütterung nitratreichen Spinats auf (6). Beim Milchvieh können über nitratreiche Futterpflanzen entsprechende Erscheinungen hervorgerufen werden. Hier ist Nitratreichtum der Futterpflanze auch über eine Rieselfeldkultur, also über unverarbeitete Fäkalien möglich, Fälle mit tödlichem Ausgang sind bekanntgeworden. (zit. bei 7, 8).

Nach Angaben der Weltliteratur wurden bei Versuchstieren - auch bei relativ geringen Nitrat/Nitrit-Gehalten im Futter - Wirkungen auf die Schilddrüsenfunktion, auf das Fermentsystem sowie auf den Carotin-, Vitamin A- und Vitamin E-Haushalt der Tiere ermittelt (8).

Die Darstellung 4 nimmt Bezug auf 7jährige Versuchsergebnisse mit unserer Modellpflanze Spinat. Bereits 1954/55 hatten wir in Freiland- und Phytotron-Versuchen die Abhängigkeit der Höhe des Nitratgehaltes von der Höhe der N-Düngergabe nachgewiesen (9). Ab 1960 führten wir dann in 7 aufeinanderfolgenden Jahren Spinat-Versuche mit steigenden N-Gaben in Betonrahmenparzellen von je 10 $m^2$ Größe unter exakt definierten Bedingungen durch (10, 11, 12). Sie verschafften uns bemerkenswerte Einblicke in Ertragsgestaltung, Physiologie und Stoffbildung der Spinatpflanze, da hier - neben Nitrat-N, Eiweiß-N, Zucker, Carotin, Ascorbinsäure und Mineralstoffe bestimmt werden konnten.

1963 wurden die ersten Methämoglobinämie-Vergiftungsfälle bei Säuglingen nach Spinatverzehr bekannt; etwa zu gleicher Zeit war zu erfahren, daß man im großflächigen Industrie-Spinatbau überraschend hohe N-Gaben verabfolgte, die etwa um 300 kg N/ha lagen. Bis dahin galt im konventionellen Spinatbau als optimale Gabe 90 bis 100 kg N/ha (13). Wir erhöhten daher 1964 in unseren Düngungsversuchen die höchste Stufe (240 kg N/ha) auf 320.

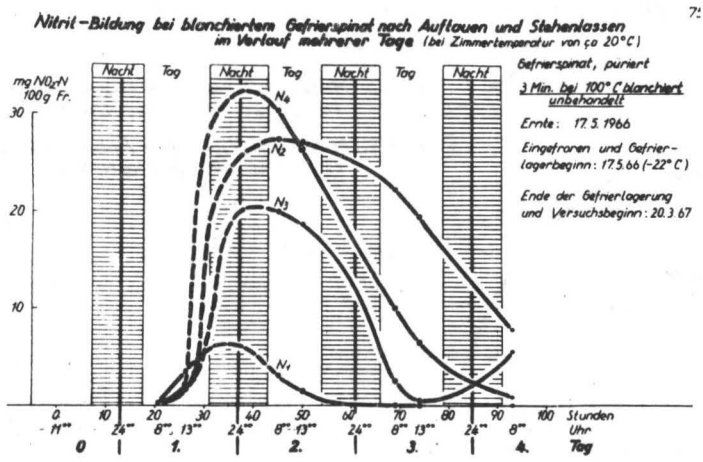
Relativ hohe Nitratgehalte im Spinat werden von gesunden Säuglingen gut vertragen, wie Versuche in der Kieler Universitäts-Kinderklinik 1955 ergaben (14). Erst bei einem dyspeptischen Säugling oder bei Nitrithaltigem Spinat bestehen gesundheitliche Gefahren. Nitrit kann sich in unverarbeitetem Spinat




*Grunddüngung:*
$P_2O_5$: *1960, 1961, 1964 - 66 = 120 kg/ha* $K_2O$ = *200 kg/ha*
*1962, 1963 = 60 kg/ha*

*Darstellung 4*

aus Nitrat durch unsachgemäße Transport- und Lagerungsbedingungen bilden (11, 15), bei verarbeitetem durch Stehenlassen selbst unter optisch sauberen Bedingungen. Sind entsprechende Keime vorhanden, setzt Nitritbildung sehr rasch ein und erreicht - wie in Darstellung 5 gezeigt werden kann - nach ca. 24 Stunden ihr Maximum (15). Alleinige Voraussetzung für einen bedenklich hohen Nitratgehalt im Spinat ist aber stets ein düngungsbedingt hoher Nitratgehalt.



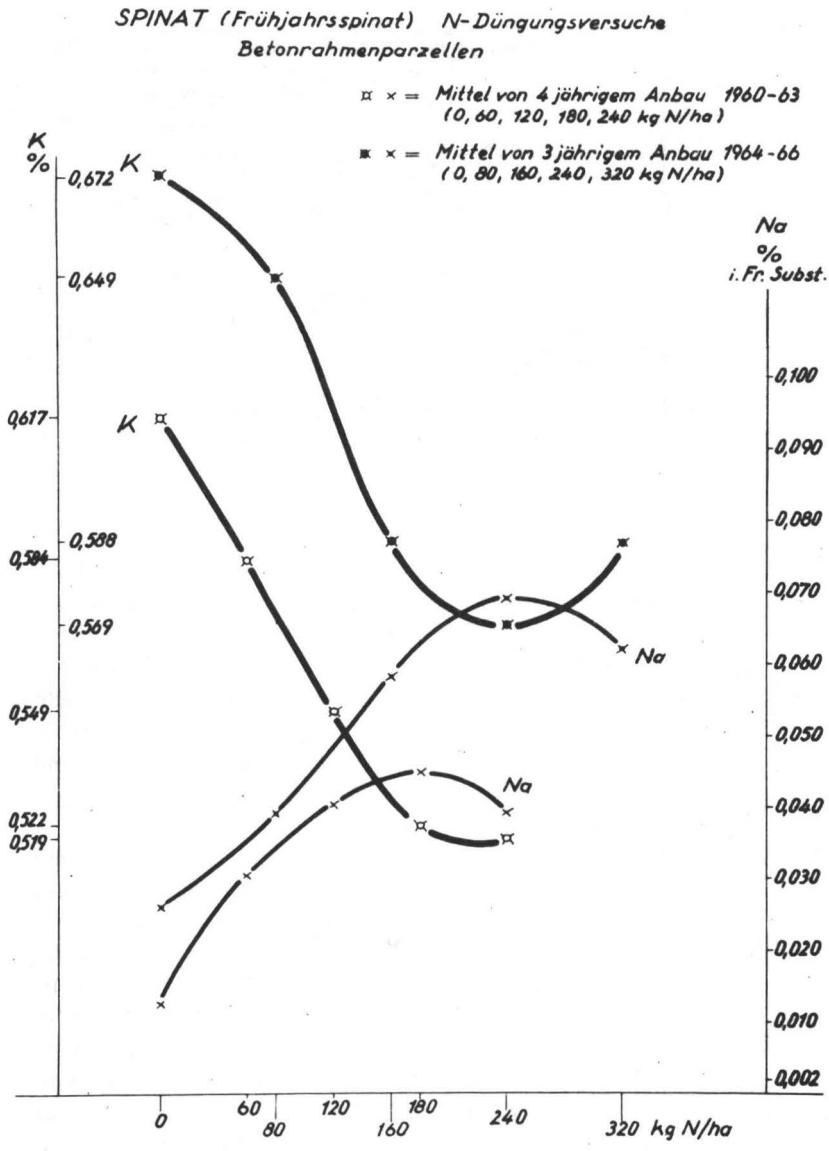

*Darstellung 5*

Die Beziehungen „hohe Nitratgehalte - hohe Nitritgehalte - Methämoglobinämie" konnten von uns auch in Fütterungsversuchen mit Ratten nachgewiesen werden (16).

Die Wirkung steigender Stickstoffgaben auf die Mineralstoffgehalte des Spinats erfordert Beachtung. Insbesondere das Kalium wird betroffen; sein Gehalt vermindert sich bis zu 25 %, während sein physiologischer Antagonist, das Natrium entsprechend zunimmt. Beiden Mineralstoffen kommt im Human- und im Tierbereich eine erhebliche ernährungsphysiologische Bedeutung zu (vgl. Darstellung 6).

*Meneely und Mitarbeiter* (zit. bei (17) ) fanden bei 9 Versuchen zur Ermittlung der Lebensdauer von 945 Ratten, daß durch steigende NaCl-Gaben per os der systolische Blutdruck, das Serum-Cholesterin, das gesamte austauschbare Körpernatrium und abnorme Elektrokardiogramme zunahmen. Wenn durch Zufuhr von KCl das Verhältnis K/Na = 1 erreicht wurde, war damit eine überraschende Verlängerung des mittleren Lebensalters verbunden. Bei höheren NaCl-Gaben vermochte zugeführtes KCl den hohen Blutdruck wieder zu normalisieren.- Diese Ergebnisse wurden durch Versuche an Ratten gewonnen. Sie entbehren z.Zt. noch der Parallele im Menschenversuch. Immerhin ist unsere tägliche Normalkost natriumbetont. Wenn wir den Ergebnissen Meneelys folgen, so müßten wir auch düngungsbedingte K-Verluste auszuschalten versuchen, zumal da die bei Dosen- und Gefrierkonservierung des Gemüses vorgeschalteten Blanchierprozesse, z.B. beim Spinat, Verluste an Kalium in Höhe von 54 bis 61 % und an Magnesium von 40 % bedingen. Zur Zeit diskutiert man mögliche Zusammenhänge zwischen düngungsbedingter Verarmung unserer Kost an Magnesium und der Zunahme von Herzinfarkten, Angina pectoris und von Bluthochdruckerkrankungen (18)

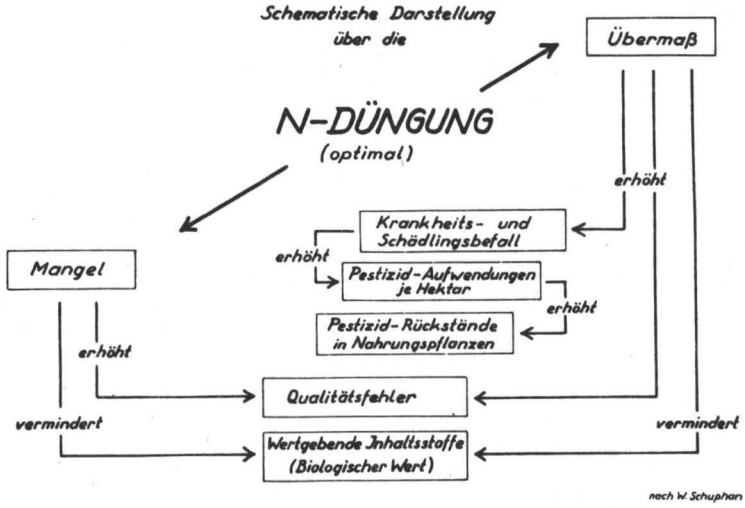
Hohe Stickstoffgaben führen - wie wir sahen - zu einem raschen Wachstum und bringen hohe Erträge. Die Erzeugnisse sind wasserreicher und weisen oft-




*Darstellung 6*

mals Qualitätsminderungen - auch hinsichtlich wertgebender Inhaltsstoffe - auf. Häufig sind damit Geschmackseinbußen und eine verringerte Haltbarkeit verbunden. Damit gehen aber auch verminderte Widerstandskraft der Pflanze gegen Krankheiten und Schädlinge einher, was den Anbauer zu einem verstärkten Einsatz von Pestiziden veranlaßt. Damit sind aber wiederum eine verstärkte Rückstandsbildung toxischer Pestizide und somit Gefahren für die Gesundheit von Mensch und Tier verbunden. Eine schematische Darstellung (Darstel-

lung 7) mag dies belegen.

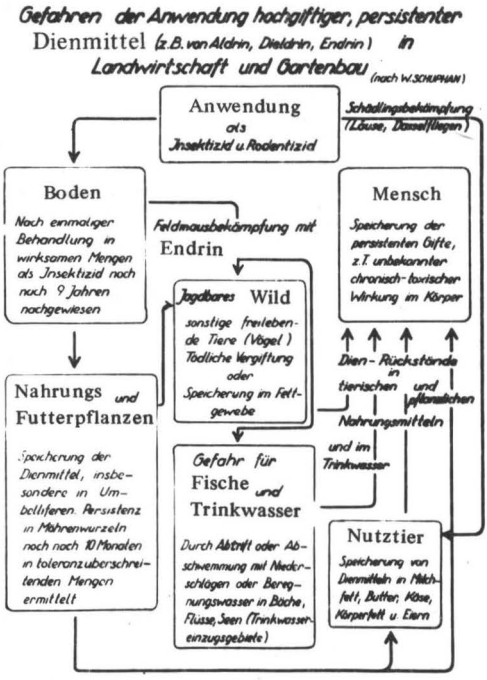



*Darstellung 7*

Die außergewöhnliche Persistenz vieler Pestizid-Stoffe im Boden, in der Pflanze, in Tier und Mensch und die durch die besonderen Eigenschaften dieser persistenten Mittel bedingte Ubiquität, machen dem Fachwissenschaftler immer wieder größte Sorgen (1, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 Darst. 8). Unbehagen resultiert daraus, daß zwar Gesundheitsschäden durch Anwendung bestimmter Pestizide experimentell und empirisch in der Tierwelt nachzuweisen sind, daß aber eine Übertragbarkeit der Befunde auf den Menschen wissenschaftlich nicht zulässig ist. Ein Experiment am Menschen selbst verbiete sich aus naheliegenden Gründen. Man kann daher nur auf die entsprechenden Beobachtungen an Tieren und an der Fauna behandelter Kulturgebiete zurückgreifen, um am Ausmaß der Schäden die drohenden Gefahren aufzuzeigen, um solche Mittel möglichst vom Gebrauch in Landwirtschaft und Gartenbau auszuschalten.Sie können womöglich beim Menschen -so wird argumentiert- zunächst nicht erkennbare, schleichende Schäden hervorrufen. Dabei ist nicht nur an eine Beeinträchtigung der Nervenfunktionen zu denken - die meisten Pestizide wirken über das Nervensystem -, sondern auch an Nachkommenschafts-, Fertilitäts und an teratogene Schäden. Nachstehend soll eine Übersicht über die bisherigen exakt belegten Befunde wiedergegeben werden:

In Tabelle 2 sind aus der großen Zahl toxischer insektizider Wirkstoffe solche herausgestellt, denen eine Bedeutung bei der Kontaminierung der Umwelt zukommt. Es sind dies die persistenten chlorierten Kohlenwasserstoffe: Aldrin, Dieldrin, Endrin, Heptachlor sowie sein Epoxyd, Chlordan, Lindan und DDT. Zum Vergleich dienen drei bekannte toxische Phosphorsäureester von geringer bis sehr geringer Persistenz - Parathion, Malathion und Diazinon - sowie das relativ wenig Warmblüter-toxische Naturprodukt Pyrethrum, von dem persistente Eigenschaften nicht bekannt sind. Bekannte Pharmaka, die mit Pestizidrück-

ständen im menschlichen Organismus reagieren, sind der Vollständigkeit halber mitaufgeführt.




*Darstellung 8*

Wie aus Tabelle 2 im einzelnen hervorgeht, ist die akute Toxizität von DDT im Gegensatz zu den anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen und zu den Phosphorsäureestern - bei allen Tierarten relativ gering. Die persistenten Wirkstoffe der Diengruppe, z.B. Aldrin/Dieldrin, sind in ihrer akuten Toxizität weit gefährlicher als DDT. Bei der chronischen Toxizität treten die Phosphorsäureester in den Hintergrund, im Gegensatz zu den chlorierten Kohlenwasserstoffen einschließlich des DDT, was oftmals nicht genügend beachtet wird.

Für mein eigentliches Thema gibt die Tabelle 3 wichtige Informationen. Dieselben Pestizide - wie in Tabelle 2 - werden vergleichend in ihrer Rolle als Umweltkontaminatoren gegenübergestellt.

Bei einer äolischen Umweltkontaminierung sowie bei Bildung biologischer Anreicherungsketten - sowohl in der Biozönose als auch bei der Nahrungsmittelerzeugung - treten die Phosphorsäureester kaum, das Pyrethrum überhaupt nicht in Erscheinung, während die chlorierten Kohlenwasserstoffe infolge ihrer Persistenz mehr oder minder starke Quellen einer ausgedehnten Umweltkontaminierung bilden. Die chlorierten Kohlenwasserstoffe sind zwar praktisch unlöslich im Wasser, aber leicht löslich in Lipiden. Es nimmt daher nicht Wunder, daß solche Substanzen über Bäche, Flußläufe ins Meerwasser gelangen und daß zunächst eine Inkorporation von fettlöslichen chlorierten Kohlenwasserstoffen

| PESTIZID-WIRK-STOFFE<br>1-7 - Persistente<br>9-11 = Nicht persistente<br>8 = Naturstoff | Persistenz (Boden, Pflanze, Tier, Mensch) | AKUTE TOXIZITÄT 1) (oral) LD50 mg/kg Körpergewicht: Maus | Ratte ♂ | Ratte ♀ | Meerschweinchen | Kaninchen | Hund | Schaf | Huhn | Affe | Potenzierung der Toxizität 5) 6) bei Kombination von | CHRONISCHE TOXIZITÄT 1) 2) 4) — Durch ORALE AUFNAHME INKORPORIERUNG in: a) Körperfett b) Leber Galle Niere c) Blut | Nervensystem Gehirn 7) | über die Mutter: Milch | Foten Säuglinge 7) | MORPHOLOGISCHE ÄNDERUNGEN bzw. FUNKTIONSSTÖRUNGEN: Leber (mikrosomale Enzyminduktion) | a) Nervensystem b) Kreislauf c) Kalkstoffwechsel | a) Keimdrüsen b) Nachkommen | a) Tumor Verdacht: b) kanzerogen c) Blutkrankheiten | Permeabilitätsänderungen der Zellmembran | Allergien |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. Aldrin | xxx | 44 | 38-54 | 46-67 | 33 | 50-80 | 65-95 | — | — | — | | a) b) ! | | ! | ! 8) | ! | a) ! | | a) ! | ! 11) | |
| 2. Dieldrin | xxx | 38 | 37-87 | | 49 | 45-50 | 56-80 | 50-75 | — | — | | a) b) c) ! | ! | ! 8) | ! 8) | ! | a) b) ! 13) | b) ! zil. b. 18) | a) b) ! 9) | ! 11) | |
| 3. Endrin | xx | — | 40-43 | 7 | ~16-36 | 7-10 (**) | — | — | — | ~3 | | a) b) ! | ! 1) | ! | | ! | a) ! | | | | |
| 4. Heptachlor | xx | 68 | 60-169 | — | 116 | — | — | — | 63 | — | | a) ! 1,3) | — | | | ! | a) ! | | | | |
| 4a.-epoxid | xxx | 32-48 (+) | 34-88 | | — | — | — | — | — | — | | a) ! 1,3) | — | ! | | ! | a) ! | | a) ! (?) | | |
| 5. Chlordan | xxx | 430 | 200-590 | | — | 100-300 | — | 500-1000 | 220-230 | — | | ! | | ! | | ! | a) ! | | c) ! 10) | | |
| 6. Lindan | xxx | 86 | 125, 200 | | 100-127 | 60-200 | 40 (**) -200 | — | — | — | | a) b) c) ! 12) | | ! zil. b. 19) | | ! | a) ! | | c) ! 10) | | |
| 7. DDT | xxx | 150-400 | 150-400 | | 400 | 250-400 | — | — | >1300 | >200 | | a) b) ! 13) | ! 7) 13) | ! 7) | ! 7) | ! | a) b) c) ! 13) | a) ! b) schwach mutagen | a) b) ! 9) | ! | ! |
| 8. Pyrethrum | | — | 200->2600 | | — | — | 1500 | — | — | — | | | | | | ? | | | | | ! |
| 9. Parathion (E605) | x | 6-25 | 5-30 | 1,75-5 | 9,3-32 | 10 | (3-5) (++) | — | — | — | | — | — | | | ! 14) 15) | | a) ? b) ! 17) | Cholinesterasehemmung: im Plasma und in Erythrocyten | | |
| 10. Malathion (techn. 90 %) | x | 720 (*) -886 | 390-1156 | — | — | — | — | — | — | — | | | | ! | | | | b) ! | im Plasma, in Erythrocyten und im Hirn | | |
| 11. Diazinon | x | 82 (*) | 108 | 76 | 320 (+) | 143 (+) | — | — | 40,8 | — | | ! | | ! | | | a) ! | b) teratogen 16) | im Plasma und in Erythrocyten | | |
| Pharmaka | Durch Aminopyrin—Heptabarbital / Tolbutamid—Phenylbutazon Wirkung des Aminopyrins (hochsignifikant) erhöht 3) durch | | | | | | | | | | Freisetzung von im Organismus gespeichertem 6) | | | | | | | | | | |

x = geringe
xx = mittlere - hohe } Persistenz
xxx = sehr hohe

+ = Suspension
++ = Dosis lethalis

(*) = ♂
(**) = ♀

*Tab. 2: Pestizide. (Insektizide) Stand: Januar 1970. Akute und chronische Toxizität.*

*Die Angaben über die „Chronische Toxizität" beziehen sich auf Ergebnisse, die meist an verschiedenen Versuchstieren mit oft überdosierten Mengen, aber nur in geringem Umfang im Versuch an Menschen gewonnen wurden.*

| PESTIZID-WIRK-STOFFE | Persistenz (Boden, Pflanze, Tier, Mensch) | ÄOLISCHE UMWELTKONTAMINIERUNG | BIOLOGISCHE ANREICHERUNGSKETTEN in der BIOZÖNOSE und | NAHRUNGSMITTELERZEUGUNG | HEMMUNG (<) FÖRDERUNG (>) von STOFFWECHSEL | HEMMUNG (<) FÖRDERUNG (>) von INHALTSSTOFFEN |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Pestizid-Behandlung von, Boden u Pflanze mittels Fahr- und Flugzeugen > Verdampfung und/oder Verwehungen in die Atmosphäre > Luft-transport > Ablagerung auf Pflanzen, Böden, Gewässern | Plankton, org. Detritus > kleine → mittlere → große Fische > Mensch, Kormoran, Säger, Fischadler; Arthropoden | Pflanzen (insbesondere mit ätherischen Ölen: xxx) > Pflanzenfette, Tierische Fette, Milch, Käse, Fleisch, Geflügel, Eier | der Nahrungspflanzen | |
| 1. Aldrin | xxx | | Muscheln, Austern 11) | | | Carotin (<) 8) (Möhren) |
| 2. Dieldrin | xxx | 1) | 2) | | | |
| 3. Endrin | xx | | Muscheln, Austern 11) | Geflügel 9) Eier ((1) Tab. 1) | | |
| 4. Heptachlor | xx | | | | | |
| 4a.-epoxid | xx | | | | | |
| 5. Chlordan | xxx | | | | | |
| 6. Lindan | xxx | 1) | | xxx Möhren 5) | | Carotin (<) 5) (Möhren) |
| 7. DDT | xxx | 1) 0,000005 → | Muscheln, Austern 11) Krabben 12) Fische xxx 0,04 → 0,3 → 2,0 → 10 Millionenfacher Wert 25 ppm | | | |
| 8. Pyrethrum | | | | | | |
| 9. Parathion (E 605) | x | | | xxx Möhren Milch 10) sehr gering | $CO_2$-Assimilation (<) 6) Atmung (>) | Vitamin C (<) 7) Ges. Zucker (>) (Spinat) |
| 10. Malathion (techn. 90 %) | x | | | | | |
| 11. Diazinon | x | | | xxx Möhren Rinderfett 10) 0,05 ppm | | |

Zeichenerklärung: x = geringe, xx = mittlere - hohe, xxx = sehr hohe } Persistenz

*Tab. 3: Pestizide. (Insektizide) Stand Januar 1970*
*Umweltkontamination, biologische Anreicherungsketten, biochemische und physiologische Interaktionen.*

*Tab. 2a: Literaturangaben zu Tabelle 2.*


(1) Evaluation of Pesticide Residues in Food. FAO/WHO, Rep.2nd Joint Meeting 1965

(2) Desi, J., Farkas, J. and Kemeny, T.: Acta Phys. Acad. Sc. Hung. 30, 1966, S. 275 - 282

(3) Rosival, L., Vargova, M. und Uhnak, J.: VIII. Intern. Ern. Kongreß, Prag. Vortr. 30.8.69. Im Druck

(4) Kagan, Y.S. et al.: Res. Rev. 27, 1969, S. 43 - 79

(5) Kepplinger et al.: Toxicol. and Appl. Pharmacol. 10, 1967, S. 586 - 595

(6) Street, J.C. et al.: Bul. Environm. Contamin. & Toxicol. 1, 1966, S. 6 - 15

(7) Engst, R. und Knoll: Mitt. Bl. d. GdCh - Fachgruppe Lebensm. Chem.und gerichtl. Chem. 23, 1969, H. 5

(8) Marth, E.H.: Res. Rev. 9, 1965, S. 1 - 89

(9) Barnes, J.M.: Res. Rev. 13, 1966, S. 69 - 82

(10) Durham, W.F.: Res. Rev. 4, 1963, S. 31 - 81

(11) Shell Agric. Chem. Bull. ADB: 881/Da, 30

(12) Milby, T.H.: J. Occupat. Med. 10, 1968, S. 584 - 587

(13) Radomski, J.L. et al.: Food Cosmetics Toxicol. 6, 1968, S. 253 - 260

(14) Bogusz, M.: Pol. Tyg. lek. Wiadomsci lek. 23, 1968, S. 786 - 798

(15) Gaisberg, V.v. und Dieterle, K.: D.Ä. Nr. 35, 1967, S. 1791 - 1796

(16) Robens, J.F.: Toxicol. Appl. Pharmacol. 15, 1969, S. 152 - 163

(17) Briejèr, C.J.: Zilveren Sluiers en verborgenen Gevaren. Dt. Übers.: München 1970

(18) Brüggemann, J. et al.: Z. Ernährungswiss. 5, 1964, S. 112

(19) Engst, R. et al.: Nahrung 11, 1967, S. 161 - 171


*Tab. 3a: Literaturangaben zu Tabelle 3.*


(1) Wheatley, G.A.: Proc. XII. Int. Congr. Ent. London 1964, S. 556 - 557; Nature (London), 207, 1965, S. 486 - 7

(2) Wilkinson et al.: Science 143, 1964, S. 681

(2) Robinson, J.: In „Abstracta", 6. Intern. Pflanzenschutzkongreß. Wien 30.8. - 6.9.1967, S. 221 u. 554
Robinson, J.: Nature (London) 215, 1967, S. 33

(3) Schuphan, W.: Zbl. Bakteriologie 210, 1969, 240 - 258

(4) Schuphan, W.: D. Lebensm.- Rundsch.. 63, 1967, S. 295 - 302

(5) Engst, R.: Qual. Plant. u. Mater. Veg. 14, 1967, S. 305 - 316
Seidler, H., Härtig, M. und Engst: Nahrung 12, 1968, S. 169 - 174

(6) Ziegler, H. Biol. Zbl. 76, 1957, S. 43 - 69

(7) Schuphan, W. und Weinmann, W.: Z. Pflanzenkrankh. Pflz. Schutz 71, 1964 S. 12-24

(8) Kagan, Y.S. et al.: Res. Rev. 27, 1969, S. 43 - 79

(9) Brooks, G.T.: Res. Rev. 27, 1969, S. 81 - 138

(10) Maier - Bode, H.: Pflanzenschutzmittel-Rückstände. Stuttgart 1965

(11) Modin, J.C.: Pest. Monit. J. 3, 1969, S. 1 - 7

(12) Odum, W.E. et al.: Science 164, 1969, S. 576 - 577

in den Lipidschichten von Plankton des Meeres erfolgt. Planktonfressende Meerestiere reichern die chlorierten Kohlenwasserstoffe in ihrem Körper an, werden von größeren Fischen und die wiederum von Großvögeln des Meeres gefressen, so daß in der biologischen Kette eine stete Anreicherung an Pestizid-Wirkstoffen im Körperfett der Tiere eintritt. *Robinson* (26) konnte diese Anreicherung für Aldrin/Dieldrin experimentell ermitteln. Er fand die höchsten Gehalte im Cormoran und in der ihr verwandten Krähenscharbe.

Wie ubiquitär z.B. das DDT ist, geht daraus hervor, daß selbst in den Fettdepots der in der Antarktis lebenden Pinguine dieser chlorierte Kohlenwasserstoff gefunden wurde, obwohl in der Antarktis und der weiteren Umgebung DDT nicht angewendet wird.

Britische Forscher (27) wiesen nach, daß Dieldrin, DDT und Lindan, die zur Bodenbehandlung auf Kultur-Flächen aufgebracht wurden, aufgrund ihres hohen Dampfdrucks z.T. evaporierten und dann mit Niederschlägen auf weit entfernte, unbehandelte Kulturflächen gelangten, die nachweislich mit diesen Mitteln nie behandelt worden waren.

Neuere Veröffentlichungen dänischer Rückstandsanalytiker, die in „Residue Review" veröffentlicht wurden, bestätigen frühere amerikanische und britische Rückstandsuntersuchungen in Milch, Butter und Futtermitteln. In 750 dänischen Milch- und Butterproben wurden Rückstände von einem oder mehreren Pestizid-Wirkstoffen, von DDT, Dieldrin, $\alpha$-BHC und Lindan, in Höhe von 0,02 bis 0,10 ppm gefunden, obwohl einheimische pflanzliche Futtermittel keine oder nur sehr geringe Rückstände aufwiesen. Als Ursachen für die Kontaminationen wurden äolische Kontaminationen sowie hauptsächlich die an das Milchvieh verfütterten importierten Kraftfuttermittel mit höheren Pestizid-Rückständen angesehen.

Die außergewöhnlich lange Persistenz von Aldrin/Dieldrin konnte auch im besonderen Maße in Wurzelerzeugnissen, z.B. in Möhren, nachgewiesen werden, die über fettlösende Substanzen, z.B. ätherische Öle, verfügen. So wurden übereinstimmend von deutschen und amerikanischen Forschern relativ hohe, persistente Rückstände an Aldrin/Dieldrin in den als Kindernahrung dienenden Möhren nachgewiesen (28-32).

Die kurz bemessene Zeit erlaubt es nicht, auf weitere Einzelheiten einzugehen. Ich möchte daher zum Schluß nur noch einmal auf die innigen, als „stress" auf uns zukommenden Verflechtungen der gesamten Umweltverschmutzung in der ersten von mir gezeigten Übersicht hinweisen. Daß dabei auch landwirtschaftliche Kulturmaßnahmen, Düngung und Pestizidanwendung, in ihrer sich gegenseitig bedingenden Relation eine wichtige Rolle spielen, glaube ich Ihnen mit meinen Ausführungen dargelegt zu haben.

## Literatur

(1) Schuphan, W: Zur Qualität der Nahrungspflanzen. BLV-Verlagsges. München, Bonn, Wien 1961, S. 149 - 155
a) Ders.: Nutritional Value of Crops and Plants. Faber & Faber, London 1965, S. 183 - 190
b) Ders.: Jakość Produktow Pochodzenia roślinnego. Verlag: Panstwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warschau 1966

c) Ders.: Calidad y Valor Nutritivo de los Alimentos Vegetales. Verlag Editorial Acribia, Zaragoza (Spanien) 1968, S. 184 - 191.

(2) Yudkin, J.: Zuckerverzehr und Herzerkrankungen. Ernährungs-Umschau 14, 1967, H. 3, S. 74 - 76

(3) Menon Sudhakaran, I., R.Y. Kendal, H.A. Dewar und D.J. Newell: Effect of Onions on Blood Fibrinolytic Activity. British Medical Journal 3, 1968, 351-352

(4) Brech, J. und G. Schettler: Ernährung und Herzinfarkt. Ernährungs-Umschau 16, 1969, H.2, S. 39-43

(5) Schwille, F.: Nitrate im Grundwasser. Deutsche Gewässerkundl. Mitteilungen 6, 1962, H. 2, S. 25 - 32

(6) Schuphan, W.: Ertragsbildung und Erzeugung wertgebender Inhalts- und Schadstoffe in Abhängigkeit von der N- und P-Düngung. Landwirtsch. Forschung 19. Sonderheft, 1965, S. 195 - 205

(7) Gross, E.: Vergiftungen durch Aufnahme von Nitraten im Trinkwasser und in Pflanzen bei Kleinstkindern und bei Nutztieren. Arch. f. Hyg. u. Bakteriol. 148, 1964, S. 28

(8) Becker, M.: Nitrat/Nitrit in der Tierernährung. Qual. Plant. et Mater. Veg. 15, 1967, S. 48 - 64

(9) Boek, K. und W. Schuphan: Der Nitratgehalt von Gemüsen in Abhängigkeit von Pflanzenart und einigen Umweltfaktoren. Qual. Plant. et Mater. Veg. 5, 1959 S. 199 - 208

(10) Schuphan, W. u. H. Schlottmann: N-Überdüngung als Ursache hoher Nitrat- und Nitritgehalte des Spinats (Spinacia oleracea L.) in ihrer Beziehung zur Säuglings-Methämoglobinämie (Untersuchungen an frischem, transportiertem, gelagertem und tiefgefrorenem Spinat). Z. Lebensmittel-Untersuch. u. Forsch. 128, 1965, S. 71 - 75

(11) Schuphan, W.: Bildung von Nitrat und Nitrit im pflanzlichen Stoffwechsel. Bibl. „Nutritio et Dieta", No. 11; 6. Symp. Studiengruppe Europ. Ernährungswissenschaftler, Bad Soden 1967. Verlag S. Karger, Basel, New York 1969.

(12) Schuphan, W.: Die Problematik düngungsbedingter Höchsterträge aus phytochemischer und ernährungsphysiologischer Sicht. Vortrag gehalten Tagung der Deutschen Gesellschaft für Qualitätsforschung (Pflanzliche Nahrungsmittel) e.V. (DGQ) am 8.4.1970 in Geisenheim. Qual. Plant. et Mater Veg., 20, 1970, S. 35 - 68

(13) v. Hößlin, R., F. Mappes u. T. Steib.: Gemüsebau. BLV-Verlagsges., München 1964

(14) Kübler, W.: Werden Säuglinge durch den Nitratgehalt mineralisch gedüngter Gemüse gefährdet? Qual. Plant. et Mater. Veg. 5, 1958, S. 297 - 306

(15) Tätigkeitsbericht der Bundesanstalt für Qualitätsforschung pflanzlicher Erzeugnisse, Geisenheim/Rhg., 1967, S. 30 - 32

(16) Schuphan, W. u. S. Harnisch: Über die Ursache einer Anreicherung von Spinat (Spinacia oleracea L.) mit Nitrat und Nitrit in Beziehung zur Methämoglobinämie bei Ratten. Z. f. Kinderheilkunde 93, 1965, S. 142 - 147

(17) Schuphan, W. u. H. Hentschel: Hohe Stickstoffgaben beim Spinat und ihre Folgen. Eine Stellungnahme. Ernährungs-Umschau 17, 1970, H. 5, S. 197 - 200

(18) Harmsen, H.: Diskussionbemerkung in Qual. Plant. et Mater. Veg. 18, 1969, 225

(19) Schuphan, W.: Aktuelle Pflanzenschutzprobleme in ihrer möglichen Auswirkung auf die Gesundheit von Tier und Mensch im Spiegel lebensmittelrechtlicher Bestimmungen. Qual. Plant. et Mater. Veg. 9, 1963, S. 337 - 364

(20) Schuphan, W., H. Schlottmann u. W. Weinmann: Maßnahmen zur Prüfung phytoprotektiver und wachstumsregelnder Mittel auf Pflanzenqualität, insbesondere auf biochemische Merkmale. Dtsch. Lebensmittel-Rundsch. 53, 1957, S. 73

(21) Schuphan, W.: Pflanzenschutz - Landschaftsschutz - Menschenschutz. Kosmos 60, 1964, S. 498 - 508

(22) Schuphan, W.: Pflanzenschutzprobleme im Spiegel der Qualitätsforschung. Anz. f. Schädlingskunde 38, 1965, S. 97 - 104

(23) Schuphan, W.: Das Pflanzenschutzproblem aus biochemischer Sicht. Dtsch. Lebensmittel-Rundschau 63, 1967, S. 295 - 302

(24) Schuphan, W.: Pestizidanwendung und Verbraucherschutz aus der Sicht der Qualitätsforschung. Ernährungs-Umschau 15, 1968, S. 6 - 10

(25) Schuphan, W.: Rückstände chemischer Pflanzenschutzmittel - eine Gefahr? Umschau in Wissenschaft und Technik , 1968, H.20, S. 638-IV

(26) Robinson, J.: In: Abstracta 6. Internat. Pflanzenschutzkongreß Wien 1967: Die Pharmakodynamik von HEOD (Dieldrin), S. 221: Dieldrinrückstände im britischen Alltagsleben.

(27) Wheatley, G.A. u. J.A. Hardman: Indications of the Presence of Organochlorine Insecticide in Rainwater in Central England. Nature 207, 1965, S. 486 - 487

(28) Schuphan, W.: Rückstände von Aldrin und Dieldrin in Wurzeln von Möhren (Daucus carota L.) und ihr Einfluß auf den Biologischen Wert. Z. Pflanzenkrankheiten (Pflanzenpath.), Pflanzenschutz 67, 1960, S. 340 - 351

(29) Schuphan, W. u. K. Boek: Histologisch-chemische Untersuchungen in Speicherwurzeln der Möhre (Daucus carota L.) in Beziehung zu Rückständen nach Aldrin- und Dieldrin- Behandlung. Qual. Plant. et Mater. Veg. 7, 1960, S. 213 - 228

(30) Lichtenstein, E.P. u. K.R. Schulz: Persistence of some Chlorinated Hydrocarbon Insecticides as influenced by Soil Types Rate of Application and Temperature.

(31) Mosebach, E.: Arbeiten über Rückstände von Pflanzenschutzmitteln auf oder in Erntegut. X. Über die Beständigkeit von Aldrin-Rückständen in lagernden Spätmöhren. Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzd. 14, 1962, S. 156

(32) Hulpke, H.: Beiträge zum Metabolismus des Pestizids Aldrin in Nahrungspflanzen. 1. Mitt.: Saatgutinkrustierung von Möhren und Zwiebeln mit $^{14}C$-Aldrin. Qual. Plant. et. Mater. Veg. 18, 1969, S. 331 - 348

Auf weitere in der Arbeit verwandte Literatur wird in Fußnoten der Tabellen 2 und 3 hingewiesen.

Prof. Dr. habil. W. Schuphan, Direktor
Bundesanstalt für Qualitätsforschung
pflanzlicher Erzeugnisse
6222 Geisenheim/Rheingau
Rüdesheimer Str. 12 - 14

## Diskussion

Das Arbeiten mit Lysimetern birgt eine Reihe von Fehlermöglichkeiten in sich, die manchmal nicht hinreichend beachtet werden. So wurde früher einmal in einer Anlage mit leichtem Sandboden eine sehr starke Auswaschung von Mineraldüngern, insbesondere von leichtlöslichem Nitratstickstoff festgestellt; nach Anwendung eines adsorptionsstärkeren schwereren Bodens und etwas geänderter Versuchsanordnung konnten in den Abläufen erheblich weniger Stickstoff und andere Mineraldünger nachgewiesen werden. Um zu einer richtigen Beurteilung zu kommen, müßte mit unterschiedlichen Bodenarten gearbeitet werden.

Für Pflanzenschutzmittel hat sich gezeigt, daß das Meßergebnis im Lysimeter die Höhe der Rückhaltekraft des jeweiligen Bodens für ein jeweiliges Pestizid und damit seine Kontaminationsbereitschaft anzuzeigen vermag.

Zu berücksichtigen wären auch die enormen Löslichkeitsunterschiede zwischen Chlorkohlenwasserstoffinsektiziden einerseits und Mineraldüngern, z.B. Nitraten, andererseits.

# Überlegungen der Pflanzenschutzmittel-Industrie zur Erarbeitung von Unterlagen über die potentielle Grundwasserverunreinigung durch Wirkstoffrückstände

*von N. Drescher*

Die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft hat kürzlich ein Antragsformular für die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln herausgegeben. Das Formblatt enthält alle die Fragen - es sind rund 75 - deren Beantwortung den Zulassungsbehörden z.Zt. für die Beurteilung eines Mittels erforderlich erscheint.

Die folgenden Ausführungen befassen sich nur mit der Frage 11.5; sie lautet:

**Rückstände in Gewässern, auch in Fischen**

Die Frage ist - offenbar absichtlich - so allgemein gehalten, und darin liegt auch die Schwierigkeit, sie zu beantworten. Die Zulassungsstellen werden aber andererseits auf möglichst ausführliche Informationen Wert legen, damit sie die Gefahren, die womöglich für Gewässer und Fische durch die Anwendung des betreffenden Mittels drohen, exakt beurteilen können. Einige Überlegungen der Hersteller von Pflanzenschutzmitteln zu diesem Thema seien hier vorgetragen:

Man ist, wenn man über dieses Thema nachdenkt, zunächst versucht zu fragen: Wie groß ist denn überhaupt die Gefahr einer Kontamination von Gewässern und Fischen durch die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln? Auch auf diese Frage ist eine Antwort erst dann möglich, wenn einige Begriffe präzisiert sind.

Es ist in der Frage 11.5 von Rückständen, Gewässern und Fischen die Rede. Wenn wir von „Rückständen" sprechen, dann meinen wir Restmengen, besser: Restkonzentrationen des betreffenden Wirkstoffs und seiner Metaboliten, sofern diese toxikologisch von Interesse sind, die nach praxisgerechter Anwendung eines Pflanzenschutzmittels für eine bestimmte Zeit in der Umwelt verbleiben. In dieser Form wurde der Begriff „Rückstand" - sinngemäß - auch von FAO/WHO definiert (vgl. hierzu WHO, Techn. Rep. Ser. 391, 21 (1968) ). Aus unseren Überlegungen ist daher zunächst die nicht praxisgerechte Anwendung von Pflanzenschutzmitteln auszuklammern. Hierher gehört neben dem leichtfertigen oder fahrlässigen Umgang mit Pflanzenschutzmitteln auch das industrielle Abwasser. – Zur Frage der beabsichtigten Durchführung von Pflanzenschutzmaßnahmen in und an Gewässern, z.B. bei der Grabenentkrautung, wird später noch etwas zu sagen sein. Daher sei hier der Begriff „Gewässer" zunächst auf „Grundwasser" eingeengt.

Mit diesen Präzisierungen kann nun ganz sicherlich die vorhin gestellte Frage dahingehend beantwortet werden, daß bei sachgemäßem Umgang mit Pflanzenschutzmitteln die Gefahr einer Verunreinigung des Grundwassers sehr gering ist. Wir sollten übrigens nicht von „Verunreinigung" des Wassers sprechen, wenn ein bestimmter, unerwünschter Stoff mit den empfindlichsten Analysenmethoden eben noch nachgewiesen werden kann, sondern erst dann, wenn sei-

ne Konzentration toxikologisch oder hygienisch relevant erscheint. Insofern kann wohl gegenwärtig in der Tat keine Gefährdung des Grundwassers durch Wirkstoffe aus dem Pflanzenschutz gesehen werden. Auch die uns zugängliche Literatur und unsere eigenen Untersuchungen in einer Lysimeteranlage haben hierfür noch keine Hinweise erbracht. Darüberhinaus ist der Einsatz von Herbiziden - laut Anweisung der BBA vom 26.6.1967 - in Quellschutzgebieten und Wasserschutzgebieten für die öffentliche Trinkwasserversorgung (nämlich in Zone I und II) ausgeschlossen. Trotzdem ist - um auf Frage 11.5 zurückzukommen - die Pflanzenschutzmittel-Industrie selbstverständlich bestrebt, weitgehende Untersuchungen durchzuführen, damit ein Höchstmaß an Sicherheit für die Reinhaltung des Wassers erzielt wird.

Die nun folgenden Überlegungen gliedern sich in drei Teile:

1. Welche Faktoren spielen im Zusammenhang mit der potentiellen Grundwassergefährdung durch Wirkstoffrückstände eine Rolle?
2. Welche Arbeiten, die von der Industrie bereits routinemäßig für den Nachweis der toxikologischen und lebensmittelhygienischen Unbedenklichkeit bei jedem Produkt durchgeführt werden, bieten schon jetzt Unterlagen zur Beurteilung gemäß Frage 11.5?
3. Welche Unterlagen können noch zusätzlich erarbeitet werden?

Zu Punkt 1 ist folgendes zu sagen: Ob ein Wirkstoff in tiefere Bodenschichten bzw. ins Grundwasser gelangen kann oder nicht, hängt hauptsächlich von folgenden Faktoren ab:

a) Vom Wirkstoff selbst, nämlich von seinen chemisch-physikalischen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Dampfdruck, Flüchtigkeit, Stabilität.

b) Von der Formulierung des Wirkstoffs im Handelsprodukt (Emulgatoren, Netz- und Dispergiermittel).

c) Von der Anwendung des Mittels in der Praxis, nämlich von Aufwandmenge und Applikationsart.

d) Weiterhin spielt natürlich in diesem Zusammenhang der Boden eine wichtige Rolle: Die Bodenart, der geologische Aufbau, die biologische Aktivität des Bodens usw. Auch der Pflanzenbestand des Bodens wird Einfluß auf das Verhalten des Mittels haben.

e) Außerdem bestimmen die Wetterverhältnisse, besonders die Niederschlagsmengen, die Temperatur und die Sonneneinstrahlung das Schicksal des Wirkstoffs in der Natur, und

f) schließlich ist der Grundwasserspiegel in die Überlegungen einzubeziehen.

Zur zweiten der angeschnittenen Fragen ist folgendes zu sagen: Mit Sicherheit geben die Arbeiten, die schon seit langem von der Industrie im Hinblick auf den Gesundheitsschutz von Anwender und Verbraucher durchgeführt werden, wichtige Hinweise für eine Beurteilung der Pflanzenschutzmittel hinsichtlich einer potentiellen Gefährdung des Grundwassers. Als Beispiel seien in er-

ster Linie die sehr umfassenden Studien zur akuten und chronischen Toxizität der Wirkstoffe genannt. Auch über die Fischtoxizität liegt bereits ein umfangreiches Material vor.

Weiterhin: Bereits in einem sehr frühen Stadium der Entwicklung eines neuen Mittels werden empfindliche Analysenmethoden zur Erfassung des Wirkstoffs und seiner Metaboliten im Ernte- und Konsumgut, meist auch im Boden, ausgearbeitet. Die physikalischen Konstanten und chemischen Eigenschaften des Wirkstoffs werden ermittelt und Untersuchungen über seine Persistenz und den Metabolismus in Pflanze und Boden werden durchgeführt. Diese Arbeiten liefern bereits wesentliche Informationen zu unserem Thema. – Für eine endgültige Beurteilung der Situation werden aber die Zulassungsstellen weitere Unterlagen erwarten. Es ist daher jetzt zu fragen, und damit komme ich zum dritten Punkt unserer Überlegungen, was von der Industrie in dieser Richtung noch getan werden kann:

Von den Analysenmethoden war schon die Rede: Sie müssen offenbar für die Untersuchung von Wasserproben modifiziert - das heißt verfeinert - werden. Hier erhebt sich sogleich die Frage: Wie empfindlich sollen die Methoden sein?

Für einige Wirkstoffe - man denke dabei vor allem an die chlorierten Kohlenwasserstoffe - sind heute schon Methoden bekannt, mit denen die Bestimmung von wenigen Nanogramm pro Liter möglich ist. Das heißt, die Wasseranalytik ist in den ppt-Bereich vorgedrungen und es ist garnicht ausgeschlossen, daß es in einigen Jahren sogar möglich sein könnte, Picogrammengen im Liter Wasser zu bestimmen. – Für bestimmte wissenschaftliche Fragestellungen mag das interessant sein, mit dem Nachweis von „Wasserverunreinigungen" hat es wohl kaum etwas zu tun. Hierzu folgende Überschlagsrechnung: Innerhalb von 70 Jahren trinkt der Mensch rund 50 000 l Wasser. Enthielte das Trinkwasser 10 ppt einer chemischen Substanz, dann würde der Mensch in diesem Zeitraum 0,5 mg von ihr aufnehmen. Selbst wenn die betreffende Substanz vollständig im Organismus gespeichert würde, so liegen diese Mengen wohl auch in toxikologischer Sicht - aber das ist meine persönliche Meinung - jenseits von gut und böse.

Die anzustrebende Empfindlichkeit der Analysenmethode sollte sich nach den toxikologischen Gegebenheiten richten. Die Frage wäre dann leicht zu beantworten, wenn wir Toleranzen für das Wasser hätten. Man könnte in diesem Falle als Faustregel empfehlen, daß die Empfindlichkeit der Methode etwa ein Zehntel der Toleranz betragen sollte. Es ist ohnehin zu wünschen, daß von den Zulassungsbehörden gleichzeitig mit der Toleranz für das Erntegut oder Nahrungsmittel, eine Höchstmenge für das Trinkwasser festgelegt wird. Ein praktikabler Weg dahin wäre, bei der Berechnung der Toleranz, in die sogenannte „Holländische Formel" an Stelle der 400 g für den täglichen Verzehr, den Wert 2 000 g für die täglich konsumierte Trinkwassermenge einzusetzen und - wenn dies für Wasser als Grundnahrungsmittel notwendig erscheint - eventuell einen weiteren Sicherheitsfaktor einzuführen. – Vor einer „Nulltoleranz" für Wasser muß gewarnt werden, sie wäre ebensowenig sinnvoll wie für Lebensmittel. Dieses Problem ist aber hinreichend bekannt und braucht nicht näher erörtert zu werden.

Die Frage nach der anzustrebenden Analysenempfindlichkeit für Wasser kann somit im Augenblick nicht verbindlich beantwortet werden. Andererseits dürften viele, wenn nicht die meisten der bereits für die Rückstandsanalyse erprobten Analysenmethoden - siehe Methodensammlung der Deutschen Forschungsgemeinschaft - mit geringfügigen Änderungen schon jetzt für die Wasseranalyse hinreichend empfindlich gemacht werden können.

Welche weiteren Untersuchungen können im Hinblick auf das Verhalten von Pflanzenschutzmitteln im Boden durchgeführt werden? Dazu ist zunächst zu sagen, daß es schlechterdings nicht möglich ist, alle die Faktoren, die den potentiellen Weg eines Wirkstoffs in das Grundwasser bestimmen, und von denen vorhin die Rede war, experimentell in den Griff zu bekommen. Hier scheint sich als einziger praktikabler Ausweg die Durchführung von Modellversuchen unter bestimmten, reproduzierbaren Bedingungen anzubieten. Es wäre etwa an Untersuchungen über die Adsorption der Wirkstoffe an Boden oder Bodenbestandteile zu denken, z.B. an die Aufnahme von Adsorptionsisothermen. Die Kenntnis der Adsorptionsverhältnisse ließe mindestens Schlüsse auf die Wahrscheinlichkeit zu, mit der ein bestimmtes Chemikal den Boden durchwandern und in das Grundwasser gelangen kann. – Praxisnäher und damit aussagekräftiger scheinen allerdings Versuche über die Auswaschung der Wirkstoffe aus dem Boden zu sein. Es ist ja bekannt, daß bei der vertikalen Wanderung von Wirkstoffen im Boden ähnliche Verhältnisse herrschen wie bei der Säulenchromatographie. Daher bieten sich Modellversuche mit Bodensäulen für diese Untersuchung geradezu an. Sie gestatten nicht nur die Feststellung, wie tief der Wirkstoff eindringt, sondern es lassen sich auch die wichtigsten der oben genannten Faktoren in das Experiment einbeziehen, wie Regenmenge, Bodenart, Einfluß von Formulierungsbestandteilen, Aufwandmengen usw.

Es ist natürlich klar, daß sich Ergebnisse aus Modellversuchen nur bedingt auf die Gegebenheiten in der Praxis übertragen lassen. Bei diesen Versuchen aber sind die Verhältnisse doch so, oder lassen sich jedenfalls experimentell so auswählen (z.B. nicht gewachsener Boden, begrenzte Schichtdicke, Bewegung des Wassers nur von oben nach unten, überhöhte „Regenmenge"), daß unter erschwerten Bedingungen gearbeitet werden kann. Anders ausgedrückt, daß ein Wirkstoff, der aus einer solchen Bodensäule nicht eluiert wird, unter natürlichen Verhältnisse erst recht nicht in das Grundwasser gelangen kann.

Auf die Durchführung solcher Untersuchungen kann hier nicht näher eingegangen werden. Aber ich möchte folgendes vorschlagen: Wenn wir uns grundsätzlich darüber einigen können, daß solche Modellversuche für eine Beurteilung von Pflanzenschutzmitteln gemäß Frage 11.5 geeignet sind, dann sollten wir von vornherein auch die experimentellen Einzelheiten festlegen, die Versuchsbedingungen standardisieren und die Apparaturen normen. – Die Industrie wäre bereit, entsprechende Vorschläge auszuarbeiten, oder mit Vertretern der zuständigen Stellen gemeinsam ein Arbeitsprogramm festzulegen. Dies sollte möglichst bald geschehen, damit die entsprechenden Untersuchungen bei den Produkten , die derzeit und künftig von der Industrie zur Praxisreife entwickelt werden, in Angriff genommen werden können.

Zum Schluß noch etwas zu den Oberflächengewässern : Die Frage

nach Rückständen in Oberflächengewässern - sei es nach beabsichtigter Anwendung von Pflanzenschutzmitteln oder als unbeabsichtigte Folge von Pflanzenschutzmaßnahmen - läßt sich in Modellversuchen natürlich nicht ohne weiteres klären, schon deswegen nicht, weil es in jedem Einzelfall von den örtlichen Gegebenheiten und von der physikalischen und biologischen Beschaffenheit des betreffenden Gewässers abhängen wird, ob der Wirkstoff, und gegebenenfalls in welchen Mengen er in das Wasser gelangt. Wenn aus Praxisgründen eine Verunreinigung des Oberflächenwassers nicht ausgeschlossen werden kann, dann werden allerdings Untersuchungen erforderlich, die sich aber voraus nicht im einzelnen festlegen lassen, sondern jeweils auf die lokalen Verhältnisse abgestimmt werden müssen. Vielleicht ist in solchen Fällen gelgentlich eine Untersuchung des Fischbestandes - schon wegen der Schwierigkeiten bei der Probenahme von solchen Wasserproben - einfacher und mehr informativ als das Ergebnis von Wasseranalysen.

**Zusammenfassung**

Es werden einige Überlegungen der Pflanzenschutzmittel-Industrie zum Thema Gewässerschutz vorgetragen, ferner wird auch ein Vorschlag für die weitere Zusammenarbeit unterbreitet.

Die Hersteller von Pflanzenschutzmitteln sind bereit, an der Aufgabe der Reinhaltung unserer Gewässer nach Kräften mitzuarbeiten.

**Dr. N. Drescher**
**Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG**
**Landwirtschaftliche Abteilung**
**6703 Limburgerhof**
**Postfach 220**

## Diskussion

Unter dem Begriff „Abbau" werden zwei Dinge verstanden, einerseits die Abnahme des applizierten Wirkstoffs mit der Zeit wie sie sich in der „Abbaukurve" darstellt und andererseits der Metabolismus. Die Abbaukurve vermittelt rein phänomenologisch ein Bild der Abhängigkeit der Wirkstoffkonzentration von der Zeit. Sie enthält daher sowohl die Wirkstoffabnahme durch Metabolisierung als auch durch Verdünnung infolge Massezuwachs, durch Abwaschung, Verdampfung (beim Boden: Auswaschung) usw.

Untersuchungen über den Wirkstoffmetabolismus in Pflanze und Boden lassen sich mit vernünftigem Aufwand an Arbeit und Zeit in vielen Fällen nur mit radioaktiv markierten Wirkstoffen durchführen. Allerdings sind solche Untersuchungen extrem teuer. Für den Analytiker wäre es wünschenswert, den Metabolismus vor der Ausarbeitung der Analysenmethode zu kennen, damit die Umwandlungsprodukte (sofern sie toxikologisch von Interesse sind) mit erfaßt werden können. Wegen der großen Kosten kann aber mit solchen Untersuchungen erst begonnen werden, wenn einigermaßen feststeht, daß das betreffende Mittel zur Praxisreife entwickelt wird. Dann muß aber meist die Analysenmethode

schon ausgearbeitet sein.

Vom juristischen Standpunkt ist der „bestimmungsgemäße Gebrauch" von Pflanzenschutzmitteln nach dem Pflanzenschutzgesetz als Beurteilungskriterium nur in einer der Bestimmungen des Gesundheitsschutzes von Mensch und Tier beim Verkehr mit gefährlichen Stoffen festgelegt. Wenn vorgeschlagen wird, sich beim Wasser allein nach toxikologischen Grenzwerten zu orientieren, so mag das für die Praxis richtig und möglich sein, doch wäre zu beachten, daß das Gesetz eine schärfere Formulierung nicht ausschließt.

Im Sinne einer einheitlicheren Nomenklatur wird angeregt, nicht mehr von „Haut- und Schleimhauttoxizität" oder „dermaler Toxizität", sondern im Sinne der hier besprochenen Fragestellungen nur von „perkutanter Toxizität" zu sprechen, da nur dadurch zum Ausdruck gebracht wird, daß die Toxizität bei Aufnahme über die Haut gemeint ist, während „dermale Toxizität" eine Giftwirkung im Sinne der Erzeugung krankhafter Hautveränderungen bedeuten würde.

Eine Schwierigkeit in der Beurteilung eines Stoffes besteht auch darin, daß in der Praxis meist nicht der reine Wirkstoff eingesetzt wird, sondern im technischen Produkt von der Herstellung her nicht abgetrennte Substanzen vorhanden sein können, die toxischer sein können als der Wirkstoff. Dadurch ist es auch zu erklären, daß gelegentlich Handelspräparate verschiedener Herkunft eine unterschiedliche Toxizität aufweisen können.

Zum Studium der Auswaschung von Pfanzenschutzmitteln sind Lysimeterversuche geeignet. Ein Vergleich mit der Auswaschung von Düngemitteln läßt sich nicht ziehen wegen der großen Unterschiede in der Wasserlöslichkeit.

Im Vortrag wurde, um nicht zu scharfe Grenzen ziehen zu müssen, toxikologische Relevanz anstelle von toxikologischen Grenzwerten verwendet. Für öffentliche Diskussionen sollten auch die Begriffe ppm, ppb usw. beibehalten werden, um noch mehr Mißverständnisse zu vermeiden.

# Untersuchungen über den Insektizidgehalt von Ostseefischen *)

*von H. Maier-Bode*

## Schwedische Untersuchungen

Im amtlichen Abschlußbericht über die im März 1969 vom Schwedischen Giftausschuß einberufene „Stockholm Conference on Chlorinated Hydrocarbon Pesticides" (1) wurde festgestellt, daß die menschliche Gesundheit durch die derzeitige Verwendung von chlorierten Kohlenwasserstoffen zur Schädlingsbekämpfung unmittelbar nicht gefährdet sei. Doch fehlte es nicht an Hinweisen auf die viel diskutierte Frage nach etwa bestehenden Zusammenhängen zwischen Populationsrückgängen bei manchen Wildtierarten und der bekannten Anreicherung von persistenten Chlorkohlenwasserstoffen in den sogenannten Nahrungsketten (5). Dabei wurden als Ergebnisse von Analysen schwedischer Untersuchungsstellen, z.B. vom Institut für Analytische Chemie der Universität Stockholm, hohe, zum Teil überraschend hohe Gehalte von DDT und anderen Chlorkohlenwasserstoffen in den fett- und lipoidreichen Organen fischfressender, in der Ostsee oder an ihren Küsten lebender Tiere vorgelegt, z.B. von Seeadlern, Reihern, Lummen und Seehunden (3).

Bei einigen vergleichbaren Fischproben aus der Nord- und Ostsee ergab die Analyse auffallende Unterschiede des Insektizid-Gehaltes (Tab. 1). Ostseedorsche enthielten ca. 10 mal und Ostseeschollen etwa 3 mal soviel DDT bzw. ΣDDT (= DDT + DDE + DDD) wie die entsprechenden Nordseefische. Wegen der kleinen Zahl der untersuchten Individuen scheint es allerdings fraglich, ob diese Ergebnisse verallgemeinert werden können.

Tabelle 1

Vergleich des Gehaltes von Nord- und Ostseefischen (Dorsch und Scholle) an DDT und ΣDDT nach schwedischen Analysenergebnissen (3)

**Die Analysenergebnisse beziehen sich auf das gesamte Gewebe („tissue") der Fische**

| Fischart | Fanggebiet | Fangzeit | Zahl untersuchter Fische | Gehalt (ppm) an DDT | Gehalt (ppm) an DDT+DDE+DDD |
|---|---|---|---|---|---|
| Dorsch | schwedische Westküste | 9.67 | 4 | 0,003 (n.n. - 0,006) | 0,005 (0,001-0,006) |
| | Ostsee, einschl. Sund | 9.67 | 5 | 0,032 (0,008-0,068) | 0,063 (0,027-0,11) |
| Scholle | schwedische Westküste | 9.67 | 3 | 0,004 (Spur-0,006) | 0,006 (0,003-0,009) |
| | Ostsee, einschl. Sund | 9.67 | 6 | 0,013 (0,003-0,029) | 0,018 (0,006-0,63) |

*) Herrn Professor Dr. O.R. Klimmer zum 60. Geburtstag gewidmet

## Eigene Untersuchungen

Für den Konsumenten in unserem Lande ergibt sich aus diesen schwedischen Beobachtungen die Frage nach der Höhe des Gehaltes der von unserer Fangflotte eingebrachten Ostseefische an Chlorkohlenwasserstoff-Insektiziden. Wir wollen wissen, ob dieser nicht etwa die Grenzen überschreitet, jenseits derer an eine Gefährdung der Verbrauchergesundheit gedacht werden könnte, ob also die eingangs erwähnte Feststellung des Schwedischen Giftamtes von der Ungefährlichkeit der derzeitigen Verwendung chlorierter Kohlenwasserstoffe zur Schädlingsbekämpfung auch auf den Chlorkohlenwasserstoff-Gehalt unserer Ostseefische zutrifft.

Durch Vermittlung der Fischwirtschaftlichen Vereinigung Schleswig-Holstein e.V., Kiel, kauften wir aus Fängen des Jahres 1969

1. eine aus 20 einzelnen tiefgekühlten Stücken bestehende Partie handelsfertiger Dorschfilets (Mai 1969)
2. 4 Proben Dorschleber aus Novemberfängen
3. 17 aus je 1 bis 22 einzelnen Tieren bestehende Proben Frischfisch (Dorsch, Scholle, Hering, Lachs, Aal), alle aus Fängen zwischen dem 5. und 19. November 1969

Die meistens mehrere Kilogramm umfassenden Proben wurden mit Hilfe gaschromatographischer Verfahren unter Verwendung von Elektroneneinfang-Detektoren auf Gehalt an DDT, seinem Umwandlungsprodukt DDE, ferner an Aldrin und Dieldrin analysiert, und zwar Dorschfilets und Dorschleber in der angelieferten Form, die Frischfische nach Entfernen von Kopf, Schwanz und Eingeweiden.

Die Gehalte der Proben an Aldrin und Dieldrin brauchen hier nicht einzeln angeführt zu werden. Sie lagen durchweg zwischen n.n. (analytisch nicht nachweisbaren Mengen) und 0,02 bis 0,03 ppm, übereinstimmend mit den von *Robinson* 1967 beim VI. Internationalen Pflanzenschutzkongreß in Wien mitgeteilten Ergebnissen englischer Untersuchungen an Ostseefischen (10, 11).

Tab. 2 enthält die Ergebnisse der Untersuchung der Dorschfilets und Dorschlebern auf Gehalt an DDT und DDT + DDE. Die Filets (Mischmuster aus 20 einzelnen handelsfertigen Filets vom Mai 1969) enthielten nur wenig DDT und DDT + DDE (0,01 bzw. 0,017 ppm). Auch in den 4 Proben Dorschleber vom November 1969, von denen die Proben 1, 2 und 3 aus Fängen in der Kieler Förde, die Probe 4 aus der Kieler Bucht stammten, wurden nur geringe Rückstände gefunden, nämlich zwischen 0,04 und 0,09 ppm (Mittel 0,06 ppm) DDT und zwischen 0,05 und 0,15 ppm (Mittel 0,09 ppm) DDT + DDE. Diese Werte sind nur wenig höher als die im Fleisch von Dorschen aus der gleichen Fangzeit festgestellten DDT- und DDT + DDE-Gehalte (Tab. 3).

Tab. 3 zeigt die Ergebnisse unserer Analysen von Dorsch, Scholle, Hering, Lachs und Aal auf Gehalt an DDT und DDT + DDE. Wo die zu analysierenden Proben aus mehr als einem Fisch bestanden (bei 14 von 17 Proben), wurden Mischmuster aus der Gesamtzahl der einzelnen Individuen hergestellt, nachdem von diesen vorher Köpfe, Schwänze und Eingeweide entfernt worden waren.

Tabelle 2

Gehalt der Filets und Lebern von Ostseedorschen an DDT und DDT + DDE

| Untersuchungsmaterial | Bezeichnung der Probe | Gehalt (ppm) an DDT | DDT + DDE |
|---|---|---|---|
| Dorschfilet | Probe: Mai 1969 (Mischmuster aus 20 einzelnen Filets) | 0,01 | 0,017 |
| Dorschleber | Probe 1 (Nov. 69) | 0,05 | 0,07 |
| | Probe 2 (Nov. 69) | 0,09 | 0,15 |
| | Probe 3 (Nov. 69) | 0,05 | 0,08 |
| | Probe 4 (Nov. 69) | 0,04 | 0,05 |

Tabelle 3

Gehalt von Ostseefischen aus Fängen vom November 1969 an DDT und DDT + DDE

| Fischart | Fanggebiet | Fang-zeit | Zahl untersuchter Fische | Gehalt (ppm) an *) DDT | DDT + DDE |
|---|---|---|---|---|---|
| Dorsch | Kieler Förde | 11.69 | 4 | 0,005 | 0,025 |
| | | | 1 | 0,02 | 0,04 |
| | | | 2 | 0,01 | 0,04 |
| | | | 3 | 0,04 | 0,11 |
| Scholle (Goldbutt, Strufbutt) | Kieler Förde | 11.69 | 20 | 0,03 | 0,07 |
| | | | 1 | 0,01 | 0,02 |
| | Kieler Bucht | | 10 | 0,11 | 0,12 |
| | Maasholm | | 22 | 0,21 | 0,36 |
| | Fehmarn | | 18 | 0,005 | 0,009 |
| Hering | Kieler Förde | 11.69 | 9 | 0,07 | 0,10 |
| | | | 12 | 0,02 | 0,04 |
| | Kieler Bucht | | 10 | 0,02 | 0,04 |
| | | | 10 | 0,02 | 0,05 |
| Lachs | südöstlich Gotland | 11.69 | 3 | 0,08 | 0,16 |
| Aal | Kieler Förde | 11.69 | 3 | 0,01 | 0,02 |
| | | | 2 | 0,06 | 0,18 |
| | Kieler Bucht | | 1 | 0,02 | 0,10 |

*) Die Analysenergebnisse beziehen sich auf die Fische ohne Kopf, Schwanz und Eingeweide

In 16 von den untersuchten 17 Fischproben lag der Gehalt an DDT unterhalb 0,1 ppm und der Gehalt an DDT + DDE unterhalb 0,2 ppm. In einem einzigen Fall (Scholle) wurden etwas höhere Rückstände gefunden, etwa 0,2 ppm DDT und 0,4 ppm DDT + DDE.

**Beurteilung der Analysenergebnisse**

DDT und andere Chlorkohlenwasserstoff-Insektizide werden im tierischen Organismus vornehmlich im Fett und in den fettähnlichen Körperbestandteilen gespeichert. Man kann deshalb annehmen, daß der Chlorkohlenwasserstoff-Gehalt der Fische im Laufe ihres Lebens ähnlichen Schwankungen unterliegt wie ihr Fettgehalt, der bekanntlich (7) je nach Reifezustand der Tiere, Nahrungsangebot und Freßzeiten große Unterschiede aufweist. Für das Fleisch der Heringe wird beispielsweise in den Nahrungsmittel-Tabellen ein Gehalt von 5 bis 20 % Fett angegeben (12). Zur weiteren Klärung der Rückstandssituation bei den Fischen sollten deshalb die Analysenergebnisse der Tabellen 2 und 3 durch weitere Untersuchungen während mehrerer Jahre, zu verschiedenen Jahreszeiten und in unterschiedlichen Fanggebieten ergänzt werden. Für das Verständnis der Analysenresultate ist auch zu bedenken, daß bei einigen Fischarten („Fettfische") das Fett vornehmlich in dem unserer Ernährung dienenden Muskelfleisch abgelagert wird, bei anderen („Magerfische") mehr in Leber und Eingeweiden (12). Sicher bestätigen aber sowohl die schwedischen wie auch unsere Analysenergebnisse die bekannte Ubiquität des DDT (5), die ihren Ursprung wahrscheinlich viel mehr bei seiner großräumigen Anwendung zur Bekämpfung von Seuchenüberträgern (z.B. Malariamücken und Tse-Tse-Fliegen) und von Pflanzenschädlingen an Massenkulturen in fernen Ländern hat als bei unseren sehr begrenzten landwirtschaftlichen Einsätzen. Entsprechend neueren Bestrebungen wird der DDT-Gebrauch auf der ganzen Erde in der Zukunft eingeschränkt werden. Dann ist auch mit einem Rückgang der im Körper der Fische deponierten Mengen dieses Insektizids zu rechnen.

Die hier ermittelten Gehalte von meistens weniger als 0,2 ppm DDT + DDE in den eßbaren Teilen der Ostseefische geben keinen Anlaß zum Zweifel an der Richtigkeit der Feststellung des Schwedischen Giftausschusses, daß - auch im Hinblick auf die Höhe der DDT-Speicherung in den Seefischen - die menschliche Gesundheit durch die derzeitige Verwendung chlorierter Kohlenwasserstoffe zur Schädlingsbekämpfung nicht unmittelbar gefährdet ist. Die gefundenen Gehalte liegen weit unterhalb der Rückstandsmengen, die an anderen Lebensmitteln toleriert werden. In der BRD betragen die Toleranzen für DDT an Äpfeln, Birnen, Weintrauben und Kohl 1,0 ppm. Auch gemessen an den Ergebnissen der Analysen von Süß- und Salzwasserfischen aus anderen Gegenden unserer Erde (2, 3, 4, 6, 8, 9, 13, 14) sind die in den Ostseefischen gefundenen DDT - und DDT + DDE -Mengen klein.

**Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.**

**Zusammenfassung**

Bei der Analyse von Ostseefischen aus verschiedenen Fanggebieten der bundesdeutschen Seefischerei wurden geringe Mengen DDT und DDE, insgesamt meistens unterhalb 0,2 ppm, gefunden. Die Höhe dieser Rückstände liegt innerhalb der auch in anderen Lebensmitteln vorhandenen und tolerierten Gehalte an chlorierten Kohlenwasserstoffen.

## Literatur

(1) Anonymus: Meddelande från giftnämnden den 27 mars 1969 (Stockholm)

(2) Hendersen, C., W.L. Johnson and A. Inglis: Organochlorine insecticide residues in fish. Pesticides Monitoring J. 3, 1969, (3), 145 - 171

(3) Jensen, S., A.G. Johnels, M. Olsson, och G. Otterlind: Förekomst av DDT och PCB i några marina organismer utanför svenska kuster. Manuskript, 1969

(4) Lyman, L.D., W.A. Tompkins and J.A. McCann: Residues in fish, wildlife and estuaries. Massachusetts pesticide monitoring study. Pesticides Monitoring J. 2, 1968, (3), 109 - 122

(5) Maier-Bode, H.: Zur Verbreitung von Schädlingsbekämpfungsmitteln. Naturwissenschaften 55, 1968, 470 - 473

(6) Modin, J.C.: Residues in fish, wildlife and estuaries. Chlorinated hydrocarbon pesticides in California bays and estuaries. Pesticides Monitoring J. 3, 1969, (1), 1-7

(7) Morawa: Der Fischwirt Nr. 11, 1954, Lit. nach 12

(8) Reinert, R.E.: Pesticide concentrations in great lakes fish. - Pesticides Monitoring J. 3, 1970, (4), 233 - 240

(9) Risebrough, R.W., P. Rieche, S.G. Herman, D.B. Peakall and M.N. Kirven: Polychlorinated biphenyls in the global ecosystem. Nature 220, 1968, 1098-1102

(10) Robinson, J.: Residues of HEOD (dieldrin) in the British environment. - Paper read at the VIth International Congress of Plant Protection, Vienna, 1967

(11) Robinson, J., A. Richardson, A.N. Crabtree, J.C. Coulson and G.R. Potts: Organochlorine residues in marine organisms. Nature 214, 1967, 1307 - 1311

(12) Schall, H.: Nahrungsmittel-Tabelle. 18. Aufl. J.A. Barth-Verlag, Leipzig 1962

(13) Stout, V.F.: Pesticide levels in fish of the Northeast Pacific. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 3, 1968, 240 - 246

(14) U.S. Department of Agriculture. Agricultural Research Service: Monitoring agricultural pesticide residues 1965 - 1967. ARS 81-32, July 1969

Prof. Dr. H. Maier-Bode, Pharmakologisches Institut der Universität 53 Bonn, Reuterstr. 2b

## Diskussion

Die von den östlichen Staaten in der Ostsee eingetragene Menge an DDT dürfte nach den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen noch bedeutungslos sein. Tatsächlich wird in Polen wegen der Kartoffelkäfer relativ viel DDT verwendet, während es mittlerweile in der UDSSR verboten worden ist.

Die geringe Menge von 0,2 ppm und weniger an DDT und DDE bei Ostseefischen aus Fanggebieten der bundesdeutschen Seefischerei wurde auch von anderen Forschern bestätigt. Bei der Auswertung der Analysen an Fischen ist weiterhin deren Alter und deren Stadium im Sexualrythmus von Bedeutung, weil mit ihm der Anteil des Fetts in der Leber und mit dem Fettgehalt auch sehr stark der Gehalt an DDT wechselt.

Wie vorsichtig die Chromatogramme ausgewertet werden müssen, zeigt ein als „Heringspeak" apostrophierter Effekt, der früher irrtümlich dem Gehalt an DDT im tierischen Fett zugeschrieben wurde.

# Die Toxizität von Endosulfan für Fische in Oberflächengewässern

*von P.A. Greve und H.G. Verschuuren*

## Einführung

Als wir vor fast genau einem Jahr die Anwesenheit von Endosulfan im Rhein feststellten, haben wir uns natürlich sofort auch mit der Frage befaßt, was die toxikologische Bedeutung der aufgefundenen Konzentrationen sei.

Die ersten Gedanken galten der Trinkwasserversorgung weil ja ungefähr ein Drittel der niederländischen Bevölkerung direkt oder indirekt auf Rheinwasser als Rohstoff für ihr Trinkwasser angewiesen ist. Es stellte sich aber rasch heraus, daß die Mengen Endosulfan (in den Niederlanden wurde maximal 0.7 mikrogramm pro liter, d.h. 0.7 ppb gefunden) keine direkte Gefährdung der Bevölkerung mit sich brachten.
Dies läßt sich noch folgendermaßen erläutern:

> In den Niederlanden ist auf Früchte und Gemüse eine Höchstmenge von 0.5 ppm Endosulfan zugelassen, ausgehend von einer Konsumption von 400 g Gemüse und Früchte pro Tag. Dies bedeutet, daß eine Einnahme von 0.2 mg Endosulfan pro Tag während eines ganzen Menschenlebens harmlos geachtet wird. Diese Menge von 0.2 mg entspricht nun 285 l Wasser mit einem Endosulfangehalt von 0.7 $\gamma$/l, was natürlich weit entfernt ist von der täglichen Wasserkonsumption vom Menschen.

Auch hatten wir bald gefunden, daß Endosulfan größenteils am Flußschlamm adsorbiert mitgeführt wird und daher durch einfaches Filtrieren weitgehend entfernt werden kann. Diese Entfernung kann noch verbessert werden durch Inbezugnahme von Eisenflokkulation. Im Trinkwasser waren die Endosulfankonzentrationen denn auch immer niedriger als 0.01 ppb.

War also eine direkte Gefährdung der Bevölkerung via das Trinkwasser nicht zu befürchten, um so mehr Sorgen mußte man sich machen um die Umweltverunreinigung, die auch, sei es indirekt, der Gesundheit des Menschen schaden kann. Ganz konkret formuliert handelt es sich um die Frage: *wieviel Endosulfan kann man in Oberflächengewässern zulassen damit das Ekosystem nicht beeinträchtigt wird.*

Diese Frage ist natürlich sehr vielumfassend und kann auch heute noch nicht eindeutig beantwortet werden. Wir haben dennoch das Gefühl, ein wenig weiter zu sein als voriges Jahr, als wir praktisch nichts wußten über das Verhalten von Endosulfan unter praktischen Bedingungen. Wir haben inzwischen einige Arbeiten durchgeführt: erstens in Bezug auf das chemische und physikalische Verhalten von Endosulfan in Oberflächengewässern (darüber ist im Mai dieses Jahres während des 22. Symposiums über Pflanzenschutzmittelforschung in Gent berichtet worden), und zweitens in Bezug auf die biologische Wirkung von Endosulfan , namentlich die Fischtoxizität. Letztgenante biologische Arbeiten werden hier besprochen.

## Versuche

### 1. Toxizität von Endosulfan in Wasser ohne Zufügungen

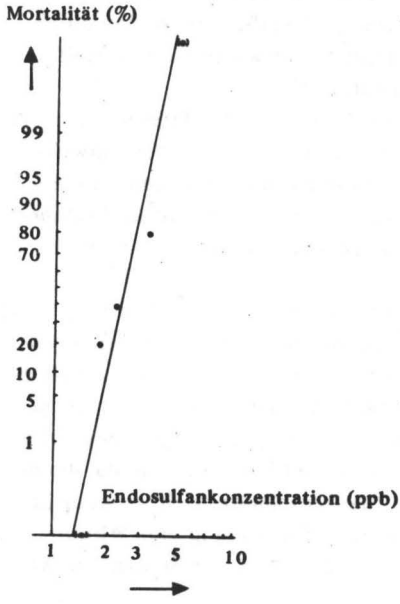
Im Schriftum sind mehrere Angaben bezüglich der Fischtoxizität von Endosulfan vorhanden. Wir haben uns aber sicherstellen wollen mit unserer Methodik und haben also selber die $LC_{50}$-werte in reinem Wasser bestimmt für einige Fischarten, nämlich Guppies (Lebistes reticulatus), Plötzen (Scardinus erythrophthalmus) und Karpfen (Cyprinus carprio). In Tabelle I sind die Ergebnisse mit den 95 %-Zuverlässigkeitsgrenzen zusammengefaßt.

| Fischart | $LC_{50}$ (in ppb) nach 48 Stunden mit 95%-Zuverlässigkeitsgrenzen | Temperatur (°C) |
|---|---|---|
| Lebistes reticulatus (Guppy) | 2.40 (2.07 - 2.78) | 21 |
| Scardinus erythrophthalmus (Plötze) | 1.40 (0.90 - 2.17) | 18 |
| Cyprinus carprio (Karpfen) | 3.05 (1.99 - 4.67) | 13 |

*Tabelle 1: Toxizität von Endosulfan für drei Fischarten in destilliertem, mit Luft gesättigtem Wasser*

Die Methode war die klassische von *Litchfield* und *Wilcoxon* (J. Pharm. Exp. Ther. 96, 99, 1949). Pro Probe wurden fünf Fische eingesetzt; das Volumen betrug für die Guppies 100 ml, für die Plötzen und Karpfen 10 l. Die Guppies waren 2 - 4 Wochen alt, die Plötzen und die Karpfen 1 Jahr alt. Für 4 Monate alte Plötzen wurde eine nicht signifikant abweichende $LC_{50}$ gefunden. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die $LC_{50}$-werte wenig abhängig sind von der Art und vom Alter der Fische.

Ein Beispiel der Berechnung der $LC_{50}$ ist gegeben in Fig. 1: die Mortalität ist vertikal in Prozenten aufgetragen, die Endosulfankonzentration horizontal in Mikrogrammen pro Liter. Die Ordinatenachse ist in Probit-einheiten aufgeteilt, die Abzisse in Logarithmen. Die $LC_{50}$ wird abgelesen bei Mortalität = 50 %.




*Figur 1*

Zwei Bemerkungen müssen hier noch gemacht werden:

Wir haben anfangs mehrmals Ärger gehabt mit irreproduzierbaren Ergebnissen, bis aus unseren anderen Arbeiten bekannt wurde, das Endosulfan an Glas, und zumal an fettem Glas, adsorbiert werden kann. Bis zu 35 % der eingegebenen Mengen Endosulfan haben wir an der Wand gefunden und die so berechneten $LC_{50}$-werte würden natürlich viel zu niedrig sein. Wenn man aber die Gefäße sehr genau reinigt mit Chromsäure ist eine gute Reproduzierbarkeit gewährleistet. Eine ständige Kontrolle der Konzentrationen bleibt aber immerhin notwendig.

Die zweite Bemerkung betrifft etwas vielleicht Fundamentaleres: die Gerade, die in Figur 1 dargestellt ist, hat einen ausgesprochen großen Neigungswinkel; dies bedeutet also, daß eine kleine Steigung der Endosulfankonzentration schon eine beträchtliche Steigung der Toxizität des Mediums herbeiführt.

## 2. Toxizität von Endosulfan in Anwesenheit von Schlamm

Wie schon erwähnt, wird Endosulfan gut vom Flußschlamm adsorbiert und es erscheint logisch, daß die Fischtoxizität dadurch beeinflußt wird. Wir haben dies geprüft und auch tatsächlich gefunden (Tabelle II).

| Fischart | $LC_{50}$ (in ppb) nach 48 Stunden mit 95 % - Zuverlässigkeitsgrenzen | | Temperatur (°C) |
|---|---|---|---|
| | Ohne Schlamm | Mit Schlamm | |
| Guppy | 2.4 (2.1 - 2.8) | 3.7 (3.3 - 4.1) | 21 |
| Plötze | 1.4 (0.9 - 2.2) | 8 (7 - 10) | 18 |

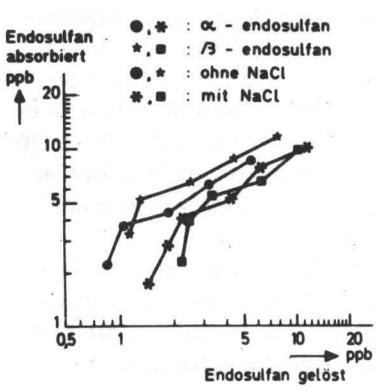
*Tabelle II: Toxizität von Endosulfan in Ab- und Anwesenheit von Schlamm (1 % G/V)*

Im Allgemeinen wird also eine Herabsetzung der Toxizität gefunden, wobei man allerdings in Betracht nehmen muß, daß die hier eingesetzten Mengen Schlamm (1 %) hoch sind, weil sonst der Effekt in den Versuchsfehlern verloren gegangen wäre. Wie sich dieser Effekt herausstellt für Bodenfische, wie z.B. Brachsen, ist noch nicht bekannt; man kann sich vorstellen, daß gerade für solche Fische die Toxizität gesteigert wird, weil sie verhältnismäßig mehr Endosulfan durch die Kiemen hindurchbekommen als an der Oberfläche lebende Fische. Hier ist noch zu bemerken daß die Toxizität von Endosulfan für Tubifix gering ist ( > 1000 ppb).

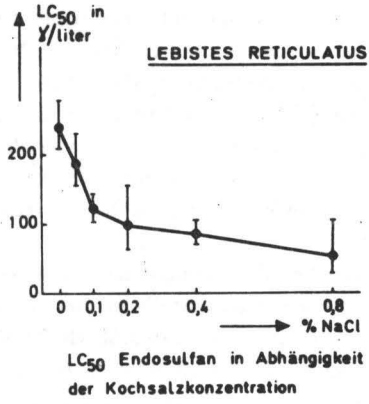
Nun ist es bekannt, daß die Adsorptionseigenschaften von Schlamm beeinflußt werden durch die Anwesenheit von anorganischen Ionen, sodaß z.B. beim Übergang eines Flusses ins Meer erhebliche Mengen bis dahin adsorbierter Stoffe, namentlich Schwermetall, freigesetzt werden können.

Dies ist auch für Endosulfan der Fall, wie Figur 2 zeigt. Hier sind Freundlich-isothermen dargestellt für die Adsorption von Endosulfan an Flußschlamm in An- und Abwesenheit von Kochsalz. Schlamm und Kochsalz sind hier zugefügt worden in Mengen von 1 ‰ (g/v). Die vom Schlamm adsorbierten Mengen sind wiedergegeben als Funktion der gelösten Mengen : auf beide Achsen sind die Mengen ( in ppb) logarithmisch aufgetragen. Aus der Figur ist ersichtlich, daß bei erhöhter Salzkonzentration Endosulfan freigesetzt wird und daß also

mit einer erhöhten Toxizität der Lösung zu rechnen ist.




*Figur 2*




*Figur 3*

Bei weiterem Ausarbeiten sind wir dann auf eine noch merkwürdigere Tatsache gestoßen, nämlich die:

## 3. Verstärkung der Toxizität von Endosulfan durch Kochsalz

Kochsalz wirkt wie wir fanden, nicht nur desorbierend, sondern auch „potenzierend" auf die Giftigkeit von Endosulfan. Dies ist ersichtlich aus Fig. 3 und Tabelle 3, wo die $LC_{50}$-werte als Funktion der Kochsalzkonzentration gegeben sind.

| Kochsalzkonzentration (%) | $LC_{50}$ (in ppb) nach 48 Stunden mit 95 % - Zuverlässigkeitsgrenzen |
|---|---|
| 0 | 2.40 (2.07 - 2.78) |
| 0.05 | 1.88 (1.53 - 2.31) |
| 0.1 | 1.20 (1.01 - 1.43) |
| 0.2 | 0.97 (0.61 - 1.54) |
| 0.4 | 0.84 (0.68 - 1.04) |
| 0.8 | 0.53 (0.27 - 1.04) |

*Tabelle III: Toxizität von Endosulfan für Guppies in Abhängigkeit der Kochsalzkonzentration; T = 20°C*

Bei den entsprechenden Kontrollversuchen also bei denselben Kochsalzkonzentrationen ohne Endosulfan, trat überhaupt kein Sterben auf; es muß also von einer reellen Interaktion die Rede sein.

Es sind uns aus der Literatur keine ähnlichen Fälle bekannt; dennoch müssen sie häufiger erwartet werden und dies ist natürlich ein komplizierender Faktor bei der Beurteilung der Zulässigkeit von Verunreinigungen in Oberflächengewässern.

## 4. Toxizität von Endosulfan in Anwesenheit von Detergenzien

Auch ein Detergenz setzt die $LC_{50}$ deutlich herab: geben wir der Lösung von Endosulfan 0.5 ppm Tetrapropylenbenzolsulfonat zu(eine nicht ungewöhnli-

che Konzentration für Detergenzien in Flußwasser), dann finden wir als $LC_{50}$ nicht 2.40 (2.07 - 2.78) ppb wie in destilliertem Wasser, sondern 0.87 ppb (0.39 - 193), also auch hier eine signifikante Abnahme der $LC_{50}$ und dementsprechend eine Zunahme der Toxizität.

**Dr. P.A. Greve**
**Rijksinstituut voor de Volksgezondheit**
**Bilthoven/Niederlande**

## Diskussion

Wenn wir uns nochmals der Originalfrage (wieviel Endosulfan man in Oberflächengewässern zulassen kann) zuwenden, dann ist es klar, daß hier mit einer Reihe von komplizierenden Faktoren zu rechnen ist, von denen hier nur noch die Einflüsse von Schlamm, Kochsalz und Detergenzien besprochen sind. Bei weiteren Arbeiten werden bestimmt noch Sauerstoffgehalt, Gehalt an Schwermetalle (Quecksilber!) des Schlammes, usw. in Betracht genommen werden müssen.

Mehr im Allgemeinen kann man die Schlußfolgerung formulieren, daß die Fischtoxizität von Chemikalien weitgehend abhängig sein kann von der zufälligen Anwesenheit von Begleitstoffen und daß daher erhöhte Vorsicht bei der Handhabung dieser Stoffe und zumal von Pestiziden in der Nähe von Oberflächengewässern geboten ist.

# Untersuchungen zur Toxizität von Endosulfan auf Fische und wirbellose Tiere

*von H. V. Herbst*

Ausgelöst durch das Fischsterben im Rhein im Juni 1969 wurden vom Biologischen Dienst der Landesanstalt für Gewässerkunde und Gewässerschutz Nordrhein-Westfalen mehrere Versuchsreihen zur Feststellung der Toxizität von Endosulfan durchgeführt, da dieser chlorierte Kohlenwasserstoff als Ursache des Sterbens angesehen wurde. Für die ersten Versuche im Juni/Juli 1969 stand Endosulfan nur in Pulverform zur Verfügung. Die Stammlösung von 1 mg/l wurde unter Verwendung von einigen Tropfen Petroleumbenzin DAB 6 und einigen Tropfen Aceton DAB 6 als Emulgatoren mit Aqua Dest. hergestellt. Für Versuche von September bis November benutzten wir 35 %ige Thiodan-Emulsion, aus der ebenfalls durch Zugabe von Aqua Dest. eine Stammlösung von 1 mg/l Endosulfan hergestellt wurde. Als Versuchsfische dienten vorwiegend geschlechtsreife Moderlieschen (Leucaspius delineatus) von 6 bis 10 cm Körperlänge und in zwei Tests Gründlinge (Gobio gobio) mit einer Körperlänge bis zu 10 cm. Das Fischmaterial stammte aus neu entstandenen Gewässern des Braunkohletagebau-Gebietes bei Köln, deren sehr hohe Härte 40 bis 50° dH) vor allen Dingen durch Sulfate (600 bis 800 mg/l SO 4) verursacht wird. Die Fische wurden in 60 Liter fassenden, belüfteten Kunststoffgefäßen gehältert, denen Leitungswasser von etwa 15° dH zugesetzt wurde. Sie wurden mit Trockenfutter ernährt. Die Wassertemperatur pendelte in der Hälterung zwischen 16 und 18° C. Ab Mitte Oktober traten im Untersuchungsmaterial Moderlieschen mit den Larven von Ligula intestinalis auf. Auch solche Tiere wurden vereinzelt in die Versuchsreihen gegeben, um ihre evtl. veränderte Resistenz gegenüber dem chlorierten Kohlenwasserstoff zu erkennen. Als Versuchsbehälter dienten 3-Liter-Vollglas-Aquarien, in die 2 bis 4 Individuen eingesetzt wurden. Zuerst wurde Leitungswasser mit durchschnittlich 15° dH für die Fischversuche benutzt, später wurde in einigen Serien Rheinwasser aus dem Krefelder Bereich verwendet, an das die Moderlieschen 4 Tage lang adaptiert wurden. Als Kontrolle dienten 1 bis 2 Becken mit je 2 Tieren. Schon hier sei gesagt, daß in keiner Kontrolle Ausfälle beobachtet worden sind. Die Versuchsdauer betrug meist 24 bis 96 Stunden, nur bei hohen Verdünnungen wurde die Beobachtungszeit bis auf 6 Tage verlängert. Da keine temperaturkonstanten Räume zur Verfügung standen, schwankten die Temperaturen in den Versuchen bis zu 4,5° C. Auf die dadurch verursachten Veränderungen der Mortalitätszeiten wird bei der Besprechung der Ergebnisse eingegangen. Da die Fische bei einem bestimmten Schädigungsgrad aus dem Wasser springen, wurden die Becken abgedeckt. Als Schädigungssymptome wurden nacheinander beobachtet:

1. Leichte Erregung mit höherer Atemfrequenz,
2. stärkere Erregung, besonders Umherrasen im Becken bei Reizen von außen,

3. Umherschießen ohne äußeren Reiz,
4. die Übererregung steigert sich zum Springen über die Wasseroberfläche
5. ungerichtete, schaukelnde Schwimmbewegungen,
6. die Fische fallen häufig in Seitenlage, deutliche Gleichgewichtsstörungen, sie schnappen oft an der Oberfläche. Bei hohen Konzentrationen ab 1 mg/l Rötungen der Kiemen und Flossenansätze.
7. Die Fische kippen in Seiten- oder Rückenlage, bei Berührung noch Schwimmbewegungen, richten sich nicht mehr in Normallage auf.
8. Die Fische liegen gelähmt am Boden, kaum wahrnehmbare Kiemenbewegungen. Übergang zum Exitus.
9. Exitus.

Die Schädigungssymptome gleichen denen, wie sie von *Adlung* (1957) für Guppies (Lebistes reticulatus) und Goldfische (Carassius carassius f. aurata) angegeben wurden so weitgehend, daß auf den Ablauf an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden braucht. Für Moderlieschen wurden in den Tests im Juni/Juli 1969 die folgenden Mortalitäten festgestellt:

1. Zunächst wurden hohe Konzentrationen von 1 bis 5 mg/l Endosulfan angesetzt, bei denen die Versuchstiere in 6 bis 3 1/2 Std. alle tot waren. Bei 0,5 mg/l waren alle Versuchstiere nach 22 Std. tot.
2. Die meisten Versuchsserien wurden mit 20, 10 und 5 Mikrogramm/l durchgeführt. Dabei ergab sich für 20 Mikrogramm/l Endosulfan bei Temperaturen zwischen 16,6 und 18,2° C eine prozentuale Mortalität nach 12 Std. von 10 %, nach 16 Std. von 50 % und nach 24 Std. von 100 %. Bei Temperaturen zwischen 19 und 21 ° C war die 100 %ige Mortalität bereits nach 18 1/2 Std. erreicht (vgl. Abb. 1).
3. Bei 10 Mikrogramm/l und Temperaturen zwischen 17 und 18° C sind nach 12 Std. 2 %, nach 16 Std. 24 %, nach 24 Std. 76 % und nach 48 Std. 98 % der Tiere tot. Ein Tier starb nach 3 und ein weiteres erst nach 4 Tagen. Bei Temperaturen zwischen 18 und 21° C war die 100 %ige Todesrate schon nach 28 Std. erreicht (vgl. Abb. 1).
4. Im Versuch mit 5 Mikrogramm/l und einer Temperatur zwischen 17,5 und 18° C lebten noch alle Tiere nach 16 Std. Nach 24 Std. waren 12 %, nach 48 Std. 25 %, nach 72 Std. 33 % und nach 96 Std. 43 % der Versuchstiere abgestorben (vgl. Abb. 1, 2).

Die folgenden Versuchsserien wurden mit einem später gefischten Material durchgeführt, das zu 7 bis 16 % mit Larven von Ligula infiziert war. Diese Tiere waren schon äußerlich an dem aufgetriebenen Bauch zu erkennen. Offensichtlich waren aber auch die äußerlich gesehen parasitenfreien Tiere gegenüber Endosulfan empfindlicher als die früher gefangenen Fische.

In einer Testreihe mit 70 Fischen wurden bei Temperaturen zwischen 16 bis 18,3° C 7 Mikrogramm/l Endosulfan appliziert. 11 der Tiere enthielten Ligulalarven. Nach 24 Std. waren 39 % der gesunden und 82 % der mit Bandwurm-

larven befallenen Fische tot. Bereits 2 Std. später waren auch die beiden übrigen infizierten Fische gestorben. Nach 48 Std. waren 95 % der Moderlieschen tot und 72 Std. überlebte nur ein bereits stark geschädigtes Tier (Abb. 3).

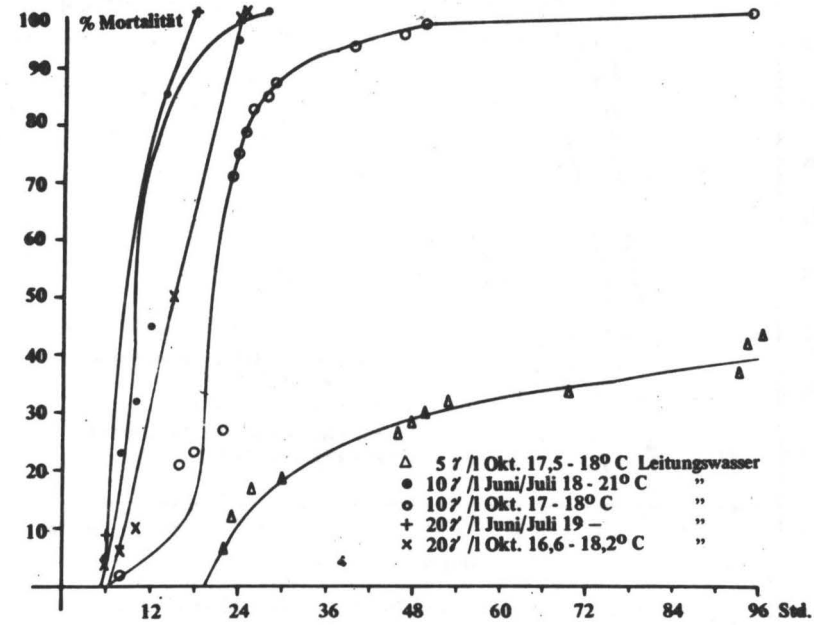



*Abbildung 1*

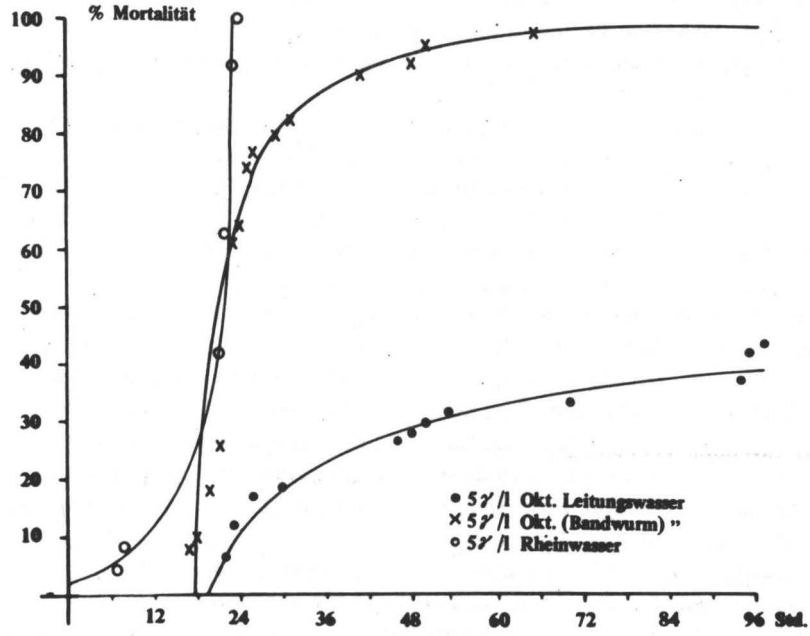



*Abbildung 2*

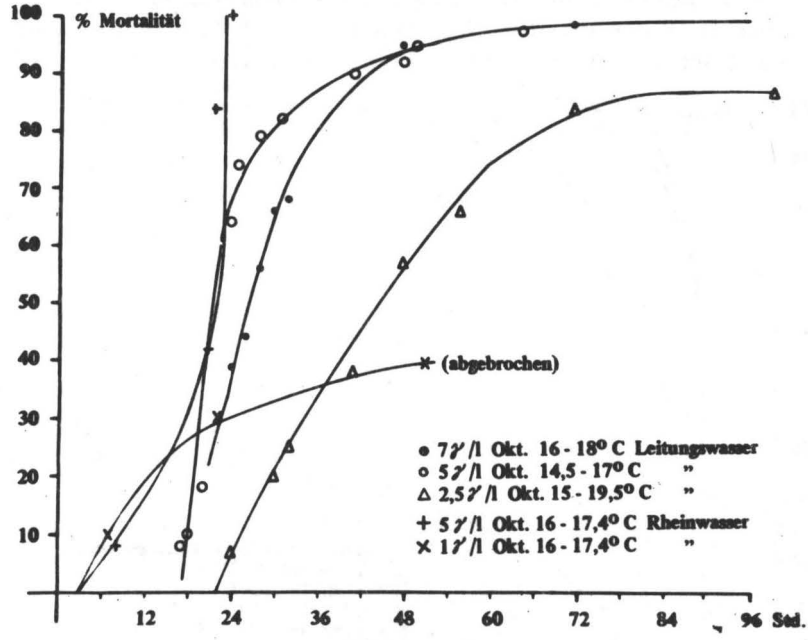



*Abbildung 3*

Aus diesem Material sind bei einer Konzentration von 5 Mikrogramm/l und Temperaturen zwischen 14,5 und 17° C nach 16 Std. 7 %, nach 24 Std. bereits 64 %, nach 48 Std. 90 %, nach 72 Std. 97 % und nach 6 Tagen 100 % der Fische abgetötet, die keinen Bandwurmbefall haben (vgl. Abb. 2, 3). Von 42 Versuchsfischen trugen 3 Bandwürmer, sie starben, nachdem bereits 80 % der anderen Fische tot waren.

Auch beim Test mit 2,5 Mikrogramm/l zeigte sich die geringere Resistenz dieser Versuchsfische. Allerdings war die Temperaturschwankung mit 15 bis 19,5° Crelativ hoch. Die Todesraten sind: Nach 24 Std. 5 %, nach 48 Std. 57 %, nach 72 Std. 84 %, nach 96 Std. 87 % und nach 6 Tagen 92 % der bandwurmfreien Fische (Abb. 3). Von 72 Versuchsfischen trugen 11 Bandwürmer. Von diesen infizierten Moderlieschen sind nach 24 Std. 20 %, nach 48 Std. 70 %, nach 72 Std. 90 % und nach 5 Tagen 100 % gestorben. Der Aussagewert dieser Beobachtung ist höher als der des 5 Mikrogramm/l-Versuches.

An Rheinwasser adaptierte Moderlieschen wurden mit zwei Endosulfan Konzentrationen behandelt. Eine Serie mit 5 Mikrogramm/l lief bei 16 bis 17,4° C mit 24 Tieren einen Tag. Nach 22 Stunden waren 50 % und nach 24 Std. 100 % der Fische tot. Auch diese Tiere stammten aus der weniger resistenten Oktober-Population. Zwei Tiere mit Bandwürmern starben am Beginn bzw. am Ende des Versuches (Abb. 2, 3).

Für einen Test mit 1 Mikrogramm/l im Rheinwasser, der ebenfalls bei 16 bis 17,4° C ablief, standen nur noch 10 Tiere zur Verfügung, unter ihnen ein Exemplar mit Bandwurm. Nach 53 Std. war die Hälfte der Tiere tot. Da sie in schlechtem Gesundheitszustand schienen und kein Vergleich mit einem Lei-

tungswassertest möglich war, wurde der Versuch nach dieser Zeit abgebrochen (Abb. 3). Aus dem 5 Mikrogramm-Test geht aber im Vergleich mit den beiden anderen Versuchsreihen mit gleicher Konzentration eindeutig hervor, daß die Kombination Rheinwasser + Endosulfan eine gesteigerte toxische Wirkung besitzt (vgl. Abb. 2).

Gründlinge wurden im 20 und 10 Mikrogramm/l-Versuch getestet. Übereinstimmend ist festzustellen, daß sie empfindlicher als die Moderlieschen sind. Im 20 Mikrogramm-Versuch sind bereits 50 % der Gründlinge tot, als der Exitus des ersten Moderlieschen beobachtet wird. Im 10 Mikrogramm-Versuch sind nach 9 Std. 50 % der Gründlinge, aber erst 25 % der Moderlieschen tot.

Neben diesen Toxizitäts-Tests wurden einige Erholungsversuche unternommen. Dazu wurden in zwei Becken mit 10 Mikrogramm/l Endosulfan 33 Moderlieschen eingesetzt. Nach 2 Std. wurden je 3 Tiere in drei Aquarien mit entsprechend temperiertem Leitungswasser umgesetzt. Im Thiodanbecken zeigten sie lediglich eine etwas erhöhte Atemfrequenz. Von diesen Tieren starben innerhalb 48 Std. 3, der Rest, also 6 Tiere, lebten noch nach 24 Tagen. Ähnlich verhielten sich die 9 Tiere, die nach 3 1/3 Std. in Leitungswasser umgesetzt wurden. Sie waren bereits sehr unruhig, kreisten an der Oberfläche und begannen grade über die Oberfläche hinaus zu springen. Von diesen Tieren waren nach 24 Std. 2 tot. Nach 20 bis 25 Tagen, als sehr warmes Wetter einsetzte, und die Aquarientemperaturen über 25° C anstiegen, starben weitere 6 Tiere. In diesen beiden Erholungstests nahmen die Fische nach 1 bis 2 Std. Nahrung (Daphnia magna) auf.

Die letzte Serie von 9 Fischen wurde nach 4 Std. und 50 Minuten in Leitungswasser eingesetzt. Zu diesem Zeitpunkt schwammen sie taumelnd, z.T. zitternd und unkontrolliert, einige drehten um die Längsachse, die meisten führten sehr rasche, flatternde Kiemenbewegungen aus. Diese Tiere starben bis auf eins, das erst nach 30 Std. tot war, innerhalb von 18 Std. in den Erholungsbecken. Die Schädigung der Moderlieschen ist demnach von den unter 5 bis 6 genannten Symptome ab, also ungerichtete schaukelnde Schwimmbewegungen, deutliche Gleichgewichtsstörungen und häufige Seitenlage, nicht mehr reversibel.

Neben diesen Versuchen mit Fischen wurden auch mehrere Tests mit Wirbellosen angestellt. Um zunächst einen Überblick zu bekommen, wurde mit unterschiedlichen Tieren gearbeitet. Dabei stellten sich einige Tatsachen heraus, die die Beobachtung erschweren.

Bei Asellus ist die Hälterung ohne Substrat (z.B. Kies, größere Steine) fast unmöglich. Die Tiere liegen nach mehreren Stunden auf dem Rücken, können sich in den glatten Aquarien nicht mehr in Normallage drehen und sterben auf diese Weise auch im Nullversuch langsam ab. Die Tiere liegen tagelang auf dem Rücken und bewegen noch die Pleopoden. Bei Daphnien müssen Clone eingesetzt werden, da nur durch Tiere gleicher Lebenserwartung reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können. Sostarben im Versuch ältere Tiere ab, während sich eine neue Generation entwickelte. Hier müßte auch die Adaptationsfähigkeit besonders untersucht werden. Die hier getesteten Konzentrationen können deshalb nur als Anhalt für spätere Untersuchungen, wie sie in der Landesanstalt vorgesehen sind, dienen. Trotz dieser offensichtlichen Mängel sollen

die Beobachtungen kurz mitgeteilt werden.

Die Versuche wurden in großen, belüfteten oder unbelüfteten Petrischalen mit 400 ml Versuchswasser meistens 3 Tage lang durchgeführt. In 1 mg/l Endosulfan waren in unbelüfteter Schale bei Temperaturen zwischen 16,2 und 18,6° C von 6 Steinfliegenlarven (Nemourella picteti) eine nach 48 , eine zweite nach 72 Std. tot. In der gleichen Konzentration starben von 9 Eintagsfliegenlarven (Cloeon dipterum) eine nach 28 Std., vier weitere nach 68 Std. Von 6 Oligochaeten (Lumbriculus variegatus) waren 4 nach 68 Std. tot.

In 600 Mikrogramm/l lebten 6 Planarien (Polycelis nigra), 3 Lymnaea ovata ( = Radix peregra ovata) und 3 Planorbis im belüfteten Becken bei einer Wassertemperatur von 18,1° C noch alle nach 3 Tagen.

In 200 Mikrogramm/l wurden 36 Daphnia magna eingesetzt. Die Schale blieb unbelüftet, die Temperatur pendelte zwischen 14,2 und 16,3° C. In 3 Tagen starben etwa 25 % der eingesetzten Tiere ab, dafür hatten sich zahlreiche Jungtiere entwickelt.

In 100 Mikrogramm/l starben im belüfteten, auf 18,9° C temperierten Versuch alle Daphnien in 3 Tagen ab. 4 Planorbis planorbis, 3 Lymnaea ovata und 9 Polycelis nigra überlebten bis zu 6 Tagen, nur 1 Lymnaea starb nach 54 Std.

Bei 20 Mikrogramm/l waren 75 % von Gamarus pulex am Ende des dritten Tages gestorben. Da auch im Nullversuch viele Tiere starben, muß das Ergebnis auf die hohen Wassertemperaturen, die durchschnittlich über 20° C lagen, zurückgeführt werden. In der gleichen Zeit war bei 33 % der eingesetzten Asellus der Exitus zu beobachten. Nach 5 Tagen waren 2 Ancylus ( = 10 % der angesetzten Tiere) tot. Schließlich zeigte eine Versuchsserie mit Asellus und Ancylus bei 10 Mikrogramm/l mit Belüftung und Temperaturen zwischen 16 bis 23° C, der 11 Tage durchgeführt wurde, ein kontinuierliches Absterben der Asseln, das im laufe von 9 Tagen 50 % der eingesetzten Tiere erfaßte. Bei Ancylus setzte das Sterben später ein, 50 % der Versuchstiere waren nach 11 Tagen tot.

Zusammenfassend ist aus den ersten orientierenden Toxizitäts-Untersuchungen mit Endosulfan unter Verwendung von Fischen und Wirbellosen folgendes zu erkennen:

1. Die Moderlieschen scheinen nach Größe und Resistenz gegenüber chlorierten Kohlenwasserstoffen als Versuchsfische geeignet zu sein.

2. Die Auswirkung des physiologischen Zustandes der Untersuchungstiere auf die Ergebnisse ist eindeutig. Er zeigt, daß möglichst ein standardisiertes Versuchsmaterial einzusetzen ist.

3. 5 Mikrogramm/l scheinen für Moderlieschen die kritische Grenzkonzentration zu sein. Höhere Konzentrationen töten die Fische innerhalb von 72 Std. praktisch zu 100 % ab.

4. Die Toxizität von Endosulfan + Rheinwasser liegt erkennbar höher als eine Lösung des chlorierten Kohlenwasserstoffes in Leitungswasser.

5. Erholungstests mit 10 Mikrogramm/l Endosulfan ergaben, daß Tiere, die die 5. bis 6. Stufe der Vergiftungssymptome erreicht haben, irreversibel

geschädigt sind und nach rund 24 Std. absterben.

6. Gründlinge reagieren gegenüber Endosulfan etwas empfindlicher als Moderlieschen.

7. Wirbellose sind resistenter gegenüber Endosulfan. Vermutlich halten Insektenlarven Konzentrationen bis 1 mg/l Endosulfan aus. Oligochaeten sind gegenüber dieser Konzentration empfindlicher.
   600 Mikrogramm/l töten Planarien und Gastropoden in 3 Tagen nicht. Daphnia magna hält 200 Mikrogramm/l aus. Gastropoden ertragen 100 Mikrogramm/l 6 Tage lang.
   Die Versuche mit Gamarus, Asellus und Ancylus mit 20 und 10 Mikrogramm/l sind durch variable Nebenfaktoren zu wenig signifikant, als daß einigermaßen fundierte Aussagen gemacht werden können.

Unter Verwertung der bei diesen Versuchen gewonnenen Erfahrungen werden in der Landesanstalt, sobald definierte Bedingungen herzustellen sind, die Versuche zur Abklärung der Toxizität des Endosulfan fortgesetzt.

## Literatur

Adlung, K.G.: **Zur Temperaturabhängigkeit der Fisch-Toxizität von Insektiziden mit besonderer Berücksichtigung von Thiodan. Aquaristik, 3. Jahrg. Dez. 1957, 4 S.**

**Dr. H.V. Herbst**
**Landesanstalt für Gewässerkunde und**
**Gewässerschutz Nordrhein/Westfalen**
**415 Krefeld-Hülserberg**
**Am Waldwinkel 70**

## Diskussion

Aus den Untersuchungen ergab sich, daß die gesundheitliche Beschaffenheit der verwendeten Fische eine sehr wesentliche Rolle spielt, was auch von anderen Autoren bestätigt wird. Bei der Beschreibung der Versuche sollte man nicht von Resistenz sprechen, denn die Fische erwiesen sich schließlich nicht als resistent gegen Endosulfan sondern als mehr oder weniger unempfindlich.

# Zur Problematik der verschiedenen Fischtoxizitätstests und ihrer Vergleichsmöglichkeiten

*von D. Lüdemann*

Als wir 1959 im Rahmen eines Sonderauftrages mit Untersuchungen über die akute Toxizität von Insektiziden auf Fische und niedere Wasserorganismen begannen, waren wir sehr skeptisch, ob bei diesem Thema wissenschaftlich überhaupt etwas herauskommen würde. Wir waren nämlich der Meinung, daß alles längst bekannt sei, zumal zahlreiche amerikanische Untersuchungen über die Wirkung von DDT und anderen Stoffen bereits vorlagen.

Ein ausführliches Literaturstudium brachte Klarheit. Ausgehend von den mehr oder weniger ausführlichen Zusammenstellungen bei *Bodenstein, Schäperclaus, Meinck, Steiner-Gruch* und *Liebmann* sowie aus dem Studium der Spezialliteratur mußten wir feststellen, daß breit angelegte und methodisch einheitlich durchgeführte Untersuchungen bisher kaum zu finden waren.

Jeder der Autoren hatte mit Tieren gearbeitet, die für ihn bequem erreichbar waren, d.h. also aus Gewässern seines Heimatortes stammten oder die zufällig im Laboratorium vorhanden waren.

Und damit sind wir beim Thema und den ersten Schwierigkeiten, die sich damals für unsere Arbeiten ergaben und die auch heute noch bestehen. Denn die Skala der Versuchstiere reichte bei den Fischen von den Cypriniden und den Salmoniden über Hecht, Zander, Flußbarsch bis zu Arten die hier in Berlin entweder garnicht oder nur vereinzelt in unseren Gewässern vorkommen. Auch der Fachhandel konnte hier nicht weiterhelfen. Das trifft besonders für Testfische zu, wie z.B. die Bartgrundel, die Goldorfe, der Sonnenbarsch, Zwergwelse und die Elitze, die in den Alpenseen in Massen vorkommt, und deshalb als Versuchsobjekt von den österreichischen und schweizer Kollegen gern verwendet wird. Da die Ellitze in diesen Gewässern Massenfisch ist, bietet sie noch einen weiteren Vorteil: man kann nämlich jeden Versuch mit einer größeren Anzahl von Fischen ansetzen. Bei den niederen Wasserorganismen - das sei hier nur kurz vermerkt - bot sich in der Literatur ein ähnlich breites Spektrum von Versuchstierarten. Unsere eigenen Überlegungen bezüglich der Wahl von Testfischen wurden vor allem von folgenden Gesichtspunkten geleitet: 1. West-Berlin bietet trotz seines Gewässerreichtums keine Möglichkeit zur Beschaffung von Fischen in ausreichender Menge, denn die Tiere sollen möglichst gleiches Alter, gleiche Größe usw. aufweisen, 2. wollten wir für die Berufsfischerei einschl. der Teichwirtschaften möglichst praxisnah bleiben. Denn von diesen Berufszweigen werden später bei Fischsterben, die auf unsachgemäße Anwendung von Pestiziden beruhen, die Ersatzansprüche gestellt. Was nützen einem dann Ergebnisse, die aus Versuchen z.B. mit Zwergwelsen oder Sonnenbarschen stammen? Sie sind nicht vergleichbar.

Wir wählten daher als Versuchsfische Karpfen und zwar einsömmerige ($K_1$) und Regenbogenforellen (Setzlinge von 8-12 cm Länge) für unsere Untersu-

chungen. Sie werden aus westdeutschen Teichwirtschaften geliefert. Wir haben damit zwei Fischarten, die in ihren Lebensansprüchen und in ihrer Empfindlichkeit gegenüber Pestiziden und anderen Teststoffen weitgehend konträr sind. Für die Vorversuche benutzen wir Guppies eigener Zucht, und setzen die teueren Karpfen und Forellen erst bei den eigentlichen Versuchsreihen ein. Erstaunlicherweise lagen die Werte unserer Insektizidversuche bei Guppies und Karpfen mit wenigen Ausnahmen fast gleich. Guppies für erste orientierende Versuche werden nicht nur von uns, sondern auch von anderen Kollegen mit gutem Erfolg verwendet. Bei der Wahl der Versuchsfische ist ferner zu beachten, daß Wildfische aus Vorflutern natürlich anders reagieren als durch Generationen hindurch gezüchtete Teichfische, deren „Stämme" oder „Schläge" genau bekannte morphologische und physiologische Eigenschaften aufweisen und somit eine Art „Reinkultur" darstellen.

Die Frage, ob der reine Wirkstoff oder aber Handelspräparate getestet werden sollen, kann von wesentlicher Bedeutung sein.Es hat nach unserer Erfahrung keinen Zweck nur mit konfektionierten Mitteln zu arbeiten, wenn über den Wirkstoff selbst keine Daten vorliegen. Außerdem ist damit zu rechnen, daß die Lösungsmittel bei Flüssigkeitspräparaten oft stärker toxisch sind, als der im Mittel enthaltene eigentliche Wirkstoff. Wir konnten dies bei unseren Untersuchungen für den Emulgator Dioxan einwandfrei in Kontrollversuchen nachweisen.

Die Fragen, die für uns an der Spitze aller Überlegungen standen, waren folgende:

1. Bei welchen Konzentrationen üben Pestizide auf Fische und niedere Süßwasserorganismen eine akute schädigende Wirkung aus?
2. Ist es möglich, die in unseren Gewässern gelösten Kontaktinsektizide mit Hilfe einfachster biologischer Verfahren schnell nachzuweisen?
3. Wie lange behalten die im Vorfluterwasser gelösten Mittel ihre volle Wirksamkeit? Wann werden sie unwirksam?

Die Beurteilung des Giftigkeitsgrades selbst erfolgt, wie aus der Literatur hervorgeht, nach verschiedenen Begriffen, wobei die äußerlich sichtbaren Schädigungen der Versuchsfische (Gleichgewichtsstörungen, Seitenlage der Fische, erhöhte bzw. verminderte Atmung usw.) als Grundlage dienen. Ich möchte hier an dieser Stelle nur auf die wichtigsten Begriffe eingehen.

Sie finden oft die Bezeichnungen „Grenzkonzentration", Grenzschwelle, unterer Schwellenwert, Manifestationszeit u.a. Hiermit wird jene Konzentration des Teststoffes gemeint, bei der oder bei deren Überschreitung eine Schädigung des Fischbestandes eintritt. Sie ist bei gewissen insektiziden Stoffen nicht einfach festzustellen, da die Werte dicht beieinander liegen. Das trifft auch für die Frage zu, ob diese Schädigungen beim Schwellenwert bereits manifest geworden und damit irreversibel sind oder aber, ob sich die Tiere bei dieser Konzentration nach Umsetzen in Frischwasser wieder erholen. Denn bereits hier machen sich u.U. ökologisch-physiologische Faktoren bemerkbar (Alter, Größe und Kondition der Testfische, geringe Schwankungen im Chemismus

der Versuchslösung, bedingt durch unterschiedliche Methodik der einzelnen Autoren), die wir nicht im Griff haben und steuern können.

In diese Rubrik des Grenzschwellenwertes gehören auch die englischen bzw. amerikanischen Bezeichnungen : threshold limit, threshold point und threshold concentration.

Sehr häufig finden Sie in der Literatur den aus der pharmakologischen Praxis stammenden Begriff der $LD_{50}$ (=letale Dosis, bei der 50 % der Versuchstiere sterben). Die Wirkstoffmenge wird aber den Versuchstieren (Mäuse, Ratten, Kaninchen, Katzen usw.) per os oder intravenös zugeführt. Bei Versuchen mit Fischen und Fischnährtieren aber sind die durch Kiemen, Körperoberfläche und Nervensystem (Seitenlinie) aufgenommenen Giftmengen in den verschiedenen Konzentrationen der Testlösung weitgehend unbekannt. Wir wandelten daher diesen Begriff in die $LC_{50}$ ab und definierten ihn als „diejenige Giftkonzentration, bei welcher innerhalb einer bestimmten Zeit und gleichbleibenden Versuchsbedingungen 50 % der Versuchstiere sterben."

Der in der englischsprachigen Literatur meist verwendete Begriff der TLm (median tolerance limit) ist mit der $LC_{50}$ gleichbedeutend. Er wird allerdings etwas anders formuliert, beim TLm-Wert überleben 50 % der Versuchstiere eine gewisse Zeitspanne. Zur Letaldosis, der $LC_{100}$, ist nichts zu sagen, sie ist die Giftkonzentration, bei der kein Fisch den Versuch überlebt.

Ich habe mich nur auf die Begriffe beschränkt, die Ihnen am häufigsten in der Literatur begegnen, sonst wäre es ein langer historischer Überblick geworden. Künftige Reformen und Vorschläge zur Vereinheitlichung von Bioassays müßten schon hier bei den Begriffsbestimmungen beginnen. Die Schwierigkeiten nehmen dann bei der Methodik erheblich zu, da fast jeder Autor nach seinem eigenen Verfahren arbeitet. Man sollte zwar annehmen, daß Faktoren, die die Ergebnisse der Versuchsreihen beeinflussen, allgemein beachtet werden, z.B. daß man Testfische gleichen Alters und gleicher Größe auswählt, daß immer ein Wasser von bekannter chemischer Zusammensetzung benutzt wird mit gleichem pH-Wert, gleicher Temperatur, gleichem Sauerstoff- und Mineralgehalt, um nur einige Punkte zu erwähnen. Doch das Gegenteil scheint der Fall zu sein, es beginnt wie bereits erwähnt, mit der Wahl der Fischart selbst, mit der Versuchsdauer, der Nachbeobachtungszeit für die überlebenden Fische, um Spätschäden zu erkennen usw. Auch der technische Aufbau (Warmwasserbekken zur Erhaltung einer einheitlichen Wassertemperatur mit Umwälzanlagen, Kontroll- und Meßeinrichtungen) nimmt besonders bei den Amerikanern oft Formen an, die über die eigentliche Fragestellung weit hinausgehen.

Wollen Sie sich vielleicht einmal über die von den einzelnen Autoren über den gleichen Wirkstoff gefundenen Werte orientieren, so werden Sie feststellen, daß diese infolge der unterschiedlichen Versuchsdurchführung erheblich voneinander abweichen. Ein Vergleich ist meist nicht möglich. Ich selbst habe das vor kurzem wieder erleben müssen, als ich anläßlich des Fischsterbens im Rhein versuchte die entsprechenden Thiodan-Werte zusammenzustellen. Auch hier war ein Vergleich nur in einigen Fällen erkennbar. So stimmten z.B. die von den Farbwerken Hoechst veröffentlichten Werte weitgehend mit meinen eigenen überein. Bei allen anderen Autoren war ein Vergleich nur bedingt oder

überhaupt nicht möglich, da z.T. mit Handelspräparaten (Emulsionen, Stäubemitteln), z.T. mit tropischen Aquarienfischen gearbeitet wurde. Sie sehen auch an diesem Beispiel wieder deutlich das z.Z. auf diesem Gebiet herrschende Durcheinander.

Bei der Auswertung der Ergebnisse schließlich sind den Autoren keine Schranken gesetzt. Sind wir selbst bei der Angabe unserer erzielten Ergebnisse bei einfachen mg/l-Werten geblieben, wie übrigens viele andere Autoren auch, so sieht sich heute der Praktiker oder sagen wir etwas weiter gegriffen, der an diesen Werten Interessierte, einer Darstellung der Versuchsergebnisse in Form von logarithmischen Kurven, Diagrammen und Graphiken gegenüber, die er selbst zwar noch zu lesen versteht, deren mathematische Berechnung aber ein Studium der Spezialliteratur voraussetzt, die ihm entweder nicht zur Verfügung steht oder für deren mathematische Nachprüfung er weder Zeit noch Lust hat.

Greifen wir nun ein Ihnen geläufiges und verhältnismäßig einfaches Beispiel heraus. Zur Errechnung der TLm müssen unbedingt mehrere Stufen im Versuch vorkommen, bei denen nur ein Teil der Fische überlebt oder zugrunde geht. Die amerikanischen Standard-Methoden geben daher Verdünnungsstufen an, die in logarithmischer Reihenfolge aufeinanderfolgend die spätere Auswertung erleichtern.

Für die Errechnung der TLm nach 24, 48, 72, oder 96-stündiger Versuchsdauer werden die Werte in einem Diagramm mit der Abszisse % überlebende Tiere und der logarithmisch geteilten Ordinate Verdünnungsstufen eingetragen. Dies geschieht auf einem einseitig logarithmisch geteiltem Millimeterpapier. Die Werte für die TLm können dann nach geradliniger Verbindung der beiden rechts und links der 50 % Linie liegenden Punkte direkt aus dem Diagramm abgelesen werden.

Trägt man lineare Konzentrationsstufen, z.B. von mg zu mg geradlinig auf, so erhält man im Diagramm eine mehr oder weniger gekrümmte Kurve, ein sog. Sigmoid. Jedoch sind in diesem Fall zur genauen Ermittlung der TLm komplizierte Berechnungen erforderlich.

Für den angewandt arbeitenden Hydrobiologen bietet sich hier ein interessanter Vergleich zu Verfahren der Wassergüte-Beurteilung an. Wie Sie vielleicht wissen, sind in den letzten Jahren Vorschläge biologischer Einheitsverfahren erarbeitet worden, die ähnlich wie die bereits bestehenden chemischen und bakteriologischen Einheitsverfahren nach ihrer Veröffentlichung als verbindlich für alle Untersuchungen auf diesem Gebiet gelten sollen. Bei den ökologischen Verfahren zur Gewässerbeurteilung, die überwiegend auf dem inzwischen von verschiedenen Bearbeitern revidierten und verbesserten Saprobiensystem fußen, hatte man sich folgendermaßen geeinigt: Vereinheitlichung der Probenahme, und der mikroskopischen Untersuchung, wobei hier möglichst eine Vollanalyse anzustreben ist, um viele Indikatororganismen des Phyto- und Zooplanktons zu erfassen. Gefordert wird für die Beurteilung des untersuchten Gewässers 1. eine möglichst vollständige Organismenliste 2. die für jede Art notwendige Häufigkeitsangabe (die Zahlen hierfür sind festgelegt) und 3. die wissenschaftliche Beurteilung der Proben und die Festlegung der Wassergü-

teklasse durch den untersuchenden Biologen. Mehr nicht, denn das reicht zur Beurteilung eines Gewässers völlig aus. Will jedoch ein Bearbeiter seine Befunde anschließend graphisch darstellen, so bleibt ihm das selbstverständlich freigestellt. Es stehen ihm hierfür genügend gute Verfahren zur Verfügung, z.B. die Darstellung der Ergebnisse als sog. „Biologischer Gütelängsschnitt" nach *Knöpp* (1955), ferner das bekannte Verfahren nach *Pantle* und *Buck* (1955, 1956, 1959) ebenfalls in Form eines „Gütelängsschnittes" der Untersuchungsstrecke, oder die von *Liebmann* (1953) vorgeschlagene Auswertung der biologischen Wasseranalyse in Form einer farbig angelegten Wassergütekartierung, die als sog. „Münchener Methode" ebenfalls weite Verbreitung gefunden hat. Diese wenigen aber bewährten Verfahren seien willkürlich aus der vorhandenen größeren Zahl mehr oder weniger bekannter Methoden erwähnt.

*Liebmann* vertrat auf der Limnologentagung in München 1961 u.a. die Meinung, daß die bunten Karten nur für den Laien gedacht sind, nicht aber für den Fachbiologen, denn biologische Ergebnisse lassen sich nicht durch Zahlen und Formeln ersetzen.

Selbstverständlich ist der Trend nach Einführung mathematischer Methoden und graphischer Darstellung nicht aufzuhalten. Diese Verfahren - das sei hier ausdrücklich betont - haben durchaus ihre Vorteile. Man muß sich nur dagegen wehren, daß derartige Methoden zum Selbstzweck werden und biologische Ergebnisse in eine mathematische Form oder in ein Schema gezwängt werden, in das sie nicht hineinpassen. Biologische Vorgänge in der freien Natur, aber auch im Laboratorium, lassen sich weder normen noch standardisieren. Ich bin der Meinung, daß diese Gedanken auch zu einem guten Teil für die Problematik der verschiedenen Fischtoxizitätsteste zutreffen.

Die Bemühungen um ein deutsches Einheitsverfahren sind trotz guter Vorschläge in der Literatur noch nicht über das Stadium der Diskussion hinausgekommen. Es sollte eine einfache Methode sein, die reproduzierbare Werte liefert, technisch nicht zu aufwendig ist und auch von kleineren Untersuchungsstellen ohne große Mühe durchgeführt werden kann. Der Vorschlag des „Hauptausschusses für Meß- und Kontrolleinrichtungen der Wassergütewirtschaft" auf der Februar-Sitzung 1970 in Frankfurt/Main ist nach langer Pause vielleicht wieder ein Anfang. Allerdings gibt es auch hier noch viel Arbeit, denn z.B. der Vorschlag die Goldorfe neben der Regenbogenforelle als Testfisch zu benutzen, wird bei vielen Fischereibiologen kaum auf Zustimmung stoßen.

Doch werden alle diese Vorschläge in erster Linie die Bestimmung der akuten toxischen Wirkung auf Fische zum Ziel haben, wobei selbstverständlich alle interessierenden Faktoren (unterschiedliche Giftwirkung bei hartem bzw. weichem Wasser, Versuchsdauer, Nachbeobachtungszeit usw.) weitgehend berücksichtigt werden müssen.

Die Standardverfahren Großbritanniens und Amerikas haben sich bis jetzt nicht bei uns durchgesetzt.

Die englische, von *Alabaster* und *Abram* (1965) entwickelte Methode bestimmt zwar auch die akute Toxizität. Sie arbeitet aber mit einem Standard-Versuchswasser, das aus Stammlösungen und Aqua dest. zusammengestellt wird; als Testfisch dient die Keilfleckbarbe (Rasbora hetermorpha), ein Warm-

wasser Aquarienfisch, der hinsichtlich seiner Giftempfindlichkeit der Regenbogenforelle etwa gleich kommt. Die Versuchsapparatur selbst ist kompliziert. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt graphisch oder statistisch.

Nach meinen eigenen Erfahrungen ist diese Mehtode nicht praxisnah genug, um sie als Einheitsverfahren vorbehaltlos zu übernehmen.

Brauchbarer erscheint mir aber das amerikanische von *Doudoroff* und Mitarbeitern (1951) entwickelte Bio-Assay Verfahren, trotz der bereits vorhin erwähnten komplizierteren Berechnungen der TLm-Werte bei linearen Konzentrationsstufen.

Es war beabsichtigt, die z.Z. in meinem Laboratorium laufenden Untersuchungen über die Toxizität einiger neuer Herbizide sowohl nach dem amerikanischen Standardverfahren als auch nach unserer alten eigenen Methode auszuwerten und zu vergleichen und Ihnen die Ergebnisse vorzutragen. Leider war es durch die Kürze der Zeit bedingt nicht möglich, die hierfür notwendigen Untersuchungen termingerecht abzuschließen. Ich möchte hoffen, daß ich dies in absehbarer Zeit nachliefern kann.

So wertvoll auch alle Bemühungen für ein Einheitsverfahren zur schnellen Bestimmung der Toxizität eines Pestizides sein mögen, so wichtig sind aber auch andererseits alle Grundlagenforschungen über den Wirkungsmechanismus eines Stoffes beim Fisch selbst, die Möglichkeiten einer Speicherung dieses Stoffes in den jeweiligen Organen des Fisches und die Frage der chronischen Beeinflussung des Tieres bei unterschwelligen Werten bei praxisnahen Versuchen in größerem halbtechnischen Maßstab mit dem Originalabwasser des durch Abwässer der Pflanzenschutzmittel herstellenden Industrie belasteten Flusses. Derartige Untersuchungen sind nur in enger Zusammenarbeit von Biologie und Chemie möglich. Laufende chemische Kontrolle der jeweiligen Testkonzentrationen bis zum Abbruch der Versuche, wobei die Frage nach dem Abbau des Mittels während des Versuches von großer Wichtigkeit ist, sind unbedingt notwendig.

Die Feststellung der Speicherung eines Pestizids in den Organen eines Fisches läßt sich chemisch nicht mehr als Routineuntersuchung in kurzer Zeit durchführen, besonders dann, wenn es gilt zusätzlich die entsprechenden Metaboliten nachzuweisen. Hier muß m.E. die Zusammenarbeit zwischen den jeweiligen großen Forschungsinstituten mit entsprechend gut ausgerüsteten Laboratorien beginnen, um die Arbeiten über schädliche Auswirkungen von Pflanzenschutzmitteln auf Pflanze, Tier und Mensch voranzutreiben und die uns allen bekannten Lücken auf diesem Gebiet zu schließen. Das geht natürlich nicht ohne vertrauensvolle Zusammenarbeit mit der Industrie, wobei die Erhaltung der Umwelt und nicht etwa finanzielle Gründe im Vordergrund aller Betrachtungen stehen müssen.

Meine Damen und Herren! Das was ich Ihnen in großen Zügen vorgetragen habe, erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es kam mir nur darauf an, Ihnen zu demonstrieren, in welcher mißlichen Lage sich die Kollegen in Deutschland, besser gesagt Europa befinden, wenn sie auf diesem Sektor arbeiten wollen. Vielleicht läßt sich doch in absehbarer Zeit ein Weg zur Vereinheitlichung

der Methodik finden, es wäre ein großer Schritt nach vorn.

**Wiss. Dir. Dr. D. Lüdemann**
**Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene**
**1 Berlin 33**
**Corrensplatz 1**

## Diskussion

Durch die Drucklegung eines Fischtestverfahrens wird keine Verbindlichkeit verlangt. Man will im Gegenteil derartige Verfahren drucken, um Anregungen zu geben, um sie zu benutzen und gegebenenfalls zu verbessern.

Bei wohl allen z.Z. üblichen Fischtestverfahren werden drei Werte bestimmt (unterschiedliche Definierung der einzelnen Begriffe) und zwar:

1. der untere Schwellenwert (Einsetzen der ersten merkbaren Schädigungen),
2. die $LC_{50}$ als den Mittelwert, bei dem 50 % der Versuchstiere eingehen und
3. den Letalwert ($LC_{100}$), bei dem kein Versuchstier überlebt.

Oftmals wird der Letalwert bei Versuchen nicht bestimmt, da er bei mindertoxischen Mitteln oft weit über der Anwendungsmenge des betreffenden Stoffes liegt und in der Praxis normalerweise nicht vorkommt. Der $LC_{50}$-Wert dient als Grundlage für Berechnungen. Die chronische Toxizität wird zu wenig beachtet. $LC_{50}$-Werte lassen sich nur bei gleichem Zeitfaktor vergleichen.

Beim Test müßten alle Entwicklungsstadien eines Organismus berücksichtigt werden, denn speziell die Jugendstadien sind wahrscheinlich sehr viel empfindlicher als die Alten. Für die Seefischerei ist es notwendig, alle Stadien in eine Toxizitätsbetrachtung einzubeziehen. Bei der Verklappung von Industrieabwässern - die hauptsächlich Schwefelsäure und Eisensulfat enthalten - etwa 14 Seemeilen nordwestlich Helgoland werden vermutlich alte Schollen und Seezungen kaum geschädigt, dafür aber umsomehr die Brut, die in diesem Gebiet steht. Die Toxizitätsverfahren kranken daran, daß ein standardisiertes Material vorausgesetzt wird (Tiere gleichen Alters und bester Kondition).

# Endosulfan und Umwelt
# Das Rückstandsverhalten von Endosulfan in Wasser und seine Wirkung auf Organismen, die im Wasser leben
(Bericht Nr. 170/70 (B)

*von S. Gorbach und W. Knauf*

## 1. Einleitung

Der in der Welt zunehmende Einsatz von Endosulfan ist der Anlaß, Fragen der Umweltbeeinflussung durch diesen Wirkstoff zu studieren.

Nachdem das Rückstandsverhalten von Endosulfan auf Pflanzen eingehend studiert worden war, konnte in einer Reihe von Arbeiten das Schicksal des Wirkstoffes im Warmblüter und im Insekt geklärt werden (Zusammenfassung siehe Maier-Bode (1).

Aus diesen Arbeiten darf gefolgert werden, daß Endosulfan nicht zu den persistenten Wirkstoffen gerechnet werden muß und gewerbetoxikologisch als mässig giftiger Wirkstoff anzusprechen ist. Aufgrund dieser Kenntnisse erhielt Endosulfan durch WHO/FAO und in den USA eine Toleranz von 2 ppm für die meisten pflanzlichen Erntegüter zugestanden.

Wenig Kenntnis bestand bis vor kurzem über das Schicksal des Wirkstoffes im Wasser und über die Wirkung auf im Wasser lebende Organismen. Die Beantwortung gerade dieser Fragen aber ist wichtig, um den Einfluß von Endosulfan auf die Umwelt nach Großeinsätzen zu beurteilen.

## 2. Das Verhalten von Endosulfan in sterilem Wasser

Endosulfan ist eine in Wasser schwer lösliche Substanz. Die gesättigte Lösung enthält bei 25° C ~ 6 mg Endosulfan in einem Liter Wasser. In wässeriger Lösung wird der Wirkstoff langsam hydrolisiert. Greve (2) zeigt, daß die Hydrolyse abhängig vom pH-Wert im alkalischen Medium schneller als im sauren Medium abläuft. Die Geschwindigkeitskonstanzen sind für pH 7 K ($\alpha$) = 19.6, K ($\beta$) = 18.5 und für pH 5,5 K ($\alpha$) = 4.6, K ($\beta$) = 3.7. (K in Tagen $^{-1}$ x $10^3$, bei 20° C). Neben der Hydrolyse erleidet Endosulfan im Wasser durch darin gelösten Sauerstoff auch einen oxydativen Abbau (2).

## 3. Die Einwirkung von Endosulfan auf im Wasser lebende Organismen

### *3.1 Mikroorganismen*

Als lipophile Substanz wird Endosulfan von im Wasser lebenden Mikroorganismen leicht aufgenommen und metabolisiert.

Wir konnten zeigen, daß Endosulfan in Wasser, dem Bakterienschlamm aus einer biologischen Kläranlage zugesetzt worden war (1,5 g Trockensubstanz pro 3 l Wasser), verhältnismäßig rasch zu Endosulfan-Alkohol abgebaut wird. In diesem Versuch, der eine biologische Kläranlage simulieren sollte, wurde endosulfanhaltiges Wasser in täglischem Rythmus durch das den Bakterienschlamm

enthaltende Gefäß geleitet(tägliche Entnahmen von 600 ml Wasser und anschliessende Zugabe von 30 mg Endosulfan emulgiert in der selben Menge Wasser).

Die Bilanz am Ende des siebten Tages zeigte, daß ca. 50 % des durchgeschleusten Endosulfans zu Endosulfan-Alkohol abgebaut wurden. Der Versuch wurde mit einem Wirkstoff ausgeführt, der in der Methylenbrücke mit $^{14}C$ markiert war.

Die Schädlichkeitsgrenze für Abwasserbakterien kann mit dem Gärröhrchentest abgeschätzt werden.

Danach ergibt sich eine 50 %ige Hemmung erst bei etwa 500 mg Wirkstoff pro Liter Wasser. In diesem Test wird die mikrobakterielle Methanbildung in 24 h gemessen. Als Nährsubstanz dient eine Lösung, die Casein, Pepton, Glukose und Phosphate enthält.

Die Ergebnisse lassen vermuten, daß die in der Natur wichtige Schlammfaulung durch Endosulfan nicht gehmmt wird, auch wenn diese Hypothese aus dem Versuch mit speziellem Bakterienschlamm aus Abwasseranlagen aufgestellt wurde.

Ähnliche Ergebnisse erhält man nach dem Zehrungstest im Sapromat, in dem die Sauerstoffzehrung beim biochemischen Abbau organischer Substanzen gemessen wird. Es läßt sich zeigen, daß nach Zusatz von 350 mg Wirkstoff pro Liter Wasser die Zehrung nur um 10 bis 15 % gehemmt wird, d.h. eine nennenswerte Schädigung der Bakterien nicht eintritt.

### *3.2. Algen*

Ähnlich wie Bakterien bauen auch Grünalgen (Chlorella, Scenedesmus) Endosulfan zu Endosulfan-Alkohol ab.

Chlorella wurde in Wasser, das 10 ppm Endosulfan enthielt, gehältert und in bestimmten Zeitabständen entnommen, vom Wasser abzentrifugiert und analysiert. Die Ergebnisse zeigen, daß Chlorella nicht nur sehr rasch aus dem Wasser Endosulfan aufnimmt (Extraktion), sondern schon nach wenigen Stunden kräftig Endosulfan-Alkohol bildet und an das Wasser abgibt. Eine Beeinträchtigung des Chlorellawachstums konnte nicht beobachtet werden.

### *3.3 Tiere des Bental und Pelagials des Süßwassers*

Hier sind uns aus eigenen Beobachtungen und aus der Literatur einige Toxizitätsdaten bekannt geworden, die in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt sind:

Tabelle 1

Endosulfan-Toxizität (Krebse)

| Art | Schwellenwert ppm | $LC_{50}$ (h) ppm | $LC_{100}$ (h) ppm |
|---|---|---|---|
| Cambarus affinis | – | 0,5 (24) | 1,0 (24) |
| Carinogammarus reoselii | – | 0,001 (24) | 0,005 (24) |
| Artemis salina (Larv) | 0,15 | – | 2,5 |
| Cyclops stenuus | – | – | 1,0 (24 h) |
| Daphnia magna | – | 0,22 (48) | 0,25 (8) |
| Daphnia pulex | – | 0,3 (24) | 1,5 (24) |
| Asellus aquaticus | – | 0,01 (24) | 0,1 (24) |

Tabelle 2

Endosulfan-Toxizität (verschiedene Wassertiere)

| Art | Schwellenwert ppm | $LC_{50}$ (h) ppm | $LC_{100}$ (h) ppm |
|---|---|---|---|
| Bufo bufo (Larv) | – | – | 0,015 (24) |
| Chironomus plumosus | 0,01 | 0,053 (24) | 0,14 (24) |
| Corethra plumicornis | – | 0,2 (24) | – |
| Aedes aegypti (larv) | – | 1 (24) | 1,5 (24) |
| Tubifex tubifex | 1 | 6 (24) | 15 (24) |
| Dreissena polymorpha | – | – | 100 (24) |

Einen Vergleich der Toxizität von Endosulfan zu anderen Insektiziden für das oft benutzte Testtier Daphnia magna gibt Tabelle 3.

Tabelle 3

Toxizität von Endosulfan im Vergleich zu einigen Insektiziden für Daphnia magna (nach 48 h) (nach Bringmann und Kühn, ergänzt)

| Insektizid | ppm |
|---|---|
| Dipterex | 0,0004 |
| Parathion | 0,0018 |
| Diazinon | 0,0025 |
| Malathion | 0,003 |
| Chlorthion | 0,0042 |
| DDT | 0,015 |
| Systox | 0,02 |
| Endrin | 0,039 |
| Toxaphen | 0,155 |
| Heptachlor | 0,2 |
| Thiodan | 0,22 |
| Dieldrin | 0,23 |
| Aldrin | 0,27 |
| Metasystox | 0,44 |
| Lindan | 0,72 |

Rückstandsdaten für diese Tiere liegen uns zur Zeit noch nicht vor.

### *3.4 Fische*

Die toxische Konzentration von Endosulfan für Fische liegt zwischen 0,01 und 0,001 ppm. Die Konzentrationsangaben gelten für die $LC_{100}$ in 24 h. Sowohl in Aquariumsversuchen als auch in offenen Gewässern konnte allerdings beobachtet werden, daß Fische ein mehrfaches der $LC_{100}$ (24 h) ertragen können, wenn die Einwirkungszeit kurz ist. Fische, die bereits starke Intoxikationserscheinungen zeigen, erholen sich danach verhältnismäßig rasch und ohne unmittelbar beobachtbare Schädigung.

Trotz der umfangreichen Untersuchungen von Endosulfanrückständen in Fließgewässern sind in diesem Zusammenhang nur wenige Rückstandswerte von Endosulfan in Fischen bekannt geworden. In Tabelle 4 sind einige Untersuchungsergebnisse zusammengestellt. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Konzentration von Endosulfan in Fischen - wie es zu erwarten ist - mit steigender Endosulfan-

konzentration im Wasser und mit steigender Expositionszeit wächst. Interessant sind die Rückstandswerte in Weißfischen aus dem Rhein, die während und nach dem Fischsterben im Sommer 1969 geborgen bzw. gefangen wurden. Es fällt auf, daß die Fische, die tot geborgen wurden und nach Exitus noch bis zur Bergung längere Zeit im Wasser trieben, geringere Rückstände aufwiesen als Fische, die Wochen später lebend und ohne Anzeichen von pathologischen Veränderungen aus dem Niederrhein bei Lobit gefangen wurden.

Tabelle 4

Endosulfanrückstände in Fischen

| Art | Halterung bzw. Fangort | Endosulfan Konzentr. (ppm) | Expositions-zeit | Zustand nach Versuchsende | Rückstand (ppm) Endosulf. α | β | TS+ | Σ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Carassius auratus | Aquarium | 0,1 | 4 h | tot | | | | 4,7 |
| " | " | 0,001 | 4 d | lebend | 0,3 | 0,2 | 0,5 | 1,0 |
| " | " | 0,002 | 4 d | lebend | 0,6 | 0,9 | 1,0 | 2,5 |
| Rheinfische (Weißfische | Rhein bei Leverkusen 25.6.69 | 0,0003 – 0,0015 | viele Stunden | tot | | | | 0,03 |
| " | Duisburg 21.6.69 | 0,0003 – 0,0015 | viele Stunden | tot | | | | 0,4 |
| " | Lobit 1.7.69 | 0,0002 ± 0,0001 | lebenslang | lebend | 0,1 | 0,08 | 0,08 | 0,26 |
| " | 8.7.69 | 0,0002 ± 0,0001 | " | " | 0,17 | 0,11 | 0,15 | 0,43 |
| " | 16.7.69 | 0,0002 ± 0,0001 | " | " | 0,26 | 0,16 | 0,17 | 0,59 |
| Puntius javanicus | Java, offenes Gewässer März 1970 | 0,068 | tot nach 90' entnommen nach 12 h | tot | 0,5 | 0,6 | 0,05 | 1,1 |
| " | März 1970 | 0,2 - 0,5 | 60' | tot | 0,06 | 0,05 | 0,05 | 0,1 |
| " | März 1970 | 0,2 - 0,5 | 40' | tot | 0,03 | 0,03 | 0,05 | 0,06 |
| " | Fließgewässer Java | 0,005 – 0,0001 – 0,0004 | ca. 4 h 6 d | lebend | 0,33 | 0,39 | 0,29 | 1,01 |

+TS = Endosulfan-Sulfat

Aus den Aquarienversuchen und kontrollierten Versuchen unter natürlichen Bedingungen geht aber hervor, daß in weniger empfindlichen Fischen, die an Endosulfan starben, Rückstände zwischen 1 und 4,7 ppm gefunden wurden. Daraus kann man schließen, daß die Fische im Rhein damals nicht an Endosulfan gestorben sind, denn andernfalls müßten diese Fische höhere Endosulfanrückstände aufgewiesen haben. Dies wird noch dadurch bestätigt, daß selbst empfindliche Fische, die zur Zeit des Todes nur geringe Rückstände von Endosulfan enthielten, aber nach Exitus nicht sofort aus dem Wasser genommen wurden, ebenfalls Rückstände über 1 ppm enthielten. Die Fische, die wir analysierten, waren aber tot an Land getrieben worden und lagen, entsprechend ihrem Zustand, zumindestens mehrere Stunden im Wasser.

Der maximale auftretende Rückstand bei subletalen Konzentrationen ist entsprechend der Empfindlichkeit der einzelnen Fischarten unterschiedlich, dürfte aber nach den bisherigen Erfahrungen unter 2 ppm liegen. Rückstände bis zu 2 ppm sind aber - ausgehend vom ADI-Wert (acceptale daily intake) - duldbare Rückstände.

## 4. Rückstände von Endosulfan in Gewässern

Seit dem Fischsterben im Juni 1969 werden Rhein und Main sowie andere Flüsse auf Rückstand von Pestiziden untersucht. Tabelle 5 gibt eine Übersicht der Rückstände von Endosulfan im Rhein während der zweiten Jahreshälfte 1969.

Tabelle 5

Endosulfanbefunde im Rhein
Juni bis Dezember 1969
Entnahmeorte Düsseldorf und Bad Honnef
(nach J.F.Siever et al, 1970) (3)

| Datum | Endosulfan ppb |
|---|---|
| 19.6. | 0,30 |
| 24.6. | 0,14 |
| 25.6. | 0,17 (0,2) |
| 28.6. | 0,09 |
| 29.6. | 0,13 |
| 2.7. | 0,16 |
| 3.7. | 0,23 |
| 4.7. | 0,12 |
| 7.7. | 0,10 |
| 9.7. | 0,28 |
| 14.7. | 0,12 |
| 16.7. | 0,11 |
| 21.7. | 0,13 |
| 28.7. | 0,34 |
| 30.7. | 0,06 |
| 6.8. | 0,07 |
| 8.11. | 0,49 |

Zur Zeit werden im Rhein Endosulfankonzentrationen um 0,1 ppb und im Main unterhalb von Griesheim 0,6 ppb gemessen. Diese Rückstände stammen nicht von Endosulfanausbringungen im Wassereinzugsbereich von Rhein und Main, sondern sind derzeit noch technisch unvermeidbare Immissionen, die aus der Endosulfan-Fabrikation stammen. Es werden zur Zeit Investitionen von 2,9 Mio DM getätigt, um auch diese Immissionen weiter zu verringern. Es ist jedoch schwer, kleinste Mengen an Thiodan zu erfassen, die an sehr unterschiedlichen Stellen bei der Herstellung von Endosulfan auftreten können, wie

z.B. gefilterte Abluft der Betriebe, Reinigung des Betriebes usw. (Beim Herstellungsprozess selbst fällt kein Abwasser an)

Systematische Untersuchungen von Rückständen im Wasser nach Großeinsatz von Thiodan sind bisher noch nicht bekannt. Wir haben daher eine solche Studie in Reis durchgeführt und damit eine Kultur gewählt, in der die Gefahr der Rückstandsbildung in Wasser besonders hoch ist.

Im Rahmen eines nationalen Programmes der Indonesichen Regierung, dem sog. BIMAS - Projekt, zur Erhöhung der Reisproduktion wurden in Ost-Java in der dry-Season 1969 (ca. 100 000 ha) 450 t Thiodan und in der wet -Season 1969/70 (265 000 ha) ca. 800 t Thiodan zur Bekämpfung des Reisstengelbohrers eingesetzt. Das angewandte Thiodan war als Emulsionskonzentrat formuliert und wurde teils mit dem Hubschrauber und teils mit Motorspritzen appliziert (1,4 l /700 l Wasser/ha).

Ca. 400 t der 1969/70 insgesamt verwendeten Menge wurden auf eine Fläche von 133 000 ha im Wassereinzugsgebiet des 200 km langen Flusses Brantas ausgebracht (Januar 24 %, Februar 33 %, März 24 %, April 9,5 %).

Aufgrund dieses Einsatzes im großen Maßstab war die Gelegenheit gegeben, die Rückstandssituation im Gewässersystem dieses Landesteiles auf Thiodan hin zu untersuchen und zwar kurz nach der Ausbringung der Hauptmenge, d.h. im März. Bis zum Analysenzeitpunkt waren somit ca. 300 t von den geplanten 400 t Endosulfan in dem Versuchsgebiet ausgebracht. Es war anzunehmen, daß zu dieser Zeit eine Art Gleichgewicht zwischen Neuzufuhr und Abbau von Endosulfan erreicht war.

Wir haben zahlreiche Wasserproben aus dem Fluß, aus den im Flußdelta liegenden Fischteichen und aus dem vor dem Flußsystem liegenden Meeresabschnitt - siehe Abb.1 u.2 - untersucht und gefunden, daß im Durchschnitt die Rückstände ($\alpha$-, ß-Endosulfan und Endosulfan-Sulfat) in den Flüssen 0,4 ppb betrugen. Die Fischteiche waren zu mehr als 80 % völlig rückstandsfrei, und nur einer enthielt Rückstände, die mit denen im Flußwasser vergleichbar waren. Das Meer wies Rückstände nur in den Flußmündungen auf und zwar maximal 0,4 ppb. Außerhalb der Mündungsgebiete war das Meer rückstandsfrei.

In einem weiteren Versuch haben wir auch die Abbaugeschwindigkeit von Endosulfan in einem Reisfeld untersucht. Hierfür wurde die normale Aufwandmenge von Endosulfan auf ein Reisfeld gebracht, dessen Wasserzulauf und -Ablauf verschlossen worden waren. Die Wasserhöhe im Reisfeld betrug zur Versuchszeit 15 cm. An mehreren Stellen im Reisfeld wurden in Reusen Testfische (Puntius javanicus) eingesetzt und deren Überlebungsrate in Abhängigkeit der Zeit nach Versuchsbeginn beobachtet. Parallel dazu sind die Endosulfan-Rückstandsbestimmungen im Wasser des Reisfeldes durchgeführt worden. Die Ergebnisse dieses Versuches sind aus Tabelle 6 zu ersehen. Danach war die Konzentration an Endosulfan, die zu Versuchsbeginn zwischen 0,2 und 0,55 ppm betrug, so weit abgesunken (unter 0,00087), daß die Fische, die am fünften Tage in dieses Reisfeld eingesetzt wurden, nicht mehr starben.

Der beim Abbau im Wasser vornehmlich auftretende Metabolit ist der Endosulfan-Alkohol, der nach unseren Beobachtungen auch für Fische völlig ungiftig ist.

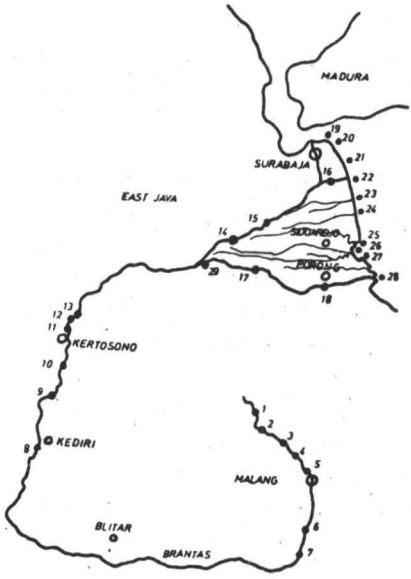



*Abb. 1:*
*Probestellen im Brantas, Porong und im Küstenbereich*

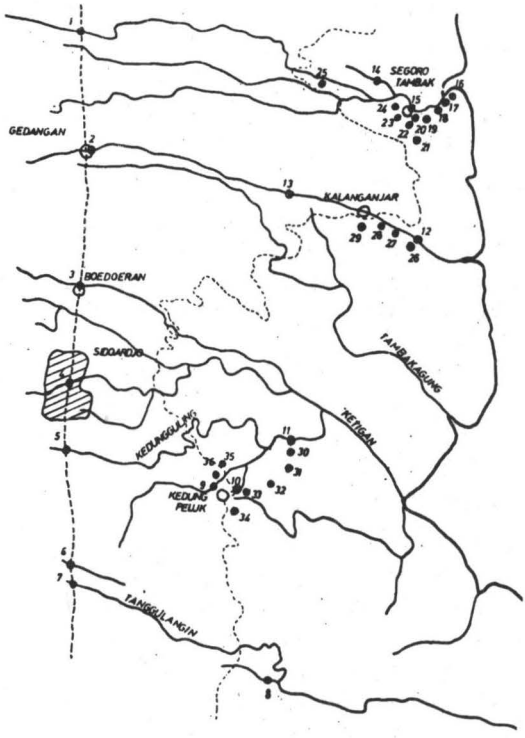



*Abb. 2:*
*Probestellen in Fischteichen und in Kanälen im Flußdelta des Brantas*

Tabelle 6

| Tag | Rückstände (total) ppm | No. Wasserprobe | Mortalität v.P. javanicus in den Reusen | Fische neu eingesetzt |
|---|---|---|---|---|
| – 2 | 0,0005 - 0,0008 | 1,7,8,9, 10, 13 | 0 % | + |
| – 1 | 0,0005 - 0,0008 | 1, 7, 8, 9, 10, 13 | 0 % | – |
| 0 (Behandlung) | 0,18 - 0,55 | 19<br>20 | (6) 60' (100%)<br>(7) 43' (100%) | – |
| 1 | 0,0082 | 71 | (6) $3^h$ 6' (100%)<br>(7) $3^h$ (100%) | + |
| 3 | 0,0015 | 84 | (6) $22^h$ (100%)<br>(7) $23^h$ (100%) | + |
| 5 | 0,00087 | 87 | 0 % | + |
| 8 | 0,00058 | 121 | 0 % | – |
| 15 | 0,00042 | 153 | 0 % | – |

Unsere Arbeiten über die Wirkung von Endosulfan auf die Umwelt haben gezeigt, daß derzeit selbst nach Großeinsätzen keine unduldbaren Rückstände auftreten.

Weitere Arbeiten sind von uns begonnen, um ein möglichst umfassendes Bild der Wirkung von Thiodan auf die Umwelt zu erhalten.

## Literatur

(1) H. Maier-Bode, Residiue Reviews. 22, 1968, S.1

(2) P.A. Greve, (Rijksinstituut voor de Volksgezondheid, Utrecht). Vortrag auf dem 22. Symposium International de Phytopharmacie et de Phytiatrie

(3) K. Aurand, F. Herzel, F. Höffken, P. Koppe, W. Niemitz, J.F. Sievers, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin. WaBoLu-Bericht 1/70

Dr. S. Gorbach
Farbwerke Hoechst AG
6230 Frankfurt (Main) 80
Postfach 80 03 20

## Diskussion

Es wird bemerkt, daß in Holland als zulässige Toleranzgrenze 0,5 ppm gelten, während die WHO 2 ppm empfiehlt. Bei der Rückstandsanalyse in Fischen ist neben Fragen der Analysentechnik vor allem auch der Abbau von Thiodan im Fisch, insbesondere in der Leber, zu berücksichtigen. Nach mitgeteilten Untersuchungsergebnissen wurden in Recovery-Experimenten 70-80% des zugesetzten Thiodans wiedergefunden. Es wird vermutet, daß die Rückstände oberflächlich an der Haut absorbiert sind. Analog findet sich im Warmblüter-Organismus in

Muskeln und Fett auch kein freies Thiodan, sondern nur das Sulfat. Über den Abbau des Thiodans durch die Grünalgen Chlorella und Scenedesmus laufen noch Untersuchungsserien; auf Grund von Beobachtungen in Java schien es, daß sich Algen nach Thiodanapplikation besonders gut vermehrten. Vom DDT wird behauptet, daß es eine 75 %ige Depression der Photosynthese bewirke.

Zu den Thiodan-Immissionen im Rhein führt der Vortragende aus, daß man ursprünglich gar nicht an die Möglichkeit einer Verunreinigung des Flusses gedacht habe, da der Herstellungsprozeß an sich abwasserfrei verlaufe. Durch monatelange Untersuchungen wurde dann festgestellt, daß unkontrollierte Freisetzung an sich kleiner und kleinster Mengen über die Abluft oder durch Abwaschen mit dem Regen für die Verunreinigung des Flusses verantwortlich ist. Es werden zur Beseitigung dieser Mißstände Investitionen von insgesamt 2,9 Millionen DM notwendig sein, um die Konzentration von aus der Fabrikation stammenden Rückständen in Rhein und Main herabzusetzen, und so den Wünschen und Bedürfnissen der Öffentlichkeit nachzukommen. Das Argument, daß das Fischsterben auf Thiodan zurückzuführen sei, könne nicht aufrecht erhalten werden.

# The fate and effects of Frescon molluscicide in aquatic systems

*by K.I. Beynon*

## Summary

Frescon is effective for the control of aquatic snails that act as the intermediate host of the schistosomes that produce bilharziasis in humans. The side effects of Frescon following its application to aquatic systems are discussed including its degradation routes in water, plants, soils, fish and mammals. The effects of Frescon on living things including plants, fish and insects are described.

Frescon breaks down readily to form triphenylcarbinol in waters, soils, and plants and these compounds are of a low order of acute and subacute toxicity to mammals. Triphenylcarbinol is the main residue of environmental consequence. Whilst Frescon and triphenylcarbinol are lipophilic they will not be stored in animal fat since mammals convert them to hydroxylated derivatives which are readily excreted.

Frescon, triphenylcarbinol and morpholine are not toxic to plants. Frescon has some slight effects on some insects but the other compounds have not. Frescon ist toxic to some species of fish but fish kills can be minimised by careful selection of the dosage rate and application technique.

## The fate and effects of Frescon molluscicide in aquatic systems

Bilharziasis is, after malaria, the most prevalent parasitic disease of humans in tropical and sub-tropical countries. It is a major problem in South America, Africa, the Middle East, China and Japan. The disease is debilitating rather than killing and, at a conservative estimate, there are 200 million sufferers from it in the world. The disease is caused in humans by infection with a trematode (schistosome) worm 1 - 2 cm long by 1 mm thick.

The worm has a secondary host an aquatic snail which thrives in warm, slow-moving waters in tropical and sub-tropical areas. The snail lives in ponds, rivers and streams and bilharziasis has also become a problem as a result of several man-made lakes in tropical countries.

The life cycle of the parasite is shown in Figure 1. The eggs are passed out in either the human urine or faeces depending on the species of the schistosome. The eggs hatch in water and miracidia are released. These have some twelve hours to reach a snail which can act as intermediate host. Inside the snails the miracidia change into sporosysts. The sails live for some eight months and infected snails release cercariae into the water after 3 - 25 weeks depending on the water temperature. The cercariae have some seventy hours to find a human host. They can enter the human through the skin in about 8 minutes and the skin need not be broken for them to enter. Once in the body the cercariae shed their tails. Some get to the lungs and liver and become adults, pair and make their way through the bloodstream to their final resting

site in peripheral blood vessels. They mate and the female lays eggs in the venous system. The eggs find their way into the urine or faeces and thus the cycle is complete. Eggs are likely to appear in the faeces or urine about 8 - 10 weeks after infection.

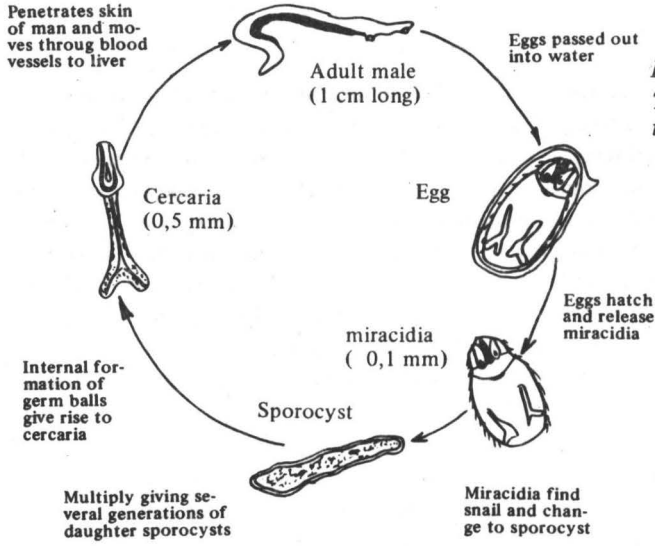


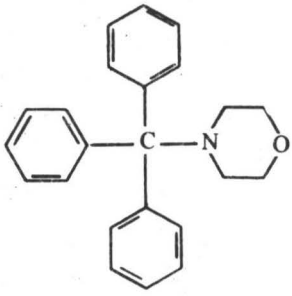

*Figure 1: The life cycle of the Schistosome*

Control of bilharzia is possible (Figure 2) by the use of drugs which kill the schistosomes in the human. Improved sanitation would help to control the spread of the disease. Control can also be achieved by eliminating the snails either by the use of chemicals or by making the habitat unsuitable for snail life. A combination of all of these will be required for the effective in killing the snails. One of these is niclosamide and the other compound is Frescon which I would like to discuss.

1. Use of drugs to kill the schistosome in the human host.
2. Improved sanitation and health education.
3. Killing of snails using chemicals.
4. Modification of snail habitat to render it less suitable.

*Figure 2: Control of Bilharzia*

Frescon is also of use in aquatic systems for the control of diseases other than bilharzia. In England it has been used successfully to kill the snails that act as the intermediate host of the parasite (Diplostomum spathaceum) that infect and produce blindness in fish including trout (Salmo gairdnerii). The structure of Frescon is shown in Figure 3.




**N-trityl morpholine**
**Trifenmorph**
**Frescon**

**Water solubility below**
**0,1 ppm at 25° C**

*Figure 3:*

The concentration of Frescon in the water required to kill the snail will depend on the time of exposure (1) (Figure 4). It is evident that a high level of kills can be obtained at up to 0.1 ppm for twenty-four hours of exposure. The molluscicidal activity of Frescon is specific and is limited to Gastropoda such as most Basommatophorae and a few Prosobranchiatae. Other molluscs are not susceptible to Frescon at realistic concentrations.

| Snail species | Concentration of molluscicide (ppm) 1 hr exposure | | 24 hr exposure | |
|---|---|---|---|---|
| | $LC_{50}$ | $LC_{90}$ | $LC_{50}$ | $LC_{90}$ |
| Australorbis glabratus | 0.20 | 0.34 | 0.025 | 0.042 |
| Bulimus truncatus | 0.45 | 1.0 | 0.052 | 0.10 |
| Biomphalaria pfeifferi | 0.13 | 0.25 | 0.014 | 0.023 |

*Figure 4: Concentrations of Frescon required to kill snails (1)*

Though Frescon is not active against the eggs of snails it is effective against all other stages and hatching snails are killed. Reinfestation with snails can thus be prevented by retreatment of the water system after a few weeks. However, a cheap and elegant method has been devised for treating flowing water systems. In this procedure Frescon is added continuously to the flowing water at concentrations of between 0.025 - 0.1 ppm over a period varying from a few days to 4 weeks (Figure 5 ). The water flow transports Frescon efficiently to all parts of the water system and good control of snails is obtained and the snails that hatch from the eggs are also killed. The method of application is cheap especially as a low concentration is used. Direct application by spraying is necessary for the treatment of static water systems and granular formulations may be more suitable in such situations.

The present paper is mainly concerned with the side effects of Frescon following its application to water systems. During the rest of the paper I wish to discuss (Figure 6) the degradation of Frescon in an aquatic environment, the movement of residues, and the possible effects of Frescon on living things those in the water.

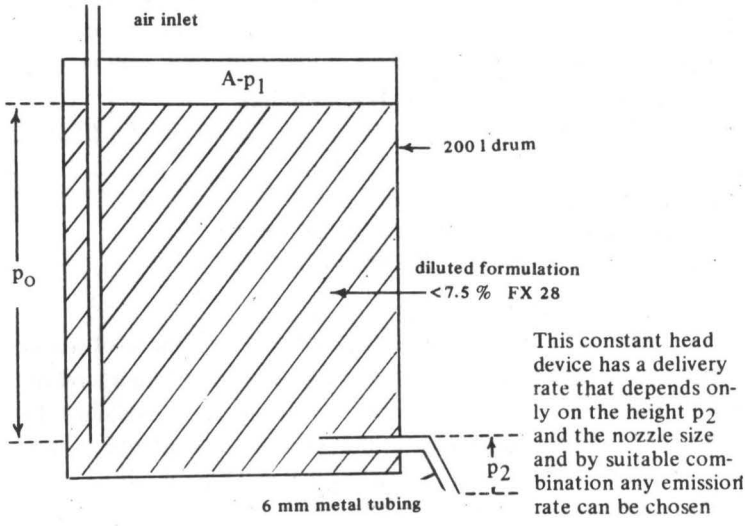



*Figure 5: A dispenser (Marriotte's bottle) suitable for applying Frescon to flowing water*

1. How does Frescon degrade in aquatic systems?

   (a) In the water.
   (b) In the mud.
   (c) In the plants
   (d) In the fish

2. How do the residues move following application?

   (a) From water to sediment.
   (b) To crops sprayed with the treated water.

3. What are the effects of Frescon?

   (a) On aquatic fauna including fish.
   (b) On aquatic flora
   (c) On vertebrates.

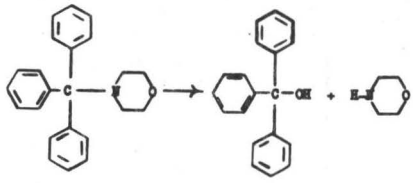
*Figure 6: Side effects of Frescon following its use for bilharzia control*

## Degradation of Frescon in an aquatic system

### *(a) Water*

Frescon hydrolyses in water to form triphenylcarbinol (2) (Figure 7). The rate of hydrolysis is strongly dependant on the pH of the water. Frescon will hydrolyse relatively rapidly in acid waters but pH values below 7 are uncommon in areas where snail control is necessary. In Africa most of the water system are rather alkaline. The pH of the Nile ranges annually between 7.7 and 8.2 near Cairo and between 7.9 and 8.8 near Khartoum. Where the pH of the water is

within the lower range ie. 7.0 - 7.5, the use of higher initial concentrations of molluscicide and shorter application times are normally needed. In flowing water where the pH is less than 7.0 Frescon is unlikely to be sufficiently stable for prolonged molluscicidal action. The rate of hydrolysis of Frescon is not affected by sunlight.



| pH | $t_{\frac{1}{2}}$ Time (hours) for 50 % of the Frescon at 0.05 ppm to be hydrolysed |
|---|---|
| 6.5 | 3 |
| 7.1 | 10 |
| 7.4 | 28 |
| 8.0 | ~ 100 |
| 9.0 | ~1000 |
| | $10g_{10}(t_{\frac{1}{2}}) = pH-6$ |

*Figure 7: Hydrolysis of Frescon*

*(b) In the mud*

The Frescon in the water and the triphenylcarbinol formed from it will gradually be adsorbed onto any mud or sediment that is present.

The degradation of Frescon has not been studied in soil under anaerobic conditions (3) is shown in Figure 8. Rapid conversion occurs of Frescon to tri-

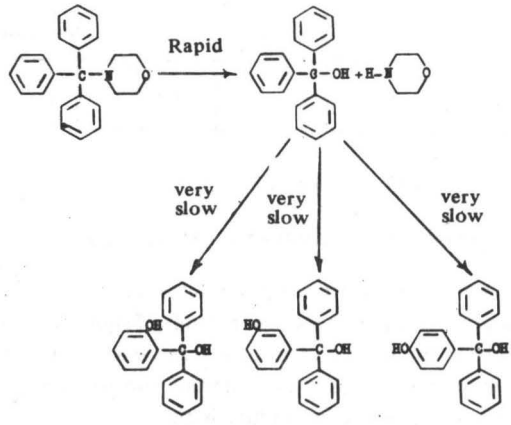



*Figure 8: Breakdown of Frescon in soil under aerobic conditions*

phenylcarbinol and very little unchanged Frescon remains in soil within a few weeks of application. Triphenylcarbinol is thus the principal residue that persits but it is slowly converted to hydroxylated derivatives. Hydroxylation reactions are uncommon in soils although they occur readily in plants and animals. The hydroxylation reactions that were observed in soils were probably assosiated with the soil micro flora.

### *(c) In plants*

Some Frescon is likely to be taken up by plants that are growing in treated water. Rice plants have been grown in water that has been treated with radio-labelled Frescon (3) (Figure 9) and excessive dosage levels were used in order to magnify any possible effects.

The water in which the rice was growing received 16 weekly applications of $^{14}C$-Frescon at 0.25 ppm and the rice was sampled two weeks after the final application

| Compound | Structure | Residues at harvest time (ppm)* | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Rice Grain | Stem and leaves | Soil |
| Frescon | $Ph_3C$-N O | < 0.05 | 1.0 | 0.2 |
| Triphenylcarbinol | $Ph_3C$-OH | 0.9 | 3.0 | 0.5 |
| o-Hydroxytriphenyl-carbinol | OH -C($Ph_2$)OH | < 0.05 | 0.1 | - |
| m- and p-hydroxy triphenylcarbinol | OH C($Ph_2$)OH | < 0.05 | 0.1 | - |
| Glycosides of triphenyl-carbinol and hydroxy triphenylcarbinol | – | 0.20 | 0.21 | - |
| Unextracted activity | | 0.40 | 1.5 | 0.08 |
| Total | – | 1.5 | 5.9 | 0.78 |

* As equivalent ppm of Frescon

*Figure 9: Residues of $^{14}C$-Frescon and its metabolites in rice at harvest*

Residues of triphenylcarbinol and hydroxylated triphenylcarbinol were present, as in soils, together with glycosides of these compounds. Triphenylcarbinol was the compound present in highest concentration. In view of the particularly large amounts of Frescon used in these experiments the concentration of residues found in the plants do not seem unduly high.

### *(d) In fish*

When fish were exposed to Frescon in water at 0.2 ppm the residues (Figure 10) increases in proportion to the time of exposure (4). There was considerable concentration of residues from the water and after 4 hours the residues in the

fish were fifty times the concentration in the water. In these studies most of the Frescon was in suspension and not in solution and the high residues in the fish might be due to the filtration of the solid particles from the water in the gill system of the fish.

Harlequin fish (Rasbora spp) with an average weight of 250 mg were exposed to a solution of 0.2 ppm of $^{14}C$- Frescon (approximately 4 fish in 1 litre of water)

| Time of exposure of fish | Total residue in fish (ppm) | Initial concentration of $^{14}C$-Frescon in water (ppm) |
|---|---|---|
| 40 min | 3.7 | 0.22 |
| 1 hour | 6.9 | 0.21 |
| 1.5 hour | 5.5 | 0.24 |
| 2 hour | 6.7 | 0.23 |
| 4 hour | 14 | 0.26 |
| 4 hour | 13 | 0.25 |

*Figure 10: Residues in fish following exposure to Frescon*

When fish were transferred from treated water to untreated water the residues were eliminated slowly (Figure 11).

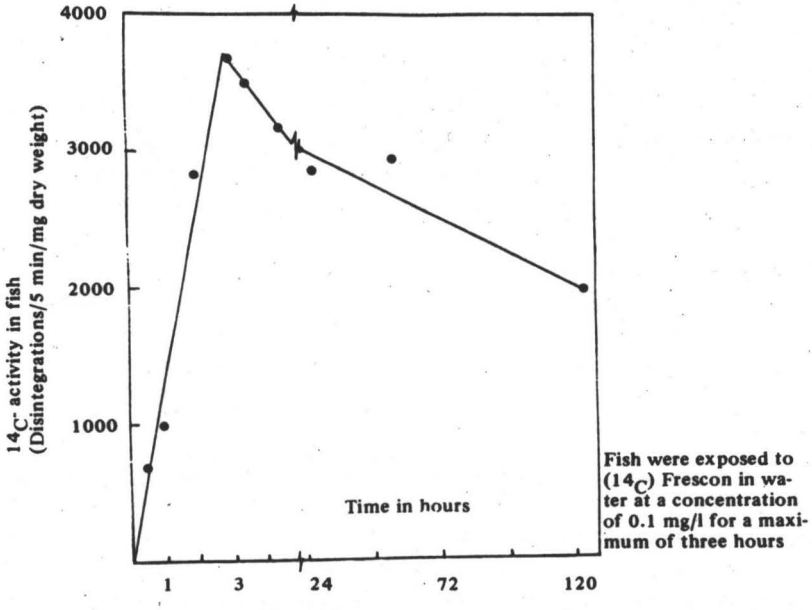


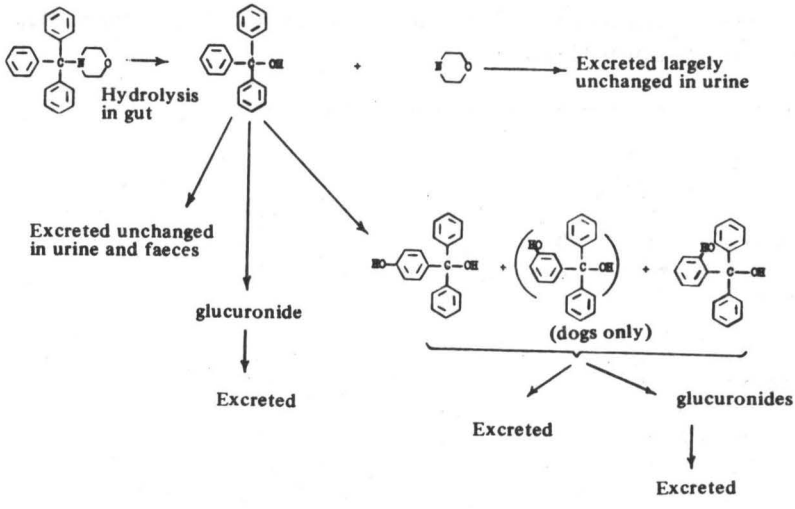

*Figure 11: Uptake and loss of radioactive material from fish*

The only material identified in fish was unchanged Frescon in fish exposed to treated water for thirty minutes. It is likely that metabolism would occur with longer exposure times.

Professor Liebmann of the University of Munich has studied the toxicity of Frescon to fish in connection with the control of the snail Lymnaea truncatula which carries the parasite that produces liver fluke disease in sheep. He showed that the snail could be controlled with Frescon applied at 0.5 kg/Ha to pasture. After treatment the area was flooded with water and no toxicity to trout or carp in the water was observed.

### *(e) In mammals*

Some studies have taken place of the metabolism of Frescon in rats, mice and dogs (4). The metabolism of Frescon itself in rats and dogs was similar to that of a mixture of triphenylcarbinol and morpholine and it is probable that Frescon hydrolyses in the gut prior to adsorption (Figure 12). The morpholine is excreted largely unchanged but triphenylcarbinol is further metabolised to its glucuronide and is also hydroxylated, mainly in the para position, and this derivative also conjugates with glucuronic acid. Some 97 % of a single dose of Frescon is eliminated from rats within 96 hours. The metabolism in rats is similar in its pathway to that in plants but is faster and glucuronide conjugates are formed of glucosides. These conjugates are hydrophilic compounds unlike the original Frescon which is lipophilic.




97 % of a single dose of Frescon was eliminated of which 65 % was in faeces and 25 % in the urine after 96 hours

*Figure 12: Metabolism of Frescon in the rat*

The degradation of Frescon in all of these systems is summarised in Figure 13.

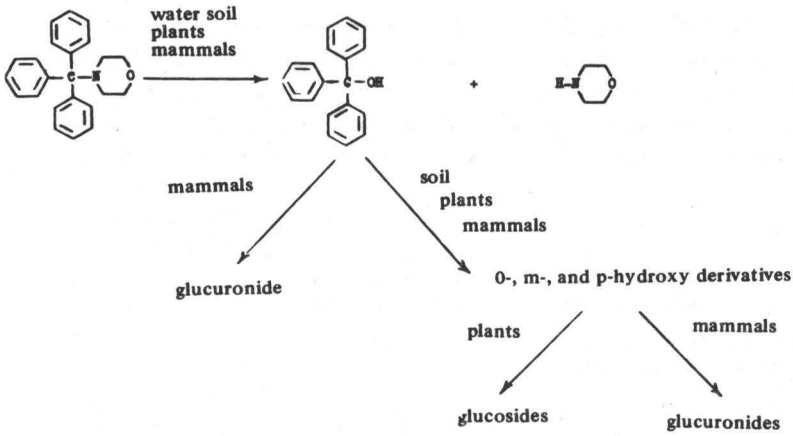



*Figure 13: Summary of the degradation of Frescon in different systems*

Whilst Frescon is the most important residue from the point of view of the biological control of snails, triphenycarbinol is the most important residue from the environmental aspect. It is formed readily from Frescon in soils, waters and plants and its subsequent conversion is slow except in animals. Although Frescon and triphenylcarbinol are lipophilic compounds their residues are unlikely to be stored in mammalian fat for in mammals they are converted to hydrophilic derivatives and are excreted.

## Movement of residues

The application of Frescon in a bilharzia control campaign often requires that the product is applied throughout large irrigated systems. Frescon and triphenylcarbinol, its hydrolysis product, will gradually become adsorbed onto the mud and sediment. However, effective snail control has been observed for many miles from the point of application

Many of the water systems to which Frescon will be applied are used for the irrigation of crops. A large number of different crops have been analysed for possible residues of Frescon and triphenycarbinol (Figure 14), but residues have not been detected. These studies have included root crops, and crops that grow above ground and have included spray irrigation as well as ground irrigation. It is apparent that these residues in crops are insignificant and that no appreciable transfer of material occurs in this way.

## The effects of Frescon

Finally I would like to discuss the effects of Frescon on living things.Frescon and triphenylcarbinol are of a very low order of toxicity to mammals (5) (Figure 15). The acute oral toxicity of Frescon varies depending on the solvent used and the lower values are related to the toxicity of the solvent rather than the molluscicide. Administered percutaneously to rats, Frescon produced no

ill-effects at 1000 mg/Kg. Frescon fed in the diets of rats at 100 ppm for 90 days produced no significant effect. Calves and sheep withstood 500 ppm in their diet for one week without effect.

It is also important to consider the effects of Frescon and triphenylcarbinol on the living things in the aquatic environment in which it is used.

| Sample | Method of application of irrigation water | Dosage level (ppm Frescon) of irrigation water | Residues of compound named (ppm) | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Frescon | Triphenyl-carbinol |
| Potato tubers (unpeeled) | Intermittent overhead spray | 0.05 | < 0.01 | < 0.01 |
| Tomatoes | ,, | 0.05 | < 0.01 | < 0.01 |
| Beetroot | ,, | 0.05 - 0.025 | < 0.02 | < 0.02 |
| Onions | ,, | 0.05 - 0.025 | < 0.01 | < 0.01 |
| Potato tubers (unpeeled) | Channel irrigation | 0.05 - 0.025 | < 0.01 | < 0.01 |
| Onions | ,, | 0.05 - 0.025 | < 0.01 | < 0.01 |
| French beans (dried) | ,, | 0.05 - 0.025 | < 0.01 | < 0.01 |

*Figure 14: The analysis of crops and soil for residues of Frescon and its breakdown product triphenylcarbinol - 1967 field trials in Rhodesia*

| Test | Sample | Result |
|---|---|---|
| Acute oral toxicity to CFE rats | Frescon in EC<br>Frescon in DMSO | 100 mg/kg<br>1200-1600 mg/kg |
| Acute oral toxicity to chickens | Frescon as powder or EC | >1000 mg/kg |
| Acute oral toxicity to ducks | Frescon as powder or EC | >1000 mg/kg |
| Acute percutaneous toxicity to CFE rats | Frescon in DMF | >1000 mg/kg |
| Subacute toxicity 90 day oral feeding to rats | Frescon incorporated in diet | No effect at 100 ppm level |

Triphenylcarbinol: - No effects when fed to rats for 13 weeks at 80 ppm.
Acute toxicity to rats: - 2000 mg/kg

Morpholine: - Acute oral toxicity to rats: - 1000 mg/kg

*Figure 15: Summary of mammalian toxicity of Frescon, triphenylcarbinol and morpholine*

### *(a) Effect on plants*

Frescon and triphenylcarbinol are not phytotoxic to plants (6). It has been shown that irrigation of rice and cotton with water containing 5 or 10 times normal concentration of Frescon for snail control had no effect on the growth of rice or cotton. There were no adverse effects when cotton and rice plants received an overhead spray of Frescon at 1 - 8 kg/ha (active) which is far in excess of the likely spray rates.

*(b) Effects on aquatic fauna*

Boyce, Crossland and Shiff (7) examined the fauna before and after treatment of a lake with Frescon at 0.2 ppm (Figure 16). Whilst reductions in numbers were noted it is doubtful if the differences are significant except for the Copepoda.

| Fauna | | Numbers before treatment | Numbers after treatment |
|---|---|---|---|
| Turbellaria | (Flatworms) | 10 | 6 |
| Nematoda | (Roundworms) | 43 | 10 |
| Rotifera | (Rotifers or wheel animalcules) | 3 | 78 |
| Oligochaeta | (Earth and fresh water worms) | 7 | 6 |
| Cladocera | (Water fleas) | 145 | 103 |
| Ostracoda | (Mussel or seed shrimps) | 12 | 3 |
| Copepoda | (Copepods | 2521 | 1367 |
| Ephemeroptera | (Mayflies) | 302 | 206 |
| Chironomidae | (Midges) | 54 | 27 |
| Acari | (Mites) | 22 | 3 |

*Figure 16: Effects of Frescon on pond fauna. Before and after treatment at 0.2 ppm*[1]

In subsequent studies in an English lake no significant decreases in invertebrates were observed (8) Figure 17.

| Fauna | Initial numbers | Numbers 7 days from treatment at 0.025 ppm | Numbers 14 days from first treatment and on day of a second treatment |
|---|---|---|---|
| Corixidae sigaria sp (Water boatman) | 96 | 290 | 731 |
| Amphipoda (Crustaceans) | 5 | 39 | 21 |
| Isopoda (Crustaceans) | 4 | 36 | 7 |
| Aquatic insect larvae | 1 | 14 | 2 |
| Hirudinea (Worms including leeches) | 7 | 2 | 5 |

*Figure 17: Effect of Frescon on fauna in an English lake*

Overall Frescon has no activity turbellarians, trematodes, arthropods and arachnids. The majority of oligochaetes are not affected but certain species of aquatic leeches are susceptible.

It is important that a molluscicide that is used for aquatic snail control should have as low a fish toxicity as possible. Destruction of fish would result

in an undesirable increase in the numbers of many insect larvae, including chironomids and mosquitoes. It would also result in a loss of food in those areas where the fish are eaten by humans. The effect of Frescon on fish has been examined in some detail therefore and the results (9) are summarised in Figure 18.

| Species | $LC_{50}$ in ppm for given exposure time | | |
|---|---|---|---|
| | 4 hours | 24 hours | 10 days |
| Lebistes reticulatus | 3.0 | 0.25 | – |
| Carassius auratus | 0.22 | 0.067 | – |
| Rasbora heteromorpha | 0.042 (0.2 as granule) | 0.032 (0.05 as granule) | – |
| Tilapia melanopleura | – | – | 0.03 |
| Tilapia mossambica | – | – | 0.11 |

$LC_{50}$ for two hour exposure of frog larvae was 0.3 - 1 ppm and for toad larvae was 0.68 - 2 ppm.

*Figure 18: The Toxicity of Frescon to fish (9)*
*Applied as an emulsfiable concentrate except where indicated*

The tests with harlequins (Rasbora sp) and guppies (Lebistes sp) were in 2 litre tanks indoors. The tests with goldfish (Carassius sp) were in 6 litre aquaria. The tests with Tilapia were in ponds out of doors. Fish of the genus Tilapia are important as a food throughout Africa and are realistic test animals. The tests in Figure 18 were all made using an emulsifiable concentrate formulation based on tetrachloroethylene apart from the two results indicated for harlequins.

It is evident that the fish of different species vary conciderably in their susceptibility to Frescon. It is clear that if Frescon were introduced into fish farms to control snails at 0.05 ppm then the number of deaths of Tilapia mossambica would be insignificant but most (90 %) of the Tilapia melanopleura would be killed. It is also evident from the results that applications as granules are far less toxic than application as an emulsifiable concentrate. The difference is due partly to the lower toxicity of the components of the granules and also to the placement of the granules which are applied to the bottom where the snails are concentrated but where the fish are not. The use of granules in this way shows considerable promise for use in static water where fish mortality has to be avoided.

In a large trial in England Frescon was applied over the whole of a reservoir at 0.025 ppm and whilst some sticklebacks (Gasterosteus aculeatus) were killed there were no deaths of rainbow trout (Salmo gairdnerii). It appears that fish deaths can be minimised by suitable selection of dosage level and formulation and by suitable placement of the Frescon.

Triphenylcarbinol and morpholine, the breakdown products of Frescon, are not toxic to fish. The toxicity of Frescon to frogs and toads has been studied (10).

The $LC_{50}$ to larvae is shown in Figure 18 and it has been shown that the toxicity is more associated with the constituents of the formulation than with Frescon itself. Other formulations that are being developed are less toxic. Frescon is unlikely to affect adult frogs and toads at the concentrations that are used for bilharzia control.

## Conclusions

Frescon decomposes in water, plants and soils to form triphenylcarbinol.

Frescon and triphenylcarbinol are of low order of toxicity to vertebrates. Whilst they are lipophilic compounds they will not be stored in animal fat since animals convert them to hydroxylated derivatives which are excreted.

The degradation product triphenylcarbinol has no effect on aquatic plants and fauna. Frescon itself has no effect on plants and has little effect on pond animals apart from the snails and some fish. Whilst Frescon, like most other effective molluscicides has an effect on fish, mortality can be minimised by the selection of suitable application techniques.

## References


(1) C.B.C. Boyce, T.W. Tyssul Jones and W.A. van Tongeren: **Bulletin Wld. Hlth. Org. 37, 1967, 1.**

(2) K.I. Beynon, N.O. Crossland and A.N. Wright: **Bulletin Wld. Hlth. Org. 37, 1967, 53.**

(3) K.I. Beynon and N.A. Wright: **Bulletin Wld. Hlth. Org. 37, 1967, 65.**

(4) M.H. Griffiths, D. Phil. **Thesis University of Oxford, 1968.**

(5) V.K.H. Brown, D.E. Stevenson and A.I.T. Walker: **Bulletin Wld. Hlth. Org. 37, 1967, 73.**

(6) T. Chapman: **Bulletin Wld. Hlth. Org. 37, 1967, 43.**

(7) C.B.C. Boyce, N.O. Crossland and C.J. Shiff: **Nature 1966.**

(8) N.O. Crossland, A.J.A. Pearson and M.S. Bennett: **In press.**

(9) C.J. Shiff, N.O. Crossland and D.R. Millar: **Bulletin Wld. Hlth. Org. 36, 1967, 500.**

(10) V.K.H. Brown, D. Hubble: **Tunstall Laboratory. Unpublished results.**



**K.I. Beynon**
**Analytical Chemistry Division,**
**Shell Research Limited,**
**Woodstock Agricultural Research Centre,**
**Sittingbourne, Kent.**

# Bestimmung und Abbau von Dithianon, Pyridinitril und Flurenol in Böden und Gewässern

*von H. Sieper*

Dem Hersteller von Pflanzenschutzmitteln in Deutschland wird neuerdings durch Gesetz und Verordnung zur Auflage gemacht, das Rückstandsverhalten eines pestiziden Wirkstoffes nicht nur auf dem für die Behandlung vorgesehenen Erntegut, sondern auch im Boden und Wasser zu untersuchen. Der Gesetzgeber will dadurch sicherstellen, daß persistente Pestizide erkannt und Kumulationen in der Biozönose verhindert werden.

Das folgende Referat befaßt sich mit der Bestimmung von drei durch Merck, Darmstadt, entwickelten Wirkstoffen. Zunächst sollen die Versuche zur Erarbeitung brauchbarer Analysenmethoden beschrieben und anschließend erste Ergebnisse über den Abbau der Verbindungen im eutrophen Wasser und im Boden mitgeteilt werden.

## I. Struktur und Eigenschaften von Dithianon, Pyridinitril und Flurenol

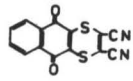
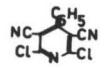
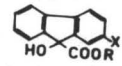
| | Dithianon | Pyridinitril | Flurenol-ester |
|---|---|---|---|
| Formel |  |  |  |
| | I | II | III (R=$C_4H_9$, X=H)<br>IV (R=$CH_3$, X=Cl) |
| Chemische Bezeichnung | 1,4-Dithiaanthrachinon-2,3-dicarbonitril | 2,6-Dichlor-4-phenyl-pyridin-dicarbonitril-3,5 | 9-Hydroxyfluoren-carbonsäure-(9) (für R=X=H) |
| Schmp. | 230° C | 208/211° C | 71° C (III)<br>152° C (IV) |
| Dampfdruck Torr/20° C | $5 \times 10^{-7}$ | $2 \times 10^{-8}$ | $1{,}8 \times 10^{-5}$ (III)<br>$2{,}5 \times 10^{-5}$ (IV) |
| Löslichkeit in dest. $H_2O$/20-25° | 0,5 mg/l | 1 mg/l | 40 mg/l (III)<br>18 mg/l (IV) |

*Tabelle 1*

***Dithianon*** (I) ist ein breit wirksames Fungizid mit starker Sofort- und guter Dauerwirkung im Obstbau. Formuliert ist es unter dem Namen Delan$^R$ Handelsprodukt.

***Pyridinitril*** (II) hat ebenfalls ausgezeichnete fungizide Eigenschaften, besonders gegen Schorfkrankheiten. Eine Anwendungsform ist unter der Bezeichnung Ciluan$^R$ im Handel.

***Flurenol*** ist der Trivialname für 9-Hydroxyfluorencarbonsäure- (9). Die Verbindung wird bevorzugt als Methyl- oder Butylester verwendet, wobei der Substituent X am Fluorenring Wasserstoff oder Chlor sein kann (III bzw. IV).

Hauptanwendungsgebiet der zur Gruppe der Wachstumsregulatoren gehörenden Verbindungen (Formulierungen sind als Aniten[R] und CF 125 handelsüblich) ist die selektive Bekämpfung von Unkräutern im Getreide und die Bewuchsdämpfung von Grünflächen.

Die Verbindungen besitzen einen niedrigen Dampfdruck. Sie sind mäßig bis gut löslich in mittelpolaren organischen Lösungsmitteln wie Methylenchlorid. Die Löslichkeit in Wasser ist sehr gering. Sie beträgt bei Raumtemperatur für Dithianon 0,5 ppm, für Pyridinitril 1 ppm und für die Flurenole je nach Art der Substituenten 40 bzw. 18 ppm.

## II. Bestimmungsverfahren für Wasser

Das Wasser wurde einem fischreichen Teich bei Darmstadt entnommen. Es war trübe im Aussehen und hatte einen schwach fauligen Geruch. Der pH-Wert lag bei 8,0, der Abdampfrückstand betrug 285 mg/l, der Glührückstand 125 mg/l. Das Wasser wurde sowohl für die Erarbeitung der Analysenverfahren, als auch für die später zu beschreibenden Abbauversuche unfiltriert eingesetzt.

Von der experimentellen Arbeitstechnik her gliedert sich ein Rückstandsverfahren in die drei Teile Extraktion, Reinigung des Extraktes und Bestimmung des Wirkstoffes. Die Analysenmethoden für die 3 Wirkstoffe sollen in dieser Reihenfolge beschrieben werden.

### 1. Extraktion

Die wichtigsten Literaturmethoden für die Extraktion organischer Pestizide aus dem Wasser sind die folgenden

1. Filtration durch eine mit Aktivkohle gefüllte Säule. Der im Wasser gelöste Wirkstoff wird durch Adsorption angereichert und kann durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel wieder desorbiert werden. Das Verfahren ist in den USA zur Anreicherung von Pestiziden aus dem Trinkwasser standardisiert - bis zu 20 000 l können in einem Arbeitsgang untersucht werden.

2. Flüssig-flüssig-Extraktion nach einem Verfahren, das im Prinzip der flüssig-flüssig-Chromatographie entspricht (1). Eine inerte feste Phase wird mit einer organischen, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit imprägniert. Das Wasser wird kontinuierlich durch die Säule filtriert. Dabei wandert das Pestizid in die stationäre flüssige Phase und kann anschließend wieder durch ein geeignetes organisches Lösungsmittel extrahiert werden.

3. Größere Flüssigkeitsmengen lassen sich nach der kontinuierlichen Extraktionsmethode nach *Kahn* und *Wayman* (2) extrahieren. Das im Prinzip einer Soxhlet-Extraktion entsprechende Verfahren läßt sich nur für thermisch hinreichend stabile Wirkstoffe einsetzen und findet bevorzugt für Substanzen Anwendung, deren Verteilungskoeffizienten unbekannt sind.

4. Flüssig-flüssig-Verteilung in einer Apparatur, bei der die eine Phase mit Hilfe einer Pumpe kontinuierlich durch die andere Phase gedüst wird (3). Das Verfahren ist besonders für empfindliche Wirkstoffe geeignet, da bei Zimmertemperatur gearbeitet wird.

5. Multiplikative Ausschüttelung in einer größeren Zahl von Scheidetrichtern. Das Verfahren arbeitet nach dem Prinzip einer Craig-Verteilung.
6. Das Batch-Verfahren (4), die einfachste Anreicherungs-Methode, die immer dann anwendbar ist, wenn der Wirkstoff in Wasser sehr wenig und in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel sehr gut löslich ist.

Letztere Methode wurde für die Extraktion von Dithianon, Pyridinitril und dem Flurenol-ester angewendet. Dazu wurde 1l Wasser nacheinander mit 250, 150 und 100 ml Dichlomethan ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer bei 30° C eingedampft.

## 2. Aufreinigung

Die weitere Reinigung des Extraktrückstandes erfolgte durch Chromatographie an 1 1/2 mm dicken Schichten von Kieselgel. Die präparative Schichtchromatographie (5), die bisher nur in wenigen Fällen für rückstandsanalytische Arbeiten eingesetzt wurde, ist nach unseren Erfahrungen der gebräuchlicheren Säulenchromatographie oft vorzuziehen. Die Vorteile bestehen in einer verkürzten Chromatographiedauer, einer im allgemeinen größeren Trennspezifität und einer sichereren Erkennung der Wirkstoffzone.

Nach der Chromatographie wurde das mit Wirkstoff belegte Sorptionsband unter der Quarzlampe lokalisiert, ausgekratzt und mit Methylenchlorid eluiert.

## 3. Bestimmung

Für die quantitative Bestimmung wurden kolorimetrische Verfahren entwickelt. Die chemischen Reaktionen, die sich bei der Umsetzung der Wirkstoffe zu kolorimetrierbaren farbigen Verbindungen abspielen, sind in Abb. 1 dargestellt.

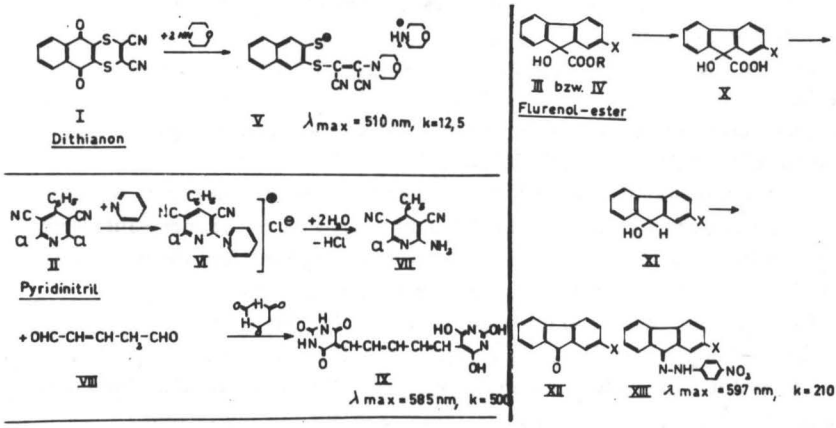



*Abbildung 1*

Läßt man auf Dithianon (I) Morpholin einwirken, so erhält man einen violetten Farbstoff, dessen langwelliges Absorptionsmaximum bei 510 nm liegt. Die Struktur des Farbstoffes ist noch nicht völlig aufgeklärt. Wir nehmen an, daß der Dithiinring durch Morpholin geöffnet wird, wobei das Farbsalz (V) entsteht (6).

Pyridinitril (II) gibt mit einer gepufferten Lösung von Pyridin und Barbitursäure einen kolorimetrierbaren blauen Farbstoff mit einem Absorptionsmaximum, bei 585 nm und einer hohen spezifischen Extinktion (k = 500) (7). Die chemischen Reaktionen, die sich bei der Umsetzung zum Farbstoff abspielen, sind folgende: Der Wirkstoff (II) enthält ein bewegliches Chloratom, das durch Pyridin schon bei Raumtemperatur substituierbar ist. Es entsteht ein Pyridiniumsalz (VI), das sich hydrolytisch zu einem Derivat des 2-Aminopyridins (VII) und Glutacondialdehyd (VIII) aufspalten läßt. Der zersetzliche Aldehyd stabilisiert sich in Gegenwart von Barbitursäure zu einem Dibarbiturat (IX), das auf Grund von Konjugationseffekten tiefblau gefärbt ist. Die Farbreaktion, die durch die Umsetzung des Wirkstoffes mit Pyridin eingeleitet wird, stellt die Verbindung in die Reihe anderer halogenhaltiger Pestizide, für die Bestimmungsmethoden nach der Zincke-König-Reaktion bekannt geworden sind (8).

Die Struktur des Flurenol-esters (III, IV) ist analytisch wenig ergiebig. Die Umsetzung zu einem Farbstoff muß über mehrere Stufen geführt werden: Alkalische Verseifung zur 9-Hydroxyfluorencarbonsäure-(9) (X), Decarboxylierung zu 9-Hydroxyfluoren XI, Oxydation zu Fluorenon (XII) und Kondensation mit p-Nitrophenylhydrazin zum Hydrazon (XIII). Dieses gibt unter alkalischen Bedingungen ein Farbsalz, das bei 597 nm mit großer Empfindlichkeit absorbiert.

Die Kombination von chromatographischer Aufreinigung und selektiver Farbreaktion kann als hochspezifisch für den betreffenden Wirkstoff angesehen werden. Umwandlungs- oder Abbauprodukte, über deren Struktur noch wenig bekannt ist, werden mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht erfaßt.

## III. Rückstände im Wasser

Zur Untersuchung des Wirkstoffabbaues wurden 25 l Teichwasser mit einer Wirkstoffmenge versetzt, die deutlich unter der Sättigungskonzentration lag.

Bei den Flurenolen wurden die Verbindungen III und IV eingesetzt. Da keine signifikanten Unterschiede im Abbauverhalten der beiden Homologen auftraten, sind nachfolgend nur die Daten für IV eingetragen. Das gleiche gilt für den an späterer Stelle beschriebenen Abbau im Boden.

Die Wasserprobe wurde nach gründlicher Durchmischung alle 2 - 3 Tage kurz belüftet, um ein für die Mikroflora und-fauna ausreichendes Sauerstoffangebot aufrechtzuerhalten. Unmittelbar nach der Wirkstoffzugabe und im Abstand von mehreren Tagen wurde je 1 l Wasser entnommen.

Es wurde mit aller Sorgfalt darauf geachtet, daß das Wasser bei den Probenahmen homogen war. Durch Einleiten von Luft unmittelbar vor der Probenahme wurden die am Boden und an der Wand des Vorratsgefäßes haftenden Sedimente abgelöst und möglichst gleichmäßig in der Lösung verteilt.

Die Analysenproben wurden nach dem vorher beschriebenen Verfahren auf Wirkstoffrückstände untersucht. Als Vergleich diente eine Probe destillierten Wassers, das ebenfalls mit Wirkstoff versetzt war.

Die aus je 2 getrennten Einzelbestimmungen ermittelten Rückstandswerte sind in Abb. 2 logarithmisch gegen die Zeit nach der Wirkstoffzugabe aufgetragen und zu Abbaukurven verbunden.

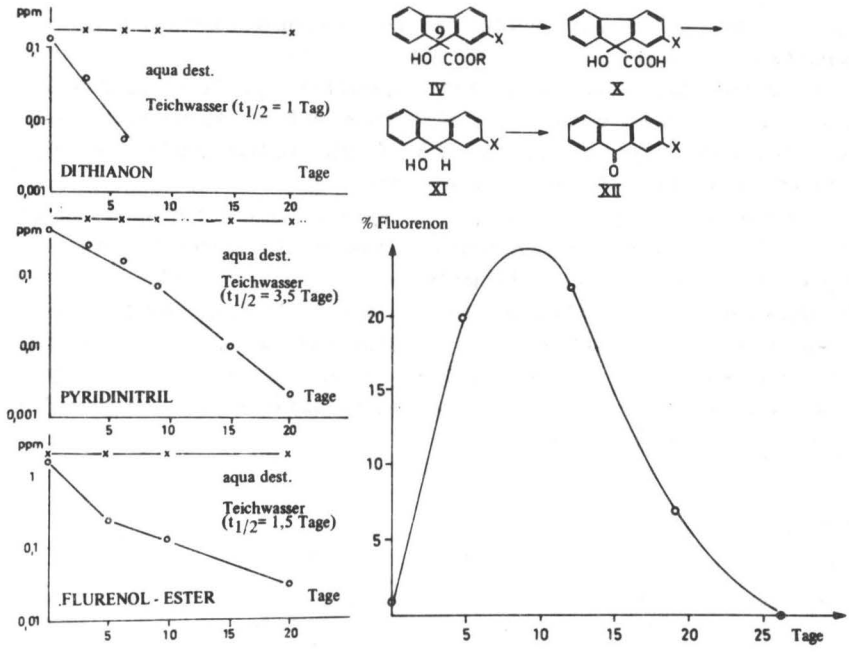



*Abbildung 2 und 4*

Durch die Art der Probenahme repräsentieren die Rückstandsdaten außer dem im Wasser gelösten auch den unter Umständen am Sediment adsorbierten Wirkstoff. Den Diagrammen in Abb. 2 lassen sich folgende Ergebnisse entnehmen:

1. Im destillierten Wasser bleibt die Wirkstoffkonzentration konstant, die Wirkstoffe sind unter sterilen Bedingungen stabil.
2. Im eutrophen Wasser findet ein schneller Abbau statt. Die Rückstandshalbwertszeiten liegen je nach Wirkstoff zwischen 1 und 4 Tagen. Die Mittel sind im Wasser nicht persistent.
3. Aus der Geradlinigkeit der Kurven ist zu entnehmen, daß dem Abbau eine Reaktion 1. Ordnung zugrunde liegt.Es handelt sich wahrscheinlich um einen biologischen Abbau.

## IV. Rückstände im Boden

Erde besteht aus einem außerordentlich komplexen Gemisch von fester mineralischer und organischer Materie, in der Wasser und Luft eingeschlossen sind. Der Abbau eines Pestizids im Boden hängt von einer Reihe von Parametern ab, die sich auch an einem bestimmten Standort laufend ändern: Feuchtigkeit, Temperatur, pH-Wert, Zusammenstzung der anorganischen und organischen Partikel, Population der Mikroorganismen.

Um ein möglichst praxisnahes Bild über den Abbau im Boden zu erhalten, wurden Abbauversuche mit den Wirkstoffen unter Freilandbedingungen durchgeführt. Es muß jedoch betont werden, daß die Versuche bisher nur an einem einzigen Bodentyp unter den während des Versuchszeitraumes gerade herr-

schenden Bedingungen angestellt wurden. Die Ergebnisse lassen daher Verallgemeinerungen nicht zu.

Der untersuchte Boden war ein schwach saurer sandiger Lehm. Eine Bodenanalyse ergab folgende Werte: C 2,01 %, $P_2O_5$ nach Egnér 45 mg/100g, $K_2O$ nach Riehm-Egnér 34 mg/100g, Humus 3,5 %, pH 6,0. Der Feuchtigkeitsgehalt lag während der Versuchszeit zwischen 10 und 20 %.

Auf einer Versuchsparzelle von 20 m Länge und 1 m Breite wurde der Wirkstoff in der handelsüblichen Formulierung aufgespritzt. Die erste Probe wurde unmittelbar, weitere Proben in Zeitabständen von 5 und mehr Tagen bis zu 4 Monaten nach der Applikation entnommen. Als Probenehmer diente ein zylindrisches Stahlrohr von 10 cm lichter Weite, das bis zu 15 cm in den Boden eingedreht wurde. Es wurden Proben von 0 - 5cm, 5 - 10 cm und 10 - 15 cm Bodentiefe entnommen und getrennt untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb.3 graphisch dargestellt.

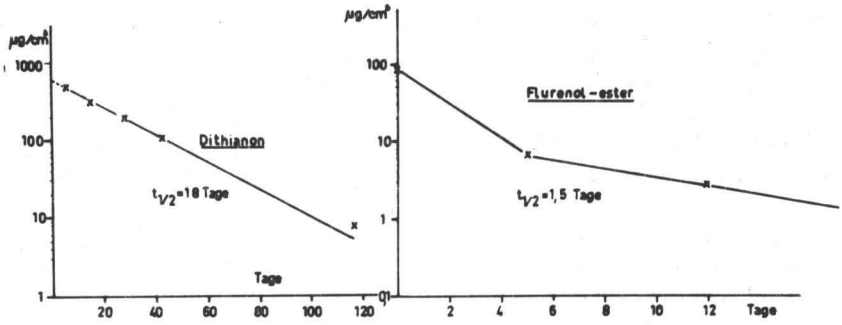



*Abbildung 3*

Über den Abbau gibt es folgendes Bild:

1. Nach einer Versuchszeit von 4 Monaten befanden sich die beiden untersuchten Wirkstoffe nur in den ersten 5 cm. Eine Penetration in tiefere Erdschichten findet nicht statt. Eine unmittelbare Bedrohung des Grundwassers durch Versickerung ist daher nicht zu befürchten.

2. Sowohl Dithianon als auch Flurenol-ester werden im Boden abgebaut. Die Abbaugeschwindigkeiten sind jedoch recht unterschiedlich. ($t_{1/2}$ = 18 Tage für Dithianon, 1,5 Tage für Flurenol-ester). Der Abbau für das beständigere Dithianon ist aber noch so stark, daß ein Verschleppen in eine folgende Vegetationsperiode und damit die Möglichkeit einer Kumulation ausgeschlossen werden kann.

## V. Metabolisierung von Flurenol-ester im Boden

Wird ein Pestizid schnell abgebaut, so wird immer auch die Frage nach Menge und Struktur der Abbauprodukte zu stellen sein. Im Falle des Flurenol-ester gelang es, ein definiertes Abbauprodukt nachzuweisen.

Bei der Frage nach der möglichen Struktur von Abbauprodukten gingen wir von der Überlegung aus, daß ein Angriff wahrscheinlich zuerst auf die Substituenten am C-Atom 9 des Fluorenrings und erst im weiteren Verlauf der Reak-

tion auch auf das chemisch stabilere Ringskelett erfolgt. Die Reaktion könnte über die instabilen Zwischenstufen X und XI zum Fluorenon XII führen (s.Abb.4).

Die für die Erstellung der Abbaukurven eingesetzten Bodenproben wurden daher gezielt auf ihren Gehalt an (X),(XI)und (XII) untersucht.

Während weder Fluorenolcarbonsäure (X) noch Fluorenol (XI) nachweisbar waren, konnte das sehr viel stabilere Fluorenon (XII) dünnschichtchromatographisch identifiziert werden. Eine quantitative kolorimetrische Bestimmung, die analog dem für den Flurenol-ester beschriebenen Verfahren durchgeführt wurde, ergab das in Abb. 4 dargestellte Ergebnis.

In dem Diagramm ist der Fluorenongehalt in Molprozenten des eingesetzten Esters (IV) gegen die Zeit nach der Bodenapplikation aufgetragen. Man sieht, daß die Fluorenonkonzentration, vom Tag 0 beginnend, ansteigt, nach 9 Tagen mit ca. 25 % ihr Maximum erreicht und dann wieder fast symmetrisch auf Null abfällt.

Die Abnahme der Konzentration nach 9 Tagen ist auf einen weiteren Abbau des Fluorenons zurückzuführen. Dies konnte durch Respirationsversuche mit markiertem Flurenol-ester bewiesen werden (9). Nach Bodenapplikation von Flurenol-ester, der am C-Atom 9 markiert war, trat in steigenden Mengen radioaktives $^{14}CO_2$ auf. Das Kohlenstoffatom 9 zwischen den Benzolkernen des Fluorengerüstes wird also eliminiert. Obwohl der weitere Abbau auf Grund der speziellen Markierung nicht verfolgt werden konnte, kann angenommen werden, daß der verbleibende aromatische Rest nach dem für zahlreiche aromatische Pestizide bekannten Abbauschema (10) der Ringhydroxylierung und oxydativen Ringöffnung vollständig bis zum Kohlendioxyd und Wasser metabolisiert wird.

## Literatur


(1) R.H. Burttschell und W.H. Boyle: 157. ACS meeting Philadelphia, Abstr. of papers, 11 R, Abstr. No. 26

(2) L. Kahn und C.H. Wayman: Anal. Chem. 36, 1964, 1340

(3) N. Drescher: Vom Wasser 34, 1967, 224

(4) J.I. Teasley und W.S. Cox: J. Amer. Water Works Assoc. 55, 1963, 1093

(5) H. Halpaap: Chem.Ing.-Techn. 35, 1963, 488; Chemiker-Ztg. 89, 1965, 835; J. Chromatographie 33, 1968, 144

(6) H. Sieper und H. Pies: Ztschr. anal. Chem. 242, 1968, 234

(7) H. Sieper: Mededelingen Rijksfakulteit Landbouwwetenschappen, Gent, XXXIII, (3) 1968, 1293

(8) H.P. Burchfield und P.H. Schuldt: J.agr. food chem. 6, 1958, 106

(9) M. Worschokowsky: Ztschr. Pfl.krankh.u. Pfl.schutz, Sonderheft V, 1970,43

(10) P.C. Kearney und D.D. Kaufmann: degradation of herbicides, 1969, Marcel Dekker, Inc., New York



Dr. H. Sieper
E. Merck AG. Abt. Pflanzenschutz
61 Darmstadt
Frankfurter Str. 250

# Spezifische Probleme bei der Rückstandsuntersuchung in Gewässern

*von F. Herzel*

Grundsätzlich bestehen wohl kaum Meinungsverschiedenheiten darüber, wie man generell eine Bestimmung eines Pflanzenschutzmittels aus Wasser durchführt: Man extrahiert, bereitet den Extrakt auf und nimmt die quantitative Bestimmung vor, meist am Gaschromatographen.

Über die Wahl eines gut geeigneten Verfahrens für die Durchführung der einzelnen Schritte der Analyse hingegen läßt sich viel diskutieren. Hier gehen die Meinungen zuweilen auseinander, und ich habe 2 Punkte ausgewählt, über die ich Ihnen einige Versuchsergebnisse vorlegen möchte, um sie zur Diskussion zu stellen.

Greifen wir uns zunächst den ersten Schritt der Analyse heraus, also die Isolierung aus der wässrigen Phase durch Extraktion. Bei den hierbei getesteten Wirkstoffen möchte ich mich auf Insektizide, insbesondere Chlorkohlenwasserstoff-Insektizide, beschränken; als Extraktionsmittel gilt wohl allgemein Hexan bzw. Petroläther als das geeignetste. Wir verwenden es auch ausschließlich für diesen Zweck.

Die Extraktion erfolgt - soweit nicht kontinuierlich arbeitende Perforatoren verwendet werden - meist in mehreren Schritten, so daß man schließlich durch Vereinigung der einzelnen Lösungsmittel-Anteile zu einem Gesamt-Extrakt kommt.

Ich möchte nun annehmen, daß es im Interesse des Untersuchers liegen sollte, das Volumen dieses Extraktes - und damit die einzelnen Lösungsmittelanteile - möglichst klein zu halten, da dieser Extrakt doch für die eventuelle Durchführung einer Reinigung wieder stark eingeengt werden müßte. Entfällt der Reinigungsschritt - und das ist bei der weitaus größten Anzahl der Oberflächenwasserproben gegeben - so müßte überschüssiges Lösungsmittel vertrieben werden, nur um auf ein für die quantitative Bestimmung geeignetes Volumen zu kommen.

Es ist daher schwer einzusehen, weshalb nicht von vorn herein nur so viel Extraktionsmittel verwendet wird, wie für die praktische Handhabung bei der Durchführung der Phasentrennung unbedingt notwendig ist. Andererseits ist natürlich zu berücksichtigen - und das dürfte hierbei ausschlaggebend sein - daß nach Lage der Verteilungsverhältnisse ein weitgehender Übergang der zu isolierenden Stoffe in die organische Phase gewährleistet ist.

Die Tatsache, daß für eine quantitative Extraktion wässriger Insektizid-Lösungen mit Alkangemischen schon recht geringe Lösungsmittel-Anteile ausreichen, ist nicht unbedingt neu. Ich möchte Ihnen jedoch nochmals einige Beispiele vor Augen führen: (Tabelle 1 und 2)

Tabelle 1 und 2 geben die Resultate wieder, die wir bei der wiederholten Extraktion von 3,5 l wässriger Modell-Lösungen mit Petroläther erhielten. Es zeigt sich, daß schon die ersten Anteile des Extraktionsmittels, also meist weniger als 1 % des Wasservolumens, einen weitestgehenden Auszug bewirken.

| Ausg.-Menge (µg) | Extr.-mittel (ml) | % der Gesamtausbeute Vers. I | Vers. II |
|---|---|---|---|
| 8 | 15 | 73 | 72 |
| | weitere 10 | 16 | 16 |
| | weitere 10 | 11 | 12 |
| 42 | 15 | 92 | 92 |
| | weitere 10 | 4 | 4,5 |
| | weitere 10 | 4 | 3,5 |

*Tabelle 1: Fraktionierte Extraktion von wässrigen Parathion-Lösungen mit Petroläther*

| Nr. | einges. Menge* (µg) | Extr.-mittel (ml) | % der Gesamt - Ausbeute an Lindan | Aldrin | Dieldrin | DDT |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3/3/4,5/4,5 | 10 | 63 | 69,5 | 70,5 | 74,5 |
| | | weitere 10 | 14,5 | 14,5 | 14 | 12 |
| | | weitere 10 | 16,5 | 12 | 12 | 10,5 |
| | | weitere 10 | 6 | 4 | 4,5 | 3 |
| 2 | 3/3/4,5/4,5 | 15 | 77 | 91 | 93 | 100 |
| | | weitere 10 | 16 | 4 | 4 | – |
| | | weitere 10 | 5 | 3 | 3 | – |
| | | weitere 10 | 2 | 2 | – | – |
| 3 | 1,5/2/4/25 | 20 | 86 | 91 | 90 | 90,5 |
| | | weitere 15 | 12 | 8,5 | 9 | 8 |
| | | weitere 15 | 2 | 0,5 | 1 | 1,5 |
| 4 | 1,5/2/4/25 | 25 | 87 | 87,5 | 87 | 88 |
| | | weitere 20 | 13 | 12,5 | 11 | 10,5 |
| | | weitere 20 | – | – | 2 | 1,5 |
| 5 | 1,5/2/4/25 | 40 | 92 | 93 | 96 | 96 |
| | | weitere 30 | 8 | 7 | 4 | 4 |
| | | weitere 30 | – | – | – | – |

*an Lindan/Aldrin/Dieldrin/DDT

*Tabelle 2: Fraktionierte Extraktion von wässrigen Chlorkohlenwasserstoff-Insektizid-Lösungen mit Petroläther*

Zu diesem Fragenkomplex sind vor einiger Zeit aus Holland interessante Untersuchungsergebnisse über die Bestimmung der K-Werte von Chlorkohlenwasserstoff-Insektiziden im System Hexan/Wasser veröffentlicht worden. Ich darf Ihnen hierzu die entsprechende Tabelle mit den ermittelten Daten vorstellen:

| Insektizid | K - Wert |
|---|---|
| Lindan | 1.730 |
| Aldrin | 100.000 |
| Dieldrin | 36.000 |
| Heptachlor | 111.000 |
| H.-epoxid | 40.000 |
| DDT | 91.000 |

$$K = \frac{p}{q}$$

p = Konzentration in der unpolaren Phase

q = Konzentration in der polaren Phase

*Tabelle 3: K-Werte mit Ausgangskonzentration von 1000 µg/ml* *)

Daraus geht hervor, daß beim Lindan, dem ungünstigsten Beispiele, sich bei einem Hexan-Anteil von 1 % noch das 17,3-fache in der organischen Phase anrei-

*) Nach S. Voerman, Bull. Env. Cont. Tox. 4, 1969, 64

chert, also weit mehr als 90 %. Bei den anderen Wirkstoffen liegen noch weit günstigere Verhältnisse vor.

Wenden wir uns nun einem anderen Problem zu: Der Extrakteinengung. Soweit der Rohextrakt aus Wässern noch einer Reinigung unterzogen werden muß oder das Extraktvolumen aus irgendeinem anderen Grunde verringert werden soll, stellt sich die Frage nach einem schnellen, unaufwendigen und vor allem nach einem verlustfreien Einengungsverfahren.

Wir hatten vor einiger Zeit vergleichenden Untersuchungen über Wirkstoff-Verluste beim Einengen organischer Lösungen breiteren Raum gewidmet, und ich möchte Ihnen bei dieser Gelegenheit einen Querschnitt durch die erhaltenen Ergebnisse vorstellen. Dazu haben wir organische Lösungsmittel mit Chlorkohlenwasserstoff-Insektiziden versetzt, an verschiedenen Apparaturen eingedampft und den Kolben mit dem Rückstand nach vollständiger Verflüchtigung des Lösungsmittels z.T. noch verschieden lange Zeiten an der Apparatur gelassen. Wir haben außerdem den Lösungen teilweise anfangs geringe Mengen schwererflüchtiger Stoffe zugesetzt.

| Nr. | Nr. | Zusatz (µl) | Wartezeit | % Rückgew. |
|---|---|---|---|---|
| | 1 | – | 1 Min. | 52 |
| | 2 | 20 Isoamylacetat | – | 74 |
| | | | 1 Min. | 51 |
| | | | 2 Min. | 43 |
| | 3 | 2 Decylacetat | – | 102 |
| | | | 2 Min. | 103 |
| | | | 5 Min. | 101 |

*Tabelle 4: Vakuumrotationsverdampfer; 5 µg Aldrin in Pentan zur Trockne eingeengt*

| Nr. | Zusatz (µl) | Wartezeit | % Rückgew. |
|---|---|---|---|
| 1 | 20 Dimethybutyl-acetat | – | 91 |
| | | 1,5 Min. | 79 |
| | | 3 Min. | 70 |
| | | 5 Min. | 43 |
| 2 | 10 n-Hexylacetat | – | 95 |
| | | 2 Min. | 95 |
| | | 5 Min. | 93 |
| 3 | 5 nOctylacetat | – | 97 |
| | | 2 Min. | 94 |
| | | 5 Min. | 102 |
| 4 | 2 n-Decylacetat | – | 97 |
| | | 2 Min. | 102 |
| | | 5 Min. | 98 |

*Tabelle 5: Vakuumrotationsverdampfer; 5 µg Lindan in Pentan zur Trockne eingeengt.*

| Nr. | eingesetztes Lindan/Aldrin Dieldrin/DDT (µg) | Badtemperatur (°C) | Wartezeit | % Rückgew. an Lindan | Aldrin | Dieldrin | DDT | Esterzusatz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,02/0,02/0,03 | 25 | 2 Min. | 97 | 98 | 88 | | - |
| 2 | " " " | 25 | 2 Min. | 104 | 98 | 84 | | + |
| 3 | 1,5/1,5/2,25 | 25 | 2 Min. | 97 | 93 | 105 | | - |
| 4 | " " " | 25 | 2 Min. | 98 | 93 | 110 | | + |
| 5 | 1,5/1,5/2,25 | 30 | 2 Min. | 98 | 96 | 101 | | - |
| 6 | " " " | 30 | 2 Min. | 98 | 96 | 95 | | + |
| 7 | 1,5/1,5/2,25 | 50 | 5 Min. | 68 | 75 | 92 | | - |
| 8 | " " " | 50 | 5 Min. | 105 | 105 | 104 | | + |
| 9 | 1,5/1,5/2,25/2,25 | 25 | 10 Min. | 42 | 47 | 69 | 99 | - |
| 10 | " " " " | 25 | 10 Min. | 81 | 82 | 73 | 100 | + |

*Tabelle 6: Vakuumrotationsverdampfer; Wirkstoff-Gemische in 50 ml Petroläther z. Trockne eingeengt mit und ohne Zusatz von 5 µl Essigsäuredecylester*

| Nr. | Wirkstoff | Zusatz | Wartezeit | % Rückgew. Vak.-rot.-verd. | am Gebläse |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Lösungsmittel : 30 ml Äther | | | |
| 1 | 50 µg Lindan | - | - | 100 | 22 |
| 2 | 50 µg Aldrin | - | - | 100 | 77 |
| | | Lösungsmittel : 30 ml Benzol | | | |
| 3 | 50 µg Lindan | - | - | 109 | 44 |
| 4 | 50 µg Aldrin | - | - | 98 | 75 |
| | | Lösungsmittel : 30 ml Pentan | | | |
| 5 | 10 ng Lindan | 100 µl Mesitylen | - | 105 | 85 |
| 6 | 10 ng Lindan | " | - | 105 | 80 |
| 7 | 5 µg Aldrin | 2 µl Decylacetat | - | 102 | 89 |
| 8 | 5 µg Aldrin | " | 2 Min. | 103 | 75 |
| 9 | 5 µg Aldrin | " | 5 Min. | 99 | 64 |

*Tabelle 7: Vergleich Vakuumrotatiosnverdampfer : Gebläse*

Die Tabellen 4, 5 und 6 zeigen den Einfluß der Wartezeit bzw. eines Zusatzes schwerflüchtiger Ester recht deutlich; Tabelle 7 läßt die Überlegenheit des Rotationsverdampfers gegenüber dem Luftstrom-Verfahren erkennen.

Neben diesen Versuchen, bei denen der Rückstand im Verdampfungsgefäß interessierte, haben wir uns auch bemüht festzustellen, inwieweit bei der Destillation eines Extraktes - d.h. einer Lösung von Chlorkohlenwasserstoff-Insektiziden in Petroläther - unter Atmosphärendruck Wirkstoffanteile mit übergehen können. Hierbei scheint die Konzentration der Lösung eine Rolle zu spielen, insbesondere aber auch, wie weit die Lösung eingedampft wird.

Die Versuche 9 - 12 in der Tabelle 8 sind mit einer kurzen Vigreux-Kolonne durchgeführt worden.

Sollte jemand auf den Gedanken kommen, eine Anreicherung von Chlorkohlenwasserstoff-Insektiziden im Wasser durch Einengen der wässrigen Phase zu erreichen, so würde er verblüfft feststellen, daß seine Wasserproben stets pestizidfrei sind. Dies gilt für den Fall, daß er sein Konzentrat untersucht.

Anders lägen die Dinge freilich, wenn er das Destillat prüfen würde. Ich glaube, er könnte sich dabei, wie man aus Tabelle 9 ersieht, oft auf den Vorlauf beschränken!

| Nr. | eingesetztes Lindan/Aldrin Dieldrin/DDT (µg) | Dest.Rückstand (ml) | Fraktion (ml) | übergeg. Menge (ng) an Lindan | Aldrin | Dieldrin | DDT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,1/0,1/0,15/0,15 | 5 | 20/20/20 | - | - | - | - |
| 2 | 0,1/0,1/0,15/0,15 | 10 | 15/15/15/15 | - | - | - | - |
| 3 | 0,5/0,5/0,75/0,75 | 5 | 20 | - | - | - | - |
| | | | weitere 20 | 3 | - | - | - |
| | | | " 20 | 6 | 10 | - | - |
| 4 | 0,5/0,5/0,75/0,75 | | 20 | - | - | - | - |
| | | 5 | weitere 20 | 5 | 6 | - | - |
| | | | " 20 | 10 | 15 | - | - |
| 5 | 2/2/3/3 | 5 | 20 | - | - | - | - |
| | | | weitere 20 | 6 | 6 | - | - |
| | | | " 20 | 8 | 13 | - | - |
| | | | " 20 | 15 | 26 | - | - |
| 6 | 2/2/3/3 | 5 | 20 | - | - | - | - |
| | | | weitere 20 | 6 | - | - | - |
| | | | " 20 | 4 | 7 | - | - |
| 7 | 20/20/30/30 | 2 | 20 | - | - | - | - |
| | | | weitere 20 | - | - | - | - |
| | | | " 20 | 270 | 200 | 105 | 125 |
| 8 | 20/20/30/30 | 2 | 20 | - | - | - | - |
| | | | weitere 20 | - | - | - | - |
| | | | " 20 | 140 | 125 | 70 | - |
| 9 | 0,2/0,2/0,3/0,3 | 11 | 20/20 | - | - | - | - Kol. |
| 10 | 0,5/0,5/0,75/0,75 | 10 | 20/20 | - | - | - | - Kol. |
| 11 | 200/200/300/300 | | 20 | - | - | - | - Kol. |
| | | 5 | weitere 20 | 510 | 540 | - | - Kol. |
| 12 | 200/200/300/300 | 1 | 20 | - | - | - | - Kol. |
| | | | weit. 20 | 12.800 | 12.200 | - | - |

*Tabelle 8: Destillation von Petroläther-Lösungen*

| Nr. | eingesetztes Lindan/Aldrin Dieldrin/DDT (µg) | dest.Menge (ml) | Fraktion (ml) | % übergegangenes Lindan | Aldrin | Dieldrin | DDT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,5/1,5 | 40 v. 100 | 20 | 105 | 83 | - | - |
| | | | weit. 20 | - | 7 | - | - |
| 2 | 1,5/1,5 | 40 v. 100 | 20 | 43 | 35 | - | - |
| | | | weit. 20 | - | - | - | - |
| 3 | 5/5/7,5/7,5 | 40 v. 100 | 20 | 86 | 85 | 98 | 88 |
| | | | weit. 20 | 5 | 10 | 10 | 17 |
| 4 | 1,5/2/4/25 | 100 v. 200 | 20 | 61 | 68 | 77 | 69 |
| | | | weit. 80 | 17 | 2 | 4 | 2,5 |
| 5 | 1,5/2/4/25 | 100 v. 200 | 20 | 46 | 38 | 57,5 | 46 |
| | | | weit. 80 | 11 | 2 | 2,5 | 2 |
| 6 | 1,5/1,5 | 40 v. 100 | 20 | 62 | - | - | - |
| | | | weit. 20 | 5 | - | - | Vak. |
| 7 | 1,5/1,5 | 40 v. 100 | 20 | 13 | 8 | - | - |
| | | | weit. 20 | - | - | - | Vak. |
| 8 | 1,5/1,5 | 40 v. 100 | 20 | 49 | - | - | - |
| | | | weit. 20 | 1 | - | - | - |

*Tabelle 9: Destillationen wässriger Lösungen*

Wir haben hier von 100 oder 200 ml wässriger Insektizid-Lösung unseres Gemisches vorsichtig unter Verwendung eines Claisen-Aufsatzes 40 - 50 % in 2 Fraktionen abdestilliert (Versuche 1 - 5) und die eingesetzten Wirkstoffe jeweils schon bei der ersten Fraktion weitgehend wiedergefunden. Im Destillationskolben haben wir nichts mehr oder nur Spuren nachweisen können, desgleichen in den übrigen Teilen der Apparatur.

Eine Vakuumdestillation (Versuche 6 - 8) erbrachten ähnliche Ergebnisse, nur waren hier z.T. auch Totalverluste zu verzeichnen.

Zum Schluß noch ein paar Worte zu dem leidigen Problem der Wasserprobenahme. Hier ist zunächst prinzipiell zu unterscheiden zwischen den Fragestellungen:

1. Wo entnimmt man die Probe (Ufer oder Mitte; Oberfläche oder tiefer)?
2. Wie entnimmt man (kontinuierlich oder diskontinuierlich)? Eine ideale kontinuierliche Probenahme erscheint problematisch wegen der Berücksichtigung des - ausschlaggebenden - Schwebstoffanteils. Wenn diskontinuierlich entnommen wird, erhebt sich wiederum die Frage:
3. Wann und wie oft soll entnommen werden?

Die Beantwortung der Frage hängt davon ab, wie stark die zeitlichen Schwankungen sowie diejenigen über das Profil des Gewässers (horizontal und vertikal) betragen. Da diese Schwankungen beträchtlich sein können, erscheint es fraglich, ob es überhaupt mit vertretbarem Aufwand denkbar ist, eine verläßliche Durchschnitts-Wasserprobe aus einem mittleren oder gar großen Flusse zu entnehmen; denn streng genommen müßten dann über die Breite des Flusses sowie in verschiedenen Tiefen eine Vielzahl von Proben gleichzeitig entnommen werden. Hinzu kommt noch, daß zeitliche Konz.-Schwankungen eine möglichst frequentierte Probenahme an all diesen Stellen unvermeidlich machen. Wenn man jedoch davon ausgeht, daß ständig in einem Gewässer vorhandene und dazu noch starken Schwankungen unterworfene Konzentrationen eines Stoffes nicht durch allmähliches Abschwemmen bzw. Auswandern aus ufernahen Böden zu erklären sind, sondern durch lokalisierbare Einleitungen in den Fluß verursacht werden müssen, so ist die Ausbildung von Konzentrationsfahnen, wie sie vielfach beobachtet werden, nicht verwunderlich. Diese Adern werden sich jedoch, da ihre Ausgangspunkte festliegen, in ihrer Lage innerhalb des Flußprofiles - konstante Wasserführung vorausgesetzt - wenig ändern, so daß es möglich sein müßte, anhand einiger Profilmessungen solche Zonen mit ausgeprägtem Konzentrationsgefälle zu lokalisieren. Nach Möglichkeit sollte man auch hinter einer Staustufe entnehmen, wo meist eine gewisse Durchmischung stattgefunden hat.

Wie Sie sehen, wirft die Wasserprobe-Entnahme eine Reihe von recht diffizilen Problemen auf. Ein Idealrezept wird sich schwerlich finden lassen, und es wird daher der Beurteilung zahlreicher Faktoren im einzelnen vorbehalten bleiben, durch die Wahl der Probe ein Optimum an Aussagekraft für eine Wasseranalyse zu erzielen.

**Wiss. Oberrat Dr. F. Herzel**
**Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, 1 Berlin 33, Corrensplatz 1**

## Diskussion

Für die Frachtenberechnung eines Gewässers ist nicht nur die Kenntnis der Pestizid-Konzentration im Wasser von Interesse. Ein Teil der Pestizide ist an Feststoffteilchen adsorbiert. Je nach Art und Ort der Probenahme müssen unterschiedliche Mengen an Schwebstoffen und Schlamm von der Wasserprobe abgetrennt werden. Damit wird einerseits die Probenahme selbst und andererseits die Art, in der die Feststoffteilchen abgetrennt werden, problematisch. Wahrscheinlich werden mit standartisierten Methoden die Frachten eines Gewässers mit größerer Reproduzierbarkeit zu berechnen sein.

# Erweiterte spezifische Verfahren zum gaschromatischen Nachweis von Pestiziden

*von O. Sörensen und H. Althaus*

Die Spezifität gaschromatographischer Detektoren ist von größtem analytischem Wert. Sie ist vergleichbar mit den Sichtbarmachungsreagenzien der Papier- und Dünnschichtchromatographie, die einen sinnvollen Einsatz dieser nun schon klassischen Methoden überhaupt erst ermöglischen. Die Nachweisgrenze liegt bei den gaschromatographischen Detektoren bis zu sechs Zehnerpotenzen niedriger. Von Interesse sind dabei nicht so sehr die Picogramm-Mengen von in Einzelfällen nachweisbarer Substanz, als vielmehr die damit verbundene Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Messung im Nano- und Mikrogramm-Bereich.

Neben der quantitativen Messung ist aber vor allem die Identifizierung einer gaschromatographisch nachgewiesenen Substanz keineswegs unproblematisch. Geht man davon aus, daß ein Pestizid in Gegenwart eines beliebigen anderen bestimmbar sein sollte, wobei außerdem noch mit Verunreinigungen, die im Verlauf der Aufarbeitung (Cleanup) nicht entfernt werden konnten, zu rechnen ist, so reicht die Messung der Retentionszeit meist nicht aus, um die Identität zweifelsfrei sicherzustellen. Die Verwendung von zwei Säulen verschiedener Polarität erhöht zwar die Ausschlußmöglichkeit. Nach *Goulden, Goodwin und Davies* (1) sind aber mindestens fünf verschiedene Säulen nötig, um ein eindeutig substanzspezifisches „Spectrogramm" zu erhalten.

Ein wichtiges Identitätskriterium ist daher der Nachweis von Heteroelementen. Speziell für die Pestizidanalytik entwickelt, aber auch von allgemeinem analytischem Interesse sind Detektoren, die Substanzen selektiv registrieren, die die Heteroelemente Phosphor, Schwefel, Halogen oder Stickstoff enthalten. Dies kann titrimetrisch, photometrisch oder mit Hilfe des thermionischen Effekts geschehen.

Die titrimetrischen Detektoren sind zur Genüge bekannt und kaum weiter ausbaufähig. Gegenüber den anderen beiden Detektortypen haben sie - abgesehen von den hohen Anschaffungskosten - den Nachteil größerer Störanfälligkeit, die allen chemisch-katalytischen Verfahren anhaftet, und einer größeren Rückstellträgheit. Das betrifft in erster Linie das Mikrocoulometer (2 - 5). Der Leitfähigkeitsdetektor nach *Coulson* (6, 7) hat sich aber trotz günstigerer Kenngrößen in dieser Hinsicht gegenüber dem Mikrocoulometer bisher nicht durchsetzen können. Zur Registrierung von Kapillarchromatogrammen, die in der Pestizidanalytik zwar noch nicht eingeführt sind, die aber wegen ihrer sehr viel höheren Auflösung die Identifizierung sehr erleichtern und deshalb sicher an Bedeutung gewinnen werden, ist das Mikrocoulometer ungeeignet; für den Leitfähigkeitsdetektor sind einschlägige Messungen bisher noch nicht durchgeführt worden. Die titrimetrischen Detektoren galten bisher für den zweifelsfreien Halogen- und Stickstoffnachweis als unentbehrlich.

Die Bemühungen zielten daher verständlicherweise darauf ab, auch die anderen beiden Detektortypen, d.h. den flammenphotometrischen, der sich für den Phosphor- und Schwefelnachweis außerordentlich gut bewährt hat (8-10), und den thermionischen, der bisher nur als Phosphordetektor (11) verwendet wurde, auch für den Stickstoff- und Halogennachweis zu erschließen:*Hartmann* (12) hat kürzlich den thermionischen Detektor für den Stickstoffnachweis optimiert (sog. AFID). Düsenspitzen aus Alkalisulfaten ergeben nach Messungen von *Aue* (13) und *Ebing* (14) ein nur zehnmal höheres Signal für Phosphorverbindungen als für Stickstoffverbindungen. Alkalihalogenid-Düsenspitzen zeigen bei der gleichen Empfindlichkeit gegenüber Phosphorverbindungen eine um den Faktor 10 reduzierte Sensitivität gegenüber Halogen- und Stickstoffverbindungen. Bei Parallelbetrieb läßt sich also eine Unterscheidung von P und N durch einen Signalgrößenvergleich zweifelsfrei durchführen (vgl. Tabelle I). Durch Verwendung der elektronischen Subtraktion, die bei den meisten Zwei-Kanalelektrometerverstärkern eingebaut ist, dürfte es sogar möglich sein, ein reines Stickstoffsignal zu erzeugen, wenn auch mit einem Intensitätsverlust von etwa 10 %. Wieweit dieses Signal unabhängig von der Anwesenheit anderer Heteroelemente, insbesondere Phosphor ist, wurde noch nicht ermittelt. Den Rückstandsanalytiker interessieren in diesem Zusammenhang Verbindungen, wie etwa Diazinon, Parathion, Azinphos, Fenitrothion, Formothion, Captan, TMTD u.a. N-Acylaminosäureester lassen sich ausnahmslos (Cystein, Methionin) nachweisen (12).

| | N-Verbindungen | Halogen-Verbindungen | P-Verbindungen |
|---|---|---|---|
| Cäsiumbromid+) (P-Detektor) | 500-900 ng (Prometone, Propazin, Prometryn) | 30 000 - 60 000 ng (Heptachlorepoxyd, DDT, Methoxychlor) | 7 - 10 ng (Parathion, Fenthion) |
| K/Cs/Rb-Sulfat+) | 40 - 90 ng Prometone, Propazin, Prometryn) | 2 000 - 13 000 ng (Heptachlorepoxyd, DDT, Methoxychlor) | 3 - 8 ng (Parathion, Fenthion) |
| $KLa(SO_4)_2/La_2O_3$ | Aminotriazol < 10 µg nicht nachweisbar | 360 ng Lindan, 877 ng Simazin, 1000 ng Br-Napht. | 5 000-20 000 ng (Malathion, Folithion, Diazinon) |

+) nach Ebing (14)
Die Ziffern bezeichnen die Menge der Testsubstanz, die ein gleich großes Signal wie 20 µg Dibutylphtalat ergibt.

*Tabelle I*

Im Hinblick auf einen spezifischen Halogennachweis mit dem thermionischen Detektor fanden wir, daß bei Verwendung von Salzspitzen aus $KLa(SO_4)_2$ - $La_2O_3$ das Phosphor- und das Stickstoffsignal vollständig unterdrückt werden. Die Selktivität gegenüber CH–Verbindungen (Dibutylphtalat)wird dabei um den Faktor 10 im Vergleich zu $K_2SO_4$ erhöht (s. Tabelle I).

Die Nachweisgrenze lag unterhalb 10 ng Lindan. Sie wird sich voraussichtlich durch geeignete Dimensionierung des Detektors noch verbessern lassen. Bei unseren Vorversuchen haben wir eine Platin-Netzelektrode als Kollektroelektrode verwendet. Üblich sind dagegen zylinder- oder ringförmige Kollektroelektroden, die das Rauschen bei hoher Verstärkung erheblich absenken.

Durch den Lanthanoxid-Zusatz wird die Flamme stark in die Breite gezo-

gen, wie es bei modernen FID's ohnehin angestrebt wird. Bei $La_2O_3$-Anteilen > 40 % treibt sich der Preßling nach kurzer Zeit schwammartig auf. Der Mechanismus der P-Bindung dürfte damit zusammenhängen, denn geringere Zusätze, die noch einen glatten Preßling ergeben, zeigen nur geringe Wirkung. Andererseits verliert der Preßling oberhalb 45 % $La_2O_3$ jede Festigkeit und bindet dann auch Halogen. Die Daten der Tabelle II verdeutlichen diesen Zusammenhang.

| | | Lindan | Folithion |
|---|---|---|---|
| $K_2SO_4$ *) | | ~ 8000 ng | ~ 4 ng |
| $KLa(SO_4)_2 + La_2O_3$ | (6 : 4) | 8250 ng | 1260 ng |
| $KLa(SO_4)_2 + La_2O_3$ | (5,75 : 4,25) | 360 ng | 5000 ng |
| $KLa(SO_4)_2 + La_2O_3$ | (5,5 : 4,5) | 15850 ng | 27600 ng |

*) nach Ebing (14)

Die Ziffern bezeichnen die Menge der Testsubstanz, die ein gleich großes Signal wie 20 µg Dibutylphtalat ergibt.

*Tabelle II*

Das Signal ist vom Wasserstoffstrom und vom Elektrodenabstand abhängig: Es durchläuft ein Maximum bei dem Elektrodenabstand größter Grundionisation und ist dem $H_2$-Strom direkt proportional. Das Signal ist unabhängig von der Anwesenheit anderer Heteroelemente: Halogenhaltige Thiophosphorsäureester (Dibrom, DDVP, Dipterex, Bromophos) sind selektiv nachweisbar. Simazin ist in Tabelle I als Halogen-,nicht als N-Verbindung anzusehen! Es zeichnet sich also die Möglichkeit ab, durch einfachen Austausch der Salzspitzen in einem FID - wie es schon jetzt bei bestimmten Bautypen vorgesehen ist - spezifische Signale hoher Empfindlichkeit und Linearität für die Elemente P, N und Halogen zu erzeugen.

Eine weitere Möglichkeit zum spezifischen Halogennachweis haben wir unter Verwendung des Beilstein-Tests erarbeitet. Bevor auf unseren Beitrag dazu eingegangen wird, soll auch hier der Problemkreis kurz umrissen werden:

Erste Versuche in dieser Richtung gehen auf *Günther* (15) und *Chovin* (16) zurück. Beide Arbeitskreise verwendeten den Beilstein-Test zum spezifischen Halogen-Nachweis, indem sie mit Hilfe eines Strömungsteilers einen Teil des gaschromatographischen Eluates zum rein visuellen qualitativen Nachweis eines Peaks verwendeten, dessen quantitative Messung mit unspezifischen Detektoren erfolgte. Bis zu 10 µg Pestizid konnten immerhin auf diesem Wege nachgewiesen werden. Schon wesentlich verfeinerter war die Versuchsanordnung von *van Huyten* und Mitarbeitern (17). Sie verwendeten eine Cu-Spirale, deren Bild auf der einen Seite gespiegelt und auf der anderen Seite mit Hilfe einer Sammellinse auf der Photomultiplierröhre abgebildet wurde. Durch Zwischenschalten eines Blaufilters wurde die spezifische Emission der grünen Flamme erfaßt. Auch mit dieser sorgfältig gebauten Apparatur lag die Nachweisgrenze noch bei 10 µg. Das Signal war außerdem nicht mengenproportional.

Kürzlich haben *Bowman* und *Beroza* (17) das Problem wieder aufgegriffen

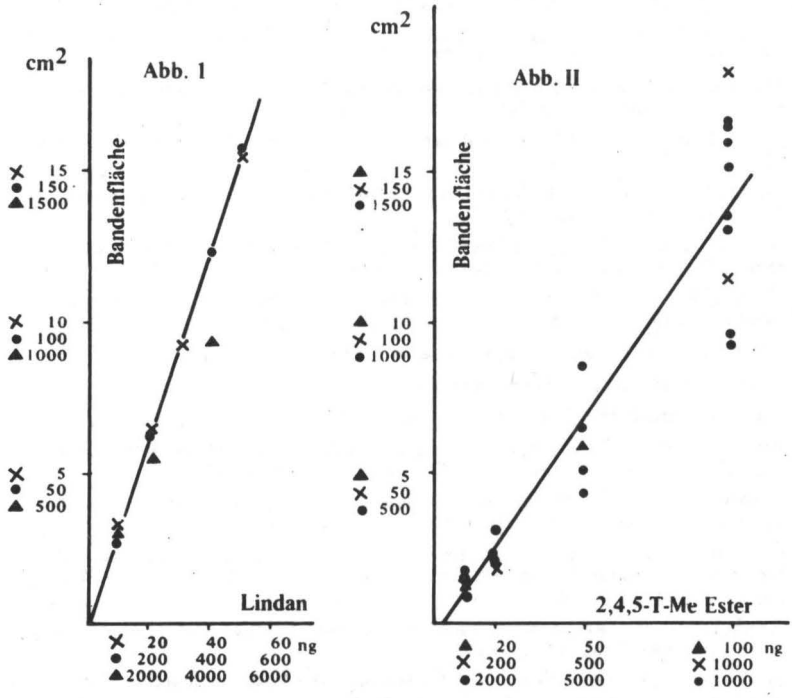
und den FPD der Fa. *Melpar* umgebaut, dergestalt, daß die Flamme direkt auf einem Cu-Drahtnetz geeigneter Maschenweite brennt. Die Nachweisgrenze konnte so um zwei Größenordnungen gesenkt und im lg-lg-Diagramm eine Linearität über $5 \times 10^1$ verifiziert werden. Das ist gemessen am Aufwand enttäuschend. Darüber hinaus ist die Selektivität gegenüber CH-Verbindungen trotz Verwendung von Interferenz-Filtern unbefriedigend. Der Selektivitätsfaktor für CH-Verbindungen schwankt je nach Vergleichssubstanz zwischen 10 und 100.

Vergleichsweise gute Ergebnisse erzielten *Nowak* und *Malmstadt* (19) mit einer alkalisalz-sensibilisierten Flamme. Subnanogramm-Niveaus konnten für Brom- und besonders für Jod-haltige Verbindungen erzielt werden. Die Mengenrelation ist über zwei Größenordnungen exponentiell. Im Mikrogrammbereich treten Abweichungen auf, die natürlich durch entsprechende Eichung korrigiert werden können. Gegenüber chlorhaltigen Verbindungen ist der Detektor fast zehnmal weniger empfindlich. Interessant ist nun die Selektivität gegenüber P-Verbindungen. Der Faktor beträgt 120 für Jod, 85 für Brom und nur 16 für Chlor-Verbindungen pro Grammatom des Heteroelementes. Das schränkt die Brauchbarkeit auch dieses Detektors naturgemäß sehr ein.

Das Prinzip der Flammensensibilisierung wurde von den beiden genannten Arbeitskreisen einstufig durchgeführt. Die Selektivität gegenüber CH-Verbindungen ist bei zweistufiger Arbeitsweise natürlich sehr viel höher. *Herrmann* und *Gutsche* (20) verwendeten zu diesem Zweck eine geteilte Flamme, die sich durch seitliches Einblasen von Luft in ein Brennrohr erzeugen läßt. Zur Sensibilisierung verwenden sie Indium, das mit Halogenwasserstoffen flüchtig ist und dann dem Flammenkegel eine Blaufärbung erteilt. Die Nachweisgrenze liegt unter 1 Nanogramm. Über die Selektivität fehlen quantitative Angaben. Sie ist aber sicherlich sehr hoch. Eine linerare Proportionalität zwischen Menge und Signal ist allerdings nicht gegeben.

Wir erhielten einen spezifischen und zugleich über drei Größenordnungen linearen Halogennachweis durch Messung der in der Beilstein-Flamme auftretenden Ionisation. Zu ihrer Messung haben wir einen zweistufigen FID der Fa. Mikro-Tek verwendet (21). In diesem sog. Tandem-FID ist die ursprüngliche Versuchsanordnung von *Karmen* in technisch optimaler Weise verwirklicht. Die untere Flamme dient nur zur Verbrennung bzw. zur Registrierung des CH-Signals. Die Verbrennungsprodukte werden durch einen Luftstrom nachbeschleunigt und in eine zweite Flamme gelenkt, die als breite Plasmaflamme ausgebildet und von einer alkalisalzbeschichteten heizbaren Platinspirale umschlossen ist. Sie liefert ein empfindliches Signal für Phosphor- und Halogenverbindungen im Verhältnis 10 : 1. Ersetzt man die Platinspirale durch eine Kupferspirale, so ist das Phosphorsignal ausgeschaltet. Die Cu-Spirale, die die obere Flamme umschließt, ist dabei räumlich von dem Verbrennungssignal getrennt und registriert daher nur die anorganischen Reaktionsprodukte. Eine Störung des Signals durch CH-, P-, S- und N-haltige Verbindungen ist also ausgeschlossen.

Zur Optimierung des Beilstein-Signals sind verhältnismäßig hohe Brenngasströme erforderlich, die sich wegen der geringen Grundionisation des Kupferoxyds ohne weiteres verwirklichen lassen und deren Konstanthaltung das eigentliche Problem dieses Detektors ist. Das geschieht sehr vorteilhaft mit Mikroblenden der Fa. Siemens. Mit ihrer Hilfe kann noch ein Wasserstoffstrom von 65 ml/min pro Flammendüse soweit konstant gehalten werden, daß das Rauschen bei einer Verstärkung von 32 x $10^{-12}$ Amp. 2 % des Vollausschlags nicht überschreitet. 10 ng Lindan liefern dann noch ein Signal von 50 % des Vollausschlags. Bei Überprüfung aller Betriebsparameter zeigt es sich, daß das Signal unabhängig von der Stärke und vom Windungsquerschnitt der Kupferspirale ist. Durch Verwendung von Sauerstoff statt Luft als Brenngas der oberen Flammendüse kann das Signal auf das Doppelte erhöht werden, dagegen kommt es bei Einspeisung von Sauerstoff an der unteren Flamme völlig zum Erliegen. Die Zugspannung ist von 20 Volt an aufwärts ohne Einfluß auf die Signalgröße. Das Signal ist also direkt proportional der Wasserstoffmenge und von allen anderen Betriebsparametern praktisch unabhängig. Die Reproduzierbarkeit ist wegen der Unerschöpflichkeit der CuO-Oberfläche im Vergleich zur alkalisalzbeschichteten Spirale (Abb. 2) ausgezeichnet.




Die Linearität fällt oberhalb 2 µg allmählich ab (vgl. Abb. 1). Die Ansprech- und Rückstellzeit entspricht derjenigen der üblichen Flammenionisations-Detektoren. Gegenüber dem Elektroneneinfang-Detektor (22), der eine nur wenig höhere Empfindlichkeit aufweist, hat der Beilstein-Ionisationsdetektor den Vorteil der Verwendbarkeit oberhalb 200° - vgl. (23) -, größere Spezifität, größe-

rer Linearität, der Unabhängigkeit der Signalgröße von Temperatur, Zugspannung und Trägergasstrom.

## Literatur


( 1) Goulden, R., E.S. Goodwin, L. Davies: Analyst 88, 1963, 941 - 951

( 2) Burchfield, H., R.J. Wheeler: Analysis by Microcoulometric G.C.J. Assoc. Offic. Anal. Chemists 49, 1966, 651

( 3) Nelson, R.C.: Screening Procedure for Organothiophosphate Pesticide Residues on Fruits and Vegetables Using Microcoulometric G.C. J. Assoc. Offic. Agr. Chem. 48, 1965, 752-759

( 4) Martin, R.L.: Fast and Sensitive Method for Determination of Nitrogen. Analyt. Chem. 38, 1966, 1209

( 5) Joyce, R.J. et. al.: Comparison of Oxidative and Reductive Methods for the Microcoulometric Determinations of Sulfur in Hydrocarbons. Anal. Chem. 42, 1970, 387

( 6) Coulson, D.M.: Selective Detection of Nitrogen Compounds in Electrolytic Conductivity G.C. J. of G.C. 3, 1965, 134; 4, 1966, 285

( 7) Patchett, G.G.: Evaluation of the Electrolytic Conductivity Detector for Residue Analysis of Nitrogen Containing Pesticides. J. Chr. Sci. 8, 1970, 155

( 8) Brody, S.S. u. J.E. Chaney: Flame-Photometric Detector. J. of G.C. 4, 1966, 42

( 9) Grice, H.W. et. al.: Response Characteristics of the Melpar Flame-Photometric Detector. J. Chr. Sci. 8, 1970, 91 - 94

(10) Mizany, A.J.: Some Characteristics of the Melpar Flame-Photometric Detektor in the Sulfur Mode. J. Chr. Sci. 8, 1970, 151 - 154

(11) Mees, R.A., J. Spaans: Optimalisierung eines „thermionic" Detectors. Z. anal. Ch. 247, 1969, 252 - 256

(12) Hartmann, C.H.: Alkali Flame Detector for Organic Nitrogen Compounds. J. Chr. Sci. 7, 1969, 163 - 167

(13) Aue, W.A. et. al.: Application of the Alkali Flame Detector for Nitrogen Containing Compounds. J. of G.C. 5, 1967, 381 - 382

(14) Ebing, W.: Zur Selektivität thermionischer Salzspitzendetektoren. Chromatographia 1, 1968, 382 - 386

(15) Günther, F.A. et. al.: Anal. Chemie 34, 1962, 302

(16) Chovin, P. et. al.: J. Chr. 6, 1961, 363

(17) Van Huyten, F.H. et. al.: Z. anal. Ch. 205, 1964, 244

(18) Bowman, M.C., M. Beroza: A Copper-Sensitized Flame-Photometric Detector for G.C. of Halogen Compounds. J. Chr. Sc. 8, 1970, 484 - 492

(19) Nowak, A.V., H.V. Malmstadt: Selective G.C. Detector Utilizing Emitted Radiation from a Sensitized Flame. Anal. Chem. 40, 1968, 1108

(20) Gutsche, B. u. R. Herrmann: Ein spezifischer Bromnachweis hinter einem Gaschromatographen. Z. anal. Ch. 249, 1970, 168-171; 245, 1969, 274; 242, 1968, 13; 241, 1968, 54

(21) Abel, K. et. al.: Response Characteristics of New Stacked FID. J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 49, 1966, 1022 - 1027

(22) Deveaux, P., G. Guiochon: The Variation of the Response Factors of the ECD with Various Parameters. J. of G.C. 7, 1967, 341

(23) Hartmann, H.C. et. al.: High Temperature ECD. Varian/Aerograph Techn. Bulletin 127 - 166



Dr. rer.nat. O. Sörensen, Wiss. Mitarbeiter im Hygiene Institut des Ruhrgebiets
Gelsenkirchen, Rotthauser Str. 19

Dr. med. H. Althaus, Leiter der Wasserhyg.-Abt. des Hygiene-Institut des Ruhrgebiets
Gelsenkirchen, Rotthauser Str. 19

# Abbau von Pestiziden bei der Langsamsandfiltration

*von Ulrich Bauer*

Die Bedeutung der Langsamsandfiltration für die Trinkwassergewinnung liegt darin, daß sie heute zumeist mit künstlicher Grundwasseranreicherung gekoppelt ist. In Abb. 1 ist ein schematischer Querschnitt zu sehen, der die Anreicherungsanlagen der Dortmunder Stadtwerke AG im Ruhrtal darstellt: Aus dem Fluß gelangt das Wasser über Belüftungseinrichtungen in das Vorfilter (Abb. 2), anschließend nach erneuter Belüftung in Kaskaden auf das Hauptfilter (Abb.3). Dann versickert es in den Untergrund, wird - ebenso wie das uferfiltrierte Wasser - nach ca. 50 m Bodenpassage in Sickerleitungen gefaßt und den Sammelbrunnen zugeleitet. Nach einer Sicherheitschlorung von 0.3 ppm kann es direkt dem Verbraucher zugeführt werden.

Die Reinigungswirkung in den Filtern ist neben der rein mechanischen vor allem eine biologische durch Mikroorganismen.

Für das Ruhrgebiet besitzt die Trinkwassergewinnung durch künstliche Grundwasseranreicherung große Bedeutung. Etwa 50 % des Trinkwassers für das Revier werden auf diese Art und Weise gewonnen.

## I. Eliminierung von einigen Insektiziden und Herbiziden bei der Langsamsandfiltration

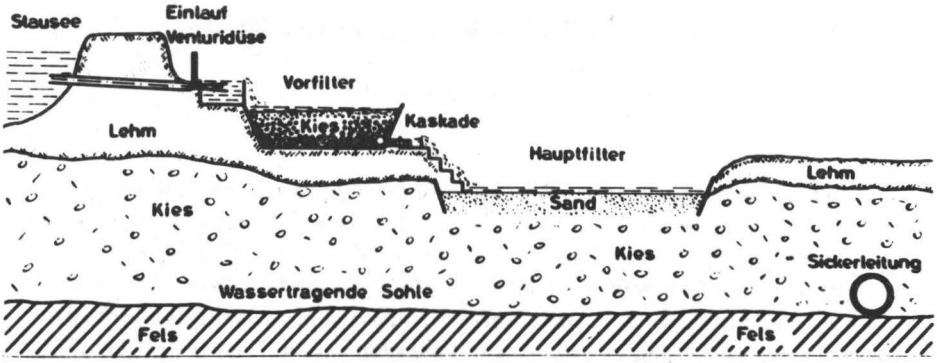
Theoretische Überlegungen zu Möglichkeiten der Eliminierung von Pestiziden in Sandfiltern:

### 1. Mechanische und physikalische Eliminierung

Verschiedene Schädlingsbekämpfungsmittel - besonders die chlorierten Kohlenwasserstoffe - werden an Schwebestoffe des Wassers adsorbiert. Bei der Filtration werden sie auf dem Filter zurückgehalten, das DDT sicherlich besser als das Lindan. Letzteres wird wegen seiner für chlorierte Kohlenwasserstoffe relativ guten Wasserlöslichkeit noch in den Filter eindringen. Ob und in welchem Maße die an der Oberfläche bzw. in den obersten Schichten des Filters festgelegten Pestizide dann mikrobiell abgebaut werden, ist noch ungeklärt.

Polare Pestizide, die weder die Unlöslichkeit noch die Adsorptionsfähigkeit der chlorierten Kohlenwasserstoffe besitzen, können im Sandfilter festgehalten und angereichert werden, vermutlich durch Ionenaustausch. Dies ist in einer von *A. Krempel* in der Hydrologischen Forschungsabteilung der Dortmunder Stadtwerke AG durchgeführten Arbeit (1) für Diquat und Paraquat nachgewiesen.

Andererseits ist die Adsorption von Pestiziden im Boden in erster Linie von dem Gehalt an organischem Material abhängig. Inwieweit dies auch für das organische Material in den durchströmten Langsamsandfiltern gilt, ist nicht bekannt. In den von uns bisher durchgeführten Untersuchungen ist dieses Problem nicht gesondert berücksichtigt worden.




| Dortmunder Stadtwerke Aktiengesellschaft | Schema einer Anlage zur künstlichen Grundwasseranreicherung mit Vorfilterbecken | 1964 |
|---|---|---|

*Abbildung 1*

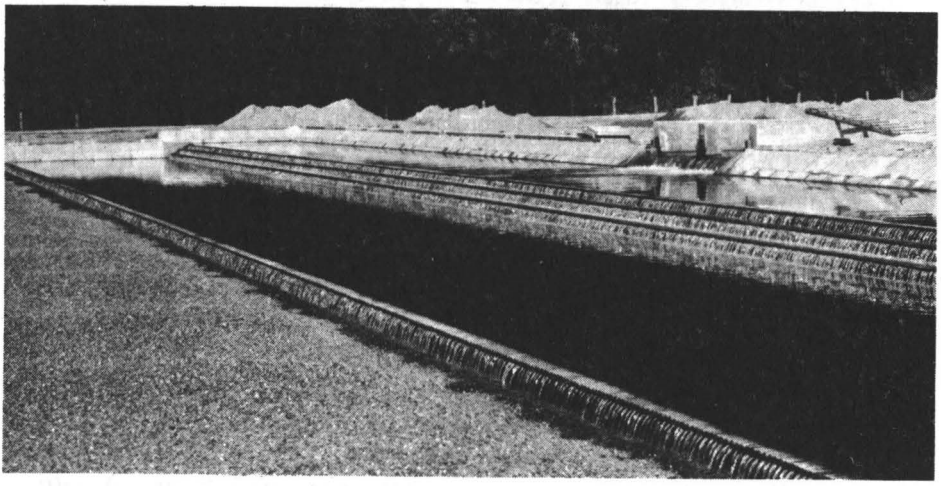


*Abbildung 2*

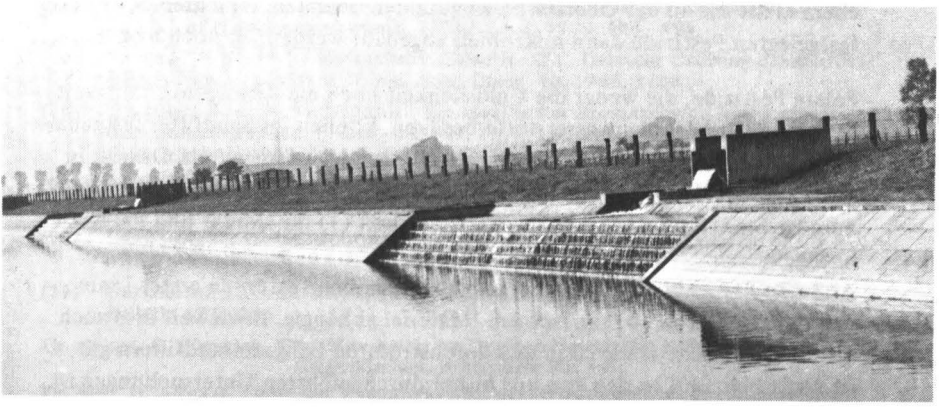


*Abbildung 3*

## 2. Chemische Vorgänge

Die chemische Hydrolyse der Pestizide - z.B. der Phosphorsäureester - spielt im Langsamsandfilter in Abhängigkeit von pH, Temperatur und Zeit wohl nur eine untergeordnete Rolle. Die maximale Aufenthaltszeit in den Filtern beträgt etwa 15 Stunden. Eventuelle Hydrolyseprodukte sind möglicherweise von Mikroorganismen besser abbaubar.
Substanzen, die stark $O_2$ -empfindlich sind, können bei der intensiven Belüftung angegriffen werden.
Der Abbau durch Sonnenlicht wäre bei den Gegebenheiten der Langsamsandfiltration - nämlich: vorgeschaltete Stauseen, Filter mit großer Oberfläche, geringe Wassertiefe und niedrige Versickerungsgeschwindigkeit des Wassers sowie das Vorhandensein anderer organischer Wasserinhaltsstoffe als Energieüberträger bzw. Photosensibilatoren - möglich.

## 3. Mikrobieller Abbau

Nach bisher vorliegenden Arbeiten werden chlorierte Kohlenwasserstoffe im Wasser anaerob besser abgebaut als aerob (2, 3). Die Langsamsandfiltration dagegen weist in allen Stufen aerobe Verhältnisse auf.
Der mikrobielle Abbau von Phosphorsäureestern und Phenoxycarbonsäuren durch hydrolytische Spaltung läßt sich von Boden und Wasser auf das Langsamsandfilter übertragen, wie die Ergebnisse von *Krempel* (1) zeigen.
Inwieweit den Organismen des Langsamsandfilters der weitere Abbau von aromatischen Ringen durch Hydroxylierung und oxydativen Abbau z.B. der Phenole über Catechole, Muconsäure, Lactonsäure, Ketoadipinsäure (4, 5) gelingt, läßt sich noch nicht sagen. Für Chlorthion ist die Aufspaltung des aromatischen Systems in unseren Versuchen nachgewiesen.
Die Dealkylierung, Dehalogenierung, Oxydation und Reduktion, die Ätherspaltung oder der Ringschluß als Entgiftungsreaktion von Pestiziden durch Mikroorganismen in Boden und Wasser (6) kann für das Langsamsandfilter vermutet werden, ist aber ebenfalls noch nicht nach gewiesen.

Über die Ergebnisse der von *Krempel* durchgeführten Untersuchungen,bei denen 17 Pestizide aus 6 verschiedenen Gruppen auf ihre Eliminierung in Langsamsandfiltern geprüft wurden,soll demnächst an anderer Stelle berichtet werden. Diese Arbeiten zeigen ganz allgemein, daß Langsamsandfilter nach einer Einarbeitungszeit von mehreren Tagen eine Reihe von Pestiziden im mg/l-Bereich in bedeutendem Umfang eliminieren können, d.h., daß eine geringe Dauerbelastung des Oberflächenwassers mit diesen Stoffen weniger gefährlich ist. Diese Aussage gilt mangels Erfahrung noch nicht für chlorierte Kohlenwasserstoffe und auch noch nicht für die aus Pestiziden evtl. entstehenden Umwandlungsprodukte. Gegen plötzlich auftretende größere Stoßbelastungen mit wasserlöslichen Pestiziden stellen auch Langsamfilter keinen wirksamen Schutz dar, da das Wasser in der Regel nur einige Stunden im biologisch aktiven Langsamfilter verweilt. Inwieweit eine längere Untergrundpassage hierbei weitere positive Wirkungen entfalten kann, muß noch geprüft werden.

## II. Untersuchungen über das Algizid Diuron

Diese Arbeiten wurden im Institut für Wasserforschung GmbH, Dortmund durchgeführt und vom Bundesministerium des Innern unterstützt.

Die Untersuchungen beschränken sich nicht nur auf das Verhalten im Langsamsandfilter, sondern wurden auf andere Aufbereitungsverfahren und Eliminierungsmöglichkeiten erweitert.

Die Bedeutung des Diurons (N- (3,4-Dichlorphenyl) -N' -dimethylharnstoff) für das Wasser liegt u.a. in seiner algiziden Wirkung. Langsamfilter werden durch starken Algenbewuchs nicht nur in ihrer Effektivität und Kapazität beeinträchtigt, sondern können durch algenbürtige Stoffwechselprodukte zusätzlich belastet werden. Diese Produkte sind oft sehr geruchs- und geschmacksintensiv und im Trinkwasser höchst unerwünscht. Die algizide Wirkung des Diurons ist schon ab 0,5 ppm zu beobachten. Ein Einsatz in Wassergewinnungsanlagen wäre jedoch nur dann möglich, wenn der Abbau im Filter 100 prozentig ist. Dies ist nach unseren bisherigen Ergebnissen nicht der Fall.

Für die Bestimmung des Diurons in Grund- und Oberflächenwasser wurde die photometrische Methode nach *Katz* (7) variiert und zu einer Routinemethode vereinfacht, deren Nachweisgrenze bei 20 ppb Diuron liegt. Störungen durch Inhaltsstoffe des Oberflächenwassers liegen an der Nachweisgrenze, durch Stoffe des Grundwassers wesentlich unter 20 ppb. Die relative Standardabweichung der Methode liegt unter 5 %.

Für die Untersuchung des Abbaus wurden Diuronlösungen des etwa 96 prozentigen Wirkstoffes im Ruhrwasser auf Laborfiltersäulen (⌀10 cm, Füllung: Sand) dosiert. Zur Gewinnung konzentrierter Diuronlösungen wurde auf ein Verfahren von *Chadwick* und *Kiigemagi* (8) zurückgegriffen, das ursprünglich für Untersuchungen zur Fischtoxizität entwickelt worden war. Das Algizid wurde jedoch statt auf Sand auf Vermiculite - ein in der Hitze aufgeblähter Glimmer - aufgebracht und lieferte beim Wasserdurchlauf Lösungen von bis zu 33 ppm bei 20° C. Dieses Verfahren ist auch für chlorierte Kohlenwasserstoffe anwendbar.

Zum Nachweis etwaiger Abbauprodukte wurden die aus der Literatur bekannten Metaboliten synthetisiert. Einige wurden uns dankenswerterweise von den Farbwerken Hoechst, von Herrn Dr. Böhme (Bundesgesundheitsamt) und Herrn Dr. Ernst (Institut für Meeresforschung, Bremerhaven) überlassen. Es standen insgesamt 12 Metaboliten zur Verfügung.

Während der Dosierung wurden täglich die Gesamtkeimzahl bei 22° C, der Sauerstoffgehalt und die UV-Absorption der Zu- und Abläufe bestimmt. In Abständen von 2 Tagen wurde der Diuron- und 3,4-Dichloranilingehalt photometrisch ermittelt, sowie $CO_2$, pH, Nitrat, Nitrit, Ammonium, Permanganat-Verbrauch, CSB, Sauerstoffzehrung und Phosphat-Gehalt untersucht. Die Chloroform-Extrakte zur photometrischen Bestimmung wurden dünnschichtchromatographisch untersucht.

Die Versuche wurden sowohl aerob als auch anaerob betrieben.

Bei den aeroben Untersuchungen wurden Konzentrationen von 0.2, 2.0 und 20 ppm Diuron bei 20° und 45 ° dosiert, unter anaeroben Verhältnissen nur

2.0 ppm bei 25° C. Außerdem wurde die Eliminierung von Diuron in entmineralisiertem Wasser bei der Bestrahlung durch UV- und Sonnenlicht, durch Flokkung und Filtration, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Chlor sowie die Adsorption an Schwebestoffe der Ruhr und an Aktivkohle untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind:

1. Im Aeroben konnte in den drei angegebenen Konzentrationen und bei den angeführten Temperaturen kein Abbau des Diurons nachgewiesen werden (Die Untersuchungen liefen insgesamt über 40 Tage). Die Schwankungen in der photometrischen Bestimmung des Diurons im Zu- und Ablauf lagen im Bereich der analytischen Fehlergrenze.

2. Die Untersuchung des Abbaus im Anaeroben erfolgte durch zusätzliche Dosierung von Aceton bei 20° C, Belüftung und erneute Langsamsandfiltration nach dem dargestellten Schema(Abb. 4). Nach 14 Tagen war nicht der geringste Abbau festzustellen. Ausser durch die bereits angeführten Bestimmungs- und Nachweismethoden wurde dieses Ergebnis auch gaschromatographisch belegt. Abbauprodukte waren nicht nachweisbar.

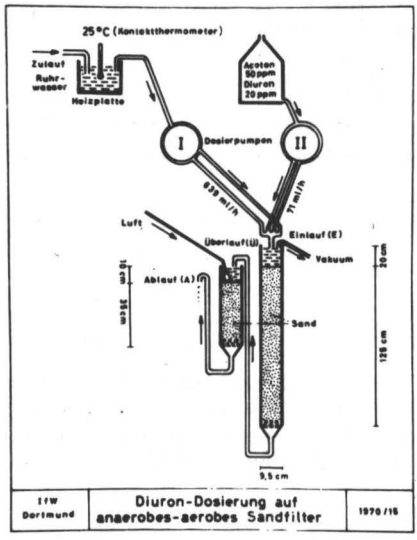



*Abbildung 4*

3. Bei der Bestrahlung von wässrigen 6 ppm Diuronlösungen durch UV-Licht der Wellenlänge 254 nm (CAMAG-UV-Lampe) waren nach 13 Stunden nur noch 3 % des ursprünglichen Diurons nachweisbar, dafür aber 9 % als 3,4-Dichloranilin. Unter Diuron und 3,4-Dichloranilin wird in diesem Fall das verstanden, was bei der photometrischen Bestimmung als solches erfaßt wird. Die Bestrahlung mit Sonnenlicht (im Oktober) brachte in 5 Stunden eine Abnahme von 3 auf 1.3 ppm Diuron.

4. Keine Eliminierung von Diuron erfolgt durch Flockung mit Natriumaluminat und $FeCl_3$ bei pH 7 und anschließender Filtration der Lösung (diese enthielt 2 ppm Diuron).

5. Die Oxydation von 2 ppm-Lösungen des Algizids mit 20 mg/l Kaliumpermanganat bei pH = 7 und 20° C bewirkt auch in 60 Stunden keine Verminderung des Gehaltes.

6. Eine Adsorption an Schwebestoffe der Ruhr (Gehalt: 16 mg/l, Membranfil-

ter 3 $\mu$) erfolgte in einer 2.6 ppm-Diuronlösung nicht. (Nach 60 Stunden wurde durch ein Membranfilter mit der Porenweite 3 $\mu$ filtriert und die Diuronkonzentration im Filtrat bestimmt.)

7. Die Adsorption an Aktivkohlepulver zeigt, daß 2.7 mg Diuron durch 20 mg A-Kohle in 100 ml entionisiertem Wasser bei pH 7 und 20° C gerade noch entfernt werden.

8. Den größten Erfolg zur Eliminierung von Diuron brachte die Chlorung. Es erfolgte bei Zimmertemperatur ein meßbarer Abbau von Diuron bei pH-Werten von 5.5, 7 und 9 in Abhängigkeit vom Chlorgehalt.
Bei weniger als 0.5 mg $Cl_2$/l und pH 5.5 waren von ursprünglich 2.8 ppm Diuron nach 24 Stunden noch 0.6 ppm vorhanden. Bei der Hochchlorung mit 70 - 90 mg $Cl_2$/l und pH = 7 ist bereits nach 6 Stunden von 2.8 ppm Diuron nichts mehr nachzuweisen. Der Abbau verläuft über mehrere Stufen. Die drei in größerer Menge vorkommenden Metaboliten konnten dünnschichtchromatographisch aufgetrennt, aber nicht identifiziert werden. Sie besitzen einen phenol-naphthalinartigen Geruch und zeigen keine Reaktion auf $NH_2$ - Gruppen. Sie entsprechen keinem der 12 zur Verfügung stehenden Metaboliten. Bei längerer Chloreinwirkung ist nur noch einer der drei Metaboliten nachweisbar.
Teste der herbiziden Wirkung der Metaboliten und ihre Strukturaufklärung stehen noch aus.

## Literatur


(1) Krempel, A.: Untersuchungen zum Abbau organischer Inhaltsstoffe des Wassers bei der Langsamsandfiltration, insbesondere von Pestiziden (unveröffentlicht)

(2) Hill, D.W.: The degradation of selected chlorinated hydrocarbon pesticides in anaerobic and aerobic water environments; Dissertation, Washington University, S. Louis/USA

(3) Hill, D.W., P.L. MC Carty: J.WPCF 39, 1967, 1259 - 1277

(4) Stanier, R.Y.: Bacteriol. Rev. 14, 1950, 179 - 191

(5) Stanier, R.Y.: Aspects of Synthesis and Order in Growth. Princeton University Press, Princeton, N.J., 1955, 43 - 67

(6) Kearny, P.C., C.S. Helling: Residue Reviews 25, 1969, 25 - 44

(7) Katz, S.E.: J. AOAC 49, 1966, 452 - 456

(8) Chadwick, G.G., U. Kiigemagi: J. WPCF 40, 1968, 76 - 82



Ulrich Bauer
Dortmunder Stadtwerke AG.
5841 Geisecke/Ruhr


**Diskussion** (siehe S. 133)

# Versuche zur Entfernung von chlorierten Kohlenwasserstoffen aus dem Trinkwasser mit Verwendung von Kunststoffen und aktiver Kohle

*von L. Scholz und J. Altmann*

Gute Erfahrungen, die wir im Hinblick auf die Entfernung von polycyclischen Aromaten aus dem Wasser mit Hilfe von Kunststoffen gemacht haben, haben uns veranlaßt, dieses Verfahren bei einigen chlorierten Insektiziden anzuwenden. Als Testsubstanzen wählten wir das Aldrin, das Dieldrin, das DDT und das Lindan aus Tabelle 1). Einmal waren der recht unpolare Charakter dieser Verbindungen und ihre geringe Löslichkeit für diesen Weg erfolgversprechend, zum anderen bestand die Tatsache, daß in unserem Haus für diese Substanzen ein empfindliches Nachweisverfahren erarbeitet worden war. Wir verwendeten für unsere Versuche ein Gemisch der genannten Insektizide, wobei für Aldrin eine Konzentration von 0,4 µg/l, für Dieldrin 0,8 µg/l, für Lindan 5 µg /l und für DDT 0,3 µg/l Wasser angewandt wurden.

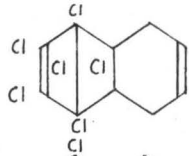
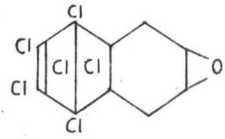
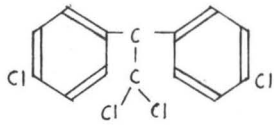
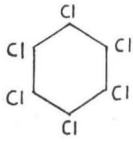
| | Struktur | Dipol-moment | Lösl. $H_2O$ [mg/l] | Zulauf [µg/l] |
|---|---|---|---|---|
| Aldrin |  | 2.0 | > 0.05 | 0,4 |
| Dieldrin |  | 1.5 | > 0,1 | 0,8 |
| DDT |  | 1,1 | 0,1 | 5 |
| Lindan |  | 2,2 | 10 | 0,3 |

*Tabelle 1: Untersuchte Pestizide*

Diese wässrige Lösung wurde dann auf 6 verschiedene Säulen gegeben, von denen eine zum Vergleich mit aktiver Kohle, die anderen mit teils hoch- teils niedermolekularen Kunststoffen gefüllt waren (Tabelle 2). Vier von diesen beruhten auf Polyäthylen- eine auf Polyisobutylenbasis.

| | BEZ. | Molgew. | g/Säule | Oberfläche [$m^2$] | |
|---|---|---|---|---|---|
| A-Kohle | C | – | 90 | 45 000 | 2.5 mm ⌀ |
| Lupulen | PE | 300 000 | 100 | 0,24 | Granulat |
| Gatsch | PE | 2 000 - 3 000 | 20 | 0,33 | Auf Träger aufgezogen (Bimsstein) |
| Oppanol | PIB | 10 000 - 15 000 | 10 | 0,33 | " |
| Polyat | PE | 1 900 Krist. | 20 | 0,33 | " |
| Aweta | PE | 2 790 | 20 | 0,33 | " |

*Tabelle 2: Säulenmaterial*

Während das angewendete Polyisobutylen einer mittleren Fraktion (Mol.Gew. 10 - 15 000) entstammt, wurden als Polyäthylen hoch- (Lupolen) und niedermolekulare (Gatsch) Produkte verwandt, wobei Letzteres als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Fertigung entsteht. Während wir das hochmolekulare Lupolen als Granulat eingesetzt haben, wurden die anderen Kunststoffe auf gekörnten Bimsstein als Träger aufgezogen, was sich aus ihrer wachsartigen Beschaffenheit ergab.

Auf Grund der eingebrachten Menge wurde die zur Verfügung stehende Oberfläche ausgerechnet und es läßt sich feststellen, daß die Oberfläche der Kunststoffe sich zur Oberfläche der aktiven Kohle etwa 1 : 100 000 verhält. Daraus ergibt sich recht eindeutig, daß die Wechselwirkung zwischen Insektiziden und Kunststoffen nicht wie bei der Kohle auf Adsorption beruht, sondern daß wir es mit einer Absorption zu tun haben, wobei sich die Kunststoffe wie ein Lösungsmittel bei der Extraktion verhalten.

Bei der Absorption werden natürlich die relativ unpolaren chlorierten Kohlenwasserstoffe von der unpolaren Filtermasse Polyparaffin besonders gut herausgeholt. In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Reinigungsversuche eingetragen.

| | Säulenablauf | | | |
|---|---|---|---|---|
| Filter | Aldrin [%] | Dieldrin [%] | DDT [%] | Lindan [%] |
| A-Kohle | 50 | 49 | 27 | 32 |
| Lupulen | 27 | 65 | 27 | 100 |
| Gatsch | 26 | 36 | 27 | 91 |
| Oppanol | 12 | 26 | 12 | 89 |
| Polyat | 13 | 31 | 14 | 92 |
| Aweta | 14 | 30 | 17 | 89 |

*Tabelle 3: Säulenvergleich*

Die angegebenen Werte sind die Prozente der Insektizide auf den Zulauf bezo-

gen, die nicht vom Filter zurückgehalten wurden, also im Ablauf noch nachgewiesen werden konnten. Sie sind ein Mittelwert aus drei Messungen, die nach 25, 50 und 100 l Ablauf festgestellt wurden. Die Filtrationsgeschwindigkeit betrug etwa 20 m/sec, wie sie etwa einer Schnellfiltration entspricht. Man sieht also, daß die Kohle etwa die Hälfte von Aldrin und Dieldrin nicht aus dem Wasser herausholt, während es beim DDT und beim Lindan etwa ein Drittel sind. Hierbei soll festgestellt werden, daß es bei diesen Versuchen mit der recht hohen Durchflußgeschwindigkeit und den relativ kleinen Säulen nicht auf die weitgehende Reinigung über 90 % oder 99 % ankam, sondern auf einen Vergleich der Filtermassen, der nur mit Werten im mittleren Bereich vollzogen werden konnte.

Mit den Kunststoffen werden mit Ausnahme des Lindans, das wegen seines erstaunlich hohen Dipolmomentes - 2,2 - und seiner recht guten Wasserlöslichkeit einen offensichtlich nicht sehr günstigen Verteilungskoeffizienten besitzt, günstigere Ergebnisse als bei den Adsorptionsversuchen mit A-Kohle erzielt. So werden bei der mit Polyisobutylen gefüllten Säule vom Aldrin und vom DDT nur 12 % und vom Dieldrin 26 % nicht zurückgehalten, gegenüber der Kohle, die mit 50, 49 und 27 % ungünstigere Werte liefert.

Wir haben dann in einem längeren Versuch, wobei wir über jede Säule etwa 1 000 l Wasser mit den angegebenen Konzentrationen der Insektizide geleitet haben, die Belastbarkeit der verschiedenen Materialien zu ermitteln versucht. (Diagramm 1 - 4).

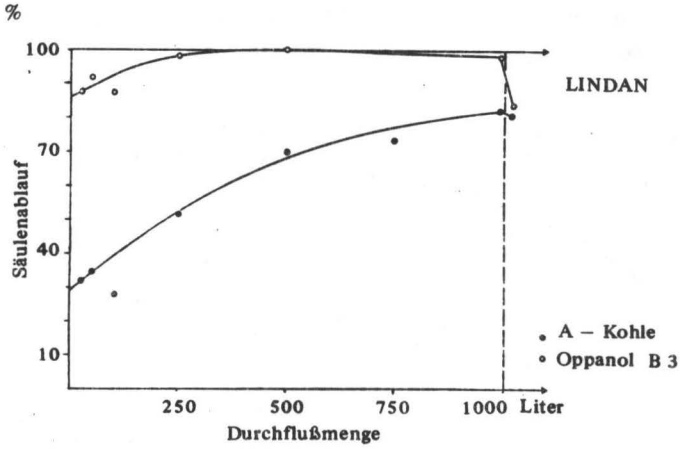



*Diagramm 1*

Auf Grund von Erfahrungen, die wir mit polycyclischen Aromaten gemacht hatten, waren wir ziemlich sicher, daß gerade in diesem Punkt die Kunststoffe der Kohle erheblich überlegen sind. Während bei der Kohle die zwar recht grosse Oberfläche zur Verfügung steht, können bei den Kunststoffen die absorbierten Verbindungen in das Innere der Filtermasse wandern, sodaß das ganze Filtermassenvolumen zur Verfügung steht.

Erstaunlicherweise mußten wir bei diesen Versuchen jedoch die Beobach-

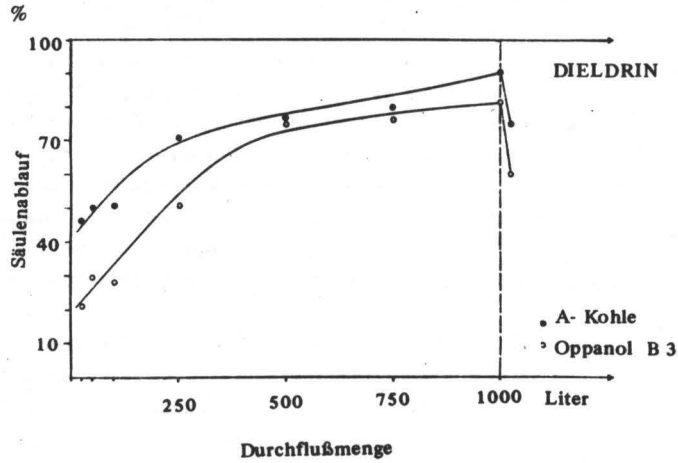



*Diagramm 2*

tung machen, daß die Erschöpfung von Kohle und Kunststoffen ziemlich parallell und gleichzeitig verlief; dann erkannten wir jedoch, daß die warme Jahreszeit, in der die Versuche durchgeführt wurden, die Besiedlung der Filtermassen mit einer schleimigen Pilzkultur, die die Oberfläche der Filtermassen blockiert hatte, begünstigt hat. Nach einer Behandlung mit Natriumhypochlorit konnte die Verteilung der Pestizide auf den Kunststofffiltern wieder fast auf den alten Wert gebracht werden, während das Kohlefilter nur geringfügig regeneriert werden konnte (Diagramm 1 - 2).

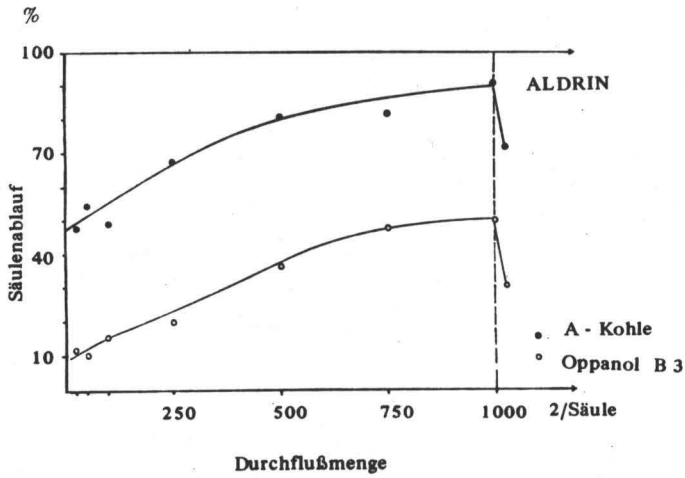



*Diagramm 3*

In einem weiteren Dauerversuch wurden je 2 000 l Pestizidlösung, der kontinuierlich 1 mg/l Chlor zudosiert wurde, über die Säulen 1 (Aktivkohle) und 4 (Oppanol B 3) geschickt. Wie aus den Diagrammen 5 und 6 ersichtlich, ist auch hier die Überlegenheit der Kunststoffe gegenüber der Kohle (ausgenom-

men Lindan) sowohl in der Reinigungswirkung als auch in der Dauerbelastbarkeit deutlich erkennbar.

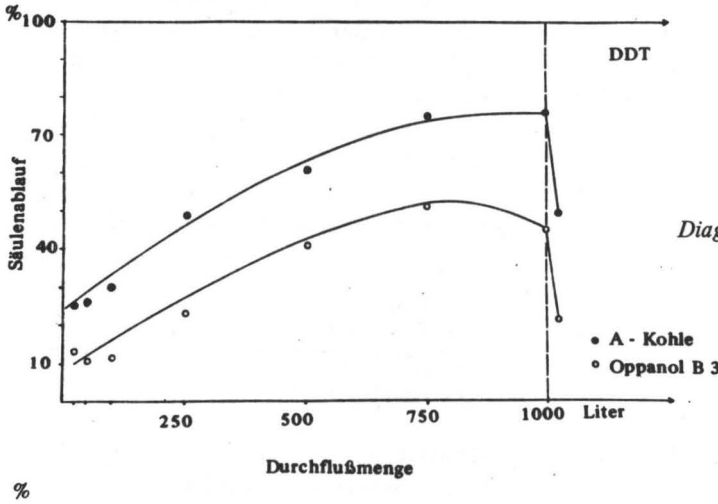



*Diagramm 4*

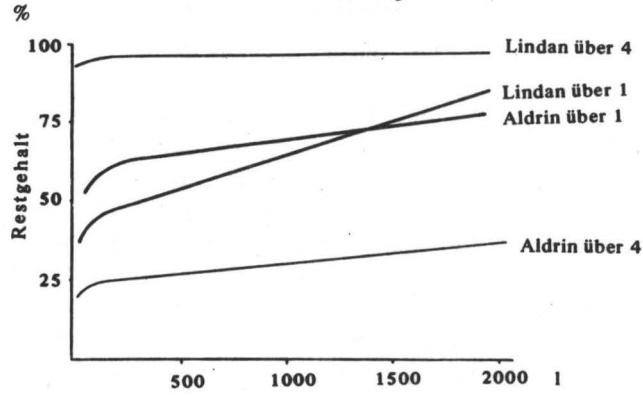



*Diagramm 5*

*Abnahme chlorierter KW nach Passage. Zulauf: Lindan 300 mg/l*
*Aldrin 400 mg/l*

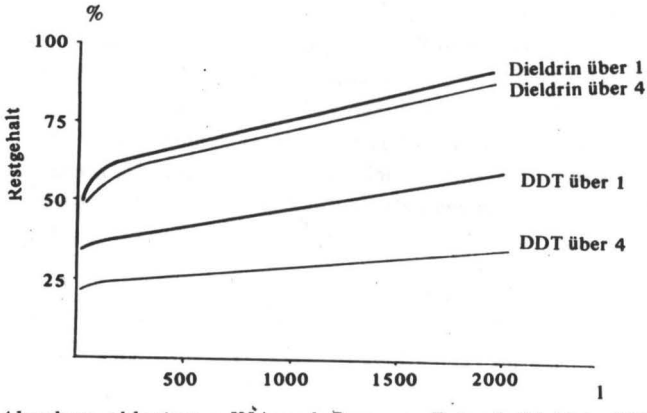



*Diagramm 6*

*Abnahme chlorierter KW nach Passage. Zulauf: Dieldrin 800 mg/l*
*DDT 5000 mg/l*

Bei diesen Versuchen hat sich generell ergeben, daß die besten Ergebnisse mit den niedermolekularen Kunststoffen, die als Nebenprodukte bei der Produktion unerwünscht sind, erzielt wurden. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache dürfte auch in wirtschaftlicher Hinsicht die Verwendung von Kunststoffiltermassen in der Zukunft nicht ohne Bedeutung sein.

## Literatur

L. Weil und K.-E. Quentin: Zur Analytik der Pestizide im Wasser. Wasser- und Abwasserforschung Nr. 3, 1970

Dr. L. Scholz
Dr. J. Altmann
Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene
1 Berlin 33
Corrensplatz 1

## Diskussion

(Vorträge U. Bauer sowie L. Scholz und J. Altmann)

Nachdem die Frage der Metaboliten beim Abbau von chlorierten Pestiziden berührt wurde, wurde zu bedenken gegeben, daß die beim Abbau von Dinron durch Chlorung entstehenden Chlorphenole unter Umständen für die Trinkwassergüte bedenklicher sein können als das zu beseitigende Ausgangsprodukt Dinron. Es wurde die grundsätzliche Besorgnis über das Verhalten der vielen neu entwickelten chemischen Produkte in den Wasseraufbereitungsanlagen geäußert. Ein Abbau der chlorierten Kohlenwasserstoffe durch Ozonung ist nicht möglich.

Die Ermittlung von Zahlen über die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln war der nächste Diskussionspunkt. Während von einer Seite die Pflanzenschutzämter als Informationsquelle angegeben wurden, wurde das von anderer Seite aus gemachten Erfahrungen heraus energisch bestritten. Es wurden die Möglichkeiten und die Grenzen einer Erfassung organischer Verbindungen im Oberflächenwasser und besonders im Grundwasser aufgezeigt. Daraus sollte sich die Notwendigkeit einer Prioritätenliste ergeben, die sich aus Produktion, Anwendungsart und -mengen sowie Toxizität zusammensetzt.

Über die Belastung der westdeutschen Bäder durch Pflanzenschutzmittel wurde folgender Hinweis gegeben: Danach werden von den 23 Mill. Hektar Bodenfläche 17 % mit Pflanzenschutzmitteln behandelt (13 % mit Herbiziden, 1 % mit Fungiziden, 3 % mit Insektiziden). Von diesen 3 % Insektiziden sind die chlorierten Kohlenwasserstoffe zugunsten der leichter abbaubaren Phosphorsäureestern im Rückgang begriffen. Mengenmäßig betrachtet sind die chlorierten Kohlenwasserstoffe weniger als 1 % der angewendeten Pflanzenschutzmittel.

# Die Reinigung industrieller Abwässer am Beispiel der Kläranlage der E. Merck, Darmstadt

*von F. Koppernock*

Das Werk Darmstadt der E. Merck, chemisch-pharmazeutische Fabrik, mit rund 7000 Beschäftigten, ist mit seiner Kanalisation nicht an das städtische Kanalnetz angeschlossen. Als Vorfluter ist nur ein offener Graben vorhanden, über den die Abwässer in einen Bach gelangen, der nur sehr wenig Wasser führt. Für die 30 km lange Strecke bis zum Rhein benötigt das Wasser eine Fließzeit von 24 Stunden.

Diese hier kurz skizzierten ungünstigen Vorflutverhältnisse haben sehr früh dazu geführt, daß die Abwasserprobleme der Firma intensiv bearbeitet wurden. Bereits im Jahre 1954 konnte als erster Teil eine mechanische Kläranlage in Betrieb genommen werden.

Die gute Reinigungswirkung dieser Anlage bewirkte eine Entgiftung und einen qualitativen Ausgleich, so daß als Folge im Vorfluter ein lebhafter biologischer Abbau einsetzte. Dabei wurde der Sauerstoff sehr schnell gezehrt; der aerobe Prozeß ging in einen anaeroben Abbau über, der durch seine übel riechenden Stoffwechselprodukte zu Belästigungen führte.

Eine Lösung des Problems konnte nur der Bau einer biologischen Stufe der Kläranlage bringen, die in der Lage war,solch ein kompliziert zusammengesetztes Abwasser vollbiologisch zu reinigen, so daß eine merkliche Sauerstoffzehrung im Vorfluter nicht mehr möglich war.

Wie verhält sich ein Abwasser, das aus mehreren Tausend Produktionen stammt und das sich dementsprechend in seiner Zusammenstzung häufig ändert, bei einem biologischen Abbau? Kostspielige und langwierige Entwicklungsarbeiten über mehrere Jahre im Labor- und halbtechnischen Maßstab waren notwendig, das sicherste und wirtschaftlichste Verfahren zu finden und die nötigen Planungsunterlagen zu erarbeiten. Als wichtigste Ergebnisse dieser Versuche können folgende genannt werden:

1. Die Abwässer müssen in hinreichend großen Speicherbecken so gut wie möglich qualitiv ausgeglichen werden, so daß eine möglichst geringe Schwankung des $BSB_5$ im Zulauf zur biologischen Stufe gewährleistet ist. Unter dieser Voraussetzung lassen sich die Abwässer ohne Zufütterung relativ störungsfrei abbauen.

2. Für die biologische Reinigung dieser chemischen Abwässer sind viele Daten, die für den Abbau rein häuslichem Abwasser gefunden worden sind, genau so gültig.

3. Der Belebtschlamm verhält sich anders als normaler Belebtschlamm aus Kläranlagen, die häusliche Abwässer reinigen. Er läßt sich nur unter eng definierten Bedingungen flocken und damit absetzen. Weiterhin ändern sich seine Eigenschaften in der Ruhezone im sauerstoffärmeren Wasser sehr schnell. Beide Momente erschweren den Nachklärprozeß.

Gerade diese letzteren Eigenschaften des Belebtschlamms erklären, warum nach einer langen Reihe von unbefriedigenden Ergebnissen auf Anhieb zum ersten Male gute Reinigungserfolge mit einem kombinierten System erzielt werden konnten. Ein gut funktionierender Schlammkreislauf in einem kombinierten System bringt nämlich eine verhältnismäßig kurze Aufenthaltszeit in der Ruhezone der Nachklärung mit sich, so daß der Belebtschlamm seine Eigenschaften, die er aus der Belebtzone mitbringt, im wesentlichen beibehält. Dadurch entfallen die oben erwähnten Schwierigkeiten in der Nachklärung. Es sei nicht verschwiegen, daß andererseits das kombinierte System bezüglich seiner Hydraulik anfällig sein kann. Nach vielen Versuchen ließ sich die Hydraulik in dem Aero-Accelator der LURGI am besten beherrschen, was letzten Endes entscheidend für die Wahl des Verfahrens gewesen ist.

Im April 1963 wurde der Firma LURGI der Planungsauftrag für die biologische Kläranlage erteilt, und bereits im August 1965 konnten die Aero-Accelatoren in Betrieb genommen werden.

Inzwischen war das oben erwähnte dritte Ausgleichsbecken mit 22 000 $m^3$ Inhalt fertiggestellt worden. Das dadurch auf 42 000 $m^3$ vergrößerte Speichervolumen gewährleistete die gleichmäßige Beschickung der Anlage sowohl in der Menge als auch vom $BSB_5$ her.

Die Gesamtanlage besteht aus drei Teilen:

## 1. Mechanische Stufe

Das, so weit nötig, in den einzelnen Fabrikationsbetrieben vorbehandelte Abwasser gelangt zusammen mit den Kühl-, Fäkal- und Regenwässern in einen einzigen Kanal und über einen Düker in den Grobsandfang, dem ein automatischer Grobrechen vorgeschaltet ist.

Nach dem Passieren einer Venturimeßstrecke werden die Abwässer mit Kalkmilch halbautomatisch auf einen $p_H$ 6,2 - 6,5 eingestellt. Anschließend fließt das Wasser einem zweikammerigen, belüfteten Sandfang zu, der nicht nur den Feinsand zurückhält, sondern durch die Belüftung auch Reste leichtflüchtiger Substanzen austreibt. Durch die Turbulenz wird die Reaktion der Kalkmilch mit den Säuren beschleunigt.

In dem anschließenden Absetzbecken, einem Rundbecken von etwa 1 600 $m^3$ Nutzinhalt, das mit einem umlaufenden Rundräumer versehen ist, setzen sich die suspendiert enthaltenen Stoffe des Wassers ab. Der dabei anfallende Chemischlamm wird in den Eindicker der biologischen Stufe gepumpt und zusammen mit dem überschüssigen Belebtschlamm weiter behandelt.

Vor dem Zulauf zum Grobsandfang befindet sich eine Überlaufschwelle, über die größere Regenwassermengen in ein Regenrückhaltebecken gelangen. Bei einer Betriebsstörung in der Produktion wird die Kläranlage über Alarmtelefon verständigt. Der Zulauf zum Grobsandfang wird dann durch Schieber gesperrt; das Abwasser gelangt dann in das Regenrückhaltebecken, wo es nach entsprechender Behandlung wieder in den normalen Zulauf zurückgepumpt werden kann.

Die mechanisch gereinigten Abwässer werden in drei Ausgleichsbecken mit einem Gesamtinhalt von 42 000 $m^3$ gepumpt. In den ersten beiden Becken

wird das Wasser durch Umwälzpumpen mehrmals am Tage umgepumpt,um eine gute Durchmischung zu gewährleisten. Um die biologische Stufe im freien Zulauf beschicken zu können, wird das Wasser nach dem dritten Ausgleichsbecken durch ein weiteres Pumpwerk in ein Hochreservoir gehoben.

Von diesem Hochreservoir läuft die Hälfte der Wassermenge in über dem dritten Ausgleichsbecken angeordneten Rinnen zurück, um von diesen in der Art eines Wasserfalles herabzustürzen. Dadurch wird einmal das Wasser wiederum gemischt und andererseits so viel Luft eingetragen, daß der gezehrte Sauerstoff ergänzt wird, so daß sich kein Faulprozeß entwickeln kann. In jüngster Zeit wurde der Sauerstoffeintrag in dieses Becken durch vier Schwimmkreisel erhöht.

## 2. Biologische Stufe

Für die biologische Reinigung stehen drei Aero-Accelatoren zur Verfügung. Die über ein automatisch steuerbares Ventil konstant gehaltene Zulaufmenge wird in einem Verteilerbauwerk gedrittelt, so daß jeder Aero-Accelator gleichmäßig beschickt werden kann. Um die exakte Verteilung zu kontrollieren, werden die Abwassermengen in Venturirinnen, die in den Ablaufkanälen der einzelnen Aero-Accelatoren angebracht sind, gemessen.

Mit einem Durchmesser von 30,50 m und einer Tiefe von 6,60 m sind die Aero-Accelatoren für eine maximale Durchflußmenge von insgesamt 1100 $m^3/h$ ausgelegt. Die für den biologischen Abbau benötigte Luft wird von sechs Drehkolbengebläsen mit einer Gesamtleistung von 390 $m^3$ Luft/min in der Gebläsestation geliefert.

Nach fast fünfjährigem Betrieb zeigt die Erfahrung, daß die kompliziert zusammengesetzten Abwässer stets vollbiologisch gereinigt werden, was in der Regel einem 95 %igen Abbau entspricht, wobei die Raumbelastung in der Belüftungszone Werte zwischen 3,0 - 4,0 kg $BSB_5/m^3 \cdot d$ einnehmen kann.

Die Schaumbildung in den Belebtzonen der Aero-Accelatoren muß durch Bedüsung und zusätzlich durch Antischaummittel relativ aufwendig bekämpft werden.

Die Schlammbelastung wird nach Möglichkeit zwischen 0,7 - 0,8 kg $BSB_5$/kg TS · d gehalten. Die dafür erforderliche hohe Schlammkonzentration (zwischen 4 - 5 $kg/m^3$) kann nur durch ein hohes Schlammvolumen erreicht werden, da der Schlammindex im allgemeinen zwischen 150 - 180 ml/g liegt. Die Abschlammung muß sehr genau gehandhabt werden, damit der Ablauf der Aero-Accelatoren klar bleibt. An Überschußschlamm fallen ungefähr 1500 $m^3/d$ mit einem durchschnittlichen Feststoffgehalt von nur 8 g/l an.

## 3. Schlammverbrennung

Als ein äußerst schwieriges Problem erwies sich die Vernichtung des bei der biologischen Reinigung anfallenden Überschußschlammes. Von vornherein wurde der Weg der Faulung ausgeschlossen, da wenig Aussicht bestand, eine störungsfreie Methangärung ständig aufrechtzuerhalten. Außerdem zeigte der ausgefaulte Schlamm wesentlich schlechtere Entwässerungseigenschaften.

Nach langen Versuchsreihen konnte der Schlammverbrennungsteil der An-

lage, der ebenfalls von der LURGI geplant worden ist, gerade noch rechtzeitig fertiggestellt werden, um den Überschußschlamm der mittlerweile voll arbeitenden biologischen Stufe zu vernichten.

In einem Eindicker mit einem langsam im Pilgerschritt umlaufenden Gatterrührwerk wird zunächst das Schlammvolumen auf mehr als ein Viertel reduziert, so daß eine Trockensubstanz von 25 - 35 g/l gegeben ist.

Der eingedickte Schlamm wird dann mit einem chromhaltigen Abwasser behandelt, mit konzentrierter Eisen (II) - sulfatlösung geflockt und schließlich mit Kalkmilch und Kreislaufasche aus dem Etagenofen der Schlammverbrennung vermischt. Auf zwei Vakuumdrehzellenfiltern der Firm EIMCO mit je 30 $m^2$ Filterfläche, die durch ihre Konstruktion ein kontinuierliches Waschen des Filtertuches von beiden Seiten erlauben, wird die Schlammischung bis auf einen durchschnittlichen Trockengehalt von etwa 13 - 18 % entwässert. Alle 3 - 4 Tage wird das Filtertuch während des Betriebes mit 10 %iger Salzsäure gesäuert. Die hohe Beanspruchung der Filtertücher ließ bisher nur etwa 1 300 Betriebsstunden zu.

Der Filterkuchen wird über ein Förderband in einen Zehnetagenofen eingetragen. Der Ofen besteht aus einem mit feuerfesten Steinen ausgemauerten Stahlgerüst von 6 m Durchmesser und 15 m Gesamthöhe. In der Mitte des Ofens dreht sich eine Hohlwelle mit Rührarmen. Das Gut wird über eine Schnekke oben in den Ofen aufgegeben und durchwandert ihn, indem die Rührarme den Schlamm auf den Etagen abwechselnd von innen nach außen und umgekehrt transportieren.

Die Asche wird nach dem Passieren eines Aschekühlers in einen Bunker gefördert. Von hier aus geht ein Drittel in den Kreislauf zurück, zwei Drittel werden auf Halde gefahren; z.Z. sind das ungefähr 4 t/d. Die Rauchgase werden in einer Venturinaßwäsche und anschließend in einem Naßzyklon so gereinigt, daß im wesentlichen nur Wasserdampf und Kohlendioxid die Esse verlassen.

Für die notwendige Stützfeuerung wird Bunker-C-Öl verwandt, das mittels Dampf auf 90° C erhitzt werden muß.

Die gesamte Anlage wird in vier Schichten mit je drei Mann gefahren. Die Aufsicht führt ein Meister. Für die täglichen, umfangreichen Analysen stehen im Betriebslaboratorium drei Laboranten zur Verfügung.
Die gesamte Anlage wird von einer Schaltwarte aus überwacht und gesteuert.

Stündlich werden ungefähr 100 $m^3$ Wasser für die Rauchgaswäsche, Spritzwasser für die Filter, für die Vakuumpumpen usw. benötigt. Dafür wird biologisch gereinigtes Wasser eingesetzt. Täglich werden zur Neutralisation und zur Schlammbehandlung etwa 4 - 5 t gelöschter Kalk, 3 t Eisen (II) -sulfat und 7 t Schweröl verbraucht. Der Anschlußwert beträgt 2400 kW, davon werden effektiv stündlich 1200 kW benötigt.

Die täglichen Betriebskosten einschließlich Amortisation belaufen sich auf DM 8000.–. Die Maßnahmen zur Behandlung der Abwässer der Firma E.Merck haben bisher Investitionskosten von ca. DM 16 Mio erfordert. Die Aufreinigungskosten eines Kubikmeters Abwasser betragen etwa DM 0,36.

**Dr. F. Koppernock E.Merck AG. Abt. Umweltschutz, 61 Darmstadt, Frankfurter Str. 250**

## Diskussion

*von H. Kayser*

Im Anschluß an Vorträge, die sich speziell mit Testverfahren und Methoden toxikologischer Abwasseruntersuchung befaßten möchte ich mir erlauben, in kurzen Zügen eine an der Biologischen Anstalt Helgoland entwickelte Methode zur Erfassung sublethaler Grenzkonzentrationen industrieller und häuslicher Abwässer zu beschreiben. Als Testorganismen verwenden wir planktische marine Algen, die, aus dem freien Meer isoliert, zunächst als nicht axenische Unialgalkulturen bis zu maximaler Dichte im Labor herangezüchtet werden. Anhand der Wachstumskurve der Population wird sodann innerhalb der exponentiellen Phase der Entwicklung die für die betreffende Algenart optimale Zelldichte bestimmt, die im Falle des Dinoflagellaten Prorocentrum micans z.B. bei 1000 Zellen/ml liegt. Um zu einer in dieser Zelldichte kontinuierlich gefahrenen Kultur zu gelangen, wird nun täglich, oder besser noch kontinuierlich frisches, zellfreies Nährmedium in das Kulturgefäß zudosiert. Die Menge der zudosierten Nährlösung richtet sich nach der Zuwachsrate meiner Algen. Um das Versuchsvolumen in meinen Flaschen jedoch nicht ansteigen zu lassen, läuft zugleich über einen Überlauf eine entsprechende Menge zellhaltiger Kulturlösung ab. Ich komme so zu einer Kultur mit konstanter, optimaler Zelldichte, die ständig hinreichend mit frischer Nährlösung versorgt wird. Dabei befindet sich meine Population ständig in exponentieller Wachstumsphase. Das Verfahren ist unter dem Namen „Turbidostat" in der Literatur bereits lange bekannt (FOGG, Algal Cultures and Phytoplankton Ecology, The Athlone Press, 1965). Es erlaubt mir, für marine Algen angewendet, auf jegliche Nährstoffzusätze zu dem als Kulturmedium verwendeten sterilfiltrierten Seewasser zu verzichten. Durch Kultur in reinem Seewasser komme ich daher den in Situ-Verhältnissen relativ nahe.

Die im Vorhergehenden geschilderte Versuchsanordnung bildet nun die Grundlage für einen Abwassertest: Als Kontrolle züchte ich meine Algen mit konstantem Durchsatz an Seewasser in gleichbleibender Zelldichte. In einer Reihe weiterer Versuchsgefäße dosiere ich nun Abwasser verschiedener Konzentration zu und halte den Durchsatz an Seewasser auf der gleichen Höhe wie in der Kontrolle. Anhand der Zelldichte der Kulturen kann ich nun beurteilen, ob das Abwasser einen Einfluß auf die Vermehrungsrate meiner Algen ausübt oder nicht. Tritt ein schädigender Einfluß ein, sinkt meine Zelldichte im Vergleich zur Kontrolle ab, habe ich einen eutrophierenden Effekt, steigt meine Zelldichte an. Bei einer Versuchsdauer von 2 bis 4 Wochen bin ich daher in der Lage, sublethale Einflüsse anhand der Teilungsintensität zu erkennen. In späteren Versuchen sollen auch weitere Parameter, wie z. B. die Beeinflussung der Assimilationstätigkeit, zur Beurteilung herangezogen werden.

Die Versuche sollen an einem möglichst breitgestreuten Artenspektrum mit den für die Einleitung in See zu erwartenden Abwasserinhaltsstoffen durchgeführt werden. Sie sollen die Grundlage bilden für die Festsetzung von noch zumutbaren Grenzkonzentrationen industrieller und häuslicher Abwässer im Meer. Es wäre wünschenswert, die an Algen gewonnenen Ergebnisse durch Ver-

suche an anderen Gliedern der Nahrungskette abzusichern und zu erweitern.

**Dr. Hermann Kayser**
**Biologische Anstalt Helgoland**
**Meeresstation Helgoland**

---

Die rege Diskussion, die im Anschluß an jedem Vortrag erfolgte, wurde auf Tonband aufgenommen, die jedoch durch die Tücke des Objekts sehr lückenhaft ausfiel. Aus den Fragmenten stellte die Redaktion die Beiträge, soweit sie für eine Veröffentlichung geeignet erschienen zusammen.

# Schlußwort

*von F. Höffken*

In allen Industriestaaten ist der Raum für die Erzeugung von Lebensmitteln so knapp geworden, daß man ohne Anwendung von Kunstdünger und Pflanzenschutzmitteln nicht mehr auskommt. So wendet man die Pestizide an, obwohl man weiß, daß sie für die Umwelt, insbesondere für die Gewässer und den Boden und damit für Mensch und Tier, nachteilig sein können. Im Hinblick auf das im Jahre 1968 erlassene Pflanzenschutzgesetz und die Aufgaben, die dem Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, dem Bundesgesundheitsamt und der Biologischen Bundesanstalt damit gestellt worden sind, habe ich das Zustandekommen dieses Kolloquiums besonders begrüßt. Es war mir eine große Freude, daß diese mir zu meinem 60. Geburtstag „geschenkte" Tagung „international" besetzt war und daß neben den Fachleuten dieses Instituts auch anerkannte Vertreter der einschlägigen Behörden, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hochschulen sowie der Industrie ihre Ansichten vortrugen und miteinander zu diskutieren reichlich Gelegenheit nahmen. Die verschiedenen Disziplinen, Mediziner, Biologen, Juristen, Chemiker, sind zu Wort gekommen Das Ziel der Veranstaltung ist meines Erachtens erreicht worden, indem die Fachleute der verschiedenen Disziplinen und Institutionen sich untereinander und auch ihre jeweiligen Ansichten über das vielschichtige Problem kennengelernt haben.

Aussicht auf Erfolg im Kampfe gegen die durch Anwendung von Pestiziden und durch deren Metabolite für die Umwelt bedingten Verunreinigungen des Wassers, des Bodens und der Luft setzt eine sinnvolle Zusammenarbeit aller Interessenten voraus. Ich bin deshalb besonders glücklich, daß es während dieses Kolloquiums gelungen ist, Vertreter unseres Instituts und auch der biologischen Bundesanstalt als Mitarbeiter in den Ausschuß „Wasser und Boden" im Industrieverband Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel e.V. durch freundliche Vermittlung des Herrn Dr. Drescher von der Firma BASF zu entsenden. Ich verspreche mir von der Zusammenarbeit der einschlägigen Industrie und der Sachverständigen der genannten Institutionen sehr viel für die Lösung der bei der Durchführung des Pflanzenschutzgesetzes in der Praxis auftretenden Probleme.

Ihnen allen, die Sie das Kolloquium durch ein Referat bereichert, in den Fachgesprächen den Vorsitz geführt oder in den Diskussionen nach den Vorträgen das Wort ergriffen haben, danke ich sehr herzlich. Nehmen Sie, sehr verehrter Herr Kollege Sievers, für die Mühen mit der Vorbereitung der Veranstaltung, deren Durchführung sowie für die richtungweisenden Ausführungen im einleitenden Vortrag meinen ganz besonderen Dank entgegen.

Erster Dir. u. Prof.
Dr. med F. Höffken
1 Berlin 33
Corrensplatz 1