

## Beitragsserie: Vom Labor ins Freiland (siehe UWSF 1/97, S. 1–5)

## PSM\* in Böden:

## Rückstandsanalytik, Radiotracer-technik und Modellierung

Robert Kreuzig, Müfit Bahadır

Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik, TU Braunschweig, Hagenring 30, D-38106 Braunschweig

Korrespondenzautor: Dr. Robert Kreuzig, e-mail: R.Kreuzig@tu-bs.de

\* Pflanzenschutzmittel

## Zusammenfassung

Mittels analytischer Bestimmung von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen (PSM) wird die Rückstandssituation in Böden nur unvollständig wiedergegeben. Eine Unterscheidung zwischen Abbau und Sorption als konzentrationsbestimmenden Prozessen in Böden ist nicht möglich. Unter Einbeziehung korrespondierender Metabolite lassen sich dagegen Abbaureaktionen eindeutig belegen. Eine detaillierte Beschreibung des Rückstandsverhaltens einschließlich Mineralisation und Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände erfolgt nur in geschlossenen Modellsystemen unter Einsatz der Radiotracer-technik. Die Übertragung dieser umfassenden Labordaten auf das Freiland bleibt daher der mathematischen Modellierung vorbehalten.

**Schlagwörter:** Rückstandsanalytik, PSM-Wirkstoffe; PSM, Metabolite; Radiotraceranalytik; Mineralisation, PSM; Boden, nicht-extrahierbare Rückstände; Umweltverhalten von PSM, mathematische Modellierung.

## Abstract

Pesticides in Soil:  
Residue Analysis, Radiotracer Techniques and Modelling

The fate of pesticides in soil is incompletely described by the analytical determination of applied pesticides because a differentiation between the processes degradation and sorption which determine pesticide concentration in soils is not possible. By analyzing corresponding metabolites, degradation can be confirmed. Detailed mass balances considering the mineralization and formation of non-extractable residues are set up in closed model systems applying radiotracer techniques. This complex laboratory data can only be transferred to field conditions by mathematical modeling.

**Keywords:** Residue analysis, pesticides; pesticides, metabolites; radiotracer techniques; mineralization, pesticides; soil, non-extractable residues; fate of pesticides, mathematical modeling

## 1 Analytik von PSM-Wirkstoffen

Die Akzeptanz gegenüber der regelmäßigen, großflächigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln basiert darauf, daß biozide Wirkstoffe nach beabsichtigter Wirkung durch abiotische und biotische Abbauprozesse in Pflanzen und Böden eliminiert werden. Somit wird einer Akkumulation in Agrarökosystemen entgegengewirkt. Dieser Aspekt spiegelt sich auch im streng reglementierten Zulassungsvor-

ren wider, in dem eine geringe Persistenz der Wirkstoffe eine wesentliche Voraussetzung für die Zulassung von PSM darstellt, und das zur Überprüfung des Verhaltens applizierter Aktivsubstanzen analytische Nachzulassungsmonitoringuntersuchungen vorsieht [1, 2].

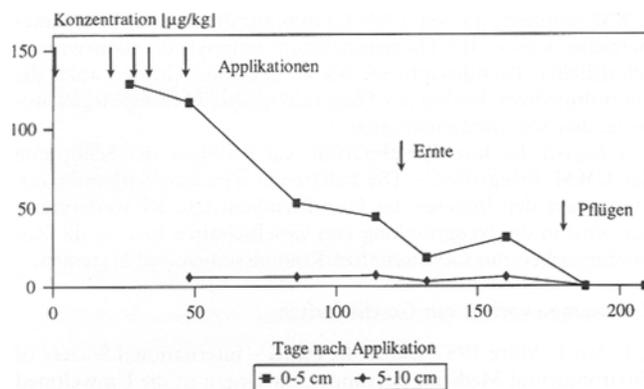


Abb. 1: Konzentrationsverläufe von Fenpropimorph in 0–5 cm und 5–10 cm Bodentiefe einer Parabraunerde nach gesplitteter Applikation von insgesamt 1,3 kg Aktivsubstanz/ha [nach 3]

Für das Morpholinfungizid Fenpropimorph ist die Rückstandssituation im Boden in Abb. 1 dargestellt [3, 4]. Innerhalb einer Vegetationsperiode ist für den Wirkstoff eine deutliche Konzentrationsabnahme in 0–5 cm Bodentiefe zu verzeichnen. Nach der Bodenbearbeitung ist das Fungizid dann bei einer Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg trockenen Boden nicht mehr nachzuweisen. Die zusätzliche Untersuchung der 5–10 cm-Bodenschicht zeigt eine ähnliche Tendenz bei einem allerdings niedrigeren Konzentrationsniveau. Hieraus wird ersichtlich, daß dieser PSM-Wirkstoff in der obersten Bodenschicht sorptiv zurückgehalten wird und unter diesen Bedingungen mit einer Verlagerung in den Unterboden entsprechend den Kenntnissen aus einer Lysimeterstudie [5] nicht zu rechnen ist. Die ausschließliche Bestimmung der Ausgangsverbindung läßt damit allerdings die Frage unbeantwortet, zu welchen Anteilen diese Konzentrationsabnahme auf Sorption bzw. auf Abbau zurückzuführen ist.

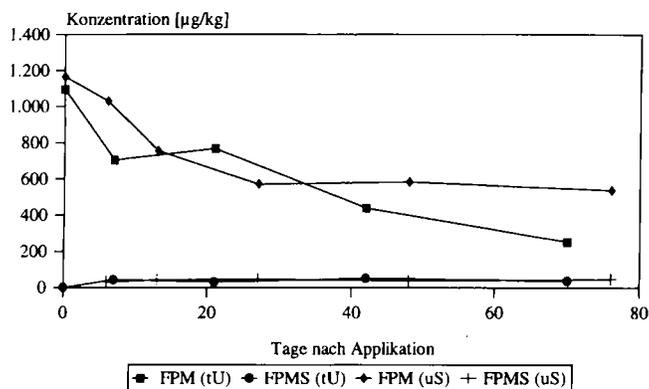


Abb. 2: Konzentrationsverlauf von Fenpropimorph (FPM) und Fenpropimorphsäure (FPMS) in 0–5 cm Bodentiefe eines tonigen Schluffs (tU) einer Parabraunerde und eines schluffigen Sandes (uS) einer Braunerde unter Freilandbedingungen

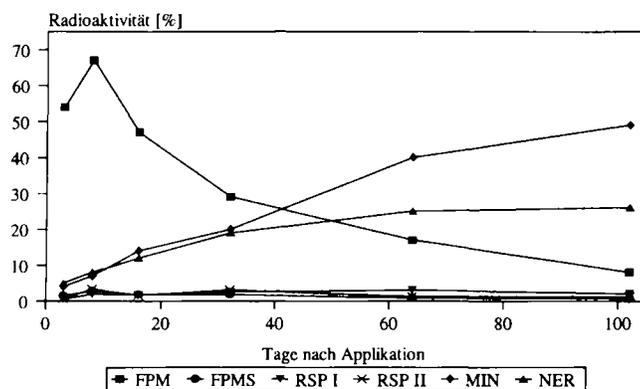


Abb. 3: Bilanz eines Batchexperiments mit <sup>14</sup>C-markiertem Fenpropimorph in tonigem Schluff: Aktivitäten von appliziertem Fenpropimorph (FPM), den Metaboliten Fenpropimorph-Säure (FPMS) und Fenpropimorph-Ringspaltungsprodukten (RSP I, II), Mineralisation (MIN) und nicht-extrahierbaren Rückständen (NER)

## 2 Analytik von korrespondierenden PSM-Metaboliten

Nur über den Nachweis von im Boden gebildeten Metaboliten lassen sich unter Freilandbedingungen erfolgte Abbauprozesse belegen [6]. Da die gegenüber den Ausgangsverbindungen polareren Abbauprodukte nur in niedrigen Konzentrationen auftreten, setzt die Metabolitenanalytik die Entwicklung spurenanalytischer Methoden mit besonderer Berücksichtigung selektiver Aufreinigungsschritte der Probenextrakte und sensitiver Derivatisierungsreaktionen voraus. Nach Veresterung [7, 8] kann so Fenpropimorphsäure als Hauptmetabolit von Fenpropimorph [9] in tonigem Schluff einer Parabraunerde und in schluffigem Sand einer Braunerde mittels GC/MS im Spurenbereich nachgewiesen werden, womit der Abbau der Ausgangsverbindung bestätigt wird. Wie in Abb. 2 dargestellt ist, wird Fenpropimorphsäure bereits in den ersten Tagen nach der Applikation der Ausgangsverbindung gebildet und kann dann bis zum Ende des Untersuchungszeitraums in annähernd gleichbleibender Konzentration nachgewiesen werden. Dieses deutet auf eine kontinuierliche Bildung bei gleichzeitigem Abbau von Fenpropimorph hin. Letzteres wird in Laborabbauversuchen mit diesem Metaboliten belegt [10]. Auffällig bei den Freilandversuchen ist allerdings, daß die Konzentrationsabnahme der applizierten Ausgangsverbindung infolge beträchtlicher Konzentrationsunterschiede nicht ausschließlich mit der Bildung dieses korrespondierenden Metaboliten erklärt werden kann.

## 3 Bilanzierung in geschlossenen Modellsystemen

Aus diesen Versuchsergebnissen resultiert die Notwendigkeit weiterer Laborstudien in geschlossenen Modellsystemen unter Verwendung der Radiotracer-Technik, um eine detaillierte Bilanz über den Verbleib des applizierten Wirkstoffes aufzustellen. In Abb. 3 sind die Ergebnisse zum Rückstandsverhalten von <sup>14</sup>C-markiertem Fenpropimorph in einem tonigen Schluff dargestellt [11]. Wie in den Freilanduntersuchungen kann auch hier eine deutliche Ab-

nahme der applizierten Ausgangsverbindung konstatiert werden. Neben der Detektion von Fenpropimorphsäure werden zwei Morpholinringspaltungsprodukte als weitere Metabolite dieses Fungizides nachgewiesen. Aber auch über die Summe der drei Metabolite läßt sich die Konzentrationsabnahme der Ausgangsverbindung allein nicht erklären. Die Erfassung von <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> verdeutlicht außerdem, daß organische Agrochemikalien im Boden über die Umwandlung zu Metaboliten hinaus der Mineralisation unterliegen. Zu berücksichtigen ist ferner die Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände, bei der neben den Ausgangsverbindungen besonders polare hydroxy- und aminofunktionalisierte Abbauprodukte in der Bodenmatrix festgelegt werden [12]. Damit ist für PSM-Wirkstoffe, deren Abbauewege zu zahlreichen polaren Zwischenprodukten führen, verstärkt mit Sorptionsprozessen zu rechnen.

## 4 Schlußfolgerung

Die analytische Beschreibung der Rückstandssituation kann unter ausschließlicher Erfassung der applizierten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe nur unvollständig erfolgen. Deswegen ist auch unter Freilandbedingungen die zusätzliche Bestimmung korrespondierender Metabolite für den Nachweis erfolgter Abbauprozesse von großer Wichtigkeit. Für eine weitergehende Beurteilung eines Wirkstoffes sind in Laborbatch- und Lysimeterstudien unter Verwendung der Radiotracer-Technik Abbau und Sorption unter besonderer Berücksichtigung von Mineralisation und Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände zu untersuchen. Zur Validierung dieser Ergebnisse sollten sich dann Feldversuche anschließen, in denen neben den Ausgangsverbindungen auch korrespondierende Metabolite erfaßt werden. Da diese ineinandergreifenden Analysenmethoden mit einem hohen zeitlichen und apparativen Aufwand verbunden sind, kann es bei der Vielzahl erforderlicher standortspezifischer Monitoringuntersuchungen nur das Ziel sein, detailliertes Ergebnismaterial in mathematische Simulationsmodelle einfließen zu lassen, um dann durch gezielte Ana-

lysen die für den zu untersuchenden Standort vorliegenden operationell verfügbaren Daten (z.B. Bodenparameter, Wetterdaten) zu ergänzen [13].

## 5 Literatur

- [1] R. KLOSOWSKI; H.-G. NOLTING; K. SCHINKEL (1992): Verbleib im Boden. In: Bewertung von Pflanzenschutzmitteln im Zulassungsverfahren. Mitt. a.d. Biol. Bundesanst., 284, 61–65
- [2] K. SCHINKEL; H.-G. NOLTING; J.-R. LUNDEHN (1986): Verbleib von Pflanzenschutzmitteln im Boden – Abbau, Umwandlung und Metabolismus. Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, Teil IV, 4–1. Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, ACO Druck, Braunschweig
- [3] W. EBING; G. KREUZIG; H.STEMMER (1994): Untersuchungen zum Rückstandsverhalten der im Pflanzenschutzmittel-Großversuch Ahlum angewandten Fungizide und Insektizide. Mitt. a.d. Biol. Bundesanst., 295, 44–69
- [4] B. GOTTESBÜREN; W. PESTEMER; G. KREUZIG; W. EBING (1992): Die Pflanzenschutzmittel-Rückstandssituation im Boden bei der Fruchtfolge Winterweizen-Wintergerste-Zuckerrübe nach unterschiedlichen Bewirtschaftungskonzepten. Ber. Ldw., 70, 259–279
- [5] W. EBING; M. FROST; R. KREUZIG; I. SCHUPHAN (1995): Untersuchungen zum Abbau- und Verlagerungsverhalten von Fenpropimorph in einem Lysimeterexperiment. Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzdz., 47, 5–9
- [6] R. KREUZIG; H. DIECKMANN; M. STOCKMAIER; M. BAHADIR (1993): Investigations on pesticide residues and corresponding metabolites. Modeling Geo-Biosphere Processes, 2, 143–150
- [7] H. DIECKMANN; M. STOCKMAIER; R. KREUZIG; M. BAHADIR (1993): Simultaneous determination of fenpropimorph and the corresponding metabolite fenpropimorphic acid in soil. Fresenius J. Anal. Chem., 345, 784–786
- [8] H. DIECKMANN; R. KREUZIG; M. BAHADIR (1996): Pentafluorobenzoylation of the fungicide metabolite fenpropimorphic acid for GC/MS investigations of soil samples. Fresenius J. Anal. Chem., 355, 183–186
- [9] F. JUNG; H.H.D. MEYER; R.T. HAMM (1989): Development of a sensitive enzyme-linked immunosorbent assay for the fungicide fenpropimorph. J. Agric. Food Chem., 37, 1183–1187
- [10] M. STOCKMAIER; R. KREUZIG; M. BAHADIR (1996): Investigations on the behaviour of fenpropimorph and its metabolite fenpropimorphic acid in soils. Pestic. Sci., 46, 361–367
- [11] M. STOCKMAIER (1996): Untersuchungen zum Verhalten von Aldimorph und Fenpropimorph in Boden unter besonderer Berücksichtigung korrespondierender Metabolite. Dissertation, TU Braunschweig
- [12] B. von OEPEN; W. KÖRDEL; W. KLEIN (1991): Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106. Chemosphere, 22, 285–304
- [13] R. KREUZIG; B. DIEKKRÜGER (1997): Retrospective evaluation of fenpropimorph residues in soil under field conditions by mathematical modelling. Pestic. Sci. (eingereicht)

# Veränderung von Biokonzentration und Wirkung vom PSM\* in Anwesenheit von Huminstoffen

<sup>1</sup>Christian Steinberg, <sup>1,2</sup>Markus Haitzer, <sup>1,2</sup>Sebastian Höss, <sup>3</sup>Renate Lorenz, <sup>1</sup>Rainer Brüggemann, <sup>4</sup>B.Kent Burnison

<sup>1</sup> Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei, Müggelseedamm 310, D-12587 Berlin

<sup>2</sup> Ludwig-Maximilian-Universität München, Institut für Zoologie, Karlstr. 23–25, D-80333 München

<sup>3</sup> GSF, Institut für Toxikologie, Postfach 1159, D-85758 Oberschleißheim

<sup>4</sup> Canada Center of Inland Waters, Burlington, Ontario, Kanada

Korrespondenzautor: Dr. Christian Steinberg, e-mail: stein@igb-berlin.de

\* PSM = Pflanzenschutzmittel

## Zusammenfassung

Huminstoffe, im Freiwasser im wesentlichen Fulvosäuren, können auf Organismen einen fördernden oder auch einen hemmenden Einfluß ausüben. Dies wurde an bakterienhaltigen Algenkulturen, ebenso wie an Nematoden-Kulturen nachgewiesen. Die für derartige Effekte verantwortlichen Strukturelemente der Huminstoffe sind noch nicht bekannt.

Fulvosäuren können ferner als Mediatoren für eine verstärkte Biokonzentration und – für aquatische Ökosysteme noch bedeutsamer – für die Zunahme von toxischen Wirkungen auftreten. Dies gilt nicht nur für den ökologisch unbedeutenden Fall von akut-toxischen Wirkungen, sondern insbesondere auch für subletale Langzeitwirkungen.

**Schlagwörter:** Huminstoffe, Wirkung auf Algen und Nematoden; Fulvosäuren, Wechselwirkungen mit Pestiziden; Wachstumsförderung, Algen; Biokonzentration; Biokonzentration von Xenobiotika, Erhöhung durch Fulvosäuren; toxische Wirkung von Xenobiotika, Verstärkung durch Fulvosäuren; *Daphnia magna*; *Caenorhabditis elegans*; *Scenedesmus subspicatus*

## Abstract

### Change of Bioconcentration and Effect of Pesticides in the Presence of Humic Substances

Humic substances, in aqueous bodies primarily fulvic acids, may demonstrate an inhibitory as well as an activating influence on organisms. We present evidence with bacteria-containing algal cultures and with cultures of the nematode *Caenorhabditis elegans*. Structural elements of the fulvic acids which may be responsible for such effects are not yet known.

Furthermore, the presence of fulvic acids may lead to increases in bioconcentration of xenobiotics. Increase in the toxicity of xenobiotics in the presence of humic substances have also been described. We present studies applying lethal as well as sublethal toxicity endpoints.

**Keywords:** Humic substances, effect on algae and nematodes; fulvic acids, interaction with pesticides; increase in growth, algae; bioconcentration; bioconcentration of xenobiotics, increase by fulvic acids; toxic effects of xenobiotics, increase by fulvic acids; *Daphnia magna*; *Caenorhabditis elegans*; *Scenedesmus subspicatus*