

Schriftenreihe des Vereins für
Wasser-, Boden- und Lufthygiene

Herausgegeben von Prof. Dr. A. Heller

46

Gewässer und Pflanzenschutzmittel III



Gustav Fischer Verlag · Stuttgart · 1975

Schriftenreihe des Vereins für
Wasser-, Boden- und Lufthygiene

Herausgegeben von **Prof. Dr. A. Heller**

46

Gewässer und Pflanzenschutzmittel III

**3. Fachgespräch im
Institut für Wasser-, Boden-
und Lufthygiene
Berlin-Dahlem
vom 5. bis 6. Juni 1975**



Gustav Fischer Verlag · Stuttgart · 1975

Alle Rechte der Übersetzung vorbehalten
Copyright by Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem
Printed in Germany
ISBN 3-437-30225-6

Herstellung: Westkreuz-Druckerei Berlin/Bonn, 1000 Berlin 49

Inhaltsverzeichnis

G. Fülgraff	Begrüßung und Eröffnung der Tagung durch den Präsidenten des Bundesgesundheitsamtes	5
F. Höffken	Begrüßung durch den Institutsleiter	7
H. Tessendorff	Begrüßung der Gäste im Namen des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene	9
N. Drescher	Wünschenswerte und notwendige Wirksamkeits- dauer von Pflanzenschutzmittel	11
E. König	Tauchbehandlungen im Forst	19
M. Grasblum	Aspekte der Wassergefährdung bei der Pflanzen- schutzmittel-Ausbringung mit Luftfahrzeugen im Forst	29
B. Baitsch	Mechanische Gewässerentkrautung als Alternati- ve zum Herbizideinsatz	41
P.A. Greve R.C.C. Wegman	Bestimmung und Vorkommen von aromatischen Aminen und ihrer Derivaten in niederländischen Oberflächengewässern	59
W. Ernst	Pestizide im Meerwasser - Aspekte der Speiche- rung, Ausscheidung und Umwandlung in marinen Organismen	81
E. Lahmann F. Herzel	Pflanzenschutzmittel im Regenwasser	93
H.H. Antze	Grundwasserschutzgebiete und Pflanzenschutz- mittel	101
W. Langer	Wasserschutzgebiete bei Talsperren und Seen	113
H. Kußmaul	Uferfiltration - Möglichkeiten und Grenzen des Wasserschutzes	123
B. Fürmaier	Schadlose Beseitigung von Pflanzenbehandlungs- mitteln	135
R. Wachendorff	Bisherige Ergebnisse bei Aktionen zur Beseit- gung von Pflanzenschutzmittel-Resten im Nord- rheingebiet	139
H. Maier-Bode	Versickerungsprüfungen nach Merkblatt 37 — erste Erfahrungen —	147
G. Schmidt	Problematik der Verhaltensprüfung von Pflan- zenschutzmitteln im Oberflächenwasser	155
J. Trenel	Prüfmodelle aus der Sicht der Wassergefährdung bei Unfällen während Lagerung und Transport	165

Begrüßung und Eröffnung der Tagung durch den Präsidenten des Bundesgesundheitsamtes

Das Pflanzenschutzgesetz überträgt dem Bundesgesundheitsamt die Aufgabe, materiell alle für die Gesundheit von Mensch und Tier relevanten Daten vor einer Zulassung zu beurteilen. Das Bundesgesundheitsamt muß der Biologischen Bundesanstalt gegenüber, die formal die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln erteilt, die gesundheitliche Unbedenklichkeit des Mittels für die vorgesehene Anwendung erklären. Bei dieser Bewertung stehen vier Risikobereiche für uns im Vordergrund:

- Gefahren für den Anwender des Mittels,
- Gefahren für den Verbraucher (Humantoxikologie)
- Gefahren für Wild und Nutzvieh (Veterinärtoxikologie)
- das Verhalten in Böden und Gewässern.

Die Prüfung auf hygienische Unbedenklichkeit und die Abgabe einer solchen Erklärung ist im wesentlichen aus drei Gründen problematisch:

1. Unsere Kenntnisse über die akute Toxizität und über die akuten Wirkungen von Pflanzenschutzmitteln auf den menschlichen Organismus sind notwendigerweise lückenhaft.
2. Im Hinblick auf Langzeitwirkungen sind wir alle Teilnehmer an einer großen experimentellen Feldstudie mit ungewissem Ausgang. Wir haben wenig Kenntnis über Dauerwirkungen auf den Organismus von Mensch und Tier nach jahre- und jahrzehntelanger Anwendung ebenso wie über Dauerwirkungen auf Ökosysteme. Wir gewinnen Erfahrungen erst im Laufe der Anwendung in der Hoffnung, daß die Extrapolation vom Laborversuch gerechtfertigt war. Nur wenn die hier ausgesetzte Analogie zwischen Labortieren und Mensch und zwischen Labortieren und anderen Spezies zutrifft, ist das Risiko einigermaßen kalkulierbar.
3. Verhalten von Pflanzenschutzmitteln in Böden und Gewässern. Hier sind unsere gesicherten Kenntnisse und Erfahrungen noch geringer als bei der Langzeittoxizität.

Jede Stellungnahme des Bundesgesundheitsamtes zu Pflanzenschutzmitteln ist eine Risikoabwägung, nicht nur eine Abwägung des Risikos des jeweiligen Pflanzenschutzmittels, sondern auch das Riskos, uns zu irren.

Deshalb sind wir bei der Beurteilung von Pflanzenschutzmitteln ganz besonders auf den Rat auswärtiger, nicht zu unserem Haus gehöriger Sachverständiger, Fachwissenschaftler und Kollegen angewiesen. Ich bin dankbar für dieses Fachgespräch, für den Rat und Hilfe, die wir uns aus diesem Gespräch erhoffen, das der Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene mit dem Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes zusammen ausrichtet und durchführt. Ich danke Ihnen allen sehr für die Teilnahme an diesem Gespräch, vor allem aber denjenigen, die bereit sind, die Ergebnisse ihrer eigenen Arbeiten und ihre eigenen Erfahrungen hier einzubringen und für unsere Arbeit nutzbar zu machen.

Ich begrüße Sie namens des Bundesgesundheitsamtes und eröffne hiermit die Tagung.

Präsident des Bundesgesundheitsamtes
Prof. Dr. G. Fülgraff
1 Berlin 33, Thielallee 89-92

Begrüßung durch den Institutsleiter

Meine sehr verehrten Damen und Herren!

Als Leiter des WaBoLu möchte ich Sie zu dem dritten Fachgespräch „Gewässer und Pflanzenschutzmittel“ sehr herzlich begrüßen! Ich bedanke mich jetzt schon bei den Vortragenden, die nicht nur aus dem heimatlichen Bereich, sondern auch aus dem Ausland zu uns gekommen sind. Wir haben vor 5 Jahren das erste Fachgespräch, damals mit dem Thema „Gewässer und Pestizide“, durchgeführt. Damit haben wir sicher Neuland betreten. Das Pflanzenschutzgesetz kam auf uns zu, und so wurden außer vielfältigen Fachfragen von einem Mitarbeiter des Bundesgesundheitsamtes, dem damaligen Rechtsreferenten, Herrn G. Lewandowski, juristische Bemerkungen zu einigen Aspekten des Zulassungsverfahrens von Pflanzenschutzmitteln vorgetragen. Es wurde sehr intensiv diskutiert. Dies hatte zur Folge, daß dank der Vermittlung von Herrn Dr. Drescher von der BASF - den ich hier besonders begrüße - eine Zusammenarbeit zwischen dem Ausschuß „Wasser und Boden“ im Industrieverband Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel e.V. mit dem WaBoLu und auch der Biologischen Bundesanstalt zustande kam. Diese Zusammenarbeit zwischen Herstellerwerken und Prüfinstituten - wenn ich das so sagen soll - hat sich meines Erachtens sehr bewährt. So wie ich die Dinge überschaue, ist in diesem Arbeitskreis das erste Modell für die Überprüfung von Pflanzenschutzmitteln in Böden nach einheitlichen Gesichtspunkten erarbeitet worden. Es ist zu erwarten, daß man auch für die Prüfung von Pflanzenschutzmitteln in Gewässern demnächst Standardmethoden festlegen kann.

Ich möchte in diesem Zusammenhang nicht unerwähnt lassen, daß der in der Zwischenzeit in den Ruhestand getretene Abteilungsleiter, Herr Prof. J. Sievers, der Initiator dieser unserer Fachgespräche gewesen ist. Wir waren damals von heute auf morgen mit der Beurteilung von Pflanzenschutzmitteln und deren Anwendung auf Böden und in Gewässern konfrontiert. Selbstverständlich war das Pflanzenschutzgesetz bekannt; aber die zweckmäßige und schnelle Bearbeitung im Zulassungsverfahren warf trotzdem entsprechende Probleme auf. Ich stimme daher mit dem Präsidenten, Herrn Prof. Fülgraff, überein, daß uns diese Fachgespräche sehr geholfen haben. Ich hoffe, und ich bin dessen sicher, daß es auch diesmal wieder der Fall sein wird, zumal u.a. Fragen der praktischen Anwendung

und der schadlosen Beseitigung dieser Mittel mehr als bei den bisherigen Veranstaltungen behandelt werden.

Zum Schluß gilt mein besonderer Dank selbstverständlich unserem Fördererverein, dem Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, mit dem wir schon seit Jahren nicht nur dieses Fachgespräch „Gewässer und Pflanzenschutzmittel“, sondern auch andere Veranstaltungen durchführen konnten. Ich wünsche der Tagung gute Vorträge, gute Diskussionsbeiträge und damit einen guten Verlauf.

Erster Direktor und Professor
beim Bundesgesundheitsamt
~~Dr. med. Fritz Hesse~~
1 Berlin 33
Corrensplatz 1

Begrüßung der Gäste im Namen des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene

Meine sehr verehrten Damen und Herren!

In meiner Eigenschaft als Mitglied des Geschäftsführenden Vorstandes des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V., der dieses dritte Fachgespräch veranstaltet, begrüße ich Sie hier in Berlin in den Räumen des Instituts WaBoLu recht herzlich.

Ich begrüße Sie zugleich im Namen des Vorsitzenden unseres Vereins, Herrn Oberstadtdirektor Imhoff, der Sie wegen anderweitiger Verpflichtungen leider nicht persönlich willkommen heißen kann. Er hat mich jedoch gebeten, dies für ihn zu tun, und ich komme dieser seiner Bitte sehr gerne nach. Wir freuen uns sehr, daß unsere Einladung wiederum ein großes Echo in der Fachwelt gefunden hat und danken Ihnen dafür, daß Sie sich daran beteiligen und daß Sie nach Berlin gekommen sind.

Das heute beginnende Fachgespräch ist bereits das dritte seiner Art. Den Anstoß für das erste Fachgespräch, das wir in Verbindung mit dem Institut WaBoLu über „Gewässer und Pestizide“ im Juni 1970 ausgerichtet haben, lieferte damals neben dem großen Fischsterben im Rhein (1969 im Juni) vor allem die neue Situation, die das Inkrafttreten des Pflanzenschutzmittelgesetzes geschaffen hatte. Für den damals erstmals im Gesetz genannten Bereich „Verhalten in Boden und Wasser“ für die Anerkennung eines Pflanzenschutzmittels standen weder einheitliche Vorstellungen über die Durchführung der Prüfung noch brauchbare Methoden hierfür zur Verfügung.

Die beiden Fachgespräche 1970 und 1972 trugen hierzu eine Fülle von Anregungen bei. Es sei an dieser Stelle der Hinweis gestattet, daß die Vorträge des ersten und zweiten Fachgespräches im Rahmen der Schriftenreihe unseres Vereins veröffentlicht wurden, und zwar unter der Nummer 34 „Gewässer und Pestizide“ und unter der Nummer 37 „Gewässer- und Pflanzenschutzmittel“. Beide Veröffentlichungen können Sie hier im Hause bei der Geschäftsstelle des Vereins kaufen. In diesem Zusammenhang möchte ich die Gelegenheit nutzen, ein wenig Werbung in eigener Sache zu betreiben und ein paar Worte über den Veranstalter dieser Fachgespräche - eben über den Verein Wasser-, Boden-, Lufthygiene - sagen.

Dieser bereits im Jahre 1902 gegründete gemeinnützige Verein hat es sich zur Aufgabe gemacht, das gleichnamige Institut, in dem Sie sich befinden,

zu fördern und zu unterstützen. Der Verein hat zur Zeit 121 Mitglieder. Der Mitgliederkreis setzt sich zusammen aus Privatpersonen, Firmen, Verbände, Versorgungsunternehmen u.ä. Er gibt die Schriftenreihe, die ich bereits erwähnte, heraus sowie die „Literaturberichte über Wasser, Abwasser, Luft und feste Abfallstoffe“, die Ihnen sicher allen bekannt sind. Die Vereinsmitglieder erhalten diese Literaturberichte kostenlos und die Exemplare der Schriftenreihe zum Vorzugspreis. Sollten Sie, Ihre Dienststelle, oder Ihre Firma die Sie hierher geschickt hat, noch nicht Mitglied des Vereins sein, so bitte ich Sie doch einmal zu überdenken, ob es nicht lohnenswert auch für Sie wäre, unserem gemeinnützigen Verein beizutreten. Die Auskünfte, die Sie dazu brauchen, erteilt Ihnen gern unsere Geschäftsstelle, die über das Tagungsbüro hier im Hause zu erreichen ist.

Doch wieder nun zurück zum aktuellen Anlaß. Die diesjährige zweitägige Veranstaltung wurde unter das Thema „Spezielle Probleme beim praktischen Einsatz“ gestellt. In diesem Jahr sollen also weniger analytische Fragen oder Untersuchungsergebnisse im Vordergrund stehen. Den Schwerpunkt bilden, wie ein Blick in das Programm zeigt, eine Reihe von offenen Fragen in der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln. Ich bin sicher, wie auch meine Vorredner, daß auch dieses Fachgespräch wieder eine Fülle von Anregungen, Diskussionsstoff und Hilfestellung bringen wird.

Der Verein WaBoLu zeigt sich immer bereit, in enger Zusammenarbeit mit dem Institut Veranstaltungen durchzuführen. In jahrelanger Tradition hat er dies getan. Veranstaltungen, auf denen man sich intensiv um Lösungen bemüht, schädliche Umweltbelastungen zu verhindern bzw. auf ein Minimum zu beschränken, und dieses Thema der Verhinderung von Umweltbelastungen oder populär gesagt, der Umweltschutz, ist ja am heutigen Tage besonders aktuell, der ja bekanntlich der Tag des Umweltschutzes ist und mit entsprechenden einschlägigen öffentlichen Veranstaltungen durchgeführt wird. Es paßt diese Veranstaltung also auch vom Termin her exakt in das allgemeine Programm.

Abschließend darf ich allen Beteiligten meinen herzlichen Dank sagen. Mein Dank gilt dem Ersten Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. Höffken, er gilt den mit der Organisation, Vorbereitung und Durchführung befaßten Mitarbeitern des Instituts, und er gilt den Fachleuten aus Wissenschaft und Praxis, die mit ihren Vorträgen und Diskussionsbeiträgen zum Gelingen der Veranstaltung beitragen.

Ich wünsche nun Ihnen allen interessante, erfolgreiche, fruchtbare Stunden und darüber hinaus unseren Gästen von auswärts einen angenehmen Aufenthalt in unserer schönen Stadt - wir tun auch vom Wetter her das Beste von unserer Seite, daß dies gelingen möge - vielen Dank.

Wünschenswerte und notwendige Wirksamkeitsdauer von Pflanzenschutzmitteln

(Zum Problem der Persistenz von Pflanzenschutzmitteln)

von N. Drescher

Bei diesem dritten Fachgespräch über „Gewässer und Pflanzenschutzmittel“ sollen nach dem Wunsch der Veranstalter weniger Fragen aus den Arbeitsgebieten Rückstandsanalytik und Metabolismus als vielmehr Probleme aus der Anwendungspraxis von Pflanzenschutzmitteln im Vordergrund der Referate und Diskussionen stehen.

Es ist daher sicherlich nützlich, zu Anfang dieser Tagung über ein Thema zu sprechen, von dem wahrscheinlich im Laufe dieser Tagung noch öfters die Rede sein wird, nämlich von der „Persistenz“.

Die folgenden Anmerkungen werden die Fragen der Persistenz nicht erschöpfend behandeln können sondern sind eher gedacht, Anstöße für eine Diskussion - das ist ja der Sinn eines Fachgesprächs - zu geben.

Man findet in der Literatur eine Reihe von Bezeichnungen wie etwa Stabilität, Wirksamkeitsdauer, Nachwirkungszeit, Abbaugeschwindigkeit, Abbaurate, Abbaubarkeit, Langlebigkeit oder gar Hartnäckigkeit, Verweilzeit u.a., die alle wohl mehr oder weniger Persistenz meinen, aber nicht unbedingt Synonyme sind. Es ist folgedessen oft sehr schwierig, wenn nicht überhaupt unmöglich, quantitative Aussagen über die „Persistenz“ miteinander zu vergleichen oder hinsichtlich ihrer Aussagekraft zu werten.

Dies mag einer der Gründe sein, weshalb dem Begriff der Persistenz oftmals ein negativer Beigeschmack von Umwelts- oder Gesundheitsgefährdung anhaftet. Ein weiterer Grund dafür ist zweifellos die unerwünscht hohe Persistenz einiger chlorierter Kohlenwasserstoffe, denen deshalb eine ubiquitäre Verbreitung nachgesagt wird. Aber zweifellos hat noch ein weiterer Umstand dazu beigetragen, daß „Persistenz“ als unerwünschte Eigenschaft eines Pflanzenschutzmittels gilt:

Mit der ständigen Verfeinerung der Analysenmethoden zur Bestimmung von Rückständen ist es möglich geworden, immer geringere Mengen des betreffenden Wirkstoffs bzw. seiner Umwandlungsprodukte über immer längere Zeiträume in dem jeweiligen Substrat nachzuweisen. Wenn jedoch die analytische Nachweisbarkeit mit der Persistenz verwechselt wird, kann man zu beliebig furchterregenden Aussagen kommen.

Es soll hier nur von den organischen Pflanzenschutzmitteln die Rede

sein: Alle diese Mittel werden in der Umwelt abgebaut, jedoch - darauf komme ich noch zurück - mit verschiedener Geschwindigkeit. In der Praxis ist durchaus eine gewisse Persistenz der Mittel erwünscht, und es erscheint daher sinnvoll, zwischen „erwünschter“ und „unerwünschter“ Persistenz zu unterscheiden. Aber auch der Begriff „erwünscht“ ist in diesem Zusammenhang relativ.

Als vor etwa 30 Jahren die Pflanzenschutzmittel auf Basis von Pflanzenextrakten wie Pyrethrum, Derris, Nicotin - mit denen bekanntlich die Schad-erreger direkt getroffen werden mußten, damit die gewünschte Wirkung eintrat - durch die persistenteren chlorierten Kohlenwasserstoffe und durch die Phosphorsäureester allmählich verdrängt wurden, war erstmalig die Möglichkeit eines breiten und auch vorbeugenden chemischen Pflanzenschutzes gegeben.

Heute - im Zusammenhang mit der umfangreichen Palette an Mitteln - sind auch die Ansprüche an die Wirkungsdauer wesentlich differenzierter geworden:

So erwartet der Praktiker von einem Totalherbizid, das auf Wegen, Plätzen oder Gleisanlagen angewendet wird, eine möglichst lange Wirkungsdauer, denn das spart ihm Arbeitszeit und Mittelkosten. Herbizide dagegen die im Ackerbau eingesetzt werden, sollen die Kultur über die Vegetationsperiode hinweg unkrautfrei halten, im Herbst jedoch, wenn z.B. Wintergetreide nachgebaut wird, soweit im Boden abgebaut sein, daß die Folgekultur nicht geschädigt ist eine Wirkungsdauer von etwa 2 Monaten - nämlich bis zum Reihenschluß - als ausreichend anzusehen. Beim Einsatz von Herbiziden zur chemischen Grabenentkrautung sollte die Wirkung wiederum möglichst lange, wenigstens über eine Vegetationsperiode, anhalten.

Von den meisten der derzeit angewendeten Fungiziden wäre eher eine längere Wirkungsdauer zu wünschen, damit die Zahl der Behandlungen herabgesetzt werden können. Hier ergibt sich jedoch weiterhin die Schwierigkeit, daß gerade in der Zeit des höchsten Infektionsdrucks auch der Zuwachs an Pflanzenmasse besonders stark ist. Im Falle der nicht systemischen Fungizide erfolgt dadurch ein Aufreißen des schützenden Spritzbelags und damit erneute Infektionsgefahr, während der Neuzuwachs völlig ungeschützt ist.

Bei den systemischen Fungiziden wird durch den Zuwachs an Pflanzenmasse die Wirkstoffkonzentration soweit verdünnt, daß die Gefahr der Neuinfektion schon relativ kurze Zeit nach der Behandlung wieder gegeben sein kann.

Auch bei den Insektiziden und Acariziden, die auf Pflanzen angewendet werden, ist eine gewisse Persistenz der Mittel erwünscht, da mit dauernder Zuwanderung bestimmter Schädlinge (z.B. den geflügelten Blattläusen, rote

Spinne, Rübenfliege, Rapsschädlinge) zu rechnen ist. Aber auch in diesem Falle wirkt die Verdünnung durch den Zuwachs der Wirkungsdauer entgegen. Insektizide mit einer möglichst geringen Persistenz werden dagegen immer dann gebraucht, wenn infolge plötzlichen Befalls noch kurz vor der Ernte eine Insektizidbehandlung durchgeführt werden muß.

Bei den Bodeninsektiziden bzw. Bodenentseuchungsmitteln wird der Praktiker heute Produkten mit geringer Persistenz den Vorzug geben, weil einerseits eine Zuwanderung von Bodenschädlingen, wie z.B. Gemüsefliegen, kaum gegeben ist und weil andererseits nach einer Bodenentseuchung möglichst bald wieder eine neue Kultur nachgebaut werden soll.

An diesen wenigen Beispielen aus der Praxis sollte lediglich gezeigt werden, wie vielseitig die Anforderungen heute an moderne Pflanzenschutzmittel hinsichtlich ihrer Persistenz sind. Es bedarf keiner Erwähnung, daß sich die Hersteller bemühen, solche „maßgeschneiderten“ Wirkstoffe aufzufinden und für die speziellen Wünsche der Praxis zu entwickeln. Mittel mit unerwünscht hoher Persistenz - das gilt für die Wirkstoffe selbst, aber auch für deren Metaboliten - werden heute nicht mehr in den Handel gebracht. Solche Mittel würden auch mit Sicherheit die Hürden des amtlichen Zulassungsverfahrens nicht überspringen können.

Im Rahmen dieses Zulassungsverfahrens haben die Hersteller von Pflanzenschutzmitteln u.a. das Verhalten der Mittel im Boden und in Gewässern zu untersuchen. Über erste Erfahrungen mit der Prüfung des Auswaschverhaltens gemäß Merkblatt Nr. 37 der Biologischen Bundesanstalt werden wir im Referat von Herrn Prof. Maier-Bode hören und Herr Dr. Schmidt wird über die Prüfung des Verhaltens von Pflanzenschutz-Wirkstoffen im Oberflächenwasser und die dabei auftretenden Probleme berichten.

Im zweiten Teil meines Referats möchte ich einiges zur Prüfung des Verhaltens von Pflanzenschutzmitteln im Boden sagen und dabei versuchen, den Begriff der Persistenz noch etwas klarer zu fassen.

Gemäß Merkblatt Nr. 36 der BBA ist das Verhalten eines jeden Wirkstoffs in 2 Standardböden zu untersuchen und die Halbwertszeiten des Wirkstoffs in beiden Böden ist zu ermitteln.

Tatsächlich ist die Halbwertszeit das einzig exakte Maß für die Persistenz. Bei dem Begriff „Halbwertszeit“ denkt man unwillkürlich an den radioaktiven Zerfall, der sich bekanntlich mathematisch exakt beschreiben läßt. Der Physiker ist in der Lage, von einem gegebenen Zeitpunkt aus quantitative Aussagen über die Vergangenheit und die Zukunft des betreffenden Isotops zu machen.

Während die Persistenz radioaktiver Elemente extrem verschieden sein kann - die Halbwertszeiten liegen zwischen 10^{-7} und 10^{22} sec. (zum Ver-

gleich: das Alter der Erde wird z.Z. auf 10^{17} sec. geschätzt) haben wir es bei den Pflanzenschutzmitteln glücklicherweise im allgemeinen mit Halbwertszeiten zwischen wenigen Stunden und einem Jahr zu tun (Größenordnung $10^4 \cdot \cdot \cdot 10^7$ sec.).

Es wäre einfach, wenn für den Abbau von Pflanzenschutzmitteln die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten würden wie für den radioaktiven Zerfall. Dann könnte man voraussagen (s. Abb. 1), daß von dem ausgebrachten Mittel nach 5 Halbwertszeiten noch 3 % der ursprünglichen Menge, nach 10 Halbwertszeiten noch 1 % und nach 20 Halbwertszeiten noch etwa 1 ppm der ursprünglichen Menge vorhanden sind.

$t_{\frac{1}{2}}$	= 1	≅ 0,5	der Anfangskonzentration
	= 5	≅ 0,03	" "
	= 10	≅ 0,001	" "
	= 15	≅ 0,000 03	" "
	= 20	≅ 0,000 001	" "

Abbildung 1

Während aber der radioaktive Zerfall eine Reaktion erster Ordnung ist und die Zerfallsgeschwindigkeit von äußeren Faktoren völlig unabhängig ist, wirken beim Abbau von Pflanzenschutzmitteln eine ganze Anzahl von Faktoren mit, von denen jetzt die Rede sein soll. Streng genommen wird die Persistenz nur von den Eigenschaften des Wirkstoffs selbst bestimmt, nämlich von seiner **Stabilität** gegenüber

chemischem Angriff (z.B. Oxydation, Hydrolyse)

physikalischen Angriff (z.B. Temperatur, Licht)

biologischem bzw. biochemischem Angriff (Metabolismus)

Natürlich dürfen die genannten Faktoren nicht isoliert betrachtet werden, denn sie sind eng in ihrer Wirkung verflochten und hängen ihrerseits von einer Reihe äußerer Bedingungen ab wie Bodenstruktur, pH-Wert, Feuchtigkeit, biologische Aktivität, Sauerstoffversorgung u.v.a.

Den Einfluß des Sauerstoffs auf den Abbau zeigt Abb. 2. Bei diesem Versuch wurde die Bodenprobe, die den betreffenden Wirkstoff zügig abbaute, unter Stickstoff gestellt. Der Abbau wurde dadurch total gehemmt. Er setzte jedoch in dem Augenblick wieder ein, als die Probe an die Luft zurückgestellt wurde.

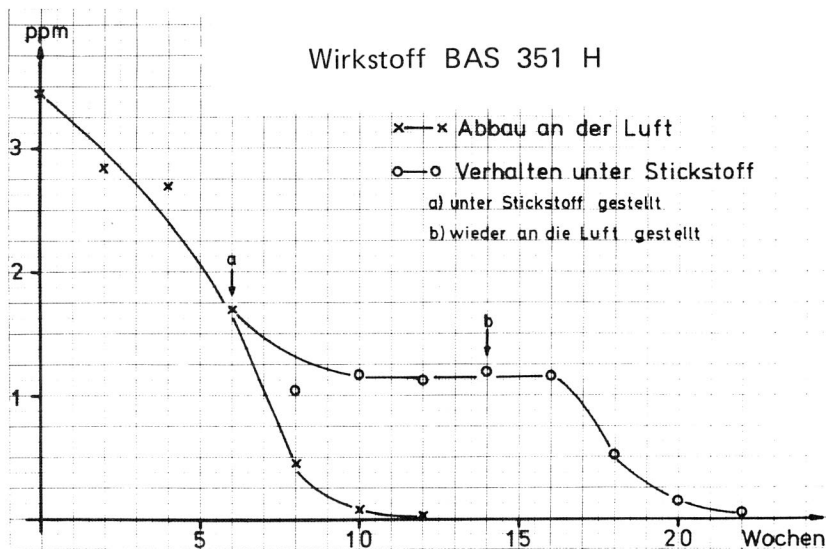


Abbildung 2

Abb. 3 zeigt, daß auch die Adaptionsfähigkeit der Mikroorganismen - wie wir schon früher berichtet haben - den Abbauvorgang ganz erheblich - nämlich im Sinne einer unerwartet hohen Beschleunigung - beeinflussen kann. Die Abbaukurven sind hier, der besseren Übersicht wegen, übereinander gezeichnet.

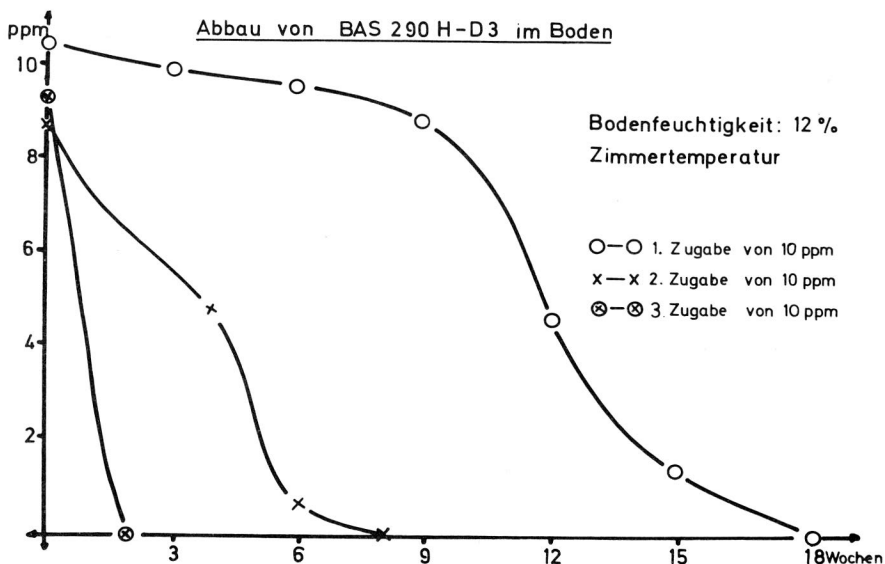


Abbildung 3

Die Beispiele sind zugegebenermaßen praxisfremd und sollten lediglich die oben gemachten Aussagen verdeutlichen.

Für Experimente im Labor können sie insofern von Bedeutung sein, daß sie die Möglichkeit bieten, größere Mengen (einige Milligramm) von Metaboliten für eine Konstitutionsaufklärung in die Hand zu bekommen. Wir haben davon früher einmal Gebrauch machen können und einen schwer zugänglichen Metaboliten präparativ durch Bodenmikroorganismen hergestellt. Von der Stabilität des Wirkstoffs und ihrer Abhängigkeit von den verschiedenen Faktoren ist eine Gruppe von Vorgängen zu unterscheiden, die zwar nicht die Persistenz an sich, hingegen das Rückstandsverhalten bzw. die Höhe der Rückstände bestimmen. Ich nenne als wichtigste:

Verdampfung

Auswaschung

Abwaschung

Verdünnung

Austauschvorgänge, wie sie sich etwa aus den Pflanzen und Boden, Luft und Wasser usw. abspielen können.

Diese Faktoren möchte ich unter der Bezeichnung „Translokations-Vorgänge“ zusammenfassen. Auch sie hängen weitgehend von Substanzeigenschaften wie Dampfdruck, Wasserlöslichkeit, Polarität, aber auch von Eigenschaften des Substrats (z.B. Austauschkapazität des Bodens, Oberflächenbeschaffenheit der Pflanze) ab.

Schließlich sei als letztes noch die Adsorption genannt. Adsorptions- und Desorptionsvorgänge können sowohl die Stabilität (man denke etwa an Verzögerung des mikrobiellen Angriffs an stark adsorbierte Stoffe), aber auch Translokationsphänomene (Verdampfung, Auswaschung) mehr oder weniger stark beeinflussen. Ich will darauf nicht näher eingehen.

Insgesamt ergibt sich - wegen der Vielzahl der mannigfach miteinander verknüpften Vorgänge doch ein recht kompliziertes Bild der Persistenz und ich konnte nur versuchen, die Begriffe etwas deutlicher zuzuordnen.

Wie können nun aber, so muß man fragen, überhaupt quantitative Aussagen über die Persistenz gemacht werden? Ganz offensichtlich ist es ausgeschlossen, den Einfluß jedes einzelnen der genannten Faktoren in seinen Wechselwirkungen auf die Persistenz des jeweiligen Wirkstoffs experimentell zu untersuchen.

So gesehen, erscheinen mir die nach BBA-Merkblatt 36 geforderten Untersuchungen ein brauchbarer Kompromiß zu sein. Sie gestatten es, anhand weitgehend standardisierter Versuchsbedingungen - wie dies auch beim Versickerungsverhalten nach Merkblatt 37 angestrebt wurde - die Mittel hinsichtlich ihrer Persistenz im Boden untereinander zu vergleichen. Aus diesem Grunde wurde auch bei der Prüfung des Versickerungsverhaltens

der Metabolismus - infolge der kurzen Versuchsdauer - weitgehend unterbunden, während bei den Untersuchungen zum Abbau im Boden die Translokationsvorgänge unberücksichtigt bleiben.

Dies bedeutet aber andererseits, daß eine endgültige Beurteilung der Wirkstoff-Persistenz und damit eine Beurteilung des potentiellen Risikos für die Umwelt erst aus der Gesamtschau der Meßergebnisse erfolgen kann.

Bei möglichst genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen ist es ganz sicher möglich, unter den Wirkstoffen diejenigen Kandidaten herauszufinden und ggf. näher unter die Lupe zu nehmen, die möglicherweise in der Praxis eine unerwünscht hohe Persistenz haben.

Anläßlich des zweiten Fachgesprächs 1972 habe ich an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß Modellversuche in ihrer Aussagekraft nicht überbewertet werden dürfen. Was damals für das Versickerungsverhalten gesagt wurde, gilt auch für die Modellversuche zur Persistenz im Boden. Wir werden abwarten müssen, bis mehr Erfahrungen mit diesen Versuchen vorliegen.

Auch die Persistenz eines Vortragenden am Rednerpult sollte im allgemeinen die Gesamtzeit von $2 \cdot 10^3$ sec. nicht überschreiten, damit sie nicht „unerwünscht“ wird. Ich schließe daher mit einer kurzen Zusammenfassung:

1. Persistenz wird häufig - weil der Begriff nur schwer definierbar ist - mit Umweltgefährdung gleichgesetzt.
2. In der Praxis ist jedoch eine gewisse Persistenz vieler Mittel erwünscht und auch aus wirtschaftlichen Überlegungen notwendig.
3. Von der erwünschten sollte die unerwünschte Persistenz deutlich unterschieden werden. Kriterien für eine unerwünschte Persistenz sind: Anreicherung eines Wirkstoffs oder Metaboliten in einem Maße, daß nachteilige Wirkungen auf Bodenfruchtbarkeit, für Wasserflora oder -fauna zu befürchten sind, Anreicherung in der Nahrungskette.
4. Die Persistenz eines Mittels läßt sich exakt nur durch die Halbwertszeit angeben. Zahlreiche Faktoren, die beim Abbau eines Pflanzenschutzmittels eine Rolle spielen und die in ihrem Zusammenwirken vielfältig miteinander verknüpft sind, machen jedoch die exakte Ermittlung der Halbwertszeit unmöglich.
5. Die nach BBA-Merkblatt Nr. 36 geforderten Untersuchungen gestatten, wenn die Versuchsbedingungen möglichst genau eingehalten werden, einen Vergleich der einzelnen Wirkstoffe untereinander. Es sind jedoch Modellversuche, deren Aussagekraft nicht überbewertet werden darf. Erst nach Auswertung aller Versuchsdaten kann geschlossen werden, ob ein Mittel eine unerwünscht hohe Persistenz in der Umwelt besitzt oder nicht.

Tauchbehandlungen im Forst

von E. König

Tauchbehandlungen von Forstpflanzen mit Pflanzenschutzmitteln werden in folgenden Anwendungsbereichen durchgeführt:

Zur Abwehr von Fraßschäden durch den Großen braunen
Rüsselkäfer (*Hylobius abietis* L.)

Zur Verhütung von Verbißschäden durch Schalenwild.

1. Schutztauchung von Nadelbaumarten zur Verhütung von Fraßschäden durch den Großen braunen Rüsselkäfer

1.1 Zur Biologie des Schädlings

Der Große braune Rüsselkäfer ist in jungen Nadelholzkulturen einer der gefährlichsten Schädlinge. Die schwärmenden Käfer werden im Frühjahr durch die Lockwirkung frischer Nadelholzstubben angezogen. Sie stellen sich daher auf Kahlschlägen des vergangenen Winters oft in großen Massen (bis 60.000 Käfer und mehr/ha, *Eidmann* 1974 und dort zit. Lit.) ein, um an den Wurzeln der frischen Nadelholzstöcke Eier abzulegen. Die Larven entwickeln sich im Bast unter der Rinde. Die Entwicklungsdauer vom Ei bis zum fertigen Käfer ist temperaturabhängig; sie kann zwischen 3 Monaten und 5 Jahren schwanken. Im größten Teil des europäischen Verbreitungsgebietes beträgt die Entwicklungszeit 13 bis 15 Monate und die Generationsdauer (von Eiablage zu Eiablage) 2 Jahre.

1.2 Zum Schadbild

Der eigentliche Schaden wird durch den Fraß der Käfer verursacht, die sich hauptsächlich vom frischen Bast an der Basis der Sproßachse junger Nadelbaumarten ernähren. Die größte Gefahr für die Kulturen besteht im Jahr der Pflanzung; im Folgejahr ist sie meist deutlich geringer. Der trichterförmige Pockennarbenfraß beeinträchtigt den Transport von Wasser und Assimilaten; er kann bei stammumgreifendem Auftreten zum Absterben der Pflanzen führen.

1.3 Ausmaß der Schäden

Die Pflanzenausfälle durch Rüsselkäferfraß können auf einzelnen Flächen bis 30 % und mehr betragen. Da der Schaden aber meist nicht gleichmäßig über die ganze Fläche verteilt sondern örtlich konzentriert auftritt,

wiegt er besonders schwer. Dies umso mehr, als die Anzahl der zur Begründung von Nadelholzkulturen verwendeten Pflanzen gegenüber früher teilweise auf weniger als die Hälfte reduziert worden ist.

Einen Eindruck über den Umfang der Schäden durch *Hylobius abietis* vermitteln die jährlichen Berichte der Forstämter über das Auftreten von Schädlingen und Krankheiten. Im Jahr 1974 wurde der Große braune Rüsselkäfer von den Forstämtern Baden-Württembergs und des Regierungsbezirks Rheinhessen-Pfalz 159 mal (gleich 51 % aller meldenden Forstämter) erwähnt. Wirtschaftlich fühlbar waren die Schäden in 21 % der Fälle und auf einer Fläche von rund 1 200 ha (das entspricht 0,08 % der Holzbodenfläche), bestandsbedrohend in 4 % der Fälle bzw. auf 33 ha.

1.4 Bekämpfungsmaßnahmen

Das ursprüngliche Verfahren der Schadverhütung durch **mehrfährige Schlagruhe** - d.h. das Aufschieben der Anpflanzung bis nach dem Zeitpunkt des Ausschlüpfens der Jungkäfer aus den Nadelholzstöcken der Kahlfäche - verursacht zwei bis mehrjährige Ertragsverluste sowie erhöhte Aufwendungen für die Unkrautbekämpfung.

Auch die **mechanischen Verfahren** des Abfangens der Käfer von Fangrinden, Fangknüppeln und Fanggruben sind unsicher und sehr arbeitsaufwendig. Sie wurden daher Mitte der 30er Jahre von der **Schutzspritzung mit chemischen Präparaten** abgelöst (*Schmidt 1934*).

Zur Eingliederung der Schutzmaßnahmen in die Arbeitskette der Forstpflanzung empfahl *Wellenstein* (1950), die jungen Nadelbäume vor dem Auspflanzen im gelockerten Bündel von der Spitze bis zum Wurzelhals in eine Insektizidbrühe zu tauchen. Durch Zentralisierung der Behandlung konnte gegenüber der einzelbaumweisen Spritzung auf der Kulturfläche eine Kosteneinsparung von rund 60 % erzielt werden. Außerdem wird dadurch eine Kontaminierung der übrigen Vegetation und des Bodens der Freikulturen vermieden.

1.41 Verwendete Wirkstoffe, Brüheverbrauch und Wirkstoffdosierung

Da die Fraßperiode der Käfer vom Frühjahr bis zum Herbst anhält und die Kulturen auch im Jahr nach der Pflanzung gefährdet sind, werden an die Insektizide zur *Hylobius*-Bekämpfung hohe Anforderungen hinsichtlich Dauerwirkung gestellt. Deshalb wurden für diese Indikation von 1935 bis 1949 in erster Linie Arsen- und von 1950 bis 1972 fast ausschließlich DDT-Präparate verwendet.

Seit 1973 trat vor allem Lindan und ab 1974 auch Tetrachlorvinfos an die Stelle von DDT. In Wasserschutzgebieten ist die Tauchbehandlung mit Lindan nur außerhalb der Zone 2 gestattet; mit Tetrachlorvinfos ist sie in

Zuflußbereichen von Grundwassergewinnungsanlagen bzw. Trinkwassertalsperren z. Zt. generell untersagt.



Abbildung 1: Tauchbehandlung gegen Rüsselkäferfraß

Der Brüheverbrauch beim Tauchen ist in erster Linie von der zu behandelnden Baumart und der Pflanzengröße abhängig. Bei praxisüblicher Schutztauchung von 50 bis 70 cm hohen Fichten wurde von uns früher ein mittlerer Brüheverbrauch von 42 Ltr. je 1000 Pflanzen ermittelt (König, 1965). Nur ein Teil dieser Brühemenge bleibt jedoch an den Pflanzen haften. Das Pflanzenbündel gibt wie ein vollgesogener Schwamm einen erheblichen Teil wieder ab.

Zur Bestimmung des Abtropfverlustes haben wir im Mai 1975 1600 Fichten, 40 bis 70 cm groß in Bündeln zu je 50 Pflanzen getaucht. Vor

der Behandlung bestimmten wir das Frischgewicht jedes Bundes, nachdem wir die Erde von den Wurzeln abgeschüttelt hatten. Nach dem Tauchen folgte eine Abtropfzeit von 10 Sekunden und nach kurzem Abschütteln der anhaftenden Tropfen wurden die Bündel erneut gewogen. Anschließend lagerten wir die Pflanzenbündel 5 Minuten lang auf einem Holzrost über einer Abtropfwanne (Abb. 2), danach bestimmten wir das Volumen der Abtropfmenge.



Abbildung 2: Lagerung getauchter Pflanzen über Auffangwanne

Zur Gegenkontrolle ermittelten wir den Brüheverbrauch je Bund durch Gewichtsbestimmung des Tauchfasses vor und nach der Tauchung. Das Ergebnis dieser Versuche zeigt Tab. 1.

Nur 40 % des Gesamtbrüheverbrauchs verbleibt an den Sproßorganen; mehr als die Hälfte (53 %) tropft innerhalb von 5 Minuten ab. Daher ist das Auffangen dieser Brühe dringend erforderlich und zwar aus folgenden Gründen:

- Zur Verhütung einer Kontamination des Bodens durch Pflanzenschutzmittel
- Zur Senkung der Kosten.

Dies gilt in besonderem Maße bei einer praxisüblichen Schutztauchung mit einer wesentlich kürzeren Abtropfzeit von ca. 1 Sekunde, bei der wir in früheren Versuchen einen Verbrauch von 42 Ltr./1000 Fichten ermittelt

Tabelle 1: Brüheverbrauch, Abtropfmenge und wirksamer Verbrauch bei der Schutztauchung von Fichten gegen Hylobius abietis

Bezugs- Größe	Brüheverbrauch Ltr.		Abtropfmenge Ltr.		Aufgenommene Brühemenge (kg)		Unwirks. Ver- brauch	N Ver- suche
	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
je Bund (50 Pfl.)	1,1594	0,2211	0,6159	0,0974	0,4598	0,1219	0,0837	
je 1000 Pflanzen	23,2		12,3		9,2		1,7	32
in % des Ges.Brühe- verbrauchs			53		40		7	

haben. Eine Verringerung der Abtropfzeit um ca. 9 Sekunden führt demnach bereits zu einer Erhöhung des Brüheverbrauchs um rd. 80 %. Dieser Mehrverbrauch führt aber fast ausschließlich zu einer Erhöhung des Abtropfverlustes, welcher in diesem Fall auf ca. 74 % ansteigt. Dies läßt sich verhindern, wenn die Pflanzen nach dem Tauchen für eine kurze Verweilzeit von 1 bis 5 Minuten auf einen Rost über einer Auffangwanne gelagert werden. Das Ergebnis eines zweiten Versuches machte deutlich, daß der größte Teil der Brühe in den ersten Sekunden nach dem Tauchen verlorengeht (Abb. 3); nach 10 Sekunden tropft nur noch sehr wenig ab. Sowohl bei einer zentralen Tauchung (z.B. im Pflanzgarten) als auch bei der Behandlung am Einschlagsort der Kulturfläche läßt sich ein derartiger Vorgang leicht in die Arbeitskettten eingliedern.

Der damit verbundene Aufwand steht außerdem in keinem Verhältnis zu den eingesparten Materialkosten. Denn zwischen den beiden Verfahren – 1 = „ohne“, 2 = „mit“ Auffangen der Brühe in Abtropfwanne – ergeben sich beim Einsatz von Lindan (z.B. Nexit-stark 1 %ig) bzw. Tetrachlorvinfos (Obstabil 6,5 %ig) derzeit folgende Unterschiede bei den Materialkosten je 1000 behandelter Fichten:

Bei Nexit-stark 1 %:

Verfahren 1:

Brüheverbrauch: 42 Ltr.
 Präparatmenge: 0,42 kg
 Kosten: 0,42 kg zu 32,40 DM = 13,61 DM

Verfahren 2:

Brüheverbrauch: 9,2 Ltr.

Präparatmenge: 0,092 kg
 Kosten: 0,092 kg zu je 32,40 DM = 2,98 DM

10,63 DM

Einsparung: 78 %

Bei Obstabil 6,5 %

Verfahren 1:

Brüheverbrauch: 42 Ltr.
 Präparatmenge: 2,730 kg
 Kosten: 2,730 kg zu je 42,43 DM = 115,83 DM

Verfahren 2:

Brüheverbrauch: 9,2 Ltr.
 Präparatmenge: 0,6 kg
 Kosten: 0,6 kg zu je 42,43 DM = 25,46 DM

90,37 DM

Einsparung: = 78 %

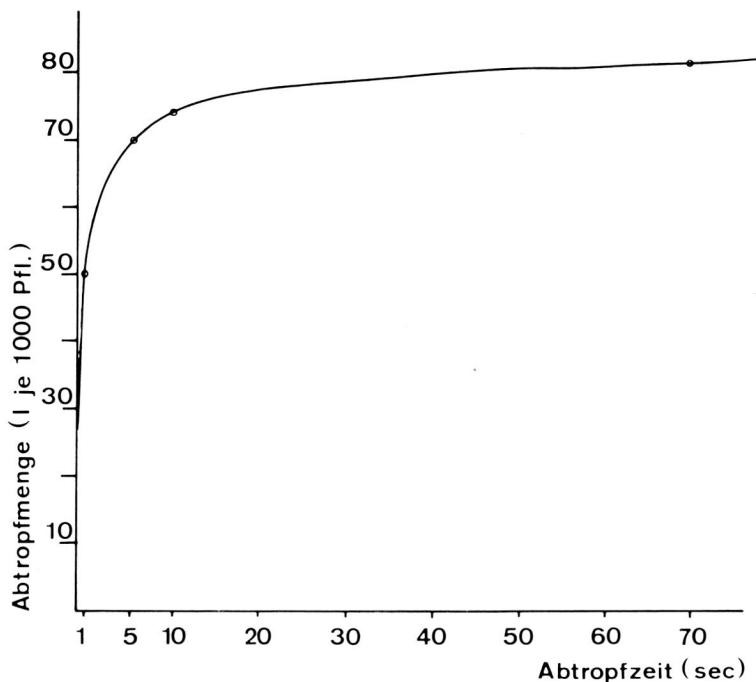


Abbildung 3: Verlauf des Abtropfens nach der Tauchung

Danach können bei Wiederverwendung der Abtropfmenge und dem dadurch bedingten geringeren Brüheverbrauch 78 % an Materialkosten eingespart werden. Dies schlägt insbesondere beim Einsatz des teureren Obstabil zu Buche. Selbst wenn wir den zusätzlichen Arbeitsvorgang beim Tauchen mit einer 50 %igen Erhöhung des bisherigen Arbeitszeitbedarfs von 12,5 Min./1000 Pflanzen (= 6,5 Minuten) veranschlagen (*König 1965*), so steigen dadurch die Gesamtkosten (unter Einschluß von 100 % Soziallasten) nur um rd. 1,70 DM/1000 Pflanzen.

1.42 Alternativen zur Schutztauchung gegen *Hylobius abietis*

Vorbeugende Schutzspritzung im Verschulbeet

Die zu schützenden Nadelhölzer werden vor dem Ausheben aus dem Verschulbeet - also bereits in der Pflanzenschule - mit Hilfe einer Spezialspritzgabel nach *Schüler* behandelt (*König 1964*). Dabei ist die Wirkstoffdosierung wesentlich niedriger als beim Tauchen; denn die Schutzspritzung beschränkt sich hier auf die Hauptfraßzone des Schadinsekts, den unteren Teil des Stämmchens (Abb. 4). Außerdem ist die Pflanzenzahl pro Flächeneinheit mit ca. 70 Stück/qm außerordentlich hoch. Diese beiden Fakten bedingen einen wesentlich niedrigeren Brüheverbrauch bei diesem Verfahren. Er schwankt je nach Verschulverband zwischen 2,6 bis 3,5 Ltr./1000 Pflanzen (*König 1965*).

Analog zur geringeren Wirkstoffdosierung lag die Schutzwirkung - unabhängig vom verwendeten Insektizid - nach Schutzspritzung im Verschulbeet meist um rd. 20 % niedriger als nach Schutztauchung (*König, 1965, 1972*). Entsprechend höher waren die Fraßschäden an den Pflanzen und das Ausfallprozent.

Im praktischen Einsatz kam es in den letzten Jahren bei nicht sorgfältiger Durchführung der vorbeugenden Schutzspritzung sehr oft zu schwerwiegenden Mißerfolgen. Da die Pflanzenzahl pro Flächeneinheit stark reduziert wurde, sind zusätzliche Pflanzenausfälle durch Rüsselkäferfraß nicht mehr vertretbar. Das Verfahren der vorbeugenden Schutzspritzung im Verschulbeet hat im Zusammenhang mit einem erhöhten Risiko nach Ablösung des DDT an Bedeutung verloren und stellt seither keine echte Alternative zur Schutztauchung mehr dar.

Außerdem gelangt auch bei diesem Verfahren ein großer Teil des Wirkstoffes nicht auf die Zielfläche (den unteren Sproßbereich der Pflanzen) sondern auf den Boden. Eine periodische Kontaminierung der Pflanzenschulböden könnte aber besonders nachteilig sein.

Schutzspritzung auf der Kulturfläche

Dieses Verfahren stellt aus zwei Gründen ebenfalls keine annehmbare Alter-

native zur Schutztauchung dar:

- Bei erhöhtem Wirkstoffaufwand werden bei Einzelbehandlung auf der Kulturfläche auch Boden und übrige Vegetation kontaminiert.
- Bei den zwischenzeitlich stark angestiegenden Löhnen und Preisen liegen die Gesamtkosten der Einzelbehandlung auf der Kulturfläche erheblich über denjenigen der Schutztauchung.



Abbildung 4: *Schutzspritzung im Verschulbeet*

2. Schutztauchung zur Verhütung von Verbißschäden durch Schalenwild

Als Mittel zur Verhütung von Wildverbiß sind zur Zeit 24 Präparate (23 Prä-

parate gegen Winterwildverbiß, 1 Präparat gegen Sommerwildverbiß) zugelassen. Hiervon können

- 3 Präparate nur im Spritzverfahren
- 10 Präparate im Spritz- und Streichverfahren
- 11 Präparate nur im Streichverfahren

angewandt werden.

Bei 12 der 21 im Streichverfahren zugelassenen Präparate ist auch eine Ausbringung im Tauchverfahren möglich. Hierzu wird auf der Freikultur der zu schützende Endtrieb umgebogen und in das in einem Gefäß transportierte Verbißschutzmittel ca. 5 bis 10 cm tief eingetaucht. Der Materialverbrauch schwankt je nach Konsistenz des Schutzmittels zwischen 3 und 12 kg/1000 Pflanzen; er liegt damit an der Obergrenze des Verbrauchs im Streichverfahren.

Von den in Baden-Württemberg zur Zeit gegen Winterwildverbiß ausgebrachten Schutzmitteln werden rund 80 % im Spritzverfahren und ca. 20 % im Streichverfahren ausgebracht. Mit weniger als 1 % spielt das Tauchverfahren eine unbedeutende Rolle. Es sollte in diesem Zusammenhang nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden.

3. Zusammenfassung

Von der Tauchbehandlung im Forst spielt die Schutztauchung von Nadelholzpflanzen zur Rüsselkäferprophylaxe die wichtigste Rolle:

Gegenüber der Spritzung von Einzelpflanzen auf der Freikultur:

- Kosteneinsparung von ca. 60 %
- Keine Kontamination des Bodens und der übrigen Vegetation der Kulturfläche

Gegenüber der Schutzspritzung im Pflanzgarten vor dem Ausheben aus dem Verschulbeet:

- Verbesserte Schutzwirkung aufgrund höherer Wirkstoffdosierung
- Keine periodische Kontamination der Böden im Pflanzgarten.

Die Nachteile des Tauchverfahrens bestehen - insbesondere im Vergleich zur vorbeugenden Schutzspritzung im Verschulbeet - im relativ hohen Brüheverbrauch. Derselbe ist in erster Linie durch hohe Abtropfverluste bedingt. Nach neuesten Versuchen werden von getauchten Fichten nur ca. 40 % der Brühemenge aufgenommen, 53 % tropfen kurze Zeit nach der Behandlung ab. Durch eine kurzfristige Lagerung der getauchten Pflanzen auf einem Gitterrost über einer Abtropfwanne und anschließender Wiederverwendung der abgetropften Brühe kann nicht nur einer Kontamination des Bodens mit Pflanzenschutzmittel entgegengewirkt sondern auf der

Basis der gegenwärtigen Preise zugelassener Präparate auch eine Senkung der Gesamtkosten von 12,- bis 90,- DM/1000 Pflanzen (= 60-75 %) erzielt werden.

Bei der Ausbringung von Verbißschutzmitteln spielt das Tauchverfahren nur eine untergeordnete Rolle, da z.Zt. weniger als 1 % dieser Mittel im Tauchverfahren ausgebracht werden.

Literatur

- (1) *Eidmann, H.H.*: *Hylobius* Schönh. in: Die Forstschädlinge Europas. Hamburg u. Berlin (Parey), 1974
- (2) *König, E.*: Ein neues Verfahren zur vorbeugenden Behandlung von Forstpflanzen gegen Rüsselkäferfraß. Allg. Forst- und Jagdztg. **135** (1964), 273-283
- (3) *König, E.*: Rationalisierung der Rüsselkäferbekämpfung durch prophylaktische Behandlung der Pflanzen im Verschulbeet. Mitt. Biol. Bundesanstalt, (1965), H.115, 173-179
- (4) *König, E.*: Zur Bekämpfung des Großen braunen Rüsselkäfers (*Hylobius abietis* L.) mit DDT-freien Insektiziden. Allg. Forst- u. Jagdztg. **143** (1972), 141-143
- (5) *Schmidt, W.*: Rüsselkäfer-Bilanz. Berlin (Steup u. Bernhard), 1934
- (6) *Wellenstein, G.*: Achtung! Rüsselkäfer! Holz-Zentralblatt **76** (1950), 584

Dr. E. König
Forstl. Versuchs- und Forschungs-
anstalt Baden-Württemberg
7801 Stegen-Wittental

Aspekte der Wassergefährdung bei der Pflanzenschutzmittel-Ausbringung mit Luftfahrzeugen im Forst

von M. Grasblum

In Zusammenhang mit der Zulassung von Herbiziden, vor allem für die Beurteilung möglicher Auswirkungen des Einsatzes von Wuchsstoffherbiziden mit Luftfahrzeugen auf die freilebende Tierwelt, insbesondere auf Wild, wurde der biologischen Bundesanstalt die Frage gestellt, in welchem Umfang Herbizide mit Luftfahrzeugen im Forst ausgebracht werden und wie groß dabei die einzelnen beflogenen Flächen sind. Zur Ermittlung dieser gewünschten Angaben wandte sich die Biologische Bundesanstalt an die in Frage kommenden Flugunternehmen und bat sie um Beantwortung folgender 3 Fragen:

1. Wieviel ha Forstfläche insgesamt hat Ihr Unternehmen in den letzten Jahren mit Pflanzenschutzmittel aller Art behandelt?
2. Wieviel ha Forstfläche hat Ihr Unternehmen in diesem Zeitraum mit Wuchsstoffherbiziden behandelt?
3. Wie groß - flächenmäßig in ha - waren die Flächen bei den einzelnen Einsätzen?

Außerdem ersuchten wir die Unternehmen um Auszüge aus den Flugkladden und um Vorlage von Arbeitsflugkarten.

Bei dieser Umfrage stellte sich heraus, daß es zur Zeit praktisch nur zwei Luftfahrtunternehmen in der Bundesrepublik Deutschland gibt, die in größerem Maße Pflanzenschutzmittel aus der Luft ausbringen bzw. nennenswerte Einsätze im Forst fliegen. Diese Tatsache wurde uns auch vom Bundesluftfahrtamt in Braunschweig bestätigt. Das gleiche Ergebnis ergab eine Umfrage unserer Dienststelle für landwirtschaftliche Fragen und Rechtsangelegenheiten aufgrund des § 14 Abs. 1 des Pflanzenschutzgesetzes an alle Pflanzenschutzdienste der Länder, die im dortigen Amtsbereich registrierten, im Pflanzenschutz tätigen Flugunternehmen zu melden. Die möglichen Einsätze weiterer Unternehmen oder anderer einzelner Piloten konnten daher im Rahmen dieser Recherche vernachlässigt werden.

Die Unternehmen haben zu den gestellten Fragen bereitwillig geantwortet und zum Teil sehr ausführliche Unterlagen geliefert. Diese zunächst hauptsächlich auf die Wuchsstoffherbizide abzielende Erhebung habe ich auf alle im Forst ausgebrachten Pflanzenschutzmittel und noch auf die

Jahre 1970 bis 1974 ausgedehnt und dabei folgendes Ergebnis erhalten:

Tabelle 1: Ausbringung von Pflanzenschutzmitteln mit Luftfahrzeugen im Forst

Jahr	Gesamtfläche (ha)	davon Herbizide (%)	Anteil der Gesamtholzbodenfläche (%)
1970	6.800	40	0,097
1971	4.800	60	0,067
1972	2.850	75	0,041
1973	2.750	60	0,040
1974	2.150	65	0,031

Diese Tabelle zeigt, daß die von den beiden Unternehmen mit Pflanzenschutzmitteln beflogenen Flächen in den untersuchten 5 Jahren ständig abnahmen. Aus dem vorhin über diese 2 Flugfirmen Gesagten, können diese Angaben - vielleicht um eine unbedeutende Nuance nach oben gerückt - als einigermaßen gesicherte Aussagen für die gesamte Entwicklung auf dem Gebiet des Flugzeugeinsatzes im Forst in der Bundesrepublik Deutschland gelten.

Interessant dabei ist der in den letzten Jahren gewaltig ansteigende Herbizideinsatz mit Luftfahrzeugen. Aus der Arbeit von *Münch*, der die Einsätze von Luftfahrzeugen im Pflanzenschutz in der Bundesrepublik Deutschland von 1959 bis 1968 zusammenstellte, errechnet sich der Herbizidanteil für diesen Zeitraum auf etwas mehr als 1 %.

Der erste größere Herbizideinsatz gegen Gräser und Kräuter wurde 1968 durch die Oberforstdirektion Würzburg durchgeführt. Dann allerdings weitete sich rasch dieses Einsatzgebiet aus und erreichte anfangs der 70er Jahre seinen Höhepunkt; die Wuchsstoffherbizide nehmen dabei einen vorrangigen Platz ein.

Bezogen auf die Gesamtholzbodenfläche von 6.988.400 ha wurden in der Bundesrepublik Deutschland im Forst

1970	0,097 %
1971	0,067 %
1972	0,041 %
1973	0,040 %
1974	0,031 %

mit Pflanzenschutzmitteln von Luftfahrzeugen aus behandelt.

Es ist nicht meine Absicht, den Luftfahrzeugeinsatz im Forst durch eine

solche Zahlendarstellung hinsichtlich einer hier zur Debatte stehenden möglichen Wassergefährdung in seiner Bedeutung herabspielen zu wollen. Aber selbst wenn man die Ausbringung vom Boden aus hinzunimmt, bleibt die jährlich mit Pflanzenschutzmitteln behandelte Forstfläche noch deutlich unter der 1 %-Grenze, nämlich bei 0,7 bis 0,9 %. Wie man sich vorstellen kann, liegen die entsprechenden Zahlen für die Landwirtschaft oder für den Weinbau um ein Vielfaches höher. Trotzdem sollten wir bemüht sein, diese relativ geringen Einsätze im Forst weiterhin so niedrig wie möglich zu halten, nicht zuletzt auch, weil dem Wald im gesamten Wasserkreislauf eine besondere Bedeutung zukommt.

Es liegt nun die Frage nahe, worin denn die Ursachen für diesen Rückgang der Pflanzenschutzmittel-Ausbringung liegen. Zunächst ein paar Worte zu den Herbiziden: Mit der zunehmend besseren und genaueren Erfassung der Konkurrenzverhältnisse in Jungwüchsen beschränkt man sich immer mehr auf die unbedingt notwendigen Fälle. Untersuchungen der letzten Zeit haben gezeigt, daß unter bestimmten Bedingungen auf den Aufforstungsflächen ein Eingreifen zugunsten der Forstpflanzen gar nicht notwendig ist und daß - im Gegensatz zur Landwirtschaft, wo der Landwirt auf seinem Rübenacker tatsächlich nichts anderes als sich und seine Rüben sehen will - eine totale Ausschaltung der übrigen Flora absolut negativ zu bewerten ist. Die meisten Pflanzen fühlen sich im Gegenteil recht wohl in einer gemäßigten artenreichen Gesellschaft. Dies gilt sowohl für den chemischen Einsatz wie für die mechanische Bekämpfung.

Hinzu kommt die zunehmende Abkehr von der Ganzflächenbehandlung zur Reihen- und Plätzebehandlung; gerade diese Verfahren gewinnen durch die letzter Zeit propagierte Pflanzzahlreduktion und die Verwendung von Großpflanzen immer mehr an Bedeutung.

Bei den Insektiziden und Fungiziden ist man durch ein gut ausgebautes Kontroll- und Beobachtungssystem in der Lage, eine zuverlässige Schädlingsprognose zu stellen und dadurch etwa sich anzeigende Übervermehrungen und Katastrophen in ihren Anfangsstadien gezielt erfolgreich zu bekämpfen. Zudem kommt der Grundsatz, daß nur dort, wo die Existenz des Waldes tatsächlich bedroht ist, die Durchführung eines chemischen Einsatzes gerechtfertigt ist. In allen übrigen Fällen, in denen der Schädling lediglich eine vorübergehende Zuwachsminderung verursacht, braucht eine Bekämpfung nicht zu erfolgen.

Weiterhin ermöglicht die Entwicklung neuer Wirkstoffe und Präparate einen selektiveren Eingriff und eine Reduktion der Aufwandmengen pro ha; ebenso gehört an diese Stelle die vollkommenere und genauere Ausbringungstechnik.

Und nicht zuletzt zwingt auch die Kostenseite zu einer kritischen und

von Fall zu Fall genau zu begründenden Entscheidung. Insbesondere der wirtschaftlichen Rezession in der letzten Zeit fiel mancher der zunächst geplanten Luftfahrzeugeinsätze zum Opfer.

Was den Rückgang der Wuchsstoff-Herbizidausbringung mit Luftfahrzeugen speziell in Rheinland-Pfalz betrifft, so hat dieser seine Gründe in der inzwischen weitgehend abgeschlossenen Niederwaldumwandlung und in der allmählichen Aufarbeitung der Pflegerückstände.

Zu der interessanten und nicht ganz unwichtigen Frage 3 (wie groß die einzelnen behandelten Flächen waren) erhielten wir zum Teil sehr ausführliche Angaben. Die folgende Tab. 2 gibt die flächenmäßige Aufschlüsselung der beflogenen Flächen wieder, die von einem Unternehmen in den Jahren 1971, 1972 und 1973 mit Herbiziden behandelt wurden. Ich glaube, daß diese Angaben hinsichtlich der Flächengrößen als repräsentativ für den gesamten Pflanzenschutzmitteleinsatz mit Luftfahrzeugen im Forst gelten können.

Tab. 2: Flächenmäßige Aufschlüsselung der von einem Flugunternehmen in den Jahren 1971, 1972 und 1973 beflogenen Flächen in Rheinland-Pfalz

Flächen- größenka- tegorie (ha)	Tormona 80		übrige Herbizide		insgesamt	
	Anzahl der Flächen	%-Satz aller Flächen	Anzahl der Flächen	%-Satz aller Flächen	Anzahl der Flächen	%-Satz aller Flächen
≤ 1,0	463	26,1	49	18,1	512	25,1
1,1- 5,0	1156	65,2	166	61,3	1322	64,7
5,1-10,0	133	7,5	35	12,9	168	8,2
10,1-20,0	19	1,1	19	7,0	38	1,9
>20,1	1	0,1	2	0,7	3	0,1
Summe	1772	100,0	271	100,0	2043	100,0

Man erkennt, daß weit über die Hälfte der Flächen zwischen 1 und 5 ha sind, nämlich fast 65 %. An zweiter Stelle rangieren die Flächen mit einer Größe bis zu 1 ha, rund 25 %. Mit anderen Worten: Etwa 90 % der Flächen liegen in einer Größenordnung unter 5 ha. Mit deutlichem Abstand folgen die über 5 ha großen Flächen. Über 20 ha große Flächen traten insgesamt dreimal auf, wobei es sich in einem Falle um die Behandlung eines Truppenübungsplatzes handelte.

Eine gewisse Rolle bei diesen Betrachtungen spielt natürlich auch die Lage der Flächen zueinander; es ist ja denkbar, daß aufgrund ihrer Zugehörigkeit zu verschiedenen Abteilungen eine große Fläche tatsächlich überhaupt nicht erfaßt wird, sondern statistisch in kleinere Flächen zerfällt. Dieser Fall tritt, wie ich mich anhand verschiedener Flugkarten überzeugen konnte, relativ selten auf, und meistens handelt es sich dann um Flächen kleineren bis

kleinsten Ausmaßes. Im Normalfall liegen die Flächen mehr oder minder weit voneinander entfernt und werden für die Behandlungsaktion je nach Lage der Gruppen zusammengefaßt und jeweils von einem möglichst zentral gelegenen Landeplatz befliegen.

Für die Biologische Bundesanstalt und insbesondere für das Bundesgesundheitsamt sind diese Angaben sehr wichtig, da bei der Zulassung eines Herbizides für die Ausbringung mit Luftfahrzeugen u.a. auch die Frage geklärt werden muß, wie sich die Herbizidbehandlung einer etwa 10 bis 15 ha großen Fläche durch Luftfahrzeuge auf das in diesem Gebiet stehende Wild auswirkt oder wie diese Flächenbehandlungen hinsichtlich einer Wassergefährdung zu beurteilen sind.

Welche Gründe und Ursachen haben überhaupt zu einem Einsatz von Luftfahrzeugen im Forstschutz geführt? Ganz allgemein gesagt wären da zunächst der Mangel an Arbeitskräften einerseits und die höheren Kosten des Bodeneinsatzes andererseits zu nennen. Da jeder Waldbesitzer auch heute noch seinen Wald in erster Linie nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten führen muß, bietet sich in bestimmten Fällen gegenüber dem arbeitsintensiveren Bodeneinsatz kostengünstigere Luftfahrzeugeinsatz an. Des weiteren können schwierige Geländeverhältnisse trotz genügend vorhandener Arbeitskräfte einen Bodeneinsatz unmöglich machen, wie z.B. in steilen, nicht durch ein Wegenetz erschlossenen Hanglagen. Bei der Insektenbekämpfung kommt in den meisten Fällen von vornherein nur ein Luftfahrzeugeinsatz in Frage, da diese Schädlinge wegen der Höhe der Bäume vom Boden aus nicht mehr erreicht werden können. Auch der wesentlich schnellere Arbeitsfortschritt gegenüber dem Bodeneinsatz ermöglicht bei Schädlingen, die nur kurze Bekämpfungszeiträume bieten, eine wirksame Bekämpfung. Weiterhin ergeben sich bei der Ausbringung der Mittel mit Luftfahrzeugen gegenüber dem Bodeneinsatz noch folgende Vorteile:

Das ausführende Personal besitzt für diesen Zweck eine spezielle und weit bessere Ausbildung als der nur gelegentlich zu Pflanzenschutzmitteleinsätzen herangezogene Waldarbeiter sie haben kann. Dieses Wissen gewährleistet im hohen Maße einen ordnungsgemäßen und sachgerechten Einsatz, wodurch z.B. Abtrift, Überdosierungen und falsche Anwendungszeitpunkte vermieden werden.

Im Gegensatz zum Bodeneinsatz, bei dem der Anwender zwangsläufig mehr oder minder in der Sprühwolke arbeiten muß, ist beim Luftfahrzeugeinsatz eine Kontamination des Anwenders mit dem Mittel ausgeschlossen. Ebenso ergibt der Luftfahrzeugeinsatz eine absolut gleichmäßige Verteilung des Mittels auf der ganzen Fläche, partielle Überdosierungen, die beim Bodeneinsatz manchmal nicht zu vermeiden sind und zu Schäden führen können, werden hier von vornherein ausgeschlossen. Dies ist im

Hinblick auf die Wassergefährdung nicht ganz ohne Bedeutung.

Wer sich zu einer Ausbringung von Pflanzenschutzmitteln mit Luftfahrzeugen entschließt, muß bestimmte Richtlinien, Auflagen und Vorschriften beachten. Dazu gehören einmal die „Richtlinien für die Ausbringung von Pflanzenschutzmitteln mit Luftfahrzeugen“. Zu diesen zunächst ein paar Worte:

Mit dem zunehmenden Einsatz von Luftfahrzeugen zur Ausbringung von Pflanzenschutzmitteln mehrten sich in den 60-er Jahren die Klagen, daß dabei keine oder nur ungenügende Maßnahmen zur Abwehr von Gefahren für die Gesundheit von Mensch und Tier bzw. für angrenzende Nachbarkulturen getroffen seien. Es existierten auch zur damaligen Zeit keinerlei Richtlinien über spezielle Vorsichtsmaßnahmen für Luftfahrzeug-einsätze. Ebenso enthielt das von der Biologischen Bundesanstalt herausgegebene Merkblatt Nr. 18 „Vorsichtsmaßnahmen beim Umgang mit Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln“ keine Hinweise zu dieser besonderen Ausbringungsart. Obwohl es nach § 14 des Pflanzenschutzgesetzes vom 18. Mai 1968 Sache der Landesbehörden ist, bei der gewerbsmäßigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln Maßnahmen zur Abwehr von Gefahren bzw. die erforderlichen Anordnungen hierzu zu treffen - und einige Länder hatten dazu bereits bestimmte Vorstellungen - wurde die Biologische Bundesanstalt aufgefordert, entsprechende Richtlinien zu erarbeiten, die die Grundlage für Landesverordnungen sein sollten, um eine einheitliche Handhabung in den einzelnen Ländern zu ermöglichen. Diese sicherlich nicht leichte Aufgabe wurde von Herrn WD *Dr. Lyre* - dem Leiter des Instituts für botanische Mittelprüfung der Biologischen Bundesanstalt - unter Mitarbeit der Herren *Bauer, Hanuß, Hornig, Kiefer, Lüders und Reisch* in Angriff genommen, und im Dezember 1972 konnten schließlich die „Richtlinien für die Ausbringung von Pflanzenschutzmitteln mit Luftfahrzeugen“ veröffentlicht werden. Die Richtlinien, die keine allgemeine Rechtsverbindlichkeit besitzen, sollen einmal der Minderung oder Abwehr von Gefahren für die Umwelt dienen und zum anderen den nach Landesrecht zuständigen Behörden fachliche Regeln an die Hand geben, nach denen sie entsprechend § 14, Abs. 3 des Pflanzenschutzgesetzes Anordnungen, insbesondere über die Verwendung von Mitteln, Geräten und Verfahren des Pflanzenschutzes treffen können. Wenn auch einige Länder ganz oder teilweise diese Richtlinien in die Landesversorgungen übernommen haben, eine Bundeseinheitlichkeit kam leider nicht zustande. Zur Zeit ist eine Pflanzenschutzgesetzgebung in Vorbereitung, mit der dem Bund die zur Zeit fehlende Möglichkeit eingeräumt werden soll, eine bundeseinheitliche Verordnung zur Regelung der Ausbringung von Pflanzenschutzmitteln mit Luftfahrzeugen zu erlassen. Durch die von der Biologi-

schen Bundesanstalt erarbeiteten Richtlinien ist eine wesentliche und gute Vorarbeit hierzu geleistet worden. Im Januar 1973 wurden diese Richtlinien durch ein Merkblatt für die „Ausstattung der Einsatzgruppen“ ergänzt. Ebenso bemüht man sich um einheitliche Ausbildungsrichtlinien für die Berechtigung zum Abstreuen und Abspritzen von Stoffen aus Luftfahrzeugen.

In diesen o.g. Richtlinien finden die Wasserschutzgebiete besondere Berücksichtigung. So müssen die einzelnen Zonen der Wasserschutzgebiete auf den Arbeitsflugkarten deutlich ausgeschieden sein und die Arbeitsflugplätze selbst dürfen nicht in den Zonen I und II eingerichtet werden. Bei der Ausbringung ist besonders auf die für bestimmte Pflanzenschutzmittel in Wasserschutzgebieten geltenden Auflagen und Beschränkungen zu achten, auf die ich etwas später noch im einzelnen zurückkomme. Wenn auch für die Schutzzone II von Trinkwassertalsperren für viele Pflanzenschutzmittel keine Anwendungsbeschränkungen bestehen, so sollte man doch einen großflächigen Einsatz in diesen Gebieten möglichst vermeiden. Wie allgemein bekannt ist, werden Trinkwassertalsperren fast ausschließlich vom Oberflächenwasser gespeist. Durch ein Einsetzen starker Regenfälle unmittelbar nach der Behandlung könnte die Gefahr einer raschen Abschwemmung in die Talsperre gegeben sein.

Des weiteren muß der Anwender wissen, daß einige Präparate gar nicht mit Luftfahrzeugen ausgebracht werden dürfen. Hierzu gehören alle Mittel mit dem Wirkstoff „Amitrol“. Weiter gibt es Präparate, deren Ausbringung mit Luftfahrzeugen von der nach Landesrecht zuständigen Behörde genehmigt werden muß; dies trifft für die Wuchsstoffherbizide mit dem Wirkstoff 2,4,5-T zu. Diese Bestimmung hat sogar zu einem Rechtsstreit geführt, als einem Privatwaldbesitzer, der seine 27 verstreut liegenden, 3 bis 10 Jahre alten Fichtenkulturen (Gesamtgröße 28 ha) mittels Hubschrauber und Tormona 80 von lästigem Bewuchs befreien wollte, die Erlaubnis für diese Aktion vom Minister für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten in Nordrhein-Westfalen versagt wurde. Der Waldbesitzer erhob gegen die ministerielle Ablehnung seines Antrages Klage, das Verwaltungsgericht in Köln entschied in erster Instanz zugunsten des Waldbesitzers. Gegen dieses Urteil legte wiederum der Minister Berufung ein. Ein Urteil beim Oberverwaltungsgericht in Münster (Westfalen) ist noch nicht eingegangen.

Zur Ausbringung von Pflanzenschutzmitteln in Wasserschutzgebieten wäre folgendes zu sagen: Das Bundesgesundheitsamt, das für die Zulassung eines jeden Pflanzenschutzmittels seine Einvernehmenserklärung geben muß, schränkt durch Auflagen die Anwendung bestimmter Mittel ganz oder teilweise in Wasserschutzgebieten ein. Wenn auch das Wasserhaushaltsgesetz nur den Begriff „Wasserschutzgebiet“ kennt, wenden bei der Zulassung das Bundesgesundheitsamt und die Biologische Bundesanstalt, und

neuerdings auch die Verordnung zur Neufassung der Verordnung über Anwendungsverbote und -beschränkungen für Pflanzenschutzmittel die Begriffe „Trinkwasserschutzgebiet“ und „Schutzzonen I, II und III“ an. Diese Begriffe sind den Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete, Teil I und II“ des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern (DVGW) und der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) entnommen. Danach ist die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in der Zone I von Grund- und Quellwassergewinnungsanlagen bzw. Trinkwassertalsperren nicht zulässig; dies gilt für alle Pflanzenschutzmittel. In der Zone II wird die bestimmungsgemäße und sachgerechte Anwendung von Pflanzenschutzmitteln gestattet, jedoch gibt es inzwischen eine stetig wachsende Anzahl von Wirkstoffen, die wegen ihrer Wassergefährdung eine Zulassung für die Anwendung in Zone II nicht erhalten. Die entsprechende Auflage des Bundesgesundheitsamtes lautet:

„In Zuflußbereichen (Einzugsgebieten) von Grund- und Quellwassergewinnungsanlagen bzw. Trinkwassertalsperren ist die Anwendung lediglich auf Arealen zulässig, von denen die Fließzeit des Wassers bis zur Fassungsanlage bzw. Talsperre - nach Auskunft der zuständigen Wasserbehörde - mehr als 50 Tage beträgt.“

Dies gilt zur Zeit im Forst für die folgenden Wirkstoffe:

2,4,5-T

Terbutylazin + Terbumeton

Lindan

Demeton-S-Methyl

Demeton-S-methylsulfoxid

Quassia-Extrakt + Acridinbasen + Dicyclopentadien

und leider wahrscheinlich auch für die *Bacillus thuringiensis*-Präparate.

Als zweite, weit schärfere Auflage hinsichtlich der Anwendung in Wasserschutzgebieten wird vom Bundesgesundheitsamt für stark wassergefährdende Stoffe die Einschränkung erteilt:

„Keine Anwendung in Zuflußbereichen (Einzugsgebieten) von Grundwassergewinnungsanlagen bzw. Trinkwassertalsperren.“

Diese Auflage gilt im Forst für die Wirkstoffe

Pentachlorphenol

Amitrol

Toxaphen.

Sofern Herbizide zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses in und am Wasser eingesetzt werden (sog. Wasserherbizide), so gilt ebenfalls diese strenge Auflage.

Viele hier angeführten Wirkstoffe werden aber entweder gar nicht oder nur selten mit Luftfahrzeugen im Forst angebracht. Zum Einsatz mit Luft-

fahrzeugen kommen hauptsächlich Präparate mit folgenden Wirkstoffen:

- Bei den Fungiziden: Maneb, Zineb, Mancozeb und Schwefel
- Bei den Herbiziden: Dalapon, 2,4,5-T und eventuell Dichlobenil bzw. Chlorthiamid
- Bei den Insektiziden: hauptsächlich Endosulfan (wegen der Bienenungefährlichkeit), dann organische Phosphorverbindungen (wie Trichlorfon, Phosphamidon, Dimethoat) und eventuell Lindan, aber auch Propoxur von den insektiziden Carbamaten. Nicht zu vergessen natürlich die *Bacillus thuringiensis*-Präparate.

Die o.g. Auflagen müssen auf den Packungen und Gebrauchsanweisungen der betreffenden Pflanzenschutzmittel deutlich zum Ausdruck kommen, damit der Anwender auf die besonderen Gefahren dieser Mittel in Wasserschutzgebieten hingewiesen wird. Unser Pflanzenschutzgesetz selbst regelt nämlich nur die Einfuhr und den Vertrieb von Pflanzenschutzmitteln, nicht jedoch deren Anwendung. Beschränkt in seiner Freiheit wird der Anwender lediglich durch die „Höchstmengen-Verordnung Pflanzenschutz, pflanzliche Lebensmittel“ und die o. erwähnte Verordnung zur Neufassung der „Verordnung über Anwendungsverbote und -beschränkungen für Pflanzenschutzmittel“, auf die ich gleich noch zu sprechen komme.

Die Auflagen der Zulassung sind also für den Anwender generell nicht rechtsverbindlich, er mag sie einhalten oder nicht. Sie weisen ihn lediglich darauf hin, daß er bei Mißachtung dieser Auflage eine Schädigung oder Gefährdung, z.B. des Wassers herbeiführt und damit mit dem Wasserrecht der Länder in Konflikt gerät; er trägt außerdem, da er durch Kenntnis des Hinweises bösgläubig wurde, die volle Verantwortung für die Folgen seiner Handlungsweise.

Die Verordnung über Anwendungsverbote und -beschränkungen für Pflanzenschutzmittel vom 31. Mai 1974 kennt auch für eine ganze Reihe von Wirkstoffen bestimmte Anwendungsbeschränkungen hinsichtlich des Einsatzes in Wasserschutzgebieten; in dieser Verordnung sind jedoch nur die Wirkstoffe genannt, die vom BGA die strenge Auflage (d.h. keine Anwendung im Einzugsgebiet) erhalten haben. Dabei gilt der Grundsatz, daß für die in der Verordnung genannten Beschränkungen keine eigenen Begründungen mehr gegeben werden müssen, wohl aber für alle über diese Verordnung hinausgehenden Anwendungsverbote.

Nach all dem Gesagten scheint es, als ob der Einsatz und die Handhabung von Pflanzenschutzmitteln in Wasserschutzgebieten im großen und ganzen befriedigend geregelt wäre, und auch die Ausbringung mit Luftfahr-

zeugen kein größeres Risiko für das Wasser beinhalten würde. Ich kann jedoch nicht umhin, am Schluß meiner Ausführungen von einigen Engpässen und Schwierigkeiten zu berichten, die sich bei der praktischen Durchführung der genannten Regelungen ergeben, und mit denen letztlich alle, die sich mit dieser Materie zu befassen haben, konfrontiert werden, insbesondere jedoch der verantwortungsbewußte Anwender draußen in der Praxis.

Als erstes möchte ich die Unterschiede nennen, die sich bei gleichen Wirkstoffen aus den Auflagen zwischen der o.g. Verordnung und der Zulassungen ergeben. Die in der Verordnung genannte Fassung ist dabei weniger streng, als die in den Zulassungen ausgesprochene. Natürlich ist rechtlich gesehen die Sachlage eindeutig, nur die in der Verordnung genannte Beschränkung besitzt unmittelbare Rechtsgültigkeit. Aber dem Anwender ist diese Rechtslage nicht immer ganz klar. Zahlreiche Rückfragen beweisen mir, daß selbst Versuchsanstalten durch diese Zweigleisigkeit verwirrt werden. Wegen der fehlenden Bundeskompetenz, der Nichtrechtsverbindlichkeit der o.g. Richtlinien und der möglichen unterschiedlichen Einteilung der Wasserschutzgebiete durch die Länder werden die Auflagen vom Bundesgesundheitsamt rein physikalisch definiert. Für die Anwender wäre es aber eine große Erleichterung, wenn in diesem Punkt eine klare Angleichung zu erreichen wäre.

Als weiteres möchte ich auf eine Unsicherheit hinweisen, in der sich so manche der nach Landesrecht zuständigen Behörden befinden, wenn sie gemäß der in der Verordnung genannten Bestimmung im Einzelfall über den Einsatz von Pflanzenschutzmitteln in Wasserschutzgebieten zu entscheiden haben. Diesen Länderbehörden fehlen die nötigen Kriterien für die Prüfung, ob die Verwendung eines bestimmten Pflanzenschutzmittels in den einzelnen Zonen der Wasserschutzgebiete verantwortet werden kann oder nicht. Hier werden brauchbare Entscheidungshilfen benötigt, damit diese Stellen die ihnen vom Gesetzgeber übertragenen Aufgaben sachgerecht und einheitlich lösen können.

Als letztes und weitaus gravierendstes Handikap für den Anwender wäre schließlich die Tatsache zu nennen, daß etwa 80 % der zur Zeit bestehenden Wasserschutzgebiete überhaupt nicht ausgeschieden sind, geschweige denn die Unterteilung in die einzelnen Zonen festliegt. Leider trifft dies zu, auch wenn man davon auszugehen hat, daß jedem Wasserwerksbetreiber der Umfang und die Ausdehnung seiner Schutzzonen bekannt sein müßten. So wird in den meisten Fällen der schwarze Peter dem Anwender zugeschoben, der, wenn er auf die Anwendung nicht ganz verzichten will, das Risiko trägt, für die möglichen Folgen seines Handelns zur Rechenschaft gezogen zu werden.

Es bleibt daher die dringende Bitte, möglichst bald draußen im Gelände

die nötigen Voraussetzungen zu schaffen, damit der Anwender den berechtigten und in unser aller Interesse liegenden Verhaltensmaßregeln auch tatsächlich nachkommen kann.

Literatur

- Pflanzenschutzgesetz vom 10. Mai 1968, BGBl I, 1968, S. 352 zuletzt geändert am 27. Juli 1971 BGBl I, 1971, S. 1161
- Verordnung zur Neufassung der Verordnung über Anwendungsverbote und -beschränkungen für Pflanzenschutzmittel vom 31. Mai 1974
- Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz) vom 27. Juli 1957, BGBl I, 1957, S. 1110
- Deutscher Verein von Gas- und Wasserfachmännern e.V.*: Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete; I. Teil, Schutzgebiete für Grundwasser Arbeitsblatt W 101, Februar 1975; Teil II, Schutzgebiete für Trinkwassertalsperren Arbeitsblatt W 102, Februar 1975
- Grasblum, M.*: Umfang, Flächengrößen und allgemeine Problematik der Herbizidausbringung mit Luftfahrzeugen, Referat auf dem 7. Erfahrungsaustausch des Arbeitskreises „Herbizide“ in Bad Kreuznach am 26./27. November 1974 (noch unveröffentlicht)
- Lyre, H.*: Richtlinien für die Ausbringung von Pflanzenschutzmitteln mit Luftfahrzeugen, Biologische Bundesanstalt, Braunschweig, 1972
- Münch, W.D.*: Der Einsatz von Luftfahrzeugen im Pflanzenschutz in der Bundesrepublik Deutschland - 1959 bis 1968, Nachrichtenblatt Deutsch. Pflanzenschutzd. (BS) 24 (1972), 1, S.3-12

Dr. M. Grasblum
Biologische Bundesanstalt für
Land- und Forstwirtschaft
33 Braunschweig
Messeweg 11/12

Mechanische Gewässerentkrautung als Alternative zum Herbizideinsatz

von B. Baitsch

1.0 Einführung

Die Gewässerentkrautung ist ein wesentlicher Faktor im Komplex der allgemeinen Gewässerunterhaltung. Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich überwiegend auf den landwirtschaftlichen Bereich.

1.1 Definitionen

Unterhaltung ist die Gesamtheit aller technischen, finanziellen und verwaltungsmäßigen Vorgänge, die auf Erhaltung des Entwurfszieles bzw. der Zweckbestimmung eines Gewässernetzes gerichtet sind. Sie soll vor allem in kritischen Situationen die Funktionsfähigkeit der Gewässer weitgehend sicherstellen. Es ist zu unterscheiden:

- a) Instandhaltung = regelmäßige durchzuführende Pflegearbeit an Böschung und Sohle von offenen Fließgerinnen (Mähen, Krauten, Räumen)
- b) Instandsetzung = Behebung von Schäden infolge vernachlässigter Instandhaltung oder aufgrund von HW-Schäden, Rutschungen, starken Verlandungen oder ähnlichem.

1.2 Technische Möglichkeiten

Man kann biologisch, mechanisch-maschinell oder chemisch unterhalten.

1.2.1 Biologische Unterhaltung

a) Rasen

Die meisten Gewässer sind an den Böschungen oder auf den Deichen mit Rasen geschützt. In der Wasserwechselzone und auf der Sohle siedeln sich in der Regel emerse Pflanzen an.

b) Baumpflanzungen und „naturgemäßer Wasserbau“

Es wird von den Vertretern der Landespflege, des Naturschutzes und anderen Stellen mit Nachdruck gefordert, was natürlich auch einen entsprechenden Aus- oder Umbau und noch andere Überlegungen voraussetzt (Kosten). Dabei wird vor allem auf Schattenwirkung durch

Baumpflanzungen und die ökologische Seite hingewiesen.

c) Grasfische (weiter Amur)

Eine biologische Krautbekämpfung (Unterwasser- und Schwimmpflanzen) in abgeschlossenen Teichen läßt sich durch den Einsatz von Grasfischen erfolversprechend durchführen.

Voraussetzung ist dabei, daß der Besatz so hoch ist, daß keine Selektion, wie sie nach den Aquarienversuchen zu erwarten ist, eintreten kann. Bei gleichzeitiger fischereilicher Nutzung der Gewässer mit stärkerer Zufütterung besteht die Gefahr, daß sich die Grasfische schnell an das dargebotene Futter gewöhnen, dann als Nahrungskonkurrenten der Nutzfische auftreten und die nicht gern angenommenen Wasserpflanzen unberührt lassen. Bei Fließgewässern muß man aufgrund der Auswertung von über hundert Veröffentlichungen über herbivore Fische zu dem Schluß kommen, daß eine Einführung der Fische in unsere Gewässer das Problem der Entkrautung nicht lösen kann.

d) Eleocharis

Eleocharis acicularis ist eine Wasserpflanze von 5 - 8 cm Länge, die unter geeigneten Bedingungen Teiche oder langsam fließende Gewässer teppichartig auskleiden kann. Man hat beobachtet, daß dann weniger oder gar keine anderen Unterwasserpflanzen aufkommen. Zur Klärung dieser Frage hat das KWK*) Mittel zur Verfügung gestellt. Die Arbeiten sind noch im Gange.

e) Einsatz von Schmetterlingen, Bakterien, Viren u.a.m.

siehe Symposium in Wien, September 1974.

1.2.2 Mechanisch - maschinelle Unterhaltung

Die Handarbeit ist seit etwa 25 Jahren weitgehend durch Maschinen ersetzt worden. Die ursprüngliche Vorstellung, daß es „die“ Unterhaltungsmaschine gäbe, hat sich bald als irrig herausgestellt. Angesichts der vielen Parameter, wie z.B. der Auftrag an die Maschine (Mähen - Fördern - Räumen), die vielgestaltige Geometrie der Gewässer, die Bodenverhältnisse, Ausbauarten usw. sind auch entsprechende differenzierte Maschinentypen zu konzipieren. Das bedeutet, daß man um so mehr Geräte braucht, je unterschiedlicher ein Gewässernetz ist. So ergibt sich, daß Maschine und Gewässer einander anzupassen und zu vereinheitlichen sind, was zur völligen Neuorientierung gegenüber der ehemaligen Handarbeit führen mußte.

*) KWK = Kuratorium für Wasser und Kulturbauwesen, Sitz Bonn, Gluckstr. 2

1.2.3 Chemische Unterhaltung

Der Umgang mit Bioziden ist in der Landwirtschaft geläufig. Der Übergang zur Behandlung der Gewässer mit Herbiziden lag daher nahe. Er wird von der einen Seite ebenso bekämpft (Umweltschutz, Ökologie), wie von der anderen als unumgänglich notwendig erachtet (Personalmangel, Kosten, Ertrag).

1.2.4 Typische Anwendungsbereiche

Die Herbizidbehandlung an Gewässern, ihr Einfluß auf das Ökosystem mit ihren Neben- und Folgeerscheinungen bis hin zur Optik erfordert eine gebietsmäßige Abgrenzung. Es sollte sich eine Gewässerunterhaltung in Gebieten des Natur- oder Landschaftsschutzes, der Erholung oder Fischerei, der Grund- oder Trinkwasserneubildung ausschließlich auf eine mechanische oder biologische Behandlung erstrecken. Diese Ausbau- und Unterhaltungsformen garantieren eine minimale Störung der Nutzungsprioritäten derartiger Gebiete und rechtfertigen einen evtl. höheren wirtschaftlichen Aufwand für ihre Wahl.

Die intensivere Erörterung der „Wirkung der chemischen und mechanischen Unterhaltung“ wird sich daher nur auf Gebiete beziehen, deren Nutzungsprioritäten eine Anwendung von Herbiziden zulassen: intensive landwirtschaftliche Produktionsgebiete, evtl. gewerblich-industrielle Nutzungen sowie bestimmte Brachflächen (Abb. 1)

2.0 Wirkung der Verkrautung

2.1 Einfluß der Verkrautung auf einen Graben

Die Verkrautung eines Gewässers entwickelt sich bei uns im Prinzip jeweils so, daß das Leben im zeitigen Frühjahr - je nach Wetter und Wasserstand - beginnt, im Juli/August einem Höhepunkt zustrebt und im Herbst wieder abklingt (Abb. 2). Umgekehrt verläuft das hydraulische Verhalten. Auf unserer Versuchsanlage haben wir festgestellt, daß bei Vollverkrautung die Abflußleistung für Gräben mit $s \leq 2$ m und $t \leq 2$ m auf < 10 % abfallen kann. Das führt ggf. zu ernste Folgen (s = Sohlbreite, t = Wassertiefe).

Wenn nun die maschinelle Unterhaltung einsetzt, haben die Geräte in wenigen Tagen je nach Netzdichte eine entsprechende Anzahl ha sofort in den Sollzustand gebracht. Dann allerdings beginnt - auch wieder je nach Wetter und Klima - die Wiederverkrautung. Sie entwickelt sich u.U. so schnell, daß sie noch vor Ende der Gesamtktion wieder beachtliche Werte erreicht hat.

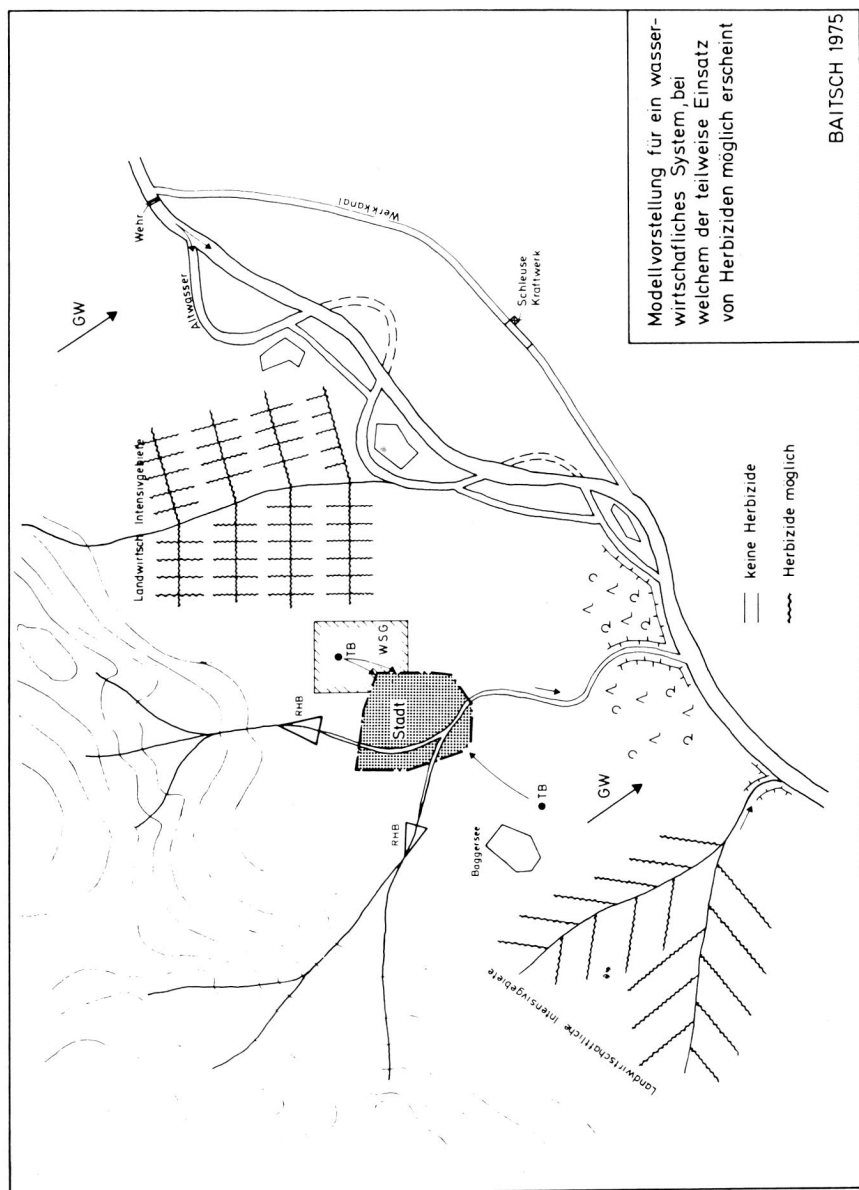


Abbildung 1

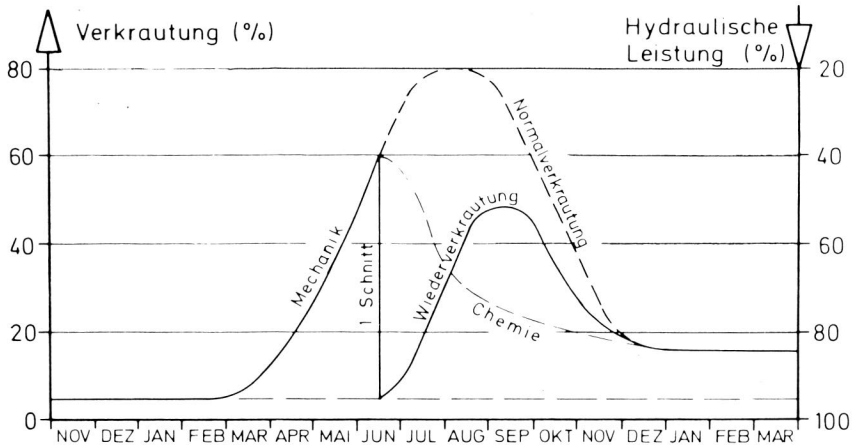


Abbildung 2: Ver- und Entkrautung

2.2 Wirkung der maschinellen Unterhaltung auf das Gewässernetz

Die Leistungsfähigkeit eines E-Gebietes (Hydraulik, Wasserhaushalt) verändert sich also mit der Ver- und Entkrautung. Der Unterhaltungsvorgang erstreckt sich über einige Monate. Somit kann das Gesamtnetz der Gräben im allgemeinen nie in allen Teilen voll in Ordnung sein, weil dem Mähen die Wiederverkräutung folgt. Bei annähernd gleichwertiger hydraulischer Beurteilung der Gewässerstrecken in einem E-Gebiet ergibt sich z.B., daß je nach taktischem Einsatz der Unterhaltungsgeräte nur ein Gesamteffekt zwischen 50 und 80 % möglich ist.

Die hydraulische Funktion kann allerdings zumindest stellenweise auch untergeordnete Bedeutung haben. Der Geräteeinsatz ist deshalb unter Berücksichtigung der Einzelfunktion eines Gewässerabschnittes zu steuern, d.h. er ist je nach Dringlichkeit abzustufen. Hieraus ergibt sich, daß nur aufgrund eines wohlüberlegten Unterhaltungsplanes mit einem Minimum an Unterhaltungspotential ein optischer Effekt zu erzielen ist. Allgemein kann gesagt werden:

1. Eine volle Leistungsfähigkeit eines hydrologisch und hydraulisch „genau“ bemessenen Netzes ist unter wirtschaftlichen Voraussetzungen nicht zu erzielen und vielfach auch nicht nötig. Die Frage nach dem Entwässerungsziel mit der Überprüfung einer etwa vorhandenen Unter- oder Überdimensionierung der Profile gewinnt für den Mähvorgang erhebliche Bedeutung.

2. Der richtige Zeitpunkt für den Beginn der Arbeiten ist zur Vermeidung von zu starkem Leistungsbefall von großer Bedeutung.
3. Es lohnt sich in jedem Fall, den Geräteeinsatz für die gegebenen Umstände vor Arbeitsbeginn zu planen, um ein Optimum an Wirkung zu erreichen.

Bei der Unterhaltung mit chemischen Mitteln ist eine ganz andere Situation gegeben.

3.0 Die Entwässerungsnetze

3.1 Netzdichten

Unter den schon genannten Parametern für die Beschreibung eines Gewässernetzes kommt der Netzdichte d (m/ha) ein großer Einfluß zu. Wie aus einer Analyse von 30 ausgesuchten Netzen in der BRD hervorgeht, sind „Gräben geringer Dimensionen“ am Gesamt-Entwässerungsnetz mit den höchsten prozentualen Anteilen vertreten. Unter „geringen Dimensionen“ sind Gräben (Gewässer) mit Sohlbreiten und Wassertiefen < 2 m zu verstehen. Diese Anteile wachsen mit größerer Netzdichte schnell an (Abb. 3)

Der Einfluß des Ver- und Entkrautungseffektes auf die hydraulische Leistungsfähigkeit ist bei diesen Gräben am größten (*Radermacher 1971, 1975 Radermacher/Baitsch 1972*).

3.2 Funktion der Gräben

Die in einem Unterhaltungsgebiet vorhandenen Gräben und Vorfluter haben meist verschiedene Funktionen.

- a) Transportproblem: Die Abflußquerschnitte sind gemäß hydraulischer Berechnung straff dimensioniert, daß Abflußstörungen etwa durch **Verkrautung** schädlich sind.
Somit ist intensive Unterhaltung erforderlich.
- b) Vorflut: Die Sohlentiefe und damit der Querschnitt werden durch die Tiefenlage der Dränsammler bestimmt. Der Abfluß tritt - zumal in den Außenbezirken - hinter der Einhaltung eines möglichst niedrigen Wasserstandes zurück.
- c) Mindestgefälle bei geringem Geländegefälle: Die Querschnitte werden immer größer, ohne daß dies vom Abfluß oder Wasserstand her erforderlich wäre (künstliches Gefälle).
- d) Wasserrückhaltung, Grenzgräben: Die Abflußquerschnitte sind ebenfalls bei weitem größer, als es Abfluß oder Wasserstand erfordern. Starke Verkrautung ist in diesem Falle für einen Schöpfwerksbetrieb sehr hinderlich.

- e) Beherrschung des GW-Standes: Das HQ wird nicht bordvoll, sondern mit dem angestrebten GW-Stand korrespondierend abgeführt, so daß übergroße Profile nötig sind. In Trockenperioden sollte durch gezielte „Nichtunterhaltung“ eine Stützung des GW möglich sein.

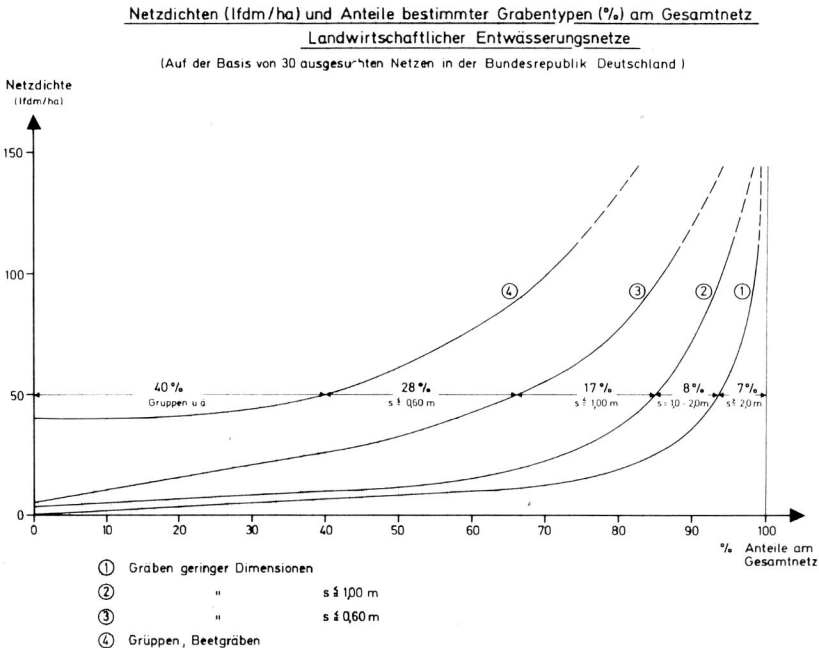


Abbildung 3: Netzdichten (lfdm/ha) und Anteile bestimmter Grabentypen (%) am Gesamtnetz landwirtschaftlicher Entwässerungsnetze

Aus all dem geht hervor, daß die Unterhaltung nicht nach einem starren Schema, sondern in den einzelnen Partien individuell, d.h. teils extensiv, teils intensiv erfolgen kann oder muß.

Meist wird es so sein, daß in einem größeren Unterhaltungsgebiet verschiedene Funktionen zusammentreffen oder nur für bestimmte Netzteile zutreffen.

3.3 Sonstige Statistische Werte

- a) Querprofile: Häufigkeiten von Sohlbreiten, Tiefen, Schnittlängen durch Acker, Wiese oder Wald. Seitenweg- oder -streifen vorhanden?

- b) Böschungsneigungen: $m = 1:2$ oder flacher läßt viele Möglichkeiten offen. Zu 90 % wird jedoch $1:1,5$ angetroffen.
- c) Obere Grabenbreite: Eine bedeutsame Grenze liegt bei etwa 6 m, weil die meisten quer zum Graben arbeitenden Geräte diese Reichweite haben. Sonst doppelter Einsatz von 2 Seiten.
- d) Einrichtungen für die Unterhaltung.
- e) Ufer- und Sohlensicherungen.

Insgesamt ist also eine eingehende Netzanalyse nötig, die auch als Grundlage für einen optimalen Geräteeinsatz unerlässlich ist.

4.0 Geräte für maschinelle Unterhaltung

4.1 Geräteangebot

In der BRD arbeiteten 1968 über 60 Gerätetypen, die größtenteils in unsere Veröffentlichung „Gewässerunterhaltung“ vorgestellt wurden. Inzwischen werden davon einige nicht mehr hergestellt, manche haben sich auch nicht bewährt. Dafür sind aus der Praxis heraus beachtenswerte Neuerscheinungen auf den Markt gekommen. Man kann das Angebot zunächst in zwei größeren Gruppen einteilen:

- a) außerhalb des Grabens auf einem Seitenstreifen (Weg) arbeitend (auch rittlings)
- b) innerhalb des Grabens fahrend, gleitend oder schwimmend.

Weitere Gruppierungen ergeben sich aus dem Zweck der ausführbaren Arbeiten, nach den Sohlbreiten der Gewässer, nach Antriebs- und Fortbewegungsart, der Arbeitsbreite sowie der Reichweite. Sehr wesentlich ist auch, ob die Geräte quer oder parallel zur Grabenachse arbeiten.

4.2 Wahl der Geräte

Das Allzweckgerät ist wohl als Ausnahme anzusehen. Der Trend zu Anbau-Aufbau- und Anhängegeräten herrscht vor, und so kann man auch die spezifischen Ansprüche eines Gerätes an die Geometrie des Grabens leichter anpassen. Der Platz-Wegebedarf spielt auch eine wichtige Rolle, weil er Auswahl der Geräte und Anwendungsmöglichkeit begrenzt. Der Aktionsradius ist hinsichtlich Reichweite und Arbeitsweise beschränkt.

Zu geringe oder häufig wechselnde Sohlbreiten führen zu Schwierigkeiten. Bei Arbeit in Querstreifen kann das Gesamtprofil u.a. nur bis zu einer oberen Breite von 6 m erfaßt werden.

Ferner sind zu beachten: Tragfähigkeit der Sohle, Böschungsneigung, Profiltiefe, Seitenrandstreifen - Fahrweg, Trägergeräte, Mehrfacheinsatz.

4.3 Leistungen

Das KWK hat versucht, die langfristigen Leistungen möglichst vieler Geräte einzeln zu testen.

Da die Einsatzbedingungen im Raum der BRD natürlich stark variieren, mußte eine Gleichschaltung und Mittelwertbildung durchgeführt werden. Sie konnte sich nur auf Geräte beziehen, die mehrfach unter unterschiedlichen Bedingungen eingesetzt waren.

Ergebnis: Die tatsächlichen Leistungen betragen bestenfalls 80 % der Firmenangaben, unter ungünstigen Verhältnissen gerade noch 20 %. Am besten schneiden dabei die Mähboote ab, bei welchen - bezogen auf 1000 Einsatzstunden im Jahr -Mähkosten von 0,8 Dpf/m² entstehen.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommt auch *Stotz* (Zeitschrift „Das Gartenamt“ 77/74, Patzer Verlag Berlin) für den Test von Rasenmäher (vom Traktor bis zum Großflächenmäher).

5.0 Chemische Unterhaltung

5.1 Ursachen

In den letzten Jahren hat sich bei der Gewässerunterhaltung ein Trend zur chemischen Behandlung (Herbizide) hin abgezeichnet. Er hat verschiedene Ursachen. Sie beziehen sich auf Wirkung, Handhabung und Kosten beider Unterhaltungsformen und stellen die **vermeintlichen** Vorteile der chemischen Gewässerunterhaltung heraus:

- a) Die Langzeitwirkung der Herbizide gewährleistet eine fast ganzjährig kontinuierliche, hydraulische Leistungsfähigkeit der Entwässerungsnetze.
- b) Die **chemische Unterhaltung** ist gegenüber der maschinellen Unterhaltung problemloser, wenn man von den Verordnungen, Vorsichtsmaßnahmen und von der sachgerechten Auswahl der chemischen Mittel absieht (oder sie übersieht).

Die **mechanische Unterhaltung** hat einen höheren Gerätebedarf, der zu einem relativ geringen Auslastungsgrad einzelner Geräte führen kann. Eine fachgerechte mechanische Unterhaltungsplanung gegenüber der chemischen ist komplizierter.

- c) Heute liegen die Kosten für die chemische Krautbeseitigung im **kurzfristigen Vergleich** (Einjahreskosten) etwa 25% - 30% niedriger als für eine gut geplante mechanische Gewässerunterhaltung.
- d) Umweltschäden gegenüber Mensch, Tier und Pflanzenwelt sind bei gewissenhafter Anwendung der chemischen Mittel unerheblich oder nicht feststellbar.

Gibt es aber die Alternative: „mechanische oder chemische Gewässerunterhaltung“? Eine Beantwortung dieser Fragestellung kann nur ein langfristi-

ger Vergleich der Wirkung dieser Unterhaltungsformen in Verbindung mit ökonomischen Aspekten bringen.

5.2 Einsatzzeit chemischer Präparate

Aus dem Studium der Literatur und aus den Erfahrungen des KWK bei den langjährigen Versuchen im Raum Stedingen^{*)} geht hervor, daß die optimale Anwendung der Präparate bezüglich Graben(teil), Flora und Wasserständen vom Frühjahr bis zum Herbst reicht. Die wichtigsten Merkmale wollen aus Abb. 4 entnommen werden.

5.3 Rechtliche Belange

Der Entwurf der Bundesregierung eines „Vierten Gesetzes zur Änderung des Wasserhaushaltsgesetzes“ sieht vor, daß die Anwendung von chemischen Mitteln in der Gewässerunterhaltung (chem. Gewässerunterhaltung) der wasserrechtlichen Erlaubnis bedarf, sofern darin eine Gewässerbenutzung zu erblicken ist (Einbringung von Stoffen bzw. Einleiten von Flüssigkeiten in oberirdische Gewässer; Maßnahmen, die geeignet sind, dauernd oder in einem nicht nur unerheblichen Ausmaß schädliche Veränderungen der physikalischen, chemischen oder biologischen Beschaffenheit des Wassers herbeizuführen).

Für die Praxis der zuständigen Wasserbehörden nach Einführung der Erlaubnispflicht werden die nachstehenden Empfehlungen gegeben^{**)}.

Anwendungsbereiche

Herbizide können zum Zweck der Gewässerunterhaltung wie folgt angewendet werden:

- zur Behandlung von Böschung und Ufer
- zur Bekämpfung emerger Pflanzen (im Wasser wachsende und aus ihm herausragende Pflanzen)
- zur Bekämpfung von Schwimmblattpflanzen
- zur Bekämpfung von submersen Pflanzen (Pflanzen, die dauernd untergetaucht sind) und Algen.

Anwendbare Mittel

Es dürfen nur solche Mittel erlaubt werden, die von der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft zugelassen sind. Sie werden in einer Liste als für diesen Zweck geeignet aufgeführt werden.

Die Liste wird folgende Angaben erhalten:

- Handelsname und Zulassungsnummer des Präparates

*) KWK, Heft 23, Verlag Paul Parey, 1974

**) Dies „Empfehlungen“ wurden von einem Ausschuß des KWK erarbeitet und der LAWA zur Billigung und Weitergabe an die betr. Stellen vorgelegt.

Möglichkeiten der chemischen Krautbekämpfung in und an Gewässern




				1. Jahr		2. Jahr			
Graben , Flora und Wasserverhältnisse	Gruppen	Mittel	Die wichtigsten Pflanzentypen	beste An-wendungszeit	Neuaustrieb im gleichen Jahr		Restmasse bei Jahresende	Folgerscheinungen	
					wann ?	Zu- oder Abnahme		Raumen	
① 	A ₁	Dalapon (Basinex P, Dowpon)	a_1, \dots, a_n Allgemein emers, ein- keimblättrig z.B. Schilf, Seggen, Röhrkolben	Juli/Aug	nein	gering	emers = - submers = +		
	A ₂	Dichlobenil (Casaron G)	$a_{2,1}, \dots, a_{2,n}$ Amphip, Igelkolben, Duxox	Vegetations- beginn oder Juni	möglich	Algen	Algenvegetation		
	A ₃	Simazin	a_1, \dots, a_n $a_{3,1}, \dots, a_{3,n}$	Vege-beginn	nein kaum	Algen keine Algen	keine		
② 	B ₁	Paraquat (Gramoxone S)	b_1, \dots, b_n Wasserpest, Laich- krauter, Wasser- hahnenfuß, Horn- kraut, Tausendblatt Froschlöffel, Algen	Mitte Juni bis Mitte September	Fruhanwendung + Sommeranw + Herbstanw =	+12,5% möglich Algen	submers = + submers = ± submers = -	Schlammräumung eventl schon alle 2 Jahre	
	C ₁	Clorflurenol (CF 125)	c_1, \dots, c_n Bewuchs an Böschungen	Frühjahr	Wuchshemmend zus mit C ₁ +C ₂	—	nicht einheitlich		
	C ₂	Maleinsäurehydra- zid (MH 30)	$c_{2,1}, \dots, c_{2,n}$ Gräser, aber nicht einheitlich	Frühjahr	Gräser u zwei- keimbl. Pflanzen	—	—		
Behandlung der Böschungen mit Wuchshemmern									
⑤ 	A ₁ ----- C _n	wie A ₁ wie A ₂ wie B ₁	a_1, \dots, a_n $a_{2,1}, \dots, a_{2,n}$ b_1, \dots, b_n	Juli/Aug Vegetations- beginn Juli/Sept	nein nein früh: ja spät: nein	-12 % ----- +43 %	emers = - submers = + Algen = +		
	Dauernd wasserführend mit emersen und submersen Pflanzen								

Abbildung 4: Möglichkeiten der chemischen Krautbekämpfung in und an Gewässern (nur zugelassene Mittel)

- Hersteller oder Vertreiber
- Gruppenbezeichnung des Wirkstoffes oder der Wirkstoffe
- Anwendungsbereich und -zeitpunkt
- Aufwandmenge
- Angabe etwaiger beim Umgang mit dem Mittel zu beachtender besonderer Vorsichtsmaßnahmen.

Auszunehmende Gebiete und Gewässer

Aus der Gewässerunterhaltung mit chemischen Mitteln scheiden aus:

- Wasserschutzgebiete (Fassungsbereich und engere Schutzzone)
- Heilquellenschutzgebiete
- Gewässer, die solchen Gebieten zufließen
- Gewässer, aus denen unmittelbar oder mittelbar Wasser zur Trinkwassergewinnung oder mit Trinkwassereigenschaften gewonnen wird
- Naturschutzgebiete
- Laichschongebiete.

Allgemeine Anwendungsvorschriften

6.0 Vergleich der chemischen mit der maschinellen Unterhaltung

6.1 Hydraulische Wirkung (kurzfristig)

Es liegt nahe, einen Vergleich der unterschiedlichen Wirkungen beider Unterhaltungsformen zunächst einmal auf den Wasserabfluß, d.h. die hydraulische Leistungsfähigkeit der Gewässer, zu beziehen. Dieser Vergleich wird deutlich, wenn man die Ver- und Entkrautungsganglinien bei mechanischer und chemischer Unterhaltung gegenüberstellt (Abb.5).

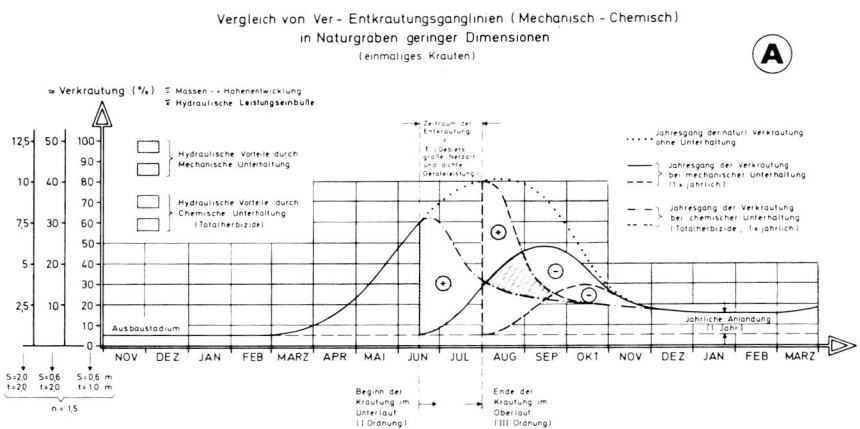


Abbildung 5: Vergleich von Ver- und Entkrautungsganglinien (Mechanisch-Chemisch) in Naturgräben geringer Dimensionen (einmaliges Krauten)

Die mechanische Unterhaltung bringt sofort etwa 4-6 Wochen nach dem Unterhaltungszeitpunkt wesentliche hydraulische Vorteile gegenüber der Chemie. Danach kehrt sich der Vorteil um, da nach der mechanischen Unterhaltung das Kraut von neuem zu wachsen beginnt.

Die Ver- und Entkrautungsflächen sind aber nun auch ein Maß für die zugehörige **Hydraulik**.

Die Darstellung der Verkrautungsdifferenzen (Mechanik - Chemie) für verschiedene Unterhaltungszeitpunkte zeigt also, daß die Jahreswirkung der chemischen Unterhaltung der mechanischen dann überlegen ist, wenn beide gleichzeitig vor Mitte Juni begonnen werden (Abb. 5). Bei der Anwendung beider Methoden zu diesem Zeitpunkt (Abb. 6) sind sie in ihrer

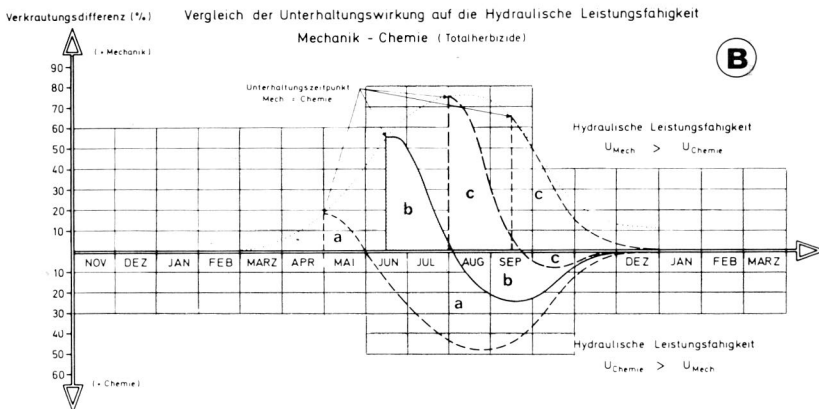


Abbildung 6: Vergleich der Unterhaltungswirkung auf die hydraulische Leistungsfähigkeit Mechanik - Chemie

Wirkung gleichwertig. Später (Abb. 7) verschiebt sich das Verhältnis mehr und mehr zugunsten einer **mechanischen** Unterhaltung.

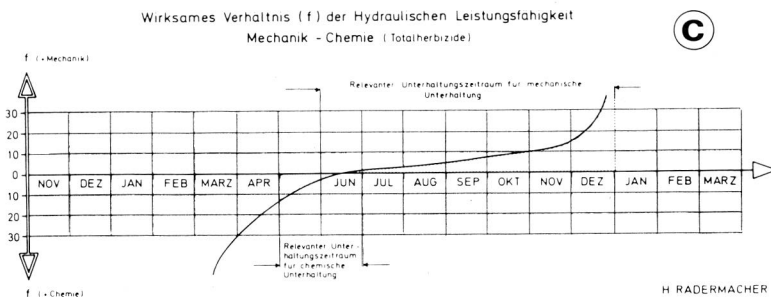


Abbildung 7: Wirksames Verhältnis (f) der hydraulischen Leistungsfähigkeit Mechanik - Chemie

Bei einer Teilunterhaltung (Böschungen oder Sohle) und bei Sohlschalenprofilen sind die zeitabhängigen Unterschiede in der hydraulischen Leistungsfähigkeit weniger stark.

Bei der Betrachtung dieser Möglichkeiten deuten sich weitere Probleme bei der **chemischen** Behandlung an.

Wie erwähnt, liegt der für eine wirksame Hydraulik relevante Unterhaltungszeitraum zwischen Ende April bis Ende Juni. Die beste Anwendungszeit für chemische Mittel ist aber der Juli und August (Abb. 4).

Ein früherer Anwendungstermin könnte die Wirkung negativ beeinflussen, da mit Neuaustrieb der Verkrautung, der Bildung einer Sekundärflo-
ra oder mit erheblichen Restmassen zu rechnen ist. Ein späterer Einsatz vor allem solcher Mittel, deren Wirkung nur für eine Vegetationsperiode an anhält, ist nicht mehr sinnvoll.

6.2 Langfristiger Vergleich

Die langfristige Durchführung der erwähnten Unterhaltungsformen, ihre Ergebnisse (Wirkung und Kosten) und die damit verbundenen Folgeerscheinungen unterscheiden sich wesentlich voneinander. Dazu sind folgende Möglichkeiten zu diskutieren:

- a) Es werden langfristig **ausschließlich Herbizide** bei der Gewässerunterhaltung angewendet.

Folgen: Die Profile sind zeitweilig durch Blankfallen von Flächen erosionsgefährdet. Das abgestorbene, im Profil verbleibende Kraut begünstigt Anlandungen. Die Gräben verwildern schneller und müssen alle 3-4 Jahre mechanisch geräumt (instandgesetzt) werden. Bei guter mechanischer Unterhaltung braucht dieses nur alle 6-7 Jahre zu geschehen (Erfahrungswerte).

- b) Bei der langfristig **wechselweisen Anwendung** der Chemie im Frühjahr und Mechanik im Herbst ergeben sich die gleichen Phänomene wie im vorgeschilderten Fall.

- c) Die langfristig **nur mechanische Unterhaltung** erfordert, will man eine fortwährende, gute Beherrschung des Entwässerungszieles gewährleisten, eine relativ kurzfristige Folge von Unterhaltungsvorgängen, da die Wirkung eben nur relativ kurzfristig anhält (Abb. 2).

Bei den Möglichkeiten a) und b) entsteht eine unmittelbare und mittelbare Beeinflussung der Gewässer und ihrer Uferzonen, die sich z.B. in folgenden negativen Faktoren ausdrücken kann:

unmittelbar: Eintrag von Giftstoffen
Sauerstoffschwund
Hervorrufen anaerober Zustände
(vermehrte Fäulnisvorgänge)

mittelbar: Verminderung der Ernteerträge in Gewässernähe durch Verwehung der Spritzflüssigkeit
 Schädigung der Lebensbedingungen für Kleinlebewesen, Fische und Niederwild
 Optischer Eindruck der Gewässer in der Landschaft (Verwilderung der Gräben)

Schließlich ist zu bemerken, daß eine Steuerung des Abflusses bei Herbizidanwendung nicht möglich ist. Die maschinelle Behandlung kann dagegen auf die Wettersituation jeweils reagieren, z.B. durch „Nichtunterhaltung“ im Trockenjahr.

6.3 Kostenvergleich

Kostenvergleiche sind immer deshalb schwierig und selten genau definierbar, weil folgendes zu beachten ist:

- a) Die Qualität des Ausbaues ist unterschiedlich.
- b) Das erreichte Ziel der Unterhaltung ist nicht leicht zu quantifizieren.
- c) Die örtlichen Preisspiegel sind verschieden.
- d) Die Leitung des Unternehmens ist von Einfluß.
- e) Örtliche Vor- und Nachteile sind schwer abzuwägen.
- f) Die Zusammensetzung der Grabentypen ist kaum vergleichbar.

Neben der **Wirkung** ist die **Wirtschaftlichkeit** einer bestimmten Unterhaltungsform ein wesentliches Entscheidungskriterium. Es wird bei der praktischen Durchführung regional wegen der unterschiedlichen Anteile der Finanzierungsträger für Ausbau und Unterhaltung auch unterschiedlich beurteilt. So wird z.B. in einigen Regionen, in denen hohe Bezuschussungen für den Ausbau erfolgen (im Gegensatz dazu geringe für die Unterhaltung), unterhaltungsextensiv, d.h. konstruktiv teuer ausgebaut. Damit wird in diesem Fall jede Unterhaltungsform im Vergleich zu anderen Regionen, in denen diese Vorteile nicht bestehen, für sich wirtschaftlicher. Eine objektive Beurteilung und eine wirtschaftliche Optimierung kann also nur über die sich gegenseitig beeinflussenden, effektiven Ausbau- und Unterhaltungskosten für einen vergleichbar langen Zeitraum (im allgemeinen 25 Jahre) erfolgen. Wirtschaftlichkeitsvergleiche zwischen beiden Unterhaltungsformen können wegen der langfristig unterschiedlichen Durchführung (Unterhaltung - Instandsetzung) und Wirkung auch nur langfristig objektiv sein. Zudem sollte der Ausbauzustand möglichst exakt vergleichbar und das Netz in seinen wesentlichen Eigenschaften (Netzdichte und durchschnittliches Profil) hinreichend genau definiert sein.

Mit diesen Festlegungen ist auf der Basis von fünf vergleichbaren Gebieten das in Abb. 8 dargestellte Kostendiagramm (Effektivkosten) für einige chemische und mechanische Unterhaltungsformen entwickelt worden.

Langfristige Kosten für chemische und mechanische Gewässerunterhaltung

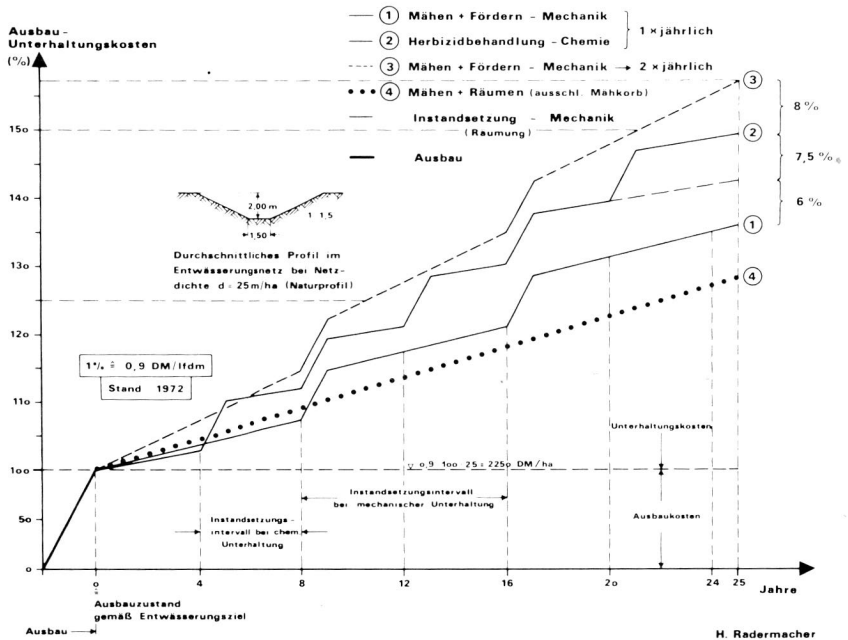


Abbildung 8: Langfristige Kosten für chemische und mechanische Gewässerunterhaltung

Es ist zu erkennen, daß die nur im **jährlichen** Rhythmus betrachtete chemische Behandlung (2) gegenüber den mechanischen Variationen $\sim 25\%$ (1) und $\sim 50\%$ (3) kostengünstiger ist. Durch die unterschiedlich notwendigen Instandsetzungsintervalle verkehrt sich aber langfristig diese Relation zugunsten der mechanischen Unterhaltung.

Die Herbizidanwendung in Verbindung mit Instandsetzungen oder Neuausbauten ist also langfristig kostenintensiver als eine mechanische Unterhaltung. Wenn fallweise für die Folgezeit eine Herbizidanwendung beabsichtigt ist, muß mit zusätzlichen Ausbaumaßnahmen gerechnet werden, die sich aus notwendigen Sohlen-, Böschungsfuß- und Böschungsbefestigungen je nach Bodenstandfestigkeit, Fließgeschwindigkeit und Druckverhältnissen durch Grundwasser ergeben.

7.0 Zusammenfassung

Die Beantwortung der Frage: „Chemische oder mechanische Unterhaltung?“ läßt sich nicht nur am Vergleich der Kosten und der hydraulischen Wirkung messen. Wesentliche Kriterien sind auch die ökologischen Auswirkungen

und die Langzeitwirkung im Hinblick auf die verschiedenen Entwässerungsziele. Es gibt also keine globale Beantwortung dieser Frage; sie muß sich am jeweils speziellen Fall neu orientieren. Eines läßt sich allerdings allgemeingültig feststellen: Chemische Unterhaltung allein ist nicht möglich; es kann jedoch die mechanische Unterhaltung auch ohne Chemie langfristig wirksam sein, wenn sie gezielt eingesetzt wird.

Wo die Situation es zuläßt, sollte man nach reiflicher Überlegung und nach Probenrechnungen **die** Unterhaltungsformen anwenden, die eine optimale Kombination mit den geringsten Kosten darstellen. Hierzu bedarf es eingehender Kenntnisse der Materie und geschulter Kräfte.

Literatur

- (1) *Radermacher, H.*: Dissertation 1970, Eigenverlag.
- (2) *Radermacher, H.*: Chemische oder mechanische Gewässerunterhaltung? Zeitschrift f. Kulturtechnik u. Flurbereinigung, im Druck.
- (3) *Baitsch, B. und H. Radermacher*: Gewässerunterhaltung, T. I-IV (1968, 1972), Verlag Paul Parey, Hamburg.
- (4) *Johannes, H. und W. Wellmer*: Versuche zur Unterhaltung von Entwässerungsgräben mit Herbiziden und deren Einfluß auf das Ökosystem, Ergebnisse mehrjähriger Versuche des Ausschusses „Unterhaltung und Ausbau von Gewässern“ des Kuratoriums für Wasser und Kulturbauwesen, (1974), H.23.

o.Prof. Dr.-Ing. B. Baitsch
Lehrstuhl für Kulturtechnik
Bonn

Bestimmung und Vorkommen von aromatischen Aminen und ihrer Derivaten in niederländischen Oberflächengewässern

von P.A. Greve und R.C.C. Wegman

1. Einführung

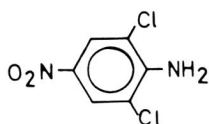
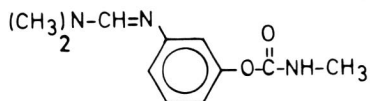
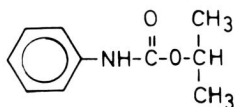
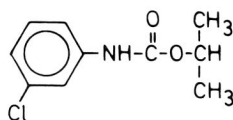
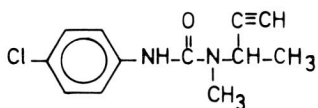
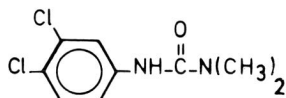
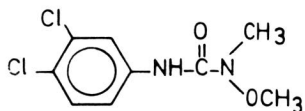
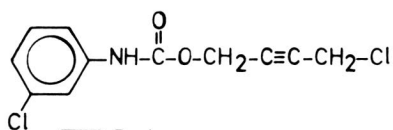
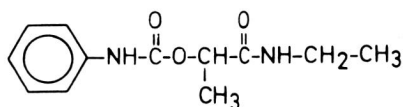
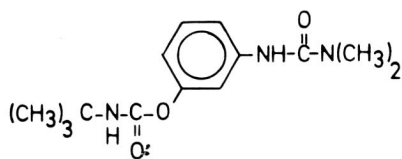
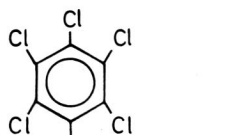
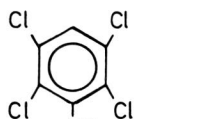
Im Rahmen einer allgemeinen Bestandsaufnahme von niederländischen Oberflächengewässern wurden ab September 1969 regelmäßig Wasserproben in unserem Institut auf Pestizide und andere schädliche Stoffe untersucht. In dieser Veröffentlichung wird über die Untersuchungen auf aromatische Amine und ihre Derivate eingehend berichtet. Ergebnisse auf dem Gebiet der Chlorkohlenwasserstoffe und cholinesterasehemmenden Stoffe sind schon früher veröffentlicht worden (Ref. 1 und 2).

2. Hauptlinien der Untersuchung

In der hier zu veröffentlichenden Arbeit wurde vor allen Dingen auf die als Pestizide wirksamen aromatischen Amine und ihre Derivate untersucht, weil diesen Stoffen generell eine große Bedeutung für die Umwelt beizumessen ist. Beispiele solcher Verbindungen sind (s.Abb. 1): Dichloran (ein Fungizid, I), Formetanat (ein Akarizid, II) Profam und Chlorprofam (Sproßhemmungsmittel, III und IV), Phenylharnstoff-Herbizide wie Buturon, Diuron und Linuron (V - VII) und Carbamat-Herbizide wie Barban, Carbetamid und Karbutilat (VIII - X). Quantitativ ist die Gruppe der Phenylharnstoff-Herbizide wohl als die wichtigste anzusehen.

Die aromatischen Amine selber können nicht nur als Vorstufen oder als Umwandlungsprodukte der erwähnten Stoffe vorhanden sein, sondern auch als Metaboliten von anderen Pestiziden (Quintozen, XI, z.B. bildet Pentachloranilin; Tecnazen, XII, Tetrachloranilin). Daneben aber können natürlich auch noch zahlreiche andere aromatische Amine aus anderen Anwendungsbereichen (z.B. Herstellung von Farbstoffen, Arzneimitteln und dergleichen) in Oberflächengewässer gelangen, wenn chemische Industriebetriebe anliegen.

Gemäß einem schon früher erörterten Schema (Ref. 3) wurde sowohl eine allgemeine Gruppenbestimmung („Summenparameter“), als auch eine stoffspezifische Bestimmung für einzelne aromatische Amine ausgearbeitet. Die Gruppenbestimmung basiert auf einer Kupplung der diazierten Amine mit einem Farbreagenz (Ref. 4); die quantitative Auswertung muß auf einen beliebigen auswählbaren Standardstoff bezogen werden, wozu 3,4-Di-

Abbildung 1: STRUKTURFORMELI DichloranII FormetanatIII ProfamIV ChlorprofamV ButuronVI DiuronVII LinuronVIII BarbanIX CarbetamidX KarbutilatXI QuintozenXII Tecnazen

chloranilin (das Anilin-Spaltstück von Diuron, s. VI in Abb. 1) sich als sehr geeignet erwies. Mehr stoffspezifische Bestimmungen wurden mit Hilfe der Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor nach Substitution der diazotierten Aminogruppe durch Jod (Ref. 5) durchgeführt.

Um die benötigte Vorreinigung zu erreichen, wurde immer eine Wasserdampfdestillation vorgenommen, wobei außer den Störstoffen auch die schwerflüchtigen, polare Gruppen enthaltenden Substanzen wie Aminobenzoessäure, Sulfanilsäure usw. zurückbleiben. Da man die Bestimmung mit oder ohne vorangehende Hydrolyse durchführen kann, ist bei beiden Methoden die Möglichkeit, zwischen „freien“ und „gebundenen“ aromatischen Aminen zu unterscheiden, gegeben. Aus dem Prinzip der Bestimmung geht auch hervor, daß nur die diazotierbaren (also grundsätzlich die primären) Amine erfaßt werden, so daß die Gruppe der erfaßten Verbindungen nicht unübersehbar groß ist (eine weitere Einschränkung erfolgt noch durch den Einfluß der Substituenten am aromatischen Ring, s. Abschnitt 4). Bei unseren Untersuchungen wurde zuerst (Mai 1969 - Dezember 1970) eine breite Bestandsaufnahme von zahlreichen niederländischen Oberflächengewässern mit Hilfe der Gruppenbestimmung vorgenommen. Danach wurden im Rhein, welcher als das am meisten verunreinigte Gewässer erschien, mit Hilfe der Gaschromatographie einige wichtige Aniline über zwei Jahre (März 1971 - März 1973) verfolgt, um einen Eindruck über ihre quantitative Bedeutung zu gewinnen. Beide Methoden wurden parallel eingehender studiert, um ihre Anwendungsbereiche besser kennenzulernen, und die kolorimetrische Gruppenbestimmung wurde weitgehend miniaturisiert und standardisiert. Zur Zeit wird die allgemeine Gruppenbestimmung laufend für Überwachungszwecke und für schnelle „Screeningtests“ angewandt; die stoffspezifischen Bestimmungen werden nur auf Antrag oder in Spezialfällen durchgeführt.

Für die Zukunft sind Untersuchungen auf dem Gebiet der toxikologischen Bewertung der Befunde und auf dem Gebiet des weiteren Ausbaus der Methoden teilweise durch die Anwendung einer anderen Derivatisierungstechnik (direkte Bromierung am aromatischen Kern), teilweise durch die Anwendung von direkter Gaschromatographie mit massenfragmentographischer Detektion geplant.

3. Die kolorimetrische Gruppenbestimmung der aromatischen Amine

Von Mai 1969 bis Dezember 1970 wurde in Methylenchloridextrakten von Wasserproben aus dem ganzen Lande der Gesamtgehalt an aromatischen Aminen (nach Hydrolyse) bestimmt (Einzelheiten über die Methode sind in der Anlage I enthalten). Die Ergebnisse sind in Abb. 2 zusammengefaßt; angegeben sind die Mittelwerte während des erwähnten Zeitraums in

Mikrogramm pro Liter, berechnet als 3,4-Dichloranilin.

AROMATISCHE AMINE IN NIEDERLÄNDISCHEN OBERFLÄCHENGEWÄSSERN
Die Zahlen stellen die Mittelwerte (in Mikrogramme pro Liter, als 3,4-Dichloranilin) für die Periode Mai 1969 - Dezember 1970 dar.



Abbildung 2

Die Nachweisgrenze betrug damals 5 Mikrogramm pro Liter; Mittelwerte unter dieser Grenze sind mit einer „•“ angegeben.

Außer dieser breiten aber nicht sehr häufigen (3-12 Proben pro Jahr) Bestandsaufnahme wurde in einem wöchentlich durchgeführten Programm der Rhein bei Stromkilometer 883 (oberhalb Nijmegen) eingehender untersucht. Die Ergebnisse dieses Meßprogramms sind in Abb. 3 wiedergegeben worden.

Anmerkung: Der hohe Peak im Winter 1969/70 ist verantwortlich für den hohen Mittelwert von 12 ppb in Abb. 3; da aus dem gleichen Zeitraum keine Werte von anderen Meßpunkten im Stromgebiet des Rheins vorliegen, kann dieser hohe Wert nicht unmittelbar verglichen werden mit anderen, niedrigeren Werten unterhalb Nijmegen. Jedenfalls wäre die Schlußfolgerung, daß die aromatischen Amine (oder ihre Derivate) während des Transports durch die Niederlande bedeutend abgebaut werden oder auf andere Weise, z.B. durch Adsorption und Fällung mit dem Schlamm, entfernt werden, durchaus unberechtigt.

Aromatische Amine (als 3,4-Dichloranilin) in Rheinwasser (Stromkilometer 883)

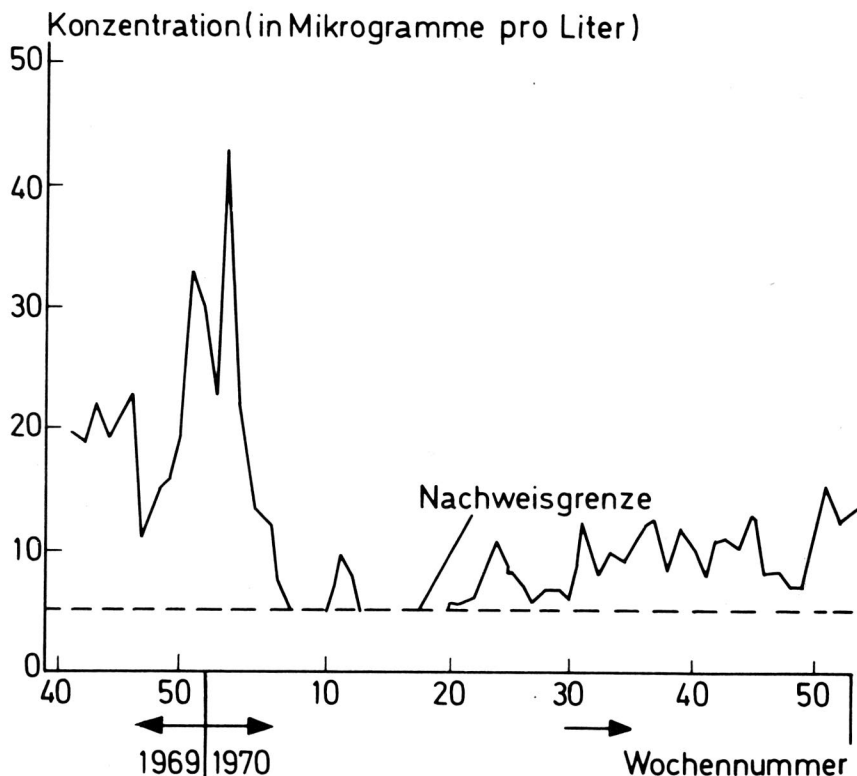


Abbildung 3

Aus dieser ersten Überprüfung ging hervor, daß der Rhein mit seinen Nebenflüssen mehr mit aromatischen Aminen und ihren Derivaten verunreinigt war als die anderen, außer der Maas hauptsächlich in Landwirtschaftsgebieten gelegenen Gewässer, was darauf hindeuten könnte, daß nicht so sehr die Pestizide, als vielmehr die chemisch-technisch angewendeten aromatischen Amine und ihre Derivate für die gefundenen Konzentrationen verantwortlich gemacht werden sollten.

Dieser Eindruck wurde verstärkt durch den Befund, daß Unterlassung der vorangehenden Hydrolysen keine oder nur eine sehr geringe Verminderung der Meßwerte herbeiführte (vgl. auch Abschnitt 5.3). Um diesen Eindruck besser belegen zu können wurde zunächst versucht, die Nachweis-

grenze der Methode, die noch unbefriedigend hoch war, zu verringern. Dazu wurde die Methode miniaturisiert und gleichzeitig hinsichtlich der wichtigsten Parameter besser standardisiert. Die endgültige Vorschrift ist in der Anlage II aufgenommen. Eichkurven für einige Amine sind in Abb. 4 wiedergegeben.

Eichkurven für die photometrische Bestimmung der aromatischen Amine

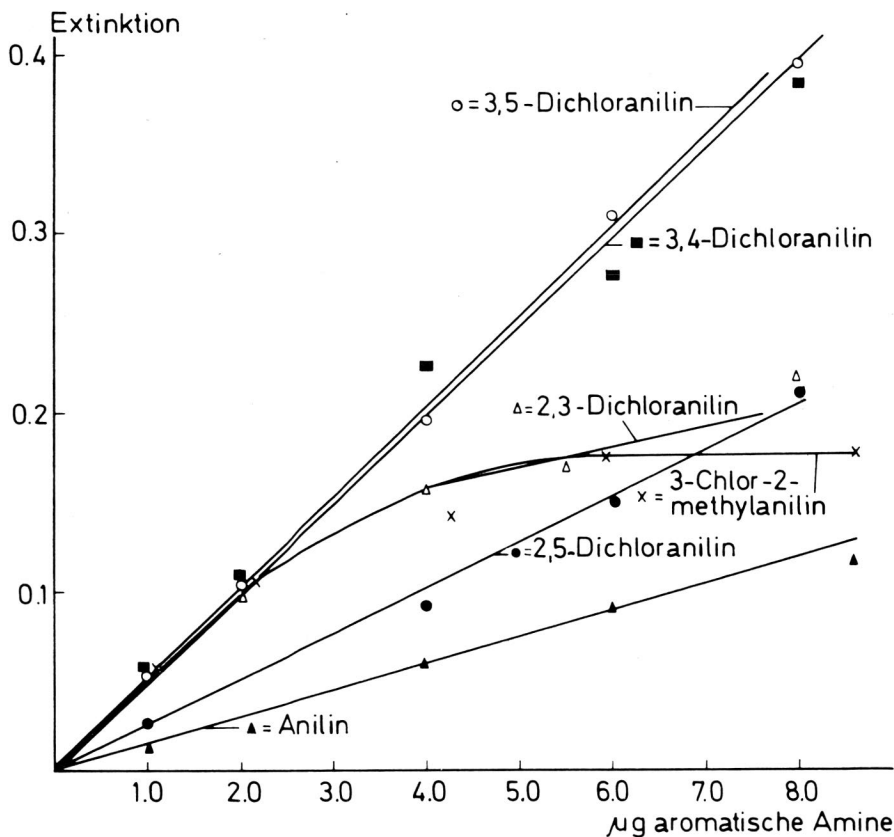


Abbildung 4

Die Nachweisgrenze konnte durch eine geeignete Reduzierung der Reaktionsvolumina (um die Farbintensität der Meßlösung zu steigern) und der Reagenzmengen (um den Reagenzblindwert minimal zu halten) um den Faktor 10 (bis einige zehntel Mikrogramme pro Liter) verringert werden.

Eine zweite Modifizierung betrifft die Temperatur während der Diazo-

tierung und Kupplung; darüber und über die Vergleichbarkeit der entsprechenden Ergebnisse wird in Abschnitt 5.1 noch ausführlich gesprochen.

Die Überwachung der niederländischen Oberflächengewässer auf aromatische Amine und ihre Derivate wurde Anfang 1974 unter Anwendung der verbesserten Methode wieder aufgenommen. Eine Übersichtskarte mit den mittleren Meßwerten für 1974 von verschiedenen Stellen im Lande ist in Abb. 5 wiedergegeben. Die wöchentlich erhaltenen Werte in Rheinwasserproben von Lobith (Rheinkilometer 862.5) sind in Abb. 6 zusammengefaßt.

AROMATISCHE AMINE IN NIEDERLÄNDISCHEN OBERFLÄCHENGEWÄSSERN
Die Zahlen stellen die Mittelwerte (in Mikrogramme pro Liter, als 3,4-Dichloranilin) für die Periode Januar - Dezember 1974 dar.



Abbildung 5

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß auch mit der verbesserten Methode die höchsten Werte im Stromgebiet des Rheins aufgefunden werden, obwohl die absoluten Werte niedriger sind als die aus den Jahren 1969/70 (s. Abb. 2 und 3). Über eine mögliche Ursache dieser Diskrepanz wird in Abschnitt 5.1 diskutiert.

Aromatische Amine (als 3,4-Dichloranilin) in Rheinwasser (Stromkilometer 862.5)

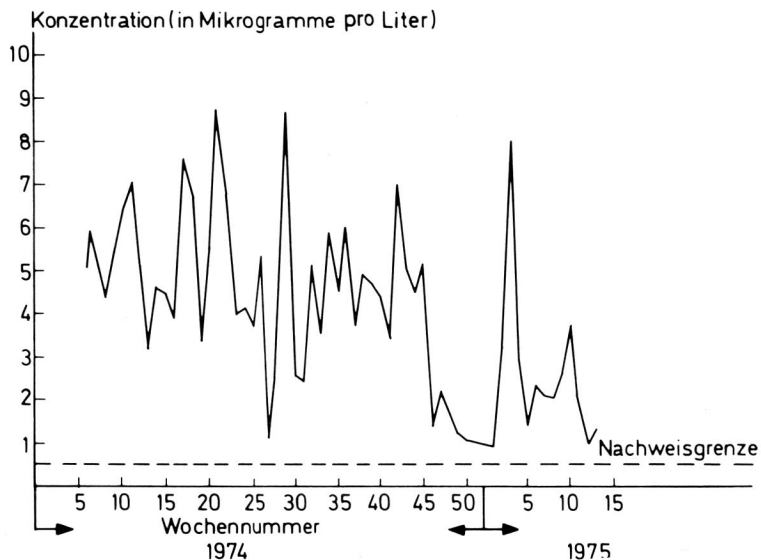


Abbildung 6

4. Die gaschromatographische Bestimmung von einzelnen aromatischen Aminen

Um einen Eindruck über die Identität, und damit vielleicht auch über die Herkunft der aromatischen Amine zu gewinnen, wurde versucht, einige spezifisch zu bestimmen. Von der ursprünglichen Zielsetzung der Untersuchung wurden zuerst die von den Pestiziden abgeleiteten, meist Halogen enthaltenden aromatischen Amine in Betracht gezogen. Dafür schien die schon längere Zeit in unserem Laboratorium durchgeführte Jodierungsmethode nach *Baunok und Geissbühler* (Ref. 5) sehr geeignet. Durch die Substitution der Aminogruppe durch Jod wird die Empfindlichkeit am Elektroneneinfangdetektor stark gesteigert und gleichzeitig die Spezifität beträchtlich verbessert (die Methode ist detailliert in Anlage III beschrieben)

Die Ausbeuten der Jodierung erwiesen sich als stark abhängig von der Art der Substituenten im aromatischen Ring: für einige representative Amine sind diese Ausbeuten in Tabelle I wiedergegeben worden. Die Ausbeuten sind mit Hilfe von entweder käuflich erhaltenen oder selbst synthetisch dargestellten Jodverbindungen berechnet worden.*

* Bei der Entwicklung der gaschromatographischen Bestimmung wurde wertvolle Hilfe von Herrn A.J.M. van Beijen, Student an der Reichsuniversität Utrecht, geleistet.

Tabelle I: Ausbeuten der Umwandlung von verschiedenen Aminen in die entsprechenden Jodverbindungen (in Prozenten)

Amin	pK _a - Werte	Minimum- Maximum	Anzahl der Bestimmungen	Mittel- wert	Standard- Abweichung
2,4-Dimethylanilin		< 10	2	16	
4-Toluidin	5,10	10 - 25	9	16	6
3-Toluidin	4,72	10 - 30	4	16	9
2-Toluidin	4,45	10 - 30	3	20	12
Anilin	4,60	20 - 50	40	36	12
4-Bromanilin	3,86	65 - 75	6	69	5
4-Chloranilin	3,98	65 - 75	42	71	4
3-Chloranilin	3,50	75 - 80	6	77	2
2-Chloranilin	2,64	82 - 88	6	84	3
3,4-Dichloranilin		82 - 95	30	91	3

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß elektronegative Gruppen (Cl, NO₂) die Ausbeute erhöhen, elektropositive Gruppen (CH₃) diese aber vermindern. Dieser Befund läßt sich aus dem Mechanismus der Jodierung erklären, die als eine nukleophile Substitution durch J₃⁻ anzusehen ist; elektronegative Gruppen am Ring vermindern die Elektronendichte am zu substituierenden Kohlenstoffatom und begünstigen die Reaktion mit dem nukleophilen Agens. Die Diazotierung kann nicht als der ausbeutebestimmende Schritt angesehen werden, weil für diese Reaktion, die durch einen elektrophilen Angriff am Stickstoffatom eingeleitet wird, elektronegative Gruppen ungünstig sind.

In den Jahren 1971/72 wurden regelmäßig Wasserproben von verschiedenen Stellen in den Niederlanden mit der gaschromatographischen Methode untersucht. Die Rheinwasserproben ergaben wieder die höchsten Peaks in den Gaschromatogrammen; auf Grund der Retentionszeiten wurden Anilin und fünf halogenhaltige Anilinderivate vorläufig identifiziert (über die Identität der Peaks wird in Abschnitt 5.2 weiter diskutiert).

Die Konzentrationen im Rhein sind als Monatsmittelwerte in Tabelle II zusammengefaßt worden; mittlere Jahreswerte von 1971 sind für einige niederländische Oberflächengewässer in Tabelle II verglichen worden. Bei den Werten wurde keine Ausbeutekorrektur durchgeführt. Der Einfluß des Rheins ist auch hier sehr gut festzustellen. Auffallend ist aber auch der erhöhte Wert für 3,4-Dichloranilin bei Enschede, was auf eine örtliche Anwendung von Diuron als Unkrautbekämpfungsmittel hindeuten könnte. Bei Tabelle II ist noch zu bemerken, daß die Konzentration sämtlicher bestimmten Amine offenbar durch die Temperatur des Flusses beeinflusst werden: in den kalten Jahreszeiten sind, trotz der höheren Wasserführung, die Konzentrationen der Amine wesentlich höher als in den wär-

Tabelle II: Monatliche Mittelwerte für einige aromatische Amine in Rheinwasserproben bei Stromkilometer 883
(Gaschromatographische Methode, Werte in Mikrogramm pro Liter)

	1971											1972		
	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	J	F		
Anilin	6.0	8.0	6.0	2.1	2.0	1.6	2.7	3.4	4.6	4.5	4.6	4.0		
4-Chloranilin	1.0	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	0.2	0.6	0.4	0.7	0.5		
3-Chloranilin	0.4	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3		
2-Chloranilin	1.7	1.1	1.0	0.6	0.7	0.9	0.9	1.0	1.4	1.2	1.4	1.1		
4-Bromanilin					nicht bestimmt								0.9	0.8
3,4-Dichloranilin	2.5	2.5	1.3	1.0	1.4	1.4	0.6	1.0	1.5	1.7	2.8	1.6		

	1972											1973	
	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	J	F	
Anilin	3.2	2.4	2.5	2.5	5.3	5.1	5.4	3.6	5.8	2.3	9.9	11.9	
4-Chloranilin	0.4	0.2	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	0.8	1.1	
3-Chloranilin	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	
2-Chloranilin	1.0	0.7	0.5	0.6	0.8	0.5	1.0	0.6	1.0	0.8	2.0	3.0	
4-Bromanilin	0.9	0.6	0.3	0.2	0.2	0.2	0.4	0.3	0.4	0.3	1.0	1.6	
3,4-Dichloranilin	3.0	1.8	1.4	1.2	1.7	1.7	2.1	1.0	1.4	1.6	2.9	4.1	

Die Proben werden wöchentlich (am Mittwoch) genommen; jede Zahl stellt also den Mittelwert von 4 oder 5 Bestimmungen dar.

meren Jahreszeiten.

Tabelle III: Mittlere Jahreswerte (1971) für einige aromatische Amine in einigen niederländischen Oberflächengewässern (gaschromatographische Methode; Werte in Mikrogramm pro Liter)

Amin	Relative Retentionszeit	Rhein	Ketelmeer	Maas	Wasserwerk Enschede
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Anilin	0.26	4.0	1.4	0.3	< 0.1
4-Chloranilin	0.44	0.4	0.2	< 0.1	< 0.1
3-Chloranilin	0.52	0.2	0.1	< 0.1	< 0.1
2-Chloranilin	0.70	1.0	0.6	0.2	< 0.1
3,4-Dichloranilin	1.00	1.5	1.0	< 0.1	0.2
Anzahl der Werte	—	33	9	12	5

Anmerkungen:

- (1) 4-Bromanilin wurde im Jahre 1971 noch nicht bestimmt
- (2) Angegeben sind die relativen Retentionszeiten der unterschiedlichen Jodverbindungen, bezogen auf 3,4-Dichlor-1-jodbenzol.
- (3) Die Rheinwasserproben wurden bei Stromkilometer 883 oberhalb Nijmegen genommen.
- (4) Das Ketelmeer befindet sich an der Mündung der IJssel, zwischen der IJssel und dem IJsselmeer.
- (5) Die Maaswasserproben wurden bei Eijsden (an der belgisch-niederländischen Staatsgrenze) genommen.
- (6) Die Proben aus Enschede wurden an einem Trinkwasserwerk (Weerselose weg) genommen. Sie beziehen sich auf rohes Wasser das an der Stelle einem Oberflächengewässer entnommen wird. Im selben Gebiet sind Unkrautbekämpfungen in Wassergräben mit Diuron durchgeführt worden.

5. Diskussion

5.1 Vergleich zwischen den beiden kolorimetrischen Methoden (vgl. Anlagen I und II)

Außer im Maßstab liegt ein wichtiger Unterschied in den Temperaturen der Diazotierung und Kupplung bei den beiden kolorimetrischen Methoden: Bei der ursprünglichen Methode wird die Reaktion bei „Raumtemperatur“ vorgenommen, bei der angepassten Methode wurde zur besseren Standardisierung die Temperatur auf 0-4 °C (Eisbadtemperatur) festgelegt. Zwar wird bei dieser Temperatur ein niedrigerer spezifischer Respons namentlich für Anilin erhalten (wodurch der relative Anteil der Chloraniline in der endgültigen Extinktion steigt), aber die Reproduzierbarkeit wird dadurch beträchtlich verbessert. Die Veränderung der Temperatur verursacht,

daß die kolorimetrisch erhaltenen Werte von 1969/70 (Abb. 2 und 3) nicht ohne weiteres mit denen von 1974/75 (Abb. 5 und 6) verglichen werden können. Das Gleiche trifft für die um den Faktor 3 höheren Werte zu, welche von *Kußmaul und Hegazi* (Ref. 6) unter Verwendung der ursprünglichen Methode gefunden worden sind. Man kann also durch Anpassung der Reaktionsbedingungen den Anteil der verschiedenen Amine in der gemessenen Extinktion (innerhalb gewissen Grenzen) beliebig wählen; welche von diesen Möglichkeiten die größte Aussagekraft hat, steht zur Diskussion (eine ähnliche Situation besteht bei der kolorimetrischen Gesamtbestimmung von Phenolen mit 4-Aminoantipyrin: durch Erniedrigung des pH während der Kupplung kann man dort den Anteil der Chlorphenole, die wegen ihrer geruchsbelästigenden Eigenschaften unerwünscht sind, in der Extinktion beträchtlich vergrößern).

5.2 Identität der Peaks bei der gaschromatographischen Methode (vgl. Anlage III)

Die Identität der Peaks bei der gaschromatographischen Bestimmung wurde noch weiter durch den Vergleich der Chromatogramme vor und nach der Jodierung gesichert: der zu untersuchende Peak darf erst **nach** der Jodierung erscheinen, sonst ist mit Störstoffen zu rechnen. Bei unseren Untersuchungen waren aber, allerdings im Gebiet bis zum 3,4-Dichlor-1-jodbenzol, nur wenige, und dazu gut abtrennbare Störpeaks vorhanden. Auch wurde einmalig eine Rheinwasserprobe (Februar 1972) sowohl mit Elektroneneinfangdetektion als auch mit massenfragmentographischer Detektion untersucht^{**}. Die für die sechs postulierten Amine gefundenen Werte sind zum Vergleich in Tabelle IV zusammengefaßt worden. Die auch quantitativ gute Übereinstimmung zwischen den beiden Detektionssystemen bildet eine weitere Stützung für die Identifizierung der Peaks.

Alle Befunde zusammengekommen kann an der Zuordnung der Peaks als Anilin, 2-, 3- und 4-Chloranilin und 4-Bromanilin kein großer Zweifel mehr bestehen; für 3,4-Dichloranilin ist im Prinzip noch eine Überlappung mit dem 2,5-Isomeren möglich, weil die Retentionszeiten der entsprechenden Jodverbindungen und dazu auch die m/e-Werte der Molekülpeaks identisch sind. Mit den sechs postulierten aromatischen Aminen sind nicht alle, wohl aber die am häufigsten im Rhein vorkommenden Peaks zugeordnet worden. Dabei ist zu bemerken, daß die Toluidine, Xylidine und Anisidine wegen der schlechten Ausbeute bei der Jodierung eine wesentlich höhere Detektionsgrenze aufweisen als die erwähnten Amine. Hinweise auf das Vorkommen von Trifluormethyl-, 2,3-Dichlor- und 2,4-Dichloranilin und

^{**} Die massenspektrometrischen Bestimmungen wurden in unserem Institut von den Herren Dr. J. Freudenthal und L.G. Gramberg durchgeführt.

von mehreren Chlor- und Nitrotoluidinen, alle in Konzentrationen von 0,1 bis 3 Mikrogramm pro Liter, wurden erhalten. Wegen der großen Anzahl von möglichen Isomeren und der nicht immer leichten Zugänglichkeit dieser Stoffe wurde aber vorläufig auf eine genaue Identifizierung verzichtet.

Tabelle IV: Aromatische Amine in einer Rheinwasserprobe (Februar 1972), bestimmt durch Gaschromatographie der entsprechenden Jodverbindungen mit Elektroneneinfangdetektion (EED) und mit massenfragmentographischer Detektion (MFD)

Amin	Konzentration (in Mikrogramm pro Liter)	
	EED	MFD
Anilin	2,5	2,2
4-Chloranilin	0,8	0,8
3-Chloranilin	0,5	0,5
2-Chloranilin	3,1	3,8
4-Bromanilin	0,2	0,2
3,4-Dichloranilin	2,4	2,5

Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist die Arbeit von *Kußmaul, Hegazi und Pfeilsticker* (Ref. 7), die in Rhein- und Mainwasser unter Anwendung der gleichen hier erwähnten gaschromatographischen Methode 3-Trifluormethyl-, 4-Chlor- und 3,4-Dichloranilin, neben Anilin selber, identifizierten. Die von den genannten Autoren erwähnten Konzentrationen sind größenordnungsmäßig mit den von uns gefundenen vergleichbar.

5.3 Effekt der Hydrolyse vor der Wasserdampfdestillation

Ein Unterschied zwischen „freien“ und „gebundenen“ aromatischen Aminen kann durch Vergleich der Ergebnisse, die mit und ohne Hydrolyse erhalten wurden, gemacht werden. Dieser Vergleich wurde mit einigen Rheinwasserproben durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß die ohne Hydrolyse erhaltenen Werte etwa 70 % der mit Hydrolyse erhaltenen Werte betragen und daß daher etwa 70 % der aufgefundenen Konzentrationen auf „freie“ (also nicht N-substituierte) aromatische Amine zurückzuführen sind. Die fehlenden 30 % erwiesen sich hauptsächlich als Derivate von Anilin selbst (also von nicht kern-substituierten Stoffen). Der Anteil der Pestizide in dieser Gruppe kann als gering bezeichnet werden.

5.4 Verhalten der aromatischen Amine bei der Trinkwasseraufbereitung

Über das Verhalten der aromatischen Amine während der Trinkwasseraufbereitung sind nur wenig Angaben bekannt. Es ist berichtet worden, daß bei der Uferfiltration etwa die Hälfte der aromatischen Amine zurückgehalten wird, daß aber bei der anschließenden Aufbereitung (Ozonung, Aktivkohlefiltration und Chlordioxidbehandlung) die Konzentration auf sehr geringe Werte reduziert werden. Im Einklang mit diesen Ergebnissen konnten wir bei Stichproben, genommen in einigen niederländischen Wasserwerken, feststellen, daß Schnellfiltration die aromatischen Amine schlecht zurückhält (Uferfiltration wird in den Niederlanden nur sehr sporadisch angewendet), und daß im Trinkwasser, unabhängig ob chemische, physikalische oder biologische Reinigung durchgeführt wurde, die aromatischen Amine immer abwesend waren (Nachweisgrenze: 0.1 Mikrogramm pro Liter).

5.5 Ausblicke

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das ursprüngliche Ziel, eine Bestandsaufnahme der von aromatischen Aminen abgeleiteten Pestizide in niederländischen Oberflächengewässern durchzuführen, weitgehend, aber noch nicht ganz, erreicht worden ist; zwar sind für diejenigen Pestizide, die von mit **elektronegativen** Gruppen substituierten aromatischen Aminen abgeleitet sind, Analysenmethoden und Meßergebnisse vorhanden. Einige andere Pestizide aber, nämlich diejenigen die von mit **elektropositiven** Gruppen substituierten aromatischen Aminen abgeleitet sind, bzw. schwerflüchtig sind, werden nicht oder nur schlecht mit den z.Z. zur Verfügung stehenden Methoden erfaßt. In der Praxis handelt es sich hier aber um eine beschränkte Gruppe von nicht sehr häufig angewendeten Pestiziden wie Chloroxuron, Difenoxuron, Phenmedifam, Karbutilat und Formetanat. Andere Derivatisierungstechniken, wie direkte Kernbro-mierung bzw. Acylierung, und andere Detektionssysteme wie Massenfragmentographie oder elementspezifische Detektion, werden z.Z. in unserem Institut auf ihre praktische Anwendbarkeit für die Bestimmung der bisher noch nicht erfaßten Amine untersucht.

Andererseits hat die Bestandsaufnahme mehr gebracht als ursprünglich vorgesehen, nämlich die Feststellung der Anwesenheit von mehreren „freien“ aromatischen Aminen im Stromgebiet des Rheins. Eine sinn-gemäße Aussage über die ökologische und hygienische Bedeutung dieser Befunde kann erst nach eingehenden toxikologischen Untersuchungen gemacht werden, was aber Bestrebungen, der Einleitung dieser Stoffe so weit wie möglich vorzubeugen, nicht im Wege stehen dürfte.

6. Zusammenfassung und Schlußfolgerung

In den untersuchten Oberflächengewässern aus verschiedenen agrarischen Teilen des Landes sind keine oder nur geringe Spuren von Pestiziden gefunden worden, die von aromatischen Aminen abgeleitet werden. Wohl aber wurden im Stromgebiet des Rheins einige aromatische Amine in ihrer „freien“ Form gefunden, und zwar Anilin, 2-, 3- und 4-Chloranilin, 4-Bromanilin und 3,4-Dichloranilin.

Für die Bestimmung der aromatischen Amine sind zwei Methoden geeignet: Eine kolorimetrische Summenbestimmung (zu berechnen als „3,4-Dichloranilin“) und eine mehr stoffspezifische gaschromatographische Methode. Beide Methoden zeigen vor allen Dingen die Anwesenheit von mit elektronegativen Gruppen substituierten Anilinen an. Die Auswertung der Befunde wird dadurch erschwert, daß nur wenig über die human- oder umwelttoxikologischen Effekte (zumal bei dauernder Belastung) der gefundenen aromatischen Amine bekannt ist. Von der Trinkwasserseite her kann man einigermaßen beruhigend feststellen, daß diese Stoffe weitgehend beseitigt werden können; dazu ist aber eine gute, mit intensiven Aufbereitungsmöglichkeiten versehene Anlage unbedingt erforderlich.

7. Literatur

- (1) P.A. Greve: Sci. Total Environ., **1** (1972), 173-180
- (2) P.A. Greve, J. Freudenthal und S.L. Wit: Sci. Total Environ., **1** (1972), 253-265
- (3) P.A. Greve: Chem. Weekbl., 13 Oktober 1972, 11-15
- (4) R.L. Dalton und H.L. Pease: J. Ass. Off. An. Chem., **45** (1962), 377 - 381
- (5) I. Baunok und H. Geissbühler; Bull. Env. Cont. Tox., **3** (1968), (1), 7-17
- (6) H. Kußmaul, M. Hegazi und K. Pfeilsticker: Vom Wasser, **41** (1973), 115 - 127
- (7) H. Kußmaul, M. Hegazi und K. Pfeilsticker: Vom Wasser, in Druck***

Wir sind den Autoren sehr verpflichtet für die freundliche Überlassung des Textes ihrer Veröffentlichung vor Publikation

Anlage I

Kolorimetrische Bestimmung von aromatischen Aminen und Derivaten in Extrakten von Oberflächengewässern (nach Dalton und Pease, Ref. 4)

1. Prinzip

Die Proben werden mit Dichlormethan extrahiert. Die extrahierten Stoffe werden nach Entfernung des Extraktionsmittels mit 50%iger Schwefelsäure gekocht. Nach Zugabe von Natronlauge werden die freigesetzten Amine mit Wasserdampf destilliert und nach Diazotierung mit N-(1-Naphthyl)äthylendiamin zu einem violetten Farbstoff gekuppelt. Die quantitative Auswertung erfolgt durch Messung der Extinktion bei 555 nm und Vergleich mit einer Eichkurve. Als Eichsubstanz wird 3,4-Dichloranilin angewendet.

2. Methode

Die Wasserprobe (1 L) wurde mit 200, 100 und 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Dichlormethanextrakte wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat (bei 500°C 3 Stunden entwässert) getrocknet und in einem Kuderna-Danish-Gerät auf ein Volumen von 4-5 ml eingeeengt.

Der eingeeengte Extrakt wurde quantitativ in einen Kjeldahlkolben von 200 ml übergeführt und 20 ml 18 N Schwefelsäure zugegeben. Der Kolben wurde mit einem Trichter versehen und die Mischung 60-75 Minuten auf einem Sandbad von 180 °C gekocht, wobei die letzten Reste Dichlormethan allmählich verdunsten. Nach Abkühlen wurden 30 ml Wasser und 80 ml 8 N Natronlauge zugegeben. Der Kolben wurde mit einem Wasserdampfdestillationsgerät verbunden, und die Destillation wurde durchgeführt, bis 35 ml Destillat vorhanden waren. Das Destillat wurde in 5 ml 96%-igen Äthanol aufgefangen. 2 ml 4 N Salzsäure wurden zugegeben und danach 1 ml 0,25%ige Natriumnitritlösung. Nach Mischen wurde 10 Minuten gewartet, wonach 1 ml 2,5%ige Ammoniumsulfamatlösung zugefügt wurde. Nach Mischen und weiteren 10 Minuten Warten wurde 1 ml 1%ige N-(1-Naphthyl)äthylendiamin-dihydrochloridlösung zugegeben. Das Volumen wurde mit Äthanol auf genau 50 ml gebracht und nach 15 Minuten die Extinktion bei 555 nm in einer 1 cm-Küvette gegen Wasser gemessen.

3. Bemerkungen

- (1) Die Nitrit- und Sulfamatlösungen sind ungefähr eine Woche haltbar. Die Farbreaugenlösung soll jeden Tag frisch hergestellt werden.
- (2) 70 Mikrogramm 3,4-Dichloranilin, zugegeben zu der Wasserprobe, ergeben eine Extinktion von 0,375 in einer 1 cm Küvette. Der Blind-

Anlage I (Forts.)

wert der Reagenzien beträgt etwa 0,006.

- (3) Die violette Farbe der Meßlösung bleibt einige Stunden konstant. Es ist aber empfehlenswert, die Extinktion nicht viel später als 15 Minuten nach der Zugabe des Farbreagenzes zu messen, weil bisweilen im Laufe der Zeit Trübungen auftreten.
- (4) Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei etwa 5 Mikrogramm 3,4-Dichloranilin pro Liter Wasser.

Anlage II

Kolorimetrische Bestimmung von aromatischen Aminen und Derivaten in Extrakten von Oberflächengewässern (angepaßte Methode)

1. Prinzip

Das Prinzip der angepaßten Methode ist dasselbe wie bei der in Anlage I erwähnten Methode. Die Änderungen in der Ausführung haben zum Ziel, die Nachweisgrenze zu erniedrigen und die Reproduzierbarkeit zu verbessern.

2. Methode

Die Extraktion und das Einengen des Extraktes wurden durchgeführt wie in Anlage I erwähnt. Aber nach Einengen des Extraktes zur Trockene im schwachen Stickstoffstrom bei Raumtemperatur wurde die Hydrolyse in einem 50 ml Kjeldahlkolben mit 5 ml 8 N Schwefelsäure durchgeführt. Der Kolben war statt mit einem Trichter mit einem Rückflußkühler versehen und die Mischung wurde 60-75 Minuten auf einem Sandbad von 180 °C gekocht. Nach Abkühlen wurde der Kolben mit einem Wasserdampfdestillationsgerät verbunden und 10 ml 8 N Natronlauge zugegeben; die Wasserdampfdestillation wurde durchgeführt, bis 45 ml Destillat vorhanden waren. Das angewendete miniaturisierte Gerät ist in Abb. 7 wiedergegeben worden.

Das Destillat wurde in 5 ml 4 N Salzsäure aufgefangen, 5 ml 8 N Natronlauge wurden zugefügt und die Lösung wurde mit 20, 10 und 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die kombinierten Extrakte wurden mit geglühtem, wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet; das Natriumsulfat wurde mit 2 x 20 ml Dichlormethan nachgespült. Die kombinierten Extrakte wurden wieder in einem Kuderna-Danish-Gerät auf ein Volumen von 4-5 ml eingengt. Zum eingengten Extrakt wurden 0.2 ml 4 N Salzsäure zugegeben und das Dichlormethan mit Hilfe eines leichten Stickstoffstroms größtenteils abgeblasen. 1 ml 48%iges-Äthanol und 2 ml Wasser wurden zugefügt; zur Entfernung der letzten Spuren Dichlormethan wurde die Lösung auf 60 °C erwärmt und während 5 Sekunden in einem Handschüttelgerät geschüttelt. Die Lösung wurde in einem Eisbad gekühlt und 0.2 ml 0.12%-ige Natriumnitritlösung zugegeben.

Nach Mischen und 10-minütigem Stehenlassen wurden 0.2 ml 1.2%ige Ammoniumsulfamatlösung zugegeben und wieder gemischt. Nach 10 Minuten wurden 0.2 ml 0.5%ige N-(1-Naphthyl)äthylendiamin-dihydrochloridlösung zugegeben. Das Volumen wurde mit Wasser auf exakt 4 ml gebracht und nach 60 Minuten Stehen (noch immer im Eisbad) wurde die Extinktion bei 555 nm in einer 1 cm-Küvette gegen Wasser gemessen. Die Extinktion

Anlage II (Forts.)

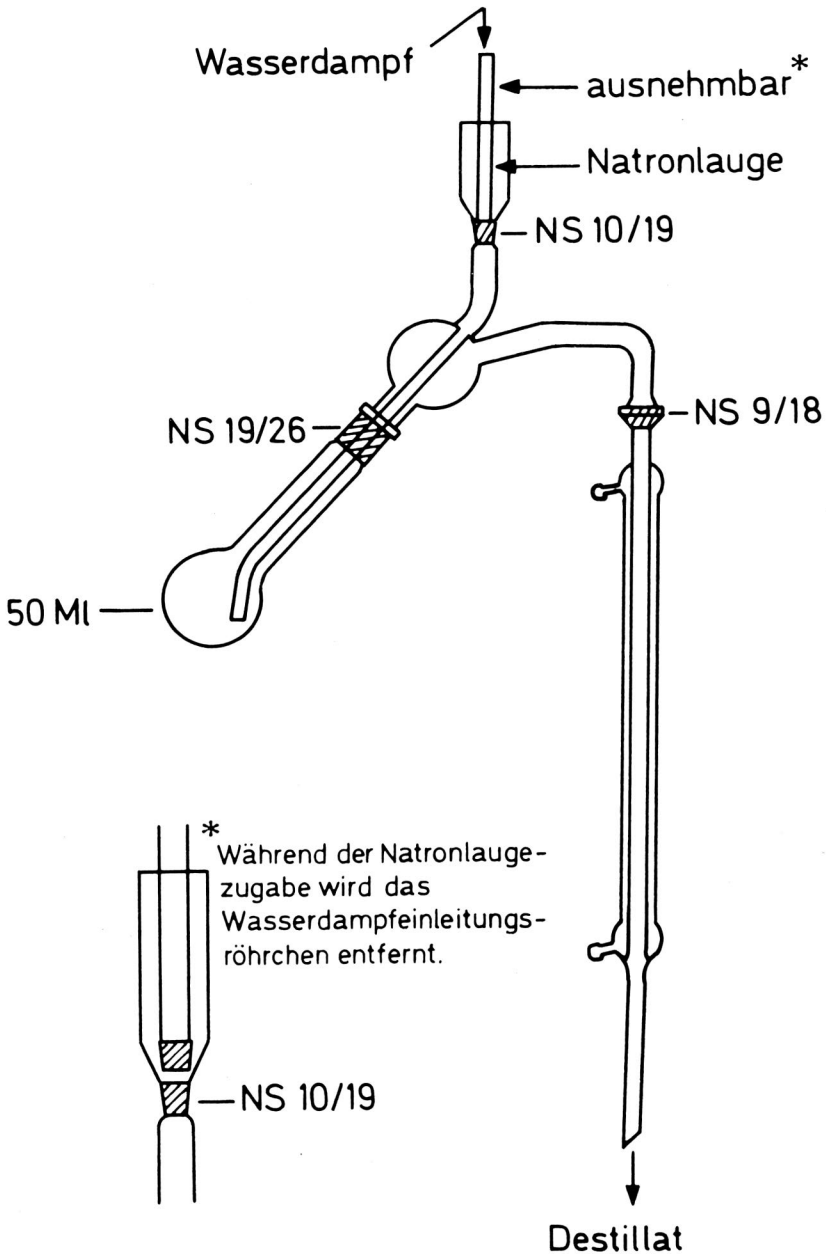


Abbildung 7: Wasserdampfdestillationsgerät

Anlage II (Forts.)

bleibt während mindestens einer Stunde konstant.

3. Bemerkungen

- (1) Bemerkung (1) der Anlage I trifft auch für die obenerwähnten Lösungen zu.
- (2) Die erhöhte Empfindlichkeit dieser Methode im Vergleich mit der in Anlage I beschriebenen Methode ist in Abb. 4 veranschaulicht: Statt mit 70 Mikrogramm 3,4-Dichloranilin kann nun mit 7.6 Mikrogramm desselben Amins eine Extinktion von 0.375 erhalten werden.
- (3) Eine Trübung, wie in Bemerkung (3) der Anlage I erwähnt, ist bei der angepaßten Methode nicht gefunden worden.
- (4) Die Nachweisgrenze der angepaßten Methode liegt bei 0.1 - 0.5 Mikrogramm 3,4-Dichloranilin pro Liter Wasser, abhängig von der Qualität der Reagenzien; der entsprechende Reagenzblindwert beträgt 0.003 - 0.029. Die Standardabweichung der Methode beträgt 0.008 bei einer mittleren Extinktion von 0.204, berechnet aus 10 Werten.
- (5) Der ursprünglich angewandte Trichter wurde durch einen Rückflußkühler ersetzt, weil sonst Verluste an Anilin auftreten können.
- (6) Der größte Teil der flüchtigen aromatischen Amine geht mit den ersten Millilitern Destillat über. Es ist sehr wichtig, zu beachten, daß dabei, z.B. mit Luftblasen, oder durch eine zu schnelle Destillation, keine Verluste an Aminen auftreten können. Das Gerät soll sorgfältig leckfrei gehalten werden. Die angegebene Menge Destillat reicht aus, um die wasserdampfllüchtigen Amine quantitativ überzutreiben.
- (7) Die Temperatur während der Diazotierung und Kupplung soll genau standardisiert werden, weil sonst schlecht reproduzierbare Extinktionen erhalten werden (vgl. auch Abschnitt 5.1).

Anlage III

Gaschromatische Bestimmung von aromatischen Aminen und Derivaten in Extrakten von Oberflächengewässern (nach Baunok und Geissbühler, Ref. 5, modifiziert)

1. Prinzip

Die Vorbereitung der Proben ist dieselbe wie für die beiden kolorimetrischen Methoden (Anlage I und II). Nach der Wasserdampfdestillation und Diazotierung wird nun aber mit KJ_3 gekuppelt, wobei die ursprüngliche Aminogruppe durch Jod ersetzt wird. Die quantitative Auswertung erfolgt durch gaschromatographische Bestimmung der Jodverbindung am Elektroneneinfangdetektor, welcher eine außerordentlich große Empfindlichkeit für Jodderivate besitzt.

2. Methode

Extraktion, Hydrolyse und Wasserdampfdestillation wurden wie in Anlage I beschrieben, durchgeführt. Das Destillat wurde danach in einem Eisbad gekühlt und mit 1 ml 1%iger Natriumnitritlösung versetzt. Nach 20 Minuten Stehen wurden 2 ml 10%ige Ammoniumsulfamatlösung zugegeben und die Mischung geschüttelt, bis keine Stickstoffblasen mehr entstanden (etwa 2 Minuten).

Zu der noch immer eiskalten Lösung wurde dann 0.5 ml des Jodierungsgemisches (4% Jod in einer 10%igen Kaliumjodidlösung) gefügt. Nach 25 Minuten Stehen wurde das Gemisch 5 Minuten in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Danach wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und der Jodüberschuß mit 200 mg Natriumsulfit beseitigt. Die Lösung wurde mit 3 ml 8 N Natronlauge alkalisch gemacht und mit 5 ml Petroäther (40-60) ausgeschüttelt.

Die Petrolätherphase wurde mit wasserfreiem, geglühtem Natriumsulfat getrocknet und für die gaschromatographische Bestimmung eingesetzt. Die gaschromatographischen Bedingungen waren wie folgt:

Säule	: Pyrex, 3m Länge, 3mm innerer Durchmesser
Füllung	: 5% Bentone-34 und 10% DC 200 auf Chromosorb W-HP, 80 - 100 mesh
Säulentemperatur	: 170 °C
Injektionsblock	: 200 °C
Trärgas	: Stickstoff, 40 ml/min.
Einspritzvolumen	: 1 µl
Detektor	: ^3H -Elektroneneinfangdetektor

Anlage III (Forts.)

Unter den genannten Bedingungen ergaben bei Attenuation 8 an einem 2 mV-Schreiber (2 mV = 20 cm) 40 Pikogramm 3,4-Dichlor-1-jodbenzol einen Peak von 48 mm. Die Eichkurve ist mindestens von 10 bis 100 Pikogramm 3,4-Dichlor-1-jodbenzol linear.

3. Bemerkungen

- (1) Die Detektionsgrenze beträgt, abhängig von den eingesetzten und eingespritzten Volumina, von der Art der zu bestimmenden Jodverbindung und von dem Reagenzblindwert, 0,01-0,1 Mikrogramm pro Liter. In der Praxis wurde 0,1 Mikrogramm pro Liter als generelle Nachweisgrenze beibehalten.
- (2) Die Zugabe von Kupfer (I)-jodid während der Jodierung ergab keine Verbesserung der Ausbeute.
- (3) Wenn die Jodierung nicht 25 Minuten bei Raumtemperatur und 5 Minuten auf einem kochenden Wasserbad durchgeführt wurde, sondern 3 Stunden bei 30-40 °C, waren die Ausbeuten gleich.
- (4) Wenn Diazotierung und Jodierung gleichzeitig vorgenommen wurden (bei Raumtemperatur), wurde eine kleine (etwa 10%) Verbesserung der Ausbeuten festgestellt.

Dr. P.A. Greve,
Drs. R.C.C. Wegman,
Rijksinstituut voor de
Volksgezondheit,
Bilthoven/Niederlande

Pestizide im Meerwasser - Aspekte der Speicherung, Ausscheidung und Umwandlung in marinen Organismen

von W. Ernst

Unter den organischen Schadstoffen, die im Meer - besonders in den küstennahen Gewässern - angetroffen werden, spielen Pestizide eine wichtige Rolle: Sie besitzen eine beträchtliche Toxizität für marine Organismen und reichern sich teilweise zu Konzentrationen in Meerestieren an, die für die Organismen selbst, aber auch für Menschen als Konsumenten von Meeresprodukten, bedenklich sein können. Ihre Einschleusung in das Meer ist auf verschiedenen Wegen möglich, und auch ihre Interaktionen mit den marinen Komponenten beanspruchen besonderes Interesse.

Diese Vorgänge sollen an zwei Modellen erläutert werden: 1. Ästuarmodell, 2. Ozeanmodell. Im Ästuarmodell spielen nach dem Eintreten der Pestizide in das Wasser die Zusammenhänge zwischen benthischer und pelagischer Nahrungskette sowie die Bedeutung suspendierter Partikel im Hinblick auf ihren Beitrag zur Bodenfauna eine wichtige Rolle. Suspendiertes Material, wie z.B. Detritus, der reich an organischen Substanzen ist, kann sich mit Pestiziden anreichern und bildet damit eine Vorkonzentrierung für z.B. am Boden lebende Polychaeten und auch Muscheln. Mit den Polychaeten werden die Stoffe direkt in Bodenfische, z.B. Plattfische, überführt, die einerseits dem menschlichen Verzehr dienen, andererseits aber Beutetiere für die höher in der Nahrungskette stehenden Glieder darstellen und damit den Pestizid-Transfer vom Meeresboden zum Pelagial übernehmen. Auch die Sedimente der Ästuar- und der angrenzenden küstennahen Bereiche müssen aufgrund ihrer Sorptionseigenschaften als Vorkonzentratoren für Pestizide betrachtet werden. Die Gehalte z.B. für Gesamt-DDT liegen in Sedimenten im unteren ppb-Bereich und weisen damit gegenüber Gehalten im Wasser eine mehrtausendfache Konzentration auf. Ihre Einschleusung in die Nahrungskette verläuft dann über Sedimentfresser (Polychaeten).

Über Pestizidgehalte im Wasser liegen bisher sehr wenige konkrete Angaben vor, jedoch muß mit Konzentrationen im unteren ppt-Bereich gerechnet werden:

Pazifische Küste	2.3-5.6 ppt DDT	(1)
(Kalifornien, Oregon Washington)		

Hawai-Küste (Bays)	pp'DDE	: 0.3 ppt	(2)
	pp'DDD	: 3.6 ppt	
	pp'DDT	: 9.0 ppt	
	Dieldrin	: 1.0 ppt	
	Lindan	: 0.9 ppt	

Die Akkumulation in den einzelnen Stufen der Nahrungskette verläuft dann über die direkte Aufnahme der Stoffe aus dem Wasser und über die Nahrungskettenglieder. Das Phytoplankton kann die Pestizide ausschließlich aus dem Wasser aufnehmen. In dem Ozeanmodell tritt als Besonderheit hinzu, daß die Pestizide zunächst in einen Oberflächenfilm eintreten, der aus Fettsäuren, Fettsäureestern und Fettalkoholen aufgebaut ist (3, 4, 5). In solchen Filmen treten bereits Anreicherungen von Pestiziden auf; z.B. wurden an der Küste von Florida in einer Entfernung von mehr als 30 km vom Land in Oberflächenfilmen folgende Konzentrationen gemessen: pp'DDT: 0.017 ppb; pp'DDE 0.061 ppb; Dieldrin: 0.002 ppb; Aldrin 0.011 ppb (6). Hier bestehen also Möglichkeiten der Vorkonzentrierung von Pestiziden für ihre Aufnahme durch das Phytoplankton. Zusammengefaßt ergeben sich demnach folgende Möglichkeiten einer Aufnahme von Pestiziden bei marinen Organismen:

1. direkt aus dem Wasser in gelöster Form
2. über die Nahrungskette
3. über Sedimente und suspendiertes Material sowie aus Oberflächenfilmen

Das Auftreten von Pestizidrückständen in Meerestieren aus allen Meeresgebieten zeigt deutlich das ubiquitäre Vorkommen dieser Stoffe. Eine Zusammenstellung der Werte gibt Tab. 1. Es ist jedoch sehr schwierig, aus den Gehalten in Fischen z.B. auf die regionale Verschmutzung zu schließen, wenn nicht physiologische Parameter berücksichtigt werden. Die Untersuchung z.B. des Barracuda-Fisches (Küste von Florida) vor und während der Laichzeit ergab, daß auf der Höhe der Laichsaison 75 % des DDT eliminiert werden. Derartige Verhältnisse müssen auch im Verlauf andersartiger Streßsituationen in Betracht gezogen werden. Generell sollte auch der Fettgehalt der Tiere bzw. der untersuchten Organe mitbestimmt werden, da die Hauptmenge der Pestizide in den verschiedenen Fettdepots gespeichert wird und auf diese Weise bei der Auswertung der Pestizidgehalte berücksichtigt werden kann.

Eine Differenzierung der Pestizidgehalte in Meeresorganismen läßt sich durch den Vergleich küstennaher und küstenferner Fänge erreichen. Im Küstenbereich gefangene Tiere enthalten in der Regel bedeutend höhere Rückstände. Aber auch hier müssen lokale Einflüsse gesondert berücksich-

Tabelle 1: Pestizidgehalte verschiedener Organismen aus unterschiedlichen Regionen

Region Jahr	Pestizid	Tierart-Organ	Gehalt [ppm]	Lit.
Kalifornien, Küste, Santa Monica Bay, 1970	DDT	Fisch - Muskel - Leber	11-57 103-1026	12
Kanada, St. Croix Ästuar, 1972	Pentachlor- phenol	Fisch - Muskel	0.0008-0.0018	13
Florida Küste, 1970/71	Dieldrin	Barracuda- Abdominalfett	2-26	14
"	Heptachlor- epoxid	"	1-18	
"	DDT	"	5.6-13.5	
"	DDT	Barracuda- Gesamtfisch	0.06-0.19	
Spanische- Mittelmeer- küste, 1970	α -HCH	Muschel (Gewebe)	0,001 -0.019	15
	Lindan	"	0.004 -0.043	
	Dieldrin	"	0.002 -0.030	
	"	Sardine	0.001 -0.14	
Ostsee, 1969/71	DDT	Fisch - Muskel - Leber	0.03-3 18	16
Nordsee, 1971/72	DDT	Fisch - Muskel - Leber	0.05 3	17
Nordatlantik, 1970	DDT	Fisch - Muskel - Leber	0.0001-0.004 0.1	18
Kanada, Atlantikküste, 1970/71	HCB	Fisch (Gesamt)	0.003 -0.006	27

tigt werden, wie das Beispiel von Los Angeles (Santa Monica Bay) zeigt, wo von 1949 bis 1970 große Mengen DDT (teilweise bis zu fast 100 t/Jahr) und verwandte Produkte in das Meer eingeleitet bzw. gepumpt wurden. An diesem Beispiel wird aber auch deutlich, daß derartig kontaminierte Gebiete eine lange Zeit benötigen, bis Normalverhältnisse wieder eintreten. Die experimentelle Untersuchung der Speicherung, Ausscheidung und Umwand-

lung von Pestiziden in geeigneten marinen Organismen gibt einen Einblick in die Mechanismen dieser Vorgänge. Die Auswahl der Versuchstiere geschieht nach Gesichtspunkten der Beschaffbarkeit, der Hälterungsmöglichkeit und ihrer Umweltrelevanz. Die Applikationsart entspricht der Aufnahme unter natürlichen Bedingungen, d.h. die Organismen werden in Aquarien bei einer bestimmten Konzentration der Pestizide in dem Wasser gehalten oder sie erhalten die Substanzen mit der Nahrung. Spezielle Untersuchungen beschäftigen sich auch mit der Verteilung der Stoffe nach der Injektion in die Tiere. Bei der Aufnahme der Stoffe aus dem Wasser wird im allgemeinen der Konzentrationsfaktor, der Quotient aus der Konzentration im Organismus und der Konzentration im umgebenden Medium angegeben. Die Aussagekraft dieser Konzentrationsfaktoren wird allerdings dadurch begrenzt, daß bei persistenten Stoffen kein Gleichgewichtszustand innerhalb der zur Verfügung stehenden Versuchszeiten erreicht wird und daher ein stetiges Ansteigen des Konzentrationsfaktors mit der Expositionsdauer beobachtet wird. Für praktische Zwecke ist daher der Konzentrationsfaktor für höher persistente Stoffe nur bei definierter Versuchsdauer verwendbar.

Für einige marine Algen sind die Konzentrationsfaktoren für DDT und Lindan in Tab. 2 angegeben. Die Höhe der Pestizidanreicherung hängt von der Art bzw. der Anzahl der Zellen pro Algen-Gewichtseinheit ab: Kleinere Zellgrößen zeigen eine stärkere Aufnahme. Es steht bisher nicht fest, ob die Anreicherung der Pestizide nur an der Oberfläche erfolgt, jedoch zeigt sich bei Verwendung lebender und toter Zellen, daß die Aufnahme ein passiver Prozeß ist.

Tabelle 2: Anreicherung von DDT und Lindan in marinen Algen

	Spezies	Konzentration in Medium [ppb]	Konzentra- tionsfaktor	Lit.
DDT	Cyclotella nana	0.7	37000	23
DDT	Skeletonema costatum	0.7	32000	
DDT	Amphidinium carteri	0.7	4300	
Lindan	Dunaliella sp.	1 - 300	647 ¹⁾	24

¹⁾ bezogen auf Feuchtgewicht

Bei Muscheln (Tab. 3) treten sowohl Artunterschiede hervor als auch eine starke Stoffabhängigkeit. Diese Unterschiede sind besonders bedeutungsvoll bei der Auswahl von Muscheln als Monitor- oder Testorganismen. Die Angaben über *Mytilus edulis* (Miesmuscheln) (Tab.3) stammen von neu-

Tabelle 3: Speicherung verschiedener Pestizide in Muschel und im Kleinkrebs

Pestizid	Konzentration in Seewasser [ppb]	Expositions- dauer (Tage) Salinität‰ S Temperatur (°C)	Konzentration im Organismus und Konzentrationsfaktor				Lit.	
			Mya arenaria [ppb]	Konz.- Fakt.	Mercenaria mercenaria [ppb]	Konz.- Fakt.		Mytilus edulis Euphausia pacifica [ppb]
DDT	0.1	5/22-25/20	880	8800	126	1260		19
Dieldrin	0.5	"	870	1740	380	760		
Endrin	0.5	"	620	1240	240	480		
Heptachlor	0.5	"	1300	2600	110	220		
Methoxychlor	1.0	"	1500	1500	470	470		
Lindan	5.0	"	200	40	63	13		
"	0.78	4-6/33.5/10					82	105
"	1.9	"					154	81
"	2.5	"					247	99
Endosulfan	100	112 Tage, Seewasser					1700	17
"	500	"					5500	11
"	1000	"					8100	8.1
DDT	0.005	2 Stunden, Seewasser					5.5 ¹⁾	1100
"	0.020	10 - 12°C						21
"	0.033	"					22	1100
							39.5	1200

1) berechnet nach Lit.

en Untersuchungen, bei denen ^{14}C -markiertes Lindan eingesetzt wurde. Die Lindan-Konzentration im Wasser wurde verfolgt, und die Muscheln werden den Versuchsbecken entnommen, wenn innerhalb von 24-48 Std. keine Änderung der Lindan-Konzentration im Wasser gemessen werden konnte (Gleichgewichtskonzentration). Für die Untersuchung der Speicherung von Endosulfan bei *Mytilus* wurden vergleichsweise hohe, für den marinen Bereich wenig realistische Konzentrationen eingesetzt. Auffallend ist hierbei der sehr kleine Konzentrationsfaktor von 8-17. DDT wird von marinen Kleinkrebsen im unteren ppt-Bereich angereichert mit einem Konzentrationsfaktor von etwa 1000, Tiere < 3 mg erreichen nach 72 Std. ein Aufnahmgleichgewicht (Tab. 3).

Die Anreicherung von Lindan und DDT aus dem Wasser bei marinen Polychaeten gibt Tab. 4 wieder. Kurzzeitversuche im ppt-Bereich zeigen, daß bereits eine 2-300-fache Anreicherung von DDT und Lindan bei *Lanice* stattfindet; für *Nereis* ergeben sich bei 5-tägiger Exposition Konzentrationsfaktoren von 1500-2000. Die verwendeten Polychaeten spielen als Bodentiere eine wichtige Rolle bei der Einschleusung von Pestizide aus Detritus und Sedimenten in Bodenfische, auf die bereits bei dem Ästuarmodell hingewiesen wurde.

Bei Fischen zeigt sich bei der Aufnahme aus dem Wasser eine Verteilung auf alle Organe; die Kiemen werden als bevorzugte Organe für die Aufnahme angesehen. Nach einer 8-tägigen Expositionsdauer in Seewasser mit z.B. 100 ppb Pentachlorphenol werden im Aal (*Anguilla anguilla* L.) folgende PCP-Konzentrationen gefunden (7): Blut: 4.4 ppm; Muskel 9.4 ppm; Leber: 33.4 ppm (Frischgewichtsbezug). Nach Beendigung der 8-tägigen Versuchszeit standen Konzentrationen in den Organen noch nicht im Gleichgewicht mit der Umgebungskonzentration.

In allen angeführten Untersuchungen werden die Pestizidrückstände bei Überführung der Tiere in pestizidfreies Wasser mehr oder weniger schnell eliminiert.

Bei der oralen Applikation von Schadstoffen wird die Nahrungskette simuliert. In einer Untersuchung an Seezungen (*Solea solea*) (8) wurde DDT- ^{14}C als Modellschubstanz 4 und 8 Wochen lang zusammen mit der Nahrung in einer Menge von $0.85 \mu\text{g}/\text{Tag}/\text{Tier}$ verabreicht. Im Anschluß an die 4-wöchige Verfütterungsperiode wurden die Tiere bei normalem Futter 2 Monate in DDT-freiem Seewasser gehalten. Sowohl nach der Verfütterungsperiode als auch nach der 2-monatigen Verweilzeit in reinem Seewasser wurden DDT und seine Metaboliten in 10 verschiedenen Organen bestimmt. Die Abhängigkeit der DDT-Konzentrationen von der verabreichten Dosis bzw. der Zeit zeigt Abb. 1. Die Gehalte im Tier wachsen nicht proportional mit der Dosis (Zeit) an, sondern werden - als Folge einer ansteigenden

Tabelle 4: Speicherung von Lindan und DDT in marinen Polychaeten

Pestizid	Konzentration in Seewasser [ppb]	Expositionsdauer (Tage) Salinität ‰ S Temperatur (°C)	Konzentration im Organismus und Konzentrationsfaktor			Lit.
			Lanice conchilega [ppb]	Konz.-Faktor	Nereis diversicolor [ppb]	
Lindan	0.015	3/27/10	4.9	327		20
"	0.1	7/27/10	29.4	294		
DDT	0.009	2.8/27/10	2.1	233		
"	0.06	"	12.5	208		22
"	0.11	"	30	273		
DDT	0.3	5/10/10			610	2033
"	0.75	"			1240	1653
"	3.0	"			4200	1400

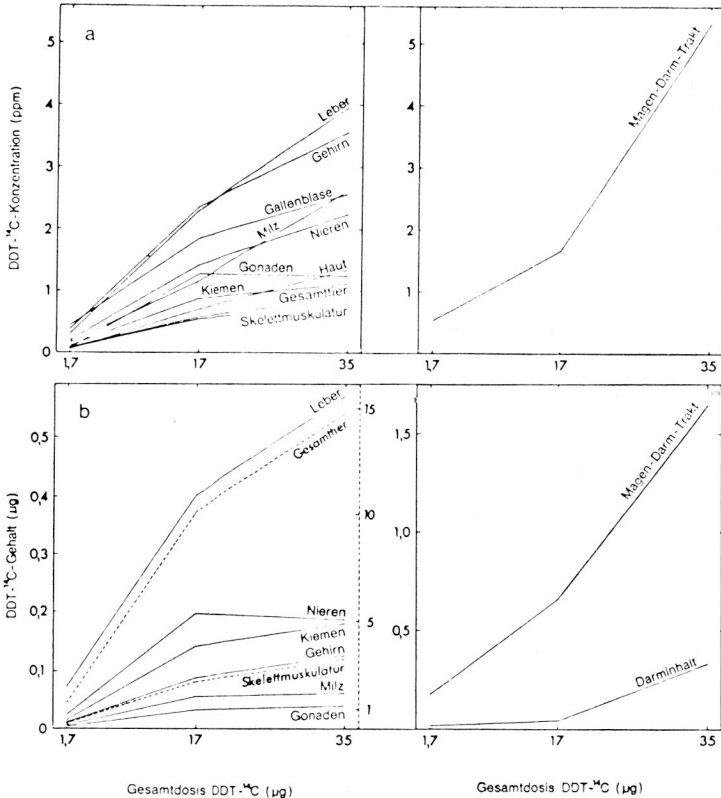


Abbildung 1: DDT-Gehalte in verschiedenen Organen von Seezungen (*Solea solea*) nach oraler Verabreichung von DDT-¹⁴C (Tiergewichte: 13-24 g; 1 µg DDT-¹⁴C/Tier/Tag)

Ausscheidungsrate - verhältnismäßig kleiner. Leber, Gehirn und Magen-Darm-Trakt weisen die höchsten Gehalte auf, Muskulatur die niedrigsten. Interessant ist das Ansteigen der absoluten DDT-Menge im Darminhalt mit wachsender Gesamtdosis, das auf einen Eliminierungsmechanismus via Faeces hinweist. Die Abnahme der DDT-Gehalte in den einzelnen Organen über einen Zeitraum von 8 Wochen geht aus Abb. 2 hervor. Die Gesamtausscheidung beläuft sich auf mehr als 60 % der in 4 Wochen akkumulierten Dosis und verläuft etwa gleichmäßig in allen Organen; beachtlich ist der vergleichsweise hohe DDT-Spiegel im Darminhalt. Mehr als 80 % der aus den Tieren extrahierbaren Radioaktivität können durch DDT belegt werden. Unter den Metaboliten dominiert das DDD mit ca. 10 % der Gesamtdosis. Polare Metaboliten bilden mit weniger als 5 % der Gesamtmen-

ge ebenso wie das DDE, das nur nach längerer Applikationsdauer nachweisbar ist, den geringsten Anteil.

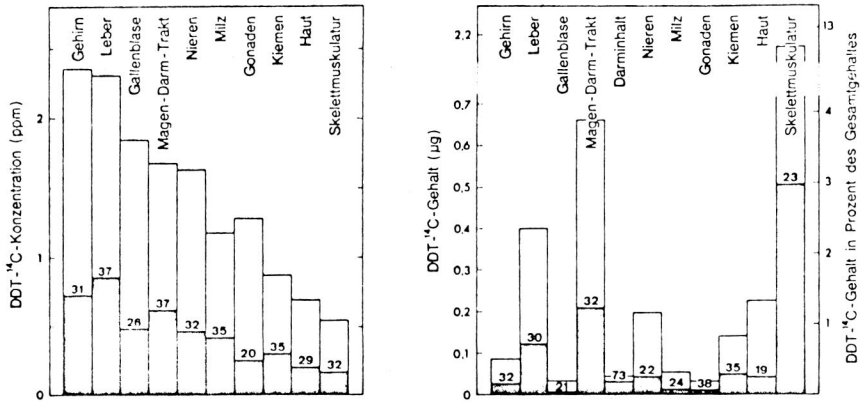


Abbildung 2: Durchschnittliche Gehalte von DDT-¹⁴C in Organen von *Solea solea* nach Verfütterung von 17 µg DDT-¹⁴C nach Beendigung der Verfütterung (Gesamtsäule) und nach einer Verweilzeit von 2 Monaten in pestizidfreiem Wasser (schraffierte Säulen).

Zahlenangaben an schraffierten Säulen: DDT Rückstand in %.

Bei Plattfischen werden unverändert DDT wie auch die Abbauprodukte mit den Faeces ausgeschieden, wie an der Flunder gezeigt werden konnte (9). Die polaren Komponenten aus allen Untersuchungen konnten bisher nicht identifiziert werden, da die Metabolitmengen zu gering waren. Die Identität mit bekannten polaren DDT-Metaboliten (DDA, Kelthane, DBP) konnte nicht sichergestellt werden. Untersuchungen anderer Autoren (10) mit der Winterflunder (*Pseudopleuronectes americanus*) zeigen ebenfalls eine sehr geringe Bildung polarer Komponenten in der Leber und im Urin, die das gleiche chromatographische Verhalten wie DDA und DBP aufweisen.

Bisher sind die Zusammenhänge zwischen der Struktur von Pestiziden und ihrer Abbaubarkeit durch marine Organismen noch wenig bekannt. Methoxychlor z.B. zeigt mit seiner dem DDT sehr ähnlichen Struktur ein völlig anderes Verhalten als DDT bei zwei Fischarten (11), *Tilapia mossambica* und *Lepomis cyanellus* (green sunfish):

Eine Konzentration von 10 ppb Methoxychlor im Wasser führt zu einer 200-fachen Anreicherung in den Tieren, eine gleichgroße DDT-Konzentration dagegen zu einer 10 600-fachen Anreicherung. Große Unterschiede treten auch bei der Eliminierung der Stoffe auf. Werden Fische mit einem Gehalt von 8 ppm Methoxychlor bzw. 13 ppm DDT 15 Tage in pestizid-

freiem Wasser gehalten, so reduzieren sich die Methoxychlorgehalte auf 0.0001 ppm, die DDT-Gehalte dagegen auf 1 ppm. Der Grund hierfür ist offenbar die viel rascher verlaufende Metabolisierung des Methoxychlors, bei der vorwiegend durch Entmethylierung das Mono- und Bis-phenol gebildet wird. Ein interessantes Beispiel für eine „Entgiftungsreaktion“ ist auch für Pentachlorphenol bekannt, dessen Konzentration im Seewasser bei der Kultur der Muschel *Tapes philippinarum* stark erniedrigt wird. Dies beruht auf der Bildung eines Konjugates, des Pentachlorphenolsulfates (26).

Derartige Abbauprobversuche können Hinweise auf besser abbaubare Strukturen liefern. Andererseits tragen sie zu einer Verbesserung der Umweltanalyse bei, da es in den seltensten Fällen gelingen wird, bis dahin unbekannt gebliebene Metaboliten analytisch zu erfassen, wenn keine entsprechenden Hinweise aus Metabolismus-Experimenten vorliegen. Schließlich ist die Kenntnis der Abbauprodukte von Pestiziden auch für die toxikologische Gesamtbewertung von Bedeutung.

Literatur

- (1) Cox, J.L.: DDT residues in seawater and particulate matter in the California current system. *Fishery Bull. U.S.* **69** (1971), 443-450
- (2) Bevenue, A., J.W. Hylin, Y. Kawano, and T.W. Kellery: Organochlorine pesticide residues in water, sediment, algae, and fish, Hawaii - 1970 - 71. *Pestic. Monit. J.* **6** (1972), 56-64
- (3) Garrett, W.D.: Organic chemistry of natural sea surface films. In: *Organic Matter in Natural Waters*. D.W.Hood, Ed. pp. 469-477. *Inst. Mar. Sci. Occasional Publ. No. 1* (1970). Univ. Alaska.
- (4) Garrett, W.D.: The organic chemical composition of the ocean surface. *Deep-Sea Res.* **14** (1967), 221-227
- (5) Williams, P.M.: Sea surface chemistry: organic carbon and organic and inorganic nitrogen and phosphorus in surface films and subsurface waters. *Deep-Sea Res.* **14** (1967), 791-800
- (6) Seba, D.B., and E.F. Corcoran: Surface slicks as concentrators of pesticides in the marine environment. *Pestic. Monit. J.* **3** (1969), 190 - 193
- (7) Holmberg, B., S. Jensen, A. Larsson, K. Lewander, and M. Olsson: Metabolic effects of technical pentachlorophenol (PCP) on the eel *Anguilla anguilla* L. *Comp. Biochem. Physiol.* **43 B** (1972), 171 - 183
- (8) Ernst, W. und H. Goerke: Anreicherung, Verteilung, Umwandlung und Ausscheidung von DDT-¹⁴C bei *Solea solea* (Pisces: Soleidae). *Mar. Biol.* **24** (1974), 287-304

- (9) *Ernst, W.*: Pesticides as marine pollutants - Their distribution and fat. Atti 5^o Coll. int. oceanogr. med. Messina, (1973), 495-502
- (10) *Pritchard, J.B., A.M. Guarino, and W.B. Kinter*: Distribution, metabolism, and excretion of DDT and mirex by a marine teleost, the winter flounder. Environm. Health perspect. expl. issue 4 (1973), 45-54
- (11) *Reinbold, K.A., I.P. Kapoor, W.F. Childers, W.N. Bruce, and R.L. Metcalf*: Comparative uptake and biodegradability of DDT and methoxychlor by aquatic organisms. Bull. Ill. St. nat. Hist. Surv. 30 (1971), 405-415
- (12) *MacGregor, J.S.*: Changes in the amount and proportions of DDT and its metabolites, DDE and DDD, in the marine environment of southern California, 1949-72. Fishery Bull. U.S. 72 (1974), 275 - 293
- (13) *Zitko, V. O. Hutzinger, and P.M.K. Choi*: Determination of pentachlorophenol and chlorobiphenyls in biological samples. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 12 (1974), 649-653
- (14) *Deichmann, Wm. B., D.A. Cubitt, W.E. MacDonald, and A.G. Beasley*: Organochlorine pesticides in the tissues of the great barracuda (*Sphyræna barracuda*) (Waldbaum). Arch. Tox. 29 (1972), 287-309
- (15) *Franco Soler, J.-M.*: Pesticides organochlorés et PCB dans trois espèces marines sur le littoral espagnol. Journées Étud. Pollutions, pp. 55-57, Athènes, C.I.E.S.M., 1972
- (16) *Jensen, S., S.G. Johnels, M.Olsson, and G. Otterlind*: DDT and PCB in herring and cod from the Baltic, the Kattegat and the Skagerrak. Ambio spec. Rep. No.1, (1972), 71-85
- (17) *Ernst, W.*: Organochlorverbindungen in Meerestieren. Kommn. Eur. Gemeinsh., Eur. Kolloquium „Die Kontamination des Menschen und seines Lebensbereichs durch beständige Pestizide und Organohalogen-Verbindungen“, Luxemburg, 14., 15. und 16. Mai 1974
- (18) *Bowen, V.T., G.R. Harvey, R.H. Backus, and G.D. Grice*: Chlorinated hydrocarbons in open-ocean atlantic organisms. In: The Changing Chemistry of the Oceans. Dyrssen, D. and D. Jagner, Ed., Nobel Symposium 20, (1972), pp.177-188
- (19) *Butler, P.A.*: Influence of pesticides on marine ecosystems. Proc. Roy. Soc. Lond. B. 177 (1971), 321-329
- (20) *Ernst, W.*: in Vorbereitung
- (21) *Cox, J.L.*: Uptake, assimilation, and loss of DDT residues by *Euphausia pacifica*, a euphausiid shrimp. Fishery Bull. U.S. 69 (1971), 627-633

- (22) *Ernst, W.*: Accumulation and metabolism of DDT-¹⁴C (dichlorodiphenyl-trichloro-ethane) in marine organisms. In: Marine Pollution and Sea Life. M. Ruivo, E. Fishing News (Books), Surrey and London, Engl., 1972
- (23) *Rice, C.P.,m and H.C. Sikka*: Uptake and metabolism of DDT by six species of marine algae. J. agric. Fd. Chem. **21** (1973), 148-152
- (24) *Lillelund, K. und L. Wehrmann*: Akkumulationsversuche von Lindan in einer Kultur von *Dunaliella spec.* zur Standardisierung eines Algentestes. Ber. dt. wiss. Kommn. Meeresforschung **23** (1974), 317-325
- (25) *Roberts, D.*: The assimilation and chronic effects of sub-lethal concentrations of Endosulfan on condition and spawning in the common mussel *Mytilus edulis*. Mar. Biol. **16** (1972), 119-125
- (26) *Kobayashi, K., H. Akitake, and T. Tomiyama*: Studies on the metabolism of pentachlorophenate, a herbicide, in aquatic organisms-III. Isolation and identification of a conjugated PCP yielded by a shell-fish, *Tapes philippinarum*. Bull. Jap. Soc. scient. Fish. **36** (1970), 103-108
- (27) *Zitko, V.*: Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in some freshwater and marine fishes. Bull. Environ. Contam. Toxiol. **6** (1971), 464-470

Dr. W. Ernst
Institut für Meeresforschung
285 Bremerhaven G
Am Handelshafen 12

Pflanzenschutzmittel im Regenwasser

von E. Lahmann und F. Herzel

Die Luft ist ein wichtiges Transportmittel für die Verbreitung von Pflanzenschutzmitteln in Bereichen der Umwelt, in denen sie grundsätzlich nicht erwünscht sind. Aus der atmosphärischen Luft können diese Substanzen in Oberflächenwasser gelangen und damit zu deren Verunreinigung beitragen.

Die Belastung der atmosphärischen Luft mit Pflanzenschutzmitteln kann durch analytische Bestimmungen einerseits an Niederschlägen - und somit an freiwillig bzw. mit dem Regen sedimentierenden Substanzen - und andererseits an Substanzen erfaßt werden, die aus der Luft durch Filtration, durch Absorption in Flüssigkeiten oder durch Adsorption abgeschieden werden (1). Auf Filtern werden praktisch nur Partikel abgeschieden, die dann unter dem Einfluß des Probeluftstromes einer partiellen Verdampfung oder chemischen Veränderung unterliegen können (2). Die Filtration ist daher als Probenahmemethode bei der Bestimmung von Pflanzenschutzmitteln in der Luft nur sehr begrenzt einsetzbar. Die recht lange Probenahmedauer, die zur Sammlung einer zur Analyse ausreichenden Substanzmenge aus der atmosphärischen Luft erforderlich ist, ergibt Vorteile für die Adsorptionsmethode gegenüber der Absorption in Flüssigkeiten, bei welcher eine ungenügende Zurückhaltung leichtflüchtiger Substanzen und Verdampfungen der Absorptionsflüssigkeit zu befürchten sind. Als günstiges Sorbens bei der Adsorptionsmethode zur Sammlung von organisch-chemischen Fremdstoffen der atmosphärischen Luft erwies sich polyäthylen-beschichtetes Silicagel (3, 4).

Die Probenahmetechnik zur Erfassung von Niederschlägen ist apparativ sehr einfach und seit langem in Deutschland eingeführt (5, 6, 7). Sie bedarf nur geringen Personal- und Wartungsaufwandes, weil die einfach konstruierten Auffanggefäße lediglich einmal monatlich ausgewechselt werden müssen. Das Meßergebnis gibt hier einen direkten Hinweis auf die Beaufschlagung von Gewässern (und anderen Oberflächen) durch sedimentierte Fremdstoffe.

Für die im folgenden wiedergegebenen Untersuchungen an Regenwässern wurden die Proben in Auffanggefäßen nach Liesegang-Löbner gesammelt (5, 6, 7). Bei diesen Geräten gelangen die Niederschläge über einen Steiguttrichter von 30,5 cm lichtem Durchmesser (Auffangfläche ca.

730 cm²) in eine Sammelflasche von 10 Liter Inhalt. In Abweichung von der heute üblichen Verwendung von Kunststoff-Flaschen bei gewöhnlichen Staubbiederschlagsbestimmungen wurden sorgfältig gereinigte Glasflaschen eingesetzt. Dadurch sollten Störungen der analytischen Erfassung der Pflanzenschutzmittel vermieden werden, die durch eine Aufnahme von Substanzteilen durch die Kunststoff-Wandungen verursacht werden können.

Vom Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene wurden bisher zwei Meßprogramme zur Untersuchung von Regenwässern auf Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel durchgeführt:

1. Bestimmung von Chlorkohlenwasserstoff-Insektiziden in Niederschlägen in Berlin-Dahlem (1)
2. Herbizid-Bestimmungen in Niederschlägen an insgesamt 12 Meßstellen im Bundesgebiet (8).

Die chemisch-analytischen Arbeiten konnten nach Verfahren durchgeführt werden, die zum Teil im Institut für die Untersuchung von Oberflächenwasser entwickelt worden sind (9, 10) und meist die Gaschromatographie anwendeten.

Die gaschromatographischen Bestimmungen der **Chlorkohlenwasserstoff-Insektizide** im Regenwasser in Berlin wurden von Juni 1970 bis Mai 1971 vorgenommen (1). Ihre Ergebnisse sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Während dieses Untersuchungsjahres lagen im Vergleich zu den fünf vorangegangenen Jahren die „Gesamtstaub“-Niederschläge gleichauf und die Regenniederschläge etwas niedriger. Die Insektizid-Gehalte des Regenwassers entsprechen den Befunden, die aus Untersuchungen in Großbritannien und in den USA bekannt wurden (11, 12, 13, 14, 15). Eindeutig höher lagen jedoch die Werte der Hexachlorcyclohexan-Bestimmungen in Berlin. Dieses Ergebnis liegt möglicherweise in einer intensiveren Verwendung dieser Wirkstoffe infolge der Anwendungsbeschränkung anderer Organochlor-insektizide (DDT, Cyclodiene) begründet.

Die **Herbizid-Bestimmungen** in Regenwässern wurden von April 1973 bis März 1974 durchgeführt. Die Lage der 12 Meßstellen ist im Bild 1 wiedergegeben. Die Meßstellen befanden sich in Langenbrügge (in der Lüneburger Heide, in der Nähe von Uelzen), in Bechen (im Bergischen Land), in Melsungen (bei Kassel), in Geisenheim am Rhein (nahe Rüdesheim), in Hattersheim (westlich von Frankfurt), in Frankfurt-Höchst, in Mannheim (auf der Friesenheimer Insel, in der Nähe der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik (BASF) in Ludwigshafen), in Günzburg (bei Ulm), in Herzogenaurach (bei Nürnberg) und in Berlin (3 Meßstellen: in Dahlem, in Jungfernheide und in Charlottenburg).

Die Meßstellen im Bundesgebiet wurden bevorzugt in der Nähe landwirt-

Tabelle 1: Chlorkohlenwasserstoff-Insektizide in Niederschlägen in Berlin-Dahlem

a) μg Insektizid/ m^2 Auffangfläche. b) ng Insektizid/Ltr. Regenwasser.

Monat	α -HCH		γ -HCH (Lindan)		Aldrin		Dieldrin		DDE		DDT	
	a)	b)	a)	b)	a)	b)	a)	b)	a)	b)	a)	b)
Juni 1970			7,45	140	3,55	66	*	*	*	*	15,5	290
Juli			6,15	132	*	*	*	*	0,27	6	1,9	41
August			6,65	202	*	*	*	*	*	*	*	*
September			4,05	102	*	*	*	*	*	*	*	*
Oktober			3,00	46	*	*	0,35	5	*	*	7,4	112
November			4,95	79	*	*	*	*	*	*	*	*
Dezember			13,30	404	*	*	*	*	*	*	10,5	319
Januar 1971	7,1	273	3,55	137	*	*	*	*	*	*	*	*
Februar	6,1	247	4,00	162	*	*	*	*	*	*	*	*
März	13,7	665	6,80	330	*	*	*	*	*	*	*	*
April	23,0	839	8,70	318	*	*	*	*	*	*	11,0	401
Mai	11,8	183	8,65	134	*	*	*	*	*	*	*	*

* = nicht nachweisbar

- 1 Lüneburger Heide
- 2 Berg. Land
- 3 Kassel
- 4 Rudesheim
- 5 Frankfurt/M - Hattersheim
- 6 Frankfurt/M
- 7 Mannheim
- 8 Ulm
- 9 Nürnberg
- 10 Berlin
- 11 Berlin
- 12 Berlin

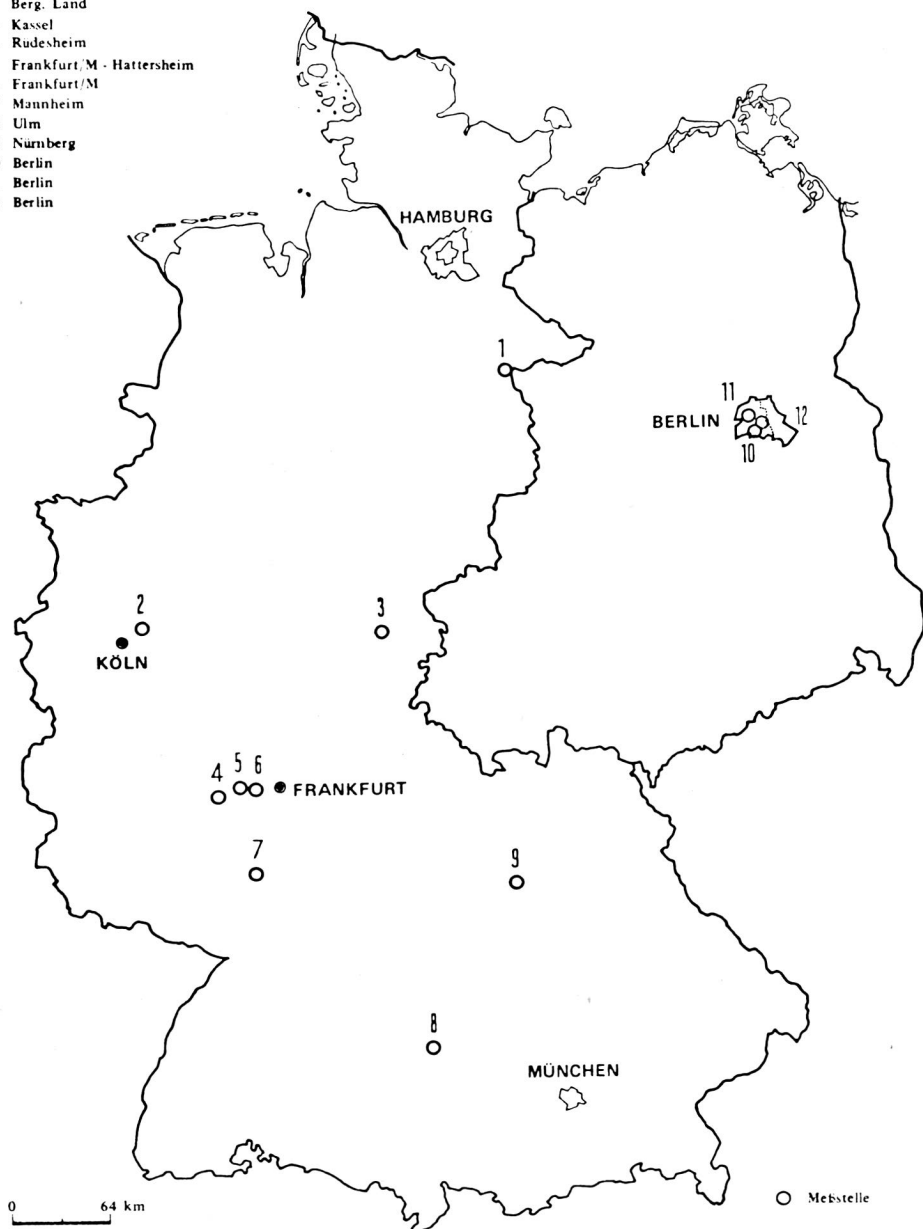


Bild 1: Meßstellenplan für Herbizid-Bestimmungen in Regenwasser

schaftlich genutzter Gebiete eingerichtet. Die 3 Meßstellen in Berlin charakterisieren jedoch eine Großstadt, die beiden Meßstellen in Frankfurt-Höchst und in Mannheim die Umgebung großer chemischer Werke.

Die Regenwässer wurden nacheinander sauer und alkalisch mit Essigsäurebutylester extrahiert und die Extrakte auf Harnstoffderivate und auf Anilinderivate analysiert. In der Tab. 2 bedeutet:

- A Durch saure Hydrolyse entstandenes 4-Chloranilin, umgerechnet in Chlorphenylmethylmethoxyharnstoff.
- B Durch saure Hydrolyse entstandenes 2-Chloranilin, umgerechnet in Chlorphenylmethylmethoxyharnstoff.
- C Andere durch saure Hydrolyse entstandene Chloraniline, umgerechnet in entsprechende Harnstoff-Derivate.
- D Die Anzahl weiterer durch saure Hydrolyse entstandener, nicht identifizierter Anilinderivate.

Die Verbindungen der Gruppen A bis D wurden gaschromatographisch bestimmt.

- E Durch saure Hydrolyse entstandene Anilinderivate, durch photometrische Summenbestimmung analysiert,

Die Anilinderivate als mögliche Abbauprodukte der Harnstoffderivate wurden in den aufgefangenen Niederschlägen direkt - also ohne Hydrolyse - analysiert. Es wurden die oben angeführten Gruppen A bis E bestimmt und als Anilinderivate angegeben.

Die Ergebnisse der Bestimmungen von Harnstoff- und Anilinderivaten in den monatlichen Niederschlagsproben von 12 Meßstellen sind in der Tab. 2 anhand der maximalen Gehalte des Regenwassers wiedergegeben. Zu den Maximalwerten ist jeweils die Anzahl der vorliegenden Einzelwerte des einjährigen Untersuchungszeitraumes angegeben, die über der Nachweisgrenze des Meßverfahrens lagen. Naturgemäß weist die Spalte E mit den Ergebnissen der photometrischen Summenbestimmungen die höchsten Werte auf. Aus der bisher vorliegenden, relativ geringen Anzahl an Untersuchungsbefunden sind nur begrenzte Schlüsse möglich. Die Angaben in der Tab. 2 lassen jedoch folgende Tendenzen erkennen:

In der Mehrzahl der Regenwasserproben ließen sich keine Harnstoff-Herbizide oder deren mögliche Abbauprodukte nachweisen.

Die höchsten Immissionen traten an den industrienahen Meßstellen in Frankfurt-Höchst und in Mannheim auf.

Das Stadtgebiet von Berlin war weniger mit Herbizid-Immissionen beaufschlagt als Gebiete in der Nähe landwirtschaftlich genutzter Flächen.

Tabelle 2: Maximalwerte des Gehaltes an Harnstoff- und Anilinderivaten in monatlichen Regenwasserproben in ng/Ltr. (in Klammern: Anzahl der Einzelproben)

Meßstelle	Harnstoffderivate					Anilinderivate				
	A	B	C	D*	E	A	B	C	D*	E
1 Langenbrügge	67 (4)	22 (1)		1 (8)	200 (3)	295 (2)			3 (6)	225 (2)
2 Bechen		20 (2)		3 (5)	< 50 (1)	28 (3)	18 (1)		4 (7)	< 50 (1)
3 Melsungen	3 (1)	17 (1)		4 (7)	410 (2)	2 (1)			3 (1)	
4 Geisenheim	10 (1)			4 (7)	200 (1)	22 (2)			5 (6)	220 (3)
5 Hattersheim	43 (4)	52 (5)		7 (5)	510 (3)	68 (9)	46,5 (2)		3 (7)	150 (5)
6 Höchst	112 (7)	93 (7)	135 (6)	6 (10)	975 (9)	315 (9)	110 (4)	75 (2)	5 (10)	325 (8)
7 Mannheim	58 (6)	70 (8)	125 (1)	6 (10)	1880 (6)	140 (7)	26 (2)	55 (2)	4 (9)	330 (7)
8 Günsburg	24 (2)			2 (3)	200 (2)	11 (1)	2,5 (1)		6 (5)	245 (1)
9 Herzogenaurach				2 (3)	85 (1)	31 (2)			5 (7)	220 (1)
10 Berlin-Dahlem				2 (7)		18 (1)			3 (6)	< 50 (1)
11 Berlin-Jungfernheide				3 (2)		7,5 (1)	8 (1)		4 (4)	
12 Berlin-Steglitz				3 (4)		190 (3)			5 (6)	

* Die Werte bedeuten hier die Anzahl weiterer nachgewiesener, aber nicht identifizierter Derivate

Vergleichswerte aus der Literatur über das Vorkommen von Harnstoff-Herbiziden im Regenwasser standen bisher nicht zur Verfügung. Im Vergleich zu den Herbizid-Konzentrationen, die bei Untersuchungen von Oberflächenwasser festgestellt wurden, sind die hier mitgeteilten Werte des Regenwassers nur sehr gering.

Literatur

- (1) *Lahmann, E. und F. Herzel:* Pestizid-Bestimmung in Luft und Niederschlägen. *Gesundheits-Ingenieur* **92** (1971), 366-368
- (2) *Herzel, F. und E. Lahmann:* Insektizid-Bestimmungen in atmosphärischer Luft mittels der Filtermethode. *Gesundheits-Ingenieur* **93** (1972), 202-205
- (3) *Herzel, F. und E. Lahmann:* Polyäthylen-beschichtetes Silicagel als Sorbens für organisch-chemische Fremdstoffe in Luft. *Zeitschr. Analyt. Chemie* **264** (1973), 304
- (4) *Herzel, F. und E. Lahmann:* Beitrag zur quantitativen Bestimmung von Pestiziden in Luft. *Gesundheits-Ingenieur* **94** (1973), 275-279
- (5) *Lahmann, E.:* Untersuchung und Beurteilung der Luft. Staubbieniederschlagsbestimmungen. *Handbuch der Lebensmittelchemie*. 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1969, Bd. VIII, 2, 1402-1404
- (6) VDI-Handbuch „Reinhaltung der Luft“: Staubbieniederschlagsmessungen. Gerätebeschreibungen und Gebrauchsanweisungen (VDI 2119). VDI-Verlag, Düsseldorf 1966
- (7) *Löbner, A. und H. Nehls:* Untersuchungsverfahren für die Bestimmung der in Niederschlagswässern enthaltenen Verunreinigungen. *Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene* H.12 (1957), 23-29
- (8) *Lahmann, E. und F. Herzel:* Herbizid-Immissionen in der Bundesrepublik Deutschland. Veröffentlichung in Vorbereitung für *Gesundheits-Ingenieur*
- (9) *Herzel, F.:* Schnellverfahren zur Spurenbestimmung von Chlorkohlenwasserstoff-Insektiziden im Wasser. *Arch. Hyg. Bakt.* **154** (1970), 18-20
- (10) *Herzel, F.:* Noch unveröffentlichte Arbeitsvorschrift.
- (11) *Wheatly, G.A. und J.A. Hardman:* Indications of the presence of organochlorine insecticides in rainwater in central England. *Nature* (London) **207** (1965), 486-487
- (12) *Abbott, D.C., R.B. Harrison, J.O'G. Tatton und J. Thomson:* Organochlorine pesticides in the atmospheric environment. *Nature* (London) **208** (1965), 1317-1318

- (13) *Weibel, S.R., R.B. Weidner, J.M. Cohen und A.G. Christianson:*
Pesticides and other contaminants in rainfall and runoff. Journ.
Amer. Water Works Assoc. **58**(1966), 1075-1084
- (14) *Tarrant, K.R. und J. O'G. Tatton:* Organochlorine pesticides in rain-
water in the British Isles. Nature (London) **219** (1968), 725-727
- (15) *Jegier, Z.:* Pesticide residues in the atmosphere. Annals New York
Academy of Science **160** (1969), Article 1, 143-154

Direktor und Professor
Hon.-Prof. Dr. E. Lahmann

Direktor und Professor
Dr. F. Herzel

Institut für Wasser-, Boden- und Luft-
hygiene des Bundesgesundheitsamtes
1 Berlin 33, Corrensplatz 1

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie wird für die Finanzierung dieser Arbeit im Rahmen des koordinierten Forschungsprogramms „Herbizide unter Umweltgesichtspunkten“ gedankt.

Grundwasserschutzgebiete und Pflanzenschutzmittel

von H.H. Antze

I. Zweck der Grundwasser-Schutzgebiete

Die öffentlichen Wasserversorgungsunternehmen haben bekanntlich die Aufgabe, aus natürlichen ober- oder unterirdischen Wasservorkommen das Lebensmittel „Trinkwasser“ herzustellen und an die Verbraucher abzugeben. Sie streben daher an, hierfür als „Rohwasser“, als Rohstoff nur solche natürlichen Wasservorkommen heranzuziehen, die möglichst bereits von sich aus die Eigenschaft eines Trinkwassers besitzen oder, falls das nicht möglich ist, die nur solche Inhaltsstoffe aufweisen, die die Aufbereitung zu Trinkwasser nicht erschweren oder gar unmöglich machen und die damit nur geringe Aufbereitungskosten verursachen. Aus diesem Grunde sind die Wasserversorgungsunternehmen auch daran interessiert, daß diese angestrebte Beschaffenheit ihrer Rohwässer dauernd erhalten bleibt, indem man sie vor Verunreinigungen durch geeignete Maßnahmen schützt. Auf die Notwendigkeit solcher Wasserschutzmaßnahmen wurde bereits in der alten Anleitung des ehemaligen Kaiserlichen Bundesrates für die Einrichtung, den Betrieb und die Überwachung öffentlicher Wasserversorgungsanlagen, welche nicht ausschließlich technischen Zwecken dienen, aus dem Jahre 1906 (1) sowie in der dazugehörigen Preußischen Ausführungsanweisung von 1907 (2) hingewiesen und darin die Bildung von Wasserschutzgebieten empfohlen. Aber erst mit dem 1960 in Kraft getretenen Bundeswasserhaushaltsgesetz (3) hat man durch seinen § 19 die Möglichkeit geschaffen, solche Wasserschutzgebiete, „soweit es das Wohl der Allgemeinheit erfordert - Gewässer im Interesse der öffentlichen Wasserversorgung vor nachteiligen Einwirkungen zu schützen“, durch ein förmliches Verfahren allgemeinverbindlich festzusetzen (4). Dadurch wurden entsprechende Schutzmaßnahmen auch für die Fälle ermöglicht, bei denen das zu schützende Gebiet aus irgendwelchen Gründen nicht in das Eigentum des Wasserversorgungsunternehmens selbst überführt werden kann. In einem solchen förmlich, d.h. durch Rechtsverordnung, Polizeiverordnung o. dgl. festgesetzten Wasserschutzgebiet können zum Schutz des betreffenden Rohwasservorkommens hinsichtlich der Nutzung der Grundstücke entsprechende Verbote bzw. Beschränkungen vorgeschrieben werden. Dies gilt - was im Rahmen dieses Fachgespräches wesentlich ist - auch für ein etwaiges Verbot oder die Beschränkung der Anwendung von Pflanzenschutz-

mitteln in einem derartigen Wasserschutzgebiet. Zu beachten ist aber dabei, daß für solche Nutzungsverbote bzw. Beschränkungen ggf. Entschädigungen zu zahlen sind, wenn sie eine enteignungsgleiche Maßnahme darstellen.

In diesem Zusammenhang sei aber noch kurz auf weitere wichtige Vorschriften des Wasserhaushaltsgesetzes zum Schutz der ober- und unterirdischen Gewässer hingewiesen. Nach den §§ 2 ÷ 4 dürfen unter anderem „Maßnahmen, die geeignet sind, dauernd oder in einem nicht nur unerheblichem Ausmaß schädliche Veränderungen der physikalischen, chemischen oder biologischen Beschaffenheit des Wassers herbeizuführen“, einer Erlaubnis oder Bewilligung der zuständigen Wasserbehörde, die dabei geeignete Benutzungsbedingungen und Auflagen vorschreiben kann. Dies gilt auch für die Verwendung solcher Pflanzenschutzmittel, die die vorstehend zitierte Veränderung eines ober- oder unterirdischen Gewässers hervorruufen können. Diese Vorschriften bilden daher eine wesentliche Ergänzung der angeführten Vorschriften des § 19 des Wasserhaushaltsgesetzes über Wasserschutzgebiete. Unbefriedigend ist aber in diesem Zusammenhang, daß nach den Vorschriften der §§ 2 ÷ 4 die Maßnahmen zur Unterhaltung oberirdischer Gewässer zur Zeit noch nicht erlaubnis- oder bewilligungspflichtig sind. Denn darunter fällt auch die Anwendung von Herbiziden zur chemischen Entkrautung von Gewässern (5) (6). In der geplanten Novelle zum Wasserhaushaltsgesetz soll diese Beschränkung aufgehoben werden.

Schließlich sei in diesem Zusammenhang noch erwähnt, daß nach der neuen Trinkwasserverordnung vom 31.1.1975 (4a) durch die Gesundheitsämter auch die Schutzzonen der Wasserversorgungsanlagen bzw. die engere und weitere Umgebung der Wasserfassungen zu überwachen sind, damit ggf. dort geeignete Wasserschutzmaßnahmen vorgesehen werden können.

II. Die Planung der Wasserschutzgebiete für Grundwasser

Für die technische Planung eines Wasserschutzgebietes enthält das Wasserhaushaltsgesetz keine speziellen Vorschriften. Hierfür wurden deshalb vom Deutschen Verein von Gas- und Wasserfachmännern zuletzt in Zusammenarbeit mit den obersten Wasserbehörden der Länder (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser - LAWA -) entsprechende technische Regeln erarbeitet, deren neueste Fassungen vom Februar 1975 in Form der DVGW-LAWA-Arbeitsblätter W 101, W 102 und W 103-Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete, I. Teil für Grundwasser, II. Teil für Trinkwassertalsperren und III. Teil für Seen-jetzt vorliegen (7). Mit der Benutzung dieser Technischen Regeln für entsprechende Verwaltungsvorschriften durch die Länder kann gerechnet werden, denn dies war ja bereits bei den früheren Auflagen dieser Arbeitsblätter geschehen. Z.B. hatte Nordrhein-Westfalen in ei-

ner Verwaltungsvorschrift über die Festsetzung von Wasserschutzgebieten und Quellenschutzgebieten vom 6.2.1971 (8) hierauf hingewiesen und diese Technischen Regeln ausgewertet. Desgleichen hat Nordrhein-Westfalen jetzt in einer neuen Verwaltungsvorschrift vom 25.4.1975 (9) die jetzigen Fassungen dieser Arbeitsblätter als Anlage mit aufgenommen. Für die Pflanzenschutzmittel ist von Bedeutung, daß auf diese Arbeitsblätter in den Anlagen 2 und 3 der Neufassung der Verordnung des Bundes über Anwendungsverbote und Beschränkungen für Pflanzenschutzmittel vom 31. Mai 1974 (10) hinsichtlich der Anwendung in Wasserschutzgebieten Bezug genommen wird. Deswegen soll hier auf die in diesen Regeln zum Schutze der Grundwasser-Vorkommen festgelegten Grundsätze näher eingegangen werden.

In Deutschland liegt zur Zeit noch der Schwerpunkt der Wassergewinnung auf der Nutzung der Grundwasservorkommen (etwa 2/3 der Gesamtförderung). Für die Bemessung und Unterteilung ihrer Schutzgebiete ist das Reinigungs- bzw. Zurückhaltevermögen des Untergrundes auf der Fließstrecke der jeweiligen Verunreinigung von ihrem Eindringen in den Untergrund, d.h. der Lage des betreffenden Gefahrenherdes, bis zum Eintritt in die Wasserfassung ausschlaggebend (Bild 1 und 2), (11, 12, 13, 14, 15).

Vom Standpunkt der öffentlichen Gesundheitspflege sind für die Planung von Schutzgebieten bzw. der einzelnen Schutzmaßnahmen **drei Hauptgruppen von schädlichen Verunreinigungen bzw. Beeinträchtigungen** von Bedeutung:

- a) In seuchenhygienisch-bakteriologischer Hinsicht die von menschlichen und tierischen Ausscheidungen stammenden Krankheitserreger.
- b) Chemisch-physikalisch bedenkliche Stoffe, die infolge ihrer giftigen oder sonstigen physiologisch nachteiligen Wirkung, durch Aussenden ionisierender Strahlen oder infolge hoher Konzentration den menschlichen oder tierischen Organismus schädigen oder - wie die Geruchs- und Geschmacksstoffe - das Grundwasser für Trinkzwecke unbrauchbar machen bzw. die Verwendung des Wassers im Haushalt in Frage stellen können. Unter diese Gruppe fallen auch bestimmte Pflanzenschutzmittel.
- c) Ästhetische Gesichtspunkte, wie z.B. bei Friedhöfen in der Nähe von Brunnen, bei Trübungsstoffen u. dergl.

Das **Reinigungsvermögen des Untergrundes** für die einzelnen Verunreinigungen ist ganz verschieden und hängt von seiner Beschaffenheit und den Grundwasserverhältnissen sowie von Art und Menge der Verunreinigung und ihrer Verweildauer im Untergrund ab. Die seuchenhygienisch bedenkliche bakterielle Verschmutzung z.B. wird in den im allgemeinen gut keim-

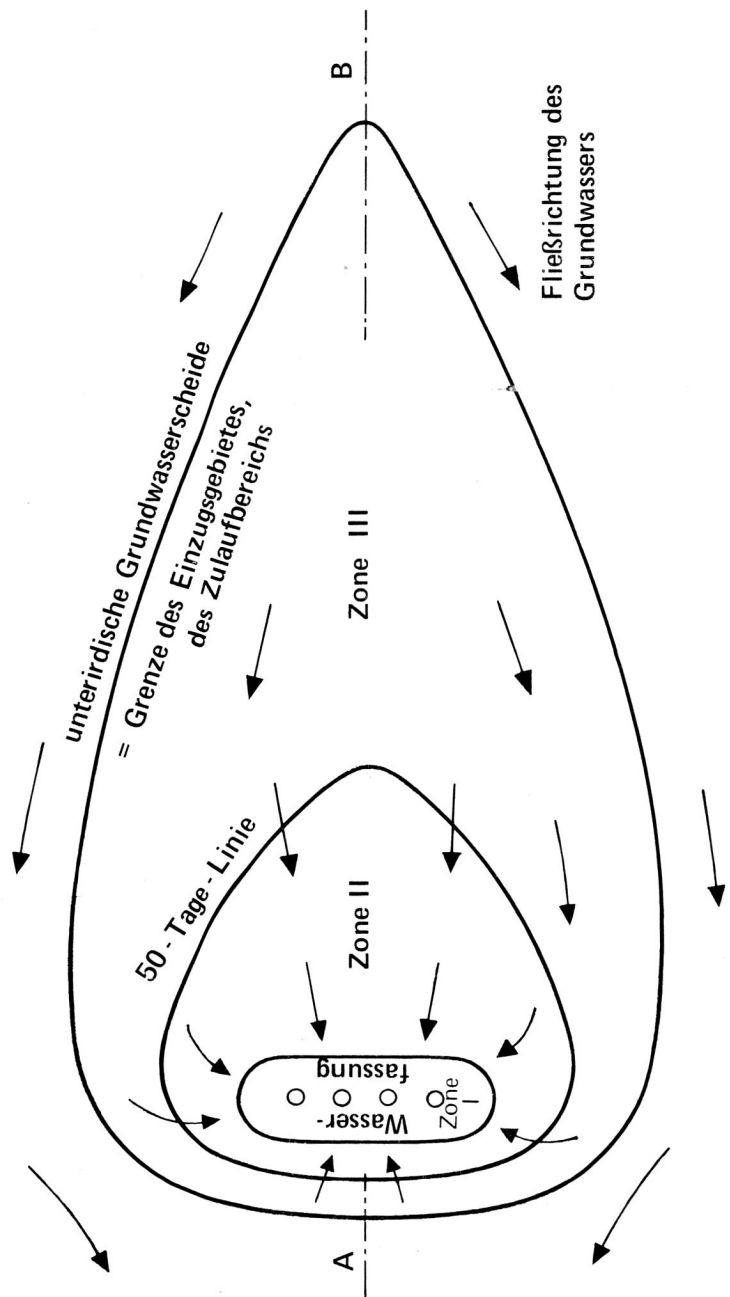


Abbildung 1: Grundriß

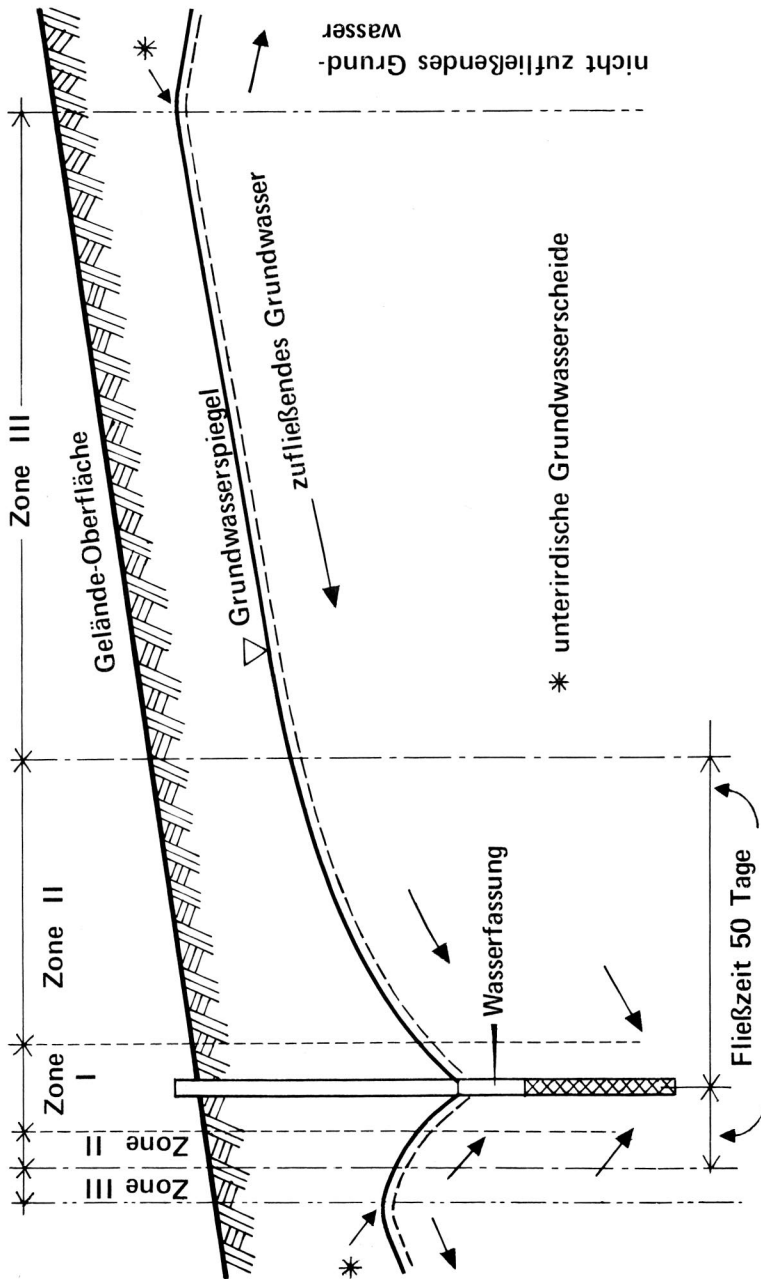


Abbildung 2: Schnitt A - B aus Abb. 1

zurückhaltenden und filtrierenden Schichten des Alluviums und Diluviums des norddeutschen Flachlandes mit ihren wechselnden Sanden und Kiesen, Lehmen und Tonen bereits auf kurzer Strecke beseitigt. Gewisse, zur zweiten Gruppe gehörige chemischen Beimengungen aber, wie echte Lösungen von Geruchs- und Geschmacksstoffen, Phenole u. dgl., gewisse Pflanzenschutzmittel, machen bei durchlässigem Untergrund bereits in kleinsten Beimengungen das Grundwasser auf weite Entfernungen für Trinkzwecke unbrauchbar. Wesentlich ist weiterhin, ob die Verunreinigungen, insbesondere die bakteriellen Schadstoffe, durch Schluckbrunnen o.dgl. unmittelbar in das Grundwasser gelangen oder ob sie, wie bei der üblichen landwirtschaftlichen Düngung, an der Erdoberfläche oder in den obersten Bodenschichten über dem eigentlichen Grundwasserspiegel weiträumig verteilt werden und damit bereits den vielfachen Einflüssen der belebten Bodenkrume und den Reinigungsvorgängen in den darunterliegenden, nicht mit zusammenhängendem Wasser gefüllten Bodenschichten unterliegen. Auch die **Bauart der Wasserfassungsanlage** selbst kann eine Rolle spielen. Es ist z.B. nicht gleichgültig, ob bei einer Wasserfassung die Eintrittsöffnungen für das Grundwasser, wie z.B. die Brunnenfilter, tief unter der Erdoberfläche liegen und daher in der Regel gut gereinigte tiefe Grundwässer erfassen, oder ob in die Gewinnungsanlage auch unzureichend im Boden gefiltertes Oberflächenwasser eindringen kann. Völlig ungenügend für alle Arten von Verunreinigungen ist meist das Reinigungsvermögen des Untergrundes in Karstgebieten, wo das Grundwasser in Klüften, Spalten und regelrechten unterirdischen Wasserläufen fließt und daher nicht denselben reinigenden physikalisch-chemischen Vorgängen wie im körnigen Boden ausgesetzt ist. Hier muß man also ggf. die Schutzmaßnahmen gegen Verunreinigung des zur Wassergewinnung benutzten unterirdischen Wassers wie bei den Vorflutern auf das ganze oberirdische und unterirdische Einzugsgebiet ausdehnen, aus dem Wasser bis zu der betreffenden Fassungsanlage hinfließt.

Damit ergeben sich für die Bestimmung des Schutzabstandes von der Wassergewinnungsanlage, innerhalb dessen bestimmte Arten von Verunreinigungen nicht in den Untergrund gelangen dürfen, zwei Extremwerte. In einem Falle wird man die Schutzmaßnahmen auf das ganze Einzugsgebiet, den Zuflußbereich der Wasserfassungsanlage ausdehnen müssen, während man sich im anderen Falle hinsichtlich bestimmter Verunreinigungen auf den Schutz der unmittelbaren Umgebung der Fassungsanlage, des sogenannten „Fassungsbereichs“, beschränken kann. Die Festlegung einer Schutzzone bildet also ein sehr vielschichtiges Problem und ist für jeden Fall besonders zu behandeln.

Weiteres hierüber kann aus dem hier zu behandelnden **Arbeitsblatt W 101** entnommen werden. In ihm werden im einzelnen die verschiedenen Verun-

reinigungen und sonstigen Beeinträchtigungen sowie die betreffenden Gefahrenherde angeführt und die Vorgänge im Untergrund auf dem Wege von den Gefahrenherden bis zur Fassungsanlage erläutert. Daraus abgeleitet werden Hinweise für die Bemessung und Gliederung des Schutzgebietes in einzelne Schutzzonen in Abhängigkeit von den Untergrundverhältnissen, ferner über Art und Umfang der in den einzelnen Schutzzonen erforderlichen Schutzmaßnahmen, desgleichen für die erforderliche Überwachung des Schutzgebietes durch das Wasserversorgungsunternehmen selbst.

Im Arbeitsblatt W 101 wird das Schutzgebiet gegliedert in den Fassungs-bereich (Zone I), die engere Schutzzone (Zone II) und die weitere Schutzzone (Zone III). Letztere kann ggf. noch unterteilt werden in Zone IIIa und IIIb.

In die Planung der jeweiligen Schutzgebiets-Maßnahmen ist an sich das ganze Einzugsgebiet, d.h. der ganze durch die unterirdischen Wasserscheiden begrenzte Zuflußbereich der betreffenden Grundwassergewinnungsanlage einzubeziehen. Dementsprechend soll nach dem Arbeitsblatt W 101 die äußere Grenze der **weiteren Schutzzone**, der Zone III, mit der Grenze des Einzugsgebietes zusammenfallen. Im Inneren grenzt die Zone III an die engere Schutzzone. Reicht das Einzugsgebiet weiter als 2 km von der Wasserfassungsanlage, so kann nach den Richtlinien eine Aufgliederung in eine Zone IIIa bis etwa 2 km Abstand von der Wasserfassungsanlage und eine Zone IIIb ab etwa 2 km Abstand bis zur Grenze des Einzugsgebietes zweckmäßig sein. Aufgabe der weiteren Schutzzone ist es, gegen weitreichende Beeinträchtigungen, insbesondere vor nicht oder schwer abbaubaren chemischen und radioaktiven Verunreinigungen zu schützen. Dies gilt auch für bestimmte im Untergrund und Grundwasser sehr beständige Pflanzenschutzmittel.

Die engere Schutzzone, die Zone II, die sich zwischen der weiteren Schutzzone und dem Fassungs-bereich erstreckt, soll außer den Aufgaben der Zone III zusätzlich vor allem gegen in seuchenhygienischer Hinsicht bedenkliche Grundwasserverunreinigungen schützen. Man ist dabei davon ausgegangen, daß ein Wasser, das sich mindestens 50 Tage im Untergrund und Grundwasser aufgehalten hat, in seuchenhygienischer Hinsicht unbedenklich geworden ist. Dementsprechend ist diese Zone mit ihren gegenüber der Zone III weitergehenden Schutzmaßnahmen von der Grenze des Fassungs-bereichs mindestens bis zu einer Linie auszudehnen, von der aus das Grundwasser etwa 50 Tage bis zum Eintreffen in der Fassungsanlage benötigt. Diese sogenannte 50-Tage-Linie als äußere Grenze der Zone II läßt sich aus den entsprechenden hydrologischen Unterlagen, die im Bewilligungsverfahren vorzulegen sind, ableiten.

Der Fassungsbereich, die Zone I, soll den Schutz der unmittelbaren Umgebung der Wasserfassungsanlage vor Verunreinigungen und sonstigen Beeinträchtigungen gewährleisten. Dort ist deshalb **jede** Verunreinigungs- und Beeinträchtigungsmöglichkeit auszuschließen. Dies ist besonders wichtig, da dort infolge der kurzen Fließstrecke und geringen Verweildauer des Grundwassers eine ausreichende Reinigungswirkung des Untergrundes nicht vorhanden ist. Die Zone I sollte deshalb unbedingt im Eigentum des Wasserversorgungsunternehmens stehen und ihre Ausdehnung im allgemeinen von den Brunnen allseitig mindestens 10 m betragen. Bei Quellen soll der Grenzabstand in Richtung des ankommenden Grundwassers ebenfalls wenigstens 10 m betragen.

In den Richtlinien werden für die drei Zonen die jeweiligen hauptsächlichsten gefährlichen und in der Regel nicht tragbaren Handlungen bzw. Gefahrenherde angegeben, worauf hier im einzelnen verwiesen werden muß. Hinsichtlich **der Verwendung von Pflanzenschutzmitteln** in Grundwasserschutzgebieten ist wichtig, daß jetzt für die Zone III bzw. IIIa und damit auch für die Zonen II und I, also auch für die 50-Tage-Zone und den Fassungsbereich, die Lagerung und Anwendung boden- oder wasserschädigender chemischer Mittel für Pflanzenschutz, für Aufwuchs- und Schädlingsbekämpfung sowie zur Wachstumsregelung als gefährlich und in der Regel nicht tragbar bezeichnet wird. In den früheren Fassungen dieses Arbeitsblattes war dies nur für die Zone I und II vorgesehen. Diese Erweiterung der Schutz-Hinweise ist aus der Sicht der öffentlichen Gesundheitspflege sehr zu begrüßen.

III Die Verwendung von Pflanzenschutzmitteln in Grundwasserschutzgebieten

Es erhebt sich nunmehr die Frage, auf welche Weise die für die Nutzungsbeschränkung in Wasserschutzgebieten zuständigen Wasserbehörden die boden- oder wasserschädigenden Eigenschaften bestimmter Pflanzenschutzmittel in Erfahrung bringen können. Dazu ist einmal auf die bereits erwähnten Anlagen 2 und 3 der Neufassung der Verordnung über Anwendungsverbote und Beschränkungen für Pflanzenschutzmittel (10) hinzuweisen. Nach diesen ist die Anwendung bestimmter in den Anlagen 2 und 3 aufgeführter Stoffe in den Wasserschutzgebieten verboten oder in den nach den DVGW-Trinkwasserschutzgebiets-Richtlinien in Zonen unterteilten Wasserschutzgebieten in den Zonen III bzw. IIIa nur mit Zustimmung der zuständigen Behörde (d.h. also in der Regel der Wasserbehörde des betreffenden Landes bzw. Bezirkes) zulässig.

Zum anderen können die Wasser- und Pflanzenschutzbehörden der Länder, ferner die Wasserversorgungsunternehmen und die sie überwachenden

Gesundheitsämter näheres über etwaige boden- und wassergefährdende Eigenschaften eines Pflanzenschutzmittels aus dessen Zulassungsaufgaben entnehmen, die nach § 12 des Pflanzenschutzgesetzes vom 10.5.1968 (16) auf den betreffenden Verpackungen anzugeben sind. Diese Auflagen enthalten, wenn es sich um entsprechende wassergefährdende Pflanzenschutzmittel handelt, im Rahmen des Zulassungsverfahrens auf Veranlassung des Institutes für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes entsprechende Hinweise. Zum Beispiel enthält auf Grund dieser Zulassungsaufgaben das Pflanzenschutzmittelverzeichnis der Biologischen Bundesanstalt Braunschweig (17) für derartige gefährliche Mittel den Hinweis „keine Anwendung in Zufließbereichen (Einzugsgebieten) von Grundwassergewinnungsanlagen bzw. Trinkwassertalsperren“. Weiterhin enthält bei weniger gefährlichen Mitteln das Forstschutzmittelverzeichnis der biologischen Bundesanstalt (18) den eingeschränkten Hinweis

„In Zufließbereichen (Einzugsgebieten) von Grund- und Quellwassergewinnungsanlagen bzw. Trinkwassertalsperren ist die Anwendung lediglich auf Arealen zulässig, von denen die Fließzeit des Wassers bis zur Fassungsanlage bzw. Talsperre - nach Auskunft der zuständigen Wasserbehörde - mehr als 50 Tage beträgt“.

Beide Arten der Hinweise schließen damit auch die Anwendung der betreffenden Mittel im Fassungsgebiet aus.

Es empfiehlt sich daher für die Pflanzenschutzämter, sich über die in ihrem Amtsbereich vorhandenen Zufließbereiche von Grundwassergewinnungsanlagen öffentlicher Trinkwasserwerke bei den Wasserbehörden zu unterrichten und mit diesen die Verwendung der wassergefährdenden Mittel abzustimmen (19, 20, 21). Verschiedene Länder haben die Grundwasservorkommen, die entweder für die Trinkwassergewinnung bereits benutzt werden oder die sich dafür eignen, erfaßt und in entsprechenden Kartenunterlagen festgelegt (z.B. Hessen und Nordrhein-Westfalen). Daraus können die Gebiete entnommen werden, in denen ggf. entsprechende Schutzmaßnahmen vorzusehen sind. Auch die betreffenden Wasserversorgungsunternehmen sollten sich über die etwaige Verwendung solcher Mittel in ihren Grundwassereinzugsgebieten ggf. mit Hilfe der Pflanzenschutzämter unterrichten und bei den Wasser- und Gesundheitsbehörden sowie den Grundstücksbesitzern entsprechendes veranlassen. Besteht z.B. ein Wasserschutzgebiet, was sehr wünschenswert ist, aus Wald, so empfiehlt sich mit der entsprechenden Forstbehörde eine Abstimmung über die ausschließliche Verwendung unschädlicher Mittel.

Die Problematik der Verwendung von Pflanzenschutzmitteln in Einzugsgebieten von Grundwassergewinnungsanlagen läßt sich im Einzelfall nur durch engstes Zusammenwirken der örtlichen beteiligten Institutionen lö-

sen. Hierfür dürfte das Arbeitsblatt W 101 eine nützliche Grundlage darstellen.

Schrifttum

- (1) Veröffentlichungen des Kaiserlichen Gesundheitsamtes **30** (1906), 777
- (2) Preußisches Ministerialblatt für Medizinal-Angelegenheiten (1907), 158
- (3) Bundesgesetzblatt, Teil I, (1957), 1110; (1959), 37; (1964), 611; (1967), 909; (1968), 503; (1969), 645 und (1970), 805
- (4) *Külz, H.R.*: Die Festsetzung von Wasserschutzgebieten, Wasser und Boden **5** (1968), 129
- (4a) Bundesgesetzblatt, Teil I, (1975), 453
- (5) *Johannes, H. und W. Kemmerling*: Chemische Krautbekämpfung. Wasser und Boden **8** (1972), 235
- (6) *Massing, H.*: Die chemische Gewässerunterhaltung in der Wasserbehördlichen Praxis. Wasser und Boden **8** (1972), 237
- (7) DVGW-Regelwerk „Wasserversorgung Grundwasser“ bzw. „Oberflächenwasser“, Eschborn, Februar 1975
- (8) Ministerialblatt für das Land Nordrhein-Westfalen, Ausgabe A, (1971), 530 und 632
- (9) Ministerialblatt für das Land Nordrhein-Westfalen, Ausgabe A, (1975), 1010
- (10) Bundesgesetzblatt, Teil I (1974), 1204
- (11) *Antze, H.H.*: Zur Festlegung von Wasserschutzgebieten für die öffentliche Wasserversorgung, Kommunalwirtschaft (1960), H.6, 215
- (12) *Nöring, Fr.*: Erhaltung der Grundwassergüte durch Schutzgebiete. DVGW-Heft „Gutes Trinkwasser; Schutz und Aufbereitung“, S.13, Frankfurt/M. 1962
- (13) *Nöring, Fr.*: Schutzgebiete für Trinkwasser. Wasser und Boden **7** (1962), 230
- (14) *Nöring, Fr.*: Hydrogeologische Gesichtspunkte bei der Festsetzung von Wasser- und Heilquellenschutzgebieten. Zeitschr. d. Deutschen Geologischen Gesellschaft **123** (1972), 105
- (15) *Oehler, K.E.*: Wirkung und Bedeutung der Bodenpassage für die Reinigung von Oberflächenwasser. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Nr. 21 (1963), 26
- (16) Bundesgesetzblatt, Teil I, (1968), 352 und (1971), 1161
- (17) Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis, Merkblatt Nr. 1, 23. Aufl., 2. Ergänzungslieferung, Juni 1973
- (18) Forstschutzmittelverzeichnis, Merkblatt Nr. 10, 18. Aufl., Oktober 1973

- (19) *Sievers, J.*: Gewässer und Pflanzenschutzmittel. Bundesgesundheitsblatt **13** (1970), Nr. 4, 41
- (20) *Maeckelburg, D.*: Erfahrungen der Harzwasserwerke mit Grundwasserschutzgebieten. Wasser und Boden **9** (1975), 226
- (21) *Münch, W.D.*: Die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in Wasserschutzgebieten. Allgemeine Forstzeitschrift **26** (1971), H.30, 641

Dir. u. Prof. a.D.
Dipl.-Ing. H.H. Antze
Bauassessor
1 Berlin 33
Buchweilerstr. 1

Wasserschutzgebiete bei Talsperren und Seen

von W. Langer

Durch die Wasserschutzgebiete (Schutzzonen) an Trinkwassertalsperren und für die Trinkwasserversorgung genutzten natürlichen und künstlichen Seen sollen so weit als möglich alle schädigenden Umwelts- und Zivilisationseinflüsse von den Wasserkörpern der Talsperren und Seen sowie von ihren Zubringerbächen ferngehalten werden. Neben der vielfach überhöhten Nährstoffzufuhr wirken sich vor allem auch die chemischen Mittel für Pflanzenschutz, Aufwuchs- und Schädlingsbekämpfung und Wachstumsregler auf die biologische Lebewelt des Wassers nachteilig aus und beeinträchtigen bzw. schädigen die Wasserqualität des Trinkwassers.

Die von diesen Pflanzenschutzmitteln ausgehende Gefährdung hängt einerseits von ihrem Inhalt und Zusammensetzung an giftigen Wirkstoffen und andererseits von deren Persistenz, d.h. Abbaubarkeit, Haftfähigkeit im Boden bzw. Bodenkrume und damit von ihrer Versickerungs- und Abschwemmverhalten ab. Diese Faktoren bestimmen ihre, wenn überhaupt mögliche, Anwendung in Trinkwassereinzugsgebieten.

Hierbei spielen ferner eine maßgebliche Rolle: die topographische Form des Geländes, der Untergrund, seine Körnung und Zusammensetzung, Schichtung und Neigung zum Vorfluter bzw. Wasserkörper; undurchlässige Schichten, ihre Mächtigkeit und durchgehende Ausdehnung.

Entsprechend den Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete des DVGW vom Febr. 1975, die in Zusammenarbeit mit der LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser der obersten Länder-Wasserbehörden) erstellt wurden

Teil II: Trinkwassertalsperren – Regelwerk 102

Teil III: Seen – Regelwerk 103

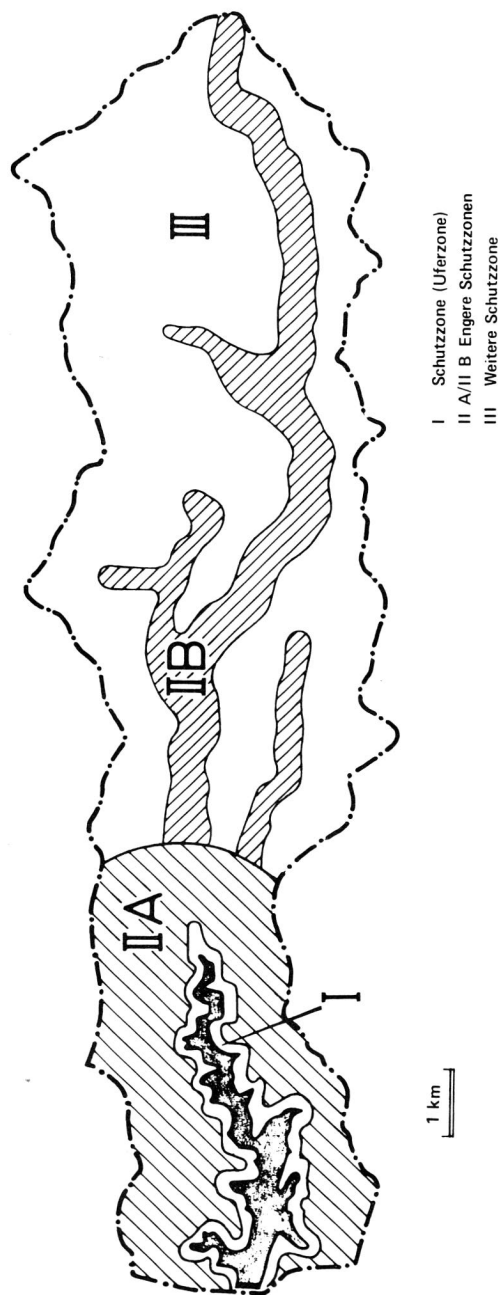
sind als Schutzzonen auszuweisen: III: weitere

II: engere

I: Fassungsbereich/Uferzone

Diese können in äußere Bereiche (B) und in innere Bereiche (A) unterteilt werden, sofern dies durch die örtlichen Gegebenheiten erforderlich erscheint. Die Schutzzonen-Anforderungen steigern sich mit der Verkürzung des Abstandes zum Entnahmebereich bzw. zum Wasserkörper. Wesentlich ist dabei die Fließzeit der Niederschläge im und auf dem Boden sowie in der fließenden Welle.

Schutzzonen einer Trinkwassertalsperre



Trinkwassertalsperren (Regelwerk 102)

Bei den Trinkwassertalsperren, deren Einzugsgebiet überwiegend bewaldet und nur zum Teil landwirtschaftlich genutzt sein sollte, ist für die

Schutzzone I (Uferzone) ein unmittelbar an den maximalen Stau angrenzender Geländestreifen von 100 m Breite in horizontaler Projektion vorzusehen. Dieser Bereich rund um die Wasserfläche ist mit einem Schutzwald - entsprechend § 12 des Waldschutzgesetzes v. 2.5.75 (BGB I Nr. 50 vom 7.5.75) auszustatten. Als Schutzwald ist er entsprechend seinen Aufgaben nicht nach forstertragsmäßigen Gesichtspunkten sondern ausschließlich nach Bepflanzung und Nutzung im Hinblick auf seine Schutzaufgabe zu bewirtschaften. Neben dem unmittelbaren Schutz für die Wasseroberfläche besteht seine Aufgabe darin, Abschwemmungen und Verwehungen aus der anschließenden Zone II A fernzuhalten. Er soll deshalb direkt an der Wasserfläche aus Fichtenbeständen und kann nach neueren forstwirtschaftlichen Erkenntnissen im übrigen Bereich auch aus Mischwald bestehen. Er sollte sich als Körperschaftswald im Besitze des Versorgungsunternehmens befinden und vor Betreten, soweit erforderlich, durch Einzäunung oder Hecken geschützt sein (§14).

Engere Schutzzone II A soll mind. eine Breite von 100 m um die Talsperre und das Vorbecken herum aufweisen. In vielen Fällen wird man dieses unmittelbare Einzugsgebiet allein schon auf Grund der Topographie bis zur Wasserscheide ausdehnen müssen, besonders auch dann, wenn durch die Bestellung der anschließenden Felder bei heftigen Niederschlägen die Gefahr der Erosion mit starken, meist punktförmigen Einschwemmungen besteht und dadurch das Talsperrenwasser nachteilig beeinträchtigt werden kann. Aus diesem Grunde sollte auch durch entsprechende Vereinbarungen die Feldbestellung weitgehendst nach den Höhenlinien erfolgen.

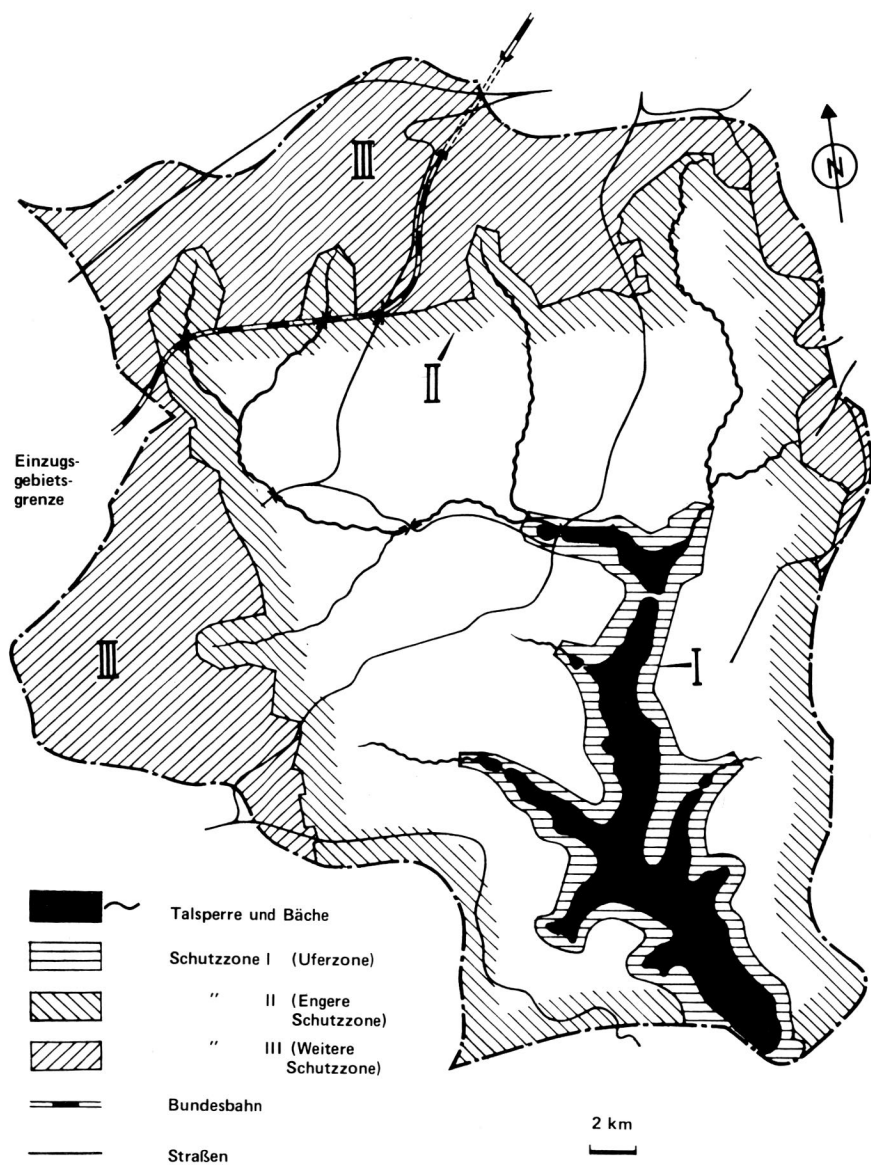
Engere Schutzzone II B, die die Gebietsstreifen längs des direkten Talsperrenzuflusses und seiner Zubringerbäche umfaßt, sollen beidseitig der Bäche mindestens eine Breite von je 100 m aufweisen. Zweckmäßigerweise wird man diese Geländestreifen am Vorbecken, d.h. in der Nähe des Staubeckens, etwas breiter vorsehen und nach dem Quellgebiet zu abnehmen lassen, um die unmittelbare Nähe zum Wasserkörper etwas auszugleichen.

Weitere Schutzzone III, die aus dem Resteinzugsgebiet bis zur Wasserscheide besteht und nicht mehr als Schutzzone II ausgewiesen ist.

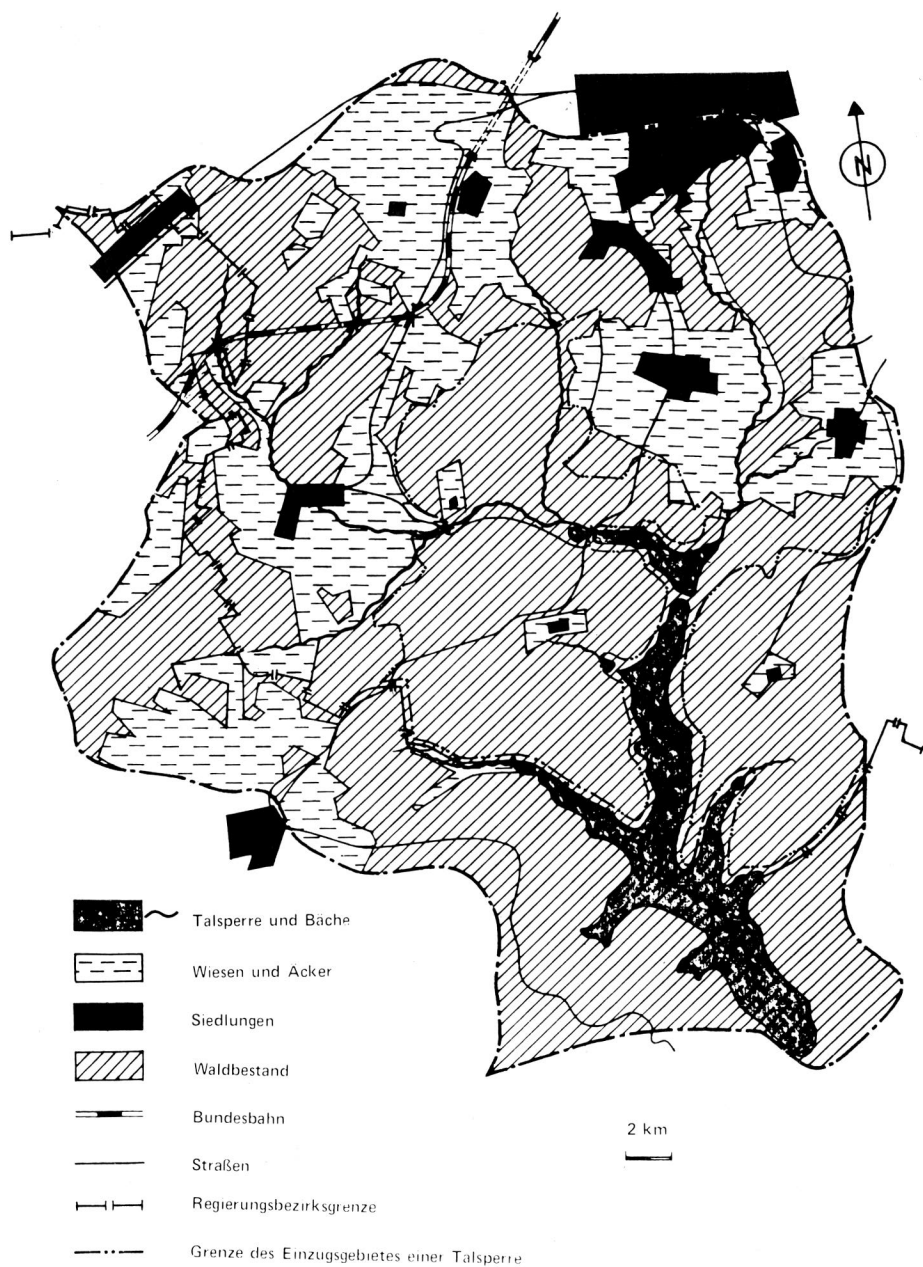
Überleitungen aus benachbarten Einzugsgebieten oder festgestellte unterirdische Zustromgebiete von außerhalb zum eigentlichen Niederschlags-(Einzugs)gebiet der Talsperre müssen je nach Sachlage mit entsprechenden Schutz zonen versehen werden.

Bei der Festlegung der Abmessungen der Schutz zonen breiten ist bei

Die Schutzzonen einer Talsperre



Die Flächennutzung des Einzugsgebietes einer Talsperre



Trinkwassertalsperren besonders zu berücksichtigen, daß der Boden, d.h. die körnige Struktur des Untergrundes häufig nur knapp einen Meter beträgt und darunter Gesteinsschotter mit sehr großem Porenvolumen unmittelbar auf dem „blanken“ Fels ansteht. Die Niederschläge, die diesen Fels erreicht haben gelangen dadurch und durch die meist große Neigung des Felshorizontes mit einem entsprechenden hydrostatischen Druckhorizont oft bereits in wenigen Stunden in die Vorfluter. (Fließgeschwindigkeiten von mehreren m/h). In Verbindung mit dem Fließgefälle in solchen Bächen gelangen die Wässer dann innerhalb weniger Tage in die Vorsperre. Wenn man ferner berücksichtigt, daß Hochwasserwellen in einer solchen Talsperre mit über einem Jahr theoretischer Aufenthaltszeit oft in wenigen Tagen, ohne sich nennenswert vermischt bzw. verdünnt zu haben, am Staudamm, d.h. an der Entnahme ankommen, so wird erkennbar, daß gerade bei starken Niederschlägen, bei denen die größte Errosions- und Abschwemmgefahr besteht und andererseits sich auch die größte Versickerungsquote einstellt, schädigende Chemikalien relativ rasch mit dem Trinkwasser dem Verbraucher zugeführt werden können.

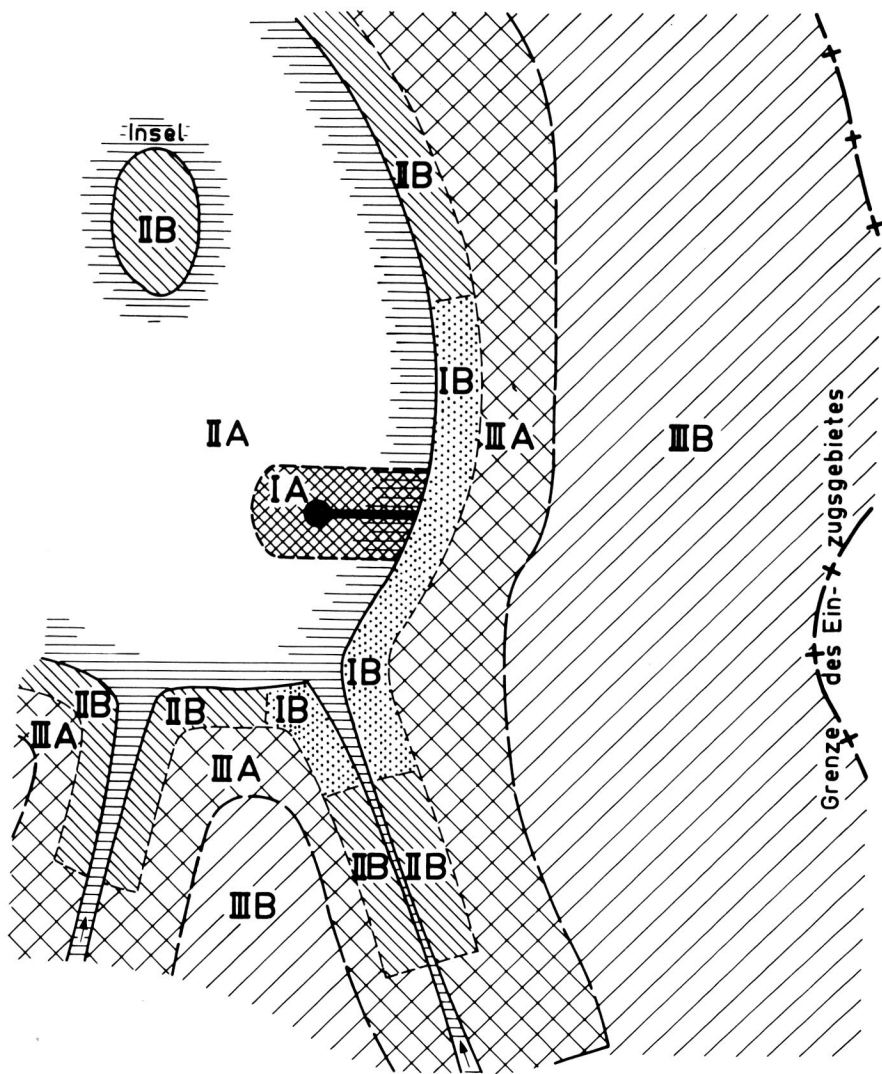
Deshalb sollen auch alle Bäche, die aus der Schutzzone II A unmittelbar in die Talsperre einmünden, mit Vorsperren ausgestattet werden, insbesondere dann, wenn diese Gebiete entweder landwirtschaftlich genutzt werden oder sich nicht bis zur Wasserscheide erstrecken, also um die Talsperre herum noch eine Schutzzone II B ausgewiesen ist.

Daraus ergibt sich, daß Pflanzenschutzmittel in Trinkwasser-Talsperrengebieten nur in sehr beschränktem Umfange und ausschließlich mit Zustimmung der zuständigen Behörde evtl. in Teilbereichen der Schutzzone III angewendet werden können, zumal die 50-Tage-Fließzeit zur Talsperre nur schwer eingehalten werden kann (Merkblatt Nr. 10 der Biologischen Bundesanstalt (BBA) vom Okt. 1973).

Aus diesem Grund wird man bei Trinkwassertalsperren vermeiden, eine Schutzzone III B auszuweisen, was bei der Geländestruktur vielfach überhaupt nur bedingt möglich wäre, um von vornherein die Möglichkeit der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln, entsprechend der Verordnung und Richtlinien, ohne Zustimmung der zuständigen Behörden, zu begegnen.

Seen (Regelwerk W 103)

Die Schutzgebiete bei den für die Trinkwasserversorgung genutzten natürlichen und künstlichen Seen (z.B. Baggerteichen) stellen in gewisser Beziehung einen Übergang von dem Schutz der Grundwassergewinnungsanlagen zu den Trinkwassertalsperren dar. Ihre Lage, vorwiegend in Ebenen oder weitgezogenen Talauen, bedingt geologisch in der Regel einen überwiegend sandig-kiesigen Untergrund mit dem entsprechenden Filtereigenschaften.

Schemaskizzezur Veranschaulichung
der Wasserschutzgebietseinteilung

Schutzzone I wird stets in eine Schutzzone IA: Seebereich in der Nähe der Entnahmestelle und in eine I B: Uferstreifen in der Nähe der Entnahmestelle unterteilen.

Schutzzone I A sollte in seiner Breite mind. 100 m Ausdehnung um die Entnahme (Entnahmekopf und Zuleitung) aufweisen. Bei der Überpumpung des Wassers aus den Seen in Versickerungsbecken wird sich dieser Bereich auch auf diese Geländeabschnitte unter Einbeziehung der Brunnengalerien erstrecken müssen, selbst wenn dies in dem Regelwerk nicht ausdrücklich angesprochen ist. Da diese Versickerungsbecken meist unmittelbar hinter dem See angeordnet sind und im wesentlichen zur Abfiltrierung des Planktons dienen und ferner die Brunnen dicht bei den Sickerbecken liegen, läßt sich diese Schutzzone im Übergang zu den Brunnen gut einbinden, zumal dieses Gebiet sich durchweg im eingezäunten Wasserwerks-gelände befinden wird.

Schutzzone I B zum Schutze des Entnahmebereiches, soll einen Geländestreifen von mind. 100 m Breitenausdehnung senkrecht zum Ufer und eine Längenausdehnung benachbart zur Entnahme von mind. 1 km aufweisen. Durch entsprechende Gestaltung und Nutzung kann die von diesem Geländeabschnitt ausgehende Gefährdung von Landseite abgewendet und die kurze Fließstrecke bis zur Entnahme überbrückt werden. Dieser Bereich soll sich nach Möglichkeit vollständig im Besitze des Versorgungsunternehmens befinden und zumindest im engeren Bereiche der Entnahmestelle vor dem Betreten geschützt sein.

Engere Schutzzone II A umfaßt die Seenfläche selbst und damit hinsichtlich der Pflanzenschutzmittel insbesondere auch die unter Wasser stehenden, evtl. verkrauteten Uferbereiche.

Engere Schutzzone II B soll die unmittelbare Verunreinigung und Beeinträchtigung des Sees vom Ufergelände her verhindern. Sie schließt an die Uferschutzzone I B an und umfaßt mit einer Breite von wenigstens 100 m den ganzen See und ausreichende Abschnitte beiderseits der Unterläufe der Zubringerbäche, sowie etwaige zum See unmittelbar entwässernde Hänge, Überschwemmungsgebiete und Seeinseln.

Weitere Schutzzone III A (innerer Bereich) umschließt in seinem Hinterland den See und die bereits genannten Ufer- und Bachstreifen mit einer Breitenausdehnung von 0,5 bis 2 km. Dieses Gebiet entspricht in seiner Aufgabenstellung der gleichziffrigen weiteren Zone bei den Grundwassergewinnungsanlagen. Der Unterschied besteht lediglich darin, daß bei den Seen die versickernden Niederschläge mit dem unbeeinflussten Grundwasserstrom in die Bäche einmünden, während bei der Entnahme aus Brunnen die Vorflut im Grundwasserhorizont verstärkt und damit das Fließgefälle erhöht wird. Daher auch die Begrenzung der Zone II A auf etwa

Gefährdung der Trinkwasserversorgung durch chemische Mittel für Pflanzenschutz, Aufwuchs- und Schädlingsbekämpfung und Wachstumsregelung

DVGW Regelwerk	W 101	W 102	W 103
Schutz zonen	Grundwasser	Trinkwasser-Talsperren	Seen natürl. u. künstl.
III B Weitere	Ablagern, Aufhalten Beseitigen durch Einbringen in den Untergrund	Offene Lagerung A n w e n d u n g	
III A	Offene Lagerung A n w e n d u n g		Offene Lagerung A n w e n d u n g Breite: 0,5 - 2 km
II B Engere	Breite: 50 Tage Fließweg im Untergrund	Breite: mind. 100 m	Breite: mind. 100 m um ganzen See, Unterläufe d. Zuflüsse Überschwemmungsgebiete um Versickerungsbecken
II A			
I B Fassungsbe- reich Uferzone	Breite: mind. 10 m	Breite: mind. 100 m (horizont. Projekt.)	Breite: mind. 100 m Länge um Entnahme: mind. 1000 m
I A			Breite: mind. 100 m um Entnahme

Fassung bzw. Wasserfläche

2 km, bei der auch bei Grundwasserschutzgebieten, sofern eine Unterteilung vorgenommen wurde, III B anfängt

Weitere Schutzzone III B erstreckt sich über das restliche Einzugsgebiet und soll Schutz vor nicht abbaubaren chemischen und organischen Verunreinigungen bieten.

Auch bei den Seen sind die für die Dimensionierung der Schutzzonenbreiten die Topographie, Geologie, Boden- und Untergrundstruktur, sowie gutfilternde Deckschichten maßgebend.

Die Beurteilung des Einflusses von Hochwasserwellen hängt bei solchen, meist relativ flachen Seen nicht nur von der Form und Gestalt des Seebeckens, von Untiefen (Kolke usw.), sondern auch von dem Typ und der Betriebsweise des Stauwehres zur Regulierung des Seespiegels ab. Künstliche Seen, z.B. Baggerseen, besitzen normalerweise keinen Abfluß; die Entnahme wird fast ausschließlich durch den Grundwasserzufluß ergänzt.

Ltd. Dir. und Prof.
Dr. W. Langer
Umweltbundesamt
1 Berlin 33, Bismarkplatz

Uferfiltration - Möglichkeiten und Grenzen des Wasserschutzes

von H. Kußmaul

Die Uferfiltration ist ein in der Natur weit verbreiteter Vorgang. Sie tritt immer dann auf, wenn der Spiegel eines Oberflächengewässers über dem des umgebenden Grundwassers liegt. Durch das hydraulische Druckgefälle zwischen Fluß und Grundwasser kommt es zu einer Infiltration des Oberflächenwassers in den Aquifer, die zu einer Grundwasseranreicherung führt, welche für die Trinkwasserversorgung genutzt werden kann.

Man schätzt den Anteil des Uferfiltrates an der Trinkwassergewinnung für die Bundesrepublik Deutschland auf 10-15 %. Für einzelne Bundesländer liegen die Schätzungen jedoch bedeutend höher. In Nordrhein-Westfalen beispielsweise wird für das Uferfiltrat ein Anteil von 48 % angegeben. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Grundwasseranreicherung über Sickerbecken, wie sie unter anderem im Einzugsgebiet der Ruhr verbreitet angewendet wird, zur Uferfiltration hinzugezählt wird. In Bayern dagegen weist man das Uferfiltrat nicht gesondert aus, sondern rechnet es zum Grundwasser. Dadurch kommt man zu einem Grundwasseranteil an der Trinkwassergewinnung von 97 %, davon ist jedoch etwa ein Drittel durch Uferfiltrat angereichertes Grundwasser. Es ist verständlich, daß man das Uferfiltrat in Bayern zum Grundwasser rechnet, da bei der recht günstigen wasserwirtschaftlichen Situation in diesem Bundesland die Verweilzeiten des Uferfiltrates im Untergrund relativ lang sind und somit die Inhaltsstoffe des Oberflächenwassers weitestgehend zurückgehalten oder abgebaut werden.

Im folgenden soll anhand einiger Beispiele gezeigt werden, welche Schwierigkeiten bei der Festsetzung von Schutzgebieten bei Uferfiltrat-Wasserwerken auftreten bzw. wo die Grenzen des Wasserschutzes liegen. Dabei ist zweckmäßigerweise zu unterscheiden zwischen Wasserwerken mit natürlicher und solchen mit künstlicher Uferfiltration.

Natürliche Uferfiltration

Bei der natürlichen Uferfiltration liegt die Fördergalerie so weit vom Fluß entfernt, daß der Absenkungstrichter nicht oder kaum bis zum Oberflächengewässer reicht. Die Verweilzeiten des Uferfiltrates im Untergrund bis zur Entnahme betragen mehrere Monate, so daß es Grundwassercharakter annimmt. Es kann meist ohne weitere Aufbereitung als Trinkwasser ver-

wendet werden.

Schwierigkeiten für die Trinkwasserversorgung durch Schadstoffe, die aus dem infiltrierten Flußwasser stammen, beispielsweise persistente organische Verbindungen oder Spurenmetalle, sind bei diesen Wasserwerken bisher nicht bekannt geworden. Störungen treten vor allem dadurch auf, daß Schadstoffe durch das versickernde Niederschlagswasser in das Grundwasser bzw. Uferfiltrat gelangen. Daher ist es für diese Wassergewinnungsgebiete nötig, in ähnlicher Weise wie bei den Grundwasserwerken, Trinkwasserschutzgebiete mit Nutzungsbeschränkungen auszuweisen, wie am Beispiel eines Uferfiltrat-Wasserwerkes am Niederrhein gezeigt werden soll (1, 2, 3).

Die topographische Situation des Wassereinzugsgebietes ist aus der Abb. 1 zu entnehmen. Es liegt in einer Rheinschleife und wird in der Richtung des unbeanspruchten Grundwasserstromes von SSO nach NNW durchströmt. Die Förderanlagen liegen etwa 600 m vom Fluß entfernt. Bei höheren Rheinwasserständen erhalten sie zusätzlich eine Uferfiltratzuströmung von N nach NO. Die Verweildauer des Uferfiltrates bis zur Entnahme liegt im Süden der Galerie bei 1/2 bis 1 Jahr, im Norden bei 3 Monaten.

Im Bereich der Förderbrunnen IX bis XI traten immer wieder störende Mikroorganismen-Massenentwicklungen auf, die man anfangs auf den Einfluß des von Nordost zuströmenden Uferfiltrates zurückführte. Die genaueren chemischen Untersuchungen ergaben jedoch, daß sie von der landwirtschaftlichen Nutzung im Süden der Fördergalerie herrührten. Innerhalb und am Rand der vorgesehenen Schutzzone II waren gehäuft Gärfuttermieten angelegt worden, deren Abläufe zeitweilig zu einer erheblichen Zunahme leichtabbaubarer organischer Stoffe im Grundwasser führten (Abb. 1).

Beim Zusammentreffen dieses nährstoffreichen, sauerstoffarmen Grundwassers mit sauerstoffreichem Grundwasser in den Förderbrunnen entstanden dann ideale Lebensbedingungen für die Mikroorganismen.

Bei den Uferfiltrat-Wasserwerken ist es jedoch noch schwieriger als bei den Grundwasserwerken, die Grenzen der einzelnen Schutzzonen, besonders der Schutzzone II (50-Tage-Grenze), festzulegen; denn mit Hilfe radiohydrometrischer Messungen an diesem und an anderen Uferfiltrat-Wasserwerken konnte ermittelt werden, daß im Grundwasserkörper in Abhängigkeit von den schwankenden Flußwasserständen und vom Aufbau des Aquifers sehr große Unterschiede in den Fließgeschwindigkeiten und -richtungen auftreten können.

Die radiohydrometrischen Messungen wurden nach der Einbohrlochmethode mittels radioaktiver Tracer durchgeführt (4). Sie wurden an sieben Beobachtungsbrunnen in Abständen von jeweils 4 m Tiefe vorgenommen.

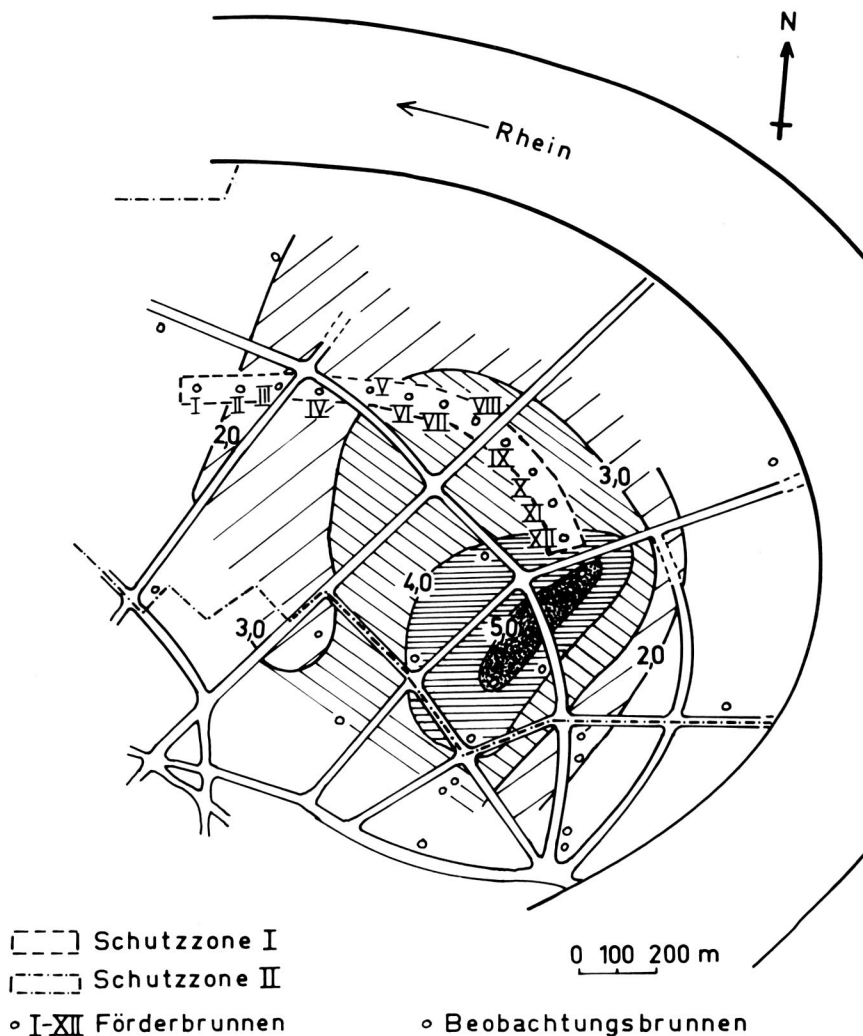


Abbildung 1: Lage des Wassergewinnungsgeländes und Flächen gleicher Gehalte an organisch-gebundenem Kohlenstoff (mg/l) in 0-5 m unter Grundwasserspiegel im Frühsommer 1971 (aus 3)

In der Abb. 2 sind die Ergebnisse bei Rhein-Niedrigwasser und der halben maximalen Fördermenge der Galerie dargestellt. Es wurden die Filterschwindigkeitsvektoren aufgetragen. Die Fließgeschwindigkeiten erhält man in diesem Gebiet durch Multiplikation mit einem Faktor 2-3. Ein Zustrom zur Fördergalerie ist nur in der natürlichen Fließrichtung des Grundwasser-

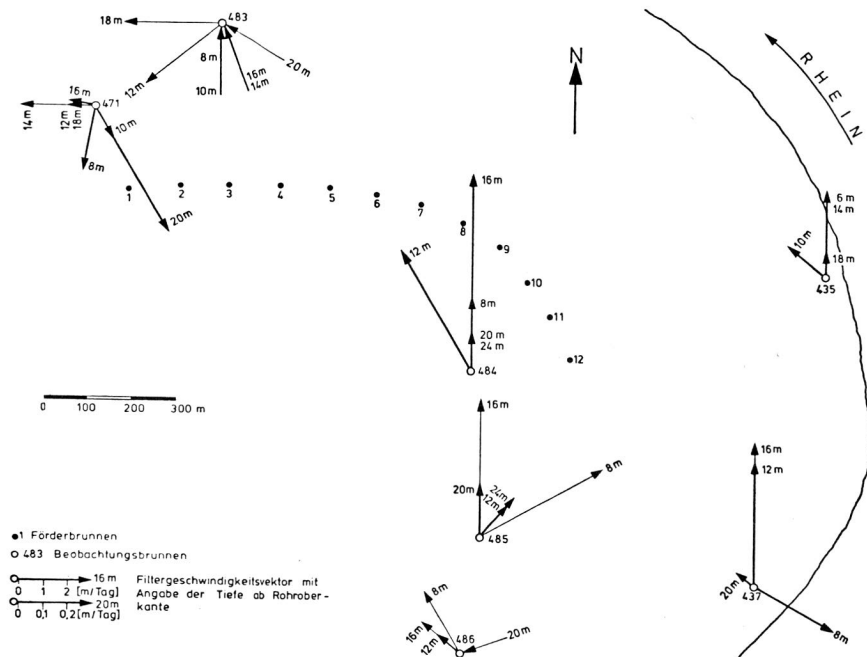


Abbildung 2: Ergebnisse der radiohydrometrischen Untersuchungen vom 7. - 15.11.1973. Rheinwasserstand (Pegel Köln) ca. 1 m, Fördermenge $28\,000\text{ m}^3/\text{Tag}$

stroms zu erkennen. In den Randgebieten dagegen strömt das Grundwasser ab oder es wird vom Rhein mitgezogen. Lediglich bei Brunnen 471 ist unmittelbar über dem wasserstauenden Teritär ein stärkerer Zustrom zur Fördergalerie zu erkennen. Sehr ähnlich ist die Situation bei gleichem Pegelstand und maximaler Förderleistung. Erst die Wassergewinnung bei Rheinhochwasser läßt im nördlichen Teil ein Zuströmen von Uferfiltrat entgegen der natürlichen Fließrichtung auftreten (Abb. 3). Insgesamt ist zu erkennen, daß innerhalb eines Bohrloches die Fließgeschwindigkeiten und - vor allem in den Randgebieten - die Fließrichtungen je nach den gerade herrschenden Bedingungen außerordentlich schwanken können.

Künstliche Uferfiltration

In Ballungsgebieten mit hohem Wasserbedarf und Geländeknappheit wird die Uferfiltration dadurch künstlich verstärkt, daß man die Fördergalerie in unmittelbare Ufernähe setzt und den Grundwasserspiegel stark absenkt. Dadurch wird die Verweildauer des Uferfiltrates im Untergrund so kurz,

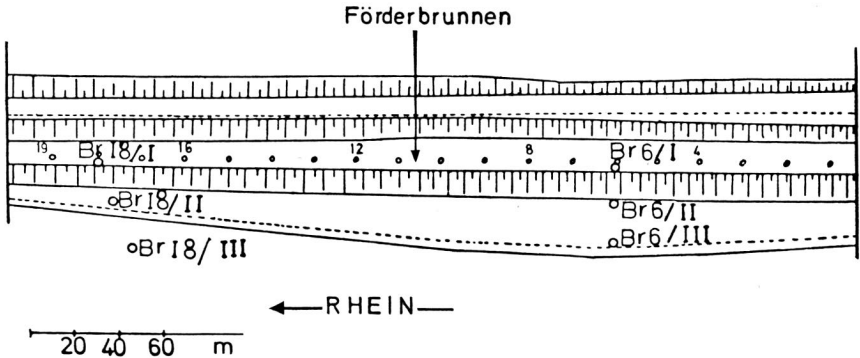


Abbildung 4: Lage der Förder- und Beobachtungsbrunnen

untersucht. In allen Wasserproben wurden hiervon lediglich Lindan und das α -Isomere, sowie Hexachlorbenzol und polychlorierte Biphenyle regelmäßig gefunden. Die Mittelwerte für die Monate April bis Dezember 1974 sind in der Abb. 5 dargestellt. Man sieht daß das Rückhaltevermögen des Untergrundes gegenüber diesen Verbindungen bei den kurzen Aufenthaltszeiten recht unbefriedigend ist. Erst die Trinkwasseraufbereitung mit Ozonung und Aktivkohle-Filtration vermag sie weitgehend aus dem Wasser zu entfernen. Unverkärllich sind die recht hohen PCB-Gehalte im Trinkwasser, die bei den Untersuchungen des folgenden Jahres nicht wieder gefunden wurden.

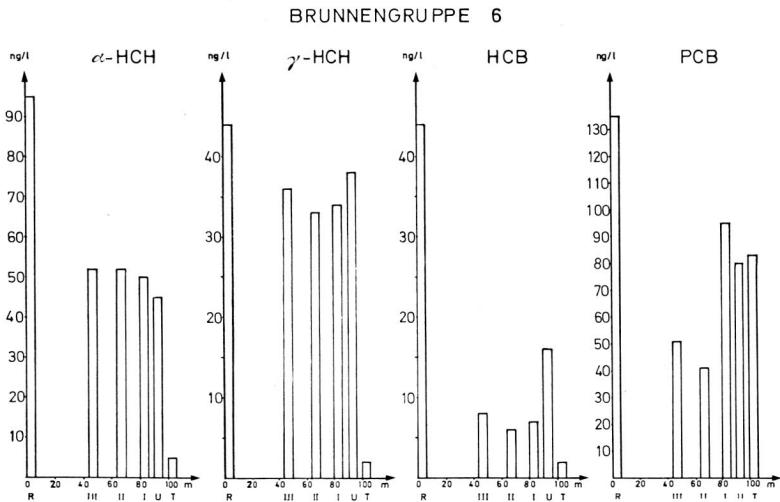


Abbildung 5: Verhalten einiger Organochlorverbindungen bei der Uferfiltration. Mittelwerte der Untersuchungen von April bis Dezember 1974 (R = Rhein, U = Mischrohrwasser der Fördergalerie, T = Trinkwasser)

Seit den Anwendungsbeschränkungen bei den chlorierten Insektiziden werden **Phosphor-Pestizide** immer mehr angewendet, so daß die Bedeutung dieser Verbindungen und ihrer Metaboliten in der Umwelt zunimmt. Eine spezifische Reaktion der Phosphor-Pestizide und - in abgeschwächtem Maße der insektiziden Carbamate - ist die Hemmung des Enzyms Cholinesterase. Der Cholinesterase-Hemmtest wurde für das angegebene Uferfiltrat-Wasserwerk ebenfalls durchgeführt.

In der Abb. 6 sind die Mittelwerte der Parathionäquivalentwerte für die Zeit von September 1973 bis Januar 1975 angegeben (6). Man erkennt, daß die Hemmwirkung der Rheinwasserproben bei durchschnittlich 500 $\mu\text{g/l}$ Parathionäquivalenten liegt. Bei der Uferfiltration ist ein Rückgang auf etwa 150, bei der Trinkwasseraufbereitung auf ca. 100 $\mu\text{g/l}$ Parathionäquivalente zu verzeichnen. Somit wird der für das Oberflächenwasser angegebene Grenzwert von 50 $\mu\text{g/l}$ Parathionäquivalenten (7, 8) bei solchen Wasserwerken am Niederrhein selbst beim Trinkwasser um das Doppelte überschritten.

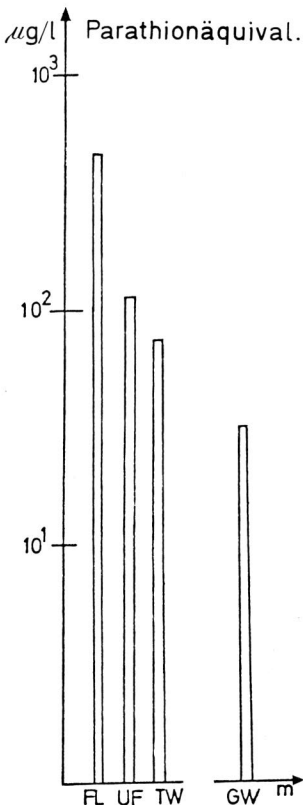


Abbildung 6:

Veränderung der Cholinesterase-Hemm-
wirkung bei der Uferfiltration. Durch-
schnittswerte der Untersuchungen von
September 1973 bis Januar 1975
(FL = Rhein, UF = Mischrohwater der
Fördergalerie, aus 6)

Die gaschromatische Analyse der Wasserproben auf die gebräuchlichsten Phosphor-Pestizide ergab ein regelmäßiges Vorkommen lediglich von Dime-thoat im Flußwasser in der Größenordnung von 1-10 µg/l und im Uferfil-trat von 3-5 µg/l. Erst bei der Trinkwasseraufbereitung wird die Konzen-tration auf ein Zehntel vermindert. Daneben werden gelegentlich Parathion und Malathion gefunden. Die Menge der identifizierten Wirkstoffe verur-sacht jedoch nur weniger als 1 % der gesamten Cholinesterase-Hemm-wirkung. Der übrige Teil könnte durch reaktive Metaboliten der relativ insta-bilen Phosphorsäureester oder durch bisher unbekannte Cholinesterase-In-hibitoren anderer Art hervorgerufen werden. Die diesbezüglichen Untersu-chungen werden fortgesetzt.

Als weitere Gruppe schwer abbaubarer organischer Substanzen sollen noch die **aromatischen Amine** angeführt werden. Sie können als Gruppen-Parameter photometrisch bestimmt und in 3,4-Dichloranilin-Äquivalenten abgegeben werden (9, 10). Die Durchschnittswerte für die Zeit von Sep-tember 1973 bis September 1974 sind in Abb. 7 dargestellt (11). Man sieht, daß diese Verbindungen bei der Uferfiltration nur zu zwei Dritteln zurückgehalten werden und erst nach der Trinkwasseraufbereitung im Rah-men der Nachweisgrenze nicht mehr meßbar sind.

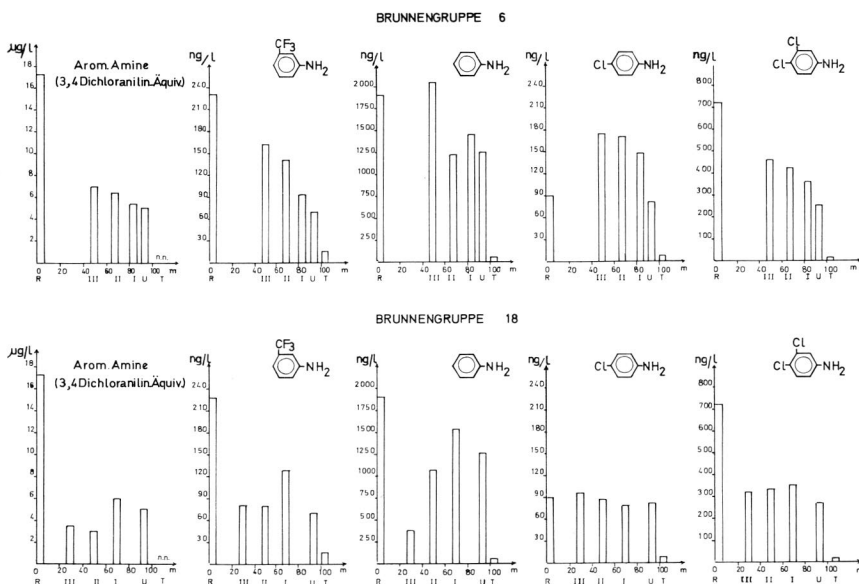


Abbildung 7: Verhalten aromatischer Amine bei der Uferfiltration. Mittel-werte der Meßreihe von September 1973 bis September 1974 (R = Rhein, U = Mischroh-wasser der Fördergalerie, T = Trink-wasser, n.n. = nicht nachweisbar, aus 11).

An Einzelsubstanzen waren gaschromatographisch regelmäßig Anilin, Chloranilin, Dichloranilin und Trifluormethylanilin zu identifizieren (Abb.7). Die Verbindungen werden bei der Uferfiltration zum überwiegenden Teil wenig eliminiert.

Man sieht, daß bei den Wasserwerken mit künstlicher Uferfiltration aufgrund der sehr kurzen Aufenthaltszeiten des Uferfiltrates im Untergrund eine große Zahl organischer Schadstoffe nur ungenügend zurückgehalten wird. Die Einrichtung von Schutzzonen kann bei diesen Wasserwerken wegen den zusätzlichen Eintrag von Schadstoffen durch das Sickerwasser nützlich sein. Dessen Anteil am geförderten Wasser macht jedoch nur einen geringen Prozentsatz aus. Eine entscheidende Verbesserung der Rohwasserqualität ist in diesen Fällen aber nur durch eine Verminderung der Belastung der Oberflächengewässer möglich.

Zusammenfassung

Für die Wassergewinnung durch Uferfiltration wird zwischen der natürlichen und der künstlichen Grundwasseranreicherung durch Flußwasserinfiltration unterschieden.

Bei der **natürlichen Uferfiltration** liegt die Förderanlage so weit vom Fluß entfernt, daß das geförderte Rohwasser Grundwassercharakter angenommen hat. Erfahrungsgemäß werden in diesem Fall die Pestizide ebenso wie andere Schadstoffe des Flußwassers wirkungsvoll eliminiert. Ein Schutz des Trinkwassereinzugsgebietes ist hier in ähnlicher Weise erforderlich wie bei Grundwasserwerken; denn Störungen werden vor allem durch den Eintrag von Schadstoffen über das Sickerwasser hervorgerufen. Die Feststellung der Schutzgebietsgrenzen kann jedoch beträchtliche Schwierigkeiten bereiten, da Fließgeschwindigkeiten und -richtungen in Abhängigkeit vom Flußwasserstand sehr stark schwanken können.

In Gebieten mit hohem Wasserbedarf und Geländeknappheit, z.B. in den Ballungszentren am Niederrhein, wird durch eine Absenkung des Grundwasserspiegels in unmittelbarer Ufernähe eine **künstliche Uferfiltration** hervorgerufen. Wegen des hohen Wasserdurchsatzes durch den Filterkörper und die dadurch bedingten kurzen Verweilzeiten im Untergrund ist die Reinigungsleistung in diesem Fall gegenüber vielen schwerer abbaubaren organischen Wasserinhaltsstoffen nur gering. Beispielsweise ist bei den häufiger im Rhein gefundenen Organochlor-Insektiziden und Phosphor-Pestiziden nur auf den ersten Metern der Untergrundpassage eine Abnahme zu erkennen, während im weiteren Verlauf die Gehalte weitgehend unverändert bleiben. Selbst durch aufwendige Aufbereitungsmaßnahmen gelingt es nur, einen Teil der Schadstoffe aus dem Trinkwasser zu entfernen. Schutzzonen sind zwar nützlich gegen den zusätzlichen Eintrag von Schad-

stoffen durch das Versickern des Niederschlagswassers, eine entscheidende Verbesserung der Rohwasserqualität ist hier jedoch nur möglich durch eine Sanierung der Oberflächengewässer.

Dem Institut für Radiohydrometrie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung in München unter Leitung von Herrn Prof. Moser danke ich für die Durchführung der radiohydrometrischen Untersuchungen.

Mein Dank gilt ferner meinen Mitarbeitern, den Herren Dr. Fritschi, Bodenstein, Hegazi und Sonnenburg für die Probenahme und chemische Analytik.

Literatur

- (1) DVGW-Arbeitsblatt W 101: Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete. I. Teil: Schutzgebiete für Grundwasser. Frankfurt 1975
- (2) *Kußmaul, H.*: Grundwasserverschmutzung und Verkeimung von Förderbrunnen durch landwirtschaftliche und häusliche Sickerwässer. Vom Wasser **38** (1971), 129-139
- (3) *Kußmaul, H.*: Trinkwasserschutzgebiete zur Abwehr der Auswirkungen wassergefährdender Stoffe. SchrReihe Ver. Wass.- Boden- Luft-hyg. (1972), H.38, 69-77
- (4) *Drost, W., H. Moser, F. Neumaier und W. Rauert*: Isotopenmethoden in der Grundwasserkunde. Inform.Heft Nr. 61, Büro Eurisotop der Komm. der EG, Brüssel 1972
- (5) BMI-Drucksache „Wasserversorgung und Uferfiltrat“ (in Vorbereitung)
- (6) *Fritsche, G., H. Kußmaul und J. Sonnenburg*: Cholinesterase-Hemmtest zur Beurteilung der Wassergewinnung durch Uferfiltration. Vom Wasser **45** (1974), im Druck
- (7) Rheinwasserverschmutzung und Trinkwassergewinnung. Memorandum der Internationalen Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR), 1973
- (8) DVGW-Arbeitsblatt W 151: Eignung von Oberflächenwasser für die Trinkwasserversorgung. Frankfurt 1975
- (9) *Greve, P.A. und R.C.C. Wegman*: Bestimmung und Vorkommen von aromatischen Aminen und ihrer Derivaten in niederländischen Oberflächengewässern. SchrReihe Ver. Wass.- Boden- Luft-hyg. (1975, H.46, 59--80
- (10) *Kußmaul, H., M. Hegazi und K. Pfeilsticker*: Zur Analytik von Phenylharnstoff-Herbiziden im Wasser. Vom Wasser **41** (1973), 115-127

- (11) *Kußmaul, H., M. Hegazi und K. Pfeilsticker*: Zur Analytik von Phenylharnstoff-Herbiziden im Wasser. Gaschromatographische Bestimmung der Wirkstoffe und Metaboliten. *Vom Wasser* **44** (1975), 31-47

Dr. H. Kußmaul
Institut für Wasser-, Boden- und Luft-
hygiene des Bundesgesundheitsamtes
- Außenstelle -
6 Frankfurt 6
Kennedyallee 97

Schadlose Beseitigung von Pflanzenbehandlungsmitteln

von B. Fürmaier

1. Vorbemerkung

Dieses Vortragsthema hat einen relativ aktuellen Charakter, da die Länderarbeitsgemeinschaft Abfallbeseitigung (LAG) in ihrer Herbstsitzung 1974 beschlossen hat, eine Arbeitsgruppe „Beseitigung von Pflanzenschutzmittelresten“ unter dem Vorsitz des Vortragenden zu installieren. Nachdem die Benennung der Mitglieder dieser Arbeitsgruppe durch Bund und Länder im Februar 1975 abgeschlossen war, konnten inzwischen zwei Arbeitssitzungen abgehalten werden. Wenn auch in dieser Zeit noch kein kompletter Merkblattentwurf erarbeitet werden konnte, so gelang es jedoch durch eine sehr konstruktive und aufschlußreiche Diskussion zwischen den Mitgliedern von seiten der Forschung und Beratung auf dem Pflanzenbehandlungsmittelsektor und den Mitgliedern aus dem Bereich der Abfallwirtschaft die anstehenden Probleme einzugrenzen und zu konkretisieren sowie Lösungsmöglichkeiten aufzuzeigen.

2. Grundsätze der Abfallbeseitigung

Mit Erlaß des Bundesabfallbeseitigungsgesetzes (AbfG) wurde im § 3 dieses Gesetzes u.a. festgelegt, daß die durch Landesrecht zu bestimmenden Körperschaften des öffentlichen Rechts alle in ihrem Gebiet anfallenden Abfälle zu beseitigen haben, wobei sie allerdings bestimmen können, wie und insbesondere in welchem Zustand die Überlassung zu erfolgen hat. In den meisten Bundesländern wurden zwischenzeitlich, neben den kreisfreien Städten, die Landkreise als Beseitigungspflichtige ernannt. In § 3 Abs. 3 AbfG wurde festgehalten, daß die beseitigungspflichtigen Körperschaften des öffentlichen Rechts mit Zustimmung der zuständigen Rechtsaufsichtsbehörde (i.d. Regel die Bezirksregierungen) diejenigen Abfälle von der Annahme ausschließen könne, die sie nach ihrer **Art und Menge** nicht gemeinsam mit den in Haushaltungen anfallenden Abfällen beseitigen können. Hiernach kann die Art eines Abfalls allein nicht ausschlaggebend für einen Ausschluß von der Annahme durch die kommunale Abfallbeseitigung sein. Es muß daher in der Regel in jedem Einzelfall in Abhängigkeit von der angewandten Methode der Abfallbeseitigung und dem Hausmüllaufkommen geprüft werden, in welchen Mengen eine bestimmte Abfallart in den jeweiligen Hausmüllbeseitigungsanlagen untergebracht werden können. Für

den Bereich der Beseitigung von Pflanzenbehandlungsmittelresten bedeutet dies, daß ein Mittel nicht allein aufgrund der Zugehörigkeit zu einer bestimmten Giftabteilung von der Hausmüllbeseitigung ausgeschlossen werden kann, sondern daß hierbei die jeweilige Menge am Anfallort und der Gesamtanfall innerhalb des Anlageneinzugsbereiches berücksichtigt werden muß. In Abhängigkeit von der angewandten Methode der Hausmüllbeseitigung kann folgendes festgehalten werden:

a) Kompostierung

Aufgrund ihrer Zusammensetzung sollten Pflanzenbehandlungsmittelreste grundsätzlich von Kompostierungsanlagen fern gehalten werden, wobei die Einbringung von Kleinstmengen (Grammbereich) in Müllsammelgefäße nicht ausgeschlossen werden kann und aus Gründen einer praxisnahen Abfallbeseitigung wohl auch hingenommen werden muß.

b) Verbrennung

Mit Ausnahme von Schwermetallen (z.B. quecksilber- und cadmiumhaltige Rückstände) und arsenhaltigen Präparaten sollten Pflanzenbehandlungsmittelreste grundsätzlich der Verbrennung zugeführt werden.

Bei Hausmüllverbrennungsanlagen stellt sich hierbei das Problem der Zwischenlagerung im Bunker und der evtl. nicht vollständigen Verbrennung und infolge einer nicht ausreichenden Verweilzeit in der in diesem Anlagen nicht eindeutig definierbaren Nachverbrennungszone dar. Größere Mengen von Pflanzenbehandlungsmitteln sollten daher Sonderabfallverbrennungsanlagen zugeführt werden. Geringe Mengen von Schwermetall- und arsenhaltigen Abfällen (Grammbereich) können auch in Verbrennungsanlagen verarbeitet werden, ohne daß im Abgas die nach der TA-Luft zulässigen Grenzkonzentrationen überschritten werden.

c) Deponie

Wie bereits angeführt, sollten Pflanzenbehandlungsmittelreste, soweit sie nicht Schwermetalle und Arsen enthalten, vorzugsweise der Verbrennung zugeführt werden. Dies ist vor allem darin begründet, daß die Abbauvorgänge in einer Deponie weder bezüglich des Endproduktes (aerober - anaerober Abbau) noch hinsichtlich ihrer Zeitdauer definiert werden können. Trotz dieses Mangels können Pflanzenbehandlungsmittelreste von der Annahme durch eine Deponie beim Fehlen einer Verbrennungsanlage in entsprechender Nähe nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden, zumal diese Problematik nicht nur beim Einbau dieser Rückstände auftritt, sondern auch bei einer Reihe von anderen Abfällen (z.B. Altmedikamente), die im Hausmüll nicht auszuschließen sind. Es müssen deshalb im Zuge des o.a. Merkblattes Kriterien für die Einbringung von Pflanzenschutzmittelresten

in eine Hausmülldeponie erarbeitet werden, wobei aus arbeitstechnischen Gründen und aus Gründen des Nachbarschutzes davon ausgegangen werden muß, daß eine flächenhafte Einbringung ausscheidet.

Schwermetall- und arsenhaltige Rückstände werden am zweckmäßigsten in Sonderdeponien (z.B. Untertagedeponie) eingebaut.

3. Anfallgruppen und praktische Hinweise für die Beseitigung

Mengenangaben über das Aufkommen von Pflanzenbehandlungsmittelresten sind praktisch nicht vorhanden und aufgrund der Vielfalt der Anfallorte und der großen Schwankungsbereiche nicht zu erwarten. Grundsätzlich muß und kann jedoch davon ausgegangen werden, daß Pflanzenbehandlungsmittel zum Zwecke der Anwendung hergestellt und erworben werden. Aufgrund der Größenordnung der jeweiligen Anfallchargen, die neben den Inhaltsstoffen von ausschlaggebender Bedeutung ist, kann bezüglich der Herstellung, des Vertriebs und der Anwendung folgendes gesagt werden:

a) Herstellung

Fehlchargen; Rücknahme überlagerter Produkte; Rücknahme von Mitteln, die aus dem Verkehr gezogen werden; Anfall in der Regel in größeren Mengen (mehrere Zentner).

Beseitigung in eigenen Anlagen oder Sonderabfallbehandlungsanlagen, soweit aufgrund einer Einzeluntersuchung (evtl. Analysen) eine Beseitigung mit Hausmüll ausscheidet.

b) Vertrieb,

Unverkäufliche Präparate infolge schadhafter Verpackung, Überlagerung oder Außerverkehrziehung; Anfall in der Regel in mehreren kg bzw. in mehreren Zentnern.

Beseitigung durch Rückgabe an den Hersteller sollte angestrebt werden, ansonsten Entscheidung über die Art der Beseitigung im Einzelfall, wobei im Rahmen des o.a. Merkblattes noch praxisbezogene Hinweise für den Kleinhandel erarbeitet werden müssen, da dem Kleinhandel zumindest die Möglichkeit der Abgabe an örtliche Sammelstellen eröffnet werden muß.

c) Anwender

Hier ist grundsätzlich zu unterscheiden zwischen Kleinanwendern (z.B. Kleingärtner, Hobbygärtner) und Großanwendern (z.B. Land- und Forstwirtschaft, Erwerbsgartenbau, Lohnbetrieb).

Die bei Kleinanwendern anfallenden Restmengen bewegen sich allenfalls im Grammbereich und können in der Regel sowohl bezüglich der Sammlung als auch der Beseitigung von der kommunalen Abfallbeseitigung bewältigt werden. Es erscheint hier wenig sinnvoll, für Einzelpräpa-

rate Sonderregelungen zu treffen, da diese in der Praxis weder vollziehbar noch überschaubar sind.

Die bei Großanwendern anfallenden Rückstände müssen in leere Behälter und eigentliche Reste unterschieden werden. Die Behälter sollten ausgewaschen (Versprühen der Waschlösungen) und zusammengepreßt werden und können dann je nach Anfallmenge der kommunalen Müllsammelung oder durch Eigenanlieferung der kommunalen Abfallbeseitigungsanlage übergeben werden.

Die anfallenden Pflanzenbehandlungsmittelreste können sich hier im Grammbereich bis hin zum Kilogramm Bereich bewegen. Es ist im Zuge des o.a. Merkblattes beabsichtigt, bei den kommunalen Abfallbeseitigungsanlagen die Errichtung von Sammelstellen für diese Rückstände zu empfehlen. Soweit die Möglichkeit der Einbringung in die jeweilige kommunale Anlage aufgrund der noch zu erarbeitenden Kriterien eindeutig gegeben ist, sollten die angelieferten Rückstände unmittelbar nach der Anlieferung beseitigt werden, um die Ansammlung größerer Mengen zu vermeiden. Soweit eine derartige Entscheidung nicht getroffen werden kann, sind die angelieferten Restmengen vom Anlagenbetreiber in einem gesicherten Gebäude zwischenzulagern. Die Frage der endgültigen Beseitigung (evtl. Zuführung zur Sonderabfallbeseitigung) könnte dann evtl. monatlich mit der zuständigen Fachbehörde (z.B. Landesamt für Umweltschutz) geklärt werden. Die gleiche Regelung bietet sich auch für die o.a. Rückstände beim Kleinhandel an, soweit diese Rückstände vom Großhandel bzw. Hersteller nicht zurückgenommen werden können.

Neben den erwähnten Rückständen fallen bei den einzelnen, für die Zulassung neuer Pflanzenbehandlungsmitteln zuständigen Ämtern Präparate aus der Prüfung an. In Bayern ist beabsichtigt, diese Rückstände der Sonderabfallbeseitigung zuzuführen.

Dipl.-Ing. B. Fürmayer
Bayerisches Landesamt für
Umweltschutz
8 München 81
Rosenkavalierplatz 2

Bisherige Ergebnisse bei Aktionen zur Beseitigung von Pflanzenschutzmittel-Resten im Nordrheingebiet

von R. Wachendorf

Den amtlichen Pflanzenschutzdienststellen ist es naturgemäß nur schwer möglich, ausreichende und ständige Informationen darüber zu erhalten, inwieweit Restbestände chemischer Pflanzenschutzmittel bei landwirtschaftlichen, gärtnerischen und forstlichen Betrieben anfallen und in welcher Weise sie beseitigt werden. Man darf aber davon ausgehen, daß die meisten der in der Anwendung chemischer Pflanzenschutzmittel erfahrenen gewerblichen Anbauer den Bedarf, den sie für die Behandlung der Kulturen haben, abzuschätzen vermögen und sich - vor allem auch wegen der nicht unerheblichen Kosten - nur mit den für ein bis zwei Vegetationsperioden nötigen Mengen eindecken. Der größere Vorratskauf (Rabattgewährung) ist nach hiesiger Erfahrung relativ selten und wird nur von Großbetrieben vorgenommen, die dann auch über vorschriftsmäßige Lagermöglichkeiten verfügen, so daß die Mittel haltbar bleiben und über längere Zeit aufgebraucht werden.

Diese Aussage kann ich für das Betreuungsgebiet der Landwirtschaftskammer Rheinland machen. Sie stützt sich auf stichprobenartige Befragungen der amtlichen Berater und der Erzeuger selbst, wie auch auf vorher nicht angekündigte Besichtigungen der Pflanzenschutzmittel-Vorräte bei Betriebsbesuchen. Ich glaube auch sagen zu dürfen, daß in den anderen Bundesländern wohl gleiche Erfahrungen vorliegen. Die befragten amtlichen Berater und die Praktiker bestätigen, daß nach ihrer Kenntnis beziehungsweise Handhabung Mittelreste in der Regel nicht übrig bleiben und notfalls anderen Spritzmittelbrühen zur Erhöhung der Wirkungsbreite zugesetzt werden. Auch befragte Lohnunternehmer verneinten den Anfall nicht mehr brauchbarer Restpackungen von Pflanzenschutzmitteln. Die gewerblichen Anwender chemischer Pflanzenschutzmittel unterliegen bekanntlich gemäß § 14 Pflanzenschutzgesetz der speziellen Kontrolle durch den amtlichen Pflanzenschutzdienst. Nach unserer Kenntnis und den Feststellungen, die wir bei der Betreuung der Lohnunternehmer immer wieder gemacht haben, bevorraten sich diese nur sehr vorsichtig, was aus Kostengründen verständlich ist. Sie brauchen dabei keine Nachteile hinsichtlich der Gewährung von Rabatten in Kauf nehmen, da die Lieferanten chemischer Pflanzenschutzmittel solche Rabatte für die über längere Zeit - manch-

mal über ein Jahr - abgenommenen Mengen einräumen.

Dennoch muß man damit rechnen, daß überlagerte und nicht mehr brauchbare Restmengen abgepackter Pflanzenschutzmittel hier und da anfallen und auch nicht immer ordnungsgemäß beseitigt werden. So wurden dem Pflanzenschutzamt Bonn-Bad Godesberg während der zurückliegenden Jahre drei Fälle bekannt, wo in ländlichen Gemeinden angebrochene, Spritzpulver enthaltende Packungen chemischer Pflanzenschutzmittel auf Müllkippen gefunden wurden, was zu sofortigen Aufrufen in der örtlichen Presse Anlaß gab mit dem Hinweis, daß derartige Ablagerung verboten ist, und - wenn die dafür Verantwortlichen ermittelt werden - zu Haftungsansprüchen wegen möglicher Schäden, zu Ersatzleistungen für die nachträgliche Beseitigung des mit den Präparatresten in Berührung gekommenen Mülls oder Erdreichs und zu ordnungsbehördlicher oder strafrechtlicher Ahndung führen können. Es handelte sich in diesen Fällen allerdings um relativ harmlos fungizide Wirkstoffe und um Endosulfan. In einigen Fällen wurden auch unter dem Müll, der in der freien Landschaft, vor allem im Wald wild abgelagert wird, Verpackungstücke einschließlich Glas- und Kunststoffbehälter mit Inhalt gefunden, die an Hand der Aufschriften erkennen ließen, daß es sich um alte Pflanzenschutzmittel-Packungen handelte. Die Übeltäter sind fast nie zu ermitteln und sicherlich zu einem Teil auch unter der Stadtbevölkerung zu suchen.

Der amtliche Pflanzenschutzdienst sieht es als eine wichtige Aufgabe an, im Wege der Beratung und Aufklärung immer wieder auf die Notwendigkeit einer ordnungsgemäßen Beseitigung chemischer Pflanzenschutzmittel-Reste aufmerksam zu machen und bemüht sich darum, der Praxis Hinweise zu geben, auf welche Art das geschehen kann. Diese Bemühungen sind allerdings zur Zeit mit Schwierigkeiten verbunden, über die ich nachher noch berichten werde.

Die ersten Erfahrungen wurden im Bereich solcher Pflanzenschutzmittel gemacht, die aus der zentral gelenkten Kartoffelkäfer-Bekämpfung in den ersten Jahren nach dem Kriege stammten. Bis Anfang der 50-er Jahre bekämpfte man den Kartoffelkäfer am wirksamsten mit Kalkarsen. Dieses wurde aus Mitteln der Landesregierung Nordrhein-Westfalen zentral beschafft und den damals für die Kartoffelkäfer-Bekämpfung zuständigen Gemeinden zur Verfügung gestellt. Diese hatten die Bekämpfungsmittel an die landwirtschaftlichen Betriebe zu verteilen. Als etwa 1950 die modernen synthetischen Insektizide zur Kartoffelkäfer-Bekämpfung eingesetzt wurden, hatte das Pflanzenschutzamt in seiner Eigenschaft als amtlicher Pflanzenschutzdienst die in den Gemeinden gemeldeten restlichen Kalkarsen-Bestände eingezogen und abgefahren. Diese Bestände wurden damals noch von den Herstellerfirmen zurückgenommen. Noch bis in die jüngste Zeit

wurden dann in einzelnen Betrieben und Lagerschuppen der Gemeinden damals nicht gemeldete und inzwischen vergessene Restbestände entdeckt, die bis 1974 noch einmal 3 500 kg ausmachten. Sie wurden der Fa. „Berzelius“-Metallhütten GmbH, Blei- und Silberhütte in Braubach am Rhein zugeleitet. Diese Firma nimmt meines Wissens auch heute noch arsenhaltige Pflanzenschutzmittel an. Da die Aufnahmekapazität der Hütte begrenzt ist, muß vor der Anlieferung eine rechtzeitige Abstimmung erfolgen. Die Vernichtungsgebühr betrug bei freier Anlieferung zuletzt 10,— DM je 100 kg Kalkarsen.

Weiterhin wurden seitens des Pflanzenschutzamtes bis zum Jahre 1973 die regelmäßig aus der eigenen Versuchstätigkeit und derjenigen der Außendienststellen der Landwirtschaftskammer anfallenden Pflanzenschutzmittel-Reste eingesammelt. In Abständen von zwei bis drei Jahren fielen hier jeweils Mengen von rund 100 bis 200 kg an. Dazu kamen im Jahre 1973 330 kg nicht mehr brauchbarer, zum Teil sehr alter Pflanzenschutzmittel-Packungen, die einer gesonderten Sammelaktion bei den Landwirtschaftsschulen entstammten. Hierunter befanden sich auch Mengen, die den Schulen von verschiedenen Seiten (Betriebe, Kleingärtnervereinigungen, Gemeinden etc.) zur ordnungsgemäßen Vernichtung angeliefert worden waren. Bei all diesen Aktionen handelte es sich hauptsächlich um Präparate mit herbiziden Wirkstoffen wie z.B. Harnstoffderivate, Wuchsstoffe und Triazine, weiterhin um insektizide Organphosphate und chlorierte Kohlenwasserstoffe sowie um Fungizide, die Dithiocarbamate, Anilinderivate und Phthalsäurederivate als Wirkstoffe enthielten. Diese Restmittel konnten bis zum Jahre 1968 in der Verbrennungsanlage des in unserem Gebiet liegenden Hauptwerkes der Bayer-AG, Leverkusen vernichtet werden. Ab diesem Jahre nahm die Firma dann nur noch kleinere, aus der Mittelprüfung stammende Restmengen eigener Produktion zur Vernichtung an. In Verhandlungen mit der Stadtverwaltung Bad Godesberg konnten wir es dann erreichen, daß die genannten Pflanzenschutzmittel-Reste in der Müllverbrennungsanlage vernichtet wurden. Das Pflanzenschutzamt hatte sich dabei aber zu verpflichten, nur solche chemischen Stoffe anzuliefern, die nicht explosiv waren und auch keine giftigen Dämpfe beim Verbrennungsvorgang erzeugten. Derartige Nachteile waren bei den vorgenannten Präparaten zwar nicht zu erwarten. Dennoch barg die Anlieferung besonders von Versuchspräparaten ein gewisses Risiko. Im Jahre 1973 ereignete sich in der Verbrennungsanlage nach Anlieferung von Pflanzenschutzmitteln durch das Pflanzenschutzamt eine kleine Explosion, die gottlob keinen Schaden anrichtete. Da auch andere Materialien gleichzeitig verbrannt wurden, konnte nicht geklärt werden, ob eines der Pflanzenschutzmittel für die Explosion verantwortlich war. Der für die Anlage verantwortliche Ingenieur ging der Sache auch nicht weiter nach.

Mit Erlaß des Bundes-Abfallbeseitigungsgesetzes vom 7.6.1962 und des Abfallgesetzes für das Land Nordrhein-Westfalen vom 18.12.1973 ist in unserem Gebiet nun auch für die ordnungsgemäße Beseitigung von Pflanzenschutzmitteln eine neue rechtliche Situation eingetreten. Da das Pflanzenschutzgesetz nichts über die Beseitigung von Pflanzenschutzmitteln bestimmt, kommt die in § 1 Abs. 3, Ziffer 1 des Bundes-Abfallbeseitigungsgesetzes festgelegte Einschränkung des sachlichen Geltungsbereiches in diesem Falle nicht zum Zuge. Daher sind die Bestimmungen des Gesetzes und in unserem Bereich des Abfallgesetzes Nordrhein-Westfalen auch auf die Beseitigung von Pflanzenschutzmitteln anzuwenden. Nach § 3 Absatz 3 des Bundes-Abfallgesetzes können aber die zur Beseitigung von Abfällen zuständigen Körperschaften die Beseitigung solcher Stoffe ausschließen, die sie nach Art und Menge nicht mit den in Haushaltungen anfallenden Abfällen beseitigen können. Dazu bestimmt § 4 des Landesabfallgesetzes Nordrhein-Westfalen, daß der im Bundes-Abfallbeseitigungsgesetz vorgesehene Ausschluß von Abfällen von der Beseitigung unbeschadet der Zustimmung der zuständigen Behörde durch Entscheidung im Einzelfalle oder allgemein durch Satzung erfolgen und auf die bezeichneten Abfälle insgesamt oder auch auf Teilmengen erstreckt werden darf. § 10 des Landesabfallgesetzes besagt weiterhin, daß zur Förderung der Beseitigung insbesondere solcher Abfälle, die wegen ihrer Art und Menge nicht mit den in Haushaltungen anfallenden Abfällen beseitigt werden können, das Land die Errichtung zentraler Abfallbeseitigungs-Anlagen verlangen kann.

Wie wir durch Anfragen feststellen mußten, haben diese Bestimmungen zur Folge, daß die Kommunalbehörden Pflanzenschutzmittel nicht mehr zur Verbrennung und schon gar nicht zur Ablagerung auf Mülldeponien annehmen, selbst solche Mittel nicht, die in keine oder nur in Giftabteilung 3 eingestuft sind. Die Ablehnung wird begründet mit dem Hinweis auf die Vorsichtsmaßnahmen, die bei der fachkundigen Ablagerung natürlich auch solcher chemischen Pflanzenschutzmittel beachtet werden müssen und die von den Verantwortlichen als Beweis für die Gefährlichkeit angeführt werden (Verteilung in einer Verdünnung von 0,1 kg/qm, sofortige Übersichtung und Verdichtung mit Müll, strenge Vorsichtsmaßnahmen für diejenigen, die die Verteilung in der Deponie vornehmen). Zum Teil ist die Ablagerung von Sonderabfallstoffen, zu denen die Pflanzenschutzmittel nun gerechnet werden müssen, auch satzungsmäßig ausgeschlossen.

Im Lande Nordrhein-Westfalen besteht nach unseren Feststellungen zur Zeit nur noch eine Möglichkeit, Sonderabfälle ordnungsgemäß zu beseitigen. Im Auftrage der Landesregierung hat der Siedlungsverband Ruhrkohlenbezirk die sogenannte „Zentraldeponie Emscherbruch“ in Gelsenkirchen-

Resse errichtet, die außer Bauschutt und Hausmüll auch Sonderabfallstoffe zu beseitigen bereit ist. Vor der Anlieferung muß aber eine Genehmigung des Trägers der Zentraldeponie eingeholt werden. Diese Genehmigung wird nur erteilt, wenn entweder das Gutachten eines öffentlichen Institutes oder des von der Deponie unterhaltenen Labors darüber vorliegt, ob die angelieferten Stoffe explosiver Art sind oder bei Ablagerung das Grundwasser gefährden können. Wenn das Labor der Deponie das Gutachten abgeben muß, sind zuvor Proben der Stoffe einzusenden. Nach dem Ergebnis des Gutachtens wird dann entschieden, ob die Sonderabfallstoffe mit dem Schutt abgelagert, in einer mit der Fa. Mannesmann gemeinsam betriebenen Verbrennungsanlage in Marl-Hüls verbrannt werden können oder aber - wenn beides nach Art der Stoffe nicht ungefährlich erscheint - in Eisenfässer verpackt in einer Untertag-Deponie der Fa. Kali und Salz in Herfahneurode abgelagert werden müssen. Diese Ablagerung kostet je Tonne 200,- DM. Zuzüglich sind die Anlieferungskosten zu tragen. Wenn seitens des Labors der Zentral-Deponie bescheinigt wird, daß die Sonderabfallstoffe gefahrlos verbrannt werden können, sollen nach Auskunft des technischen Leiters der Deponie auch andere Müllverbrennungsanlagen diese Stoffe zur Vernichtung annehmen. Es bleibt abzuwarten, ob das der Fall ist. Analoge Bescheinigungen privater Institute oder der Industrie werden von der Zentral-Deponie Emscherbruch nicht anerkannt. Bei der Anlieferung ist noch § 12 des Bundes-Abfallbeseitigungsgesetzes zu beachten, wonach Abfälle gewerbsmäßig oder im Rahmen wirtschaftlicher Unternehmen nur mit Genehmigung der zuständigen Behörde eingesammelt oder befördert werden dürfen. Das hat Bedeutung, wenn z.B. Pflanzenschutzmittel eingesammelt und unter Mitwirkung des Pflanzenschutzamtes zu der Zentral-Deponie befördert werden sollen. Ein Fuhrunternehmen hätte vorher die geforderte Genehmigung einzuholen. Wenn die Mittel im LKW des Pflanzenschutzamtes befördert würden, wäre das nach meinen Feststellungen nicht erforderlich, auch wenn die entstandenen Kosten von den Beseitigungspflichtigen ersetzt werden. Seitens des Pflanzenschutzamtes wurden bisher keine Pflanzenschutzmittel bei der Deponie angeliefert. Es müssen also noch Erfahrungen gesammelt werden. Wir haben uns in Rundschreiben an die Außendienststellen der Landwirtschaftskammer und an die Pflanzenschutzberater erboten, bei der Beseitigung von Pflanzenschutzmittel-Resten mitzuwirken. Soweit von dieser Seite und wiederum aus der Versuchstätigkeit Reste von Pflanzenschutzmitteln anfallen, wollen wir mit der vorgenannten Zentral-Deponie in Verbindung treten und über eine gesammelte Anfuhr verhandeln. Ich erhoffe mir, daß die Deponie mit der Zeit Erfahrungen über die Eigenschaften der wesentlichsten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe hinsichtlich Brennbarkeit und Wassergefährdung sammelt und

das Genehmigungsverfahren fürderhin schnell abzuwickeln sein wird. Es wäre auch zu überlegen, ob man mit der Verwaltung der Deponie zu grundsätzlichen Abmachungen über die Beseitigung von Pflanzenschutzmitteln dergestalt kommen kann, daß man schon vorab Proben der in unserem Gebiet am häufigsten eingesetzten Wirkstoffe oder Wirkstoffgruppen einsendet und um möglichst kostenlose Untersuchung bittet, in welcher Weise eine Vernichtung solcher Chemikalien möglich ist. Das könnte das Verfahren der Anlieferung wahrscheinlich am wesentlichsten vereinfachen. Vielleicht läßt es sich auch erreichen, daß bei neuen Wirkstoffen die Angaben des Herstellers doch anerkannt werden. Was die Vernichtung der geleerten Pflanzenschutzmittel-Behälter anbetrifft, so bestehen keine grundsätzlichen Probleme. Die Präparate werden heutzutage fast alle in Kunststoffverpackungen geliefert, die auch von den Verbrauchern verbrannt werden können. Spritzpulver sind zudem in Kunststoffbeuteln verpackt, so daß die Verpackungsbehälter keine Pflanzenschutzmittel-Reste aufweisen und vielfach noch zu anderen Zwecken benutzt werden.

Lassen Sie mich zum Schluß aber noch auf ein weiteres Problem eingehen, das sich in diesem Zusammenhang stellt. Sie hörten, daß Packungen nicht mehr brauchbarer Pflanzenschutzmittel bei den gewerblichen Erzeugern pflanzlicher Produkte nur selten anfallen. Anders steht es aber mit Resten von Brühemengen, die nach Behandlung der Flächen in den Fässern der Spritzen übrig bleiben. Kein Landwirt, Gärtner oder Forstwirt kann den Brüheinsatz so genau auf den wirklichen Verbrauch abstimmen, daß nicht stets gewisse Brühemengen übrig bleiben. Was geschieht nun hiermit? Kleinere Brühereste mit Fungiziden oder Insektiziden lassen sich allenfalls noch auf der Behandlungsfläche zusätzlich verteilen. Herbizidbrühen würden aber infolge Überdosierung auch schon in geringeren zusätzlichen Mengen zu Schäden an den Kulturen führen. Sicherlich entledigen sich die Praktiker dieser Mengen durch Entleerung auf Nichtkulturflächen wie Wege, Feldraine und Ödland. Ich sehe auch praktisch keine andere Möglichkeit. Wir weisen aber stets darauf hin, daß die Brühereste dann auf solchen Flächen möglichst verteilt angebracht werden und nicht einfach im Stehen aus dem geöffneten Hahn auslaufen. Blanke Erdfächen auf Wegen und an Feldrändern lassen erkennen, wo Herbizid-Brühen in dieser Weise abgeflossen sind. Wir machen die Praktiker auch stets darauf aufmerksam, daß die Brühereste nicht in Straßengraben oder gar in Abflüsse gelangen dürfen, was auch besonders beim Ausspülen der Fässer in den Höfen zu beachten ist. Es besteht kein Zweifel, daß das Ausbringen bienengefährlicher Mittel auf Ödflächen mit blühenden Pflanzen einen Verstoß gegen die Bienenschutz-Verordnung darstellt. Auch hierauf wird immer wieder hingewiesen. Am ehesten bleiben größere Brühemengen bei der Be-

handlung landwirtschaftlicher Flächen übrig und hier überwiegt der Einsatz von Bodenherbiziden und Fungiziden, die auch bei größerer Menge auf den Boden gebracht keine Gefährdung etwa des Grundwassers erwarten lassen, soweit die Brühemenge nicht oberflächlich in Gräben oder gar Gewässer abfließen. Zwei solche Fälle haben wir allerdings feststellen müssen. In einem Falle hatte ein Lohnunternehmer nach Behandlung von Getreideflächen mit dem Ätzmittel Artit die übrig gebliebene Brühemenge so abfließen lassen, daß Teile davon in einen Graben und von hier in ein Fischgewässer gelangten. Schon nach kurzer Zeit schwammen tote Fische auf der Wasseroberfläche. In einem anderen Falle beschwerte sich ein Landwirt darüber, daß er das Vieh nicht zur Tränke führen konnte, weil das Gewässer nach Chemie roch. Auch hier hatte der Nachbar in unvorsichtiger Weise eine größere Menge Restbrühe so ablaufen lassen, daß sie in einen Bach floß. Im ersteren Fall wurde der Lohnunternehmer von der zuständigen Ordnungsbehörde mit einer Ordnungstrafe belegt. Außerdem hatte er dem Fischereipächter den Schaden zu ersetzen. Derartige Vorkommnisse müssen naturgemäß weitestgehend ausgeschaltet werden. Das gleichmäßige Ausbringen von Brühemengen auf Nichtkulturland erscheint aber wenigstens für die landwirtschaftliche Praxis die einzig mögliche Weise der Beseitigung. Als unbedenkliche Alternative ergäbe sich sonst nur die Beseitigung von Brüheresten in einem Verfahren, wie es bei den Pflanzenschutzämtern durchgeführt wird, die z.B. bei der amtlichen Prüfung von Geräten und Geräteteilen größere Brühemengen schadlos beseitigen müssen. Hier werden die Brühen in Betonwannen geleitet. Nach Verdunstung des Wassers schlägt sich die chemische Substanz an den Wänden und auf dem Boden der Wannen nieder und kann nach Abtrocknen abgeschürft und anderweitig vernichtet werden. Solche Einrichtungen sind aber für die Praxis kaum denkbar.

Meine sehr geehrten Damen und Herren, ich habe mich bemüht, Ihnen einen kurzen Abriss über die praktischen Erfahrungen des Pflanzenschutzamtes der Landwirtschaftskammer Rheinland bezüglich der Beseitigung von Pflanzenschutzmitteln zu geben. Sie werden sicherlich erkannt haben, daß sich hier kein mengenmäßiges Problem darbietet und der amtliche Pflanzenschutzdienst sich bemüht, die Praxis über die Notwendigkeit und Möglichkeiten der ordnungsgemäßen Beseitigung von Pflanzenschutzmittel-Resten aufzuklären. Ich habe Ihnen von einigen Fällen berichtet, wo die Beseitigung nicht ordnungsgemäß erfolgte und wo auch Schäden entstanden sind. Ich glaube aber, auch sagen zu dürfen, daß die Landwirte, Gärtner und Forstleute sich doch mehr und mehr auch ihrer Verantwortung darüber bewußt werden, daß sie die Umwelt durch unachtsames Handeln und sei es auch nur im kleinsten Rahmen, nicht beeinträchtigen dürfen.

Ich danke Ihnen für Ihre Aufmerksamkeit.

R. Wachendorff
Landwirtschaftskammer Rheinland
— Pflanzenschutz —
53 Bonn-Bad Godesberg 1
Mittelstr, 99

Versickerungsprüfungen nach Merkblatt 37

— erste Erfahrungen —

von H. Maier-Bode

1. Einführung

Beim zweiten Fachgespräch „Gewässer und Pflanzenschutzmittel“ im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem, im Juni 1972 hat N. Drescher über eine erste Versuchsanordnung zur Prüfung der Auswaschung von Pflanzenschutzmitteln aus dem Boden berichtet. Das Verfahren ist inzwischen (1973) im Merkblatt Nr. 37 der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft als Richtlinie zur Prüfung des Versickerungsverhaltens von Pflanzenschutzmitteln veröffentlicht worden. Die Ergebnisse der Versickerungsprüfung sollen bei der Beurteilung der Pflanzenschutzmittel im amtlichen Zulassungsverfahren berücksichtigt werden.

Seit dem Frühjahr 1974 laufen in meinem Rückstandslaboratorium in Rickenbach Versickerungsprüfungen mit diesem Verfahren. Über die dabei bisher gesammelten Erfahrungen wird im folgenden berichtet.

2. Zur Frage der „repräsentativen Vertreter“

Für diese Untersuchungen standen mir etwa 200 Handelspräparate in Verkaufspackungen von 20 Pflanzenschutzmittel-Hersteller- bzw. Vertriebsfirmen zur Verfügung. Diese Formulierungen enthalten zwischen einem und fünf von etwa 100 unterschiedlichen Wirkstoffen, z.B. aus den Reihen der der insektiziden Chlorkohlenwasserstoffe, Phosphorsäure- und Carbaminsäurederivate, der fungiziden Dithiocarbaminsäure-, Phthalsäureabkömmlinge, der organischen Zinnverbindungen, der herbiziden halogenierten Carbonsäure-, Aryloxyalkancarbonsäure-, Carbaminsäure-, Triazin-, Uracilderivate und andere.

Es konnte angenommen werden, daß sich ein und derselbe Wirkstoff in gleich oder ähnlich zusammengestellten Formulierungen im Versickerungsverhalten gleicht oder ähnelt. Daher empfahl es sich zur Rationalisierung der Laborarbeit, von gleichen oder vergleichbaren Formulierungen ein und desselben Wirkstoffs zunächst nur einige „repräsentative Vertreter“ zu untersuchen. Bei übereinstimmenden Ergebnissen konnten dann diese „repräsentativen Resultate“ auf andere vergleichbare Formulierungen übertragen werden.

Herr Professor Dr. F. Herzel vom Institut für Wasser-, Boden- und Luft-

hygiene des Bundesgesundheitsamtes half mir bei der Auswahl der „repräsentativen Vertreter“, in dem er mir, ohne daß ich Einsicht in die den Ämtern von den Pflanzenschutzmittel-Firmen vertraulich mitgeteilten Präparate-Zusammensetzungen zu nehmen brauchte, eine Aufstellung der nach seiner Meinung in den einzelnen mir vorliegenden Formulierungen zunächst „zu prüfenden“ und „nicht zu prüfenden“ Wirkstoffe übergab. Ich bin Herrn *Herzel* für diese Hilfe sehr dankbar. Wir waren auch darüber einig, daß auf die Einbeziehung von Formulierungsbestandteilen, von denen die Versickerung bedenklicher Mengen wegen ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften nicht zu erwarten war, z.B. von Kupferoxychlorid oder von elementarem Schwefel, verzichtet werden konnte. Auf diese Weise konnte das Arbeitsprogramm auf die Prüfung von etwa 150 Formulierungen reduziert werden.

3. Der Versickerungstest

Im wesentlichen wurde nach der Richtlinie des BBA-Merkblattes Nr. 37 gearbeitet. Abb. 1 zeigt die Apparatur in schematischer Darstellung. Die unten konisch verengte, mit einem etwa 15 mm weiten Auslaufrohr versehene Leaching-Säule ist im zylindrischen Teil 350 mm lang und hat einen inneren Durchmesser von 50 mm. Ihr Auslaufrohr ragt durch die Öffnung einer lose auf dem Auffanggefäß sitzenden Polyäthylenverschlußkappe in das Auffanggefäß für das Sickerwasser, einen Mischzylinder von 500 ml Inhalt. Ein zweiter Mischzylinder gleichen Fassungsvermögens dient als Vorratsgefäß für das Beregnungswasser. Dieses wird mittels einer Schlauchpumpe auf die mit einer Glasfritte G 2 von 500 mm Durchmesser bedeckten Bodensäule im Leaching-Gefäß befördert.

Der Versickerungstest wird mit jeder zu untersuchenden Formulierung an drei verschiedenen Standardböden durchgeführt. Diese können bei der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUFA) in Speyer bezogen werden. Ihr Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff, an abschlämmbaren Teilen und ihr p_H soll innerhalb der im BBA-Merkblatt Nr. 37 genannten Grenzen liegen. Die mir von der LUFA, Speyer, gelieferten Böden wurden von dieser Anstalt durch die Tab. 1 in zusammengestellten Merkmale charakterisiert.

Tab. 1: Charakterisierung der verwendeten Standardböden

Bezeichnung des Bodens		Organisch gebundener Kohlenstoff	Abschlämmbare Teile	p_H
Nr.	Art	%	(< 0,02 mm) %	
2.1	Sand	0,80	4,2	7,0
2.2	Sand	2,58	10,1	6,8
2.3	sandiger Lehm	1,0	19,5	5,2

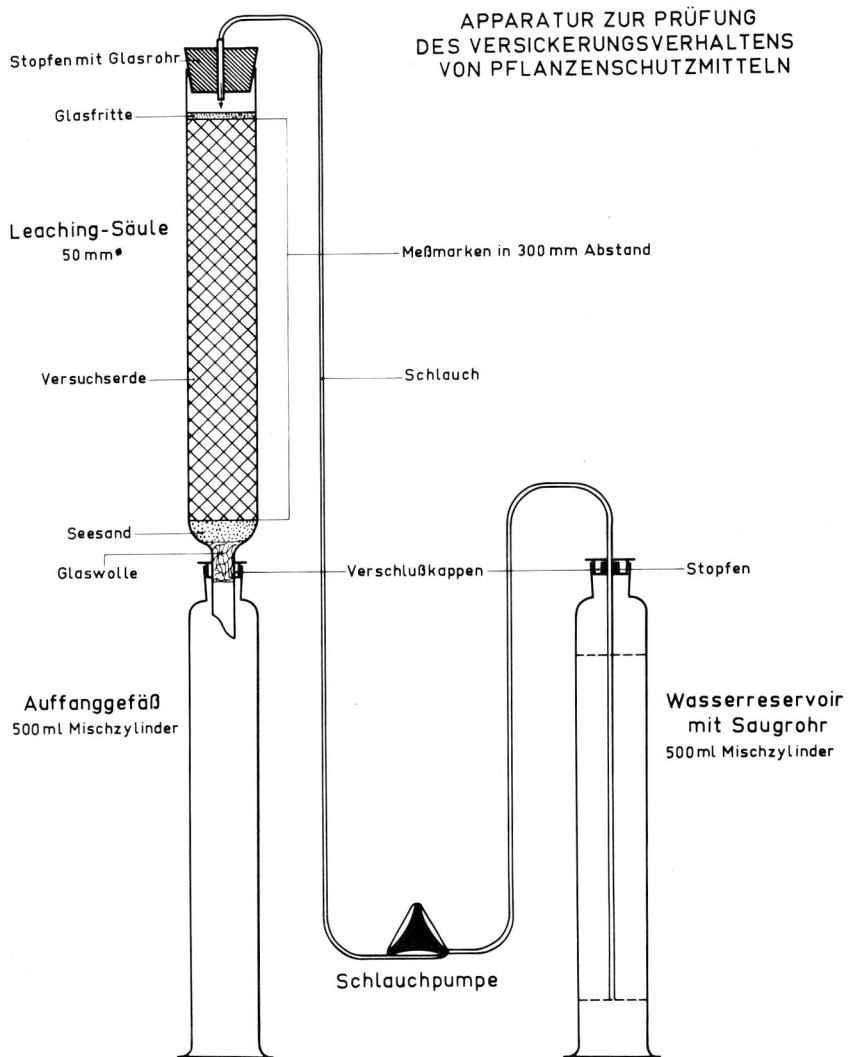


Abbildung 1

Die Beregnung der Bodensäulen (von 30 cm Höhe und $19,6 \text{ cm}^2$ Oberfläche) erfolgte in allen Fällen durch kontinuierliche Aufgabe von 400 ml vollentsalztem Wasser innerhalb von 48-50 Stunden unter Verwendung einer „Multi Channel Mikro Pumpe MP 12“ von der Apparatebaufirma Oskar Hörle, Viernheim, einer Schlauchpumpe mit 12 Schläuchen von 2 mm Durchmesser. Die Beregnungsgeschwindigkeit läßt sich durch Wahl der inneren Durchmesser von Schlauch und Glasrohr regulieren, durch welche das Wasser aus dem Vorratsgefäß gepumpt wird. Die Versuche werden bei 18 bis 20°C Raumtemperatur durchgeführt. 400 ml Beregnung im Versuch entsprechen einer Niederschlagsmenge von ungefähr 200 mm in zwei Tagen. Das ist die in Mitteleuropa durchschnittliche Regenmenge in 3-4 Monaten (*Drescher, 1972*). Die Beregnungsversuche werden also mit Bezug auf die Regenmenge unter sehr harten Bedingungen durchgeführt.

Die einzelnen Pflanzenschutzmittel wurden an den drei Bodenarten mit der gleichen Aufwandmenge geprüft, im allgemeinen entsprechend der höchsten praktisch empfohlenen Dosierung. 1 kg/ha in der Praxis entspricht im Beregnungsversuch $196 \mu\text{g}/19,6 \text{ cm}^2$ Bodenoberfläche, 1 l/ha demgemäß $196 \mu\text{l}/19,6 \text{ cm}^2$ Bodenoberfläche. Wegen der großen Unterschiede bei der Praxisdosierung der einzelnen Pflanzenschutzmittel sind ihre Aufwandmengen im Versickerungstest sehr verschieden, sie lagen bei unseren Untersuchungen etwa zwischen $30 \mu\text{g}$ und 40 mg , berechnet auf den Wirkstoffgehalt im Mittel.

Die Füllung der Säulen mit Boden, die Aufgabe der Pflanzenschutzmittel und die Beregnung erfolgte, wie im BBA-Merkblatt Nr. 37 beschrieben ist. Von besonderer Bedeutung für die Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse ist die gleichmäßige Füllung der Säulen mit dem lufttrocknen, gesiebten Boden (DIN-Sieb Nr. 6, 36 Maschen/ cm^2). Gut bewährt hat sich beim Einfüllen des Bodens der Vibrator „Vibro-Fix“ der Firma JANKE & KUNKEL, IKA-Werk, Staufen i.Br.

Im BBA-Merkblatt Nr. 37 wird gefordert, daß 2 % der in die Versickerungsprüfung eingesetzten Wirkstoffmenge im anfallenden Sickerwasser (bei uns 400 ml) „noch gut nachgewiesen werden können“. Von $30 \mu\text{g}$ Wirkstoff (der bei unseren Versuchen niedrigsten Aufwandmenge) müssen also in 100 ml Wasser (dem bei uns pro Analyse meistens eingesetzten Anteil des Sickerwassers) $0,15 \mu\text{g}$ Wirkstoff analytisch bestimmbar sein. Die untere Bestimmungsgrenze des Analysenverfahrens muß also bei höchstens $1,5 \mu\text{g/l}$ Wasser liegen. Bei mehr als $200 \mu\text{g}$ Wirkstoff-Einsatz (den bei unseren Versuchen weitaus am meisten vorkommenden Aufwandmengen) kann sie mehr als $10 \mu\text{g/l}$ Wasser betragen.

Diese Bestimmungsgrenzen lassen sich mit den bekannten Methoden der Rückstandsanalytik im allgemeinen ohne Schwierigkeit erreichen. In

meinem Rückstandslaboratorium sind nebeneinander gleichzeitig 24 Leaching-Säulen in Betrieb. Jede Formulierung wird mit Wiederholung an den drei Standardböden geprüft. Für jede Formulierung werden also 6 Leaching-Säulen benötigt. In den vorhandenen 24 Säulen können also gleichzeitig 4 Formulierungen bearbeitet werden. Hierfür (also für die Versickerungsprüfung von 4 Formulierungen) braucht eine gut ausgebildete Laborkraft von der Versuchsvorbereitung bis zur rechnerischen Auswertung der analytischen Meßergebnisse mindestens eine Woche. Bei dieser Angabe ist die oft erforderliche Zeit für die Einarbeitung in die Analysenmethode nicht berücksichtigt.

4. Beurteilung des Verfahrens

Der Versickerungstest nach Merkblatt Nr. 37 der BBA ist apparativ und in der Handhabung unkompliziert. Für die Erzielung von reproduzierbaren Ergebnissen ist die gleichbleibende Beschaffenheit der Standardböden Voraussetzung. Deshalb kann auf die im Merkblatt geforderte Entfernung größerer Bestandteile aus dem vorher an der Luft getrockneten Boden durch Sieben (DIN-Sieb Nr. 6) nicht verzichtet werden. Entscheidend für vergleichbare Ergebnisse ist auch die gleichmäßig dichte Füllung der Leaching-Säulen, die in einem Laboratorium zweckmäßig immer von derselben Person vorgenommen wird.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse befriedigt. In der Gegend von 50 % Wirkstoff-Durchlauf, bezogen auf die eingesetzte Wirkstoff-Menge, kann bei Parallelversuchen mit 10 bis 20 % Streuung gerechnet werden. Deshalb ziehen wir für den Vergleich des Versickerungsverhaltens der Pflanzenschutzmittel nach diesem Verfahren der prozentualen Angabe des ermittelten Durchlaufs die Einordnung der Versuchsergebnisse in Gruppen, gemäß Tabelle 2 vor.

Tab. 2: Einteilung der Pflanzenschutzmittel nach ihrem Versickerungsverhalten in vier Gruppen

Gruppe Wirkstoffgehalt des Sickerwassers in % der bei der Versickerungsprüfung verwendeten Wirkstoffmenge

I	maximal	2
II	> 2 bis	10
III	> 10 bis	50
IV	> 50 bis	100

An zahlreichen unserer Untersuchungsergebnisse konnten wir den erheblichen Einfluß der Wasserlöslichkeit der Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe auf das Versickerungsverhalten ihrer Formulierungen erkennen. Bei der

Prüfung der Formulierungen von Wirkstoffen verschiedenster chemischer Konstitution, als deren Wasserlöslichkeit in der Literatur Werte zwischen 0,03 und 400 ppm oder „praktisch unlöslich“ angegeben ist, ergab die Analyse der Sickerwässer aus den drei Standardböden (Tab. 1) übereinstimmend keinen nachweisbaren Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff-Gehalt oder weniger als 2 % der in die Versuche eingesetzten Wirkstoffmengen. Die Sickerwässer können also im Hinblick auf die im BBA-Merkblatt Nr.37 geforderte untere Nachweisgrenze von „2 % der eingesetzten Menge im Ablauf“ als praktisch frei von Wirkstoff betrachtet werden. Wir fanden aber auch leicht wasserlösliche Wirkstoffe, die bei der Versickerungsprüfung ihrer Formulierungen von den drei Standardböden zurückgehalten wurden oder auch nur den leichten Sandboden 2.1 in mehr oder weniger großen Anteilen passierten. In allen Fällen liefen Wirkstoffe, die im Versickerungstest ihrer Formulierungen durch Standardboden 2.1 zurückgehalten wurden, unter den gleichen Prüfungsbedingungen erst recht nicht durch die Böden 2.2 und 2.3. Passierte ein Wirkstoff beim Versickerungstest seiner Formulierung den Standardboden 2.1, so waren in vielen Fällen die Sickerwässer aus den Böden 2.2 und 2.3 im Parallelversuch mit der gleichen Formulierung frei von nachweisbaren Wirkstoffmengen. Die Beurteilung des Versickerungsverhaltens mehrerer gleich oder ähnlich zusammengesetzter Formulierungen ein und desselben Wirkstoffs nach den Ergebnissen der Untersuchung „repräsentativer Vertreter“ scheint aus folgenden Gründen möglich:

1. Ergebnisse von Paralleluntersuchungen im Bereich von 50 % Durchlauf, bezogen auf den Wirkstoff-Einsatz, stimmen mit etwa 10-20 % Streubreite überein.
2. Bei der Prüfung von Wirkstoffen mit verhältnismäßig geringer Wasserlöslichkeit werden auch bei verschiedenartiger Formulierung, wie wir an vielen Beispielen feststellten, übereinstimmend analytisch wirkstofffreie Sickerwässer erhalten.
3. Wie Tab. 3 an den prozentualen Versickerungsergebnissen von je drei unterschiedlich zusammengesetzten, aus verschiedenen Herstellerbetrieben stammenden Formulierungen zweier Wirkstoffe (A und B) beispielsweise zeigt, ist die Art der Formulierung hier ohne großen Einfluß auf das Versickerungsverhalten in den drei Standardböden. Umso mehr kann man also bei gleich oder ähnlich zusammengesetzten Formulierungen eines Wirkstoffs gleiches oder ähnliches Versickerungsverhalten erwarten.

Tab. 3: Beispiele der prozentualen Versickerungsergebnisse verschiedener Formulierungen ein und desselben Wirkstoffs, angegeben in % durchgelaufenen Wirkstoffs vom eingesetzten Wirkstoff

Bezeichnung	Wirkstoff eingesetzt μg	Formulierung Art ¹⁾	% Versickerung im Boden		
			2.1	2.2	2.3
A	392	SpC	103	8,5	105
	441	SpP	100	13,9	95,2
	411	SpC	102	13,4	91,5
B	533	SpC	15,9	4,9	17,4
	441	SpP	20,9	5,2	23,8
	196	SpC	16,8	3,1	17,9

¹⁾ SpC = Spritzkonzentrat

SpP = Spritzpulver

Die Frage, bis zu welchem Grade aus den Ergebnissen von Versickerungsuntersuchungen nach Merkblatt Nr. 37 auf das Versickerungsverhalten der Pflanzenschutzmittel bei der Anwendung in der Praxis, und damit auf eine etwaige potentielle Gefährdung von Grund- und Trinkwasser gefolgert werden kann, ist nicht Gegenstand meiner Untersuchungen.

Prof. Dr. habil. H.Maier-Bode
7881 Rickenbach
Tannenweg 7

Problematik der Verhaltensprüfung von Pflanzenschutzmitteln im Oberflächenwasser

von G. Schmidt

Mein Vorredner, Herr Prof. Maier-Bode, hat soeben über die Ergebnisse und Erfahrungen aus einem Modellversuch berichtet, der das Versickerungsverhalten von Pflanzenschutzmitteln im Boden beschreibt. Eine entsprechende Untersuchungsmethode gibt es auch schon für die Bestimmung der Beständigkeit von Wirkstoffen im Boden. Damit in beiden Fällen reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden und eine wertbare Aussage möglich wird, die für unsere Bodenverhältnisse Gültigkeit hat, muß mit standardisierten Böden gearbeitet werden, die in gewissem Maße repräsentativ für die deutschen Verhältnisse sind. Drei ausgewählte Böden werden zu diesem Zweck von der **Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt Speyer** bereitgehalten.

Das Pflanzenschutzgesetz sieht jedoch auch die Vorlage von Daten über das Verhalten von Pflanzenschutzmitteln im Wasser vor. Hierzu steht uns kein biologisches Standardmedium zur Verfügung. Während es sicherlich nicht sonderlich schwierig wäre, sich auf die chemische Zusammensetzung eines Standardwassers zu einigen, bereitet der Anteil der Mikroflora hier erhebliche Schwierigkeiten. Standversuche mit verschiedenen Oberflächenwässern wie sie z.B. auch von *Eichelberger u.a.* beschrieben werden, haben das durch ihre stark divergierenden Abbauleistungen bewiesen. Gelangt ein Pflanzenschutzmittel in ein Gewässer, so wird sein Abbau nicht nur durch Mikroorganismen, sondern auch durch Hydrolyse und photolytische Zersetzungen bewirkt. Daneben spielen auch noch Vorgänge wie Verdampfung, Codestillation mit Wasser und Adsorption an Sedimente und Trübstoffe eine wichtige Rolle. Bei der Bewertung aller dieser Einflüsse ist man jedoch zu dem Schluß gekommen, daß der biologische Abbau in einem Gewässer vielfach den wichtigsten Beitrag zur Eliminierung eines Wirkstoffes leistet. Wir haben daher zunächst nach einem Verfahren, das im Detergentiengesetz beschrieben ist, eine mikrobielle Mischflora erzeugt. Die Abb. 1 zeigt den Aufbau und die Funktion der Anlage, die im wesentlichen darin besteht, daß durch eine Nährlösung ein Luftstrom geleitet wird und eine Mammutpumpe die gesamte Flüssigkeit in der Apparatur ständig umpumpt. Die Keime aus der Außenluft reichern sich in dem nährstoffhaltigen Medium an und bilden später einen dicken Schlamm.

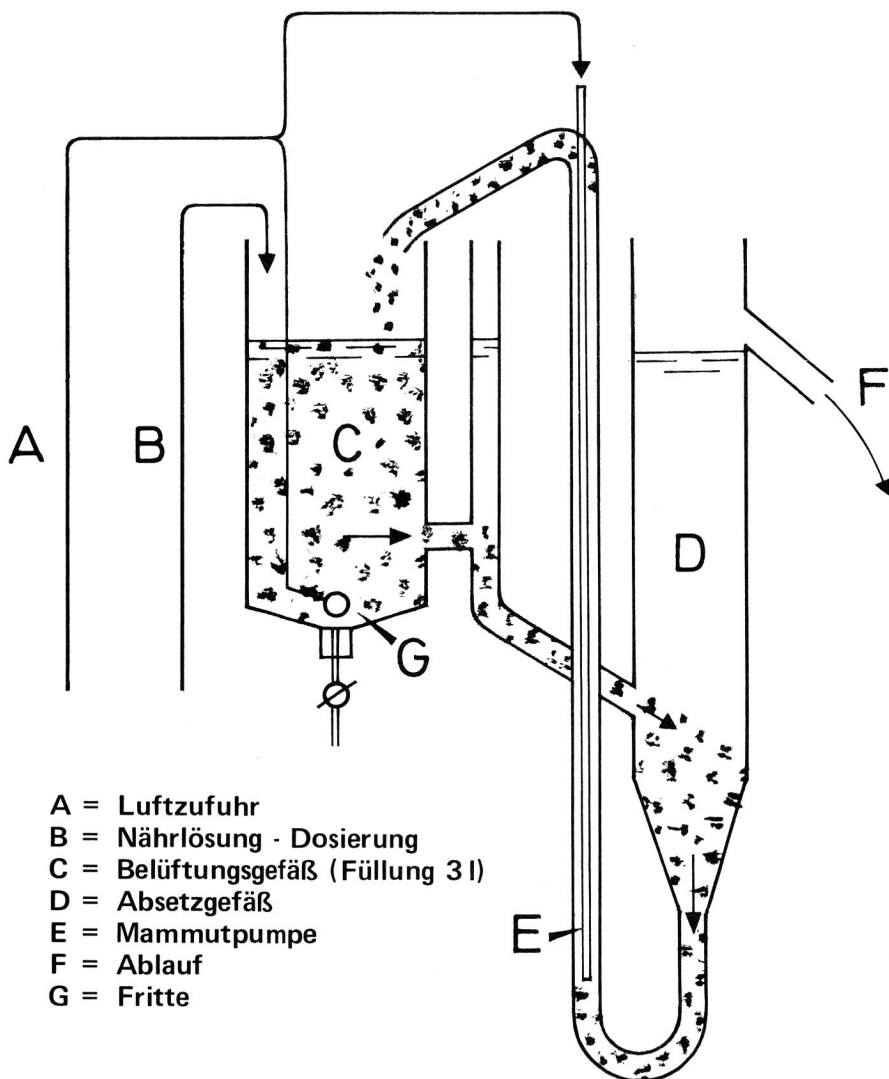


Abbildung 1

Wir haben zuerst mit einer modifizierten Anlage gearbeitet, die keinen kontinuierlichen Zu- und Ablauf besaß. In diesem statischen System kam die Keimentwicklung bald zum Stillstand und wenige Zeit später starb die gesamte Flora ab. Erst nach dem ein ständiger Durchfluß erfolgte, gelang die Anzucht eines Belebtschlammes.

Bei diesen Abbauprüfungen arbeiteten wir mit 500 ml - Enghalsgerlen-

meyerkolben, die auf einer Schüttelmaschine ständig in Bewegung gehalten wurden, damit eine ausreichende Sauerstoffversorgung des Schlammes gewährleistet war. In den Gefäßen befanden sich 100 ml einer 3 %-igen Belebtschlamm suspension, die mit 1 ppm Parathion versetzt wurde. Am Versuchsbeginn wurden einmalig 100 mg Pepton zugegeben. Daneben lief als Vergleichsversuch eine Abbaureihe in reinem Leitungswasser mit. Sie sollte zeigen, welchen Einfluß Hydrolyse, photolytische Zersetzung und Codestillation bei der Abnahme der Wirkstoffmenge im Versuchsgefäß haben.

Die Abb. 2 zeigt den starken Unterschied im Abbauverhalten bei Parathion mit und ohne Pepton-Zusatz. Ohne Pepton-Zusatz findet man nach 96 Stunden noch 48 % der Ausgangsmenge; im anderen Falle sind es nur noch 9 %. Die 3. Kurve beschreibt das Verhalten des Wirkstoffes in reinem Leitungswasser; hier werden nach dem gleichen Zeitraum noch 91 % der eingesetzten Menge wiedergefunden. Diese Abbaukurven stammen vom Beginn unserer Experimente. Im Laufe der Zeit stellte sich jedoch heraus, daß die Abbauleistungen starken Schwankungen unterworfen sind. Um ein System mit möglichst reproduzierbaren Verhältnissen zu finden, haben wir einige Versuchsparameter variiert. Dazu gehört der Einsatz verschiedener Schlammkonzentrationen, und zwar fanden Mengen zwischen 1 - 40 % (3 bis 120 mg Feststoffgehalt) Verwendung. Neben der einmaligen Fütterung mit 100 mg Pepton wurde auch eine tägliche Pepton-Dosierung von 10 mg geprüft. Doch alle diese Änderungen hatten keinen gravierenden Einfluß auf das Abbauverhalten und vor allem auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Versuchsserien, bei denen vorher der Belebtschlamm filtriert und nur das klare Filtrat eingesetzt wurde, zeigten zwar nach 48 Stunden eine starke Trübung durch die nachgewachsene Mikroflora, aber das Verhalten des Systems zeigte keine signifikanten Unterschiede zu den vorangegangenen Serien.

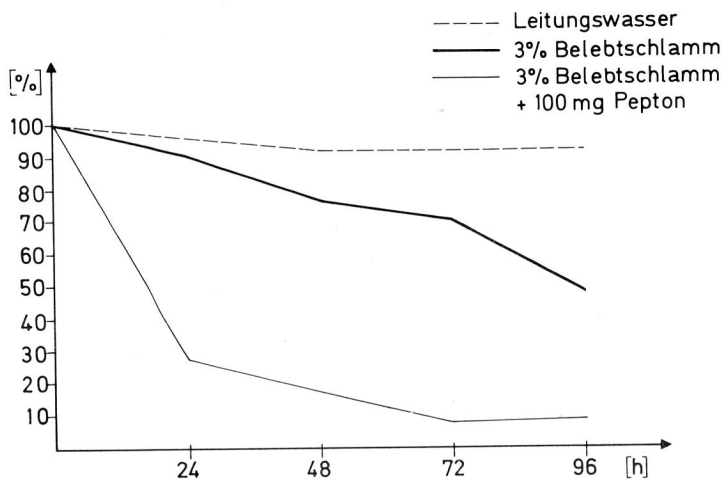
Während mit Hilfe des Parathions als Testsubstanz verschiedene biologische Systeme auf Ihre Leistungsfähigkeit geprüft wurden - hiervon wird später noch die Rede sein - haben wir andererseits auch eine Reihe anderer Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe auf ihre Beständigkeit gegenüber dem beschriebenen Detergentiengesetz - Belebtschlamm untersucht.

Zunächst waren es noch einige Phosphorsäureester. Malathion beispielsweise bereitete uns dabei wenig Kopfzerbrechen; denn selbst in reinem Leitungswasser waren nach 168 Stunden nur noch 13 % der Ausgangsmenge zu finden. Mit Belebtschlamm wurden nach der gleichen Zeitspanne weniger als 1 % gefunden. Schon nach 48 Stunden war hier der Gehalt auf 5 % der Ausgangsmenge gesunken.

Mit den als recht beständig bekannten Wuchsstoff-Herbiziden MCPA,

Abb. 2

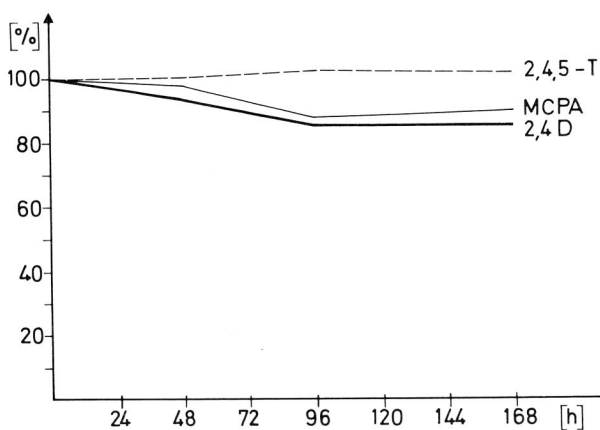
Parathion-Abbau



500ml-Erlenmeyer auf Schüttelmaschine, 100ml 3% Belebtschlamm, 1ppm Wirkstoff

Abb. 3

Abbau von Wuchsstoff-Herbiziden



500ml-Erlenmeyer auf Schüttelmaschine, 100ml 3% Belebtschlamm, 100mg Peptonzusatz, 1ppm Wirkstoff

2,4-D und 2,4,5-T konnten die gleichen Resultate verständlicherweise nicht erzielt werden. Die Abb. 3 zeigt die entsprechenden Abbaukurven, die den Wirkstoff 2,4,5-T als den stabilsten ausweisen, da nach 168 Stunden kein Abbau stattgefunden hatte. 2,4-D hingegen besitzt bei diesem Vergleich eine gewisse Abbauneigung; denn nach 168 Stunden konnten nur noch 85 % der Ausgangsverbindung nachgewiesen werden. Der Wirkstoff MCPA nimmt eine Zwischenstellung ein. Hier werden nach dem gleichen Zeitraum noch 91 % des in den Versuchen eingesetzten Wirkstoffs gefunden. Die aus diesen Versuchsergebnissen erzielte Differenzierung im Abbauverhalten der hier genannten Phenoxyalkansäuren wird durch Untersuchungen von Oberflächenwasserproben durch andere Autoren bestätigt.

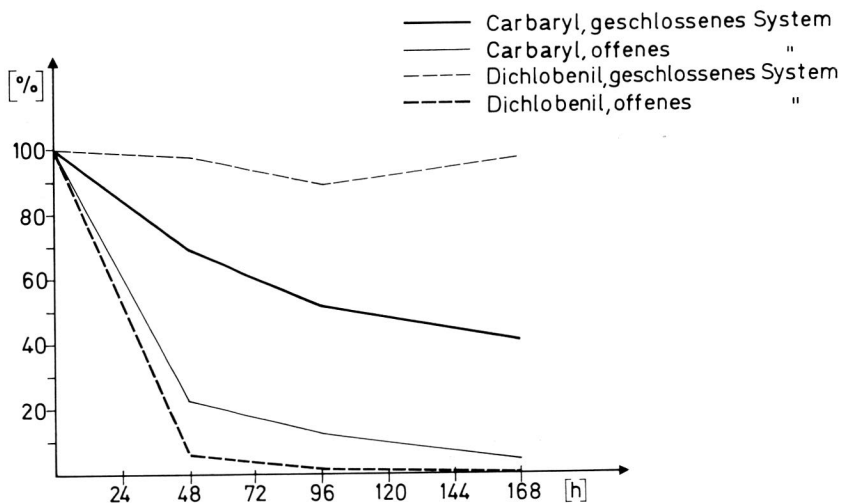
Eine wichtige Gruppe von Herbiziden sind die Triazine. Bei den in unsere Untersuchungen einbezogenen Wirkstoffen **Atrazin**, **Terbutryn** und **Desmetryn** ließ sich jedoch kein nennenswerter Abbau erkennen, zumal hier die Analysenwerte starken Streuungen unterworfen waren.

Bei Abbauversuchen mit dem Insektizid Carbaryl wurden in der Versuchsserie mit reinem Leitungswasser nach 168 Stunden nur noch 4 % der Ausgangsmenge wiedergefunden. Unsere Erfahrungen mit dieser Substanz ließen die Vermutung aufkommen, daß es sich hierbei nicht nur um ein hydrolytischen Abbau handeln mußte, sondern auch um eine Codestillation mit Wasser. Wir haben daraufhin den Versuch im geschlossenen Erlenmeyerkolben wiederholt. Die Abb. 4 zeigt den Kurvenverlauf im geschlossenen und offenen System. Im geschlossenen System sind nach 168 Stunden noch 41 % Wirkstoff vorhanden. Das ist ein deutlicher Unterschied zu der Versuchsserie im offenen Gefäß.

Beim Wirkstoff Dichlobenil ist der Effekt aber noch wesentlich stärker ausgeprägt. Im offenen System läßt sich hier nach 168 Stunden überhaupt kein Wirkstoff mehr nachweisen. Im anderen Falle werden nach der gleichen Zeitspanne noch 97 % der eingesetzten Wirkstoffmenge gefunden. Diese Versuchsergebnisse führen zu der Konsequenz, daß Pflanzenschutzmittel, die schon bei Raumtemperatur weitgehend mit Wasser aus dem offenen Versuchsgefäß codestillieren, nur schwer unter praxishere Bedingungen auf ihre Abbaufähigkeit hin untersucht werden können.

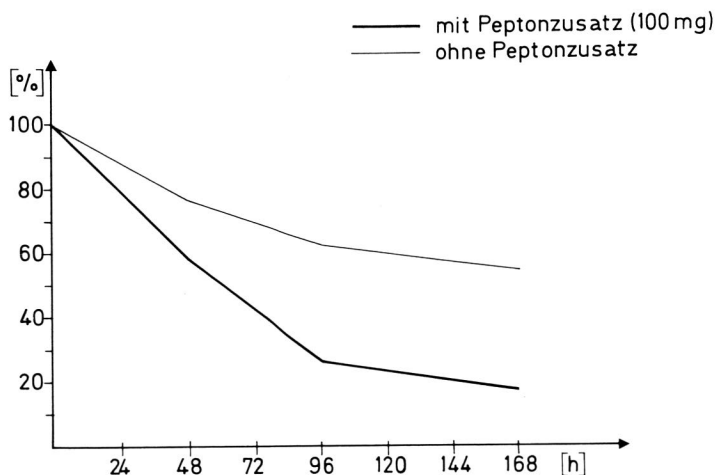
Die bei uns am intensivsten untersuchte Verbindung war das Parathion. Wir haben diese Substanz auch bei einer Reihe von Anbauversuchen mit anderen Bakterienmischkulturen eingesetzt. Hierbei verwendeten wir u.a. eine wäßrige Bakteriesuspension, die wir aus 2 unserer Standardböden herstellten. Dazu wurden 100 g Boden in 1 l Leitungswasser gegeben und unter gelegentlichem Umschütteln 3 Tage stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren wurden 100 ml des Filtrats in einem 500 ml Erlenmeyerkolben mit 1 ppm Wirkstoff versetzt. Die Abb. 5 zeigt zwei Abbaukurven von Para-

Abb.4 Verhalten von Carbaryl und Dichlobenil



500ml-Erlenmeyer auf Schüttelmaschine, 100ml Leitungswasser, 1ppm Wirkstoff

Abb.5 Parathion-Abbau



500ml-Erlenmeyer auf Schüttelmaschine, 100ml Boden-Eluat, 1ppm Wirkstoff

thion, wobei in einem Fall zu Versuchsbeginn eine einmalige Zugabe von 100 mg Pepton erfolgte, während beim Parallelversuch kein Nährstoff zudosiert wurde. Beide Kurven zeigen einen stark unterschiedlichen Verlauf. Durch Pepton-Zugabe ist der Wirkstoff nach 168 Stunden schon auf 16 % der Ausgangsmenge abgebaut worden. Im Gegensatz dazu findet man beim Versuch ohne Pepton-Zugabe im gleichen Zeitraum noch 55 % der eingesetzten Substanzmenge wieder. Leider schwankten auch hier mit der Zeit die Abbauleistungen merklich.

Um dieses System weiter zu studieren haben wir verschiedene andere Böden für dieses Verfahren benutzt, die Pepton-Zugabe variiert, als andere Nährstoffquellen z.B. Glukose- und Glutaminsäure angeboten oder weitere Nährsalze wie Ammoniumchlorid zugesetzt. Die Änderungen zeigten über einen längeren Zeitraum hingesehen jedoch keinen gravierenden Einfluß auf das Abbauverhalten und die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse. Wurden die Bodenaufschlammungen vor dem Wirkstoffzusatz nicht filtriert, so wurden abgesehen von temporären Adsorptionerscheinungen an die Bodenphase keine grundsätzlich veränderten Resultate erzielt.

Schließlich sei noch über Standversuche mit Bodenaufschlammungen in Enghalsflaschen berichtet, sogenannte artificial ponds, mit denen wir uns in Zusammenarbeit mit dem **Industrieverbands-Ausschuß „Boden und Wasser“** z.Z. eingehend befassen. Das System verspricht u.E. trotz einiger Schwierigkeiten doch die Möglichkeit zu einem Standardverfahren zu kommen. Allerdings muß hier wohl noch einige Arbeit investiert werden. Anfangs hatten wir bei diesen Versuchen allgemein eine starke Geruchsentwicklung, die auch schon bei Vorstudien mit Oberflächenwasser aufgetreten war. Der artificial pond bestand bei uns zunächst aus einer 5 l-, später dann aus einer 2 l-Enghalsflasche, in der sich 2 l bzw. 1 l Leitungswasser befanden, 100 g Boden „Neuhofen“ in 1 l Wasser und 1 ppm Wirkstoff. Die nach einigen Tagen stark nach schwefelhaltigen Verbindungen riechenden Flascheninhalte brachten uns auf die Idee, den Sauerstoffgehalt der wäßrigen Phase zu überprüfen. Es wurde daraufhin festgestellt, daß tatsächlich kein Sauerstoff mehr nachzuweisen war. Der Abbau der eingesetzten Wirkstoffe fand also im anaeroben Milieu statt. Diese Bedingungen entsprechen aber nicht den Verhältnissen, die allgemein in einem Oberflächenwasser anzutreffen sind. Bisher ist es glücklicherweise im allgemeinen wenigsten noch der Fall. Es herrscht zwar vielerorts keine ausgesprochene Sättigungskonzentration an Sauerstoff, aber dieser ist soweit vorhanden um eine aerobe Mikroflora am Leben zu erhalten. Unsere zahlreichen Experimente haben ergeben, daß es zwei Gründe für den starken Sauerstoffschwund in unserem artificial pond System geben muß. Das ist einmal die zugesetzte Menge Pepton und - in noch stärkerem Maße - das Lösungsmit-

tel in dem der Wirkstoff gelöst und zudosiert wird. Wenn auf beides verzichtet wurde, kam es zu keinem wesentlichen Sauerstoffschwund mehr. Um beim Wirkstoffabbau aerobe Verhältnisse wie in einem Oberflächenwasser zu simulieren, haben wir die Flaschen zweimal täglich 5 Minuten lang maschinell geschüttelt. Kurz danach war jeweils die Sauerstoffsättigung beinahe erreicht. Die Abb. 6 und 7 zeigen den Einfluß des Lösungsmittels und der Lösungsmittelmenge auf den Verlauf der Sauerstoffkonzentration bei zweimaligem täglichem Schütteln der Flaschen. Die Zugabe von 1 ml Äthanol zum artificial pond bewirkte schon am zweiten Versuchstag einen Abfall des Sauerstoffgehaltes der wäßrigen Phase auf weniger als 0,5 ppm. Nach einem Zeitraum von 10 Tagen war die O_2 -Konzentration langsam auf 3 ppm wieder angestiegen. Einstellen des täglichen Schüttelns machte sich jedoch sogleich durch einen deutlichen Abfall der Sauerstoffkonzentration bemerkbar. Wenn man dagegen 1 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) zusetzt, dann sinken die Sauerstoffwerte nach 48 Stunden lediglich bis 3 ppm und pendeln im Laufe der Versuche zwischen 5 und 9 ppm. In einem weiteren Experiment haben wir von beiden Stoffen nur 0,1 ml dosiert. Für DMSO ergab sich hierbei kaum ein Unterschied gegenüber dem Versuch mit 1 ml. Bei Äthanol hingegen fallen die Sauerstoffwerte schon zwischen dem ersten und zweiten Tag unter 0,5 ppm. Anschließend steigt die Sauerstoffkonzentration wieder auf 5 ppm an und liegt im weiteren Versuchsverlauf zwischen 6 und 9 ppm. Vom 10. Versuchstag an wurde nicht mehr täglich geschüttelt; das hatte wiederum eine gewisse Abnahme der Sauerstoffwerte zur Folge. DMSO würde sich demnach als günstiges Lösungsmittel zur Wirkstoffdosierung anbieten. Es besitzt aber die unangenehme Eigenschaft sehr reaktionsfähig zu sein, so daß u.a. schon die für die Versuche angesetzten Wirkstofflösungen nur eine begrenzte Haltbarkeit besäßen.

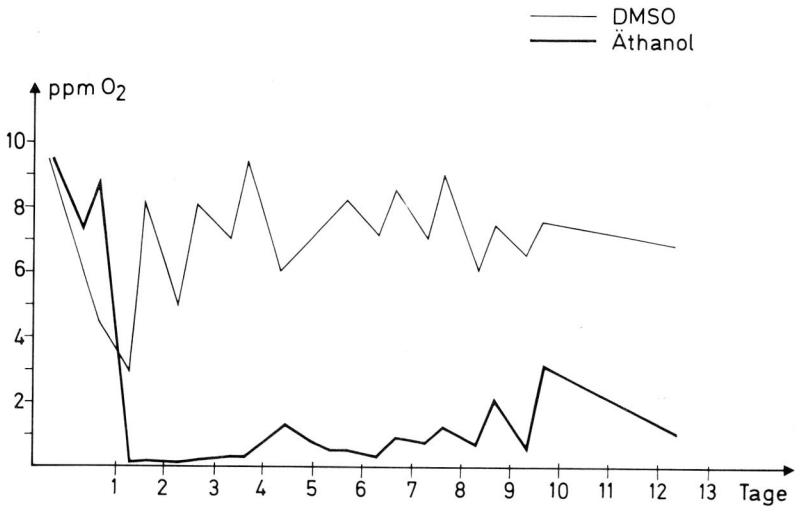
Wir haben auch Versuche mit Aceton und Methanol durchgeführt. Diese Substanzen zeigen ein ähnliches Verhalten wie Äthanol. Es erscheint deshalb am zweckmäßigsten, die Wirkstoffe in einer Lösungsmittelmenge von nicht mehr als 0,1 ml Äthanol oder Aceton zu dosieren.

Ergebnisse aus den artificial pond Versuchen sollen hier noch nicht mitgeteilt werden. Die Arbeiten sind noch im Gange und für eine endgültige Aussage über dieses Modell erscheint es noch zu früh.

Zieht man ein Resümee aus der Fülle des insgesamt auf diesem Gebiet von uns in den letzten Jahren zusammengetragenen Versuchsmaterials, so muß eingestanden werden, daß es offensichtlich wesentlich einfacher ist beispielsweise das Abbau- oder Versickerungsverhalten eines Stoffes im Boden anhand eines Modells zu beschreiben als eine Beständigkeit in einem - biologisch möglichst gut reproduzierbaren - Modell eines Oberflächenwassers.

Abb. 6

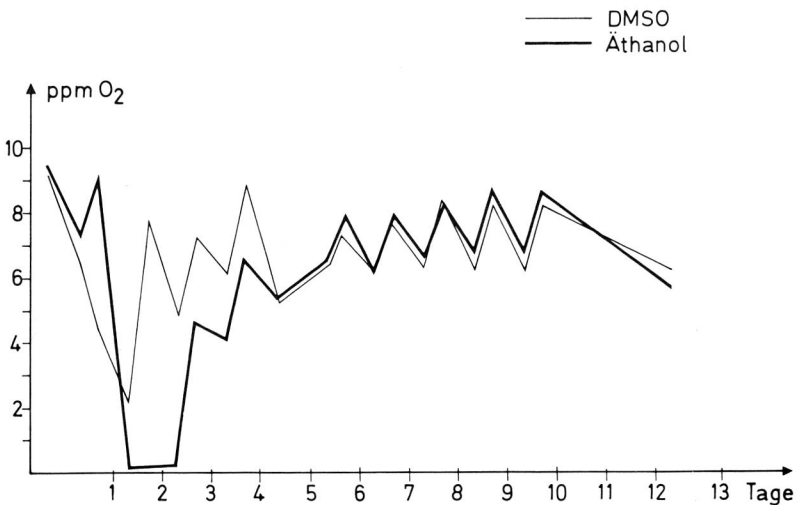
Sauerstoff-Zehrung



5l-Flasche: 2l Wasser, 50mg Pepton, 200gr Boden, 1ml Lösungsmittel

Abb. 7

Sauerstoff-Zehrung



5l-Flasche: 2l Wasser, 50mg Pepton, 200gr Boden, 0,1ml Lösungsmittel

Das erscheint in Anbetracht der Vielfalt der hierbei zu berücksichtigenden Parameter auch nicht allzu verwunderlich. Außerdem können auch die üblichen Anforderungen der Mikroanalytiker hinsichtlich Genauigkeit und Reproduzierbarkeit in einem so komplexen biologischen System nicht aufrechterhalten werden. Sicher erscheint jedenfalls, daß auf diesem Sektor noch ausgedehnte Forschungsarbeit geleistet werden kann und muß.

Dr. G. Schmidt
Institut für Wasser-, Boden- und Luft-
hygiene des Bundesgesundheitsamtes
1 Berlin 33, Corrensplatz 1

Prüfmodelle aus der Sicht der Wassergefährdung bei Unfällen während Lagerung und Transport

von J. Trénel

Unsere Gewässer werden durch menschliche Tätigkeiten nachteilig beeinflusst. Eine ständige Belastung der Gewässer bedeuten das häusliche und industrielle Abwasser, die Umweltchemikalien wie Biozide, Waschmittel, Mineralölprodukte und Düngemittel, die Abfallstoffe und die atmosphärischen Immissionen. Außer dieser ständigen Belastung tritt eine zusätzliche Gefährdung und stoßweise Belastung der Gewässer durch den oft unsachgemäßen Umgang und durch nicht vollkommen zu verhindernde Unfälle bei Lagerung und Transport von wassergefährdenden Stoffen ein. Was nun wassergefährdende Stoffe sind, ist deutlich in der Definition im Materialienband zum Umweltprogramm der Bundesregierung (1) in Worten festgehalten:

Wassergefährdend bei Lagerung und Transport sind insbesondere solche Stoffe oder deren Reaktionsprodukte im Wasser, die grundsätzlich oder von einer bestimmten Menge bzw. Konzentration an die Beschaffenheit von Gewässern direkt oder indirekt so zu verändern vermögen, daß

- a) die Gesundheit des Menschen und seine belebte Umwelt bedroht oder anderweitig nachteilig beeinflusst wird oder
- b) die örtlich gegenwärtig und zukünftig in Betracht kommenden Nutzungen von Gewässern nachteilig beeinflusst oder über ein tolerierbares Maß hinaus beeinträchtigt werden.

Diese Definition sagt allerdings nichts darüber aus, wie nun die Wassergefährdung von Stoffen zu messen oder zu bewerten ist. Welche Stoffe als wassergefährdend in der Bundesrepublik zu bezeichnen sind, ist bisher im Wasserhaushaltsgesetz (WHG) und in der Verordnung über das Lagern wassergefährdender Flüssigkeiten festgelegt. Diese Vorschriften enthalten Listen, in denen die einzelnen Stoffe oder Stoffklassen aufgeführt sind. Diese Listen wiederum sind nicht nach einheitlichen Kriterien aufgestellt worden. Denn z.B. im WHG wird die relativ harmlose Verbindung Propylalkohol als genauso wassergefährdend bezeichnet wie Blausäure.

Es lag auf der Hand, daß diese grobe Klassifizierung durch weitere Rechtsverordnungen differenziert werden mußte, um eine Bemessungsgrundlage für unterschiedliche Sicherheitsmaßnahmen in Abhängigkeit vom Grad der Wassergefährdung bilden zu können. Für die Vorbereitung dieser Rechtsverordnung bedient sich die Bundesregierung eines Sachverständigen-

gremiums, das unter der Bezeichnung „BMI-Arbeitskreis Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe“ aus Vertretern aller Bereiche zusammengesetzt ist. Dieser Arbeitskreis bildete unter anderem die Arbeitsgruppe „Bewertung wassergefährdender Stoffe“, dessen Aufgabe es ist, Bewertungsgrundlagen nach einheitlichen und allgemein anerkannten Kriterien zu erstellen. Denn nur dann ist eine objektive Einstufung aller überhaupt als wassergefährdend anzusehender Stoffe in verschiedene Gefahrenklassen möglich, die ihrerseits für das Maß der jeweiligen Sicherheitsbestimmungen maßgebend sein werden.

Folgende grundsätzlichen Überlegungen wurden innerhalb der Arbeitsgruppe angestellt:

1. Nur einwandfreie standardisierbare und allgemein anerkannte Untersuchungsverfahren bieten Gewähr dafür, die Stoffe nach einheitlichen Bewertungskriterien klassifizieren zu können.
2. Da die Regelung relativ schnell festgelegt werden soll, muß man sich vorläufig auf vorhandene Untersuchungsverfahren beschränken, bzw. diese den gestellten Forderungen anpassen.
3. Es soll im wesentlichen die akute Wirkung der Substanzen auf das Wasser berücksichtigt werden, da zuerst nur Unfälle bei Lagerung und Transport betrachtet werden sollen.

Es boten sich eine Reihe von Bio-Testen an, die z.Zt. von der Arbeitsgruppe in Forschungsvorhaben an ca. 200 ausgesuchten Verbindungen und in Ringversuchen auf ihre Eignung als Bewertungstest unter den oben genannten Aspekten untersucht werden. Die Arbeiten mit diesen ausgesuchten Testen sind noch nicht abgeschlossen, so daß eine Wertung der Teste von mir oder besser gesagt von der Arbeitsgruppe noch nicht vorgenommen werden kann. Ich möchte das Grundprinzip der Arbeitsweise dieser für die Bewertung wassergefährdender Stoffe ausgewählten Teste im einzelnen vorstellen. Dazu möchte ich noch einmal betonen, daß bei diesen Testen in erster Linie die akute Wirkung betrachtet werden soll.

Der Zeitrahmen dieses Referats läßt es nicht zu, die einzelnen Teste (z.Z. sind 9 Teste in Arbeit) vollständig abzuhandeln. Es soll jeweils nur ein kurzer Einblick in die Methodik eines jeden Tests gegeben werden. Für ausführliche Studien wird auf die Originalliteratur verwiesen.

1. A-Z-Test nach Knöpp (2)

A-Z-Test steht hier für Assimilations-Zehrungs-Test. Dieser Test wurde zur toxikologischen Untersuchung von Abwässern und ebenso für definierte Substanzen entwickelt. Als Maß für die Giftwirkung eines Stoffes werden die beiden Grundreaktionen der biochemischen Selbstreinigung benutzt:

- a) Der bakterielle Abbau organischer Stoffe (hier Pepton), gemessen am

dadurch bedingten Sauerstoffverbrauch und dessen Änderung in Abhängigkeit von der Stoffkonzentration. Das ist der Zehrungsversuch.

b) Die Assimilation der Algen, gemessen an der damit verbundenen Sauerstoffproduktion und deren Änderung in Abhängigkeit von der Stoffkonzentration.

Die Durchführung des Zehrungsversuches sieht folgendermaßen aus:

Es werden mehrere BSB-Flaschen mit BSB-Verdünnungswasser gefüllt.

In einer Probe wird der Sofort-Sauerstoffgehalt bestimmt. In den anderen

Flaschen wird soviel Pepton zugesetzt, daß der BSB ca. 5 mg $O_2/l \cdot d$

beträgt. Dann werden definierte, abgestufte Mengen eines Stoffes in die

Flaschen pipettiert. Eine Probe bleibt ohne Wirkstoff. Es wird jeweils

der BSB₁ im Dunkeln bei 20° C nach dem Winklervorgang zur Sauer-

stoffbestimmung gemessen. Bleibt die Zehrung der mit Wirkstoff versetz-

ten Probe hinter der wirkstofffreien zurück, so kann man von einer Hem-

mung durch den Wirkstoff sprechen, die sich in % ausdrücken läßt. Es

wird die Konzentration als Wirkschwelle gesucht, bei der eine 20 %ige

Hemmung des Peptonabbaus auftritt. Die Durchführung des Assimila-

tionsversuchs sieht ähnlich aus. In die Sauerstoffflaschen werden Algen,

die vorher aus der Raumluft angezüchtet wurden, auf einem Stück eines

Membranfilters eingebracht. Es wird die Assimilationsrate der Algen

nach 24 Stunden von der belasteten und unbelasteten Probe bestimmt.

Wenn die Assimilationsrate einer belasteten Probe kleiner als die der un-

belasteten wird, liegt eine Hemmung vor. Es wird ebenfalls die Konzen-

tration als Wirkschwelle gesucht, die eine 20 %ige Hemmung der Assi-

milation verursacht.

2. Bakterientoximeter nach Axt (3)

Frischgezündete *Pseudomonas* Bakterien werden in einem Durchlaufsy-

stem mit luftgesättigtem Untersuchungswasser vermischt (s. Abb. 1). Bei

einer Bakterienkonzentration von etwa $2 \cdot 10^7/cm^3$ wird der Sauerstoff-

gehalt des ursprünglichen Gemisches in 8-10 min fast vorllständig aufge-

zehrt. Der Sauerstoffgehalt wird mit einer Sauerstoffelektrode gemessen.

Bei Anwesenheit von akut wirkenden toxischen Stoffen im Untersu-

chungswasser registriert die Elektrode einen entsprechenden Anstieg der

Sauerstoffkonzentration im Meßgefäß, da die Atmung der Bakterien ge-

hemmt wird. Zur Verdeutlichung des Meßprinzips dient die Abb. 2. Die

Eichung wird durch KOH-Zusatz vorgenommen, die eine Total-Vergif-

tung verursacht, entsprechend einer 100 %igen Sauerstoffsättigung in

der Meßzelle. Bei Zusatz einer definierten Menge eines Schadstoffes

wird eine Hemmung der Bakterienaktivität festgestellt, die in % der To-

tal-Vergiftung angegeben wird. Die Apparatur wird im Dauerbetrieb ge-

fahren.

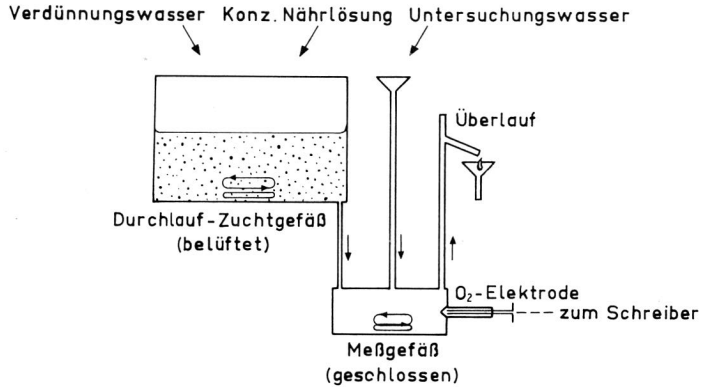
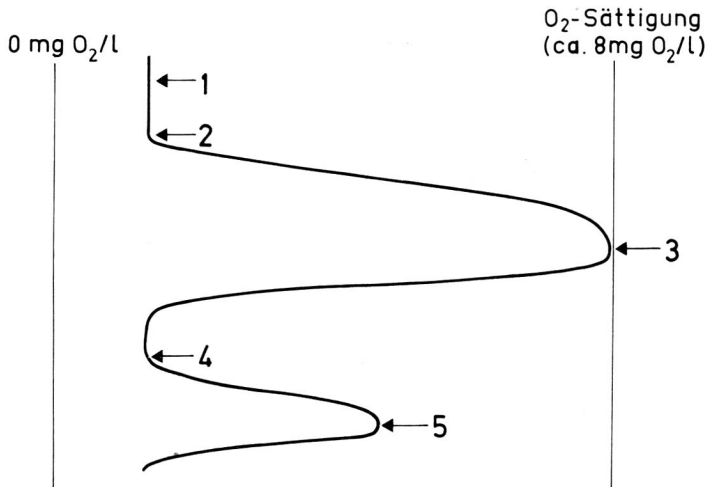


Abb. 1: Schematischer Aufbau des Bakterien-Toximeter nach Axt



- 1 Ungestörter Gleichgewichtszustand
- 2 KOH Zusatz
- 3 Total-Vergiftung und Ausspülung des KOH
- 4 Zusatz eines Schadstoffes in definierter Menge
- 5 Vergiftung durch den Schadstoff und Ausspülung des Schadstoffes

Abb. 2: Meßprinzip des Bakterien-Toximeter nach Axt

3. Beginnende Hemmung der Glucose-Assimilation nach *Bringmann* (4, 5)

Es handelt sich hierbei um einen Zellvermehrungshemmtest. Gelöste toxische Wasserinhaltsstoffe hemmen die Fähigkeit von Bakterien der Gattung *Pseudomonas* sich zu vermehren. In einer toxisch unbeeinflussten Wasserprobe wird bei vorgegebenen Glucose-, Nitrat- und Phosphat-Angebot nach einer gewissen Zeit die Zunahme der Zellzahl höher sein als in einer unter gleichen Bedingungen gehaltenen Wasserprobe, die toxische Stoffe gelöst enthält.

Die Konzentration der Bakteriensuspension (Bakteriendichte), wird durch Trübungsmessung verfolgt und durch den Transmissionsgrad ausgedrückt. Die beginnende biologische Schädwirkung eines wassergefährdeten Stoffes ist für diejenige Schadstoffkonzentration gegeben, deren Transmissionsgrad nach Ablauf der Testzeit von 16 Stunden um 1 % oberhalb des Transmissionsgrades der Testkulturen nichttoxischer Schadstoffkonzentrationen liegt.

Über die Anzucht der Bakterien und über die Versuchsdurchführung kann im Rahmen dieses Übersichtsreferates nicht eingegangen werden.

4. Hemmung des Peptonabbaus nach *Offhaus* im Sapromat (6)

Hier wird die schädigende oder nachteilige Beeinflussung eines Wassers durch die Bestimmung der Beeinträchtigung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs von Peptonlösungen, die aus Vorfluterwasser hergestellt werden, in Anwesenheit von hemmend oder toxisch wirkenden Stoffen ermittelt.

Das Meßprinzip ist in Abb. 3 dargestellt. Dort ist eine Meßstelle des Sapromaten aufgezeichnet, von denen 6, 12 oder mehr in einem thermostatisierten Raum untergebracht sind. Aus den Erläuterungen zur Abb. 3 geht die Arbeitsweise deutlich hervor.

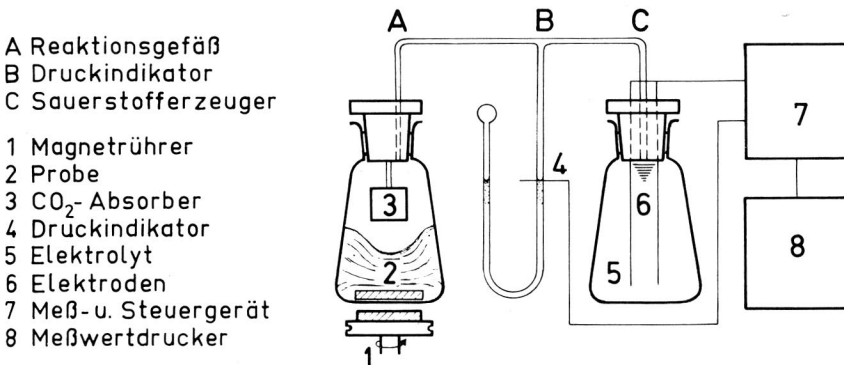


Abb. 3: Meßstelle eines Sapromaten

Zur speziellen Durchführung des *Offhaus* Testes ist folgendes zu sagen: Jede Untersuchung besteht aus 3 Messungen und zwar des BSB₂ oder BSB₅ der Peptonlösung, der reinen Substanzlösung und einer Mischung von beiden. Ausgewertet wird nach dem in Abb. 4 dargestellten graphischen Verfahren, in dem die BSB-Zeit Kurven der drei Messungen aufgezichnet werden.

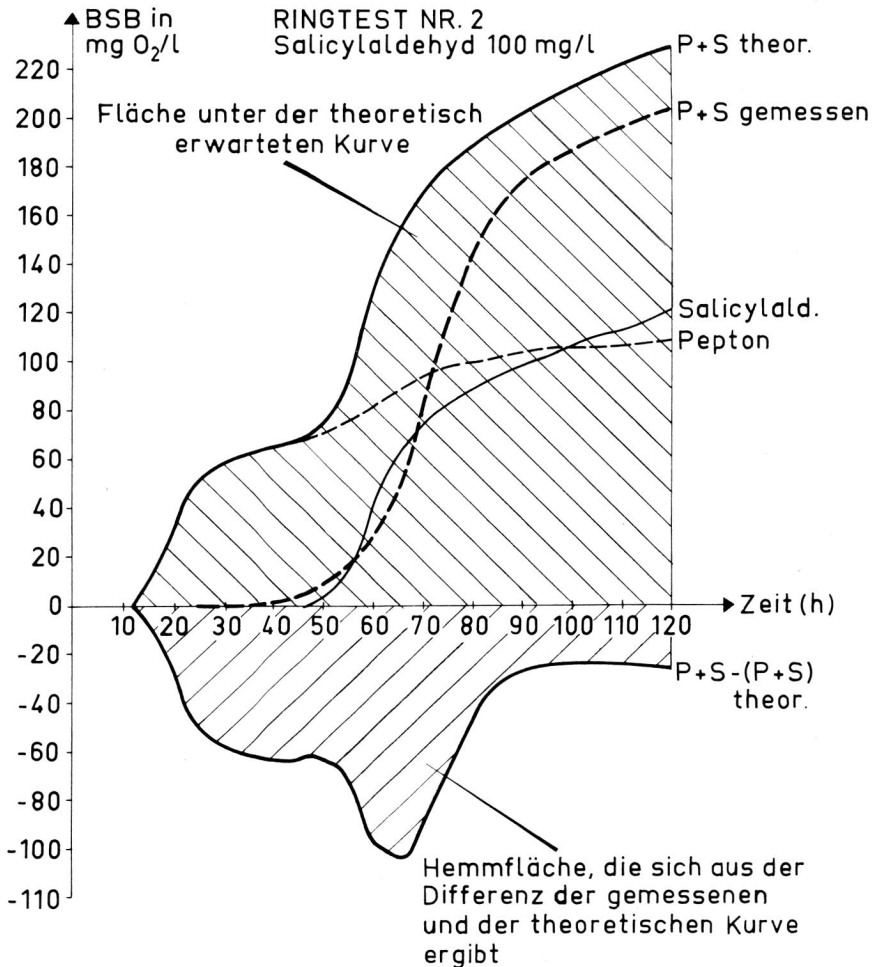


Abb. 4: Auswertung des "Offhaus" Testes an einem Beispiel

Aus der Abb. 4 kann man ablesen, daß die Substanz bei einer Konzentration von 100 mg/l nach einer Adaptationsphase abgebaut wird und der Peptonabbau gehemmt wird, da der Kurvenverlauf der Mischung deutlich niedriger liegt als die durch Summation erhaltene Kurve der beiden Einzelkomponenten. Wie groß die Hemmung ist, läßt sich durch Division der beiden z.B. durch Planimetrie bestimmten straffierten Flächen ermitteln.

Bei diesem Testverfahren kann man 4 verschiedene Typen von Substanzen klassifizieren:

Typ 1: Abbau der Testsubstanz und keine Hemmung

Typ 2: Abbau der Testsubstanz und Hemmung

Typ 3: kein Abbau der Testsubstanz und keine Hemmung

Typ 4: kein Abbau der Testsubstanz und Hemmung

5. Bestimmung der minimalen Wachstumshemmkonzentration nach Schubert (7)

Dieser Test beruht auf der Wachstumshemmung von Bakterien einer Reinkultur bedingt durch toxische Substanzen. Das Wachstum wird anhand von Koloniezahlen nach 24stündiger Bebrütung festgestellt. Auf die Anzucht und auf die Einzelbestimmung soll nicht weiter eingegangen werden.

6. „O₂ - Konsumptionstest“ nach Robra (8)

Eine andere Bezeichnung des Tests lautet: Bewertung toxischer Wasserinhaltsstoffe aus ihrer Inhibitorwirkung auf die Substratoxidation von *Pseudomonas* Stamm Berlin mit Hilfe polarographischer Sauerstoffmessungen.

In einem Erlenmeyer Kolben wird eine definierte Menge Glucose und eine definierte Menge einer Zellsuspension von *Pseudomonas* Stamm Berlin mit Verdünnungen der zu untersuchenden Substanzen versetzt und eine halbe Stunde intensiv belüftet. Diese Mischung wird möglichst schnell in die in Abb. 5 dargestellte Meßzelle gepumpt. Nach kompletter Füllung wird die Pumpe abgestellt und der Verbrauch des Sauerstoffs in der Meßzelle mit Hilfe der Sauerstoffelektrode auf einem Schreiber registriert. Der Verbrauch in mg O₂/l · min der untersuchten Probe wird ins Verhältnis gesetzt zu dem Verbrauch einer vollkommen unbelasteten Kontrollprobe. Die zu untersuchende Probe wird soweit verdünnt bis ihr O₂-Verbrauch identisch ist mit dem O₂-Verbrauch der Kontrolle. Die erste nichthemmende Konzentration ist dann die Wirkschwelle.

7. Bestimmung der biologischen Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Algen nach Bringmann (9, 10)

Gelöste toxische Wasserinhaltsstoffe hemmen die Zellteilung der Algen, hier *Microcystis aeruginosa*. In einer toxisch beeinflussten Wasserprobe

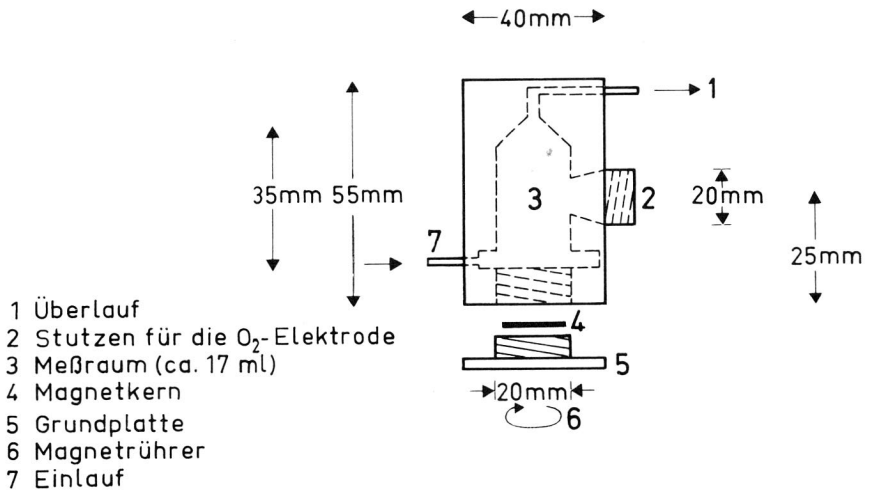


Abb. 5: Meß-Zelle des O₂-Konsumptionstestes nach Robra

wird bei vorgegebenem standardisiertem Nährstoffangebot nach einer gewissen Zeit die Zunahme der Zellzahl höher sein als in einer unter gleichen Bedingungen gehaltenen Wasserprobe, die toxische Stoffe gelöst enthält. Die Dichte der Algensuspension wird durch Trübungsmessung bestimmt.

Die beginnende biologische Schädwirkung eines wassergefährdenden Stoffes ist auf diejenige Konzentration festgelegt, deren Trübungsgrad nach Ablauf der Testzeit von 8 Tagen um 1 % unterhalb des Trübungsgrades des Testkulturen nichttoxischer Schadstoffkonzentrationen liegt.

8. Fischttest mit Goldorfen (11)

Der exakte Titel ist: Bestimmung der akuten Wirkung von Stoffen auf Fische. Dieser Test wurde von Prof. Mann in Hamburg entwickelt und ist schon in Ringversuchen erprobt. In Aquarien werden jeweils 10 junge Goldorfen (Länge 5 - 7 cm) unter konstanten, definierten Bedingungen abgestuften Konzentrationen der zu untersuchenden Substanz ausgesetzt, und deren Überleben beobachtet. Als Bewertungsmaß für die Fischverträglichkeit gilt das Überleben aller Fische nach 48 Stunden (LC₀). Außerdem wird die Konzentration LC₁₀₀ ermittelt, d.h. die Konzentration bei der nach 48 Stunden alle Fische tot sind.

9. Bestimmung der Geruchsschwellenkonzentration

Es ist ein relativ einfacher Test, der aber für die Nutzung eines Wassers zu Trinkwasser sicherlich von großer Bedeutung ist. Es wird eine Verdünnungsreihe der zu untersuchenden Substanz mit geruchlosem Wasser hergestellt. Einige Versuchspersonen müssen von der verdünntesten Lösung aufwärtsgehend an den einzelnen Verdünnungen intensiv riechen. Die erste Konzentration, die zum Vergleich zum geruchlosen Verdünnungswasser einen Geruchsunterschied aufweist, ist als Geruchsschwellenkonzentration definiert. Die Reproduzierbarkeit der Bestimmung ist zum einen substanzabhängig und zum anderen abhängig von der Empfindlichkeit des Geruchssinns der Versuchsperson.

Zusammenfassung

Es wurden 9 Bioteste als Prüfmodelle für die Bewertung wassergefährdender Stoffe bei Unfällen während Lagerung und Transport vorgestellt. Es waren 6 Bakterienteste, 1 Geruchstest, 1 Fischtest und 2 Algenteste. Diese Tests sind in der Arbeitsgruppe „Bewertung wassergefährdender Stoffe“ in der Diskussion und Prüfung, um für die Bewertung wassergefährdender Stoffe herangezogen zu werden. Welche der Tests unter diesem Aspekt einmal aktuell werden, kann erst gesagt werden, wenn die z.Z. laufenden Untersuchungsreihen und Ringversuche abgeschlossen sind.

Literatur

- (1) *Bundesminister des Innern*: Materialien zum Umweltprogramm der Bundesregierung 1971
- (2) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung L 12
- (3) *Axt, G.*: Kontinuierliche Toxizitätsmessung mit Bakterien (Toximeter), Gewässerschutz, Wasser, Abwasser **10** (1973), 297-306
- (4) *Bringmann, G.*: Bestimmung der biologischen Schadwirkung wassergefährdender Stoffe aus der Hemmung der Glucose-Assimilation des Bakteriums *Pseudomonas*, Ges.-Ing. **94** (1973), 366-369
- (5) *Bringmann, G. und R. Kühn*: Die beginnende Hemmung der Zellvermehrung von *Pseudomonas* als wassertoxikologischer Test, Vom Wasser **44** (1975), 119-129
- (6) *Offhaus, K.*: Abwasserbewertung mit Hilfe von Toxizitäts- und Belebtschlammversuchen, Z. f. Wasser- und Abwasserforschung **2** (1969), H.5, 171-179
- (7) *Schubert, R.*: Eine Methode zur Bestimmung der Bakterientoxizität von Schadstoffen im Wasser und Abwasser, Zbl. Bakt. Hyg. I. Abt. Orig. B, **156** (1973), 545-550
- (8) pers. Mitteilung, z.Z. im Erscheinen

- (9) *Bringmann, G. und R. Kühn:* Quantitative Bestimmung der biologischen Schadwirkung herbizider Phenylharnstoff-Derivate gegen Algen (Modellorganismus: *Scenedesmus quadricauda*). GWF -Wasser/Abwasser **115**, (1974), 364-366
- (10) *Bringmann, G.:* Bestimmung der biologischen Schadwirkung wasser-gefährdender Stoffe aus der Hemmung der Zellvermehrung der Blaualge *Microcystis*, Ges.-Ing. **96** (1975), 238-241
- (11) *Mann, H.:* Der Goldorfontest, Deutscher Vorschlag zur Prüfung der Wirkung von chemischen Stoffen auf Fische, Vom Wasser, **44** (1975), 1-13
- (12) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung B 1/2

Dr.-Ing. J. Trénel
Institut für Wasser-, Boden und Luft-
hygiene des Bundesgesundheitsamtes
1 Berlin 33, Corrensplatz 1

**Schriftenreihe des Vereins für
Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin-Dahlem**

Nr. 2:	Meinck; Englisch-deutsche und deutsch-englische Fachausdrücke aus dem Gebiete der Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung	DM 7,—
Nr. 3:	Kisker; Die Überwachung der Grundstückskläranlagen	DM —,50
Nr. 4:	Kolkwitz; Ökologie der Saprobien	DM 5,—
Nr. 8:	Büsscher; Untersuchungen über den Aufwuchs in Wasserbecken und seine Bekämpfung mit Kupfersulfat	DM 2,60
Nr. 9:	Meinck/Thomaschk; Untersuchungen über den anaeroben Abbau von Viskoseschlamm	DM 4,40
Nr. 10:	Beyreis/Heller/Bursche; Beiträge zur Außenlufthygiene	DM 9,60
Nr. 11:	Steinkohlenflugasche	DM 15,—
Nr. 14b:	Einheitliche Anforderungen an die Beschaffenheit, Untersuchung und Beurteilung von Trinkwasser in Europa	DM 8,60
Nr. 15:	Löbner; Ergebnisse von Staubbiederschlagsmessungen an verschiedenen Orten Deutschlands	DM 2,—
Nr. 16:	Naumann/Heller; Probleme der Verunreinigung von Grund- und Oberflächenwasser durch Mineralöle und Detergentien. Luftverunreinigung und Abhilfemaßnahmen	DM 2,50
Nr. 17:	Aurand/Delius/Schmier; Bestimmung der mit Niederschlag und Staub dem Boden zugeführten Radioaktivität (Topfsammelverfahren)	DM 4,—
Nr. 19:	Abhandlungen aus dem Arbeitsgebiet des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene	DM 17,60
Nr. 20:	Sattelmacher; Methämoglobinämie durch Nitrate im Trinkwasser	DM 4,80
Nr. 21:	Vorträge auf der Jahrestagung des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 1963 in Berlin	DM 4,80
Nr. 22:	Langer/Kettner; Vorträge auf der Jahrestagung des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 1964 in Köln	DM 5,10

Nr. 23:	Lahmann; Luftverunreinigung in den Vereinigten Staaten von Amerika	DM 5,60
Nr. 25:	Lahmann/Morgenstern/Grupinski; Schwefeldioxid-Immissionen im Raum Mannheim/Ludwigshafen	DM 6,80
Nr. 26:	Kempf/Lüdemann/Pflaum; Verschmutzung der Gewässer durch motorischen Betrieb, insbesondere durch Außenbordmotoren	DM 8,50
Nr. 27:	Neuzeitliche Wasser-, Boden- und Lufthygiene	DM 10,80
Nr. 28:	Lahmann; Untersuchungen über Luftverunreinigungen durch den Kraftverkehr	DM 13,40
Nr. 29:	Heller/Kettner; Forschungsarbeiten über Blei in der Luft und in Staubbiederschlägen	DM 11,60
Nr. 30:	Meteorologie und Lufthygiene	DM 19,80
Nr. 32:	Rattenbiologie und Rattenbekämpfung	DM 29,40
Nr. 33:	Beiträge aus dem Gebiet der Umwelthygiene	DM 30,80
Nr. 34:	Gewässer und Pestizide	DM 15,20
Nr. 35:	Kettner; Geruchsbelästigende Stoffe	DM 15,—
Nr. 36:	Durchlässigkeit von Lockersedimenten — Methodik und Kritik	DM 9,20
Nr. 37:	Gewässer und Pflanzenschutzmittel	DM 27,40
Nr. 38:	Umweltschutz und öffentlicher Gesundheitsdienst	DM 34,60
Nr. 39:	Schadstoff-Normierung der Außenluft in der Sowjetunion — MIK-Werte und Schutzzonen 1972	DM 4,60
Nr. 40:	Hygienisch-toxikologische Bewertung von Trinkwasserinhaltsstoffen	DM 21,50
Nr. 41:	Lufthygiene 1974	DM 26,—
Nr. 42:	Immissionssituation durch den Kraftverkehr in der Bundesrepublik Deutschland	DM 70,—
Nr. 43:	Schwimmbadhygiene	DM 35,—
Nr. 44:	Zur Diskussion über das Abwasserabgabengesetz	DM 18,—

Gustav Fischer Verlag · Stuttgart

