

- [9] U.S. Nuclear Regulatory Commission Regulatory Guide Office of Standards Development: Regulatory Guide 1.109 Calculation of Annual Doses from Routine Releases of Reaktor Effluents for the Purpose of Evaluating with 10 CFR Part 50, Appendix I, März 1976, Revision I = Oktober 1977.
- [10] DIEZ, Th. und A. ROSOPULO: Schwermetallgehalte in Böden und Pflanzen nach extrem hohen Klärschlammgaben. Landwirtschaftliche Forschung, Sonderheft 33/1, Kongreßband 1976, 236–248.
- [11] WALLNÖFER, P., M. KÖNIGER und G. ENGELHARDT: Verhalten von xenobiotischen chlorierten Kohlenwasserstoffen (HCB und PCBs) in Kulturpflanzen und Böden. Zeitschr. f. Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz, Bd. 82, H. 2 (1975) S. 91–99.
- [12] Bayerische Biologische Versuchsanstalt: Untersuchungen über die Belastung bayerischer Gewässer mit Quecksilber (Wasser, Wasserpflanzen und Flußsedimente). Bericht 1972–1975.
- [13] Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung: Untersuchungen über die Belastung bayerischer Gewässer mit Cadmium (1972–1977). Bericht.

## Verhalten von Umweltschadstoffen im Boden

### P. Wallnöfer

Schicksal und Verhalten von Umweltschadstoffen in der belebten und unbelebten Umwelt sind in den letzten Jahren vermehrt Objekt für wissenschaftliche Untersuchungen und kritischen Diskussionen geworden.

#### 1. Umweltschadstoffe und Boden

Nachfolgend soll im Wesentlichen auf pestizid-wirkende Schadstoffe, also auf chemische Pflanzenschutzmittel eingegangen werden.

Viele Pflanzenschutzmittel werden aktiv in den landwirtschaftlich genutzten Boden eingebracht, um Wurzelparasiten, bodenbürtige Schadpilze oder Unkräuter unschädlich zu machen.

Dabei sind besonders Fungizide und Insektizide zu erwähnen, die von den Wurzeln der Pflanzen aufgenommen werden, um sich dann systemisch in der ganzen Pflanze zu verteilen.

Unbeabsichtigt können nicht unbeträchtliche Teile von Pflanzenschutzmitteln beim Spritzen oder Stäuben der Pflanzen durch Abtrift, besonders aber durch Abtropfen von den behandelten Blättern auf und in den Boden gelangen.

In diesem Zusammenhang auch ein paar Worte zur Verwertung von Siedlungsabfällen in Form von Klärschlamm, Klärschlamm- und Müllklärschlammkompost auf landwirtschaftlich genutzten Böden:

Es ist allgemein bekannt, daß auch mit diesem Verfahren unerwünschte Schadstoffe in Form von Schwermetallen, chlorierten Kohlenwasserstoffen und polycyclischen Kohlenwasserstoffen in den Boden gelangen können. Hierbei ist vor allem die Stoffgruppe der PCB's zu erwähnen, deren klassische Verhaltensweise als Umweltchemikalien eine Wiederverwertung von Siedlungsabfällen in der o.a. Form denklich erscheinen läßt.

Welche Einflüsse auf den Boden können nun solche Wirkstoffrückstände ausüben?

Neben dem gezielten toxischen Effekt gegen den zu bekämpfenden Schadorganismus treten unkontrollierbare und ungewollte Nebeneffekte gegen Organismen auf, für die die Behandlung nicht gedacht war. Hier sind in erster Linie die Kulturpflanzen und die Bodenmikroorganismen zu nennen. Beim Einfluß auf das Bodenleben ist die Wirkung einer Verbindung auf das komplizierte Gefüge der verschiedenen Populationen der Bodenmikroorganismen herauszustellen. Es ist allgemein bekannt, daß durch eine Störung des mikrobiologischen Gleichgewichts im Boden nachteilige Veränderungen der Bodenfruchtbarkeit zu erwarten sind.

Nun gibt es im Boden vielerlei Faktoren, durch die Wirkstoff-

rückstände im Verlauf der Zeit völlig eliminiert oder zumindest aber inaktiviert werden können.

Wesentliche Eliminierungen wie auch Inaktivierungen treten durch den Einfluß von

- a) UV-Bestrahlung
- b) Wärme-Verdampfen
- c) Adsorption an Bodenkolloide und chemische Bindung an die organische Substanz (Humus) des Bodens – sowie durch
- d) Abbau bzw. Inaktivierung durch Bodenmikroorganismen auf.

Große Mengen von pestiziden Wirkstoffen können durch die Adsorption an Bodenkolloide gebunden werden und nehmen damit nicht mehr unmittelbar auf biologische Vorgänge im Boden Einfluß. Die Adsorption ist jedoch stark von der chemischen Struktur der betreffenden Verbindung abhängig. Es stellt sich stets ein Gleichgewicht zwischen sorbierter und im Boden frei verfügbarer Substanz ein.

Daneben ist aber ebenso häufig eine kovalente chemische Bindung von Wirkstoffrückständen mit Humusbestandteilen des Bodens zu beobachten, d.h. die Rückstände werden irreversibel gebunden.

#### 2. Der mikrobielle Abbau von Pestiziden im Boden

Nach dem heutigen Stand der Rückstandsforschung gilt als gesichert, daß die meisten organischen Pflanzenschutzmittel mikrobiellen Abbau- und Umbauvorgängen im Boden unterliegen und daß dies neben der Photolyse die einzig wirkliche Eliminierung von Schadstoffen zumindest im Boden bedeutet.

Eine Lösung des Problems der Umweltbelastung des Bodens mit Schadstoffen wird also nur durch chemisch-biochemisch bedingte Prozesse erreicht. Nur sie können eine chemische Verbindung inaktivieren. Die erstgenannten Faktoren (b, c) lösen dieses Problem nicht, da Fremdstoffe nur von einem Ökosystem in ein anderes transportiert werden. Zunächst sei grundsätzlich vorausgeschickt, daß es nur sehr wenige Mittel gibt, die schon innerhalb kurzer Zeit (z.B. Tagen) im Sinne einer Mineralisierung von Bodenmikroorganismen abgebaut werden können. Vielmehr entstehen beim mikrobiellen Abbau zunächst rel. stabile Folgeprodukte, sog. Metaboliten, die zwar die ursprüngliche biologische Wirkung der Ausgangsverbindung verloren haben (d.h. sie wirken nicht mehr herbizid, fungizid oder insektizid) aber immer noch als biologisch aktive Stoffe anzusehen sind.

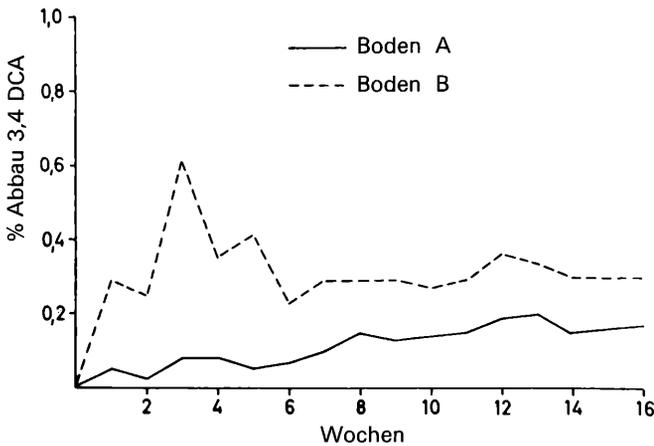
#### 3. Aromatische Endmetaboliten und »gebundene Rückstände«

Die überwiegende Mehrzahl der heute eingesetzten Pflanzenschutzmittel leitet sich strukturell von aromatischen oder

heteroaromatischen Verbindungen ab. Zur Aromatengruppe zählen z.B. die Phenoxyfettsäure- und Phenylamidderivate, herbizidwirksame Substanzen, sowie einige insektizidwirksame Phosphorsäureester und Carbamate. Laut statistischen Erhebungen von IPS (1978/1979) sind in der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 1978 etwa 17.800 Tonnen Herbizide ausgebracht worden, immerhin 62% der insgesamt angewendeten chemischen Pflanzenschutzmittel. Unter diesen 17.800 Tonnen ist dabei der weitaus größte Teil in Form von Wuchsstoffherbiziden appliziert worden, deren Hauptabbauprodukte Chlorphenole sind. Bodenherbizide auf Anilinbasis, wie z.B. die Phenylharnstoffe, besitzen wenigstens regional mengenmäßig eine gewisse Bedeutung.

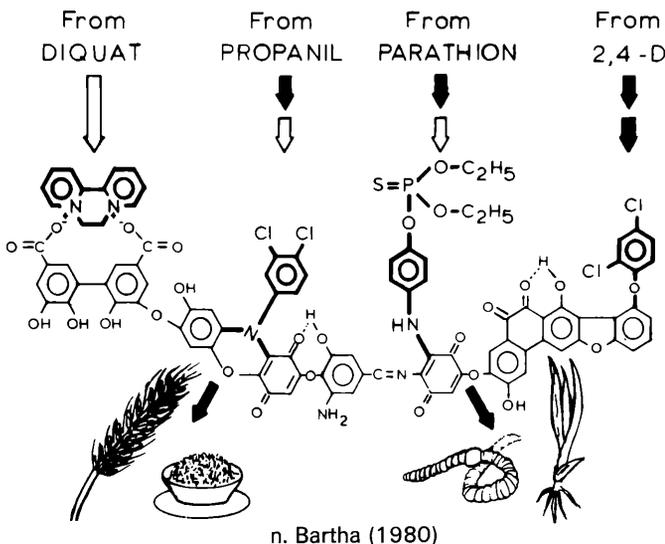
Der totale mikrobielle Abbau von Halogenphenolen, besonders von 2,4-Dichlorphenol, verläuft im Zuge des Co-Metabolismus ohne Schwierigkeiten ab, während Halogenaniline eine größere Persistenz aufweisen (Abb. 1). Im Boden dagegen geht der mikrobielle Abbau von Phenol- und Anilinderivaten nur sehr langsam vor sich, da diese Stoffe mit organischen Bodenbestandteilen reagieren können und sich damit als gebundene Rückstände der mikrobiellen Umwandlung entziehen. Als Bindungspartner für die Phenole kommen Bruchstücke aus dem Ligningerüst in Frage, welche während des mikrobiellen Huminstoffwechsels kurzfristig im Boden freigesetzt werden.

**Abbildung 1:** Abbau von 14 C-markiertem 3,4-Dichloranilin im Boden



Die Abb. 2 zeigt, wie sich derartig »gebundene Rückstände« chemisch aufbauen können.

**Abbildung 2:** Bildung gebundener Rückstände chemischer Pflanzenschutzmittel



## Schlussfolgerungen

Trotz umfangreicher Forschungsarbeiten sind bei der Beantwortung des Problems des Verhaltens von Umweltschadstoffen im Boden noch viele Fragen offen geblieben. Besonders wenig Information gibt es über den endgültigen Verbleib der gebundenen Rückstände im Boden. Es wäre eine wünschenswerte Aufgabe zukünftiger Arbeiten zu diesem Problemkreis, mit ausgewählten Modellen aus Komponenten natürlicher Huminstoffe mit aromatischen Pestizidmetaboliten die Möglichkeit der mikrobiellen Endoxidation zu untersuchen. Vordringlich ist dabei die Abklärung der Frage, ob chemisch gebundene aromatische Endmetaboliten, besonders die hier besprochenen chlorierten Verbindungen, im Zuge des mikrobiellen Abbaus wieder unverändert aus den hochpolymeren Huminstoffen entlassen, oder ob sie auch in ihrer gebundenen Form durch Ringspaltung oxidiert werden.

## Zusammenfassung

Als wesentliches Ergebnis der modernen Rückstandsforschung kann man annehmen, daß die meisten der bisher verwendeten und heute noch zugelassenen chemischen Pflanzenschutzmittel im Boden zum großen Teil mikrobiell umgewandelt werden. Die dabei entstehenden Folgeprodukte (Metaboliten) haben fast immer die ursprüngliche biologische Wirkung der Ausgangsverbindung verloren, d.h. sie wirken nicht mehr herbizid, fungizid oder insektizid.

## Aromatische Endmetaboliten

Die überwiegende Mehrzahl der heute eingesetzten Pflanzenschutzmittel leitet sich strukturell von aromatischen oder heteroaromatischen Verbindungen ab. Zur Aromatengruppe zählen z.B. die Phenoxyfettsäure- und Phenylamidderivate, herbizidwirksame Substanzen, sowie einige insektizidwirksame Phosphorsäureester und Carbamate. Von den heteroaromatischen Verbindungen sind besonders die S-Triazine zu erwähnen, die eine ausgesprochen herbizide Wirkung zeigen. Dabei stehen die aromatischen Verbindungstypen mengenmäßig bei ihrer Anwendung in der landwirtschaftlichen Praxis an der Spitze. Laut statistischen Erhebungen von IPS (1978/79) sind in der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 1978 etwa 17.800 Tonnen Herbizide ausgebracht worden, immerhin 62% der insgesamt angewendeten chemischen Pflanzenschutzmittel! Unter diesen 17.800 Tonnen ist dabei der weitaus größte Teil in Form von Wuchsstoffherbiziden appliziert worden, deren Hauptabbauprodukt Chlorphenole sind. Bodenherbizide auf Anilinbasis, wie z.B. die Phenylharnstoffe, besitzen wenigstens regional mengenmäßig eine gewisse Bedeutung, so daß sie in die folgenden Erörterungen mit einbezogen werden sollen. Die ausschließlich als Herbizide eingesetzten Phenoxyfettsäure- und Phenylharnstoffderivate werden vor allem durch Mikroorganismen zu den entsprechenden Phenolen bzw. Anilinen abgebaut. Eine weitere Zerlegung dieser aromatischen Metaboliten im Sinne einer Mineralisierung läuft jedoch wesentlich langsamer ab, da sie eine Ringspaltung voraussetzt, die bei solchen Verbindungen nur bedingt möglich ist. Phenole und Anilinderivate weisen im Vergleich mit den Ausgangsverbindungen und den meisten anderen Zwischenprodukten eine höhere Persistenz auf.

## Gebundene Rückstände im Boden

Chemische Pflanzenschutzmittel können im Boden mit Tonmineralien oder Humusbestandteilen physikalisch in Wechselwirkung treten. Diese »Bindung« ist aber teilweise reversibel, so daß die Wirkstoffe wieder verfügbar und damit

biologisch aktiv werden können. Die aromatischen Endmetaboliten dagegen vermögen mit ihren funktionellen Gruppen (-OH bzw. -NH<sub>2</sub>) echte chemische Bindung mit den organischen Bodenbestandteilen einzugehen. Lassen sich Rückstände von Pflanzenschutzmitteln im Boden nach einem

genau festgelegten Aufarbeitungsschema nicht mehr extrahieren, so sind sie vermutlich nach ihrer Metabolisierung chemisch oder biochemisch in den hochmolekularen Humuskomplex eingebaut worden.

## Umweltschadstoffe in Pflanzen

J. Scheunert

Die Erforschung des Vorkommens von Umweltschadstoffen in Pflanzen ist besonders von Interesse, da das Vorkommen von Umweltchemikalien in pflanzlichen Nahrungsmitteln von unmittelbarer Bedeutung für die Gesundheit des Menschen ist. Dies gilt besonders für Chemikalien, die absichtlich auf Nahrungspflanzen oder den Boden aufgebracht werden – die Pestizide. Die Untersuchung des Schicksals von Umweltchemikalien in Pflanzen hat jedoch noch einen zweiten bedeutenden Aspekt allgemeiner Art: Da höhere Pflanzen einen bedeutenden Teil der Erdoberfläche bedecken und bei weitem den Hauptanteil organisch gebundenen Kohlenstoffs in der Biosphäre darstellen, ist ihr Einfluß auf den Abbau von Chemikalien in der gesamten Biosphäre potentiell von erheblicher Bedeutung. Dies gilt gleichermaßen für alle Chemikalien, ob es sich nun um Pestizide oder andere Industriechemikalien handelt.

Zur Erfassung von Umweltschadstoffen in Pflanzen ist die routinemäßige Untersuchung von Feld- oder Marktproben allein nicht ausreichend. Sie gibt zwar eine Momentaufnahme zur praktischen Rückstandssituation, sagt aber weder etwas über die Quelle der Chemikalie noch etwas über Transportmechanismen oder gar Umwandlung zu Folgeprodukten aus. Es müssen vielmehr zusätzlich Modellversuche durchgeführt werden.

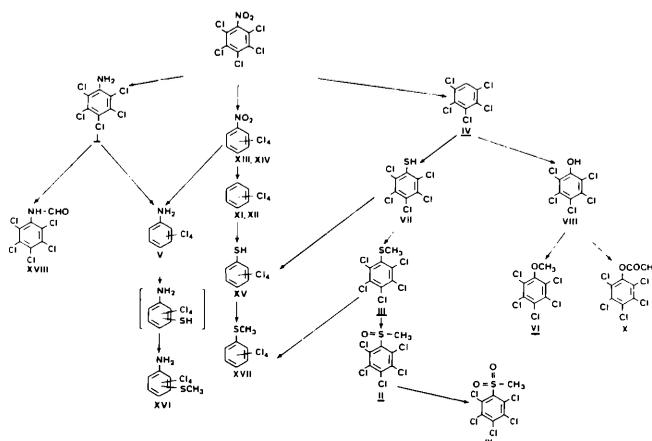
Zur Erforschung des ersten erwähnten Aspekts – *des Vorkommens von Umweltchemikalien in pflanzlichen Nahrungsmitteln* – muß zunächst die Aufnahme der Chemikalien in die Pflanze untersucht werden. Bei derartigen Modellversuchen ist zu beachten, daß Daten, die bei Laborexperimenten erhalten wurden, nicht ohne weiteres auf Feldbedingungen übertragbar sind. Bei Laborversuchen in kleinen Gefäßen ist wegen des beengten Wurzelraums die Substanzaufnahme durch die Wurzel aus der Erde wesentlich größer als auf dem freien Feld. Bei Versuchen, die zur Aufstellung einer Bilanz in geschlossenen oder halbgeschlossenen Systemen durchgeführt werden, tritt zusätzlich eine Aufnahme der Chemikalie aus dem Gasraum durch die Blätter auf – ein Effekt, der im Freiland zwar auch nachgewiesen wurde, aber im Vergleich zur Wurzelaufnahme normalerweise ohne Bedeutung ist. Modellversuche zur Aufnahme von Chemikalien in die Pflanze müssen deshalb so durchgeführt werden, daß diese Störfaktoren entweder von vornherein ausgeschlossen oder korrigiert werden können. Ein entsprechendes Modell wird unten vorgestellt.

Neben dem Nachweis der Aufnahme von Chemikalien selbst durch die Pflanze ist als zweiter, ebenso wichtiger Nachweis der von *Folgeprodukten* zu führen, die entweder außerhalb der Pflanze auf biotischem oder abiotischem Wege entstanden sind oder von ihr selbst durch Stoffwechselforgänge gebildet werden. Auch hierzu müssen Modellversuche durchgeführt werden. Als Beispiel für die Fülle möglicher Umwandlungsreaktionen wird das Fungizid Quintozen angeführt.

Die in Abb. 1 gezeigten Umwandlungsprodukte wurden (mit Ausnahme der in eckige Klammern gesetzten Substanz, die

ein hypothetisches Zwischenprodukt ist) alle in unserem Institut aus Zwiebelpflanzen isoliert, die in mit Quintozen behandeltem Boden gewachsen waren. Das Beispiel zeigt, daß nach Aufbringung nur einer einzigen Substanz eine Fülle neuer Produkte in der Pflanze auftreten kann, die alle als Umweltchemikalien zu betrachten sind. Grundsätzlich muß zum Nachweis jeder Chemikalie, die auf diese Art neu auftritt, eine eigene Analytik entwickelt werden. Dies bedeutet, daß man bereits vor der Analyse des Ernteguts wissen muß, nach welchen chemischen Substanzen gesucht werden muß.

**Abbildung 1:** Umwandlungsprodukte des Fungizids Penta-chlornitrobenzol (Quintozen) in Zwiebelpflanzen



Um dieser Schwierigkeit aus dem Weg zu gehen, kann man die Technik der radioaktiven Markierung des Ausgangsprodukts einsetzen. Hiermit kann man Ausgangsprodukt und Umwandlungsprodukte quantitativ erfassen.

Allerdings ist diese Methode aus Strahlenschutzgründen nicht im Feldversuch einsetzbar, und Laborversuche ergeben, wie am Anfang dieses Beitrags erläutert, für Feldbedingungen unzureichende quantitative Daten. In unserem Institut wurde ein Modell entwickelt, das es erlaubt, Versuche mit radioaktiv markierten Substanzen durchzuführen, deren Ergebnisse dennoch auf Feldverhältnisse übertragbar sind. Die Versuche werden im Freiland in Kästen durchgeführt, die so groß sind, daß der bei kleinen Gefäßen auftretende Fehler bei der Substanzaufnahme nur noch minimal ist, die aber dennoch den Einsatz vertretbarer Mengen radioaktiv markierter Substanzen erlauben. Tab. 1 zeigt, daß der Modellversuch (letzte Spalte) für das Insektizid Aldrin und sein Umwandlungsprodukt Dieldrin Werte liefert, die zwar über dem Mittelwert der Feldversuche liegen, aber noch innerhalb des Schwankungsbereichs der Feldversuche. Zusätzlich liefert der Modellversuch aber noch Daten, die man durch Feldversuche nicht ermitteln kann: Umwandlungsprodukte, die nur mit radioaktiver Markierung aufgefunden werden können, weil es für sie eine spezielle Analytik noch nicht gibt.

Für alle Substanzen, die bisher mit unserem Modell untersucht worden sind, wurde eine Aufnahme in die Pflanzen

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Laufener Spezialbeiträge und Laufener Seminarbeiträge \(LSB\)](#)

Jahr/Year: 1980

Band/Volume: [9\\_1980](#)

Autor(en)/Author(s): Wallnöfer F.

Artikel/Article: [Verhalten von Umweltschadstoffen im Boden 39-41](#)