
Zur Frage der Kontamination des Grundwassers durch Pflanzenschutzstoffe

F. BERAN

1. Einleitung

Wenn wir die Frage der Gefahr einer Kontamination des Grundwassers durch Pflanzenschutzstoffe erörtern wollen, müssen wir uns zunächst mit den zwei Systemen befassen, die an den Vorgängen, die zu einer Verunreinigung des Grundwassers führen können, beteiligt sind:

Mit den Kontaminanten, d. h. mit den Stoffen, die eine solche Kontamination herbeiführen können und mit den verschiedenen Bodentypen, die diese Stoffe auf ihrem Weg zum Grundwasser zu passieren haben.

1.1. Pflanzenschutzstoffe

Bekanntlich verwenden wir im Pflanzenschutz insektentötende (insektizide), milbentötende (akarizide), nematodentötende (nematizide), nagetier-tötende (rodentizide), pilztötende (fungizide) und unkrauttötende (herbizide) chemische Stoffe.

Die Notwendigkeit, chemische Pflanzenschutzmittel anzuwenden, ergibt sich schon allein aus der Tatsache, daß die Steigerung der Nahrungsmittelproduktion mit der Zunahme der Weltbevölkerung, die zur Zeit etwa 2% pro Jahr beträgt, nicht Schritt hält. Eine große Zahl biotischer Schadensfaktoren ist nur mit Hilfe chemischer Bekämpfungsmittel ausreichend bekämpfbar. Biologische und kulturtechnische Pflanzenschutzmaßnahmen bilden eine wertvolle Ergänzung der chemischen Methoden, sie reichen aber allein nicht aus, jene Ernteerträge zu sichern, die eine genügende Nahrungsmittelproduktion gewährleisten.

Da für die Betrachtung des gegenständlichen Problems vor allem jene Verbindungen von Interesse sind, die höhere Warmblütergiftigkeit aufweisen, können wir zunächst aus unserer Erörterung die Pflanzenschutzmittelgruppen ausklammern, die schon wegen ihrer geringen Toxizität im Vergleich zu den ausgesprochenen Warmblütergiften ein untergeordnetes Gefahrenmoment darstellen. Es sind dies im allgemeinen — wenn auch nicht ausnahmslos — die Fungizide und Herbizide.

Bekanntlich wird die Warmblütertoxizität üblicherweise als LD₅₀-Wert angegeben, das ist die mittlere tödliche Dosis, die im Tierversuch, meist an Ratten ermittelt und in Milligramm je Kilogramm Körpergewicht, das ist in ppm (= parts per million) angegeben wird. Diese LD₅₀-Werte können die akute Toxizität oder die chronische Toxizität betreffen. Zur Charakteristik der Toxizität eines Stoffes werden fast immer die akuten Toxizitäten, gefunden nach peroraler Darbietung an Ratten, verwendet, es muß jedoch unterstrichen werden, daß der chronischen Toxizität größere Bedeutung zukommt und diese in zunehmenden Maße für die Beurteilung eines Stoffes herangezogen wird.

Um Ihnen eine Vorstellung zu vermitteln, mit welcher Sorgfalt heute hinsichtlich der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln und der Restriktion in der Anwendung vorgegangen wird, sei das Konzept kurz skizziert, das für die Vorsichtsvorkehrungen erstellt wurde:

Auf Grund ausgedehnter toxikologisch-pharmakologischer Untersuchungen bestimmt ein aus Medizinern, Toxikologen, Pharmakologen und Pflanzenschutzfachleuten bestehendes Gremium für jeden Pflanzenschutzstoff die „täglich verträgliche Menge“ (= acceptable daily intake). Man versteht definitionsgemäß darunter die tägliche Dosis eines Chemikals, welche lebenslanglich ohne merkliches Risiko (= without appreciable risk) aufgenommen werden kann. Ausgedrückt wird diese Menge in Milligramm des Chemikals je Kilogramm Körpergewicht (mg/kg/Tag). Mit Hilfe dieser so ermittelten Zahl wird der sogenannte PL-Wert errechnet (Permissible level = erlaubte Konzentration eines Pflanzenschutzmittelrückstandes in einem bestimmten Lebensmittel). Dieser PL-Wert wird nach der Formel $\frac{X}{S \cdot F}$ berechnet. Die Symbole bedeuten:

X = die täglich akzeptable Menge in mg/kg/Tag

G = Körpergewicht

S = Sicherheitsfaktor

F = der Lebensmittelfaktor, der den Anteil jenes Nahrungsmittels, für das der PL-Wert errechnet werden soll, in der Gesamtnahrung darstellt.

Wenn z. B. wie für DDT und Parathion die täglich akzeptable Menge mit 0,5 mg/kg Körpergewicht bestimmt wird, so ergibt dies für einen 70 Kilogramm schweren Menschen im Zähler $0,5 \times 70 = 35$. Handelt es sich z. B. um die Bestimmung des PL-Wertes für Früchte, so wird der Nahrungsmittelfaktor mit 0,25 angenommen (= $\frac{1}{4}$ der Gesamtnahrung); wenn nun mit einem Sicherheitsfaktor von 10^{-2} (1 100) gearbeitet wird, so ergibt dies 35 ($100 \times 0,25$), also

$$PL = 1,4$$

Auf Grund dieses PL-Wertes wird nun die sogenannte Toleranzgrenze bestimmt, also jene Menge, die in bestimmten Nahrungsmitteln duldbar ist; sie wird ebenfalls in ppm = mg/kg Lebensmittel angegeben. Die Toleranz darf höchstens dem PL-Wert gleich sein. Ergebnisse von Rückstandsbestimmungen, die an dem betreffenden Lebensmittel durchgeführt werden, zeigen, mit welchen Rückständen bei guter Pflanzenschutzarbeit faktisch zu rechnen ist. Liegen die Maximalwerte unter dem PL-Wert, so wird die Toleranz in der Höhe dieser Maximalwerte festgelegt, liegen die Rückstände höher, so wird der PL-Wert als Toleranzgrenze bestimmt. Im Falle von DDT arbeiten wir z. B. so, daß die Rückstände niemals 1 ppm überschreiten; die Toleranz wird daher nicht dem PL-Wert von 1,4 gleichgesetzt, sondern mit 1 ppm festgelegt.

Die LD₅₀-Werte (per os Ratte) für die wichtigsten Fungizide betragen z. B.:

	LD ₅₀ in ppm
Captan	> 15.000
Dithianon	1.015
Dodine	1.000—2.000
Maneb	7.500
Phaltan	> 10.000
Thiram	865
Zineb	> 5.200
Ziram	> 500

Die LD₅₀-Werte der meist verwendeten Herbizide liegen wie folgt:

Atrazin	3.080
MCPA	700—900
MCPP	700—1.500
Pyramin	3.600
Simazin	5.000
2,4-D	375—1.200

Untersuchenswert ist die gestellte Frage vor allem für Insektizide und Bekämpfungsmittel gegen andere tierische Schädlinge. Unter diesen Stoffen finden wir zahlreiche hochtoxische Verbindungen. Wir wollen uns im Interesse der Vereinfachung der Darstellung in diesem knappen Rahmen mit den Insektiziden befassen. In Verwendung stehen im wesentlichen drei große Gruppen insektizider Wirkstoffe:

1. Chlorierte Kohlenwasserstoffe oder deren Derivate;
2. Organophosphorverbindungen;
3. Karbamate

In nennenswertem Ausmaß in Österreich verwendete, der Körperklasse der chlorierten Kohlenwasserstoffe zugehörige Insektizide in fallender Reihenfolge der Verbrauchsmengen sind:

Verbindung	Jahresverbrauch in Tonnen
Lindan	1.217
DDT	131
Aldrin	96
Hexachlorcyclohexan techn.	51
Toxaphen	5,1
Endrin	3,9
Dieldrin	0,3
Sonstige chlorierte Kohlenwasserstoffe	2,6

Zu den bei uns herangezogenen Phosphorinsektiziden zählen, wieder in abnehmender quantitativer Bedeutung:

Verbindung	Jahresverbrauch in Tonnen
Parathion	57
Diazinon	2,7
Malathion	1
Phosdrin	0,7
Sonstige Phosphorinsektizide	42
Systemische Insektizide	22

Von den Karbamat-Insektiziden schließlich ist vorläufig nur das Carbaryl, unter dem registrierten Markennamen Sevin besser bekannt, zu nennen. Der Jahresverbrauch beträgt nur 2,5 t.

Wenn wir nun überlegen, welche Grundeigenschaften die Pflanzenschutzstoffe haben müssen, um eine Gefahr für das Grundwasser mit sich zu bringen, so können wir diese auf zwei Faktoren reduzieren:

1. müssen die chemischen und physikalischen Eigenschaften einen Transport im Boden befindlicher Insektizide in unveränderter Form bis zum Grundwasserspiegel zulassen;
2. müssen diese Stoffe eine solche akute oder chronische Toxizität für Menschen aufweisen, die die etwa ins Wasser gelangenden Mengen bedenklich erscheinen läßt.

Die Beantwortung der Frage nach den erstgenannten Eigenschaften gestattet, wie wir sehen werden, eine weitere Einschränkung der Zahl der Stoffe, die theoretisch für eine Grundwassergefährdung in Frage kommen. Neben den aus unserer Betrachtung zunächst ausgeklammerten Fungiziden und Herbiziden können wir auch Insektizide unberücksichtigt lassen, von denen wir wissen, daß sie einer raschen Zersetzung im allgemeinen unterliegen und die im besonderen eine kurze Lebensdauer im Boden besitzen. Wiewohl es eine unzulässige Vereinfachung darstellt, wenn wir allgemein für die Organo-Phosphorverbindungen eine rasche Zersetzlichkeit annehmen, so ist es doch grundsätzlich richtig, daß die Verbindungen dieser Stoffklasse einem rascheren Abbau — es handelt sich meist um eine Hydrolyse — unterliegen, als etwa die chlorierten Kohlenwasserstoffe. Wir kennen aber auch Organo-Phosphorverbindungen mit beachtlicher Beständigkeit (Persistenz), die aber doch immer in einer Größenordnung liegt, die als Begrenzungsfaktor für die Möglichkeit einer Grundwasserverunreinigung ausreicht. Im Gegensatz zu den Phosphorinsektiziden sind die chlorierten Kohlenwasserstoffe und auch die Karbamate sogenannte persistente Stoffe, die hohe Beständigkeit aufweisen. Wie sich diese Persistenzunterschiede praktisch auswirken, mögen die Abbildung und die Tabellen 1—6 zeigen.

Tabelle 1

Halbwertszeiten einiger insektizider organischer Phosphorverbindungen in wässriger Lösung bei verschiedenen pH bei 70° C.

Wirkstoff	pH								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Stunden								
Parathion	34	27	21	18	20	13	8	4	3
Methyl-Parathion	15	12	11	11	11	10	7	3	1,5
Chlorthion	12	9	7	6	5	5	4	1,4	—
PO-Methyl-Demeton (Metasystox [i])	5	5	5	5	4	4	3,5	3	1,3
PO-Methyl- Demetonsulfoxyd (Metasystox R)	12	12	12	12	15	12	6	3	0,5
Disulfoton	62	62	62	62	60	44	28	22	7
Azinphos	24	14	9	7	9	8	5	2	0,6
Trichlorphon	32	34	33	27	15	3	0,7	0,6	0,1

Tabelle 2

Halbwertszeiten einiger insektizider organischer Phosphorverbindungen in wässriger Lösung bei pH 1—5.

Wirkstoff	Temperatur (Grad C)						
	0	10	20	30	40	50	60
	T a g e						
Parathion	13.800	3.000	690	180	50	15	5
Methyl-Parathion	3.600	760	175	45	12,5	4	1,3
Chlorthion	2.900	600	138	36	10	3	1
PO-Methyl-Demeton (Metasystox [i])	1.450	360	88	26	7,5	2	0,7
PO-Methyl- Demetonsulfoxyd (Metasystox R)	4.800	970	236	62	18	5	1,7
Disulfoton	23.200	4.830	1.100	290	78	24	8
Azinphos	5.200	1.070	240	62	18	5,5	2
Trichlorphon	11.600	2.400	526	140	41	11	3

Tabelle 3

Beständigkeit von DDT im Boden

(1 mg Wirkstoff je Bodenprobe*) wurde aufgebracht)

Bodentyp	Reaktionszeit			
	0 = Initialwert	1 Woche	1 Monat	12 Monate
gefunden Prozente der aufgetragenen Menge				
Sand	101,5 ± 3,4	96,9 ± 3,6	89,0 ± 2,8	68,8 ± 2,6
Löß	100,5 ± 3,4	84,5 ± 2,7	87,4 ± 2,8	73,9 ± 2,6
Tschernosem	99,4 ± 3,3	98,0 ± 3,3	80,2 ± 2,6	50,5 ± 3,3
Para- tschernosem	101,0 ± 3,4	97,9 ± 3,2	85,4 ± 2,7	62,4 ± 2,8
Para- braunerde	102,4 ± 3,5	93,6 ± 3,0	91,5 ± 3,0	66,6 ± 2,7
Smonitza	102,0 ± 3,5	92,2 ± 3,0	77,9 ± 2,6	31,4 ± 0,8

*) 100 ccm

Tabelle 4

Beständigkeit von Aldrin im Boden
(4,8 mg Wirkstoff je Bodenprobe*) wurde aufgebracht)

Bodentyp	Reaktionszeit			
	0 = Initialwert	1 Woche	1 Monat	20 Monate
	gefunden Prozente der aufgebrauchten Menge			
Sand	107,2 ± 5,0	89,8 ± 8,5	73,6 ± 5,5	36,2 ± 2,1
Löß	102,8 ± 5,1	95,6 ± 8,4	81,1 ± 5,5	60,4 ± 2,0
Tschernosem	99,4 ± 5,0	90,9 ± 8,5	66,1 ± 5,6	59,5 ± 2,0
Para-tschernosem	111,7 ± 5,0	90,9 ± 8,5	66,1 ± 5,6	65,7 ± 2,1
Para-braunerde	106,1 ± 5,0	109,6 ± 8,2	84,8 ± 5,4	74,7 ± 2,2
Smonitza	103,9 ± 5,1	85,1 ± 8,6	50,1 ± 6,0	38,9 ± 2,0
Glas		35,0 ± 4,5	1,03 ± 0,05	0,024 ± 0,009

*) 100 ccm

Tabelle 5

Beständigkeit von HCH im Boden

(2 mg Wirkstoff je Bodenprobe*) aufgebracht)

Bodentyp	Reaktionszeit			
	0 = Initialwert	1 Woche	1 Monat	13 Monate
	gefunden Prozente der aufgebrachten Menge			
Sand	100,6 ± 13,9	90,8 ± 10,8	93,2 ± 9,8	35,8 ± 4,4
Löß	105,6 ± 13,7	103,5 ± 10,7	98,9 ± 9,7	57,1 ± 4,2
Tschernosem	97,6 ± 14,1	98,7 ± 10,7	91,8 ± 9,8	59,9 ± 4,3
Para-tschernosem	95,7 ± 14,2	100,3 ± 10,7	98,5 ± 9,7	65,9 ± 4,5
Para-braunerde	93,7 ± 14,3	111,4 ± 10,9	103,8 ± 9,6	77,7 ± 5,2
Smonitza	101,6 ± 13,9	97,1 ± 10,7	91,8 ± 9,8	59,6 ± 4,2
Glas		55,7 ± 5,5	1,39 ± 0,1	0,03 ± 0,002

*) 100 ccm

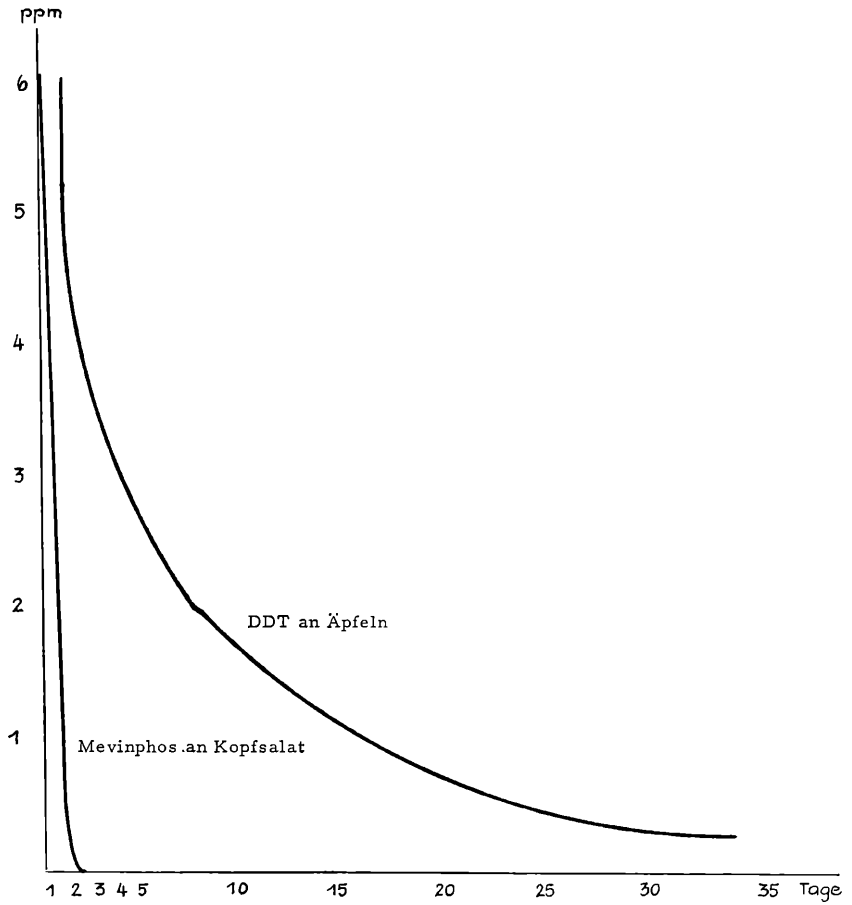
Tabelle 6

Beständigkeit von Parathion im Boden
(0,3 mg Wirkstoff je Bodenprobe*) wurde aufgebracht)

Bodentyp	Reaktionszeit			
	0 = Initialwert	1 Woche	1 Monat	12 Monate
gefunden Prozente der aufgebrauchten Menge				
Sand	99,3 ± 3,3	60,0 ± 1,5	40,6 ± 1,3	2,6 ± 0,3
Löß	94,8 ± 3,2	35,0 ± 1,2	18,2 ± 0,6	2,3 ± 0,3
Tschernosem	89,5 ± 3,0	39,9 ± 1,3	16,0 ± 0,6	1,0 ± 0,3
Para-tschernosem	91,5 ± 3,1	35,6 ± 1,3	23,3 ± 0,7	2,8 ± 0,3
Para-braunerde	90,3 ± 3,0	41,9 ± 1,3	13,7 ± 0,6	0,8 ± 0,3
Smonitza	87,4 ± 3,0	40,1 ± 1,3	36,1 ± 1,3	2,7 ± 0,3
Glas		19,2 ± 0,6	5,2 ± 0,7	0,2 ± 0,4

*) 100 ccm

Abb. 1: Rückstandsverhalten eines persistenten (DDT) und eines nichtpersistenten (Mevinphos) Insektizids



Wir können demnach schon auf Grund der Beständigkeitseigenschaften unsere Untersuchungen auf die chlorierten Kohlenwasserstoffe sozusagen als Modellbeispiele beschränken; die aus den Ergebnissen zu ziehenden Schlüsse betrachten wir auch auf die Karbamate übertragbar, die wir in unsere Untersuchungen nicht einbezogen haben, da sie einerseits als Bodeninsektizide nicht in Verwendung stehen und auch ihr sonstiger Anwendungsumfang im Vergleich zu den chlorierten Kohlenwasserstoffen völlig unbedeutend ist.

Was die Warmblüttoxizität der Insektizide betrifft, so liegt diese für alle in Betracht zu ziehenden Stoffe in einem Bereich, der die Anwesenheit dieser Insektizide im Grundwasser zumindest als unerwünscht, ab gewissen, nicht zu hohen Mengen, als bedenklich erscheinen lassen muß.

Die akuten Toxizitäten, ausgedrückt als mittlere tödliche Dosis, ermittelt im Rattenversuch bei peroraler Darbietung, für die herangezogenen chlorierten Kohlenwasserstoffe sind:

Endrin	5 ppm (weibliche Tiere) bis 45 ppm (männliche Tiere)
Aldrin	55 ppm
Dieldrin	60 ppm
Hexachlorcyclohexan und Lindan (künftig als HCH bezeichnet)	125 ppm
DDT	250 ppm

Erwähnt sei, daß den Phosphorsäureestern, die wir aus besagten Gründen von der weiteren Betrachtung ausnehmen wollen, zum Teil höhere, zum Teil aber ganz wesentlich niedrigere Toxizitäten eigen sind. So hat wohl Parathion einen LD₅₀-Wert von 6 ppm (weibliche Tiere) bis 15 ppm (männliche Tiere), das ebenfalls viel verwendete Malathion aber zählt mit einem LD₅₀-Wert von 1156 ppm zu den Insektiziden mit geringster akuter Toxizität.

Für die Beurteilung der Gefährlichkeit ist aber, wie schon angedeutet, die chronische Toxizität von noch größerer Bedeutung. Wir wissen, daß die chlorierten Kohlenwasserstoffe in dieser Hinsicht ungünstigere Eigenschaften aufweisen als die Phosphorinsektizide. Es ist aber unrichtig, für solche Verbindungen, die z. B. im Fettgewebe gespeichert werden, die Angabe von Gefahrgrenzen überhaupt abzulehnen. Führende Toxikologen haben im Rahmen der Weltgesundheitsorganisation auf Grund vorliegender Ergebnisse exakter Untersuchungen die täglich verträglichen Mengen für die wich-

tigsten Insektizide festgelegt, d. h. jene Mengen, die bei täglicher Aufnahme unschädlich sind.

Wir können daher auch Rückstandswerte solcher chronisch wirkender Insektizide oder, wenn wir wollen, von Summationsgiften als harmlos oder als bedenklich deuten, je nach der Höhe dieser Rückstände. Tabelle 7 zeigt Beispiele solcher Ermittlungen.

Tabelle 7

Für den Menschen verträgliche Höchstdosis von Insektiziden bei täglicher Aufnahme und daraus errechnete zulässige Wirkstoffhöchstmenge in Nahrungsmitteln (PL-Wert)

Wirkstoff	Verträgliche tägliche Höchstmenge ppm*)	Zulässige Wirkstoffhöchstmenge ppm
DDT	0,005	0,9
Lindan	0,0125	2,2
Aldrin	möglichst nahe 0	0,1
Parathion	0,005	0,9
Malathion	0,02	3,5
Metasystox	0,0025	0,4
Carbaryl	0,02	3,5

*) Bei diesen Zahlen handelt es sich um die mit dem Sicherheitsfaktor 10^{-2} multiplizierten (also reduzierten) Werte.

Wenn wir nun nach den Eigenschaften fragen, die sich kontaminationsbegünstigend auswirken können, so müssen wir uns mit den Vorgängen befassen, die überhaupt ein Zusammentreffen dieser Stoffe mit Grundwasser herbeiführen können. Erste Voraussetzung hierfür ist, daß die Bekämpfungsmittel auf oder in den Boden gelangen; dies kann auf verschiedene Weise zustandekommen. Am größten sind die in den Boden gelangenden Insektizidmengen in Fällen, in denen wir diese Stoffe direkt dem Boden einverleiben, um Bodenschädlinge zu bekämpfen. Aber auch Insektizide, die wir oberirdisch anwenden, um die Pflanzen gegen Schädlingsfraß oder gegen saugende Schädlinge zu schützen, können in den Boden gelangen, indem sie von den behandelten Pflanzen abtropfen oder von Niederschlägen abgewaschen werden; eine andere Möglichkeit besteht darin, daß Blätter, auf denen sich solche Insektiziddepots befinden, nach Blattfall auf den Boden und Pflanzenschutzmittelrückstände damit in den Boden gelangen, wobei auch die Bodenbearbeitung die Beförderung des Chemikals in den Boden begünstigt. Schließlich wird schon bei Anwendung der Bekämpfungsmittel ein Teil der Spritzflüssigkeit oder des Staubes das Ziel (die Pflanzenoberfläche) verfehlen und auf der Bodenoberfläche abgesetzt werden.

Für die Beurteilung der Gefahren sind auch rechnerische Überlegungen bezüglich des Verbrauches am Platz. Von den berücksichtigten Produkten auf der Basis der chlorierten Kohlenwasserstoffe verwenden wir rund 1.500 Tonnen jährlich, was einem Aufwand von 90 mg je m² entspricht, wenn wir die Ackerfläche (landwirtschaftliche Nutzfläche abzüglich Grünland) von rund 1.700.000 Hektar der Berechnung zugrunde legen. Zu berücksichtigen ist allerdings, daß sich diese Menge auf die Fertigprodukte bezieht, die ja nicht nur aus den Wirkstoffen, sondern auch aus inerten Beistoffen bestehen; sie reduziert sich daher zumindest auf die Hälfte, also auf 45 mg/m². Selbstverständlich gelangen nur Bruchteile dieser Mengen in den Boden, zumal für die Anwendung der Bodeninsektizide das Einmaligkeitsmoment zu berücksichtigen ist; so erfolgt die Anwendung solcher Insektizide gegen Engerlinge nur jedes dritte oder vierte Jahr. Wir werden daher nicht fehlgehen, wenn wir annehmen, daß höchstens $\frac{1}{5}$ dieser Menge, das sind etwa 9 mg/m² im Durchschnitt tatsächlich in den Boden gelangt. Wir dürfen diese an sich unbedeutende Menge aber nicht unterschätzen, da es sich ja nur um einen statistischen Durchschnitt handelt, der sich aus Arealen, die mit einem Vielfachen dieser Menge behandelt werden und aus solchen, auf denen überhaupt eine Insektizidbehandlung unterbleibt, resultiert. Vom Standpunkt der Anwendungsmengen sind also Überlegungen und Untersuchungen der gegenständlichen Frage durchaus gerechtfertigt, wenn auch die angeführten Zahlen Befürchtungen über eine Allgegenwart der Insektizide in allen Böden vom Neu-

siedlersee bis zum Bodensee als übertrieben erscheinen lassen. Ohne den Ausführungen über die tatsächliche Kontaminationsgefahr für Grundwasser vorzugreifen, kann es sich also bei einer solchen Gefahr, wenn die sonstigen Voraussetzungen gegeben sind, nur um lokal relativ begrenzte Sonderfälle und nicht um eine allgemeine Verunreinigungsgefahr, wie sie etwa in geschlossenen Industriegebieten bezüglich der Luftverunreinigung gegeben ist, handeln.

1,2. Böden

Es kann als bekannt vorausgesetzt werden, daß wir unter Boden das Produkt einer Gesteinsumwandlung verstehen, das durchsetzt ist mit abgestorbener organischer Substanz (Humus), Organismen, Wasser und Luft. Für unsere Untersuchungen haben wir 6 der wichtigsten Bodentypen herangezogen und zwar:

Tschernosem (Steppenschwarzerde) gehört zur großen Gruppe der Schwarzerden und schwarzerdeähnlichen Böden, deren Hauptverbreitung in den ariden und semiariden Klimagebieten Eurasiens und der USA liegt. Er tritt in der kontinentalen Grassteppe Rußlands als vorherrschender Bodentyp auf, doch reicht die Verbreitung der Schwarzerde auch bis in das humide Gebiet hinein. Der in den gemäßigten humiden Schwarzerdegebieten Mitteleuropas auftretende Typ wird neuerdings auf Grund der abweichenden Dynamik als sog. Pseudotschernosem vom echten Tschernosem abgetrennt. Er zeigt zwar eine ähnliche Profilgliederung wie der Tschernosem, besitzt jedoch andere chemische und mikromorphologische Merkmale. Die Schwarzerde bildet sich bevorzugt aus Lockersedimenten mit höherem Gehalt an feinverteiltem CaCO_3 . Das typische Ausgangsgestein ist Löß, seltener z. B. in Rußland, sandiger Mergel oder, für die Pseudotschernoseme in Mitteleuropa, kalkreiche Grundmoräne und mesozoischer carbonathaltiger Ton.

Paratschernosem (= verbrauchte Schwarzerde) entstand mit dem Einsetzen des humideren Klimas und dem Vordringen der Waldvegetation besonders dort, wo die Sickerwasserbewegung nicht durch Stauschichten unter dem Löß gehemmt wurde, wodurch eine verstärkte CaCO_3 -Verlagerung aus der Bodenoberfläche und damit eine pH-Absenkung erfolgte, die eine zu-

nehmende Verwitterung der primären Minerale unter Neubildung von Tonmineralen und freien Eisenoxiden und Zunahme des Tongehaltes mit sich brachte.

Innerhalb der Entwicklungsreihe von der Braunerde mit intensiver Silikatverwitterung ohne Stoffverlagerung bis zum Podsol mit deutlicher chemischer und kolloidchemischer Verlagerung der Verwitterungsprodukte treten Böden auf, die durch mechanische Verlagerung von Tonteilchen ohne vorherige chemische Zersetzung aus dem Oberboden und deren Anreicherung im Unterboden gekennzeichnet sind. Sie werden, um ihre Verwandtschaft mit den Braunerde zu kennzeichnen, als *Parabraunerden* bezeichnet. Parabraunerden sind besonders in den mitteleuropäischen Lößgebieten, den nordwestdeutschen Flottlehm- und Flottsandgebieten und im jungpleistozänen Grundmoränengebiet sehr verbreitet.

Smonitza (schwarzer Auenboden), entstanden aus Sanden, lehmigen Sanden und Lehm, die von Bächen und Flüssen als Hochflut-Sedimente während der Hochwasserperioden in den Talebenen (Auen) abgesetzt werden.

Sand und Löß, die als Sedimentgesteine nicht der eingangs für Böden gebrachten Definition entsprechen.

Über die Korngrößenzusammensetzung und sonstige Eigenschaften der verwendeten Böden geben die beiden folgenden Tabellen 8 und 9 Aufschluß.

Tabelle 8

Korngrößenzusammensetzung der für die Untersuchung verwendeten Bodentypen

Bodentyp	Bodenart*)	Korngrößenzusammensetzung					
		Ton 2 μ	Schluff 2—20 μ	Ton + Schluff 20 μ	Feinsand 20—200 μ	Grobsand 200— 2.000 μ	Sand (gesamt) 20— 2.000 μ
Tschernosem	Toniger Lehm	20	25	45	50	5	55
Paratschernosem	grosbandiger Lehm	14	9	23	35	42	77
Smonitza**)	lehmiger Grobsand	9	8	17	17	66	83
Löß***)	feinsandiger Lehm	13	16	29	66	5	71
Sand1***)	lehmiger Feinsand	1	2	3	56	41	97
Parabraunerde	sandig-toniger Lehm	22	19	41	58	1	59

*) Die Benennung der Bodenart erfolgte auf Grund der Einteilung der Bodenarten nach Vorschlag der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft.

**) In der neueren Nomenklatur trägt dieser Bodentyp die Bezeichnung Schwarzer Auenboden.

***) Sind keine Böden im eigentlichen Sinn, sondern Sedimentgesteine.

Tabelle 9
Wichtige Eigenschaften der verwendeten Bodentypen

Bodentyp	Entnahmestort	Wasserkapazität in %	pH	Kalkgehalt in %	Humusgehalt in %
Tschernosem	Süßenbrunn	36,7	7,1	13,0	3,3
Paratschernosem	Seyring	27,0	6,3	0,0	0,8
Smonitza	Zwerndorf	26,8	7,0	0,6	1,8
Löß	Stammersdorf	34,6	7,7	37,0	Spuren
Sand	Fuchsenbigl	26,9	8,0	20,0	0,0
Parabraunerde	Herrenholz (Stammersdorf)	36,4	6,4	0,2	Spuren

2. Eigene Untersuchungen

Ich darf mich nun den eigenen Untersuchungen zuwenden, die im Rahmen einer von Herrn GUTH ausgeführten Dissertationsarbeit abliefen. (Ein ausführlicher Bericht über den Gegenstand erschien in: Pflanzenschutzberichte, 33, 1965, 65—117.) Wenn wir die wesentlichsten Ergebnisse herauschälen, so ergibt sich folgendes:

Wir brachten Aldrin und HCH und für Vergleichszwecke als Beispiel für ein nichtpersistentes Insektizid auch Parathion auf der Oberfläche eines Bodens auf und nahmen eine Beregnung vor, die in 4 verschiedene Niederschlagsmengen differenziert wurde und zwar 250, 500, 750 und 1000 mm. Nach Passieren der an der Oberfläche mit den Insektiziden behandelten Erdsäule in der Höhe von 50 cm wurde das abtropfende Wasser in Fraktionen zu je 750 ml (entsprechend 75 mm Niederschlag, da eine Fläche von 100 cm² vorlag) gesammelt. Die Maximalregenmenge von 1000 mm wurde daher mit 14 Teilfraktionen erfaßt. In den einzelnen Fraktionen wurden die Insektizide gaschromatographisch ermittelt.

Die Untersuchung der Wasserfraktionen brachte insofern ein außerordentlich günstiges Ergebnis, als nur im Falle der Anwendung von Hexachlorcyclohexan zum Sandboden zu beachtende Insektizidmengen in die Wasserfraktionen gelangten. Die Summe der Rückstandsmengen lag für eine ganze Serie mit 14 Fraktionen maximal im Bereich von 0,3 ppm. Die Fraktionseinzelwerte erreichten am Anfang der Beregnung Werte in der Größenordnung von 1 ppm; die derzeitige Toleranz für HCH beträgt demgegenüber 10 ppm und wird künftig mit 2 ppm festgesetzt werden. Die Aldrinmengen, die selbst den durchlässigsten Boden (Sand) passierten, sind völlig vernachlässigenswert und betragen im Maximum 0,00009 ppm also rund $\frac{1}{10}$ ppb. Die nachgewiesenen Mengen liegen im Nanogramm-Bereich und werden nur deshalb nicht als Null-Werte bezeichnet, weil es unwissenschaftlich ist, von einem Nullwert zu sprechen.

Der Tschernosemboden ließ von Aldrin maximal Mengen im Bereich von 0,003 µg pro Liter in das Wasser gelangen, was 0,000003 ppm oder 0,003 ppb entspricht, eine wohl nur theoretische Zahl, praktisch kann man von einer Kontamination nicht mehr sprechen. Im Falle HCH lag das Maximum im Bereich von 0,0002 ppm = 0,2 ppb nach Passage des Tschernosembodens.

Als Beispiel für ein nichtpersistentes Insektizid wurde, wie erwähnt, auch Parathion in die Versuche einbezogen. Die geringe Beständigkeit im Boden wurde schon gezeigt; es ist daher nicht überraschend, daß dieser Thiophosphorsäureester im Grundwasser nicht nachweisbar war.

Alle diese Zahlen stellen Summenwerte aller Fraktionen einer Berechnungsreihe dar. Die höchsten oben genannten Werte wurden nach einer Berechnung, die 1.000 mm Niederschlag entsprach, festgestellt. Außerdem wurde die vertikale Verteilung der Insektizide in Bodensäulen nach unterschiedlicher Berechnung untersucht.

In den Tabellen 10—13 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen wiedergegeben.

Tabelle 10

Vertikale Verteilung von HCH in Tschernosem nach unterschiedlichen Niederschlagsmengen

Dosierung 4,8 mg/100 cm² Boden

Bodenschicht in cm	Behandelte Bodenproben (Mengenangabe in µg)				Unbehandelte Bodenprobe = Blindwert (Menge in µg)
	Niederschlagsmenge in mm				
	250	500	750	1000	
0—5	457,6 ± 48,6	503,2 ± 49,5	402,4 ± 47,9	553,6 ± 50,8	3,8 ± 0,5
5—10	4,1 ± 0,5	6,6 ± 0,5	40,4 ± 3,1	44,1 ± 3,3	3,7 ± 0,5
10—15	3,2 ± 1,2	3,0 ± 1,2	3,1 ± 1,2	7,8 ± 1,1	3,0 ± 1,2
15—20	2,2 ± 1,2	2,7 ± 1,2	6,2 ± 1,1	6,3 ± 1,1	4,1 ± 1,1
20—25	2,1 ± 1,2	3,7 ± 1,1	8,6 ± 1,2	6,7 ± 1,1	6,2 ± 1,1
25—30	4,2 ± 0,8	2,6 ± 0,7	4,9 ± 0,9	5,8 ± 0,9	7,4 ± 0,6
30—35	3,1 ± 0,7	2,9 ± 0,7	4,8 ± 0,8	6,1 ± 0,6	4,3 ± 0,8
35—40	3,7 ± 0,8	2,7 ± 0,7	7,0 ± 0,6	5,3 ± 0,8	4,0 ± 0,8
40—50	3,4 ± 0,7	3,5 ± 0,7	5,3 ± 0,8	7,4 ± 0,6	3,8 ± 0,8

Tabelle 11

Vertikale Verteilung von HCH in Sand nach unterschiedlichen Niederschlagsmengen

Dosierung 4,8 mg/100 cm² Boden

Bodenschicht in cm	Behandelte Bodenproben (Mengenangabe in µg)				Unbehandelte Bodenprobe = Blindwert (Menge in µg)
	Niederschlagsmenge in mm				
	250	500	750	1000	
0—5	2,2 ± 0,6	2,6 ± 0,6	10,5 ± 1,2	5,0 ± 1,2	8,8 ± 1,1
5—10	1,6 ± 0,3	3,0 ± 0,7	9,4 ± 1,4	5,5 ± 0,7	8,6 ± 1,3
10—15	3,7 ± 0,7	2,5 ± 0,7	11,6 ± 1,4	3,7 ± 0,7	7,3 ± 1,3
15—20	6,4 ± 1,3	2,4 ± 0,7	10,5 ± 1,3	3,6 ± 0,6	6,8 ± 1,3
20—25	11,4 ± 1,4	1,9 ± 0,7	10,5 ± 1,3	4,0 ± 0,6	6,0 ± 1,3
25—30	23,9 ± 2,1	3,0 ± 0,5	10,3 ± 1,0	2,8 ± 0,5	5,7 ± 1,1
30—35	33,2 ± 5,3	12,7 ± 2,1	10,7 ± 1,0	3,7 ± 0,5	7,0 ± 1,0
35—40	44,8 ± 5,1	6,8 ± 1,1	17,4 ± 2,0	4,5 ± 0,5	6,5 ± 1,1
40—50	42,7 ± 5,7	5,7 ± 1,2	12,4 ± 1,2	4,9 ± 1,2	7,4 ± 1,1

Tabelle 12

Vertikale Verteilung von Aldrin in Tschernosem nach unterschiedlichen Niederschlagsmengen

Dosierung 4,8 mg/100 cm² Boden

Bodenschicht in cm	Behandelte Bodenproben (Mengenangabe in µg)				Unbehandelte Bodenprobe = Blindwert (Menge in µg)
	Niederschlagsmenge in mm				
	250	500	750	1000	
0—5	3,0 ± 0,7	1,1 ± 0,7	7,2 ± 0,6	3,3 ± 0,7	1,3 ± 0,7
5—10	3,8 ± 0,7	1,6 ± 0,7	7,4 ± 0,6	2,6 ± 0,7	1,8 ± 0,7
10—15	2,1 ± 0,7	2,1 ± 0,7	6,9 ± 0,6	4,5 ± 0,6	1,1 ± 0,7
15—20	1,7 ± 0,7	2,0 ± 0,7	3,6 ± 0,7	1,6 ± 0,7	1,3 ± 0,7
20—25	1,0 ± 0,7	1,0 ± 0,7	5,2 ± 0,6	1,7 ± 0,7	1,0 ± 0,7
25—30	1,4 ± 0,7	1,1 ± 0,7	4,5 ± 0,7	1,8 ± 0,7	1,6 ± 0,7
30—35	3,2 ± 0,7	1,8 ± 0,7	6,2 ± 0,6	3,8 ± 0,7	0,2 ± 0,7
35—40	3,9 ± 0,7	4,8 ± 0,6	7,0 ± 0,6	13,6 ± 0,7	1,1 ± 0,7
40—50	939,8 ± 61,6	992,6 ± 61,8	1098,0 ± 62,4	816,8 ± 61,8	1,0 ± 0,7

Tabelle 13

Vertikale Verteilung von Aldrin in Sand nach unterschiedlichen
Niederschlagsmengen

Dosierung 4,8 mg/100 cm² Boden

Bodenschicht in cm	Behandelte Bodenproben (Mengenangabe in µg)				Unbehandelte Bodenprobe = Blindwert (Menge in µg)
	Niederschlagsmenge in mm				
	250	500	750	1000	
0—5	234,3 ± 14,9	233,6 ± 8,2	325,6 ± 14,5	334,0 ± 14,8	3,2 ± 0,3
5—10	87,7 ± 3,7	90,0 ± 3,8	96,7 ± 6,9	108,6 ± 6,9	3,3 ± 0,3
10—15	24,6 ± 1,4	6,7 ± 0,3	14,6 ± 0,7	8,9 ± 0,6	2,4 ± 0,3
15—20	0,9 ± 0,3	1,9 ± 0,3	1,3 ± 0,3	0,9 ± 0,3	2,4 ± 0,3
20—25	0,7 ± 0,3	1,0 ± 0,3	1,4 ± 0,3	0,9 ± 0,3	2,1 ± 0,3
25—30	0,7 ± 0,3	1,7 ± 0,3	0,9 ± 0,3	0,5 ± 0,3	2,0 ± 0,3
30—35	1,4 ± 0,3	0,8 ± 0,3	1,2 ± 0,3	0,6 ± 0,3	2,9 ± 0,3
35—40	1,4 ± 0,3	0,7 ± 0,3	2,0 ± 0,3	1,4 ± 0,3	2,7 ± 0,3
40—50	1,3 ± 0,3	1,2 ± 0,3	1,0 ± 0,3	1,0 ± 0,3	2,7 ± 0,3

3. Diskussion der Ergebnisse.

An den Beispielen Hexachlorcyclohexan und Aldrin läßt sich erkennen, ob und allenfalls in welchem Grad eine Verunreinigungsgefahr für Grundwasser im Zusammenhang mit der Insektizidanwendung tatsächlich gegeben ist.

Die Beregnungsversuche ergaben in den aufgefangenen Wasserfraktionen von je 750 ml nur nach Durchgang durch Sandböden, die mit HCH behandelt wurden, gewisse Insektizidmengen im Wasser. Die gefundenen HCH-Mengen liegen selbst unter der künftigen Toleranz von 2 ppm und sehr weit unter der noch derzeit geltenden Toleranz von 10 ppm. Alle anderen Untersuchungsergebnisse brachten nur völlig zu vernachlässigende Insektizidwerte im Wasser zutage. Die 50 cm-Säule des Tschernosem konnten weder HCH noch Aldrin passieren und Aldrin konnte auch durch den Sandboden nur in kaum nachweisbaren Mengen in das Wasser gelangen. Selbstverständlich war, daß Parathion, das ja schon im Boden nach kurzer Zeit völlig abgebaut wird, niemals in das Grundwasser gelangen kann.

Bezüglich der im Boden verbleibenden Insektizidmengen konnte festgestellt werden, daß in Tschernosemböden sowohl HCH als auch Aldrin nur in der obersten Schichte von 0—5 cm adsorbiert wird, während im Sandboden das HCH rasch aus den obersten Schichten verschwindet und schon durch Niederschlagsmengen, die 250 mm entsprechen, in die untersten Schichten ab etwa 20 cm abgeführt und festgehalten wird, soweit es nicht in das Grundwasser gelangt. Das Aldrin konnte auch in Sandböden nur bis zu Tiefen von 15 cm nachgewiesen werden. Die Hauptmenge befand sich auch in diesen Böden in der Schichthöhe von 0—5 cm.

Es darf bemerkt werden, daß unsere Feststellungen in Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Autoren stehen, obwohl die Frage der Kontamination des Grundwassers in der von uns studierten Form noch nirgends behandelt erscheint. Immerhin liegen Beobachtungen vor, daß Aldrin selbst innerhalb einer aus Feinerde gebildeten Säule von nur 18 cm nicht mit Wasser transportiert wird, daß Regenwasser im Boden Aldrin von den adsorbierenden Bodenpartikelchen an die Oberfläche drängt und damit die Verdampfung des Insektizids begünstigt und daß dichter Pflanzenwuchs die Verdampfung der Insektizide hemmt, ihre Persistenz im Boden also begünstigt.

Eine Sonderfrage stellt die der Einwirkung von Dieselöl auf den Boden und die damit allenfalls verbundene Gefährdung des Grundwassers dar. Auch diesbezüglich haben wir Untersuchungen angestellt, obwohl diese Frage viel geringere praktische Bedeutung für uns hat, als etwa die der Verwendung chlorierter Kohlenwasserstoffe, da die Dieselölprodukte nur in zu vernachläss-

sigender Menge im österreichischen Pflanzenschutz Verwendung finden und im Vergleich dazu die Möglichkeiten einer Bodenverunreinigung durch Öle bei deren technischer Anwendung oder Aufbereitung unvergleichlich größer sind. In unseren Untersuchungen konnten wir eine sehr lange Verweilzeit des Öles in Böden feststellen. Nach zwei Monaten konnten noch 50% des eingebrachten Öles in Böden (Tschernosem und Sand) nachgewiesen werden. Dieser Anteil bleibt auch längere Zeit hindurch erhalten, nachdem die leicht flüchtigen Bestandteile verdampft sind. Der Ölnachweis im Wasser erfolgte spektralphotometrisch, er verlief sowohl nach Passieren einer 20 cm hohen Säule eines Sandbodens wie eines Tschernosems bei einer Dosierung von 500 l Dieselöl/Hektar positiv. Nach Vorliegen anderer Untersuchungsbeefunde ist die Anwendung von Dieselöl bis zu 25 Liter/Hektar zu Grobsandboden, bis zu 100 Liter/Hektar zu Feinsandboden und bis zu 200 Liter/Hektar zu Tonboden und stark humosem Boden unbedenklich. Von anderen Autoren wird dieses unbedenkliche Maximum für natürlich gewachsene Waldböden mit 500 Liter/Hektar angegeben, eine Menge, die in unserem Versuch, allerdings unter Verwendung einer 20 cm-Säule nicht natürlich gewachsenen Bodens, Kontaminationen des Wassers herbeiführte. Mit Rücksicht auf die geringe praktische Bedeutung dieser Frage für unseren Pflanzenschutz wollen wir sie nicht weiter verfolgen, halten sie aber insofern für abgeklärt, als der Gefahrenbereich — wenn auch etwas weitgespannt — durch die genannten Zahlen abgesteckt erscheint.

4. Zusammenfassung

Aus dem Gesagten können folgende Aussagen abgeleitet werden:

1. Die theoretische Annahme der Gefahr einer Kontamination des Grundwassers durch Pflanzenschutzstoffe kann auf Verbindungen eingeschränkt werden, die nennenswerte akute oder/und chronische Warmblütertoxizität mit längerer Beständigkeit (Persistenz) verbinden und die in beachtenswertem Umfang praktische Anwendung finden.
2. Von den heute gebräuchlichen Pflanzenschutzstoffen verdienen demzufolge in erster Linie die Insektizide auf der Basis chlorierter Kohlenwasserstoffe in diesem Zusammenhang Beachtung.

3. Die Persistenz dieser Stoffe in verschiedenen Bodentypen ist sehr beträchtlich und überdauert Zeiträume von vielen Monaten bis zu einigen Jahren.
4. Das Verhalten dieser Insektizide in Böden hängt von deren Feuchtigkeit, Humusgehalt, Reaktion, Mikrobenbesatz und physikalischen Beschaffenheit ab.
5. In Dauerversuchen konnte gezeigt werden, daß von den in Betracht gezogenen Insektiziden nur das Hexachlorcyclohexan infolge seiner relativ guten Wasserlöslichkeit am ehesten für eine Kontamination des Grundwassers in Frage kommt, daß die ins Wasser gelangenden Mengen aber nur nach Passage von Sandböden größenordnungsmäßig in den Bereich der künftigen Toleranz von 2 ppm hineinreichen; der Tschernosemboden hingegen vermag auch das HCH praktisch vollkommen zu adsorbieren und eine Verunreinigung des Grundwassers mit dem Insektizid schon in geringen Schichthöhen zu verhindern. Aldrin verhält sich wesentlich anders als HCH und gelangt nicht einmal durch Sandbodensäulen von 50 cm Höhe in einer noch sicher feststellbaren Menge in das Grundwasser. Das gleiche trifft selbstverständlich mit noch höherem Sicherheitsgrad für Tschernosem und für Böden mit ähnlicher Adsorptionskraft zu.
6. Wenn nun noch berücksichtigt wird, daß in den Versuchen besonders kontaminationsbegünstigende Verhältnisse geschaffen wurden, indem nur mit 50 cm hohen Säulen gearbeitet wurde und die Böden nicht in natürlich gewachsenem Zustand vorlagen, so gestatten die Versuchsergebnisse die Aussage, daß die Gefahr einer Kontamination des Grundwassers durch insektizide Stoffe nicht vorliegt. Eine geringe Einschränkung ist höchstens bezüglich leicht durchlässiger Sandböden in Bezug auf das Insektizid HCH zu machen, das unter besonders ungünstigen Umständen das Wasser im Größenordnungsbereich der Toleranzgrenze verunreinigen könnte. Praktisch wird die Wahrscheinlichkeit einer solchen Kontamination sehr gering eingeschätzt.
7. Es ergibt sich somit die Tatsache, daß gerade jenes Insektizid, dem besonders vom Standpunkt der Rückstandsgefährdung pflanzlicher Produkte Bedenken entgegengebracht werden, nämlich das Aldrin, für eine Verunreinigung von Grundwasser nicht in Frage kommt, während das vom toxikologischen Standpunkt aus und hinsichtlich der Rückstandsgefährdung von Ernteprodukten wesentlich günstiger zu beurteilende HCH in extremen Fällen eine gewisse Kontamination des Grundwassers herbeiführen könnte.

8. Bei der Wahl der Insektizide wird daher insofern auf die Bodeneigenschaften Rücksicht zu nehmen sein, als für sehr leicht durchlässige Böden, insbesondere für Sandböden, das ansonsten bedenklichere Aldrin dem weniger bedenklichen HCH vorzuziehen sein wird. Dieser Tatbestand zeigt, daß generelle Ablehnungen und Verbote bestimmter Insektizide das Problem der Pflanzenschutzmittelrückstände keineswegs einer Lösung näherbringen können, sondern daß nur experimentelle Befunde zu einer richtigen Beurteilung des ganzen Problemkomplexes führen und daß bei Gestaltung der Pflanzenschutzarbeit in erster Linie solche Befunde und nicht theoretische Erwägungen berücksichtigt werden müssen.
9. Auch die Gefahr der Wasserverunreinigung durch Dieselöl wurde diskutiert. Diese Gefahr ist sicherlich ab Dosierungen von 500 Liter Dieselöl je Hektar gegeben; diese Gefahrenschwelle liegt aber für leicht durchlässige Böden wesentlich niedriger und kann nach vorliegenden Untersuchungen in Extremfällen schon ab 25 Liter/Hektar gegeben sein.

Anschrift des Verfassers: Prof. Dr. Ferdinand BERAN, Direktor der Bundesanstalt für Pflanzenschutz, A 1021 Wien, Trunnerstraße 5.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Wasser und Abwasser](#)

Jahr/Year: 1965

Band/Volume: [1965](#)

Autor(en)/Author(s): Beran F.

Artikel/Article: [Zur Frage der Kontamination des Grundwassers durch Pflanzenschutzstoffe 57-84](#)