

Führt der Einsatz moderner Pflanzenschutzmittel zur Mobilisierung alter DDT-Rückstände in landwirtschaftlichen Nutzflächen?

Philipp Weller (p.weller@hs-mannheim.de), Julia Neitsch (j.neitsch@hs-mannheim.de)

Zusammenfassung

Aufgrund der hohen Persistenz von DDT gegenüber biotischem und abiotischem Abbau finden sich bis heute noch in einigen Regionen Deutschlands signifikante Rückstände in den Böden landwirtschaftlicher Nutzflächen. Je nach Art der dort kultivierten Nutzpflanzen kann es zu „Nachbaurückständen“ kommen, also zu relativ geringen Mengen an Rückständen von DDT und dessen Metaboliten DDE und DDD („DDX“) in der Nahrungspflanze. Dies steigert zum einen langfristig den Wiedereintrag in die Nahrungskette und zum anderen führen derartige Spurenkontaminationen immer häufiger zur Ablehnung der Ware durch Supermarktketten. In der modernen Landwirtschaft werden im großen Maßstab Pflanzenschutzmittel eingesetzt, sowohl im konventionellen als auch im biologischen Anbau. Die verwendeten Formulierungen weisen nahezu ausnahmslos hohe Gehalte an Tensiden, vor allem an nicht-ionischen Verbindungen, auf. In der Literatur sind zwar zahlreiche Beispiele dafür zu finden, dass sich lipophile Kontaminanten, wie DDX oder PCBs mithilfe von Tensiden im Boden mobilisieren lassen, allerdings wurden Effekte der Anwendung tensidhaltiger Pestizidformulierungen im Rahmen üblicher Spritzprotokolle nicht untersucht. Es liegt nahe, dass solche Formulierungen ähnliche Effekte zeigen. In dieser Studie wurde eine landwirtschaftlich genutzte Fläche von ca. 1 ha mit dem Kürbis *Cucurbita maxima* unter Realbedingungen kultiviert. Die Fläche wurde in drei Bereiche unterteilt: konventionelle Pflanzenschutzmittelbehandlung, biologische Pflanzenschutzmittelbehandlung und eine unbehandelte Kontrollfläche. Über die gesamte Kultivierungszeit wurde der Boden regelmäßig beprobt und analysiert. Auf der biologisch bewirtschafteten Fläche zeigte sich eine um Faktor zwei erhöhte Extrahierbarkeit von DDX aus den Bodenproben, in den Schüttelversuchen nach OECD sogar eine Steigerung des Gehaltes um das Dreifache. Die Ergebnisse dieser Studie zeigen, dass eine moderne Pflanzenschutzmittelbehandlung einen unvorhersehbaren signifikanten Einfluss auf die Mobilisierung von Altlasten wie DDX und somit auch auf die Bioverfügbarkeit für Pflanzen haben kann.

Einleitung

Der Einsatz von Pestiziden ist aus der modernen Landwirtschaft nicht mehr wegzudenken und unterliegt einem ständigen Wandel. Vor allem alte Wirkstoffklassen, wie Organochlorpestizide der ersten Generation, sind heute verboten, da sich zum Teil persistente Eigenschaften zeigten und/oder unerwünschte toxische Effekte auftraten. Das früher als

Wunderwaffe propagierte Insektizid DDT ist ein Paradebeispiel für den geradezu sorglosen Umgang mit Pflanzenschutzmitteln. Bereits 1972 wurde der landwirtschaftliche Einsatz in Deutschland verboten. Trotzdem erfolgte erst im Jahre 2004 die Einstufung als POP (persistent organic pollutant) durch die Stockholmer Konvention, was ein weltweites Verbot in der Landwirtschaft zur Folge hatte. Nach wie vor ist der Einsatz zur Vektorkontrolle von Malaria in Ländern der Dritten Welt noch zugelassen.

Auch nach 40 Jahren ist DDT, vor allem in der Intensivlandwirtschaft wegen der hohen Persistenz immer noch ein aktuelles Thema. Für den Expositionsweg Boden – Mensch existiert eine DDX-Rückstandsdefinition (z.B. für Bauland), es gibt aber keine Höchstmenge im Bundes-Bodenschutzgesetz¹ für den Expositionsweg Boden – Pflanze. Dies hat zur Folge, dass das Interesse an teuren Boden-sanierungen landwirtschaftlicher Fläche gering ist. In Deutschland sind durchaus DDX-Bodenwerte bis zu 200 µg/kg zu finden². Allerdings sind dies vergleichsweise geringe Werte, denn sog. „Hotspots“, wie sie beispielsweise in der Türkei zu finden sind, weisen Werte bis zu 2700 µg/kg Boden auf³.

Die Anzahl der auf dem Markt verfügbaren Agrochemikalien steigt stetig. Zu den wichtigsten Produkten zählen neben Pestiziden auch Düngemittel, Chemikalien für das Bodenmanagement (z.B. Nitrifikationsinhibitoren) oder auch Pflanzenstärkungsmittel. Die meisten dieser Produkte werden als Aerosole durch Versprühen appliziert. Das führt dazu, dass die Produkte auf oder in den Boden gelangen, sei dies nun Intention oder zufällige Abdrift. Moderne Pflanzenschutzmittel sind komplexe Formulierungen, deren Zusammensetzung weit über den Wirkstoff hinausgeht. Tenside, Verdickungsmittel, Spreitmittel und Frostschutzmittel sind nur einige Bestandteile typischer Produkte, die dabei helfen, Dosierung und Applikation für den Anwender zu vereinfachen und vor allem die Effizienz zu steigern. Der Hauptbestandteil neben Wirkstoffen sind dabei in der Regel oberflächenaktive Substanzen, meist nicht-ionische Tenside (z.B. Triton X oder Tweens). Als Folge gelangen daher neben den Wirkstoffen auch große Mengen an Tensiden in die Umwelt und vor allem auf die Böden.

Während sich zahlreiche Studien bereits damit befasst haben, ob und wie sich Tenside zur Sanierung vor allem von DDX-belasteten Böden einsetzen lassen, war dies bemerkenswerterweise noch nicht der Fall für tensidhaltige Pflanzenschutzmittelformulierungen. Es ist mehr als wahrscheinlich, dass die Applikation solcher Produkte auf belasteten Böden

zumindes teilweise vergleichbare Effekte hervorruft, wie die Anwendung einer reinen Tensidlösung^{4,5}.

Ein solcher Effekt könnte weitreichende Folgen für Landwirte haben: Einige Kulturen, besonders Pflanzen der Gattung *Cucurbitacea*, sind bekannt für ihr Akkumulationsverhalten gegenüber DDX und werden daher auch als Kandidaten für Phytosanierungskonzepte von kontaminierten Böden diskutiert.

Würde nun die Mobilität von DDX durch Anwendung eines tensidhaltigen Pflanzenschutzmittels im Boden erhöht, könnte dies grundsätzlich auch zu einer erhöhten Bioakkumulation in der Pflanze führen.

Um dieser Hypothese nachzugehen, wurde ein Freilandversuch mit Kürbispflanzen durchgeführt, bei dem eine Parzelle von ca. 1 ha Größe in drei Sektionen eingeteilt wurde: ein Teil zur Kontrolle, ein Teil mit konventioneller Spritzfolge und der letzte Teil nach Biolandbauverordnung. Die Düngung wurde auf allen Flächen nach konventioneller Richtlinie durchgeführt um vergleichbare Bedingungen zu schaffen.

Die Verfolgung der Bodenmobilität von Wirkstoffen ist hochkomplex und verwendet typischerweise radioaktive Isotope, die im Freiland nicht eingesetzt werden können. Für eine Abschätzung des Einflusses der jeweiligen Pestizidbehandlung wurden daher die Gehalte der beiden Kompartimente Boden, hier der unlösliche organische Kohlenstoffanteil (SOC) und der Wasserfraktion mit dem gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) herangezogen.

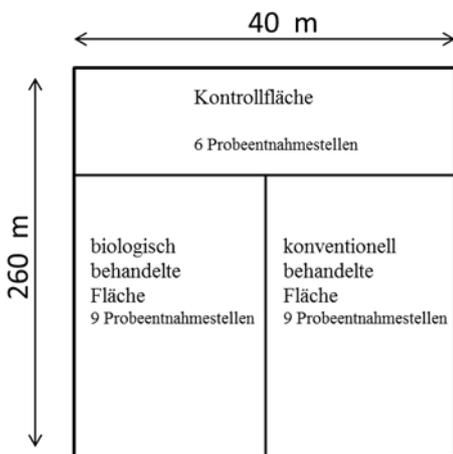


Abb. 1: Aufteilung der Versuchsfläche

Material und Methoden

Die Agrarfläche wurde in drei Sektionen aufgeteilt (Kontrollfläche, konventionelle und biologische Behandlung, siehe Abb. 1) und nach DIN-ISO 10381-1 an insgesamt 24 Stellen (6 Kontrollen, 9 konventionell, 9 biologisch) mithilfe eines Probenbohrers bis in 30 cm Tiefe beprobt. Die Probenahme erfolgte jeweils vor der Applikation eines Pflanzenschutzmittels, 1 Woche danach und schließlich 2 Monate nach der letzten Applikation. Vor der Weiterverarbeitung wurde der Boden für 48 h bei 22 °C über P₂O₅ getrocknet.

Für das Kompartiment Wasser wurde modellhaft ein Batchversuch nach OECD-Guideline #106 durchgeführt, bei dem der Einfluss des im Versuch verwendeten Tween-basierten biologischen Produktes gemessen wurde. Dafür wurden Aliquote vom Boden aus der Kontrollzone mit dem Produkt behandelt, wobei die dafür eingesetzte Menge der üblichen Dosierempfehlung des Herstellers entsprach.

Die Extraktion erfolgte mittels beschleunigter Lösungsmittelextraktion (ASE) nach Tao et al.⁶, der Extrakt wurde dann säulenchromatographisch mittels Florisil-Säule gereinigt⁷.

Die so gereinigten Extrakte wurden mittels GC-MS (Agilent 6890/5973, Waldbronn) im SIM-Modus und EI-Ionisation gemessen⁷. Als interne Standards wurden PCB80 (Extraktionskontrolle) und Quinotozen (Überwachung der Säulenqualität) verwendet.

Ergebnisse

Die summarische DDX-Hintergrundbelastung im Boden lag bei dieser Freilandstudie zwischen 40-60 µg/kg, wie es für den Südwesten Deutschlands typisch ist. Diese Gehalte sind natürlich weit entfernt von den Werten, wie sie beispielsweise in Asien⁸ oder den USA⁹ vorzufinden sind, aber auch solche „geringen“ DDX Kontaminationen können für Landwirten zum Problem werden. Je nach Kultur und Rückstandslevel im Boden kann es zu nachweisbaren DDX-Rückständen in der Pflanze kommen, was häufig zur Ablehnung der Produkte durch den Handel führt.

Die DDX-Bodengehalte der Versuchsfläche zeigten die Rückstandswerte eine Normalverteilung der Daten und keinen signifikanten Unterschied der drei Sektionen (P > 0.05).

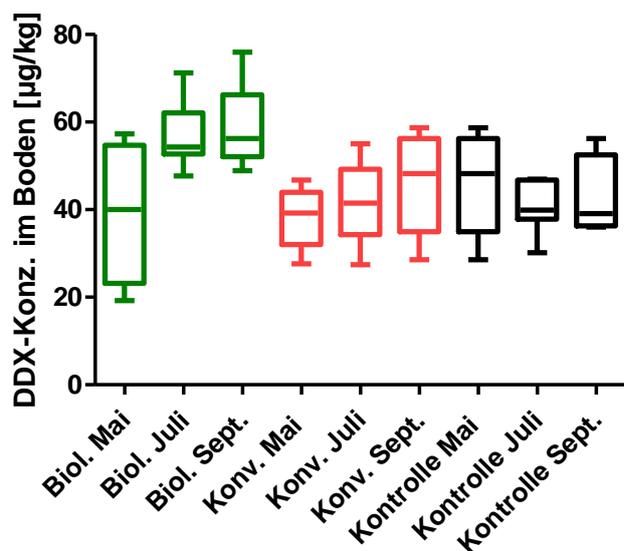


Abb. 2: Box-Whisker-Plots der Verteilung der organisch extrahierbaren DDX-Gehalte aus dem Boden (biologische Behandlung (n=27), konventionelle Behandlung (n=27), unbehandelte Fläche (n=18)).

Der Einfluss der Pflanzenschutzmittelbehandlung auf die Extrahierbarkeit von DDX aus dem Boden wird in Abbildung 2

deutlich: die Extrahierbarkeit von DDX nach der biologischen Pflanzenschutzmittelbehandlung ist signifikant höher als nach Behandlung mit den konventionellen Produkten und der unbehandelten Kontrollfläche⁹. Der Effekt auf der biologisch bewirtschafteten Fläche ließ sich auf ein bestimmtes Produkt eingrenzen. Untersuchungen des Produktes ergaben, dass dieses zu ca. 4 % aus dem Wirkstoff Azadirachtin und zu ca. 96 % aus einem Gemisch aus Pflanzenöl und Tween-basierten Tensiden besteht (ca. 75:25 w/w). Azadirachtin ist ein Bestandteil des Neembaum-Öls, welches aus den Samen des afrikanischen Neembaums gewonnen wird und inhibiert die Chitinbiosynthese bei Insekten, vor allem im Larvenstadium. Azadirachtin ist neben den natürlichen Pyrethroiden eine der wenigen insektizid wirksamen Substanzen, die im Biolandbau eingesetzt werden dürfen.

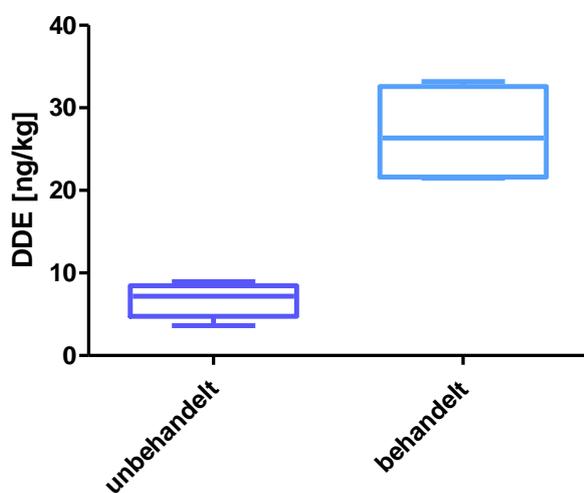


Abb. 3: DDE-Konzentration im Überstand eines Batch-Versuches, unbehandelter Boden (nur Zugabe von Wasser) und behandelte Probe (Zugabe von Azadirachtin A Formulierung entsprechend der Dosierung einer Sprühapplikation), n=10. Signifikanzniveau $P < 0.05$ berechnet über ANOVA.

Ein ähnliches Ergebnis zeigte sich bei der Analyse der Wasserfraktion aus dem Batchversuch. Hierbei war der Gehalt an DDE in der mit dem biologischen Pflanzenschutzmittel behandelten Bodenprobe um das Dreifache im Vergleich zur Kontrolle erhöht (Abbildung 3). Diese Zunahme an DDE in der Wasserfraktion könnte auch eine erhöhte Bioverfügbarkeit für Pflanzen und Mikroorganismen bedeuten. Die Untersuchung des Effektes auf die derart kultivierten Pflanzen ist Gegenstand derzeitiger Arbeiten, erste Ergebnisse deuten aber einen vergleichbaren Effekt an.

Die Ergebnisse dieser Studie deuten darauf hin, dass der Einsatz von Pflanzenschutzmitteln unter Umständen einen signifikanten Einfluss auf die Mobilität von DDX-Kontaminationen im Boden haben kann, selbst wenn es sich um eine Sprühapplikation mit dem Wirkziel Pflanze handelt. Einen besonderen Einfluss zeigen offenbar insbesondere Tenside der Tween-Klasse. Es ist auch als wahrscheinlich anzusehen, dass sich dieser Effekt nicht nur auf DDX beschränkt, sondern auch für andere lipophile Kontaminanten gilt. Diese (teureren) Ten-

side werden überwiegend im Biolandbau eingesetzt, da sie aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden können und gut bioabbaubar sind, während in den konventionellen Produkten meist Fettalkoholalkoxylylate oder Polyethylenglycole eingesetzt werden.

Diese Beobachtung ist im höchsten Maße relevant für Landwirte, die in erster Linie abhängig von den Spritzmittel-Empfehlungen und dem Zeitpunkt der Bodenanalysen sind, die in regelmäßigen Abständen gefordert werden und welche je nach Zeitpunkt vorangegangener Pestizidbehandlung zu unterschiedlichen Ergebnissen führen können – Spritzmittel-Empfehlungen, die möglicherweise auch einen Einfluss auf die Bioakkumulation von Kontaminanten in den kultivierten Pflanzen haben könnten.

Literatur

- 1 Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG).
- 2 Geuß U., Hangen E., Schilling B., Spörlein P. Hintergrund-werte von anorganischen und organischen Schadstoffen in Böden Bayerns. Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), 2011.
- 3 Isleyen, M.; Sevim, P.; White, J. C. Accumulation of weathered p,p'-DDTs in hybridized *Cucurbita pepo* cultivars. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2012, 31 (8), 1699–1704; DOI 10.1002/etc.1887.
- 4 Lunney, A. I.; Rutter, A.; Zeeb, B. A. Effect of organic matter additions on uptake of weathered DDT by *Cucurbita pepo* ssp. *pepo* cv. Howden. *International Journal of Phytoremediation* 2010, 12 (4), 404–417; DOI 10.1080/15226510903051773.
- 5 Lunney, A. I.; Zeeb, B. A.; Reimer, K. J. Uptake of weathered DDT in vascular plants: Potential for phytoremediation. *Environmental Science and Technology* 2004, 38 (22), 6147–6154; DOI 10.1021/es030705b.
- 6 Tao S.; Guo L.Q.; Wang X.J.; Liu W.X.; Ju T.Z.; Dawson R.; Cao J.; Xu F.L.; Li B.G. Use of sequential ASE extraction to evaluate the bioavailability of DDT and its metabolites to wheat roots in soils with various organic carbon contents. *Science of the Total Environment* 2004, 320 (1), 1–9; DOI 10.1016/S0048-9697(03)00452-2.
- 7 Neitsch, J.; Schwack, W.; Weller, P. How do modern pesticide treatments influence the mobility of old incurred DDT contaminations in agricultural soils? *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2016; DOI 10.1021/acs.jafc.6b03168.
- 8 White, J. C.; Parrish, Z. D.; Isleyen, M.; Gent, M. P.; Iannucci-Berger, W.; Eitzer, B. D.; Mattina, M. J. I. Uptake of weathered p,p'-DDE by plant species effective at accumulating soil elements. *Microchemical Journal* 2005, 81 (1), 148–155; DOI 10.1016/j.microc.2005.01.010.
- 9 Isleyen, M.; Sevim, P.; White, J. C. Accumulation of weathered p,p'-DDTs in grafted watermelon. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2012, 60 (4), 1113–1121; DOI 10.1021/jf204150s.

Korrespondenzautor:

Prof. Dr. Philipp Weller
 Institut für Instrumentelle Analytik
 Fakultät Biotechnologie
 HAW Mannheim
 Paul-Wittsack-Strasse 10
 68163 Mannheim