

Verzeichnisse

Inhaltsverzeichnis	Seite
Verzeichnisse	1
1. Zusammenfassung	12
2. Einleitung	14
3. Pflanzenschutzmittel - Anwendung, Wirkung und Verbleib in der Umwelt	16
3.1 Geschichte des Pflanzenschutzes (HASALL 1990; HOCK 1995)	16
3.2 Einteilung von Pflanzenschutzmitteln	17
3.2.1 <i>Herbizide</i>	18
3.2.2 <i>Insektizide</i>	20
3.2.3 <i>Fungizide</i>	22
3.3 Verbleib landwirtschaftlich genutzter Pflanzenschutzmittel in der Umwelt	23
3.3.1 <i>Run-Off</i>	24
3.3.2 <i>Leaching</i>	25
3.3.3 <i>Spraydrift</i>	26
3.3.4 <i>Verdampfung von Boden und Pflanzenoberflächen</i>	27
3.3.5 <i>Deposition von Pflanzenschutzmitteln</i>	29
4. Wälder als Senke anthropogener Schadstoffe	31
4.1 Flächennutzung in Deutschland	31
4.2 Buchenwälder	32
4.2.1 <i>Vegetationskundliche Gliederung und Verbreitung von Buchenwäldern</i>	32
4.2.2 <i>Biologische und hydrologische Kenndaten von Buchenwäldern</i>	33
4.3 Waldschadensproblematik	34
4.4 Eintrag anthropogener Schadstoffe in Waldökosysteme	36
5. Analytik von Pflanzenschutzmitteln	42
5.1 Probenahme	42
5.2 Probenaufarbeitung	42

5.3	Analytik	43
5.3.1	<i>Flüssigchromatographie</i>	44
5.3.2	<i>Detektoren</i>	45
6.	Methoden	48
6.1	Probenahme	48
6.1.1	<i>Vorrichtungen zur Probennahme 2001</i>	48
6.1.2	<i>Probenahme 2001</i>	50
6.1.3	<i>Vorrichtungen zur Probenahme 2002</i>	52
6.1.4	<i>Probenahme 2002</i>	55
6.2	Auswahl der analysierten Pflanzenschutzmittel	56
6.3	Probenaufarbeitung	57
6.3.1	<i>Wiederfindungen aus wässrigen Standardlösungen</i>	57
6.3.2	<i>Wiederfindungen aus Realproben</i>	59
6.3.3	<i>Aufarbeitung der Realproben</i>	60
6.4	Analytik	60
6.5	Geräte und Chemikalien	65
6.5.1	<i>Geräte</i>	65
6.5.2	<i>Chemikalien</i>	68
7.	Ergebnisse	69
7.1	PSM-Konzentrationen in Regen- und Stammablaufproben 2001	69
7.2	Stammablauf- und Durchtropfmengen der untersuchten Buchen	72
7.3	Probenanreicherung	77
7.3.1	<i>Wiederfindungen aus wässrigen Standards</i>	77
7.3.2	<i>Wiederfindung aus Realproben</i>	78
7.4	Konzentrationsverläufe im Sommer 2002	85
7.4.1	<i>Konzentrationen im Regen</i>	85
7.4.2	<i>Konzentrationen in Durchtropfwasser</i>	88
7.4.3	<i>Konzentrationen in Stammabläufen</i>	93
7.4.2	<i>Konzentrationen in Betzendorf</i>	97
7.5	Isoproturon-Konzentrationen im Herbst 2002	98
7.6	Depositionsbestimmungen	99
7.6.1	<i>Vorgehen</i>	99

7.6.2	<i>Prosulfocarb</i>	101
7.6.3	<i>Metolachlor</i>	103
7.6.4	<i>Terbutylazin</i>	106
7.6.5	<i>Isoproturon</i>	108
7.6.6	<i>Sonstige</i>	109
8.	Diskussion	114
9.	Literatur	118
10.	Anhang	133

Abbildungsverzeichnis	Seite
Abb.1: Strukturformeln einiger bedeutender Herbizidklassen und wichtige Beispiele	19
Abb. 2: schematische Wirkungsweise von Photosyntheseinhibitoren	20
Abb. 3: Strukturformeln einiger bedeutender Insektizidklassen und wichtige Beispiele	21
Abb. 4: Strukturformeln einiger bedeutender Fungizidklassen und wichtige Beispiele	23
Abb. 5: Potentielle Eintrags- und Verteilungspfade eines PSM in die Umwelt	24
Abb. 6: Verluste verschiedener Substanzen durch Verdampfung von einer Bodenoberfläche in Abhängigkeit vom Dampfdruck	27
Abb. 7: Flächennutzung in Deutschland	31
Abb. 8: Verbreitungsgebiet der Rot-Buche (<i>Fagus Sylvatica L.</i>)	32
Abb. 9: prozentuale Anteile deutlich geschädigter Bäume der vier Hauptbaumarten in Deutschland (BMVEL 2003b)	34
Abb. 10: Schema der electrospray-Ionisierung	45
Abb. 11: schematische Darstellung des Interfaces	46
Abb. 12: schematische Darstellung des Massenspektrometers	47
Abb. 13: Probenahmestellen im Kreis Lüneburg	48
Abb. 14: schematische Darstellung der Probenahmestelle Heiligenthal	49
Abb. 15: Stammablauf Rinne	49
Abb. 16: Regensammler	50
Abb. 17: Durchtropfrinne	50
Abb. 18: schematische Darstellung der Probenahmestelle WR1	51
Abb. 19: Niederschläge in Lüneburg im Sommer 2001	51
Abb. 20: schematische Darstellung der Probenahmestelle in der Waldmitte in Betzendorf	52
Abb. 21: schematische Darstellung der Probenahmestelle im Stadtpark	53
Abb. 22: Überlaufschutz an Regensammler R-WR1	54
Abb. 23: Probenahmestelle WR1 am Waldrand in Heiligenthal	55

Abb. 24:	HPLC-MS-Chromatogramm Lauf 1 (Konzentration jeweils 100 ng/L)	63
Abb. 25:	HPLC-MS-Chromatogramm Lauf 2 (Konzentration jeweils 100 ng/L)	63
Abb. 26:	HPLC-MS-Chromatogramm Lauf 3 (Konzentration jeweils 100 µg/L)	64
Abb. 27:	Wiederfindungen der untersuchten PSM nach Festphasenextraktion bei Ansäuerung auf pH 0.6 im Jahr 2001	69
Abb. 28:	Terbutylazin-Konzentrationen in ng/L in Heiligenthal im Jahr 2001	71
Abb. 29:	Isoproturon-Depositionen im Durchtropfwasser der Buchen WR1 und WR2	72
Abb. 30:	Anteil der Regenmenge, die den Waldboden erreicht in Abhängigkeit von der Jahreszeit (n jeweils 4)	73
Abb. 31:	Anteil der Regenmenge, die den Waldboden bei voller Belaubung der Buche erreicht in Abhängigkeit von der Regenmenge je Regenereignis (n = 24)	73
Abb. 32:	Abhängigkeit der Regenmenge, die den Waldboden bei voller Belaubung erreicht in Abhängigkeit vom Abstand zum Stamm	74
Abb. 33:	Niederschläge als Summenwerte pro Woche in mm im Jahr 2002 sowie Daten und Volumina der gesammelten Regenproben an der Probenahmestelle WR1	75
Abb. 34:	Verhältnisse der Volumina der Stammabläufe an den Buchen WR1 und WR2 im Jahr 2002	75
Abb. 35:	Abhängigkeit der Stammablaufmenge von der Regenmenge	76
Abb. 36:	Vergleich der Wiederfindungen aus destilliertem Wasser und gespiketen Regenproben	79
Abb. 37:	Wiederfindung aus gespiketen Durchtropfwasser vier verschiedener Buchen	79
Abb. 38:	Wiederfindung aus gespiketen Durchtropfwasser vier verschiedener Buchen	80

Abb. 39:	Wiederfindung aus gespiketen Durchtropfwasser vier verschiedener Buchen	80
Abb. 40:	Wiederfindung aus gespiketen Stammabläufen fünf verschiedener Buchen	81
Abb. 41:	Wiederfindung aus gespiketen Stammabläufen fünf verschiedener Buchen	82
Abb. 42:	Wiederfindung aus gespiketen Stammabläufen fünf verschiedener Buchen	82
Abb. 43:	Konzentrationsabhängigkeit der Wiederfindungen aus gespiketen Stammabläufen zwischen 150 und 600 ng/L normiert auf die Wiederfindung aus Stammablaufwasser mit 150 ng/L	83
Abb. 44:	Wiederfindung von DEA, DIA und Metamitron in % aus gespiketen Stammabläufen	84
Abb. 45:	gemittelte Wiederfindung gegen $\log K_{OW}$	85
Abb. 46:	Konzentrationen in Regenproben am Waldrand in Heiligenthal in ng/L von Metolachlor, Terbutylazin und Prosulfocarb	86
Abb. 47:	Konzentrationen in Regenproben am Waldrand in Heiligenthal in ng/L von Isoproturon, DEA, Metamitron, Atrazin, Bromoxynil und Bentazon	87
Abb. 48:	Mittelwerte der Konzentrationen von Terbutylazin und Metolachlor in ng/L in Durchtropfwasser und Regen am Waldrand in Heiligenthal	89
Abb. 49:	Prosulfocarb-Konzentrationen in ng/l am Waldrand in Heiligenthal	89
Abb. 50:	Filterfaktor F für organische Substanzen aus der Atmosphäre für einen Buchen-/Eichenmischwald in Abhängigkeit von $\log K_{OA}$ und $\log K_{AW}$ nach McLACHLAN (1998)	91
Abb. 51:	Konzentrationen von Terbutylazin, Metolachlor und Prosulfocarb in ng/l im Stammablaufwasser der Buche WR1 im Sommer 2002	94

Abb. 52:	Konzentrationen von Atrazin, Metamitron und Bentazon in ng/l im Stammablaufwasser der Buche WR1 im Sommer 2002	94
Abb. 53:	Normierter Konzentrationsverlauf verschiedener Pflanzenschutzmittel mit Konzentrationen unter 150 ng/L innerhalb der ersten 10 Liter Stammablauf an der Buche WR2 im Sommer 2002 (n=10)	95
Abb. 54:	Normierter Konzentrationsverlauf verschiedener Pflanzenschutzmittel mit Konzentrationen über 300 ng/L innerhalb der ersten 10 Liter Stammablauf an der Buche WR2 im Sommer 2002 (n=5)	96
Abb. 55:	Konzentrationsverlauf von Terbuthylazin, Metolachlor und Prosulfocarb in ng/l im Stammablauf der Buche WM1 im Sommer 2002	97
Abb. 56:	Isoproturon-Konzentrationen in ng/l an der Buche WR1 im Herbst 2002	99
Abb. 57:	Depositionen der untersuchten Pflanzenschutzmittel im Sommer 2002 in Heiligenthal	112
Abb. 58:	Depositionen der untersuchten Pflanzenschutzmittel im Sommer 2002 in Betzendorf	113

Tabellenverzeichnis	Seite
Tabelle 1: Abgesetzte Wirkstoffmengen in Deutschland auf Datengrundlage der IVA-Mitgliedsfirmen	18
Tabelle 2: Zusammensetzung der Cuticulla von Buchenblättern nach REYNHARDT (1994)	28
Tabelle 3: Mengen an Durchtropfwasser, Stammablauf und Interzeptionsverdunstung in Buchenwäldern	34
Tabelle 4: Liste der in die Untersuchung aufgenommenen PSM	56
Tabelle 5: Laufmittelprogramm zur Trennung der Herbizide in Lauf 2 und 3	61
Tabelle 6: Detektierte Massen und Retentionszeiten der untersuchten PSM	62
Tabelle 7: Nachweisgrenzen ohne Probenanreicherung, Korrelationskoeffizienten und Geradengleichungen der Kalibration der untersuchten Substanzen	65
Tabelle 8: Wiederfindungen der untersuchten Pflanzenschutzmittel aus destilliertem Wasser nach Festphasenextraktion an acht verschiedenen Festphasenmaterialien	77
Tabelle 9: Depositionen der untersuchten Pflanzenschutzmittel in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ auf freier Wiese am Waldrand in Heiligenthal und im Stadtpark	89
Tabelle 10: Verteilungskoeffizienten von 2,4-D, Atrazin und 2,4,5-T nach RIEDERER (1990)	90
Tabelle 11: Verteilungskoeffizienten zwischen Luft/Wasser ($\log K_{AW}$) und Octanol/Luft ($\log K_{OA}$) und für einen Buchen-/Eichenmischwald berechnete (nach MCLACHLAN 1998) und gemessene Filterfaktoren (F) der untersuchten Pflanzenschutzmittel	92
Tabelle 12: Niederschlagsdaten 2002	99
Tabelle 13: Prosulfocarb-Depositionen im Durchtropfwasser in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ im Sommer 2002	102

Tabelle 14:	Prosulfocarbkonzentrationen in ng/L im Stammablaufwasser und gemessene Volumina der Stammabläufe in Liter mit Parametern der Exponentialfunktionen und berechnete Stoffmenge in μg , die im Sommer 2002 an den Buchen herabgelaufen ist	103
Tabelle 15:	Metolachlor-Depositionen im Durchtropfwasser in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ im Sommer 2002	104
Tabelle 16	Metolachlor-Konzentrationen in ng/L im Stammablaufwasser und gemessene Volumina der Stammabläufe in Liter mit Parametern der Exponentialfunktionen und berechnete Stoffmenge in μg , die im Sommer 2002 an den Buchen herabgelaufen ist	105
Tabelle 17	Terbutylazin-Depositionen im Durchtropfwasser in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ im Sommer 2002	106
Tabelle 18	Terbutylazin-Konzentrationen in ng/L im Stammablaufwasser und gemessene Volumina der Stammabläufe in Liter mit Parametern der Exponentialfunktionen und berechnete Stoffmenge in μg , die im Sommer 2002 an den Buchen herabgelaufen ist	107
Tabelle 19	Isoproturon-Konzentrationen in ng/L im Stammablaufwasser und gemessene Volumina der Stammabläufe in Liter mit Parametern der Exponentialfunktionen und berechnete Stoffmenge in μg , die im Sommer 2002 an den Buchen herabgelaufen ist	108
Tabelle 20:	Isoproturon-Depositionen im Durchtropfwasser in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ im Herbst 2002	109
Tabelle 21:	Depositionen von Bentazon, Bromoxynil, Atrazin, DEA, Metamitron und Isoproturon in μ/m^2 im Durchtropfwasser und Regen im Sommer 2002	110
Tabelle 22:	Geschätzte transportierte Stoffmengen in μg von Bentazon, Bromoxynil, Atrazin, DEA, Metamitron und Isoproturon in den Stammabläufen im Sommer 2002	111

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström (10^{-10} m)
a	Jahr
APCI	atmospheric pressure chemical ionisation
API	atmospheric pressure ionisation
BCF	Bioconcentrationfactor
c	Konzentration
d	Tag
2,4-D	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DEA	Desethylatrazin
DIA	Desisopropylatrazin
esi	electro-spray-ionisation
HPLC	High performance liquid chromatography
IPU	Isoproturon
IVA	Industrieverband Agrar
k_{ow}	Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
MCPA	2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure
MS	Massenspektrometer
Pa	Pascal
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PCDD	Polychlorierte Dibenzodioxine
PSM	Pflanzenschutzmittel
spe	solid phase extraction
TBA	Terbuthylazin
UV	Ultra-violett

Bezeichnungen der Probenahmestellen:

DA	Durchtropfrinne außen
DI	Durchtropfrinne innen
N	Nord
O	Ost
S	Süd
SP	Stadtpark (Tiergarten)
W	West
WM	Waldmitte in Betzendorf
WR	Waldrand in Heiligenthal

2. Einleitung

Seit Ende der 1970er Jahre wird die Diskussion über die Schädigung von Wäldern auch in der Öffentlichkeit intensiv diskutiert. Sind einem aus dieser Zeit vor allem die Bilder toter Fichtenwälder vor Augen, so sind auch Laubwälder seit ungefähr 1990 immer stärker von Kronenverlichtungen und Blattverfärbungen betroffen (BMVEL 2003b). Große Anstrengungen sind von Seiten der Wissenschaft unternommen worden, die Gründe für diese sogenannten neuartigen Waldschäden zu erforschen. Ging man vor allem in den 1980er Jahren noch davon aus, dass säurebildende Substanzen und Schwefeldioxid die Hauptschadkomponenten sind (MATZNER 1987, MANSFIELD 1987), beschäftigt sich eine Vielzahl heutiger Untersuchungen mit dem Eintrag organischer Substanzen (HORSTMANN 1998, BRORSTRÖM-LUNDEN 1998, HIATT 1999) und dem Einfluss veränderter Klimabedingungen (LINDNER 1997, GUARDANS 2002). Zunehmend setzt sich die Erkenntnis durch, dass diese Waldschäden nur durch das Zusammenwirken einer Vielzahl von Stressfaktoren erklärt werden können.

Wälder stellen für eine Vielzahl von Substanzen, die über die Luft in die Umwelt eingetragen werden, eine bedeutende Senke dar. Der Eintrag persistenter Verbindungen wie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, polychlorierte Biphenyle oder polychlorierte Dibenzodioxine und -furane in Wäldern kann bis zu mehreren hundert Mikrogramm pro Quadratmeter und Jahr betragen (HAGENMAIER 1993, BRORSTRÖM-LUNDEN 1998, HORSTMANN 1998). Pflanzenschutzmittel, die in der Landwirtschaft jährlich in großen Mengen ausgebracht werden, können in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren in unsere Umwelt gelangen. Über die Eintrags-, Abbau- und Verlustpfade dieser Substanzen in aquatische Ökosysteme wie Flüsse oder das Grundwasser gibt es eine Vielzahl von Untersuchungen (GOOLSBY 1997, HÜSKES 1997, DUBUS 2000). Wenig jedoch ist über das Schicksal dieser Substanzen in der Atmosphäre und ihre Verfrachtung in terrestrische Ökosysteme, wie z.B. Wälder, bekannt. Da Herbizide gezielt hergestellt werden um unerwünschte Pflanzen auf dem Acker zu töten, werden sie wahrscheinlich auch auf andere Pflanzen eine schädigende Wirkung haben. Zudem werden sie aufgrund der meist nur kleinen zusammenhängenden Waldflächen in

unmittelbarer Nähe zu Wäldern ausgebracht. Daher steht zu erwarten, dass diese Substanzen in angrenzende Wälder verdriftet werden und dort nachweisbar sind. Im Wurzelbereich vieler Waldbäume leben sogenannte Mycorrhiza-Pilze in Symbiose mit den Wurzeln des Baumes. Diese Symbiose reagiert sehr sensibel auf vielerlei Schadstoffe (CAIRNEY 1999, ABD-ALLA 2000). Daher war es Ziel dieser Untersuchung die Mengen an landwirtschaftlich genutzten Pflanzenschutzmittel zu bestimmen, die über Stammabläufe und Durchtropfwasser in den Waldboden eingetragen werden. In Zusammenarbeit mit Ökologen und Forstwissenschaftlern sollte eine Bewertung der schädigenden Wirkung dieser Substanzen auf die Wurzel-Pilz-Symbiose erfolgen, die eine Aussage über mögliche Vitalitätseinbußen der Buchen erlaubt hätte. Aus verschiedenen Gründen ist es leider nicht zu dieser Zusammenarbeit gekommen. Daher kann das Ziel dieser Arbeit, eine Bilanzierung dieser Substanzen und eine Quantifizierung der Filterfunktion von Buchenwälder für luftgetragene Pflanzenschutzmittel zu bestimmen, nicht in einer ökotoxikologischen Bewertung münden.

3. Pflanzenschutzmittel – Anwendung, Wirkung und Verbleib in der Umwelt

3.1 Geschichte des Pflanzenschutzes (HASALL 1990; HOCK 1995)

Die Geschichte des Pflanzenschutzes ist wohl so alt wie die Geschichte des Ackerbaus. Bereits in den Schriften der alten Römer und Griechen wird der Einsatz von chemischen Substanzen zur Verbesserung der Erträge und zum Schutz vor Schaderregern erwähnt. Schon in den Schriften Homers aus dem achten Jahrhundert vor Christus, wird von der Verwendung gebrannten Schwefels (SO_2) als Pilzbekämpfungsmittel berichtet. Plinius der Ältere schlug im ersten Jahrhundert vor Christus die Verwendung von Arsen als Insektizid und die Saatgutbehandlung von Hülsenfrüchten mit Soda und Olivenöl vor.

In industriellen Maßstäben wurden anorganische Salze ab der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts eingeführt. 1867 wurde „Pariser Grün“ ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$) und 1878 die Bordeaux-Brühe, eine Mischung aus Kupfersulfat und Kalk, zur Bekämpfung des falschen Mehltaus im Weinbau, eingeführt. 1913 erfolgte die Markteinführung von Methylquecksilber, die erste quecksilberorganische Verbindung, in Deutschland.

Die erste organische Verbindung, die in großem Maße eingesetzt wurde, ist das 1892 von der, damals reinen Farbenfabrik, Bayer entwickelte Dinitro-o-Kresol (DNOC), das anfangs zur Bekämpfung des Nonnenfalters im Waldbau eingesetzt wurde. Seit 1932 ist DNOC in Frankreich und in kurzer Folge in vielen anderen Ländern als selektives Getreideherbizid patentiert.

Seit Mitte der 30er Jahre des 20ten Jahrhunderts wurde die Entwicklung neuer Wirkstoffe sehr viel systematischer und effizienter vorangetrieben. So folgte 1934 die Patentierung von Thiram (ein Dithiocarbamat) in den USA. 1939 wurde von Paul Müller die insektizide Wirkung von DDT entdeckt. Zeitgleich wurden während des zweiten Weltkrieges die ersten Organophosphorverbindungen in Deutschland und unabhängig voneinander die ersten chlorierten Phenoxyessigsäuren in den USA und in England entdeckt. 1945 folgte die Entwicklung der ersten Carbamate in Großbritannien und die Einführung von Chlordan in den USA und in Deutschland. 1948 wurde 2,4-D in Deutschland zugelassen, ein Herbizid, das immer noch weltweit sehr große Bedeutung besitzt.

Viele dieser frühen Pflanzenschutzmittel besitzen aufgrund ihrer zum Teil sehr hohen Toxizitäten heute keine Bedeutung mehr oder sind in vielen Ländern verboten. Pflanzenschutzmittel der neuen Generationen werden meist sehr schnell in der Umwelt abgebaut. So weisen beispielsweise die Insektizide der Pyrethroid-Klasse wie Cypermethrin oder Deltamethrin Halbwertszeiten in Böden zwischen einem und drei Tagen auf während die Halbwertszeiten für die meisten chlorierten Kohlenwasserstoffe wie Chlordan, Endosulfan oder Dieldrin in Böden in der Regel mindestens 50 Tagen beträgt (DOMBUSCH 1992). Außerdem wirken moderne Pflanzenschutzmittel bereits in viel geringeren Dosierungen als es bei den traditionellen Wirkstoffen der Fall ist. Das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) als zentrale Zulassungsbehörde für Pflanzenschutzmittel empfiehlt beispielsweise für die Sulfonylharnstoff-Herbizide Metsulfuron, Flupyrsulfuron oder Sulfosulfuron Aufwandmengen zwischen zwei und zehn g/ha während beispielsweise für das Triazin-Herbizid Terbutylazin 750 – 1000 g/ha empfohlen werden (BVL 2003).

3.2 Einteilung von Pflanzenschutzmitteln

Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel sind Chemikalien, die Nutz- oder Kulturpflanzen vor tierischen Schädlingen, mikrobiell bedingten Krankheiten sowie der Unkrautkonkurrenz schützen sollen. Pflanzenschutzmittel werden in der Regel entsprechend ihrer Wirkungsweise eingeteilt. Man unterscheidet dabei (KÖNIG 1989):

- Akarizide (Mittel gegen Spinnmilben)
- Bakterizide (Mittel gegen Bakterien)
- Fungizide (Mittel gegen Pilzkrankheiten)
- Herbizide (Mittel gegen Unkräuter)
- Insektizide (Mittel gegen Schadinsekten)
- Molluskizide (Mittel gegen Schnecken)
- Nematizide (Mittel gegen Nematoden)
- Rodentizide (Mittel gegen Nagetiere)

Die größte Bedeutung kommt den Herbiziden, den Fungiziden und den Insektiziden zu. Im Jahr 2001 wurden in Deutschland etwa 26.000 Tonnen Pflanzenschutzmittel von Mitgliedsfirmen des Industrieverbandes Agrar (IVA) abgesetzt. Nur wenige der zugelassenen Wirkstoffe repräsentieren hingegen den

größten Teil der gesamten Absatzmenge. So entfielen beispielsweise im Jahr 1999 87% der abgesetzten Herbizid- und Fungizidmengen auf nur 10 Wirkstoffe (IVA 2000).

Tabelle 1: Abgesetzte Wirkstoffmengen in Tonnen zwischen 1996 und 2001 in Deutschland auf Datengrundlage der Absatzmengen der IVA-Mitgliedsfirmen (Quelle: IVA 2002)

	1996	1998	2000	2001
Herbizide	15032	16667	15404	13337
Fungizide	8864	9415	9266	8418
Insektizide	872	1057	962	868
Sonstige	3394	3747	2848	3601
Gesamt	28162	30886	28480	26224

In der Bundesrepublik Deutschland sind zur Zeit (Stand 15.03.2003) 251 Wirkstoffe zugelassen (JOERMANN 2003). Die in den Handel kommenden Präparate bestehen in der Regel aus mehreren Bestandteilen, den sogenannten Formulierungen. Die, neben dem eigentlichen Wirkstoff, im fertigen Präparat enthaltenen Zusatzstoffe, dienen der besseren Haft- und Netzfähigkeit. Häufig fungieren sie auch als Emulgatoren, Antioxidantien und Schutzkolloide (BÖRNER 1990). Von diesen Formulierungen sind zur Zeit 925 in Deutschland zugelassen (JOERMANN 2003).

3.2.1 *Herbizide*

Herbizide lassen sich nach unterschiedlichen Kriterien in Gruppen einteilen. Neben der Einteilung in Gruppen ähnlicher chemischer Strukturen bietet sich häufig eine Differenzierung nach Wirkmechanismen, Anwendungszeitpunkt und Anwendungsgebieten an. Außerdem kann man zwischen selektiv wirkenden Herbiziden und Wirkstoffen, die zur totalen Unkrautbekämpfung zum Beispiel auf Wegen, Plätzen und Gleisanlagen eingesetzt werden, unterscheiden. Die Selektivität eines Herbizids gegenüber bestimmten Pflanzen wird durch die biochemischen Vorgänge im Inneren der Pflanze bestimmt. Vor allem über die Zellwände der Wurzeln kann der größte Teil der heute üblichen Herbizide in die Pflanze aufgenommen werden. Resistenzen gegenüber einem Herbizid bilden

Pflanzen aus, die entweder schnelle Abbauege aufweisen oder potentielle Zielenzyme des Herbizids besitzen, an die das Herbizid schlecht oder gar nicht binden kann. Bei den allermeisten der üblichen Herbizide handelt es sich um selektive Wirkstoffe (Hock 1995).

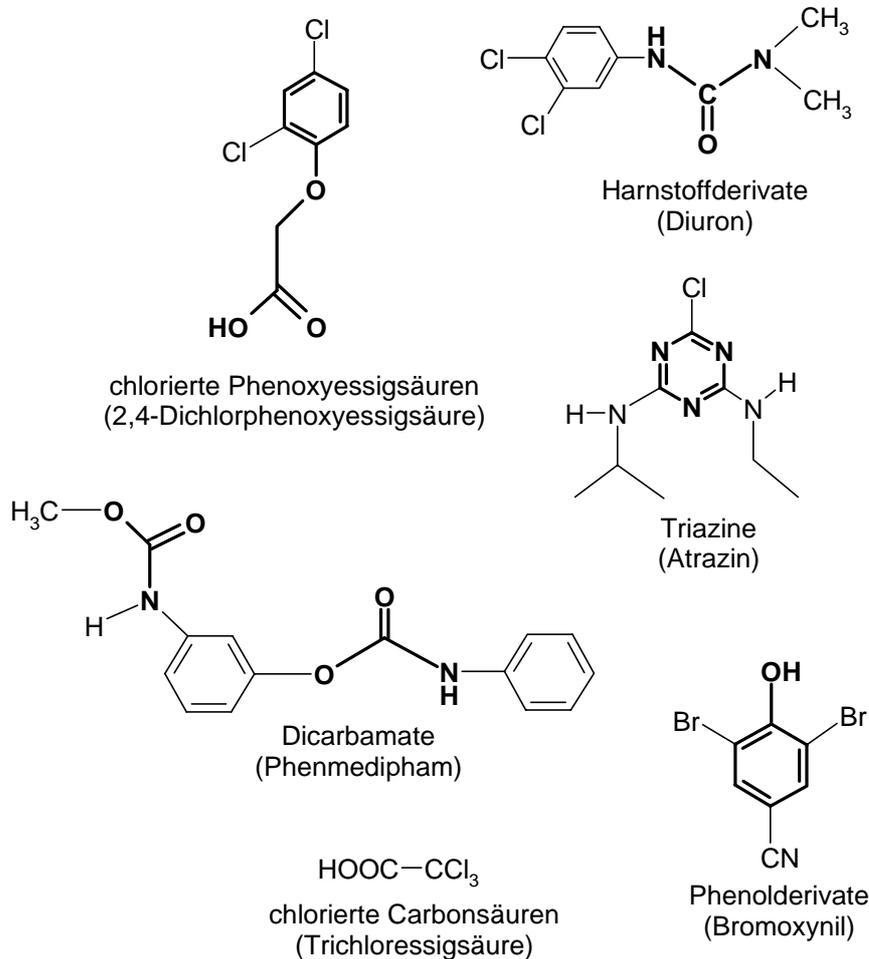
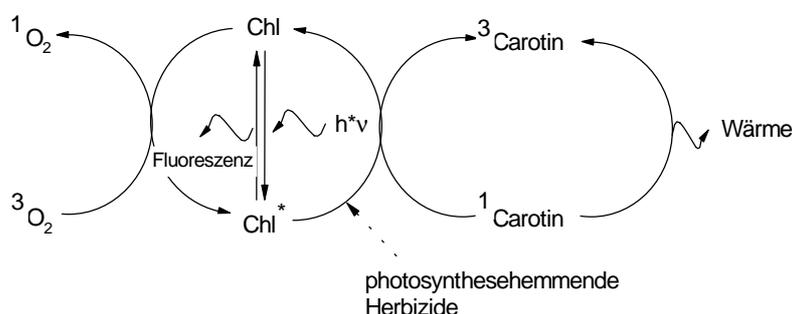


Abbildung 1: Strukturformeln einiger bedeutender Herbizidklassen (fett hervorgehoben ist das Strukturelement der Gruppe) und wichtige Beispiele

Als eine der ältesten Wirkstoffgruppen werden *chlorierte Phenoxyessigsäuren* wie 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) und 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (MCPA) sowie *chlorierte Carbonsäuren* wie z.B. die Trichloressigsäure als Herbizide eingesetzt. Sehr große ökonomische Bedeutung besitzen außerdem die *Triazine* (z.B. Atrazin und Terbutylazin) und die *Harnstoffderivate* (z.B. Linuron und Diuron). Außerdem besitzen verschiedenen *Phenol-* und *Benzoesäurederivate* (z.B. Bromoxynil), *Carbamate* (z.B. Butylat), *Dicarbamate* (z.B. Phenmedipham), und *stickstoffhaltige Heterocyclen* (z.B. Amitrol) herbizide Eigenschaften (LANGE 1986).

Etwa die Hälfte der handelsüblichen Herbizide, zu denen alle wirtschaftlich wichtigen Vertreter gehören, wirken direkt auf die Photosynthese der Pflanzen.

Das Herbizid verhindert, dass das photochemisch angeregte Chlorophyllmolekül seine Energie wieder abgeben kann, indem



es ein Enzym hemmt, dass den Elektronenübertragung im weiteren Verlauf der Photosynthese gewährleistet. Die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Enzym und Herbizid bewirkt die Selektivität eines Wirkstoffes gegenüber verschiedenen Pflanzen. Die eingestrahlte Energie kann zum Teil vom Chlorophyllmolekül als Fluoreszenz wieder abgegeben werden. Eine andere Möglichkeit ist, dass das angeregte Chlorophyll mit molekularem Triplett-Sauerstoff reagiert und diesen zu hochreaktivem Singulett-Sauerstoff 1O_2 anregt. β -Carotin und α -Tocopherol dienen innerhalb der Zelle als Schutzmechanismen gegen solche reaktiven Spezies (s. Abbildung 2). Sind diese jedoch bei Anwesenheit eines photosynthesehemmenden Herbizids stark erhöht, greifen diese Schutzmechanismen nicht mehr und die Zellmembran wird durch eine Peroxidierung und anschließendem radikalischem Abbau ungesättigter Lipide mit Singulett-Sauerstoff zerstört (HOCK 1988).

Weitere Wege der phytotoxischen Wirksamkeit von Herbiziden sind Eingriffe in mitochondriale Elektronentransporte und oxidativer Phosphorylierungen. Diese Mechanismen liegen einer großen Anzahl von Substanzen zugrunde, die aber kommerziell keine Bedeutung besitzen. Diverse weitere Substanzen hemmen verschiedene Biosynthesewege wie die Pigmentsynthese, die Lipidbiosynthese oder die Proteinsynthese (HOCK 1988).

3.2.2 Insektizide

Nach ihrer Einwirkung auf die Insekten werden Insektizide in Fraß-, Atem- und Berührungsgifte eingeteilt. Substanzen, die auf der Oberfläche der zu

schützenden Pflanze verbleiben und die Schadinsekten durch direkten Kontakt töten, werden als protektiv wirksam bezeichnet. Im Gegensatz dazu dringen systemische Insektizide in die Pflanze ein und töten die in der Pflanze lebenden Insekten bzw. vergiften die saugenden oder fressenden Insekten.

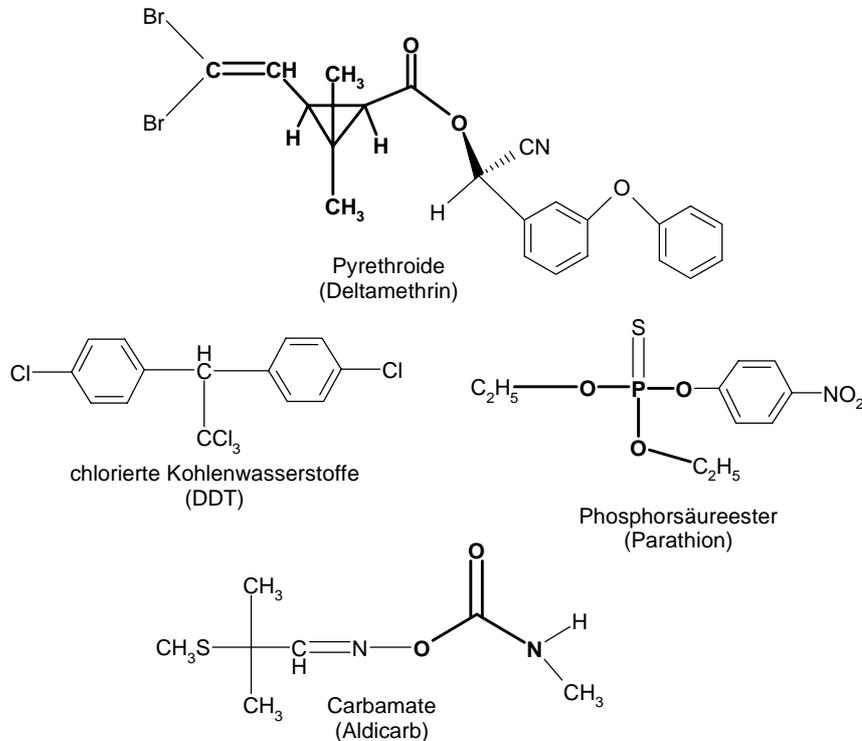


Abbildung 3: Strukturformeln einiger bedeutender Insektizidklassen (fett hervorgehoben ist das Strukturelement der Gruppe) und wichtige Beispiele

Die Einteilung der Insektizide erfolgt nach ihrem chemischen Aufbau. Heute nicht mehr im Einsatz befinden sich die *anorganischen Substanzen* wie Quecksilber- und Arsenverbindungen u.ä.. Neben den anorganischen Verbindungen besaßen bis zur Entwicklung von DDT die *Insektizide pflanzlicher Herkunft* wie Nicotin und Pyrethrum eine große Bedeutung.

Ihr Marktanteil geht seit der Einführung synthetischer Insektizide jedoch kontinuierlich zurück. Lediglich Pyrethrum besitzt heute noch eine gewisse Bedeutung. Sehr große Bedeutung besitzen hingegen die synthetischen Analoga des Pyrethrums, die sogenannten *Pyrethroide*, wie Deltamethrin und Permethrin. Zur Klasse der *chlorierten Kohlenwasserstoffe* mit insektizider Wirkung zählen die bekannten Verbindungen wie Endosulfan, DDT und Lindan. Des Weiteren werden die *Organophosphorverbindungen* wie z.B. Parathion-ethyl (E 605) und Chlorpyrifos und die *Carbamate*, wie Aldicarb oder Carbofuran den Insektiziden zugerechnet.

Die Wirkung von Pyrethrum, der Pyrethroide sowie der chlorierten Halogenwasserstoffe beruht auf einer starken Hemmung der Erregungsübertragung im Nervensystem des Insekten. Die Wirkung der Organophosphorverbindungen und der Carbamate beruht auf einer Hemmung der Cholinesterase, eines Enzyms, das für die reversible Spaltung des Acetylcholins in Cholin und Essigsäure benötigt wird. Acetylcholin stellt die Überträgersubstanz für die Reizleitung im Nervensystem dar. Wird die Cholinesterase gehemmt reichert sich Acetylcholin an und übt einen anhaltenden Reiz auf das Nervensystem aus, der zu starker Erregung und später zu Lähmungserscheinungen und Tod führt (BÖRNER 1990).

3.2.3 Fungizide

Wie bei den Insektiziden unterscheidet man auch bei den Fungiziden zwischen protektiven und systemischen Wirkstoffen.

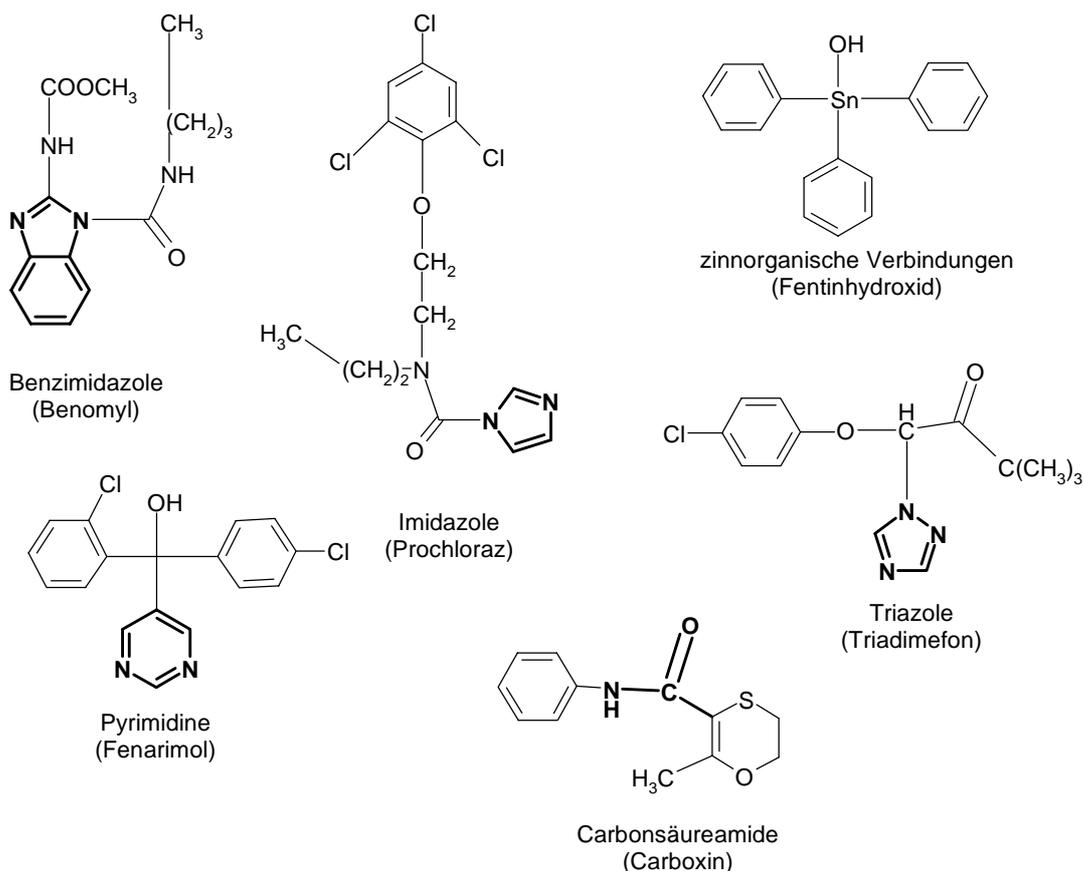


Abbildung 4: Strukturformeln einiger bedeutender Fungizidklassen (fett hervorgehoben ist das Strukturelement der Gruppe) und wichtige Beispiele

Zu den protektiven Fungiziden zählen die *anorganischen Substanzen* Schwefel, Quecksilber und Kupfer sowie die *metallorganischen Verbindungen* der

Thiocarbamate (Mancozeb, Metiram) und des Zinns (Fentinhydroxid, Fentinacetat). Zu den systemischen Insektiziden zählen vor allem die Klassen der *Benzimidazol-* und *Thioharnstoffderivate* (z.B. Benomyl und Carbendazim), der *Carbonsäureamide* (z.B. Carboxin) sowie einer Vielzahl von Stickstoffheterocyclen aus der Gruppe der *Imidazole* (z.B. Prochloraz), *Triazole* (z.B. Triadimefon) und *Pyrimidine* (z.B. Fenarimol). Außerdem besitzen die Substanzen Fenpropimorph aus der Gruppe der *Morpholine* und Metalaxyl aus der Gruppe der *Phenylamide* in der konventionellen Landwirtschaft eine gewisse Bedeutung.

Über die toxischen Mechanismen der anorganischen und der zinnorganischen Verbindungen besteht immer noch Unklarheit. Die toxische Wirkung der meisten anderen Fungizide beruht darauf, dass das Fungizid oder eines seiner Abbauprodukte Verbindungen mit Enzymen des Pilzes bildet. Dadurch werden verschiedene Stoffwechselforgänge gestört (BÖRNER 1990).

3.3 Verbleib landwirtschaftlich genutzter Pflanzenschutzmittel in der Umwelt

Ein Teil der Pflanzenschutzmittel, die in der Landwirtschaft ausgebracht werden, erreicht aus verschiedenen Gründen ihren Bestimmungsort nicht. Emissionen von Pflanzenschutzmitteln sind in der Regel auf folgende Mechanismen zurückzuführen (DUBUS 2000):

- Austrag applizierter Pflanzenschutzmittel über run-off und leaching
- Drift während der Ausbringung (overspray)
- Verdampfung während der Ausbringung
- Verdampfen von der Fruchtoberfläche und aus dem Boden
- Winderosion des Bodens mit adsorbierten Pflanzenschutzmittel
- Wiederverflüchtigung früher deponierter Pflanzenschutzmittel

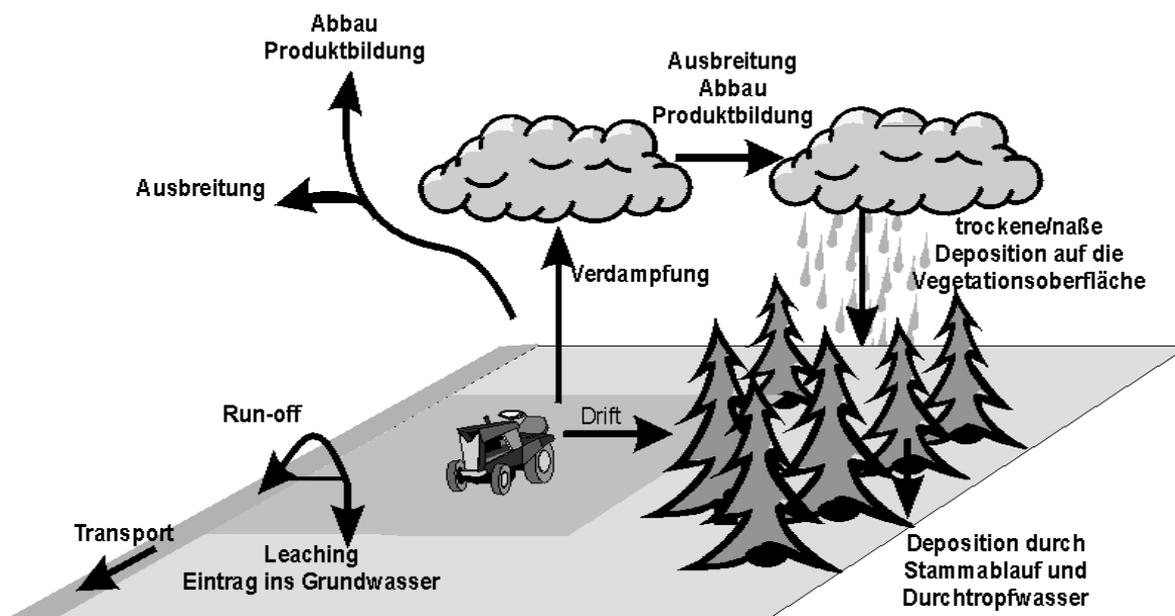


Abbildung 5: Potentielle Eintrags- und Verlustpfade von Pflanzenschutzmitteln in die Umwelt

3.3.1 Run-Off

Die Verluste an Pflanzenschutzmitteln durch run-off von Äckern werden im wesentlichen durch die Standorteigenschaften wie Größe und Neigung des Ackers, Bearbeitung und Bewuchs, durch die Dauer und Intensität von Niederschlägen und die Eigenschaften der applizierten Pflanzenschutzmittel bestimmt (SCHNEIDER 1997). Die Untersuchungsergebnisse werden erheblich von der Größe der untersuchten Versuchspartellen beeinflusst. Die Verluste auf realitätsnahen Flächengrößen im Hektarbereich sind in der Regel deutlich geringer als auf kleinen Versuchspartellen im Quadratmeterbereich. Der Austrag von Pflanzenschutzmitteln aus Ackerflächen in Freilandversuchen beträgt nur 0.5 – 1.0 % der applizierten Wirkstoffmenge im Gegensatz zu kleinen Partellen im Labormaßstab auf denen ein Verlust durch run-off bis zu 25 % der Ausbringungsmenge bestimmt wurden.(SCHNEIDER 1997). Diese Werte werden durch verschiedene Untersuchungen gestützt. So wurden für Dichlorprop-p und Isoproturon auf großen Ackerflächen Austragsmengen von ca. 0.4% (KÖRDEL 1997), für Simazin 0.03 – 0.62% (HALL 1991), für Atrazin 0.02 – 0.36% und für Metolachlor 0.01 – 0.16% (HALL 1991, NG 1997) run-off-Verluste bestimmt. Kreuger bestimmte in einem Zeitraum von 6 Jahren für 38 Pflanzenschutzmittel maximale Austräge von 0.3% der Aufwandmenge (KREUGER 1998). Regnet es kurze Zeit nach der Ausbringung sehr stark, kann dieser Anteil bis auf 2 – 3% ansteigen (bestimmt für Atrazin und Simazin; GLOTFELTY 1984).

Auf kleinen Versuchsflächen von etwa 7 m² wurden hingegen Verluste durch run-off bis 17% für Isoproturon und Dichlorprop-p und sogar bis 22% für Bifenox bestimmt (KLÖPPEL 1994). SCHNEIDER ET AL. (1997) führen diese, in Abhängigkeit von der Größe der Versuchsfläche, unterschiedlichen Befunde auf die Möglichkeit der Re-Adsorption und Re-Sedimentation gelöster und partikelgebundener Teilchen in realitätsnahen Flächengrößen zurück.

3.3.2 *Leaching*

Als leaching bezeichnet man die Versickerung von Pflanzenschutzmitteln in tiefere Bodenschichten. Diese hängt hauptsächlich von den physiko-chemischen Eigenschaften des Pflanzenschutzmittels, wie Löslichkeiten und Verteilungskoeffizienten, der versickernden Wassermenge sowie den Bodeneigenschaften ab (MÜLLER 2000). Aufgrund der Vielzahl verschiedener Einflussfaktoren auf das leaching-Verhalten finden sich ebenso wie für die run-off Messungen Angaben, die einen großen Konzentrationsbereich überstreichen. So sind für Ethofumesat in 15 cm Bodentiefe bis zu 5% der Ausbringungsmenge gefunden worden (GARDNER 2001). In tieferen Bodenschichten nehmen diese Werte in aller Regel ab. So finden Hall et al. (1991) in 1.2 m Tiefe weniger als 1% der Applikationsmenge an Simazin, Atrazin, Cyanazin und Metolachlor und KLADIVKO et al. (1991) weniger als 0.1% Atrazin, Cyanazin und Alachlor in 0.75 m Tiefe. Trotzdem werden viele dieser Substanzen über lange Zeit im Grundwasser gefunden (LEGRAND 1991, DUPAS 1996, MARTÍNEZ 2000, SABIK 2000).

Der aerobe und anaerobe Abbau von Pflanzenschutzmittel im Boden erfolgt relativ langsam. Mit Hilfe von ¹⁴C-markierten Substanzen konnte gezeigt werden, dass der Abbau von TBA und Pendimethalin nach einem Monat sowohl in Waldböden als auch auf Ackerböden weniger als 10% der Ausbringungsmenge ausmacht (SCHROLL 1999). Für Isoproturon wurden Abbauraten von 13% innerhalb von 55 Tagen gefunden (REUTER 1999). Auch der Befund, dass die höchsten Konzentrationen an Pflanzenschutzmittel in Grundwasserproben erst geraume Zeit nach der Applikation detektiert werden können spricht für einen geringen Abbau. Für das Herbizid Isoproturon werden beispielsweise erst bis zu drei Monate nach der Applikation die höchsten Grundwasserkonzentrationen erreicht (DUPAS 1996).

3.3.3 *Spraydrift*

Der Verlust von Pflanzenschutzmitteln durch Spray-Drift während der Ausbringung hängt sehr stark von der Ausbringungstechnik und den regionalen Wetterbedingungen wie Windgeschwindigkeit, Luftfeuchtigkeit etc. ab. Der Anteil der ausgebrachten Wirkstoffmenge, der während der Ausbringung verweht wird, variiert sehr stark. In einer Untersuchung zur Belastung benachbarter Ökosysteme durch Pflanzenschutzmittel wurden für die Substanzen Fenpropimorph, Bentazon, Dichlorprop-P, Parathion-Ethyl und Chlorthalonil Konzentrationen in einem Meter Höhe in der Luft zwischen 0.5 und 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gefunden. Unter der Annahme einer gleichmäßigen Drift auf der gesamten Länge des Ackers und einer Höhe der Driftwolke von vier Metern berechneten die Autoren, mit Ausnahme von Parathion-Ethyl, einen Verlust von weniger als einem Prozent der ausgebrachten Wirkstoffmenge. Für Parathion-Ethyl wurde hingegen eine Abdrift von 16% der ausgebrachten Menge gemessen (KLÖPPEL 1997). In einer umfangreichen Untersuchung der Biologischen Bundesanstalt wurden die Verluste aller in Deutschland zugelassenen Feldspritzgeräte untersucht. Dabei wurde mittels auf dem Boden positionierten Wasserschalen unter standardisierten Temperatur- und Windverhältnissen in einer Entfernung von einem Meter zum Ackerrand eine Abdrift von 2.8 % und in 5 Metern Abstand noch 0.6 % der Applikationsmengen bestimmt (jeweils 90 % Perzentile, GANZELMEIER 1995). Untersuchungen auf einer großen Untersuchungsflächen in Bayern (FAM Forschungsstation Scheyern) bestätigen diese Messungen. Für Isoproturon, Terbutylazin, Prosulfocarb und Metribuzin wurde in drei und in fünf Metern Abstand zum Feld die Abdrift mittels senkrecht auf den Boden gestellte poröse Filterpapiere bestimmt. In drei Metern Entfernung wurde dabei weniger als 1% und in fünf Metern weniger als 0.1% der Aufwandmengen gefunden (EPPLE 2002). Von entscheidender Bedeutung für die Abdrift ist neben den lokalen Wetterbedingungen vor allem die Tröpfchengröße, die von den Pflanzenschutzgeräten erzeugt wird. Unterschreiten die Tröpfchen eine Größe von 100 – 150 μm nimmt der Anteil der Drift deutlich zu (JENSEN 2001). Die Eigenschaften der jeweiligen Substanzen sowie die Formulierung spielt bezüglich der Abdrift kaum eine Rolle. EPPLE (2002) verglich die Abdrift von Metribuzin und Prosulfocarb, die sich sowohl in ihren physikalischen Eigenschaften als auch bezüglich ihrer Formulierung deutlich voneinander

unterscheiden. Bei gleichzeitiger Applikation der beiden Wirkstoffe fand er keine unterschiedlichen Abdriftwerte.

3.3.4 Verdampfung von Boden und Pflanzenoberflächen

Verdampfen von der Bodenoberfläche spielt vor allem während der ersten 24 Stunden eine bedeutende Rolle (KLÖPPEL 1997). Die Verdampfung hängt natürlich sehr stark vom Dampfdruck der Substanz ab. So wurde für die flüchtigen Substanzen Parathion-Ethyl, Endosulfan, Fenpropimorph, Lindan und Trifluralin unter definierten Bedingungen in Gewächshausexperimenten gute Korrelationen zwischen den Dampfdrücken der Wirkstoffe und ihrer Verflüchtigung von Böden ermittelt.

Die Verflüchtigungsraten variieren für diese Substanzen zwischen 5 und 65 % innerhalb der ersten 24 Stunden (RÜDEL 1997). In Abbildung 6 ist zu erkennen, dass die Verluste umso höher sind, je höher der Dampfdruck der untersuchten Substanz ist. Gute Korrelationen lassen sich jedoch

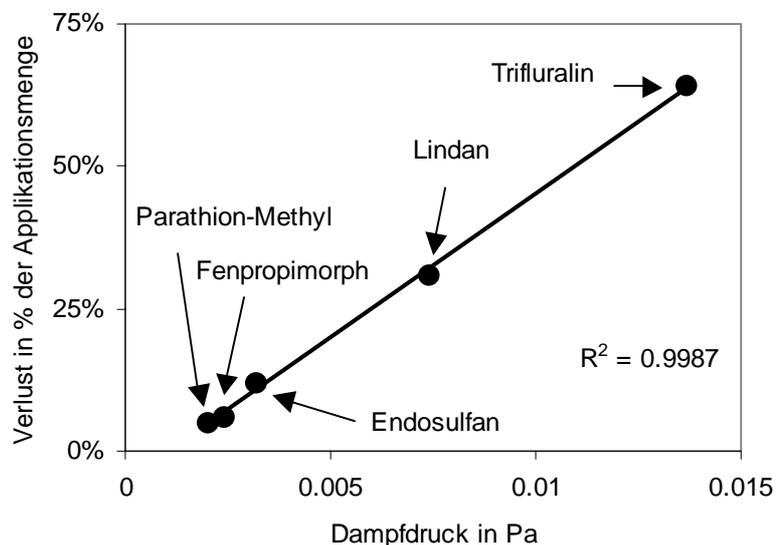


Abbildung 6: Verluste verschiedener Substanzen durch Verdampfung von einer Bodenoberfläche in Abhängigkeit vom Dampfdruck nach RÜDEL (1997)

ausschließlich bei Untersuchungen unter kontrollierten Bedingungen finden. So bestimmte STORK (1994) für Parathion-Methyl 73% Verdampfung innerhalb von 6 Tagen. Substanzen, die einen deutlich niedrigeren Dampfdruck aufweisen, verdampfen in geringerem Maße von Böden und Pflanzenoberflächen. Isoproturon (Dampfdruck < 1 mPa) zeigte in einem Windkanal-Experiment Verflüchtigungsraten von Böden von weniger als einem Prozent innerhalb der ersten 24 Stunden (KUBIAK 1993). Auch für Terbutylazin (Dampfdruck 0.15 mPa) und Pendimethalin (Dampfdruck 15 mPa) wurde lediglich ein Verlust durch Verdampfung von 0.4 bis 0.6 bzw. 1.8 bis 2.0 Prozent der Applikationsmenge

innerhalb von 32 Tagen gemessen (SCHROLL 1999). Die Zusammenhänge zwischen den physikalischen Eigenschaften, den lokalen Wetterbedingungen wie z.B. der Umgebungstemperatur, den Windgeschwindigkeiten und der Luftfeuchtigkeit und den Verdampfungsraten sind jedoch so vielfältig, dass eine Übertragbarkeit auf Substanzen auf realen landwirtschaftlichen Flächen sehr schwierig ist (GRASS 1994).

Im allgemeinen sind die Verflüchtigungen von Pflanzenschutzmitteln von der Pflanzenoberfläche höher. Aufgrund der Lipophilie der Cuticulla, die zum größten Teil aus langkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen besteht (s. Tabelle 2) stellt die Cuticulla für polare Substanzen eine effektive Barriere dar.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Cuticulla von Buchenblättern nach REYNHARDT (1994)

	n-Aldehyde (C ₂₄ -C ₂₈)	n-Alkane (C ₂₅ -C ₂₉)	n-Alkyl-Ester (C ₃₉ -C ₅₂)	n-Carbonsäuren (C ₂₀ -C ₂₈)	n-Alkohole (C ₂₀ -C ₃₀)
Anteil in %	18	18	20	20	23

Für die Aufnahme von 2,4-D in die Blätter einer Ficus-Pflanze wurde beispielsweise eine Diffusionsgeschwindigkeit von 1×10^{-10} m/sec bestimmt (SCHÖNHERR 1989). Substanzen, die trocken oder feucht auf der Blattoberfläche deponiert werden diffundieren also nur sehr langsam in das Blattinnere. Durch höhere Windgeschwindigkeiten zwischen den Blättern als auf dem Boden und den, zwischen den Pflanzen entstehenden Turbulenzen verdampfen die Substanzen besser von Blattoberflächen als von Böden (RÜDEL 1997). In der von RÜDEL durchgeführten Untersuchung wurden jedoch ausschließlich Substanzen untersucht, die Dampfdrücke zwischen 2×10^{-4} und $1,4 \times 10^{-2}$ Pa aufweisen, wohingegen die meisten Herbizide Dampfdrücke zwischen 1×10^{-7} und 1×10^{-5} Pa aufweisen. In einer Untersuchung, die die Verflüchtigung von Substanzen deutlich unterschiedlicher Dampfdrücke untersuchten, wurde tatsächlich festgestellt, dass das Herbizid Diflufenican (Dampfdruck: 3×10^{-5} Pa) während des Untersuchungszeitraumes von 14 Tagen nur zu 0.1 % der applizierten Menge in der Gasphase gefunden werden konnte während Parathion-Methyl (Dampfdruck: 1×10^{-3} Pa) zu 73 % verdampfte (STORK 1994).

3.3.5 *Deposition von Pflanzenschutzmitteln*

Pflanzenschutzmittel, die in die Atmosphäre emittiert werden unterliegen einer Vielzahl von Verteilungs-, Reaktions- und Transportprozessen.

Aus der Atmosphäre werden Pflanzenschutzmittel durch nasse und trockene Deposition entfernt. In der Regel spielt die trockene Deposition dabei eine eher untergeordnete Rolle (NATIONS 1992, SIEBERS 1994) und hängt sehr stark von Parametern wie Feuchtigkeit, Korngrößen, Windverhältnissen u.a. ab (VAN PUL 1999).

Die Deposition von Pflanzenschutzmitteln durch Regenwasser ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen (DUBUS 2000). In den meisten Untersuchungen werden Substanzen in der Zeit ihrer Ausbringung und kurze Zeit danach im Regen gefunden (LODE 1995, BOSSI 2002, MAJEWSKI, 2000). Dabei überschreiten viele der Substanzen in einzelnen Messungen den Trinkwasser-Grenzwert der Europäischen Union und der deutschen Trinkwasserverordnung von 100 ng/L je Einzelsubstanz (EU 1998, TRINKWV 2001) teilweise um ein Vielfaches. In der Applikationszeit können diese Konzentrationen bis zu mehreren µg/L erreichen (NATIONS 1992, MILLET 1996, GOOLSBY 1997). In der Regel wird dabei eine Abhängigkeit von der Regenmenge beobachtet. Zu Beginn des Regens sind die Konzentrationen am höchsten und nehmen mit zunehmender Dauer des Regens sehr schnell ab. Dabei verringern sich die Konzentrationen innerhalb der ersten 2 bis 3 mm Niederschlag auf einen Bruchteil der Ausgangskonzentration (MÜLLER 1997, BUCHELI 1998).

In Abhängigkeit von verschiedenen physiko-chemischen Faktoren, wie Dampfdruck, Wasserlöslichkeit, Photostabilität und Verteilungskoeffizienten besitzen viele Pflanzenschutzmittel ein Potential für Mittel- und Langstreckentransporte. So wurden auf Helgoland, fernab jeder Nutzung, im Sommer 1993 über 500 ng/L Simazin im Regen gemessen (BESTER 1995). Kontinente- oder hemisphärenübergreifende Verteilungen treten jedoch bei den meisten Pflanzenschutzmitteln in der Regel aufgrund ihrer geringen photochemischen Stabilität nicht auf (UNSWORTH 1999, ATKINSON 1999). Meist wird von maximalen Transportstrecken bis zu wenigen tausend Kilometern ausgegangen (DUBUS 2000). Solche Mittelstrecken-Transporte treten jedoch nur für Substanzen mit relativ geringem Dampfdruck auf, da diese hauptsächlich

partikel-gebunden vorliegen und damit deutlich geringerem photochemischem Abbau unterliegen (BOSSAN 1995, HÜSKES 1997).

Über die Bedeutung der Vegetation als Filter für luftgetragene Pflanzenschutzmittel ist sehr wenig bekannt. In einer Untersuchung zur Kontamination benachbarter Nicht-Zielpflanzen konnte gezeigt werden, dass die Belastung von angrenzenden Gras- und Heckenkulturen in Abhängigkeit vom Dampfdruck der untersuchten Substanzen sehr hoch sein kann (KLÖPPEL 1997). Für Fenpropimorph wurden beispielsweise Spitzenkonzentrationen von 1.2 µg/g Trockensubstanz in 1 m Höhe und noch 0.7 µg/g Trockensubstanz in 4 m Höhe einer benachbarten Hecke beobachtet während die Konzentrationen von Chlorthalonil, Bentazon und Dichlorprop-P, deren Dampfdrücke um den Faktor 15 bis 50 niedriger sind als der von Fenpropimorph, maximal 0.3 µg/g Trockensubstanz betragen (KLÖPPEL 1997). Auch hier konnte also eine starke Abhängigkeit vom Dampfdruck der Substanzen nachgewiesen werden. In einige Untersuchungen wurde der Eintrag moderner Pflanzenschutzmittel in Wälder gemessen. Auf diese Untersuchungen soll im Kapitel 4.4 eingegangen werden. Im Gegensatz zur Kontamination benachbarter aquatischer Systeme, wie Drainagen, Bäche oder Teiche liegt jedoch nur wenig Datenmaterial über die Belastung angrenzender Flora vor, so dass eine allgemeine Aussage über Kontaminationen von nicht-Zielpflanzen kaum möglich ist.

4. Wälder als Senke anthropogener Schadstoffe

4.1 Flächennutzung in Deutschland

Die Fläche der Bundesrepublik Deutschland beträgt 357 028 km². Über die Hälfte davon wird landwirtschaftlich genutzt, während rund 30% bewaldet sind (BMVEL 2003). Ursprünglich bestand der größte Teil des Waldes in Deutschland aus Laubbäumen. Heute hingegen besteht der deutsche Wald zu über 70% aus Nadelhölzern (s. Abbildung 7; KALUSCHE 1996). Ursache für diese deutliche Veränderung der Waldzusammensetzung in Deutschland ist die Holzgewinnung, Waldbeweidung und Streunutzung insbesondere im Einzugsbereich von Siedlungen und Städten im Mittelalter. Zu dieser Zeit wurden die ersten Anweisungen zur pfleglichen Nutzung des Waldes gegeben und

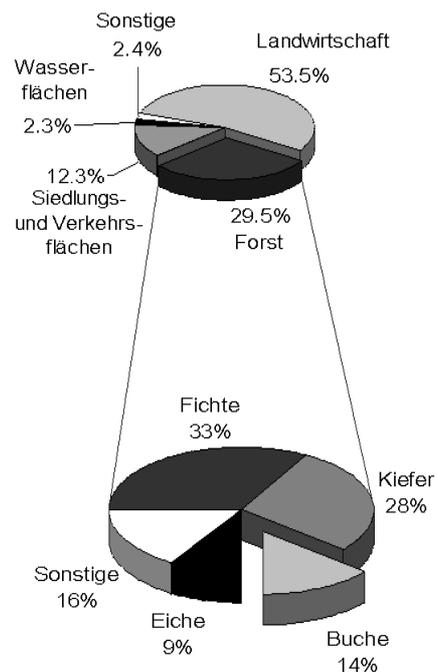


Abbildung 7: Flächennutzung in Deutschland

begonnen, erste Flächen wieder aufzuforsten. Vor allem jedoch nach den beiden Weltkriegen wurden große Bestände zum Zwecke der Reparation abgeholzt und mit schnell wachsendem Nadelholz neu bepflanzt. Der heutige „Wirtschaftswald“ mit seiner Artzusammensetzung geht aus diesen Aufforstungen hervor (BMVEL 2003, S.16). Früh jedoch erkannte man, dass diese Monokulturen wenig widerstandsfähig und sehr pflegeintensiv sind. Bereits 1950 wurde die „Arbeitsgemeinschaft naturgemäße Waldwirtschaft“ gegründet, deren Konzepte sich die Forstwirtschaft zunehmend zu eigen macht (BMBF1999, S. 80). Vor allem in den vergangenen 25 Jahren erfolgte ein zunehmender Umbau dieser reinen Monokulturen hin zu naturnäheren Mischkulturen.

4.2 Buchenwälder

4.2.1 Vegetationskundliche Gliederung und Verbreitung von Buchenwäldern

Die Wälder Europas lassen sich forstvegetationskundlich in sechs verschiedene Klassen einteilen. Die wichtigste von diesen stellt die Klasse der Querc-Fagetea, der sommergrünen Falllaubwälder, dar. Sie besiedeln in Mitteleuropa das breite mittlere Standortspektrum, das im Westen bis Frankreich und Irland, im Süden bis weit in das mediterrane Gebiet, im Norden bis Südschweden und im Osten bis an den Ural reicht (FISCHER 1995). Die herrschenden Baumarten sind die Rot-Buche und die Eiche. Von ihnen reicht die Rot-Buche am wenigsten weit nach Osten. Ihre Verbreitung endet bereits in Polen (s. Abbildung 8). Die Klasse der Querc-Fagetea umfasst drei Ordnungen, von denen die Ordnung der Fagetalia sylvaticae (mesophytische Buchen- und Laubmischwälder) die des vorherrschenden

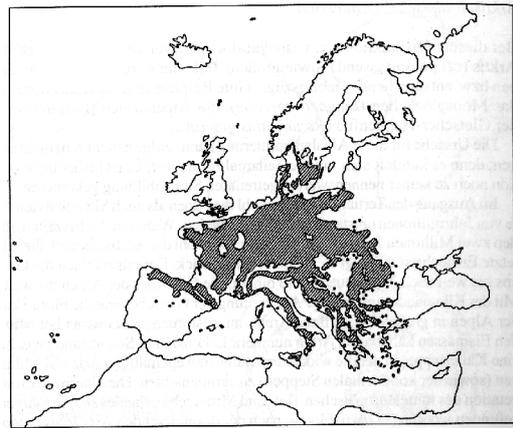


Abbildung 8: Verbreitungsgebiet der Rot-Buche (*Fagus sylvatica* L.) nach FISCHER 1995

Buchenvorkommens darstellt. Vegetationskundlich wird die Ordnung der Fagetalia sylvaticae noch in vier verschiedene Verbände eingeteilt:

- Galio odorati-Fagion (Waldmeister-Buchenwälder)
- Carpinion buteli (Eichen-Hainbuchenwälder)
- Tilio-Acerion (Steinschutthaldenwälder)
- Alno-Ulmion (Hartholz-Auenwälder)

Im wesentlichen unterscheiden sich die vier Verbände aufgrund ihrer geomorphologisch und klimatisch bedingten Verbreitungen. Während die Tilio-Acerion und die Alno-Ulmion Verbände auf geomorphologischen Extremstandorten beheimatet sind besiedeln die Galio odorati-Fagion Verbände die mittleren und westlichen, also eher ozeanisch geprägten Bereiche Europas und die Carpinion buteli Verbände die eher kontinental geprägten Bereiche.

Im wesentlichen zeichnen sich die Waldmeister-Buchenwälder durch mäßig saure, frische, wenigstens mittelgründige Böden (z.B. Braunerden und Parabraunerden)

mittlerer Nährstoffversorgung aus. Die charakteristische Artenkombination umfasst die Rotbuche als vorherrschende bis alleinige Baumart und als Verbandscharakterart den Waldmeister (*Galium odoratum*).

4.2.2 Biologische und hydrologische Kenndaten von Buchenwäldern

Der größte Teil der biochemischen und hydrologischen Prozesse und Austauschvorgänge innerhalb eines Laubwaldes findet auf und in den Blättern statt. Eine ausgewachsene Buche hat etwa 200 000 Blätter. Berücksichtigt man, dass ein Buchenblatt eine durchschnittliche Blattoberfläche von etwa 70 cm² aufweist, ergibt sich eine Blattoberfläche von ungefähr 1000 – 1500 m² pro Baum (KALUSCHE 1996). Pro Quadratmeter überschatteten Waldboden bedeutet dies etwa 6 m² Blattoberfläche (sogenannter Blattflächenindex – LAI; CUTINI 1998).

Mit Hilfe dieser Blätter ist der Baum in der Lage große Mengen an Schadstoffen und Staub aus der Atmosphäre zu filtern. Im Wesentlichen hängt die Filterfunktion von der Konzentration des Schadstoffes in der Atmosphäre und den mikroklimatischen Bedingungen um und im Bestand ab (HORSTMANN 1998, MCLACHLAN 1999, ERSIMAN 2003).

Eine weitere wichtige Rolle nehmen die Blätter im Wasserhaushalt des Waldes ein. Über sie verdunstet ein Viertel bis ein Fünftel des Niederschlages, ohne den Waldboden zu erreichen (KALUSCHE 1996, LÖSCH 2001). Wasser, das über die Blätter auf den Waldboden tropft und am Stamm herabläuft (Interzeptionsniederschlag) kann zum Teil erhebliche Mengen an vorher deponierten Schadstoffen in das Erdreich spülen (CHANG 2000b). Mengen an Durchtropfwasser, Stammablauf und Interzeptionsverdunstung, die in verschiedenen Buchenwäldern bestimmt wurden, sind in Tabelle 3 gegeben.

Tabelle 3: Mengen an Durchtropfwasser, Stammablauf und Interzeptionsverdunstung in Buchenwäldern

Niederschlag	Durchtropfwasser	Stammablauf	Interzeptionsverdunstung	Quelle
943	72 %	14 %	14 %	LÖSCH 2001
1060	68 %	14 %	18 %	LÖSCH 2001
691	73 %	5 %	k. A.	CHANG 2000a
930	62 %	18 %	20 %	KALUSCHE 1996

k.A. = keine Angabe

4.3 Waldschadensproblematik

Bereits im neunzehnten Jahrhundert ist der Zusammenhang zwischen Luftbelastungen und den Schäden an Bäumen erkannt worden. So schreibt der Chemiker Julius

von Schroeder 1883: „Die Benachteiligungen der Vegetation durch Hüttenrauch, durch Steinkohlenrauch und durch Exhalationen mancher Fabriken sind eine im Allgemeinen wohl bekannte und zugegebene Thatsache [...]“ (SCHROEDER 1883). In dieser Arbeit wird ein Zusammenhang hergestellt zwischen der Deposition verschiedener Säuren, wie Schwefelsäure und Salpetersäure, sowie Metallen wie Arsen, Kupfer, Nickel und Eisen und den beobachteten Schäden der Waldbäume im Oberharz.

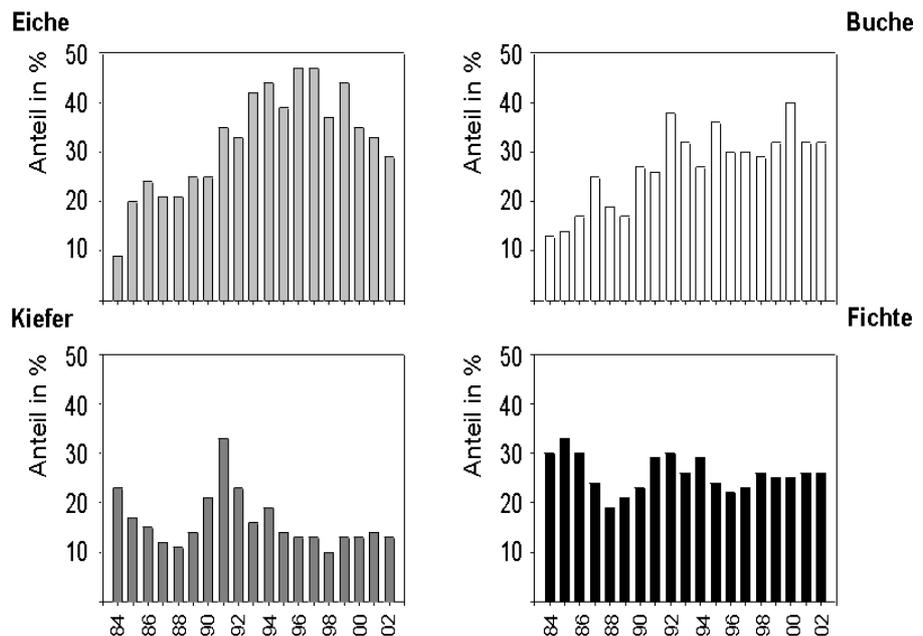


Abbildung 9: prozentuale Anteile deutlich geschädigter Bäume der vier im Hauptbaumarten (BMVEL 2003b)

Allgemeinen

wohl bekannte und zugegebene Thatsache [...]“ (SCHROEDER 1883). In dieser Arbeit wird ein Zusammenhang hergestellt zwischen der Deposition verschiedener Säuren, wie Schwefelsäure und Salpetersäure, sowie Metallen wie Arsen, Kupfer, Nickel und Eisen und den beobachteten Schäden der Waldbäume im Oberharz.

Seit Ende der 1970er Jahre findet eine auch in der Öffentlichkeit geführte breite Diskussion über Waldschäden und deren Ursachen statt. Seit Anfang der 1980er Jahre führen die Länder der Bundesrepublik jährlich eine Waldschadensinventur durch, die im Waldschadensbericht der Bundesregierung zusammengefasst wird (BMVEL 2003b). Das forstliche Umweltmonitoring umfasst dabei sogenannte Level I- und Level II-Flächen. Die Level I-Flächen liegen einem 16x16 km Raster zugrunde und werden jährlich untersucht um zeitnahe Aussagen über den Waldzustand in Deutschland zu erhalten. Als einziger Hinweis auf den Gesundheitszustand der Bäume wird dabei der Kronenzustand, insbesondere die Kronenverlichtung sowie die Vergilbung von Blättern und Nadeln herangezogen. Es werden fünf Schadstufen definiert, die sich aus einer Kombination von Kronenverlichtung und Vergilbung ergeben. Die Schadstufe „0“ wird als gesund, die Schadstufe „1“ als Warnstufe und die Schadstufen „2-4“ als deutliche Schäden bezeichnet. Zur Erhebung des Waldzustandes im Jahr 2002 wurden 13.534 Probestämme an 447 verschiedenen Standorten herangezogen (BMVEL 2003b). Dauerbeobachtungsflächen (Level II-Flächen) bilden die zweite Untersuchungsebene. An 89 Standorten werden intensivere Untersuchungen zu Ursache-Wirkungsbeziehungen durchgeführt. Ergänzend wurde in den Jahren 1987 bis 1993 eine bundesweite Bodenzustandserhebung im Wald durchgeführt in deren Rahmen an 1800 Standorten bodenchemische Parameter, chemische Blatt- und Nadelanalysen sowie Standort- und Kronenzustandsdaten ermittelt wurden. Die Ergebnisse der Waldschadenserhebung 2002 für die vier wichtigsten Baumarten in Deutschland sind in Abbildung 9 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass sich die Situation für die Kiefer und die Fichte seit Mitte der 1990er Jahre weitest gehend stabilisiert hat. Der Zustand der Eiche hat sich seit 1984 dramatisch verschlechtert. Ob seit 1999 eine Trendwende zu verzeichnen ist oder ob es sich lediglich um statistische Schwankungen handelt wird sich innerhalb der nächsten Jahre zeigen müssen. Der Zustand der Buche hat sich seit 1994 auf einem sehr hohen Schadniveau eingependelt. Die Diskussion über die Ursachen dieser Waldschäden wird sehr kontrovers geführt.

4.4 Eintrag anthropogener Schadstoffe in Waldökosysteme

Der Eintrag anthropogener Schadstoffe in Waldökosysteme ist Gegenstand zahlreichen Untersuchungen gewesen. Ziel dieser Untersuchungen war einerseits die Bedeutung von Wäldern als Senke für atmosphärische Schadstoffe zu bestimmen (SIMONICH 1994a, MCLACHLAN, 1998, WEISS 2000) und andererseits eine Erklärung für die zunehmende Schädigung von Wäldern zu finden (TREVISAN 1993, MARSCHNER 1998, BAUMGARTEN, 2000).

Die große Bedeutung von Wäldern als Senke für luftgetragene Substanzen ist unumstritten. Große Aufmerksamkeit wurde unter anderem dem Eintrag eutrophierender Substanzen gewidmet. So bestimmten CHANG et al. (2000a) im Durchtropfwasser eines Buchen/Eichenmischwaldes für die Ionen K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , und Mn^{2+} die 3- bis 8-fache Deposition pro Quadratmeter und für die Ionen NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} und PO_4^{3-} die doppelte bis dreifache Deposition im Vergleich zum freien Feld. Nicht unterschieden wurde in diesen Messungen zwischen nasser und trockener bzw. partikelgebundener Deposition. Daher sind insbesondere die Befunde für Ammonium, Nitrat und Sulfat wenig aussagekräftig, da diese auch in Form von gasförmigen NH_3 , NO_2 und SO_3 eingetragen werden können. In einer Untersuchung, in der die wasserextrahierbaren Mengen verschiedener Ionen bestimmt wurde, konnten ähnlich hohe Anreicherungsraten in Waldböden ermittelt werden. Für NH_4^+ und NO_3^- wurden drei- bis viermal so hohe Mengen gefunden und für PO_4^{3-} sogar zehnmals so hohe (ENTRY 1996). In einer Vielzahl weiterer Untersuchungen sind Anreicherungen dieser Substanzen in Wäldern bestätigt worden (BEIER 1993; KOCH 1993, GOWER 1995, GORDON 2000). Seit vielen Jahren wird jedoch eine zunehmende Abnahme dieser Verbindungen im Regen und auch in Wäldern festgestellt. Vor allem die Sulfatbelastungen haben in den 1990er Jahren deutlich abgenommen (MARSCHNER 1998). Zusätzlich hängt die Menge dieses Eintrages sehr stark von der Entfernung zu den nächstgelegenen Quellen ab. In einer entlegenen Gegend im Westen Spaniens wurden atmosphärische Stickstoff- und Calciumeinträge gemessen, die geringer waren als der Bedarf des Waldes (MORENO MARCOS 2002).

Eine deutliche Abhängigkeit der Deposition von der Entfernung zur Quelle zeigt auch eine in der Nähe von Krakau durchgeführte Untersuchung, in der die Schwermetallbelastung entlang eines Transektes mit zunehmender Entfernung

zum Stadtgebiet von Krakau untersucht wurde. Dabei wurden Bleidepositionen bis zu 4 mg/m^2 und Cadmiumdepositionen bis zu 0.3 mg/m^2 in unmittelbarer Nähe der Stadt gefunden. Erwartungsgemäß nehmen diese Depositionen mit zunehmender Entfernung ab. Eine parallele Depositionsbestimmung außerhalb des Waldes wurde nicht durchgeführt (SAWICKA-KAPUSTA 2003). In einer in der Schweiz durchgeführten Untersuchung wurden die Schwermetalle in Waldböden im Verhältnis zum geogenen Hintergrund bestimmt und dadurch eine An- bzw. Abreicherung berechnet. Für die Elemente Blei und Zink wurden im Ah-Horizont von Laubwäldern Anreicherungsfaktoren gegenüber dem geogenen Hintergrund bis zu 9 für Blei und bis zu 2.2 für Zink detektiert (BLASER 2000). Die Blätter von Laubbäumen dienen auch als sehr gute Filter für atmosphärisches Quecksilber. ERICKSEN ET AL. (2003) konnten in einem Pappelbestand zeigen, dass der größte Teil der Quecksilberdeposition von den Blättern aufgenommen und im Herbst über das Laub dem Boden zugeführt wird.

Viele Untersuchungen, die sich mit den Ursachen neuartiger Waldschäden beschäftigten, bestimmten den Einfluss von Ozon auf Waldökosysteme. Moderate und hohe Ozonkonzentrationen führen zu Blattschädigungen und signifikanten Abnahmen der Wachstumsraten, der CO_2 -Assimilation und der Chlorophyllproduktion (DIXON 1998, BORTIER 2000, LANDOLT 2000, BAUMGARTEN 2000). Auch die Rolle sauren Regens (MATZNER 1987, KREUTZER 1998), der Einstrahlung von UV-B-Strahlung in Kombination mit saurem Regen (PAOLETTI 1998), Trockenstress (SHI 1999, RASMUSSEN 1992), klimatische Veränderungen (GUARDANS 2002) und weitere Faktoren sind bezüglich ihrer Relevanz in der Waldschadensdebatte untersucht worden. In der Regel rufen alle diese Faktoren ab einer gewissen Intensität Schädigungen an Bäumen hervor. Insgesamt ist offensichtlich, dass Schäden an Bäumen nicht auf einzelne Faktoren zurückgeführt werden können. Experimentelle Untersuchungen, die mehr als zwei Umwelteinflüsse berücksichtigen werden aufgrund ihrer Komplexität jedoch kaum durchgeführt. Meist werden zur Beschreibung solcher Systeme Modelle herangezogen. Auch diese beschreiben, dass die Schädigung von Wäldern auf eine Vielzahl von Ursachen zurückzuführen ist (VAN HERDEN 1995). Die Bewertung dieser Modellrechnungen fällt jedoch aufgrund der zum Teil ungenügenden experimentellen Daten sehr unterschiedlich aus. KANDLER und INNES (1995) vertreten sogar die These, dass es gar kein europaweites Waldsterben gebe,

sondern lediglich lokal begrenzte Schäden, die auf hohe lokale SO₂-Konzentrationen oder Stressfaktoren wie Frost oder Schadinsekten zurückzuführen seien.

Eine Reihe von Untersuchungen widmete sich dem Eintrag organischer Schadstoffe in Wälder. Die meisten davon untersuchten die Bedeutung von Wäldern als Senke für persistente organische Schadstoffe wie polychlorierte Biphenyle (PCBs), polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) oder Dibenzodioxine und -furane (PCDD/Fs). Wälder stellen für nahezu alle organischen Substanzen eine Senke dar. Vor allem die Blatt- bzw. Nadeloberflächen und der Boden akkumulieren zum Teil bedeutende Mengen luftgetragener organischer Schadstoffe (WEISS 2000). Um Anreicherungen von Substanzen in biologischen Matrices vergleichbar zu machen wird häufig der, der Einfachheit halber dimensionslos angenommene Biokonzentrationsfaktor (BCF) verwendet (HIATT 1999):

$$\text{BCF} = \frac{\text{Konzentration in Blatt/Nadel [ng/kg]}}{\text{Konzentration in der Luft [ng/L]}}$$

Die Dimension des Biokonzentrationsfaktors hängt sehr stark von den physikalischen Eigenschaften der untersuchten Substanz, der Art der biologischen Oberfläche sowie den klimatischen Bedingungen ab. So ergeben sich für die Anreicherung verschiedene PAKs in Kiefernadeln Werte zwischen 5×10^3 und 5×10^4 , während für die zur selben Zeit gemessenen PCBs Werte zwischen 2×10^7 und 2×10^8 gefunden wurden (BRORSTRÖM-LUNDEN 1998).

In den Sommermonaten nimmt die Anreicherung in der Blatt-/Nadeloberfläche stark ab. Für die Summe aller gemessenen PCBs fanden BRORSTRÖM-LUNDEN und LÖFGREN (1998) maximale BCF-Werte von 2×10^8 im Dezember und minimale Werte von $2,1 \times 10^6$ im Mai. Neben der Abhängigkeit von der Jahreszeit und damit z.B. der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit nimmt die Aufnahme organischer Schadstoffe auch mit zunehmenden Windgeschwindigkeiten ab (HORNBuckle 1996, HIATT 1999). In den Sommermonaten stellen Wälder für relativ flüchtige Substanzen wie Anthracen sogar Quellen dar (SIMONICH 1994b)

HORSTMANN und MCLACHLAN (1998) verglichen die Depositionen verschiedener Substanzen auf den Waldböden von Laub- und Nadelwälder. Dabei konnten sie zeigen, dass PAKs und PCBs deutlich stärker auf Laubwaldböden als auf

Nadelwaldböden deponiert werden. Für 12 PAKs fanden sie etwa $1 \text{ mg/m}^2\text{a}$ im Laubwald und etwa $0.4 \text{ mg/m}^2\text{a}$ im Nadelwald und für 10 PCB-Kongenere 11 bzw. $4 \text{ } \mu\text{g/m}^2\text{a}$. Die Autoren vermuten, dass diese Unterschiede mit den verschiedenen Luftverwirbelungen und den Oberflächenbeschaffenheiten von Laub- und Nadelwäldern zusammen hängen könnten. Keine Unterschiede fanden sie hingegen für die Deposition von PCDD/Fs, für die während eines Jahres Depositionen zwischen 70 und 100 ng/m^2 gemessen wurden. In einer früheren Untersuchung wurden in einem Nadelwald sogar höhere PCDD- und PCDF-Depositionen als in einem Laubwald gefunden (HORSTMANN 1996). Aber auch deutlich polarere Substanzen wie Phenol oder Atrazin besitzen ein hohes Biokonzentrationspotential (RIEDERER 1990). SIMONICH und HITES schätzen (1994a), dass die Vegetation die Senke für etwa 45 % aller atmosphärischen PAKs darstellt und diese am Ende der Vegetationsperiode im Boden langfristig immobilisiert werden. HAGENMAIER und KRAUSS (1993) schätzen Waldböden als Senke für 75% aller in Europa vorhandenen PCDD/Fs ein. Vor allem der Ah-Horizont, in dem der Großteil der Bodenfauna lebt, bindet den größten Teil dieser Substanzen (WENZEL 2002).

Untersuchungen über den Eintrag polarer, wenig persistenter Verbindungen in Waldökosysteme sind bisher nur sehr wenig durchgeführt worden. In Norditalien wurden 12 Pflanzenschutzmittel, die in der entsprechenden Gegend häufig eingesetzt wurden, in Regen, Stammablauf und Durchtropfwasser mehrerer Kiefernwälder untersucht. Atrazin, 2,4-D, Dichlobenil und MCPA traten im Regenwasser während der Applikationszeit auf (TREVISAN 1993). In den Stammablauf- und Durchtropfproben konnte vor allem Atrazin, Dichlobenil, Diazinon und Parathion nachgewiesen werden. Eine Korrelation zwischen dem Auftreten der Substanzen in den verschiedenen Kompartimenten und der Applikationszeit konnten die Autoren jedoch nicht feststellen. Auch zeigten die positiven Befunde in den Proben keinerlei Systematik, so dass eine quantitative Aussage über die Belastung der untersuchten Wälder nicht getroffen werden konnte. Möglicherweise hingen diese Ergebnisse mit dem Probenahmedesign zusammen, da die Stammablaufzweige mittels Polyethylenschläuche gesammelt wurden, die mit Silikon an den Stämmen angebracht wurden. Die Verwendung von Kunststoffmaterialien bei der Probenahme sollte jedoch nach Möglichkeit vermieden werden (s. Kapitel 4.1).

Die Schädigung von Buchen und Hainbuchen durch Herbizide und Insektizide konnte in einem Gewächshausexperiment gezeigt werden. Die Veränderung verschiedener biochemischer Parameter wie Leitfähigkeit und Atmungsaktivität der Stomata, Chlorophyllhaushalt und Photosyntheseraten, die häufig als Anzeichen für Waldschäden angesehen werden, wurde unter dem Einfluss von Pflanzenschutzmitteln bestimmt. Die applizierten Wirkstoffmengen entsprachen denen, die im Untersuchungsgebiet im Regen bestimmt worden waren und lagen zwischen 1.7 und 2.3 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ je Herbizid und zwischen 0.2 und 0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ je appliziertem Insektizid. In weiteren Untersuchungskammern wurden die zehnfache und die hundertfache Wirkstoffmenge und als Kontrolle destilliertes Wasser ausgebracht. Bei der Rotbuche konnten, im Gegensatz zu den Hainbuchen, bei fünf untersuchten Spezies in jeweils fünf Wiederholungsmessungen keine Auswirkungen auf die Stomata festgestellt werden. Auch in Hinblick auf die Photosynthese waren die Ergebnisse nicht eindeutig. Die Autoren beschreiben jedoch, dass schon in der Untersuchungskammer mit den geringsten Ausbringungsmengen Blattnekrosen beobachtet wurden, die eine vergleichende Aussage über die Photosynthese nicht mehr erlaubte. Der Chlorophyllgehalt der Blätter nahm bei jeder Wirkstoffmenge um etwa 30 % gegenüber der Kontrollmessung ab (EVANS 1994). Da die angewandten Substanzen als Mischung aus sechs verschiedenen Herbiziden und vier Insektiziden appliziert wurden, ist es leicht verständlich, dass vor allem die Parameter, die in den Blättern bestimmt wurden von der Behandlung beeinflusst wurden. MATSCHKE (1995) konnte zeigen, dass der Einsatz von Herbiziden in Baumschulen die Atmungsaktivität und das Wachstum von Wurzeln deutlich herabsetzt. Bei Glyphosatapplikationen von 200 $\mu\text{g}/\text{g}$ Boden in Wein- und Kirschenkulturen kam die Atmungsaktivität der Wurzelspitzen bereits nach etwa fünf Minuten nahezu vollständig zum Erliegen. Die Anreicherung polarer Pflanzenschutzmittel in Koniferennadeln konnte in einer an der Universität Lüneburg angefertigten Diplomarbeit gezeigt werden. In der Wachsschicht von Nadeln einer Kiefer, die am Rand einer ausgedehnten Ackerfläche stand, wurden im Herbst 2001 Isoproturon in einer Konzentration von 90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ nachgewiesen (HEDTKAMP 2002). Auch der Waldboden stellt eine Senke für polare Pflanzenschutzmittel dar. In den selben Waldgebieten, in denen Proben für diese Dissertation gesammelt wurden, wurde im Jahr 2002 Bodenproben auf

ihren Gehalt an Pflanzenschutzmitteln untersucht. Die gleichen Substanzen, die in sehr hohen Konzentrationen im Durchtropfwasser und den Stammabläufen gefunden wurden, konnten in dieser Arbeit auch in den Bodenproben nachgewiesen werden. Die dabei gefundenen Konzentrationen stimmen gut mit den eingetragenen Stoffmengen überein (CONRADT 2003).

5. Analytik von Pflanzenschutzmitteln

5.1 Probenahme

Die Probenahme ist die Grundlage und häufig der kritischste Faktor eines jeden Umweltmonitorings. Jeder Probenahme sollte die Festlegung der Ziele und die Wahl der dafür nötigen Methoden vorausgehen. Neben den wissenschaftlichen Zielen sollten dabei Überlegungen zu rechtlichen Rahmenbedingungen, Repräsentativität von Probenahmen sowie physiko-chemische Eigenschaften der zu untersuchenden Substanzen eine Rolle spielen (BARCELÓ 1997).

Für die Untersuchung organischer Substanzen in wässrigen Matrices spielt die Auswahl eines geeigneten Probenahmematerials eine große Rolle. Die Nutzung von Kunststoffgefäßen für Probenahme, -transport und -lagerung ist aufgrund der Wechselwirkungen strikt zu vermeiden. In der Regel kommen Instrumente aus Glas, Edelstahl und gelegentlich Aluminium zur Anwendung. Bietet das zu beprobende Umweltkompartiment die Möglichkeit der mehrmaligen Probenahme, wie z.B. Flüsse oder Seen, so sollten mehrere Proben zu einer Mischprobe verarbeitet und Wiederholungsmessungen durchgeführt werden (HULPKE 1988).

Beinhaltet die Analytik die Untersuchung photolabiler Substanzen, ist zudem die Lichtexposition zu minimieren und der Transport der Proben idealerweise in dunklen Glasflaschen durchzuführen (BARCELÓ 1997, HULPKE 1988).

5.2 Probenaufarbeitung

Die Extraktion von Pflanzenschutzmitteln verschiedener Stoffklassen aus den unterschiedlichsten natürlichen Matrices ist in der Literatur sehr gut dokumentiert. Die Extraktion aus wässrigen Medien mittels Festphasenextraktion (solid phase extraction – SPE) wird in analytischen Laboratorien routinemäßig eingesetzt (HOOGENDORN 2000, LIŠKA 1998). Die zur Anwendung kommenden Festphasenmaterialien können in unpolare, polare und Ionenaustauscher unterteilt werden. Als Trägermaterial wird meist SiO₂ verwendet. Die unpolaren Materialien sind in der Regel mit Methyl-, Octyl- und Octadecylgruppen substituiert. Die polaren Materialien besitzen Cyano-, Amino- und Diolgruppen auf ihrer Oberfläche oder werden als unsubstituiertes Kieselgel angeboten (LOPEZ-AVILA, 1999). In neuerer Zeit werden zunehmend Festphasen verwendet, die auf Polystyrol-

Divinylbasis (PS-DVB) beruhen, die je nach Problemstellung chemisch unterschiedlich modifiziert sind (HUCK 2000). Auch der Einsatz von Festphasen mit Aktivkohle als stationäre Phase findet in Probenanreicherung immer breitere Verwendung, beinhaltet jedoch aufgrund ihres hohen Adsorptionspotentials mehr Fehlerquellen als herkömmliche Festphasenmaterialien (HENNION, 2000, HOOGENDORN 2000).

Eine neuere Variante ist die SPME (solid phase micro extraction), bei der die Analytmoleküle aus wässriger oder Gasphase auf eine Faser adsorbieren, die entweder eine chemisch gebundene aktive Oberfläche aufweist oder mit einer solchen überzogen ist. Als aktive Oberflächen werden in der Regel Polydimethylsiloxan (PDMS) Polyacrylate, Carboxen oder Gemische aus diesen angeboten (LOPEZ-AVILA 1999). Der Vorteil dieser Extraktionstechnik ist, dass der Zeitaufwand gegenüber der klassischen SPE reduziert ist und dass deutlich weniger Lösungsmittel und Probenvolumina benötigt werden. Die Desorption der Analyte erfolgt in der Regel im heißen Injektorblock eines Gaschromatographen. Seit einiger Zeit gibt es jedoch auch Techniken, diese Desorption mit einem Lösungsmittel im Injektionssystem einer HPLC durchzuführen. Flüssig/flüssig-Extraktionen werden vor allem aufgrund des hohen Lösungsmittelbedarfs, den meist toxischen Eigenschaften der Lösungsmittel sowie dem hohen Zeitaufwand im allgemeinen nicht eingesetzt. Eigene Erfahrungen im Rahmen der Vorarbeiten haben zudem gezeigt, dass die Vielzahl organischer Bestandteile wie Huminstoffe und Lignine sowie Algen, Rindenbestandteile und Schwebstoffe in Buchenstammabläufen sehr viele Schwierigkeiten bezüglich der flüssig/flüssig-Extraktion aufwirft (BERNHARDT 2001).

In der Analytik von Pflanzenschutzmitteln werden hauptsächlich stationäre Phasen auf Octadecyl-Basis eingesetzt (VIANA 1996, NOVAK 1997, MARTINEZ 2000, DRAPER 2001).

5.3 Analytik

Die Analytik von Pflanzenschutzmitteln ist ebenfalls in den meisten Laboratorien standardmäßig im Einsatz. Naturgemäß hängen die Analysemethoden stark von den Eigenschaften der untersuchten Substanzen ab. Sehr häufig beschrieben und

gut bekannt ist die Trennung mittels Gaschromatographie. Die Detektion erfolgt heute in aller Regel mit Hilfe von Massenspektrometern.

Sehr große Verbreitung besitzt auch die Trennung mittels Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC). Auch hier ist die Kombination der Trennungskomponente mit verschiedenen Detektorsystemen gelungen. Neben der Verwendung von Fluoreszenz-, UV- und Diodenarraydetektoren findet vor allem die Kopplung mit Massenspektrometern zunehmende Verbreitung (NIESSEN 1999) und hat dafür gesorgt, dass die HPLC auch in der Analytik von Pflanzenschutzmitteln eine wachsende Bedeutung erhält (HOOGENDORN 2000).

Des Weiteren wird vom vereinzelt Einsatz der meisten bekannten Trennungsmethoden in der Analytik von PSM in verschiedenen Arbeitsgruppen berichtet. So wurde von BABIĆ (1998) quantitative Dünnschichtchromatographie verwendet. Für die Analytik acider Verbindungen kann auch die Ionenchromatographie zur Trennung der Substanzen verwendet werden (BAUER 1999). Dennoch stellen die Gas- und die Flüssigchromatographie die mit Abstand am weitest verbreiteten Trennverfahren dar (CLEMENT 1999).

5.3.1 Flüssigchromatographie

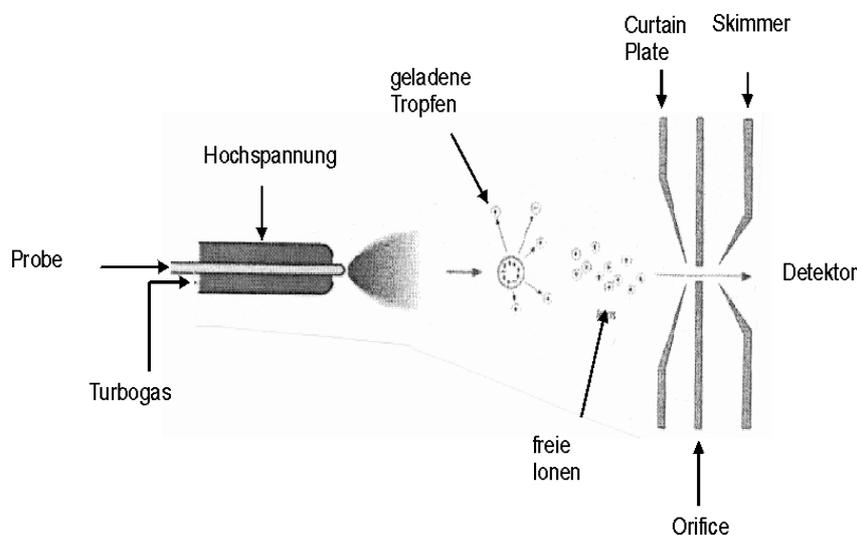
Die am häufigsten angewandte Flüssigchromatographie stellt die HPLC an chemisch gebundenen Umkehrphasen dar (reversed Phase HPLC). Bei ihr werden stationäre Phasen eingesetzt, die aus synthetischem hochreinen SiO₂ hergestellt und dessen äußere Hydroxylgruppen mit einem Reagenz umgesetzt werden, das die Hydroxylgruppen durch Alkylreste substituiert. Am gebräuchlichsten ist die Umsetzung mit Alkylchlorsilanen, vor allem Octadecylchlorsilan. Auf diese Weise kann man ungefähr die Hälfte aller Silanolgruppen ersetzen. Da man jedoch im Regelfall möglichst unpolare stationäre Phasen benötigt, wird häufig ein sogenanntes „endcapping“ durchgeführt, bei der die verbleibenden Silanolgruppen mit Trimethylchlorsilan umgesetzt werden, das, aufgrund seiner geringeren sterischen Hinderung, auch mit OH-Gruppen reagieren kann, die sich weiter im Inneren des Polymers befinden (ACED 1991). In der Regel erfolgt die Trennung von Substanzgemischen durch einen Gradienten aus einem organischen Laufmittel wie Acetonitril oder

Methanol und einem wässrigen pH-Puffer wie Essigsäure oder einem Phosphatpuffer.

5.3.2 Detektoren

Seit Anfang der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts kann eine Vielzahl von Detektoren reproduzierbar und stabil mit der HPLC gekoppelt werden. Anfangs kamen vor allem UV- und Fluoreszenzdetektoren zum Einsatz. Durch die Entwicklung von Diodenarray-Detektoren (DAD) ist es möglich geworden neben der Retentionszeit zusätzlich Informationen über das komplette UV-Spektrum der detektierten

Substanzen zu erhalten. Dadurch lassen sich Substanzen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen häufig gut unterscheiden. Substanzen, die derselben



chemischen Klasse **Abbildung 10:** Schema der electro-spray-Ionisierung angehören,

besitzen jedoch häufig kaum oder gar nicht zu unterscheidende UV-Spektren. Fluoreszenzdetektoren stellen die sensitivste Nachweismethode dar, sind jedoch naturgemäß auf Substanzen beschränkt, die eine Fluoreszenzspektrum aufweisen. Durch Kopplung der Flüssigchromatographie mit der Massenspektroskopie ist es gelungen ein Verfahren zu entwickeln, das es erlaubt eine Vielzahl von Substanzen zu detektieren, die keinerlei UV- oder Fluoreszenzspektrum aufweisen wie z.B. Phosphorsäurederivate. Zudem bietet die MS eine ergänzende Möglichkeit zur Detektion von Substanzen, die ein sehr ähnliches UV-Spektrum aufweisen wie z.B. Phenylharnstoffe (HOGENDOORN 2000). Ob und in welchem Maße Substanzen über Massenspektrometrie detektierbar sind hängt vor allem von der zu untersuchenden Substanz sowie der verwendeten

Ionisierungstechnik ab. So müssen Substanzen beispielsweise bei der electrospray-Ionisierung zwingend freie Elektronenpaare, z.B. an Stickstoffatomen, aufweisen um durch die zugesetzte Säure bzw. den Puffer protoniert zu werden. Bis Mitte der 90er Jahre kamen vorwiegend particle-beam und Thermospray-Ionisationstechniken zum Einsatz, während in jüngster Zeit der Trend immer mehr zu API-Interfaces (Atmospheric pressure ionisation) geht (NIESSEN 1998). Der Hauptunterschied besteht darin, dass bei der API-Massenspektroskopie eine Fragmentierung der Analytmoleküle durch sanftere Ionisierungstechniken weitestgehend vermieden werden kann. Die API-Technik wird generell unterschieden in APCI (atmospheric pressure chemical ionisation) und in die ESI (electrospray ionisation). Bei der APCI wird das Analyt/Lösungsmittel-Gemisch im Interface durch hohe Temperaturen verdampft und anschließend im Gasraum durch eine Nadel, an der eine hohe Spannung anliegt, ionisiert. Bei der electrospray-Ionisierung hingegen werden die Analytmoleküle noch in der Lösung durch Anlegen einer Spannung ionisiert und anschließend verdampft. Wird die Verdampfung durch Druckluft unterstützt, so spricht man von Ionspray-Ionisation oder von Turbo-Ionspray (NIESSEN 1999).

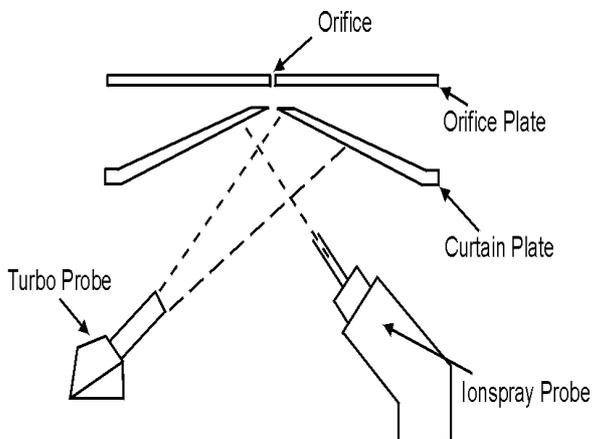


Abbildung 11: schematische Darstellung des Interfaces

Im Gasraum bilden sich geladene Tröpfchen, die ein oder mehrere Ionen enthalten. Diese verlieren durch den Stickstoffstrom des Turbo-Ion-Spray weiter an Lösungsmittel, bis die Coulomb-Abstoßung der gleichnamigen Ladungen in den Tropfen so groß wird, dass die Tropfen in einer sogenannten „Coulomb-Explosion“ auseinander bersten (BRUINS 1998) (s. Abb. 10).

Die freien Ionen werden nun, unterstützt durch den Turbo-Gas-Strom durch das Orifice-Loch in die erste Vakuum-Stufe gebracht.

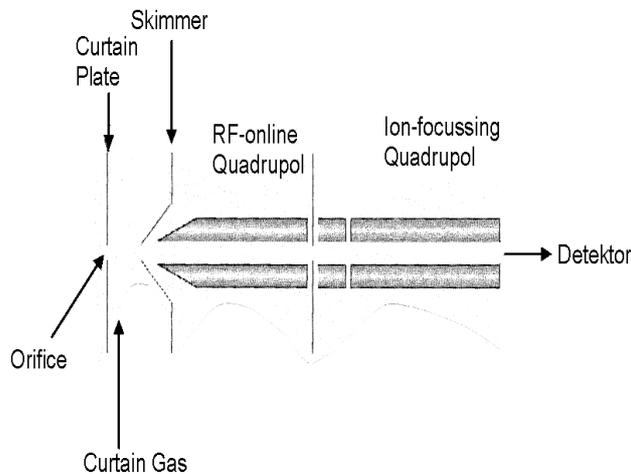


Abbildung 12: schematische Darstellung des Massenspektrometers

Dies erfolgt heute üblicherweise nicht mehr on-axis sondern off-axis, d.h. die zu analysierende Probe wird in einem von 90° verschiedenen Winkel auf die Öffnung gesprüht. Dies hat den Vorteil, dass die Verschmutzung und die den Detektor erreichende Stoffmenge reduziert wird (NIESSEN 1999). Im Fall des in dieser Untersuchung verwendeten Gerätes erfolgt die Einspritzung im 45°-Winkel (s. Abb. 11). Ist die Probe durch die Öffnung getreten, wird durch ein sogenanntes Curtain-Gas ein Großteil des Trägergases und der Lösungsmittel weggetragen. Die Analytmoleküle werden durch den Skimmer gesammelt und mittels eines Systems zweier Quadrupole fokussiert und detektiert (s. Abb. 12)

6. Methoden

6.1 Probenahme

6.1.1 Vorrichtungen zur Probennahme 2001

Im ersten Jahr erfolgte die Probenahme in einem Waldstück etwa 5 Kilometer südwestlich von Lüneburg (s. Abbildung 13 – Probenahmestelle Heiligenthal). Die beprobten Bäume befanden sich in Hauptwindrichtung am Rand landwirtschaftlich genutzter Flächen. Sowohl in nördlicher als auch in südlicher und östlicher Richtung befinden sich ausgedehnte Waldstücke.

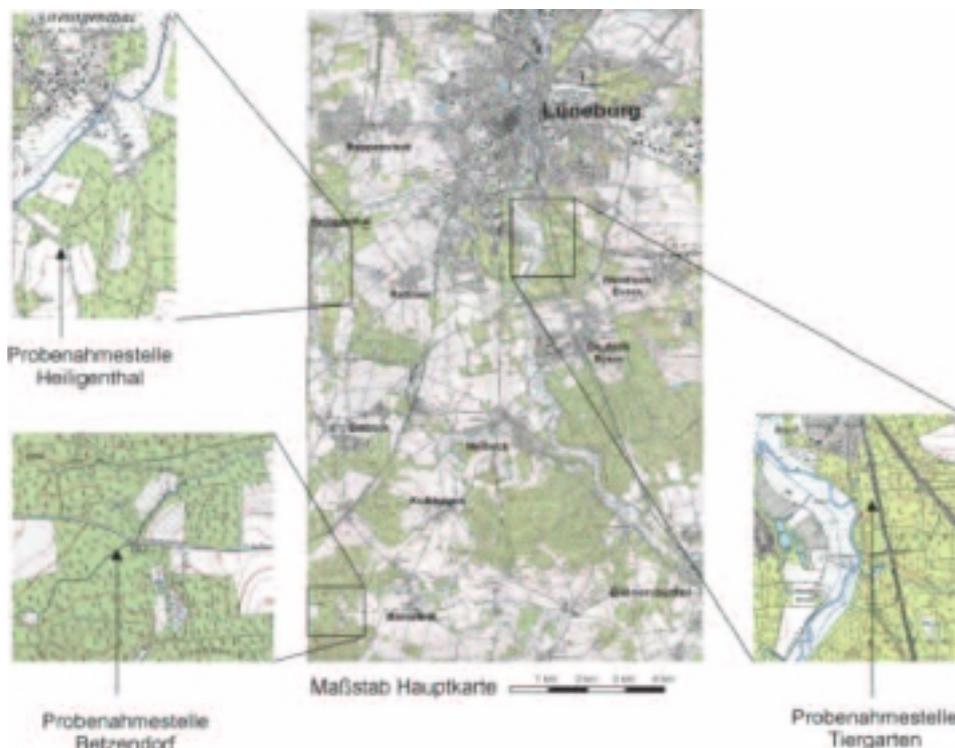


Abbildung 13: Probenahmestellen im Kreis Lüneburg

Insgesamt wurden in Heiligenthal an einem Waldrand 4 Buchen beprobt (WR1 – WR4, s. Abbildung 14). Anfang Mai 2001 wurden die vier Buchen dazu mit einer spiralförmigen Manschette aus Aluminiumfolie versehen. Diese wurde in zwei Windungen um den Stamm gelegt. Anfangs wurde handelsübliche Alufolie (Dicke laut Hersteller ca. 13 – 15 μm) verwendet. Bereits nach wenigen Wochen zeigte sich jedoch, dass diese Folie zu dünn war, da sie bei Windböen sehr schnell einriss. Daher wurden alle beprobten Bäume in der letzten Maiwoche mit einer

dickeren Folie (Dicke 30 µm) versehen. Diese zeigte sich als für die gesamte Probenahmedauer gut geeignet. In etwa 2.5 m und 1 m Höhe wurde ein jeweils starker Haltedraht um den Baum gelegt. Dieser wurde zuvor mit Hilfe einer Zange in der Mitte verdrillt. Der so entstandene Draht ring diente als Zugschlaufe zur Befestigung der Ablaufrinne. An diesen Zugschlaufen wurde ein dünner Draht befestigt, der in 2½ bis 3 Windungen locker um den Stamm gelegt wurde. Die Alufolie wurde nun hinter diesen Draht geschoben

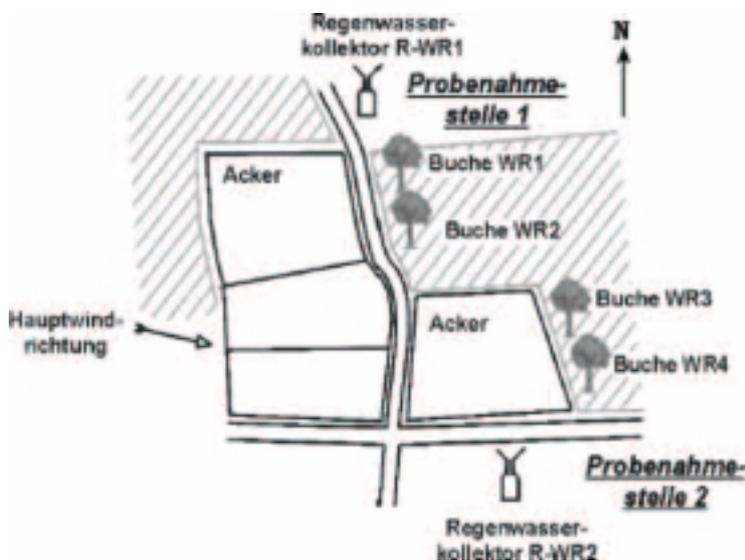


Abbildung 14: schematische Darstellung der Probenahmestelle in Heiligenthal 2001

und dieser, mit Hilfe einer Zange, festgezogen. Anschließend wurde die Alufolie zu einer Rinne geformt. Die Rinnen wurden manuell an die Rindenstruktur angepasst. Eine Auffüllung der Zwischenräume erfolgte nicht (s. Abbildung 15). Am Ende der



Abbildung 15: Stammablaufrinne

Rinne wurde ein Glastrichter angebracht, der in eine, an den Stamm angebrachte Glasflasche mündete. Des weiteren wurde in unmittelbarer Nähe zu beiden Probenahmestellen ein Regenwassersammler aufgestellt, der aus einem quadratischen 50 x 50 cm großen Trichter aus V2A-Stahl bestand (R-WR1 und R-WR2, s. Abbildung 16).

Die Anordnung und die Benennung der Probenahmestellen südlich von Heiligenthal (Kreis Lüneburg) sind schematisch in Abbildung 14 dargestellt.

Mitte August 2001 wurden an der Probenahmestelle 1 an beiden Bäumen je zwei Rinnen aufgestellt, mit denen das Wasser, das bei einem Regenereignis durch die Krone tropft, aufgefangen wurde. Diese bestanden aus einem aufgeschnittenen PVC-Rohr, das mit Aluminiumfolie ausgekleidet und mit einem leichten Gefälle in etwa 50 cm Höhe tangential zum Baumstamm aufgestellt wurden. Die Auffangfläche dieser Rinne betrug 1127 cm^2 (s. Abbildung 17). Diese Rinnen befanden sich in einem Abstand von 2.5 m (Durchtropfrinne innen, DI) und 4.5 m (Durchtropfrinne außen, DA) von den Buchenstämmen. Um die Wassermenge, die bei einem Regenereignis durch die Krone der Buche tropft, statistisch erfassen zu können, wurden Ende September 2001 rund um die



Abbildung 16: Regensammler

Buche WR1 24 runde Sammelgefäße aufgestellt. Der Abstand zwischen den Gefäßen betrug jeweils 2 m. Der Aufbau dieser Gefäße und der Auffangrinnen für die Kronendurchlässe ist schematisch in Abbildung 18 gezeigt. Die Benennung der Gefäße erfolgte entsprechend der Himmelsrichtung in der sie aufgestellt worden waren. Die Nummerierung erfolgte von innen nach außen. In nördlicher Himmelsrichtung wurden keine Sammelgefäße aufgestellt, da in dieser Himmelsrichtung eine weitere Buche stand.



Abbildung 17: Durchtropfrinne

6.1.2 Probenahme 2001

Die Probenahme im Jahr 2001 begann Anfang Mai und wurde am 21. November aufgrund des einsetzenden Nachtfrostes beendet. Bis einschließlich 10. August 2001 sind nur Proben aus den beiden Regensammlern und den Stammablauftrinnen an den Buchen WR1 bis WR4 genommen worden. Im Verlauf der restlichen

Probenahmesaison sind zusätzlich die Durchtropfproben an den Buchen WR1 und WR2 gesammelt worden.

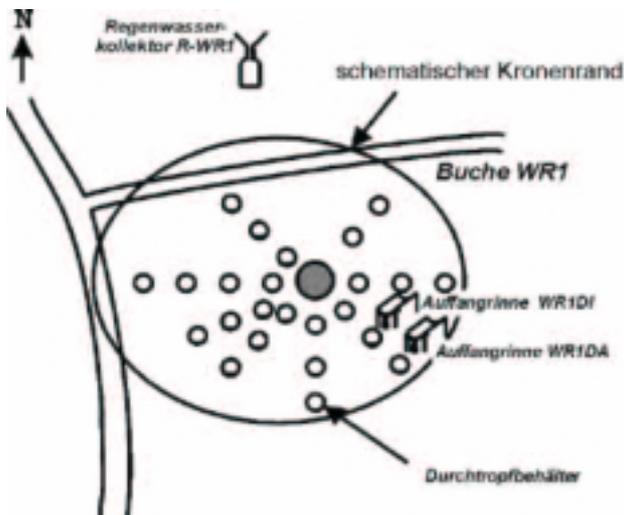


Abbildung 18: schematische Darstellung der Probenahmestelle WR1

Bei der Entnahme der Proben aus den Flaschen ist jeweils etwa 1 Volumenprozent Methanol als Lösungsvermittler zugegeben worden. Die Daten der Probenahme sowie die Volumina der entnommenen Proben sind im Anhang in den Tabelle A1 und A2 dokumentiert.

Die für die statistische Erfassung der Durchtropfmengen gesammelten Proben in den Eimern unter der Buche WR1 sind am 31. Oktober sowie am 05. und am 21. November 2001 gesammelt worden. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Kapitel 7.2 diskutiert, die Daten sind im Anhang in Tabelle A3 gegeben.

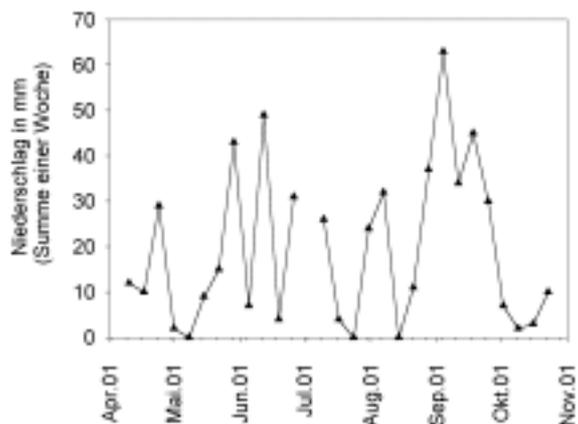


Abbildung 19: Niederschläge in Lüneburg im Sommer 2001

Häufig hat sich im Jahr 2001 das Problem ergeben, dass die Stammabläufe an den beprobten Buchen so intensiv waren, dass die entsprechenden Probenahmeflaschen übergelaufen sind. Diese Regenereignisse lassen nur eine eingeschränkte Aussage über die Frachten an Pflanzenschutzmitteln zu, da es in den Flaschen zur Verdünnung der Probe kam. Diesem Umstand ist im Jahr 2002 Rechnung getragen worden (s. Kapitel 6.1.3.). Die große Pause zwischen den Probenahmen am 03. September und dem 05. November erklärt sich durch die sehr intensiven und kontinuierlichen Regenfälle im September, die eine kontrollierte Entnahme der Proben nicht erlaubte (s. Abbildung 19). Außerdem hat aufgrund der sehr feuchten Witterung in dieser Zeit die landwirtschaftliche Aktivität auf den Äckern geruht.

6.1.3 Vorrichtungen zur Probenahme 2002

Im Jahr 2002 wurde in Heiligenthal nur die Probenahmestelle 1 wieder aufgebaut. Die Probenahmestelle 2 wurde aufgegeben. Statt dessen wurden zwei neue Probenahmestellen eingerichtet. Eine davon wurde etwa 10 km südwestlich von Lüneburg in der Nähe der Ortschaft Betzendorf installiert. Diese Probenahmestelle befindet sich in der Mitte eines Waldstreifens, der ungefähr 1 km breit ist (s. Abbildung 20).

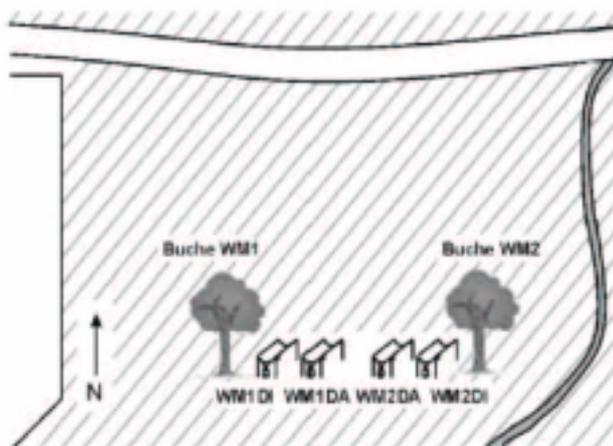


Abbildung 20: schematische Darstellung der Probenahmestelle in der Waldmitte in Betzendorf

Die zweite Probenahmestelle befindet sich ca. 3 km südöstlich von Lüneburg. Diese Probenahmestelle befindet sich in einem sehr ausgedehnten Waldstück im Lüneburger Stadtpark (SP, sogenannter Tiergarten), so dass in einem Radius von

mindestens 5 km jegliche landwirtschaftliche Nutzung auszuschließen ist (s. Abbildung 21).

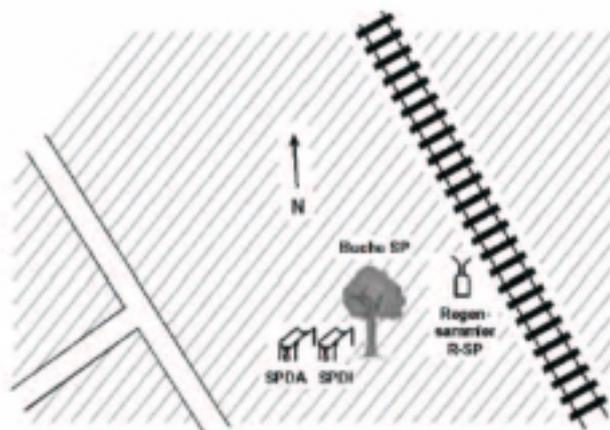


Abbildung 21: schematische Darstellung der Probenahmestelle im Stadtpark (SP)

Diese beiden Probenahmstellen wurden eingerichtet um zu ermitteln ob und in welchem Maße die Belastung von Wäldern mit Pflanzenschutzmitteln abhängig ist von der Entfernung zur landwirtschaftlichen Nutzfläche.

Um eine Aussage über die Effektivität der Stammablauffrinnen zu erhalten wurde an allen beprobten Bäumen unter die spiralförmig angebrachten Rinnen, die, wie im Jahr zuvor, nur manuell an die Rinde angedrückt wurden, eine weitere Rinne angebracht. An dieser Rinne wurden die Zwischenräume zwischen Aluminiumfolie und Rinde mit Silikon aufgefüllt. Diese Proben können nur der Bestimmung der Wassermengen dienen. Eine Untersuchung auf Pflanzenschutzmittel ist aufgrund des verwendeten Silikons nicht möglich.

Um ein, wie im Jahr 2001 häufig vorgekommenes, Überlaufen der Probenahmeflaschen zu verhindern, wurde an allen Flaschen ein Überlaufschutz angebracht. Dieser bestand aus einem doppelt durchbohrten Gummistopfen in dessen eine Bohrung ein Glas-T-Stück eingebracht wurde, dessen Abzweigung über einen Schlauch in ein Überlaufgefäß führte. In die zweite Bohrung wurde ein Entlüftungrohr eingesetzt. Bei Einsetzen des Regenereignisses läuft das Wasser über das gerade Teilstück des T-Stückes in die Probenahmeflasche. Sobald diese gefüllt ist, fließt das weitere Wasser über die Abzweigung in das Überlaufgefäß (s. Abbildung 22).



Abbildung 22: Überlaufschutz an Regensammler R-WR1

Die Funktionstüchtigkeit dieser Vorrichtung wurde im Laborbetrieb untersucht. Dazu wurde die Flasche mit Leitungswasser gefüllt. Anschließend wurde der Überlauf mittels Wasser, das mit KMnO_4 eingefärbt wurde, getestet. Auch nach Einfüllen von mehr als einem Liter gefärbten Wassers konnte in der Probenahme flasche keine Verfärbung durch die Kaliumpermanganatlösung festgestellt werden, so dass eine Durchmischung der Probe weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Bis zum 1. Mai wurde der Überlauf nur mit Hilfe eines 30 Liter Kanisters aufgefangen.

Es zeigte sich jedoch, dass diese Kanister bei starken Regenereignissen nicht ausreichten. Daher wurde Anfang Mai an jeden Kanister eine handelsübliche Wasseruhr angeschlossen. Zu diesem Zweck wurden die Deckel der Kanister mit drei Löchern versehen. Durch das erste Loch wurde ein Entlüftungsrohr eingeführt. Durch das zweite, kurze Glasrohr läuft das von der Probenahme flasche kommende Wasser in den Kanister. Das dritte Rohr ragte mindestens bis zur Hälfte in den Kanister hinein und war am oberen Ende über einen Schlauch mit der Wasseruhr verbunden. Sobald der Kanister voll gelaufen war, füllte sich der Schlauch, führte das Wasser durch die Wasseruhr und saugte den Kanister bis zum unteren Ende des Abwasserrohres leer. Die übergelaufene Wassermenge konnte an der Wasseruhr bestimmt werden. Um eine sichere Bestimmung zu ermöglichen müssen mindestens 30 ml Wasser pro Minute durch die Uhr fließen.

In mehreren Labor- und Feldversuchen wurde sichergestellt, dass dies durch den beschriebenen Mechanismus gewährleistet wird.

Die gesamte Anordnung der Probenahmevorrichtungen ist anhand der Probenahmestelle Heiligenthal in Abbildung 23 gezeigt



Abbildung 23: Probenahmestelle WR1 am Waldrand in Heiligenthal

Zusätzlich wurde eine Vorrichtung entwickelt, die es erlaubt, das am Stamm herab laufende Wasser in verschiedenen Fraktionen zu sammeln. Dazu wurden an der Buche WR2 in Heiligenthal vier Probenahmeflaschen in Reihe installiert, die über den oben geschilderten Überlaufmechanismus miteinander verbunden waren. Dadurch konnte an der beprobten Buche vier aufeinander folgende Wasserproben mit einem Volumen von jeweils ca. 2.8 Liter entnommen und der Konzentrationsverlauf der Pflanzenschutzmittel im Stammablauf während eines Regenereignisses bestimmt werden.

6.1.4 *Probenahme 2002*

Die Probenahmestellen sind zwischen dem 10. und dem 13. April eingerichtet worden. Zum Zeitpunkt der ersten Probenahme haben die Landwirte nach einer längeren trockenen Periode (der letzte Regen zuvor fiel am 23. März 2002) die Aussaat und die Behandlung der Ackerflächen gerade wieder aufgenommen. Die oben beschriebenen Vorrichtungen in der Waldmitte in Betzendorf und am Waldrand in Heiligenthal waren bereits fertig installiert. Die Probenahmestelle im Stadtpark wurde am 20. Mai eingerichtet. Die Probenahme im Jahr 2002 erfolgte

zwischen dem 15. April und dem 23. November. Die genauen Termine sowie die beprobten Wassermengen sind im Anhang in den Tabellen A6 – A8 gegeben.

6.2 Auswahl der analysierten Pflanzenschutzmittel

Bei Auswahl der untersuchten Pflanzenschutzmittel sind mehrere Kriterien berücksichtigt worden. Vor allem diente eine vom Industrieverband Agrar herausgegebene Liste über die mengenmäßig bedeutendsten Wirkstoffe in der Bundesrepublik Deutschland als Anhaltspunkt (IVA 2000). Um auch den regionalen Gegebenheiten Rechnung zu tragen wurde des weiteren eine Broschüre der Landberatung Nordost-Niedersachsen herangezogen, in der die Landwirtschaftskammer Lüneburg den Landwirten Hinweise zur Verwendung von Pflanzenschutzmitteln gibt (Landberatung Nordost-Niedersachsen 2000). Außerdem sind Substanzen, die zwar seit geraumer Zeit in Deutschland nicht mehr zugelassen sind aber dennoch in verschiedenen Untersuchungen gefunden wurden, in diese Arbeit einbezogen worden. Durch Vergleich dieser Auswahlkriterien wurde folgende Liste erarbeitet:

Tabelle 4: Liste der in die Untersuchung aufgenommenen PSM

- | | | |
|------------------------|--------------------|-----------------|
| • Atrazin | • Desethyl-Atrazin | • Metamitron |
| • Bentazon | • Diuron | • Metazachlor |
| • Bromoxynil | • Ethofumesat | • Pendimethalin |
| • Chlortoluron | • Isoproturon | • Prosulfocarb |
| • 2,4-D | • Linuron | • Simazin |
| • Desisopropyl-Atrazin | • Metolachor | • Terbutylazin |

Zur Kalibration des Massenspektrometers sowie zur Durchführung von Wiederfindungsexperimenten wurde ein Mischstandard der ausgewählten Pflanzenschutzmittel hergestellt. Dazu wurde von jeder Einzelsubstanz ein Standard mit einer Konzentration von ca. 100 mg/L in Methanol erstellt. Von jedem dieser Einzelstandards wurden jeweils 3 ml in einem 100 ml-Kolben gegeben und mit Methanol aufgefüllt. Der so erstellte Mischstandard mit jeweils ca. 3 mg/L pro Pflanzenschutzmittel wurde in unterschiedlichen Verdünnungen zur Durchführung

der Vorversuche, als Kalibrierstandards sowie als Einpunktstandards zwischen den Proben der einzelnen Messreihen verwendet.

6.3 Probenaufarbeitung

6.3.1 Wiederfindungen aus wässrigen Standardlösungen

Die Extraktion von Pflanzenschutzmitteln aus wässrigen Medien mittels Festphasenextraktion wird in analytischen Laboratorien routinemäßig eingesetzt (LIŠKA ET AL. 1998, PICHON 2000, SABIK ET AL. 2000).

6.3.1.1 Allgemeines Vorgehen

Die Festphasenextraktionen wässriger PSM-Standardlösungen in Vorversuchen wurden mit Einweg-Polypropylenkartuschen unterschiedlicher Hersteller durchgeführt. Zur Ermittlung des am besten geeigneten Sorbens wurden Festphasenkartuschen der Firma Macherey-Nagel, Baker, und Phenomenex verwendet. Alle anderen Proben sowie die Realproben wurden an Chromabond® C18 Kartuschen der Firma Macherey-Nagel angereichert.

Sofern bei der Methodenentwicklung nicht gesondert erwähnt, wurden alle Proben mit Chromabond® C18 Kartuschen wie folgt extrahiert. Auf das Festphasenbett wurde ein Rundfilter aus Filterpapier sowie ein Pfropfen aus Glaswolle aufgebracht um das Festphasenbett vor einem Verstopfen durch Schwebstoffe in der Probe zu schützen. Die Kartuschen wurden mit 6 ml Methanol gewaschen und mit 9 ml destilliertem Wasser konditioniert. Die Proben wurden jeweils mit 1 Vol% Methanol als Lösungsvermittler und 460 µl/L HCl (25%) versetzt. Mit diesem Schritt wird die Protonierung sowohl der Analytmoleküle als auch der noch vorhandenen freien Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des Festphasenmaterials gewährleistet. Die Minimierung ionischer Wechselwirkungen zwischen Festphasenmaterial und Analytmolekülen ist unerlässlich um eine kontrollierte und reproduzierbare Anreicherung von Pflanzenschutzmitteln zu garantieren (WELLS ET AL. 2000, BARANOWSKA ET AL. 2000). In der Regel werden wässrige Proben dazu auf einen pH-Wert von 2 – 2.5 angesäuert. Die im Jahr 2001 genommenen Proben sind jedoch durch einen nicht mehr nachvollziehbaren Rechenfehler mit 32 ml HCl (25%) je Liter Probe auf einen pH-Wert von 0.6 angesäuert worden.

Anschließend wurde die Probe durch einen Teflonschlauch durch die Kartusche gesaugt. Der erforderliche Unterdruck wurde durch eine Vakuumextraktionskammer und eine Wasserstrahlpumpe erzeugt. Die Extraktionsgeschwindigkeit hing vom Unterdruck sowie vom Schwebstoffgehalt der zu extrahierenden Probe ab. Meist betrug sie zwischen 3 und 5 ml/h konnte aber bei einigen stark verschmutzten Proben so sehr abnehmen, dass die Extraktionen abgebrochen werden mussten. Die Realproben wurden nach erfolgter Anreicherung in der Regel bei -19 °C bis zur Analytik gelagert. Die Proben, die der Methodenentwicklung dienten wurden in der Regel sofort eluiert. Sofern nicht anders beschrieben wurden alle Proben mit Hilfe der Extraktionskammer mit 3 ml Methanol eluiert. Anschließend wurde das Volumen am Luftstrom auf 1 ml reduziert.

6.3.1.2 Ermittlung eines geeigneten Sorbens

Zur Ermittlung des am besten geeigneten Sorbens für die Festphasenextraktion wurden die fünf folgenden unterschiedlich modifizierten Octadecyl-substituierten SiO_2 -Phasen verwendet:

- Macherey-Nagel Chromabond[®] C18
- Macherey-Nagel Chromabond[®] C18ec
- Macherey-Nagel Chromabond[®] C18 Hydra
- Bakerbond Octadecyl
- Strata C18U

Außerdem wurden zwei hochvernetzte Polymerphasen sowie eine Aktivkohle-Kartusche verwendet:

- Macherey-Nagel Chromabond[®] Easy
- Macherey-Nagel HR-P
- Alltech Carbograph

Die modifizierten Octadecyl- sowie die Polymerphasen wurden wie in Kapitel 6.3.1.1. beschrieben behandelt. Die Aktivkohlephase wurde, entsprechend den Empfehlungen des Herstellers, mit 5 ml Dichlormethan/Methanol (80/20, v/v) und 1 ml Methanol gewaschen und mit 10 ml 2% Essigsäure konditioniert. Jeweils 500 ml destilliertes Wasser wurden mit einem Mischstandard so versetzt, dass eine Konzentration von ca. 210 ng/L erreicht wurde und angesäuert. Nach erfolgter

Extraktion wurden die Octadecyl- und die Polymerphasen mit 3 ml Methanol eluiert. Die Aktivkohlephase wurde mit 1 ml Methanol gewaschen und mit 7 ml Dichlormethan/Methanol (80:20, v/v) eluiert. Anschließend wurden alle Proben am Luftstrom auf 1 ml eingengt. Für jede der untersuchten Festphasenmaterialien wurde eine dreifach-Bestimmung durchgeführt.

6.3.1.3 *Elutionsmittel und -volumen*

Methanol, Acetonitril und Acetessigester wurden auf ihre Eignung als Elutionsmittel für die Festphasenextraktion untersucht. Dazu wurden je drei wässrige Standardlösungen mit einer Konzentration von 210 ng/L einer Festphasenextraktion an einer Macherey-Nagel C-18 Kartusche unterworfen und mit jeweils drei Milliliter Lösungsmittel eluiert. Jeder Milliliter wurde separat aufgefangen und auf seinen Gehalt an Pflanzenschutzmittel untersucht. Im Anschluss wurde jede Kartusche mit 3 ml Dichlormethan gewaschen um eventuell noch auf der Kartusche verbliebene Pflanzenschutzmittel zu eluieren. Das Dichlormethan wurde am Luftstrom entfernt, der Rückstand in 1 ml Methanol aufgenommen und mittels HPLC-MS auf den Gehalt an Pflanzenschutzmitteln untersucht.

6.3.1.4 *Bestimmung des Retardationsvermögens*

Um das Rückhaltevermögen der Festphasenkartuschen zu bestimmen wurden in einem weiteren Versuch drei Macherey-Nagel C-18 Kartuschen hintereinander geschaltet. Eine wässrige Standardlösung mit einer Konzentration von 600 ng/L wurde durch die Kartuschen gezogen. Jede Kartusche wurde anschließend mit 3 ml Methanol eluiert, das Lösungsmittel auf 1 ml eingengt und die Konzentrationen der Wirkstoffe im Eluat der drei Kartuschen ermittelt.

6.3.2 *Wiederfindungen aus Realproben*

6.3.2.1 *Konzentrationsabhängigkeit*

Die Konzentrationsabhängigkeit der Wiederfindung wurde bestimmt, indem vier Proben der Buche Heiligenthal Nord mit 150, 300, 450 und 600 ng/L der 18 PSM-Mischung versetzt und der in Kapitel 6.3.1.1. beschriebenen Anreicherung unterzogen wurden.

6.3.2.2 *Abhängigkeit vom Elutionsvolumen und Retardationsvermögen*

Die Menge des Elutionsmittels, die nötig ist um die Pflanzenschutzmittel vollständig von der Festphase zu eluieren sowie das Durchbruchverhalten wurde, wie für destilliertes Wasser in Kapitel 6.3.1.3 beschrieben, auch für Stammabläufe der Buche WR1 durchgeführt.

6.3.2.3 *Wiederfindungen aus Stammabläufen, Durchtropfwasser und Regen*

Die Wiederfindungen der untersuchten Substanzen aus verschiedenen Stammabläufen wurden für alle fünf beprobten Stämme bestimmt. Dazu wurden im Sommer 2002 Proben mit einem Volumen von 2.5 Litern von allen beprobten Buchen, den Durchtropfrinnen sowie dem Regensammler entnommen. 500 ml jeder Probe wurde ohne Zugabe von Pflanzenschutzmitteln angereichert und analysiert. Jeweils 1500 ml wurden auf 375 ng/L je Wirkstoff aufgestockt, in drei Teilproben zu je 500 ml fraktioniert und angereichert. Dasselbe Verfahren wurde auf Proben von jeder Durchtropfrinne sowie einer Regenprobe aus Heiligenthal angewendet.

6.3.3 *Aufarbeitung der Realproben*

Aufgrund der ermittelten Wiederfindungen (siehe Kapitel 7.3) wurden die Realproben mit Hilfe der CHROMABOND® C 18 Festphasenkartusche von Macherey-Nagel nach der in Kapitel 6.3.1.1. beschriebenen Vorgehensweise angereichert. Sofern bei der Probenahme genügend Probenvolumen vorhanden war, wurden jeweils 500 ml Probe extrahiert. Nach erfolgter Anreicherung wurden die Proben bis zur Analytik bei -19°C gelagert.

6.4 **Analytik**

Die Analytik der Pflanzenschutzmittel erfolgte mit Hilfe eines single-quadrupole-Massenspektrometers gekoppelt mit einer HPLC-Einheit.

Aufgrund der sehr ähnlichen Retentionszeiten der Substanzen Bromoxynil, Atrazin, Chlortoluron, Isoproturon und Metazachlor erfolgte die Trennung der Herbizide in drei HPLC-Läufen mit jeweils unterschiedlichen Massenspuren. Als Eluenten kamen Methanol und 0.2% Essigsäure zum Einsatz. Die

chromatographischen Bedingungen für die Läufe 2 und 3 sind in Tabelle 5 gegeben. Im ersten Lauf wurde die Laufmittelzusammensetzung aufgrund der höheren Retentionszeit von Pendimethalin zwischen 21 und 26 Minuten konstant gehalten. Nach 26 Minuten wurde die Laufmittelzusammensetzung wie in Lauf 2 und 3 in 5 Minuten linear auf die Anfangsbedingungen gebracht.

Tabelle 5: Laufmittelprogramm zur Trennung der Herbizide in Lauf 2 und 3

Zeit [min]	Gradient	Anteil Methanol [%]	Anteil Essigsäure [%]
1	Isokratisch	20	80
21	Linear	90	10
26	Linear	20	80

Die Trennung erfolgte mit einem Fluss von 1 ml/min und bei einer konstanten Temperatur von 25 °C. Die Detektion der Substanzen erfolgte im SIM-Modus bei einer Ionisationsspannung von 5000 V im Positivmodus bzw. –5000 V im Negativmodus. Die detektierten Massen, bei denen es sich im Positivmodus um Addukte aus den untersuchten Substanzen entweder mit Protonen oder Natrium und im Negativmodus um deprotonierte Substanzen handelt, die Ionisationsmodi und die gefundenen Retentionszeiten sind in Tabelle 6 gegeben:

Tabelle 6: Detektierte Massen und Retentionszeiten der untersuchten PSM

LAUF 1		
Substanz	Detektierte Masse [amu] (Modus)	Retentionszeit [min]
Bentazon	239 (negativ)	15.45
Bromoxynil	276 (negativ)	18.26
Atrazin	218 (positiv)	18.74
Terbuthylazin	230 (positiv)	20.71
Metolachlor	248 (positiv)	22.11
Prosulfocarb	252 (positiv)	24.45
Pendimethalin	282 (positiv)	26.06
LAUF 2		
DIA	176 (positiv)	10.36
DEA	188 (positiv)	13.44
Simazin	202 (positiv)	16.68
Chlortoluron	235 (positiv)	18.45
Isoproturon	207 (positiv)	18.92
Ethofumesat	309 (positiv)	20.09
LAUF 3		
Metamitron	203 (positiv)	12.13
2,4-D	219 (negativ)	18.16
Metazachlor	300 (positiv)	18.54
Diuron	233 (positiv)	19.41
Linuron	249 (positiv)	20.58

Exemplarische Chromatogramme der untersuchten Pflanzenschutzmittel sind in Abbildungen 24 – 26 dargestellt:

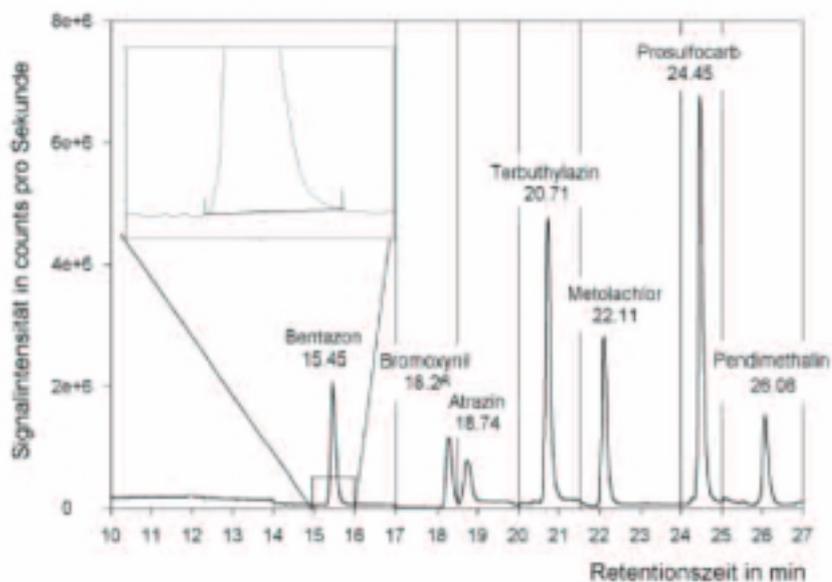


Abbildung 24: HPLC-MS-Chromatogramm Lauf 1 (Konzentration jeweils 100 µg/l)

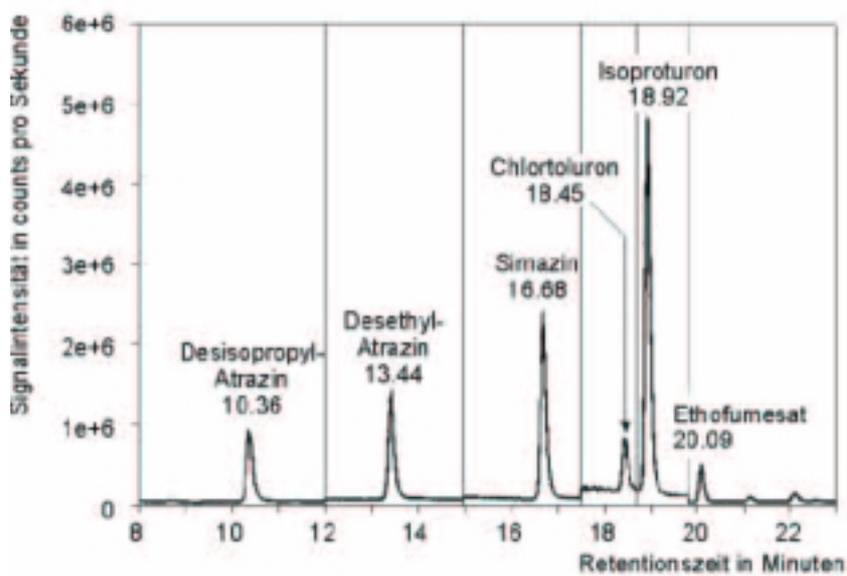


Abbildung 25: HPLC-MS-Chromatogramm Lauf 2 (Konzentration jeweils 100 µg/l)

Die Integration der detektierten Peaks erfolgte durch eine Integrationsroutine der verwendeten Analyst-Software. Diese berechnet über einen bestimmten Zeitraum den Mittelwert des Grundrauschens und bestimmt die zugehörige Standardabweichung. Weicht ein Datenpunkt um mehr als 5% von dieser ab, definiert die Software den Beginn eines Peaks. Das Ende des Peaks ist erreicht, wenn die Änderung der Intensität unter 25% der vor dem Beginn des Peaks berechneten Standardabweichung abfällt. Exemplarisch ist das Ergebnis dieser Integrationsroutine für Bentazon in Abbildung 24 dargestellt. In der Regel konnten die von der Software vorgeschlagenen Integrationsgrenzen übernommen werden. Nur in Ausnahmefällen, wie z.B. beim Auftreten von Schultern im Peak oder stark rauschenden Grundlinien musste eine manuelle Korrektur vorgenommen werden.

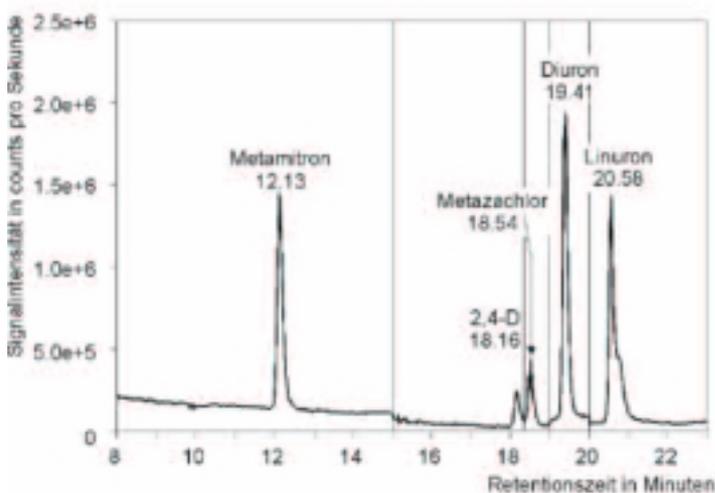


Abbildung 26: HPLC-MS-Chromatogramm Lauf 3 (Konzentration jeweils 100 µg/l)

Die Kalibrierung der untersuchten Substanzen erfolgte in der Regel in Konzentrationsbereichen zwischen 5 und 350 µg/L unter der Verwendung von 8 bis 10 Kalibrierstandards. Der Vergleich verschiedener Kalibrierungen zeigt, dass der Response des Massenspektrometers für einige Substanzen deutliche Unterschiede aufweist. Daher wurden in regelmäßigen kurzen Abständen Vergleichsstandards untersucht um diese Abweichungen zu detektieren.

Eine exemplarische Kalibrierung mit zugehörigen Korrelationskoeffizienten und den Nachweisgrenzen aus methanolischen Standards ist in Tabelle 7 gegeben:

Tabelle 7: Nachweisgrenzen ohne Probenanreicherung (berechnet nach DIN 32645 (DIN 1994) bei einem Vertrauensbereich von P=95%), Korrelationskoeffizienten und Geradengleichungen der Kalibration der untersuchten Substanzen

	Korrelationskoeffizient R^2	Steigung	Achsenabschnitt	Nachweisgrenze ($\mu\text{g/L}$)
Atrazin	0.9961	9.12E+04	-2.71E+05	23.0
Bentazon	0.9914	1.25E+05	2.72E+06	12.3
Bromoxynil	0.9965	1.41E+05	1.44E+06	16.7
Chlortoluron	0.9909	6.32E+04	2.23E+05	40.8
2,4-D	0.9984	1.05E+05	3.98E+05	36.4
DEA	0.9962	4.91E+04	-6.90E+05	4.5
DIA	0.9918	3.39E+04	-8.00E+05	8.0
Diuron	0.9978	8.11E+04	4.59E+05	10.7
Ethofumesat	0.9926	1.04E+04	-1.93E+05	12.0
Isoproturon	0.9916	2.34E+05	-7.84E+04	3.4
Linuron	0.9972	1.91E+04	3.71E+05	12.5
Metamitron	0.9976	4.82E+04	1.22E+05	4.3
Metazachlor	0.9912	1.51E+04	2.48E+05	17.3
Metolachlor	0.9998	2.27E+05	4.02E+05	13.3
Prosulfocarb	0.9995	2.87E+05	-6.68E+05	8.0
Pendimethalin	0.9976	5.83E+04	-4.66E+05	33.1
Simazin	0.9941	1.30E+05	-5.80E+05	1.5
Terbuthylazin	0.9921	4.38E+05	-2.01E+06	10.5

6.5 Geräte und Chemikalien

6.5.1 Geräte

6.5.1.1 Probenahme

Die Rinnen zur Sammlung von Stammablaufproben sind mit 30 μm dicker Aluminiumfolie der Firma Merck KGaA Darmstadt und handelsüblichen Drähten

erstellt worden. Der Überlauf ist in Kunststoffkanistern aufgefangen worden, die an den oberen Stammablauffrinnen ein Volumen von 34 Litern und an den unteren Rinnen von 11 Litern aufwiesen. Alle zur Analytik vorgesehenen Wasserproben sind ausschließlich durch Glasgeräte geleitet worden. Wasserproben, die lediglich der Messung von Wassermengen dienten wurden in der Regel durch Gummischläuche geleitet. Die zur Quantifizierung des Kanisterüberlaufes verwendeten Wasseruhren sind von der Firma Avacon in Lüneburg zur Verfügung gestellt worden.

Die Durchtropfrinnen sind aus halbierten PVC-Rohren hergestellt worden, die auf der Innenseite mit derselben Aluminiumfolie verkleidet wurden, die auch zur Erstellung der Stammablauffrinnen diente. Die statistische Erfassung der Durchtropfmengen an der Buche WR1 wurde mit Sammelgefäßen durchgeführt, die eine Öffnung zwischen 26.0 und 27.3 cm aufwiesen. Die Regensammler sind von einem ortsansässigen Schweißerbetrieb aus V2A-Stahl hergestellt worden. Sie wiesen eine obere Öffnung von 50 x 50 cm auf. Die Seitenwände hatten ein Gefälle von 20° und mündeten in eine 2.5 x 2.5 cm große quadratische Öffnung. Alle Wasserproben sind mittels Glastrichter in braune 2.5 Liter-Glasflaschen geleitet worden. Die Proben sind in braunen 1 Liter-Flaschen aus dem Wald ins Labor überführt worden.

6.5.1.2 HPLC-MS

Die HPLC-Einheit ist mit einer Pumpe der Serie 200 der Firma Perkin Elmer (Rodgau-Jügesheim, Deutschland) und einem Autosampler der Serie 200 derselben Firma ausgestattet. Die Trennung erfolgte auf einer LiChroCart®250-4 Säule mit einer Länge von 250 mm und einem Innendurchmesser von 4 mm, der Firma Merck KGaA Darmstadt. Die Säule enthält die Füllung LiChrospher®100 RP-18 endcapped, 5 µm Partikelgröße, eine reversed phase Octadecylphase die nachg capped wurde. Die Thermostatisierung der Säule wurde durch einen Säulenthermostat „Mistral“ Typ 880 der Firma Spark Holland, Emmen, Niederlande gewährleistet.

Die Detektion erfolgte mit Hilfe eines single Quadrupol Massenspektrometers API 165 der Firma Perkin Elmer. Dieses Gerät ist mit einem auswechselbaren Interface versehen und wurde im Rahmen dieser Arbeit mit einem Turbo-Ionspray

genutzt. Dieses stellt eine druckluftunterstützte Variante des gewöhnlichen electro-spray-Interfaces dar.

Im ersten Jahr erfolgte die Gerätesteuerung durch einen Power Macintosh 7300/200 und die Datenakquisition durch das Programm Sample Control 1.4. Als Integrations-Software diente MacQuan 1.6, beide von der Firma Applied Biosystems/SCIEX, Foster City, Canada. Im zweiten Jahr wurde die Steuerung umgestellt auf einen PC mit Windows NT Betriebssystem. Die Steuerung, Datenaquisition und Auswertung erfolgte durch die Analyst 1.1 Software.

6.5.1.3 Festphasenextraktion

Zur Ermittlung des optimalen Festphasenmaterials wurden folgende Kartuschen verwendet:

Chromabond[®] C18 (500 mg Octadecyl-phase, nicht endcapped, Porengröße: 60 Å, Oberfläche: 500 m²/g, Partikelgröße: 45 µm, 14% C-Gehalt) (Macherey-Nagel, Düren, Deutschland)

Chromabond[®] C18ec (500 mg octadecyl-phase, endcapped, Porengröße: 60 Å, Oberfläche: 500 m²/g, Partikelgröße: 45 µm, 14% C-Gehalt) (Macherey-Nagel, Düren, Deutschland)

Chromabond[®] C18 Hydra (500 mg octadecyl-Phase, nicht endcapped, Porengröße: 60 Å, Oberfläche: 500 m²/g, Partikelgröße: 45 µm, 15% C-Gehalt) (Macherey-Nagel, Düren, Deutschland)

Bakerbond Octadecyl (500 mg trifunktionale Octadecyl-Phase, endcapped, Porengröße: 60 Å, Oberfläche: 500 m²/g; Partikelgröße: 40 µm, 17% C-Gehalt) (J.T. Baker, Deventer, Niederlande)

Strata C18U (500 mg trifunktionale Octadecyl-Phase, nicht endcapped, Oberfläche: 300m²/g, Partikelgröße, 50 µm) (Phenomenex, Torrance, California, USA)

Chromabond[®] Easy (200 mg bifunktionales Polystyrene Divinylbenzen Copolymer Porengröße 50 Å, Oberfläche 650-700 m²/g, Partikelgröße 80 µm,) (Macherey-Nagel, Düren, Deutschland)

HR-P (200 mg hoch poröses Polystyrene Divinylbenzen Copolymer, Oberfläche: 1200 m²/g, Partikelgröße: 50-100 µm) (Macherey-Nagel, Düren, Deutschland)

Alltech Carbograph (500 mg Aktivkohle-Phase, Oberfläche: 100 m²/g, Partikelgröße: 38-125 µm) (Alltech Associates, Deerfield, Illinois, USA)

Die Extraktion wurde mit Hilfe eines LICHROLUT[®]-Systems der Firma Merck KGaA Darmstadt mit 12 Ventilen durchgeführt.

6.5.2 Chemikalien

Isoproturon, Atrazin, 2,4-D, Chlortoluron, Bromoxynil, Terbutylazin und Metamitron wurden als Standards für analytische Zwecke von der Firma Riedel-de Haën, Laborchemikalien GmbH & Co. KG, Seelze, Deutschland bezogen. Die restlichen Pflanzenschutzmittel sind als Referenzmaterialien für die Rückstandsanalytik von der Firma Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Deutschland bezogen worden. Alle Standards sind ohne weitere Reinigung verwendet worden. Alle verwendeten organischen Lösungsmittel wiesen für die Flüssigchromatographie geeignete Reinheiten auf und wurden je nach Angebotslage von den Firmen Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland, Promochem, Wesel, Deutschland und J.T.Baker, Deventer, Niederlande bezogen. Reinstwasser wurde in einer hauseigenen Reinstwasseranlage, Modell OptiLab, bestückt mit einer Aktiv-Kohle-Patrone, zwei Mischbett-Ionenaustauscher-Patronen sowie einem Scavenger-Element zur Entfernung niedermolekularer organischer Verunreinigungen der Firma MembraPure, Bodenheim hergestellt. Als Ionsisierungshilfen ist Essigsäure, 99.7 %, bezogen von der Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland, verwendet worden.

7. Ergebnisse

7.1 PSM-Konzentrationen in Regen- und Stammablaufproben 2001

Aufgrund der in Kapitel 6.3.1.1 geschilderten fehlerhaften Probenvorbereitung im ersten Probenahmejahr waren die Wiederfindungen der untersuchten Pflanzenschutzmittel im Jahr 2001 zum Teil sehr schlecht (s. Abbildung 27).

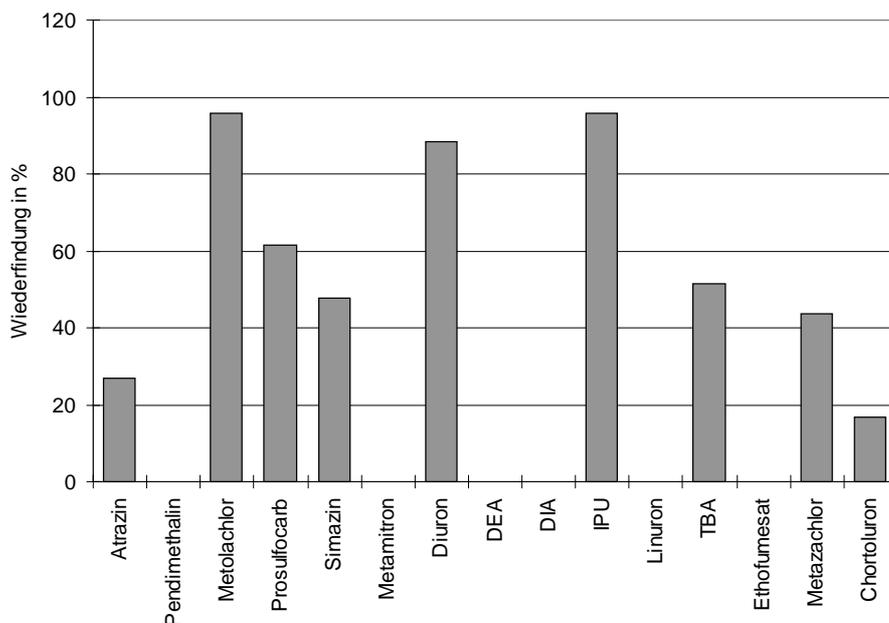


Abbildung 27: Wiederfindungen der untersuchten PSM nach Festphasenextraktion bei Ansäuerung auf pH 0.6 im Jahr 2001

Eine Bestimmung der am Stamm herabgelaufenen Wassermenge war mit dem Design der Probenahmevorrichtungen im ersten Jahr ebenfalls nicht möglich. Zudem wiesen die Vorrichtungen insbesondere zu Beginn des ersten Jahres Mängel auf, die wiederholte Verluste der Wasserproben nach sich zogen. Daher waren für das Jahr 2001 noch keine eindeutigen Aussagen über Konzentrationsverläufe, Abklingzeiten oder Depositionen möglich. Im wesentlichen wurden im Jahr 2001 vier Pflanzenschutzmittel detektiert. Dabei handelt es sich um die Substanzen Isoproturon, Metolachlor, Prosulfocarb und Terbutylazin, die auch im zweiten Jahr der Probenahme die Hauptkontaminanten darstellten. Der Wirkstoff Isoproturon ist Bestandteil einer Reihe von handelsüblichen Herbizidformulierungen (z.B. Tolkon und Arelon sowie als Kombinationspräparate Azur (mit 19 Gew.-Proz. Ioxynil und 4 Gew.-Proz. Diflufenican) und Fenikan (mit 11 Gew.-Proz. Diflufenican)), die vor allem im Getreideanbau Einsatz finden. So

wird es sowohl im Sommer als auch im Winter auf Weizen, Roggen, Gerste und Triticale gegen Kamille-Arten, Vogel-Sternmiere, einjähriges Rispengras, gemeinen Windhalm und Acker-Fuchsschwanz in einer Menge von 1-2 kg/ha angewendet (BAYER 2002).

Metolachlor, das unter den Handelsnamen Dual Gold sowie als Kombinationspräparate unter den Namen Gardo Gold (mit 37 Gew.-Proz. Terbutylazin) und Harpun (mit 40 Gew.-Proz. Pendimethalin) erhältlich ist, wird im Maisanbau gegen einjähriges Rispengras, einjährige zweikeimblättrige Unkräuter und Schadhirsen in einer Menge von 1.25 – 2 kg/ha verwendet (SYNGENTA 2002)

Beim Herbizid Prosulfocarb handelt es sich um den Wirkstoff, der unter dem Namen Boxer vertriebenen Formulierung, die neben BANDUR (Wirkstoff: Aclonifen) das Hauptherbizid im Kartoffelanbau darstellt und im Gegensatz zu anderen Kartoffelherbiziden ein breites Wirkspektrum gegen einjährige zweikeimblättrige Unkräuter, Acker-Fuchsschwanz, gemeinen Windhalm und einjähriges Rispengras aufweist. BOXER wird nach Herstellerangaben in Mengen zwischen 3.2 und 4 kg/ha ausgebracht (SYNGENTA 2002). Außerdem findet BOXER im Anbau von Wintergetreide Verwendung.

Terbutylazin wird als Formulierung unter dem Namen Click sowie als Kombinationspräparat unter den Handelsbezeichnungen Artett (als Kombinationspräparat mit 50 Gew.-Proz. Bentazon), Gardo Gold (mit 63 Gew.-Proz. Metolachlor) und Lido SC (mit 39 Gew.-Proz. Pyridat) vertrieben. Es findet Verwendung im Maisanbau gegen einjährige zweikeimblättrige Unkräuter, einjähriges Rispengras und wird in Mengen zwischen 0.5 und 0.66 kg/ha ausgebracht (BAYER 2002).

Die im ersten Jahr in Stammabläufen und Regenwasser gefundenen Konzentrationen bewegen sich, unter Berücksichtigung der Wiederfindungsraten, mit Ausnahme von Isoproturon in Konzentrationsbereichen bis 200 ng/L. Wie auch im Jahr 2002 sind die oben genannten Pflanzenschutzmittel ausschließlich während ihrer Ausbringungszeit gefunden worden. Die geringen Konzentrationen scheinen, verglichen mit den im Jahr 2002 gefundenen, wenig vertrauenswürdig. Möglicherweise sind die Verluste durch die zu stark angesäuerten Proben doch höher gewesen.

Zu Beginn und am Ende des Probenahmezeitraumes im Jahr 2001 ist in allen untersuchten Proben Isoproturon in Konzentrationen bis 1 µg/l nachweisbar gewesen. Im Mai wurde Prosulfocarb und im Juni Terbutylazin und Metolachlor gefunden. Exemplarisch ist in Abbildung 28 der Konzentrationsverlauf von Terbutylazin im Stammablauf zweier Buchen und im Regenwasser dargestellt.

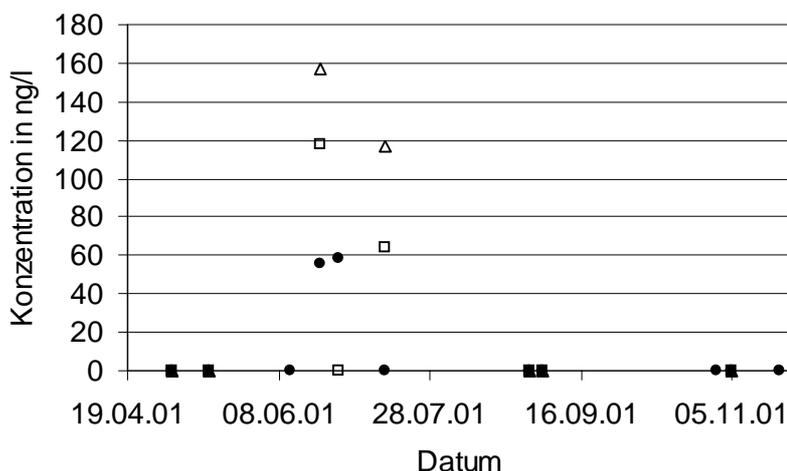


Abbildung 28: Terbutylazin-Konzentrationen in ng/L am Waldrand in Heiligenthal im Jahr 2001 (● = Regen R-WR1; □ = Buchen WR1; △ = Buche WR2; zur Nomenklatur s. Abb. 14, S. 49)

Ab Anfang September wurden an der nördlichen Probenahmestelle Durchtropfproben gesammelt. Keines der fünf beprobten Regenereignisse lieferte Durchtropfvolumina oberhalb des Fassungsvermögens der verwendeten Probenahmegefäße. Daher konnte eine Depositionsbestimmung durchgeführt werden.

Die Deposition von Isoproturon im Herbst 2001 betrug etwa 5 µg/m² und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die im Jahr 2002 gefundenen (s. Abbildung 29). Auch dieser Befund spricht dafür, dass die deutlich niedrigeren Konzentrationsmessungen im Stammablaufwasser kritisch zu bewerten sind.

Alle Probenahmedaten sowie die gefundenen Konzentrationen sind im Anhang in Tabelle A4 und A5 gegeben. Eine Quantifizierung der in das Erdreich um die Buche eingetragenen Stoffmengen war im Jahr 2001 jedoch nicht möglich, da mit dem Versuchsdesign keine Bestimmung der Wassermengen, die am Stamm herab laufen, vorgenommen werden konnte.

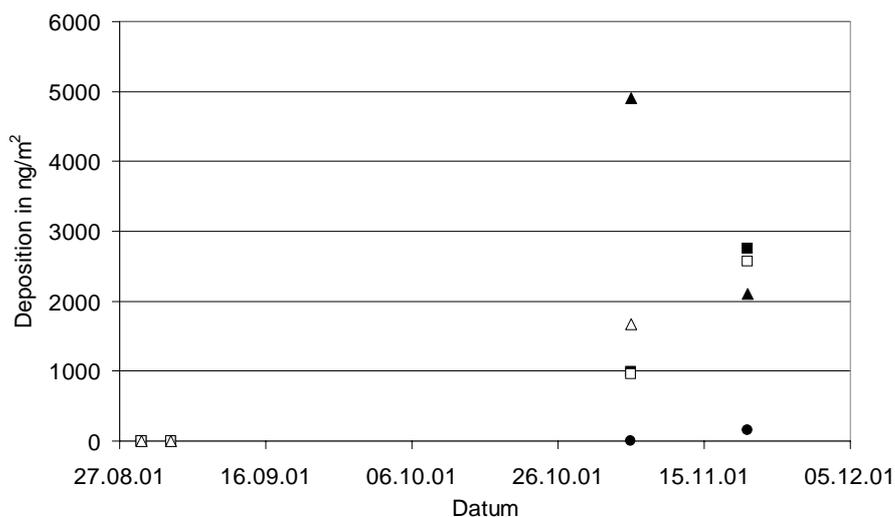


Abbildung 29: Isoproteron-Depositionen im Durchtropfwasser der Buchen WR1 und WR2 (● = Regen R-WR1; □ = WR1DI; △ = WR1DA; ■ = WR2DI; ▲ = WR2DA; zur Nomenklatur s. Abb. 14, S. 49)

7.2 Stammablauf- und Durchtropfmengen der untersuchten Buchen

In den Regensammlern in Heiligenthal und Tiergarten wurde während des Beprobungszeitraumes zwischen 200 und 250 mm Niederschlag gesammelt. Zusätzlich zu den Edelstahl-Sammlern wurde in Heiligenthal ein weiterer Regensammler aufgestellt. Dieser bestand aus einer 2,5-Liter Glasflasche und einem Trichter dessen Wände eine Neigung von etwa 100 % aufwiesen. Dieser detektierte eine Niederschlagsmenge von ca. 350 mm während des Probenahmezeitraumes. Die Seitenwände des verwendeten Edelstahltrichters hatten für eine zuverlässige Probenahme ein zu geringes Gefälle. Dadurch treten Verluste durch Spritzwasser auf. In den Duchtropfrinnen, die unter dem Laubdach aufgestellt wurden, konnten in Heiligenthal zwischen 195 und 220 Liter, in Betzendorf zwischen 235 und 255 Liter und im Tiergarten zwischen 165 und 200 Liter pro Quadratmeter aufgefangen werden. Legt man die Niederschlagsmenge von ca. 350 mm während des Beobachtungszeitraumes zu Grunde, so tropften zwischen 55 und 70% des Freilandniederschlags durch das Laubdach der Buche.

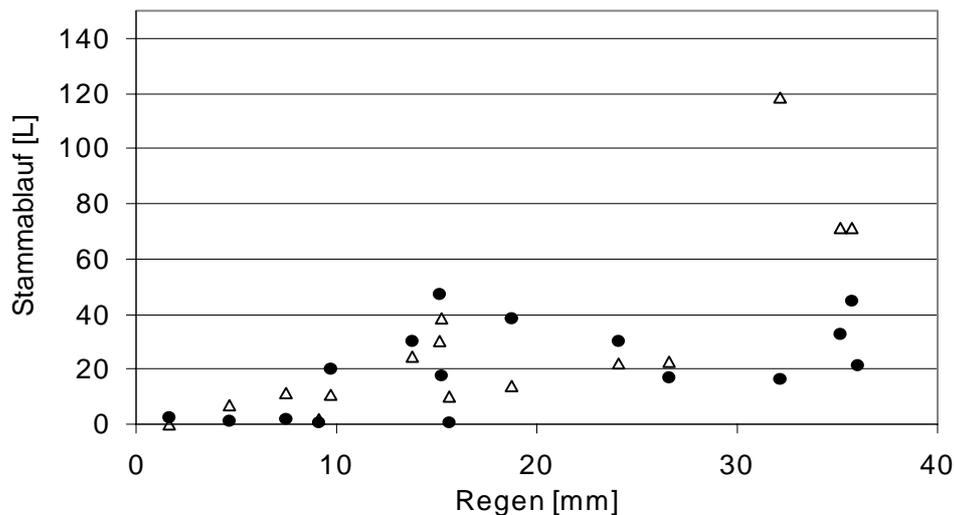


Abbildung 30: Anteil der Regenmenge, die den Waldboden erreicht in Abhängigkeit von der Jahreszeit (n jeweils 4)

Die Menge des Durchtropfwassers hängt dabei von verschiedenen Faktoren ab. Bei voller Belaubung, also etwa in der Zeit von Anfang Mai bis Ende Oktober, beobachtet man einen Anteil des Durchtropfwassers zwischen 20 und 60% des Freilandniederschlages in Abhängigkeit von der Regenmenge und dem Abstand des Regenmesser vom Buchenstamm.

Wie zu erwarten war, hängt die Menge des Durchtropfwassers maßgeblich von der Jahreszeit ab. In Abbildung 34 ist zu erkennen, dass bei geringer bis keiner Belaubung im Frühjahr und im Herbst der Anteil des Regenwassers, der den Waldboden erreicht im Vergleich zu den Sommermonaten deutlich zunimmt. Außerdem hängt die Menge des Durchtropfwassers von der Regenintensität ab. Je intensiver der Regen, umso

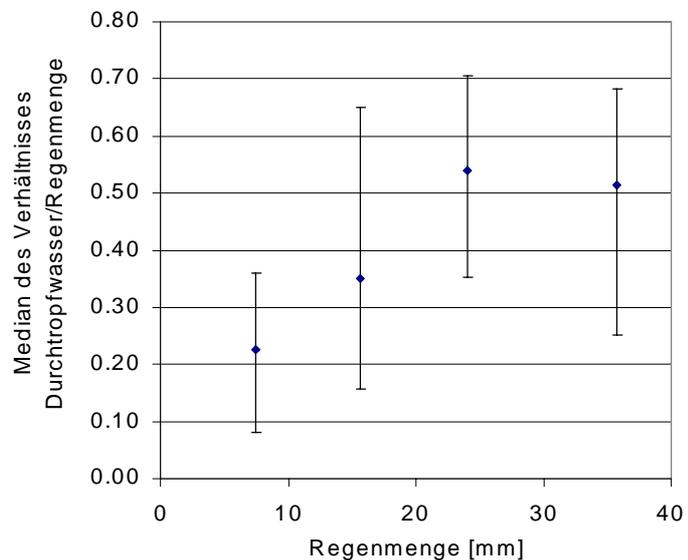


Abbildung 31: Anteil der Regenmenge, die den Waldboden bei voller Belaubung erreicht in Abhängigkeit von der Regenmenge je Regenereignis (n=24)

Je intensiver der Regen, umso

mehr Wasser erreicht den Waldboden. In Abbildung 31 ist zu erkennen, dass bei einer Regenmenge von weniger als 25 mm ein stetig abnehmender Prozentsatz durch das Kronendach tropft. Außerdem nimmt die Durchtropfmenge mit zunehmendem Abstand zum Stamm der Buche zu (siehe Abbildung 32).

Am Stamm der Buche WR sowie den beiden Buchen in Betzendorf wurde im Beobachtungszeitraum zwischen 1700 und 2000 Liter Stammabläufe gemessen. Lediglich die Buche WR2 zeigte mit ca. 320 Litern deutlich geringere Mengen. Größtenteils trat diese Differenz während der regenreichen Zeit im Juli und August 2002 auf (s. Abbildung 33), als an WR2 22 Liter Stammablauf gefunden wurde während die anderen Buchen bis zu 1300 Liter Stammablauf aufwiesen.

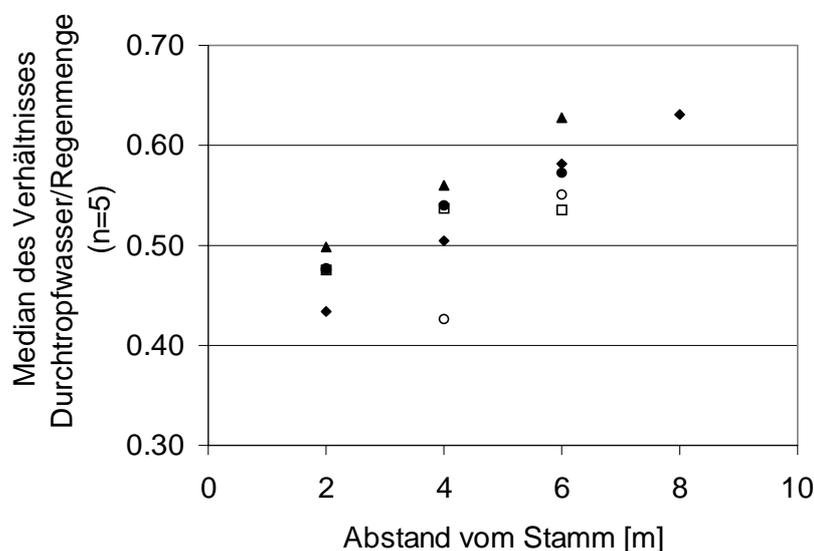


Abbildung 32: Anteil der Regenmenge, die den Waldboden bei voller Belaubung erreicht in Abhängigkeit vom Abstand zum Stamm (n=5)

Während der Sommermonate wies die Buche WR2 in der Regel deutlich geringere Stammabläufe auf als WR1. Im Vergleich zu WR1 betrug das gesammelte Wasservolumen zwischen 10 und 70% (s. Abbildung 34). Der Grund dafür ist, dass die Buche WR2 in der Mitte einer Reihe von Buchen stand, deren Äste die Krone von WR2 teilweise überschatteten. Dadurch wurde Regenwasser, das im Bereich von WR2 fiel, an benachbarten Buchenstämmen abgeleitet.

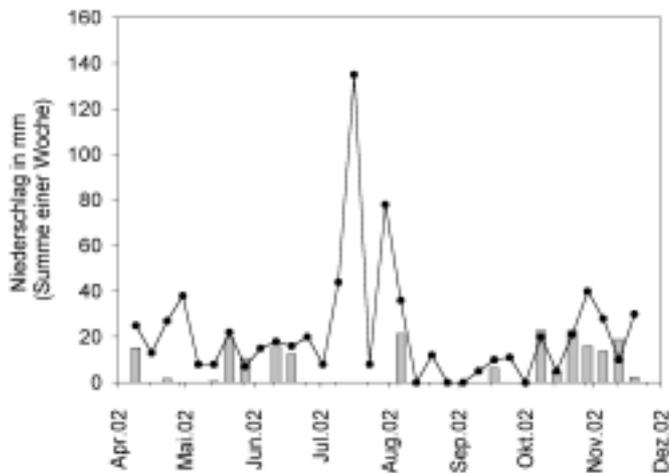


Abbildung 33: Niederschläge als Summenwerte pro Woche in mm im Jahr 2002 sowie Daten und Volumina der gesammelten Regenproben an der Probenahmestelle WR1 (graue Balken)

Im Juli 2002 fiel dieses Verhältnis jedoch nur auf 2 %. Der Grund dafür kann nur eine fehlerhafte Volumenbestimmung, entweder durch eine Fehlfunktion der Wasseruhr oder durch ein Verstopfen des Trichters, gewesen sein.

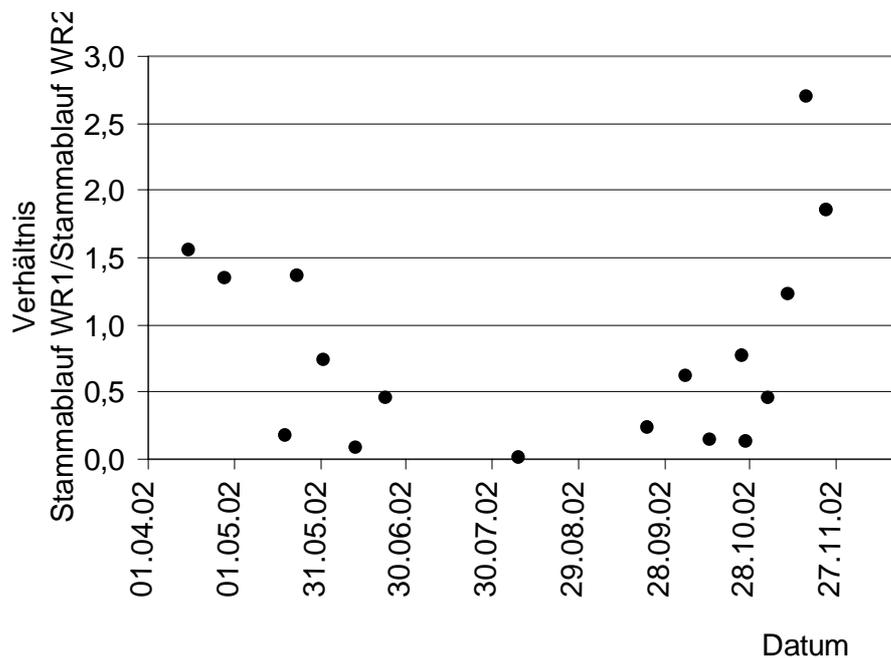


Abbildung 34: Verhältnisse der Volumina der Stammabläufe an den Buchen WR1 und WR2 im Jahr 2002

In der Zeit, in der die Bäume noch nicht oder nicht mehr belaubt waren, lief an WR2 deutlich mehr Stammablaufwasser herab als an WR1, da die deutlich stärker nach außen herab hängenden Äste an WR1 das Wasser stärker nach außen ableiteten.

Bei einem Kronenradius von etwa sieben Metern wies die Buche WR1 eine Kronenfläche von ca. 160 m² auf. Damit betrug der Anteil des Stammablaufes etwa 3.3% des Wassers, das auf das Kronendach fiel. Die Buchen WM1 und WM2, die sich in der Mitte eines Bestandes befanden, besitzen eine Kronenfläche von jeweils ungefähr 100 m². Damit beträgt der Anteil des Stammablaufes bei den Buchen in Betzendorf zwischen 5 und 5.5% des Niederschlages, der auf das Kronendach fällt. Da die Buche WR1 am Rand eines Waldes stand und wesentliche Anteile seiner Äste aus dem Bestand heraus nach unten hingen ist der geschilderte Befund gut erklärbar.

Bei Regenmengen unter 5 mm wurde in der Regel keiner oder vernachlässigbarer Stammablauf gefunden (s. Abbildung 35). Offensichtlich ist zur Initiierung eines Stammablaufes eine gewisse Regenmenge nötig.

Bei Regenereignissen von mehr als 5 mm zeigten sich die Mengen des Stammablaufwassers sehr uneinheitlich. Vor allem die Regenintensität spielte bei Beobachtungen vor Ort eine große Rolle. Kurze, intensive Regenfälle verursachten im Allgemeinen in wenigen Minuten größere Volumina an Stammabläufen als lange, weniger intensive Regenfälle mit gleichem Niederschlagsvolumen.

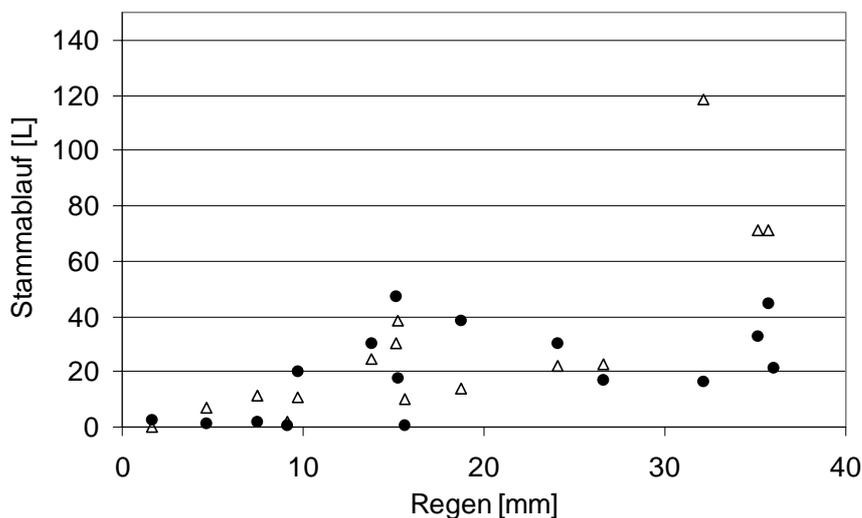


Abbildung 35: Abhängigkeit der Stammablaufmenge von der Regenmenge (● = WR1, △ = WR2)

7.3 Probenanreicherung

7.3.1 Wiederfindungen aus wässrigen Standards

8 Festphasenkartuschen sind auf ihr Rückhaltevermögen für Pflanzenschutzmittel aus destilliertem Wasser untersucht worden. Alle Festphasenkartuschen, mit Ausnahme der Graphitkartusche, sind nach der Anreicherung mit 3 ml Methanol eluiert worden.

Tabelle 8: Wiederfindungen der untersuchten Pflanzenschutzmittel aus destilliertem Wasser (c=150 ng/L) nach Festphasenextraktion an acht verschiedenen Festphasenmaterialien (n jeweils gleich 3)

	Strata C18U	MN C18ec	MN C18Hydra	GCB	MN C18	BB Octadecyl	BB Easy	MN HR-P
Bentazon	80.5%	59.4%	90.8%	0.0%	105.0%	77.1%	68.9%	0.0%
Bromoxynil	73.2%	64.8%	90.8%	2.2%	88.9%	102.2%	45.8%	0.0%
Atrazin	75.0%	78.3%	95.2%	63.4%	76.2%	101.9%	104.1%	113.3%
TBA	54.5%	62.2%	74.9%	98.5%	130.1%	91.5%	89.1%	87.8%
Metolachlor	-	-	-	100.8%	126.7%	120.3%	120.6%	58.8%
Prosulfocarb	83.7%	58.2%	52.7%	37.1%	97.4%	81.2%	44.7%	34.2%
Pendimethalin	71.5%	63.3%	96.5%	8.4%	66.3%	41.2%	50.1%	45.6%
DIA	72.9%	24.8%	41.1%	4.1%	34.5%	81.5%	89.7%	120.9%
DEA	85.7%	32.9%	67.7%	49.3%	94.4%	103.1%	74.5%	82.0%
Simazin	97.7%	75.3%	82.6%	24.8%	73.2%	110.7%	95.6%	115.3%
Chlortoluron	63.4%	62.1%	78.3%	0.0%	87.2%	78.4%	73.5%	82.6%
IPU	89.2%	75.2%	91.2%	28.8%	87.8%	95.3%	109.0%	124.8%
Ethofumesat	105.5%	95.7%	104.3%	49.1%	94.6%	117.1%	85.7%	100.7%
Metamitron	43.9%	20.6%	28.7%	1.5%	56.1%	71.9%	68.0%	83.7%
2,4-D	88.1%	65.3%	80.2%	0.0%	81.98%	123.4%	76.8%	34.7%
Metazachlor	51.6%	56.6%	48.4%	118.2%	78.2%	86.0%	82.2%	63.4%
Diuron	54.7%	59.0%	74.9%	0.0%	95.71%	93.5%	95.6%	87.7%
Linuron	25.3%	66.9%	82.4%	9.6%	84.59%	65.0%	74.6%	63.0%

Der Vergleich verschiedener Lösungsmittel zur Elution der untersuchten Substanzen lieferte vor allem für die polaren Substanzen wie Metamitron und Bentazon deutlich bessere Wiederfindungen. Ein Elutionsvolumen von 3 ml war ausreichend um alle untersuchten Substanzen vollständig von der Kartusche zu

eluierten. Gleichmäßig gute Wiederfindungen mit geringen Standardabweichungen für alle 18 untersuchten Substanzen wurden lediglich mit der C18-Kartusche von Macherey-Nagel (MN C18) gefunden. Alle anderen Festphasenmaterialien zeigten sich für bestimmte Substanzen als geeigneter, für andere zeigten sie jedoch zum Teil deutlich geringere Wiederfindungen. Vor allem die polaren Substanzen mit log K_{OW} –Werten kleiner 2 (DIA, DEA und Metamitron) werden auf den untersuchten Festphasen sehr unterschiedlich festgehalten. Für diese Substanzen zeigten sich die Polymerphasen sowie die speziell für polare Analyte entwickelte trifunktionale Phase C18U deutlich geeigneter als die anderen Materialien. Wird das extrahierte Wasser über mehrere hintereinander geschaltete C18-Kartuschen geleitet, findet man vor allem DIA und Metamitron in erheblichen Maße auf der zweiten und dritten Kartusche.

Die niedrigen Wiederfindungen, die mit Hilfe der Aktivkohle-Kartusche erzielt wurden, stehen in deutlichem Widerspruch zu den in der Literatur zitierten Werten (BUCHELI 1998, DI CORCIA 2000, CRESEGENZI 1997). HENNION (2000) nennt vor allem den Elutionsschritt als häufige Fehlerquelle, da die Analytmoleküle sehr stark an die Aktivkohle-Oberfläche adsorbiert werden. Da die Wiederfindungen, die mit Hilfe der C18-Kartuschen erzielt wurden, für alle Substanzen sehr gut waren, ist auf eine weitere Fehleranalyse verzichtet worden. Die Wiederfindungen, die für die unterschiedlich substituierten C18-Kartuschen gefunden wurden liegen größtenteils in Übereinstimmung mit in der Literatur angegebenen Werten (NOVAK 1997, HÜSKES 1997, JEANNOT 2000).

Die für die unterschiedlichen Materialien ermittelten Wiederfindungen sind für sechs Substanzen in Abbildung 32 gezeigt. Alle weiteren Werte inklusive Standardabweichungen sind im Anhang in Tabelle A8 aufgelistet.

7.3.2 *Wiederfindung aus Realproben*

Wiederfindungsexperimente wurden mit Regenproben aus Heiligenthal sowie Stammablaufproben und Durchtropfwasser aller Probenahmestellen durchgeführt. Im Vergleich zu den Wiederfindungen, die für destilliertes Wasser bestimmt wurden ergaben sich für einige Substanzen erhebliche Schwierigkeiten in Realproben.

Die Untersuchung gespiketer Regenproben ergab für die meisten Substanzen Wiederfindungen in der gleichen Größenordnung wie die aus destilliertem Wasser.

Lediglich die Substanzen Prosulfocarb, Pendimethalin, Chlortoluron und Ethofumesat wurden zum Teil erheblich schlechter wiedergefunden als aus destilliertem Wasser (s. Abbildung 36).

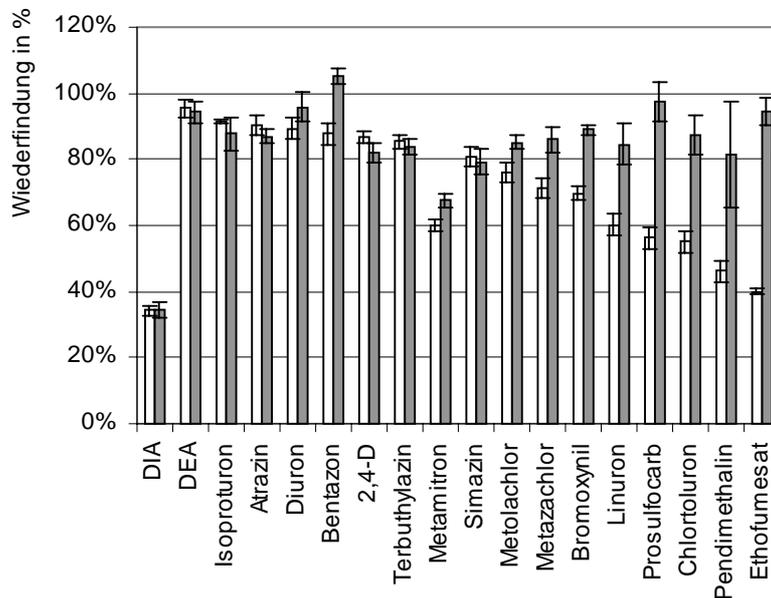


Abbildung 36: Vergleich der Wiederfindungen in Prozent aus destilliertem Wasser und gespiketen Regenproben (□ = Regenprobe; ■ = destilliertes Wasser; c= 150 ng/L; n=3) Fehlerbalken geben Minimum- und Maximumwerte

Die Wiederfindungsraten, die für jeweils eine Durchtropfprobe der Buchen in am Waldrand in Heiligenthal und aus der Waldmitte in Betzendorf ermittelt wurden sind in den Abbildungen 37-39 gegeben.

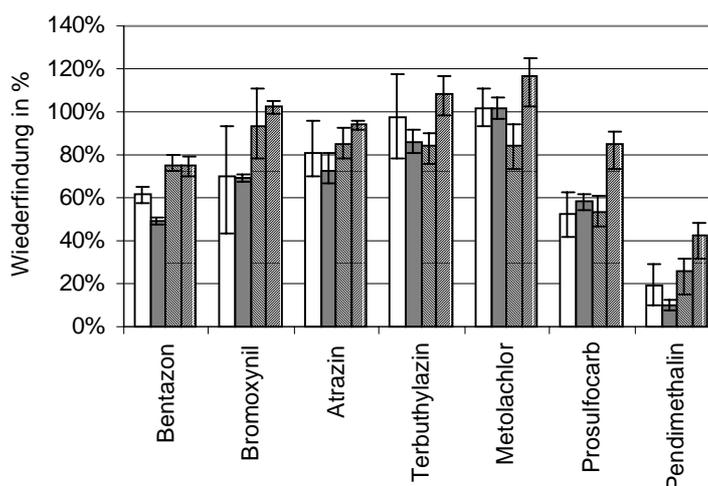


Abbildung 37: Wiederfindung aus gespiketem Durchtropfwasser vier verschiedener Buchen (□ = WR1DA; ■ = WR2DA; ▨ = WM1DA; ▩ = WM2DA; c = 150 µg/L; n=3); Fehlerbalken geben Minimum- und Maximumwerte; zur Nomenklatur s. Abb. 14, S.49 und Abb. 20, S. 52

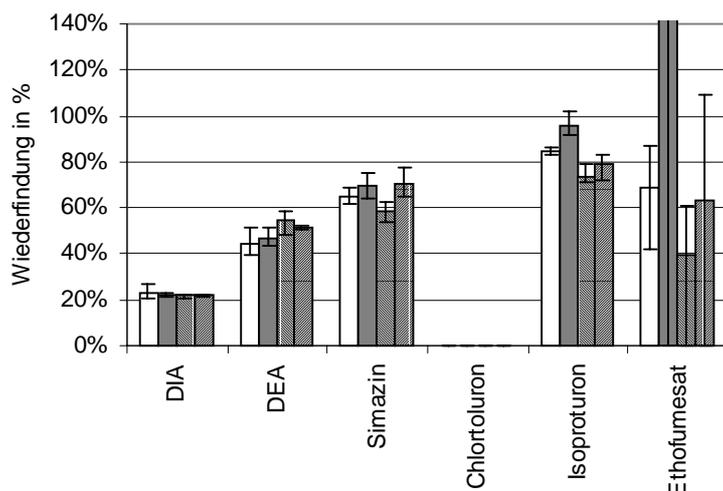


Abbildung 38: Wiederfindung aus gespiketem Durchtropfwasser vier verschiedener Buchen (□ = WR1DA; ■ = WR2DA; ▨ = WM1DA; ▩ = WM2DA; c = 150 µg/L; n=3); Fehlerbalken geben Minimum- und Maximumwerte; zur Nomenklatur s. Abb. 14, S.49 und Abb. 20, S. 52

Die Ethofumesat- und Linuron-Peaks aus den Durchtropfproben in Heiligenthal waren von Störpeaks überlagert.

Für die meisten Substanzen wurden aus den unterschiedlichen Durchtropfproben vergleichbare Wiederfindungen gefunden.

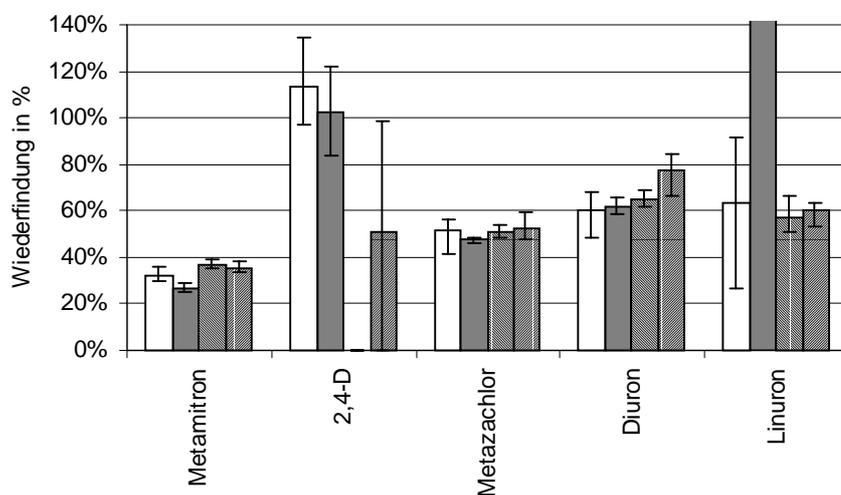


Abbildung 39: Wiederfindung aus gespiketem Durchtropfwasser vier verschiedener Buchen (□ = WR1DA; ■ = WR2DA; ▨ = WM1DA; ▩ = WM2DA; c = 150 µg/L; n=3); Fehlerbalken geben Minimum- und Maximumwerte; zur Nomenklatur s. Abb. 14, S.49 und Abb. 20, S. 52

Die gleichen Substanzen, für die bereits aus den Regenproben schlechte und schwankende Wiederfindungen beobachtet wurden zeigten auch aus Durchtropfwasser zum Teil sehr niedrige Wiederfindungen mit großen Variationen.

Chlortoluron wurde in keiner der untersuchten Proben detektiert. Die für 2,4-D, Pendimethalin und Ethofumesat bestimmten Werte schwanken in der Regel zwischen guten und keiner Wiederfindung.

Die Untersuchung gespiketer Stammabläufe aller beprobten Buchen sind in den Abbildungen 40 – 41 gegeben. Für die meisten der untersuchten Substanzen sind die Wiederfindungen aus den Stammabläufen der Buche im Tiergarten und aus den Stammabläufen der Buche WR2 signifikant schlechter als die der übrigen Proben. Beide Buchen weisen in der Regel einen niedrigeren, aber intensiver gefärbten Stammablauf auf als die übrigen Buchen.

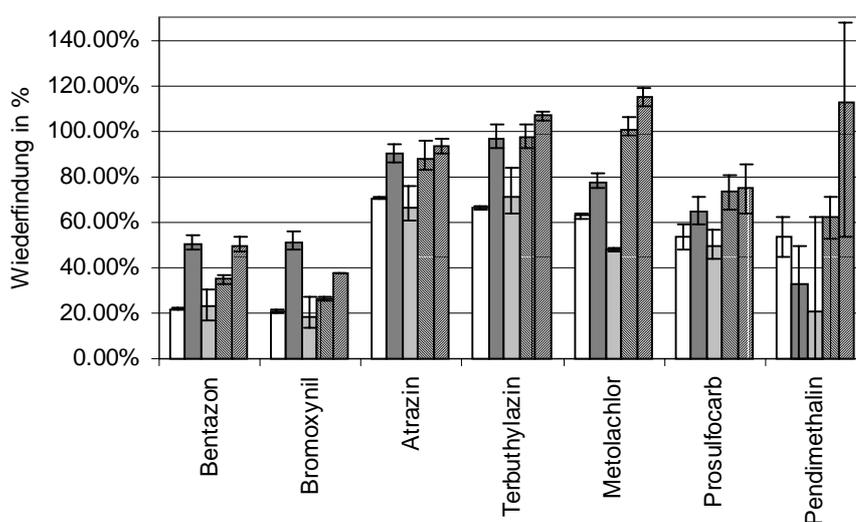


Abbildung 40: Wiederfindung aus gespiketen Stammabläufen fünf verschiedener Buchen (□ = SP; ■ = WR1; ▒ = WR2; ▨ = WM1; ▩ = WM2; c = 360 µg/L; n=3); Fehlerbalken geben Minimum- und Maximumwerte; zur Nomenklatur s. Abb. 14, S.49, Abb. 20, S. 52 und Abb. 21 S. 53.

Die Triazine sowie die Phenylharnstoffe zeigen, mit Ausnahme von Chlortoluron, aus den Stammabläufen zufriedenstellende Wiederfindungen. Große Probleme bereiten die Substanzen, die bereits in den Regenproben und im Durchtropfwasser schlechter wiedergefunden wurden. Chlortoluron und Ethofumesat konnten in drei der fünf untersuchten Proben nicht nachgewiesen werden. Auch Pendimethalin zeigte große Schwankungen sowohl im Vergleich verschiedener Stammabläufe als auch innerhalb der dreimaligen Wiederholungsmessungen des Stammablaufes einer Buche.

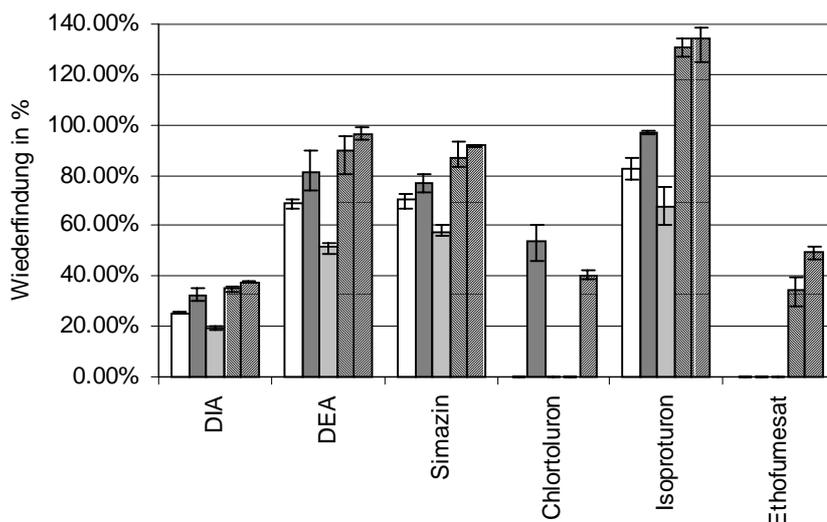


Abbildung 41: Wiederfindung aus gespiketen Stammabläufen fünf verschiedener Buchen (□ = SP; ■ = WR1; ▒ = WR2; ▓ = WM1; ▔ = WM2; c = 360 µg/L; n=3); Fehlerbalken geben Minimum- und Maximumwerte; zur Nomenklatur s. Abb. 14, S.49, Abb. 20, S. 52 und Abb. 21 S. 53.

Sehr niedrige aber reproduzierbare Wiederfindungen sind für die drei im Negativmodus gemessenen Substanzen Bromoxynil, Bentazon und 2,4-D bestimmt worden.

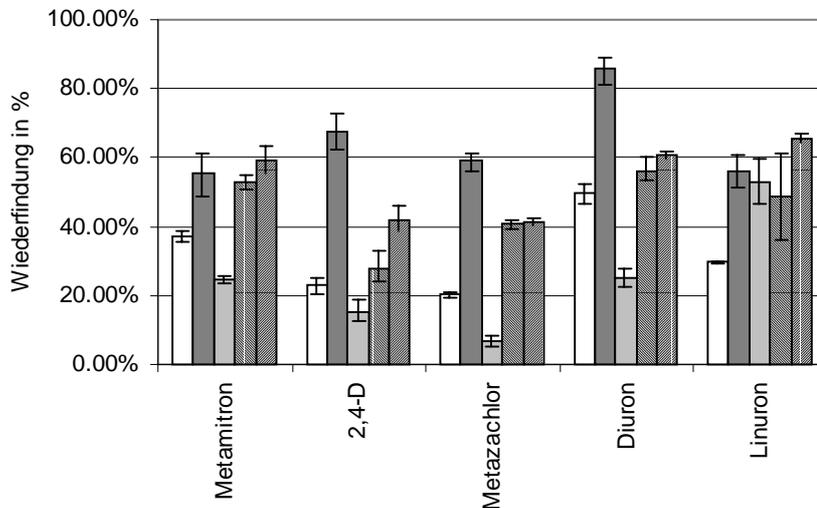


Abbildung 42: Wiederfindung aus gespiketen Stammabläufen fünf verschiedener Buchen (□ = SP; ■ = WR1; ▒ = WR2; ▓ = WM1; ▔ = WM2; c = 360 µg/L; n=3); Fehlerbalken geben Minimum- und Maximumwerte; zur Nomenklatur s. Abb. 14, S.49, Abb. 20, S. 52 und Abb. 21 S. 53.

Eine Konzentrationsabhängigkeit der Wiederfindungen bis 450 ng/L konnte nicht gefunden werden. Für die Stammablaufproben der Buche WR1 wurde die Wiederfindung für die Konzentrationen 150, 300, 450 und 600 ng/L bestimmt.

Normiert man die Wiederfindungen auf die für eine Konzentration von 150 ng/L bestimmte, so findet man für 300 ng/L im Mittel eine um 2% und für 450 ng/L um 7% höhere Wiederfindung. Erst ab einer Konzentration von 600 ng/L treten Verluste von etwa 15% durch Verdrängungsadsorption auf. In Übereinstimmung dazu beschreibt die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft in ihrem Methodenhandbuch Rückstandsanalytik stabile Wiederfindungen nach Festphasenextraktion für alle in dieser Arbeit untersuchten Substanzen in Konzentrationsbereichen zwischen 100 und 500 ng/L (FISCHER 1997)

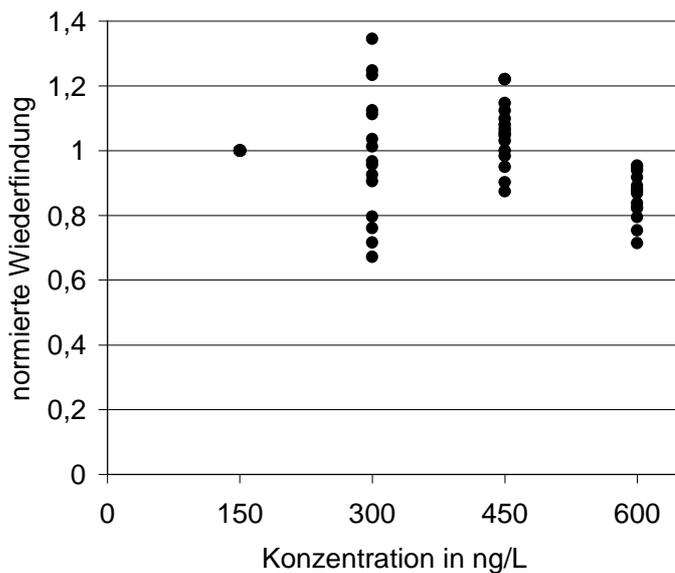


Abbildung 43: Konzentrationsabhängigkeit der Wiederfindungen aus gespiketen Stammabläufen zwischen 150 und 600 ng/L normiert auf die Wiederfindung aus Stammablaufwasser mit 150 ng/L

Um mögliche Substanzverluste durch Belegung der aktiven Oberflächen des Festphasenmaterials durch Huminstoffe, Lignine und andere Matrixbestandteile zu bestimmen wurde auch aus gespiketen Stammablaufproben die Wiederfindung aus drei in Reihe geschaltete SPE-Kartuschen untersucht. Mit 450 ng/L wurde die höchste Konzentration gewählt, bei der in der Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit noch keine Abnahme der Wiederfindung festgestellt wurde. Wie bereits für destilliertes Wasser, konnten nur die polarsten Substanzen DIA, DEA und Metamitron auf der zweiten bzw. der dritten Kartusche gefunden werden (s. Abbildung 44).

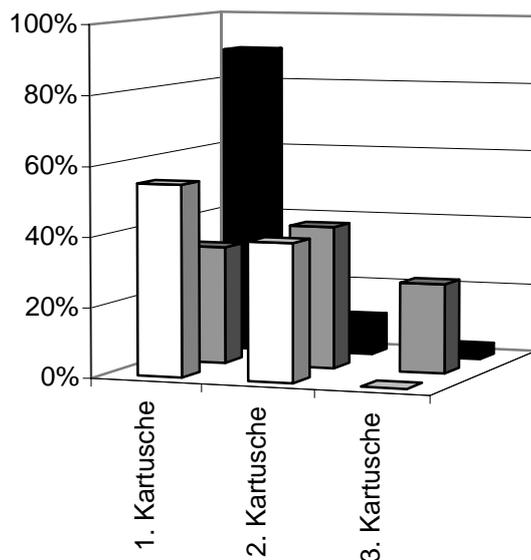


Abbildung 44: Wiederfindung von DEA (■), DIA (■) und Metamitron (□) in % aus gespiketen Stammabläufen (c=450 ng/L, n=3)

Die zum Teil stark schwankenden und geringen Wiederfindungen können zwei mögliche Ursachen haben. Einerseits führen Elektrolyte und organische Moleküle wie Huminstoffe in hohen Konzentrationen zu einer Signalunterdrückung in der Electrospray-Ionisierung. Die Matrixbestandteile reagieren in der Gasphase mit den Analytmolekülen und verursachen eine schlechte Ionisierung bzw. eine Entladung bereits ionisierter Moleküle (CHOI 2000). Die andere mögliche Erklärung ist, dass die Analytmoleküle Bindungen zu Huminstoffen ausbilden und damit der Analytik entzogen werden. In der Regel sind dazu Substanzen in der Lage, die Amino- oder Ethergruppen oder freie OH-Gruppen besitzen. Diese fungieren als Elektronendonatoren, und bilden mit Huminstoffen als Elektronenakzeptor eine Charge-Transfer-Bindung aus (BARCELÓ 1997). Welche der beiden Mechanismen für die berichteten Wiederfindungen verantwortlich ist lässt sich nicht mit Sicherheit beantworten, da beide Effekte von einer Vielzahl von Eigenschaften sowohl der Analytmoleküle als auch des untersuchten Wassers abhängen.

Beziehungen zwischen den Wiederfindungen und ihren physikalischen Eigenschaften wie Verteilungskoeffizienten, Dampfdrücken oder Acidität konnten nicht gefunden werden (s. Abbildung 45). Das Grundrauschen des Massenspektrometers und die Höhe der Grundlinie bei der Injektion von Realproben steigt auf einigen Massen zum Teil erheblich an. Eine Korrelation zwischen Höhe der Grundlinie bzw. Stärke des Rauschens und den

Wiederfindungen aus gespiketen Realproben konnte jedoch ebenfalls nicht gefunden werden.

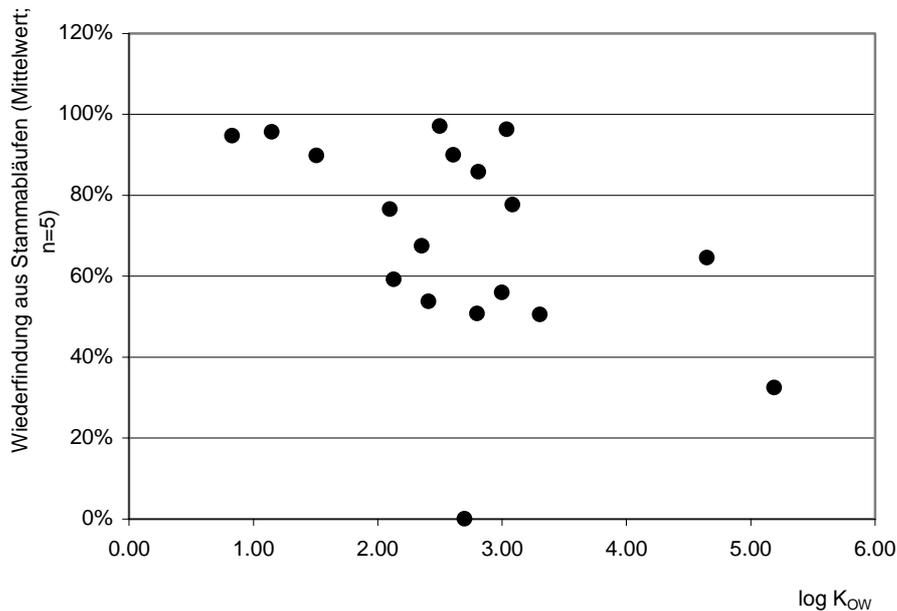


Abbildung 45: gemittelte Wiederfindung aus fünf Stammabläufen gegen log K_{OW}

7.4 Konzentrationsverläufe im Sommer 2002

7.4.1 Konzentrationen im Regen

Die PSM-Konzentrationen im Regenwasser wurde an den Probenahmestellen am Waldrand in Heiligenthal und im Stadtpark (Tiergarten) gemessen. Der im Tiergarten positionierte Regensammler befand sich, im Gegensatz zu dem am Waldrand aufgestellten, auf einer kleinen Lichtung in der Mitte eines ausgedehnten Waldstückes. Für Terbutylazin, Metolachlor und Prosulfocarb sind die am Waldrand gefundenen Konzentrationsverläufe in Abbildung 46 dargestellt. Alle drei Substanzen überschreiten in Heiligenthal den gesetzlich vorgeschriebenen Trinkwassergrenzwert mindestens einmal. Im Gegensatz dazu konnte im Tiergarten keine Überschreitung festgestellt werden. Außerdem ist deutlich zu erkennen, dass die Konzentrationen in Heiligenthal nach einer Spitzenkonzentration zwischen Ende Mai und Anfang Juni sehr schnell wieder abklingen.

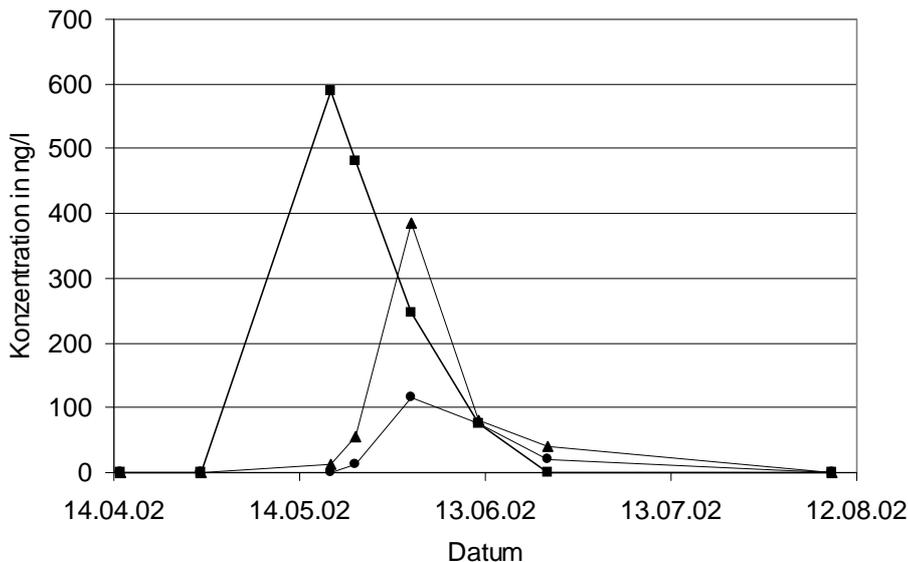


Abbildung 46: Konzentrationen in Regenproben am Waldrand in Heiligenthal in ng/L von Metolachlor (●); Terbuthylazin (▲) und Prosulfocarb(■)

Die Messwerte implizieren einen Abbau erster Ordnung mit einer maximalen Konzentration zwischen dem 23.05. und 01.06.2002. Der Konzentrationsverlauf von Pflanzenschutzmitteln in Regenproben hängt jedoch von einer Vielzahl von Parametern wie z.B. den Konzentrationen von OH-Radikalen, Ozon und Nitrat, der Lichtintensität und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanz ab (ATKINSON 1999). Zudem werden polare Substanzen wie moderne Pflanzenschutzmittel bei Regenereignissen in der Regel sehr schnell aus der Atmosphäre ausgewaschen (BUCHELI 1998, MÜLLER 1997). In den meisten Fällen werden Pflanzenschutzmittel daher innerhalb der Applikationszeit in sehr unterschiedlichen und in kurzen Zeiträumen schwankenden Konzentrationen gefunden (BESTER 1995, HÜSKES 1997, BOSSI 2002). Der für die Wirkstoffe Metolachlor, Terbuthylazin und Prosulfocarb ermittelte Konzentrationsverlauf ist demzufolge nicht auf eine Abbaukinetik zurückzuführen sondern ist als Folge voneinander unabhängiger Messwerte zu betrachten.

Isoproturon wurde in beiden Probenahmestellen maximal zweimal gefunden. Die höchste Konzentration wurde dabei in der ersten Probe gefunden. Der erste Eintrag dieses Herbizids in die Atmosphäre erfolgte also bereits vor der ersten Probenahme.

Neben den Herbiziden Metolachlor, Terbutylazin und Prosulfocarb wurde in allen Regenwasserproben die Substanzen Isoproturon, Atrazin, Desethylatrazin, Bentazon, Bromoxynil und Metamitron gefunden (s. Abbildung 47). Die deutlich geringeren Konzentrationen weisen darauf hin, dass es sich bei diesen Substanzen um Einträge handelt, die von weiter entfernten Quellen in das Probenahmegebiet verdriftet wurde.

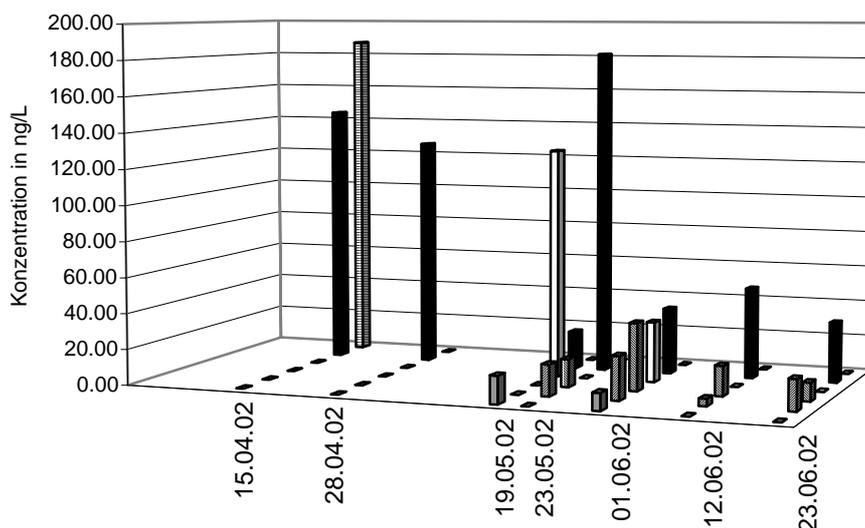


Abbildung 47: Konzentrationen in Regenproben am Waldrand in Heiligenthal in ng/L von Isoproturon (▨), DEA (■), Metamitron (□), Atrazin (▩), Bromoxynil (▧) und Bentazon (■)

Unter der Annahme, dass die gefundenen Substanzen durch die analysierte Probenmenge von 11 mm Niederschlag vollständig aus der Atmosphäre ausgewaschen wurden, ist eine Depositionsberechnung durchgeführt worden. Diese, als „first flush effect“ bezeichnete Annahme ist in einer Vielzahl von Untersuchungen bestätigt worden (MÜLLER 1997). Die berechneten Depositionen für die beiden Probenahmestellen sind in Tabelle 9 gegeben. In den Regenproben, die am Waldrand in Heiligenthal gesammelt wurden, wurde, im Vergleich zu den im Stadtpark entnommenen Proben, zwischen der dreifachen und der mehr als dreißigfachen Menge je Wirkstoff deponiert. Die Ursachen dafür sind sicherlich sowohl in der größeren Transportstrecke als auch in der besseren Filterung der Wirkstoffe durch das größere Waldstück im Tiergarten zu sehen. Eine genaue Auflistung aller gefundenen Konzentrationen befindet sich im Anhang in Tabelle A13.

Tabelle 9: Depositionen der untersuchten Pflanzenschutzmittel in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ auf freier Wiese am Waldrand in Heiligenthal und im Tiergarten

	Waldrand	Stadtspark	Verhältnis WR/SP
Bentazon	0.11	0.04	2.8
Bromoxynil	0.70	0.04	16.5
Atrazin	0.86	0.11	8.3
Terbuthylazin	6.07	0.76	8.0
Metolachlor	2.52	0.19	13.1
Prosulfocarb	9.02	0.25	36.3
Isoproturon	2.16	0.16	13.7
DEA	5.26	0.20	26.3
Metamitron	0.41	0.02	24.4

7.4.2 Konzentrationen in Durchtropfwasser

In den Durchtropfwässern fanden sich an allen untersuchten Probenahmestellen die gleichen Wirkstoffe wie in den Regen- und den Stammablaufproben. Die höchsten Konzentrationen sind am Waldrand in Heiligenthal gemessen worden. Für die drei Hauptkontaminanten Prosulfocarb, Metolachlor und Terbuthylazin sind in den Durchtropfwässern ähnliche Konzentrationsverläufe wie in den Regenproben gefunden worden. Die in den Durchtropfwässern gefundenen Konzentrationen waren jedoch in der Regel um den Faktor 3 bis 5 höher als die in den Regenproben. Exemplarisch ist in dies Abbildung 48 für die Probenahmestelle am Waldrand in Heiligenthal für die Substanzen Terbuthylazin und Metolachlor gezeigt. Mit Ausnahme von Prosulfocarb wiesen alle vier Durchtropfproben in Heiligenthal Konzentrationen in der gleichen Größenordnung auf. Für Prosulfocarb hingegen wurde im Durchtropfwasser der Buche WR1 an der Ecke des Waldstückes im Vergleich zur Buche WR2 in der Mitte des Waldstreifens nur etwa ein Drittel der Konzentration gefunden. Offensichtlich wurde von einem südlich der Buche WR2 mit Kartoffeln bepflanzt Feld Prosulfocarb auf der näher gelegenen Buche WR2 in höheren Mengen deponiert als auf der weiter entfernten Buche WR1.

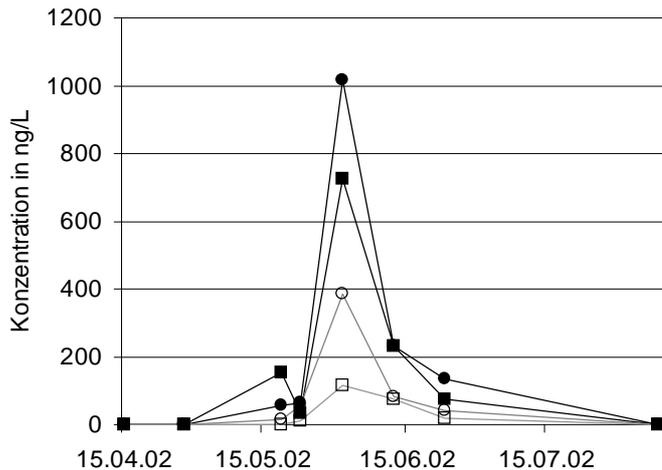


Abbildung 48: Mittelwerte der Konzentrationen von Terbutylazin und Metolachlor in ng/L in Durchtropfwasser und Regen am Waldrand in Heiligenthal (● = Terbutylazin in Durchtropfwasser; ○ = Terbutylazin in Regen; ■ = Metolachlor in Durchtropfwasser; □ = Metolachlor in Regen)

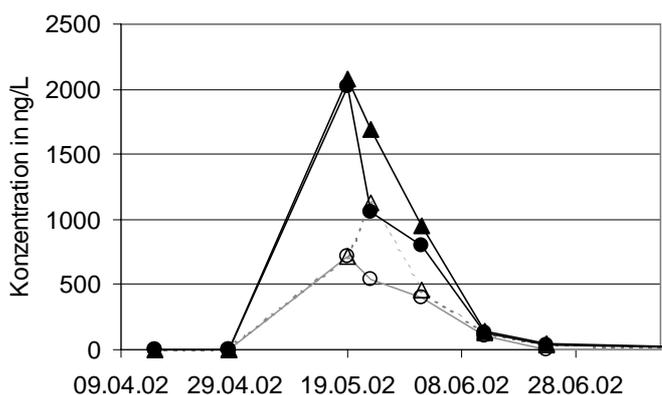


Abbildung 49: Konzentrationen von Prosulfocarb in ng/L am Waldrand in Heiligenthal (● =WR1DI; ○ =WR1DA; ▲ =WR2DI; △ WR2DA; zur Nomenklatur s. Abb. 14, S.49)

Ähnlich wie bei den Regenproben implizieren die Messwerte in den Durchtropfproben ebenfalls eine exponentielle Konzentrationsabnahme. Dennoch muss auch hier von individuellen Einträgen der Wirkstoffe ausgegangen werden, die bei jedem Regenereignis vollständig von den Blättern gewaschen werden oder in die Blätter hinein diffundieren.

Die Haupteintragspfade landwirtschaftlich genutzter Pflanzenschutzmittel stellen die Verdampfung von Boden und Blattoberflächen (KLÖPPEL 1997, RÜDEL 1997, SCHROLL 1999) und die Verdriftung während der Ausbringung dar (JENSEN 2001, GANZELMEIER 1995, EPPLE 2002). Werden die Substanzen in benachbarte Wälder

verfrachtet, so erreichen diese die Blätter im ersteren Fall als gasförmige Moleküle und im zweiten Fall als wässrige Tröpfchen. Die Aufnahme von Pflanzenschutzmitteln aus der Gasphase in Blätter erfolgt sehr langsam. BACCI (1990) bestimmte für die Aufnahme des Herbizids Alachlor, dessen physikalische Eigenschaften mit denen von Metolachlor, Terbutylazin und Prosulfocarb vergleichbar sind, eine Geschwindigkeitskonstante für die Diffusion aus der Luft in Blätter einer Azalee von $3 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, d.h. die Lebensdauer von Alachlor in Luft, die sich mit Azaleenblättern in einem Gleichgewicht befindet, beträgt etwa 13 Tage. Gasförmige Pflanzenschutzmittel werden also entweder ohne Wechselwirkung durch die Baumkrone geweht oder auf der Blattoberfläche physisorbiert. Für HCB und verschiedene PCBs konnte diese Physisorption in Fichtenwäldern anhand des Konzentrationsverlaufes während eines Tages nachgewiesen werden, die sehr gut der jeweiligen Temperatur korrelierten (HORNBUCKLE 1996).

Werden die Wirkstoffe durch Abdrift während der Applikation in die Baumkrone eingetragen, lagern die Substanzen sich als wässrige Lösung auf der Blattoberfläche ab. Auf der Blattoberfläche verdampft das Wasser langsam aus dem Tropfen und erhöht somit die Konzentration des Wirkstoffes in der Lösung. Dadurch erfolgt der Eintritt durch die Cuticulla mit abnehmendem Wasseranteil effektiver bis das Wasser vollständig verdampft ist und der verbleibende Wirkstoff als kristalline Substanz auf dem Blatt verbleibt (HOCK 1995). Diese kristallinen Rückstände auf der Blattoberfläche besitzen, wie RIEDERER (1990) gezeigt hat nur eine geringe Mobilität. Für die Verteilung verschiedener Substanzen zwischen der Cuticulla von Laubbäumen und gasförmigen, festen und in Wasser gelösten Substanzen berechnete er Verteilungskoeffizienten, die zeigen, dass Pflanzenschutzmittel nur aus der Gasphase und in gelöster Form ein Potential zur Bioakkumulation in Blättern besitzen (s. Tabelle 10). Die, auf der Blattoberfläche verbleibenden Rückstände können beim nächsten Regenereignis mit dem Regen vom Blatt heruntergewaschen werden.

Tabelle 10: Verteilungskoeffizienten von 2,4-D, Atrazin und 2,4,5-T nach RIEDERER (1990)

	$\log K_{\text{Cuticulla/Wasser}}$	$\log K_{\text{Cuticulla/Feststoff}}$	$\log K_{\text{Cuticulla/Luft}}$
2,4-D	2.51	-0.93	6.16
Atrazin	2.19	-2.27	9.13
2,4,5-T	3.17	-0.54	8.8

Für die Anreicherung von organischen Schadstoffen in Wäldern entwickelten MCLACHLAN und HORSTMANN (1998) ein Modell für die Anreicherung organischer Substanzen in Wäldern in Abhängigkeit von Verteilungskoeffizienten zwischen Oktanol, Wasser und Luft. Grundlage für die Entwicklung des Modells waren Messungen persistenter Verbindungen wie PAHs, PCBs und PCDDs in Fichten und Buchen-/Eichenmischwäldern. Demzufolge werden Substanzen durch Laubwälder nur dann aus der Atmosphäre gefiltert, wenn ihre $\log K_{\text{OA}}$ -Werte zwischen 7 und 11 und $\log K_{\text{AW}}$ -Werte zwischen 0 und -6 liegen (s. Abbildung 50). Lediglich Prosulfocarb besitzt demzufolge Eigenschaften, die eine Filterung erwarten lassen (s. Tabelle 11).

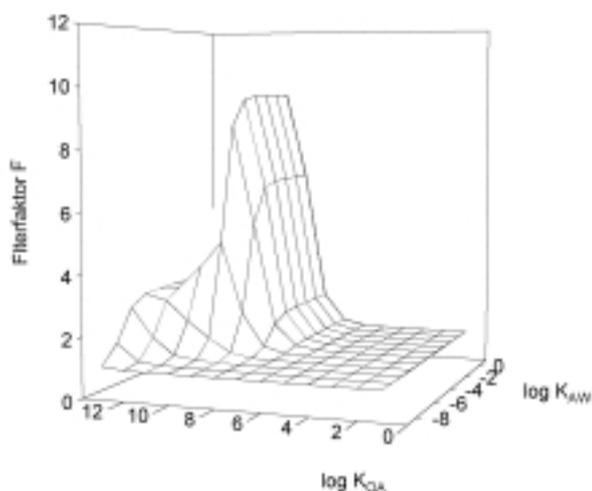


Abbildung 50: Filterfaktor F für organische Substanzen aus der Atmosphäre für einen Buchen-/Eichenmischwald in Abhängigkeit von $\log K_{\text{OA}}$ und $\log K_{\text{AW}}$ nach MCLACHLAN (1998)

Betrachtet man jedoch, die ebenfalls in Tabelle 11 gegebenen, in dieser Arbeit bestimmten Anreicherungsfaktoren, so zeigen die meisten gefundenen Substanzen ein vom Modell abweichendes Verhalten. Berücksichtigt man allerdings, dass die Emission von Pflanzenschutzmitteln im Gegensatz zu den im Modell verwendeten Substanzen primär durch Punktquellen mit zeitlich begrenztem hohen Konzentrationen zurückzuführen ist, ist dieses Verhalten erklärbar.

Tabelle 11: Verteilungskoeffizienten zwischen Luft/Wasser ($\log K_{AW}$) und Octanol/Luft ($\log K_{OA}$) und für einen Buchen-/Eichenmischwald nach MCLACHLAN (1998) berechnete Filterfaktoren (F) der untersuchten Pflanzenschutzmittel

	$\log K_{AW}$	$\log K_{OA}$	F (berechnet)	F (gemessen)
Bromoxynil	-0.85	3.65	1.00	0.8
Pendimethalin	0.57	4.62	1.00	-
Metamitron	-4.14	4.97	1.00	16.7
Ethofumesat	-2.43	5.13	1.01	-
Linuron	-2.27	5.27	1.01	-
TBA	-2.39	5.43	1.01	2.3
Metolachlor	-3.04	6.12	1.04	4.2
Atrazin	-3.53	6.14	1.04	2.0
Simazin	-4.08	6.18	1.03	-
Metazachlor	-4.24	6.37	1.04	-
Diuron	-3.85	6.66	1.09	-
Chlortoluron	-4.29	6.70	1.07	-
2,4-D	-4.85	7.21	1.08	-
Isoproturon	-4.91	7.41	1.10	2.3
Bentazon	-4.37	7.68	1.34	11.7
Prosulfocarb	-3.74	8.39	2.82	3.1

Die sehr hohen Anreicherungsfaktoren, die für Bentazon und Metamitron gefunden wurden, beruhen wahrscheinlich auf der Photolabilität dieser beiden

Substanzen im Vergleich zu den anderen untersuchten Wirkstoffen. Metamitron weist im Sonnenlicht eine Halbwertszeit von weniger als einer Stunde (PALM 1997B) und Bentazon von etwa 2.5 Stunden (CHIRON 1995) auf, während die restlich Substanzen Halbwertszeiten zwischen einem Tag bis zu einem Monat besitzen (CHEN 1984, DUREJA, 1991, MINERO 1992, MOZA, 1992). Bentazon und Metamitron, die auf dem Laubdach der Buche deponiert werden, sind dem direkten Sonnenlicht teilweise nicht mehr ausgesetzt. Verdunstet das Wasser aus den Tröpfchen vollständig, liegen die Substanzen als kristalline Festkörper vor (s. oben). Durch beide Effekte wird die Abbaugeschwindigkeit herabgesetzt. Die weiterhin in der Atmosphäre befindlichen Substanzen unterliegen hingegen einem schnellen Abbau, wodurch nur geringen Konzentrationen in den Regensammlern gefunden wurden. Die auf dem Laubdach deponierten Verbindungen, die einem geringeren Abbau ausgesetzt waren, ergaben im Vergleich zu den Regenproben höhere Depositionen unter dem Laubdach.

Die Konzentrationen, die in der Waldmitte in Betzendorf gefunden wurden lagen, mit Ausnahme von Prosulfocarb, für alle Substanzen deutlich unter denen, die in Heiligenthal gemessen wurden. Im Stadtpark (Tiergarten) wurde im Durchtropfwasser keine der gemessenen Substanzen in Konzentrationen über 100 ng/L nachgewiesen.

Alle im Jahr 2002 gefundenen Konzentrationen sind im Anhang in Tabelle A9-A12 gegeben.

7.4.3 Konzentrationen in Stammabläufen

7.4.3.1 Konzentrationen in Heiligenthal

In den im Jahr 2002 untersuchten Stammablaufproben fanden sich dieselben neun Substanzen wie in den Regenproben. Metolachlor, Terbutylazin und Prosulfocarb wurden, wie in den Regenproben in den höchsten Konzentrationen gefunden, die schnell wieder unter die Nachweisgrenze sanken (s. Abbildung 51). Die restlichen sechs Substanzen waren während der Sommermonate immer wieder in unterschiedlichen Konzentrationen nachweisbar. In der Regel lagen die Konzentrationen, die in den Stammabläufe gefunden wurden, in der gleichen Größenordnung wie die in den Durchtropfwässern. Exemplarisch ist dies für Metamitron, Atrazin und Bentazon in Abbildung 52 gezeigt. Die Konzentrationen

aller gefundenen Pflanzenschutzmittel sind in Tabelle A10 im Anhang gegeben.

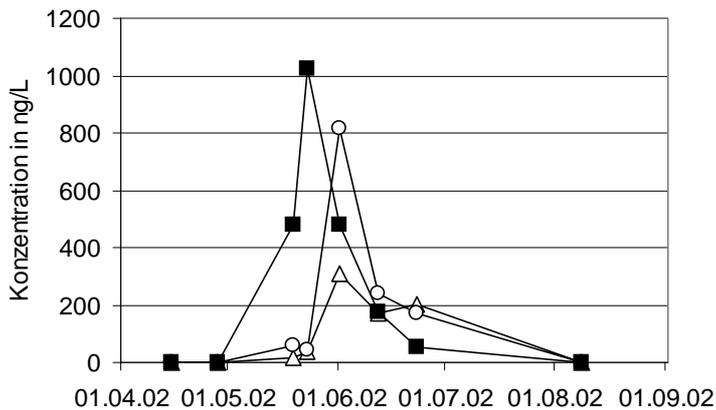


Abbildung 51: Konzentrationen von Terbutylazin (△), Metolachlor (○) und Prosulfocarb (■) in ng/l im Stammablaufwasser der Buche WR1 im Sommer 2002, zur Nomenklatur s. Abb. 14 S. 49

Gemittelt über die gesamte Probenahmezeit fanden sich, mit Ausnahme von Bentazon und Bromoxynil, im Stammablauf der südlichen Buche die 1 ½ bis 2 ½-fachen Konzentrationen wie im Stammablauf der nördlichen Buche. Da die nördliche Buche an der Ecke des Waldstückes steht (s. Abbildung 14, S. 49) und ein erheblicher Anteil der nach außen weisenden Äste in Richtung Waldboden herab hängen, könnte ein gewisser Anteil, der aus der Atmosphäre gefilterten Substanzen, von den Blättern abgewaschen worden sein.

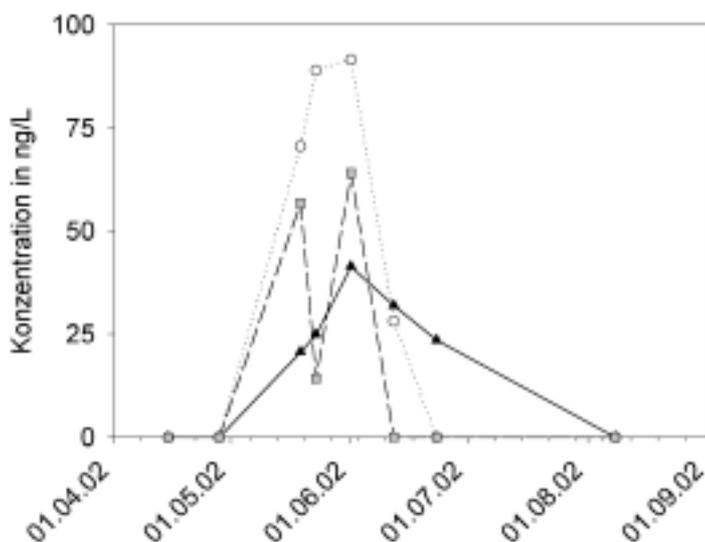


Abbildung 52: Konzentrationen von Atrazin (▲), Metamitron (○), und Bentazon (■) in ng/L im Stammablaufwasser der Buche WR1 im Sommer 2002, zur Nomenklatur s. Abb. 14 S. 49

Die Durchtropfwasser an den Buchen WR1 und WR2 zeigen jedoch keine signifikanten Unterschiede (s. Kapitel 7.3.2.). Allerdings sind die Proben an der Buche WR1 auf der, dem Waldinneren zugewandten Seite genommen worden. Die Aststruktur auf dieser Seite ist der der Buche WR2 sehr ähnlich.

An der südlichen Buche wurde der Konzentrationsverlauf der verschiedenen Substanzen innerhalb eines Regenereignisses untersucht. Dabei zeigte sich eine Abhängigkeit des Konzentrationsverlaufes innerhalb des Regenereignisses von der Ausgangskonzentration der jeweiligen Substanz. Ein substanzspezifischer Verlauf konnte hingegen nicht gefunden werden. Substanzen, die in Konzentrationen bis 150 ng/L im Stammablauf gefunden wurden zeigten innerhalb der untersuchten 10 Liter keine signifikante Zu- oder Abnahme. Gemittelt über 16 positive Befunde im Stammablauf der Buche WR2, wies die zweite Probenahmeflasche eine Konzentration von $99.2 \pm 14.6 \%$, die Dritte von $96.5 \pm 14.7\%$ und die Vierte von $108.3 \pm 17.4 \%$ im Vergleich zur ersten Probe auf. Exemplarisch ist dieser Verlauf für 10 Befunde in Abbildung 53 dargestellt.

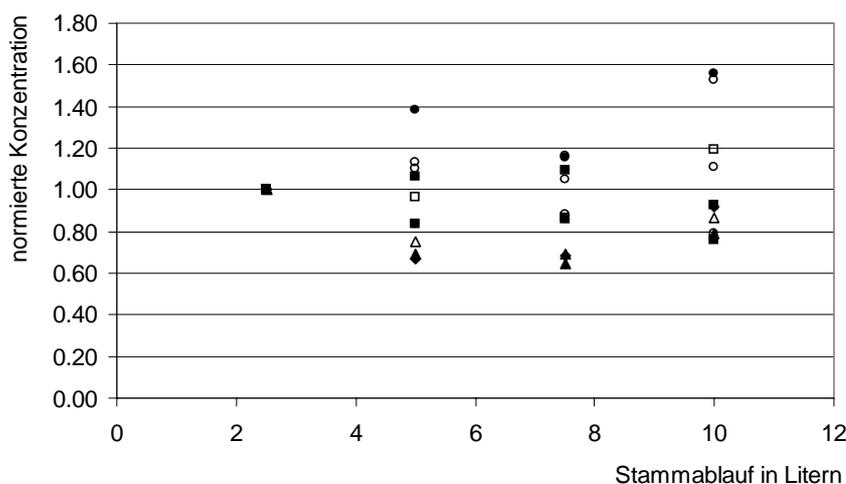


Abbildung 53: normierter Konzentrationsverlauf verschiedener Pflanzenschutzmittel mit Konzentrationen unter 150 ng/l innerhalb der ersten 10 Liter Stammablauf an der Buche WR2 im Sommer 2002 (n=10); (● = Prosulfocarb ($c_1 = 64$ ng/L, 23.06.02), ○ = Atrazin ($c_1 = 22$ ng/L, 23.06.02), ■ = Isoproturon (c_1 jeweils 20 ng/L, 23.05. und 01.06.02), □ = Metolachlor ($c_1 = 45$ ng/L, 23.05.02), ▲ = Terbutylazin ($c_1 = 41$ ng/L, 23.05.02), △ = Bentazon ($c_1 = 53$ ng/L, 01.06.02), ◆ = DEA ($c_1 = 73$ ng/L, 01.06.02))

Alle Substanzen, die in Konzentrationen größer als 300 ng auftraten, zeigten innerhalb des Regenereignisses eine Konzentrationsabnahme. Hier wiesen die zweite Probe $62.4 \pm 11.5 \%$, die dritte Probe $60.5 \pm 8.2\%$ und die vierte Probe

72.6 ± 5.1% der Ausgangskonzentration auf (s. Abbildung 54). Ein systematischer Verlauf der Konzentrationen ist jedoch nicht zu erkennen. So zeigten die vier am 23.05.2002 genommenen Proben in allen Flaschen die nahezu identische Prosulfocarb-Konzentration. Die am 01.06.2002 untersuchten Proben wiesen zwar alle in der zweiten und dritten Probenahmeflasche eine geringere Konzentration auf als in der ersten, in der letzten nahm diese jedoch wieder zu.

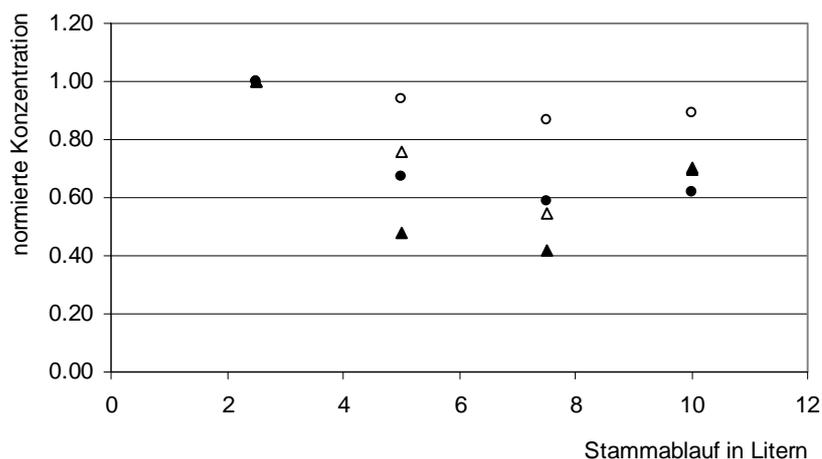


Abbildung 54: normierter Konzentrationsverlauf verschiedener Pflanzenschutzmittel mit Konzentrationen über 300 ng/l innerhalb der ersten 10 Liter Stammablauf an der Buche WR2 im Sommer 2002 (n=4); (● = Metolachlor ($c_1 = 2190$ ng/l; 01.06.02), ○ = Prosulfocarb ($c_1 = 1345$ ng/l, 23.05.02), △ = Prosulfocarb ($c_1 = 1531$ ng/l, 01.06.2002), ▲ = Terbutylazin ($c_1 = 863$ ng/l, 01.06.02))

7.4.2 Konzentrationen in Betzendorf

Im Gegensatz zu den beiden beprobten Buchen in am Waldrand in Heiligenthal wiesen die gefundenen Konzentrationen der beiden Buchen in der Waldmitte in Betzendorf keine signifikanten Unterschiede auf. Berücksichtigt man die Tatsache, dass beide Bäume ungefähr die gleiche Größe und Position innerhalb des Waldstückes aufweisen, war dieser Befund zu erwarten. Alle Substanzen, mit Ausnahme von Desethylatrazin wurden in deutlich niedrigeren Konzentrationen gefunden als in Heiligenthal. Für das zeitliche Auftreten wie für das Abklingen der Konzentrationen zeigten sich jedoch dieselben Verläufe wie in Heiligenthal. Die gefundenen Konzentrationen für alle Substanzen sind ebenfalls im Anhang in Tabelle A10 gegeben. Exemplarisch zeigt Abbildung 55 den Konzentrationsverlauf für Metolachlor, Terbuthylazin und Prosulfocarb im Stammablauf der Buche WM2.

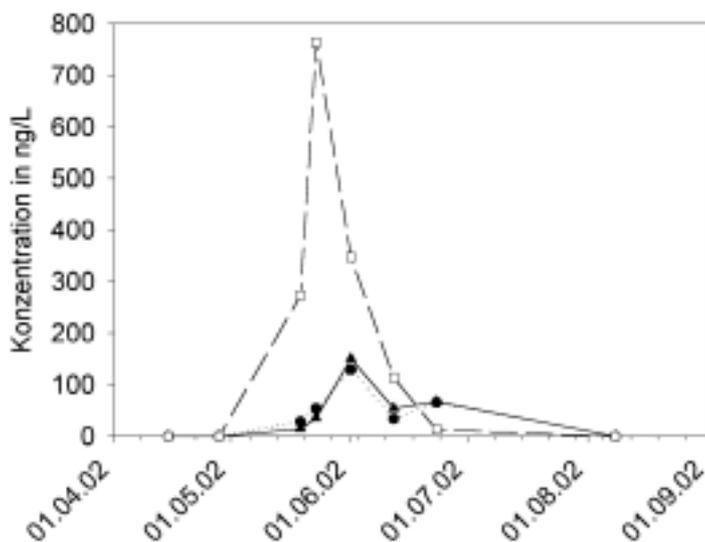


Abbildung 55: Konzentrationsverlauf von Terbuthylazin (●), Metolachlor (▲) und Prosulfocarb (○) in ng/L im Stammablauf der Buche WM2 im Sommer 2002; zur Nomenklatur s. Abb. 20, S. 52

7.4.3 Konzentrationen Tiergarten

Im Tiergarten wurden noch einmal deutlich geringere Konzentrationen gefunden als in Betzendorf. Keine der detektierten Substanzen trat in Konzentrationen über 100 ng/L auf. Offensichtlich filtert der umgebende Wald die untersuchten Substanzen so effektiv aus der Atmosphäre, dass nur noch sehr geringe Mengen in der Mitte des Waldes ankommen. In keiner der untersuchten Stammabläufe

konnte so ein systematischer Konzentrationsverlauf nachgewiesen werden wie für die Regen- und Durchtropfproben.

Die gemessenen Konzentrationen sind zusammen mit den Werten der Stammabläufe in Heiligenthal und Betzendorf im Anhang in Tabelle A10 gegeben.

7.5 Isoproturon-Konzentrationen im Herbst 2002

Im Herbst 2002 wurde in allen untersuchten Wäldern Isoproturon gefunden, das in dieser Jahreszeit im Wintergetreide appliziert wird. Am 26.10.02, als Isoproturon das erste mal gefunden wurde, zeigten die Bäume noch keinen Laubverlust. Dieser setzte Anfang November ein. Am 23.11.02, dem Tag der letzten Probenahme war der größte Teil des Laubes bereits gefallen. Die mit Abstand höchsten Konzentrationen wurden in Heiligenthal gemessen (s. Abbildung 56). Im Stammablaufwasser der Buche WR1 wurden 1.6 µg/L und im Durchtropfwasser zwischen 600 und 900 ng/L gefunden. Die Konzentrationen, die an der Buche WR2 auftraten waren etwa halb so hoch, wie die an der Buche WR1. Im Gegensatz dazu wurde weder in Betzendorf, noch im Tiergarten Konzentrationen über 100 ng/L gefunden. Das Maximum der Konzentrationen wurde in diesen Proben am 14.10.2002 erreicht. Die an diesem Tag in Heiligenthal entnommenen Proben wiesen in etwa die gleichen Konzentrationen wie die in Betzendorf und im Tiergarten entnommenen auf. Erst am 26.10.2002 stiegen die Konzentrationen in Heiligenthal deutlich an. Offensichtlich wurde hier am 14.10.2002 eine Hintergrundkonzentration zwischen 30 und 100 ng/L in allen Wäldern deponiert, die in Heiligenthal zwischen dem 14.10. und dem 26.10.2002 von einer nahe gelegenen Quelle überlagert wurde.

Im Tiergarten und in Betzendorf waren am 10.11.2002 zum letzten mal noch kleine Konzentrationen von Isoproturon nachweisbar während in Heiligenthal sogar am letzten Probenahmetag, am 23.11.2002 noch Konzentrationen zwischen 5 und 10 ng/L gefunden wurden.

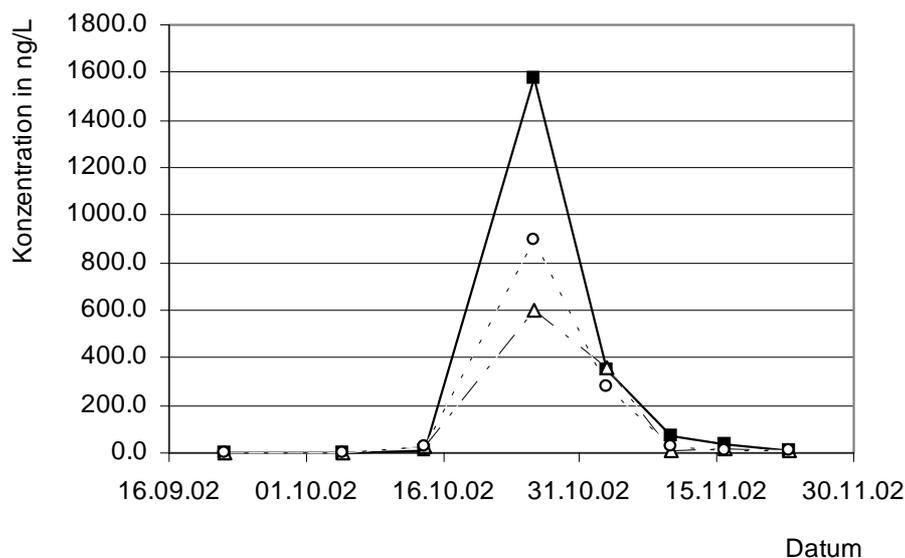


Abbildung 56: Isoproturon-Konzentrationen in ng/L im Stammablauf und Durchtropfwasser der Buche WR im Herbst 2002 (■ = WR1, ○ = WR1DI, △ = WR1DA, zur Nomenklatur s. Abb. 14, S. 49)

7.6 Depositionsbestimmungen

7.6.1 Vorgehen

7.6.1.1 Regenproben

Zur Bestimmung der Depositionen auf dem freien Feld neben den Wäldern wurde nur die erste Probenahmeflasche mit einem Volumen von 2.8 Litern herangezogen. Da die Atmosphäre bei Regenfällen sehr schnell sauber gewaschen wird, ist davon auszugehen, dass in den folgenden Flaschen keine weiteren Pflanzenschutzmittel aufgefangen wurden (MÜLLER 1997).

7.6.1.2 Durchtropfwasser

Die Durchtropfwasser sind in der Regel vollständig aufgefangen und analysiert worden. Die Niederschlagsdaten während des Probenahmezeitraumes sind in Tabelle 12 gegeben. In Heiligenthal sind beide Flaschen einmal am 26.10.2002 übergelaufen. In Betzendorf sind am 01.06.2002 drei und am 26.10.2002 zwei der vier Probenahmeflaschen übergelaufen. Da die restlichen Flaschen nicht überliefen, ist davon ausgegangen worden, dass nur geringe Probemengen verloren gegangen sind.

Am 08.08.2002 sind in Betzendorf alle vier Flaschen übergelaufen. Da in dieser Probe jedoch keine der untersuchten Substanzen oberhalb der Nachweisgrenze gefunden wurde ist dies für die Bestimmung der Depositionen ohne Bedeutung.

Im Tiergarten ist die äußere Probenahmeflasche am 05.10., 26.10. und am 16.11.2002 übergelaufen. Die Proben vom 05.10. und 16.11.2002 spielen ebenfalls für die Depositionsbestimmung keine Rolle, da in ihnen keine Pflanzenschutzmittel nachgewiesen werden konnten. Lediglich die Probe vom 26.10.2002 enthielt in der inneren Probenahmeflasche 14 ng/L Isoproturon während in der äußeren kein Isoproturon gefunden wurde.

Tabelle 12: Niederschlagsdaten 2002

Datum	Niederschlag in mm
15.04.02	15.1
28.04.02	1.6
19.05.02	7.5
23.05.02	24.0
01.06.02	26.6
12.06.02	15.7
23.06.02	15.3
08.08.02	21.2
22.09.02	9.1
05.10.02	35.8
14.10.02	4.7
26.10.02	32.17
03.11.02	35.10
10.11.02	23.40
16.11.02	36.72
23.11.02	9.75

7.6.1.3 Stammabläufe

An den Buchen WR1, WM1 und WM2 sind im Jahr 2002 während der Probenahmesaison jeweils zwischen 1700 und 2000 Liter Wasser herabgelaufen. An der Buche WR2 zeigten die Messungen nur an einen Stammablauf von etwa 320 Litern. Es ist davon auszugehen, dass die Wasseruhr in der regenreichen Zeit Ende Juli nicht funktioniert hat. Bei der ersten Probenahme im August zeigte sich jedoch bei einem Test keine Funktionsstörung. Da in diesem Zeitraum keine Pflanzenschutzmittel detektiert wurden, ist dieser Funktionsausfall zwar für die Ermittlung der Wasserbilanzen, aber nicht für die Depositionsberechnung relevant. Die Bestimmung dieser Wassermengen erfolgte mit Hilfe der im Experimentalteil beschriebenen unteren Rinnen. In Heiligenthal wurden mit den oberen Rinnen zwischen 50 und 60% des am Stamm herab laufenden Wassers aufgefangen, während dieser Anteil in Betzendorf etwa 80% betrug. Die höhere Effektivität der

Rinnen in Betzendorf ist darauf zurück zu führen, dass die in Betzendorf genutzten Bäume dünner und gleichmäßiger geformt waren als die in Heiligenthal. Da die Probenahme in Betzendorf in der Mitte des Waldes erfolgen sollte, standen bei der Auswahl der Bäume mehr zu Verfügung als in Heiligenthal, wo die Probenahme am Waldrand stattfinden sollte. Hier mussten also auch weniger gleichmäßige Bäume genutzt werden, bei denen die Stammablaufrippen nicht so präzise der Oberfläche angepasst werden konnten wie in Betzendorf.

Die Wassermenge, die das Volumen der Probenahmeflasche überschritt, wurde in Kanistern aufgefangen und bei der Probenahme über die Füllhöhe des Kanister bestimmt. Überschritt die Wassermenge auch das Volumen der Kanister, so wurde das überlaufende Wasser durch Wasseruhren geleitet, deren Zählerstand bei jeder Probenahme kontrolliert wurde.

Die ermittelten Konzentrationen wurden gegen die abgeflossene Menge Stammablaufwasser aufgetragen. Für Konzentrationen unter 300 ng/L wurde angenommen, dass sich die Konzentration während des Regenereignisses nicht wesentlich ändert (s. Kapitel 7.3.3.1). Für höhere Konzentrationen wurde eine deutliche Konzentrationsabnahme beobachtet. Diese kann näherungsweise durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden.

7.6.2 *Prosulfocarb*

Zwischen dem 19.05.2002 und dem 12.06.2002 wurden am Waldrand in Heiligenthal $9.0 \mu\text{g}/\text{m}^2$ und im Stadtpark (Tiergarten) $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^2$ Prosulfocarb im Regen gefunden.

Die über das Durchtropfwasser direkt in den Waldboden eingetragenen Stoffmengen Prosulfocarb sind Tabelle 13 gegeben. Zwischen den Probenahmestellen in der Waldmitte in Betzendorf und am Waldrand in Heiligenthal besteht kein signifikanter Unterschied. Die Gesamtdositionen im Sommer 2002 liegen zwischen 15 und $40 \mu\text{g}/\text{m}^2$. Lediglich im Stadtpark wurden deutlich geringere Mengen Prosulfocarb je Quadratmeter deponiert. Die Deposition von Prosulfocarb im Wald ist also etwa um den Faktor zwei bis fünf höher als auf dem freien Feld. Eine zeitliche Verzögerung der Deposition im Wald im Vergleich zum Regen konnte nicht festgestellt werden.

Tabelle 13: Prosulfocarb-Depositionen im Durchtropfwasser in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ im Sommer 2002

	WR1DI	WR1DA	WR2DI	WR2DA	WM1DI	WM1DA	WM2DI	WM2DA	SPDI	SPDA
19.05.	2.2	1.8	4.3	5.3	2.6	2.2	1.9	1.7	0.0	0.0
23.05.	14.3	9.0	25.8	17.3	19.9	23.6	18.5	13.9	0.7	1.6
01.06.	4.6	3.5	8.6	8.8	4.9	5.3	5.4	4.5	0.1	0.1
12.06.	1.2	0.9	0.9	0.9	1.2	2.6	1.4	k.P.	0.1	0.1
23.06.	0.2	0.0	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	k.P.	k.P.
Summe	22.5	15.2	39.9	32.6	28.8	33.9	27.4	20.4	0.8	1.8

WR = Waldrand; WM = Waldmitte, SP = Stadtpark, zur genauen Nomenklatur s. Abb. 14, S.49, Abb. 20, S. 52 und Abb. 21 S. 53.

Die in den Stammabläufen gefundenen Prosulfocarb-Konzentrationen sind in Tabelle 14 gegeben. Im Stammablauf der Buche WR1 und an beiden Buchen in der Waldmitte wurden die höchsten Konzentrationen am 23.05.02 gemessen. In den Stammabläufen der Buche WR2 wurde die höchste Konzentration bereits am 19.05.2002 gefunden. Bis zum 23.06.02 nahmen diese Konzentrationen kontinuierlich ab und wurden zur Abschätzung der Deposition näherungsweise mit einer Exponentialfunktion beschrieben. Die Konzentrationsverläufe vor dem 23.05.02, in Tabelle 14 in Klammern, wurden als linear angenommen. Die ermittelten Parameter der Exponentialfunktion sowie die abgeschätzten Stoffmengen, die an den Buchen herabliefern sind ebenfalls in Tabelle 14 gegeben. Bei den vier untersuchten Buchenstämmen in der Waldmitte und am Waldrand sind, wie für die Durchtropfproben, keine signifikanten Unterschiede gefunden worden. Nimmt man an, dass die Stammabläufe ungefähr auf der Fläche eines Quadratmeters versickern, so findet man für die Stammabläufe eine um den Faktor zwei bis drei höhere Deposition als für die Durchtropfwasser.

Tabelle 14: Prosulfocarb-Konzentrationen (c) in ng/L im Stammablaufwasser (in Klammern gegebene Konzentrationen wurden nicht in die Exponential-Funktion einbezogen) und gemessene Volumina der Stammabläufe (StA) in Liter mit Parametern der Exponentialfunktionen ($c=a \cdot e^{b \cdot V}$) und berechnete Stoffmenge (M) in μg , die im Sommer 2002 an den Buchen herabgelaufen ist

Datum	StA WR1	WR1	StA WR2	WR2*	StA WM1	WM1	StA WM2	WM2	StA SP	SP
28.04.	30.5	-	49.9		50.6	-	6.5	-	-	-
19.05.	35.3	(797)	51.8	6750	52.2	(455)	55.5	(545)	15.6	(0)
23.05.	47.6	2136	56.1	2020	55.3	822	60.6	662	53.7	(42)
01.06.	66.8	553	87.1	2827	224	457	108.8	262	54.4	(20)
12.06.	91.5	611	99.7	624	325.6	126	265.9	229	100.2	(21)
23.06.	100.4	71	104.5	107	347.3	15	281.3	16		k.P.
b		-0.056		-0.114		-0.011		-0.011		-
a		1×10^4		4×10^7		2250		1101		-
R		0.98		0.84		0.84		0.76		-
M (μg)		38		100		40		80		2.6

* angegeben ist jeweils nur die in der ersten Probenahmeflasche gefundene Konzentration; die in den weiteren Flaschen gefundenen Konzentrationen, die auch in die Berechnung der Exponential-Funktion einfließen, sind im Anhang in Tabelle A16 angeführt; WR = Waldrand; WM = Waldmitte, SP = Stadtpark, zur genauen Nomenklatur s. Abb. 14, S.49, Abb. 20, S. 52 und Abb. 21 S. 53.

Die Depositionsschätzung für die Buche im Tiergarten wurde unter Annahme eines konstanten Konzentrationsverlaufes zwischen den Probenahmen durchgeführt. Wie schon für die Durchtropfwasser wurden auch im Stammablauf der Buche deutlich geringere Stoffmengen gefunden als in denen der restlichen Buchen.

7.6.3 Metolachlor

Die Deposition von Metolachlor auf dem freien Feld in Heiligenthal betrug $2.4 \mu\text{g}/\text{m}^2$ und $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^2$ im Tiergarten. Die höchsten Depositionen wurden an beiden

Probenahmestellen am 01.06.2002 gefunden. Die Metolachlor-Konzentrationen der vier Durchtropfwasser in Heiligenthal und in Betzendorf wiesen untereinander keine signifikanten Unterschiede auf. Die Depositionen lagen in Heiligenthal jedoch etwa doppelt bis dreimal so hoch wie in Betzendorf (s. Tabelle 15).

Im Vergleich zu den Regenproben wurde im Durchtropfwasser in Heiligenthal die drei- bis vierfache Deposition gefunden. Im Tiergarten hingegen waren die Depositionen in der gleichen Größenordnung wie im Regenwasser.

Tabelle 15: Metolachlor-Depositionen im Durchtropfwasser in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ im Sommer 2002

	WR1DI	WR1DA	WR2DI	WR2DA	WM1DI	WM1DA	WM2DI	WM2DA	SPDI	SPDA
19.05.	0.3	0.3	0.5	0.5	0.2	0.3	0.2	0.2	0.0	0.0
23.05.	0.3	0.4	0.8	0.5	0.3	0.3	0.7	0.4	0.1	0.1
01.06.	7.0	4.1	10.3	7.0	1.7	1.6	1.8	1.6	0.1	0.1
12.06.	2.3	1.9	1.6	1.4	0.5	0.8	0.8	k.P.	0.2	0.3
23.06.	0.4	0.4	0.7	0.6	0.4	0.5	1.5	1.6	k.P.	k.P.
Summe	10.3	7.1	13.9	10.0	3.1	3.5	5.0	3.8	0.3	0.5

WR = Waldrand; WM = Waldmitte, SP = Stadtpark, zur genauen Nomenklatur s. Abb. 14, S.49, Abb. 20, S. 52 und Abb. 21 S. 53.

Die in den Stammabläufen gefundenen Konzentrationen sind in Tabelle 16 gegeben. Für die Buchen HN und HS lassen sich ebenfalls Exponentialfunktionen finden, die den Konzentrationsverlauf ab dem 01.06.2002 gut wiedergeben. Für beide Buchen ergibt sich somit eine über den Stammablauf transportierte Stoffmenge von etwa 30 μg . Vergleichbar mit den Werten, die für Prosulfocarb gefunden wurden, liegt dieser Anteil etwa dreimal so hoch wie der über das Durchtropfwasser transportierte.

Tabelle 16: Metolachlor-Konzentrationen in ng/L im Stammablaufwasser (in Klammern gegebene Konzentrationen wurden nicht in die Exponential-Funktion einbezogen) und gemessene Volumina der Stammabläufe (StA) in Liter mit Parametern der Exponentialfunktionen ($c=a \cdot e^{b \cdot V}$) und berechnete Stoffmenge (M) in μg , die im Sommer 2002 an den Buchen herabgelaufen ist

Datum	StA WR1	WR1	StA WR2	WR2*	StA WM1	WM1	StA WM2	WM2	StA SP	SP
19.05.	35.3	(98)	51.8	(575)	52.2	47	55.5	112	15.6	20
23.05.	47.6	(84)	56.1	(68)	55.3	58	60.6	44	53.7	14
01.06.	66.8	935	87.1	4044	224	170	108.8	88	54.4	80
12.06.	91.5	425	99.7	969	325.6	37	265.9	63	100.2	26
23.06.	100.4	227	104.5	229	347.3	77	281.3	207	100.2	k.P.
b		-0.032		-0.098		-0.05		-0.05		-
a		4009		1×10^7		-		-		-
R		0.99		0.84		-		-		-
M (μg)		29		37		6		9		2.1

* angegeben ist jeweils nur die in der ersten Probenahmeflasche gefundene Konzentration; die in den weiteren Flaschen gefundenen Konzentrationen, die auch in die Berechnung der Exponential-Funktion einfließen, sind im Anhang in Tabelle A16 angeführt; WR = Waldrand; WM = Waldmitte, SP = Stadtpark, zur genauen Nomenklatur s. Abb. 14, S.49, Abb. 20, S. 52 und Abb. 21 S. 53.

In den Stammabläufen der beiden Betzendorfer Buchen lagen die Konzentrationen bereits so niedrig, dass keine Funktion gefunden werden konnte, die den Konzentrationsverlauf befriedigend beschrieben hätte. Schätzt man die Depositionen ab, indem man zwischen den jeweils gemessenen Proben von konstanten Konzentrationen ausgeht, so berechnen sich jedoch Stoffströme zwischen 30 und 40 μg je Baum. Diese lägen also in der gleichen Größenordnung wie die der beiden Buchen in Heiligenthal. Daher wurde für die Konzentrationsabnahme im Stammablauf der Betzendorfer Buchen eine Exponential-Funktion mit einem Exponentialfaktor $b = 0.05$ angenommen. Damit ergeben sich die transportierten Stoffmengen von 6 bzw. 9 μg . Diese Werte liegen

wiederum ungefähr doppelt bis dreimal so hoch wie die in den Durchtropfwasser bestimmten und scheinen daher sinnvoll. Die im Tiergarten transportierten Mengen Metolachlor wurden wiederum wie für Prosulfocarb beschrieben geschätzt und liegen ebenfalls deutlich unter denen der Buchen in Heiligenthal und Betzendorf.

7.6.4 Terbutylazin

Zwischen dem 23.05.2002 und dem 23.06.2002 wurden auf dem freien Feld in Heiligenthal $6.1 \mu\text{g}/\text{m}^2$ im Tiergarten $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^2$ Terbutylazin deponiert. Auch für Terbutylazin wurde ein signifikanter Unterschied zwischen den drei Probenahmestellen gefunden. So betrug die Deposition unter dem Laubdach in Heiligenthal zwischen 10 und $20 \mu\text{g}/\text{m}^2$ während sie in Betzendorf zwischen 5 und $7 \mu\text{g}/\text{m}^2$ und im Tiergarten unter $1 \mu\text{g}/\text{m}^2$ betrug (s. Tabelle 17).

Tabelle 17: Terbutylazin-Depositionen im Durchtropfwasser in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ im Sommer 2002

	WR1DI	WR1DA	WR2DI	WR2DA	WM1DI	WM1DA	WM2DI	WM2DA	SPDI	SPDA
19.05.	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
23.05.	0.7	0.8	1.5	1.0	0.5	0.6	0.7	0.6	0.1	0.2
01.06.	7.3	7.6	14.7	9.9	4.2	3.7	3.7	3.6	0.1	0.2
12.06.	2.0	1.7	1.9	1.6	1.0	1.2	1.2	k.P.	0.2	0.3
23.06.	0.7	0.9	1.2	1.0	0.6	0.8	0.9	0.6	k.P.	k.P.
Summe	10.8	11.1	19.5	13.7	6.4	6.4	6.6	4.9	0.4	0.7

WR = Waldrand; WM = Waldmitte, SP = Stadtpark, zur genauen Nomenklatur s. Abb. 14, S.49, Abb. 20, S. 52 und Abb. 21 S. 53.

Die in den Stammabläufen gefundenen Konzentrationen sind in Tabelle 18 gegeben. Nur der Konzentrationsverlauf an HS erlaubte eine sinnvolle Annäherung der Werte mit einer Exponential-Funktion. Wie für Metolachlor ergeben die Depositionsabschätzungen unter Annahme eines konstanten Konzentrationsverlaufes zu hohe Werte. Daher wurden die Depositionen an den drei anderen Buchen mit einer näherungsweise exponentiellen Konzentrationsabnahme mit einem mittleren Exponentialfaktor von 0.05 geschätzt. Der Vergleich der abgeschätzten Stoffmengen mit den Depositionen im

Durchtropfwasser ergibt auch hier sinnvolle Werte. So finden sich in den Stammabläufen in Betzendorf etwa 7 µg Terbutylazin, und in Heiligenthal 15 und 23 µg während der Probenahmezeit im Sommer 2002.

Tabelle 18: Terbutylazin-Konzentrationen in ng/L im Stammablaufwasser (in Klammern gegebene Konzentrationen wurden nicht in die Exponential-Funktion einbezogen) und gemessene Volumina der Stammabläufe (StA) in Liter mit Parametern der Exponentialfunktionen ($c=a \cdot e^{b \cdot V}$) und berechnete Stoffmenge (M) in µg, die im Sommer 2002 an den Buchen herabgelaufen ist

Datum	StA WR1	WR1	StA WR2	WR2*	StA WM1	WM1	StA WM2	WM2	StA SP	SP
19.05.	35.3	(25)	51.8	(192)	52.2	24	55.5	23	15.6	0
23.05.	47.6	(93)	56.1	(62)	55.3	38	60.6	33	53.7	5
01.06.	66.8	357	87.1	1594	224	198	108.8	136	54.4	75
12.06.	91.5	307	99.7	857	325.6	59	265.9	103	100.2	17
23.06.	100.4	205	104.5	227	347.3	77	281.3	120	100.2	k.P.
b		-0.05		-0.073		-0.05		-0.05		-
a		-		6×10^5		-		-		-
R		-		0.902		-		-		-
M (µg)		15		23		7		7		1.0

* angegeben ist jeweils nur die in der ersten Probenahmeflasche gefundene Konzentration; die in den weiteren Flaschen gefundenen Konzentrationen, die auch in die Berechnung der Exponential-Funktion einfließen, sind im Anhang in Tabelle A16 angeführt; WR = Waldrand; WM = Waldmitte, SP = Stadtpark, zur genauen Nomenklatur s. Abb. 14, S.49, Abb. 20, S. 52 und Abb. 21 S. 53.

Der an der Buche HS gefundene höhere Wert steht in Übereinstimmung mit den im Durchtropfwasser gefundenen Depositionen. Berücksichtigt man, dass im Sommer 2002 südwestlich der beprobten Buchen Mais angebaut wurde, ist eine unterschiedliche Deposition in Abhängigkeit von der Entfernung verständlich.

7.6.5 Isoproturon

Isoproturon wurde im Frühjahr in allen Proben gefunden. Da die ersten Probenahmen jedoch erfolgten, als die Konzentrationen ihr Maximum bereits erreicht hatten, lassen sich für das Frühjahr 2002 keine Abschätzungen über die deponierte Isoproturon-Menge machen.

Tabelle 19: Isoproturon-Konzentrationen in ng/L im Stammablaufwasser (in Klammern gegebene Konzentrationen wurden nicht in die Exponential-Funktion einbezogen) und gemessene Volumina der Stammabläufe (StA) in Liter mit Parametern der Exponentialfunktionen ($c=a \cdot e^{b \cdot v}$) und berechnete Stoffmenge (M) in μg , die im Herbst 2002 an den Buchen herabgelaufen ist

Datum	StA WR1	WR1	StA WR2	WR2*	StA WM1	WM1	StA WM2	WM2	StA SP	SP
14.10.	6.7	(13)	1.0	(98)	10.3	(13)	12.9	(20)	5.0	(33)
26.10.	42.6	1575	28.6	(163)	54.5	(13)	39.8	(14)	27.0	(15)
03.11.	124.9	352	17.2	476	297.3	0	156.0	0	16.6	0
10.11.	196.0	75	50.1	(2)	307.3	(12)	201.0	(17)	16.6	(5)
16.11.	220.8	33	80.5	20	548.7	0	283.4	0	17.3	0
23.11-	234.9	7	118.8	9	626.3	0	331.2	0	63.1	0
b		-0.041		-0.040		-		-		-
a		1600		2820		-		-		-
R		0.935		0.98		-		-		-
M (μg)		37		9		0.6		0.6		0.5

* angegeben ist jeweils nur die in der ersten Probenahmeflasche gefundene Konzentration; die in den weiteren Flaschen gefundenen Konzentrationen, die auch in die Berechnung der Exponential-Funktion einfließen, sind im Anhang in Tabelle A16 angeführt; WR = Waldrand; WM = Waldmitte, SP = Stadtpark, zur genauen Nomenklatur s. Abb. 14, S.49, Abb. 20, S. 52 und Abb. 21 S. 53.

Im Herbst, als die höchsten Konzentration in Heiligenthal am 26.10.2002 gefunden wurden, konnte am Stamm der Buche HN bis Ende November knapp 40 μg Isoproturon nachgewiesen werden. Im gleichen Zeitraum wurde auf der benachbarten Wiese etwa 8 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ gefunden.

In den Proben an HS wurde sowohl im Stammablauf- als auch im Durchtropfwasser deutlich niedrigere Konzentrationen gefunden. Da der Landwirt auf der der Buche HN benachbarten Fläche im Herbst 2002 Wintergetreide ausgebracht hat, scheint dieser Befund verständlich. An diesen Messungen wird am offensichtlichsten deutlich, wie stark die Belastung benachbarter Ökosysteme von der Entfernung, der Himmelsrichtung und den klimatischen Bedingungen zur Zeit der Applikation abhängen.

In den Proben aus Betzendorf und aus dem Tiergarten wurde jeweils nur geringe bis gar keine Isoproturon-Mengen gefunden.

Tabelle 20: Isoproturon-Depositionen im Durchtropfwasser in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ im Herbst 2002

	WR1DI	WR1DA	WR2DI	WR2DA	WM1DI	WM1DA	WM2DI	WM2DA	SPDI	SPDA
14.10.	0.1	0.1	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4	0.0	0.0
26.10.	15.1	22.7	10.8	8.8	0.2	0.2	0.6	0.4	0.0	0.0
03.11.	6.8	5.8	4.2	5.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10.11.	0.2	0.4	0.5	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
16.11.	0.3	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
23.11.	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Summe	22.6	29.2	15.9	15.2	0.5	0.5	0.9	0.8	0.0	0.0

WR = Waldrand; WM = Waldmitte, SP = Stadtpark, zur genauen Nomenklatur s. Abb. 14, S.49, Abb. 20, S. 52 und Abb. 21 S. 53.

7.6.6 Sonstige

Im Sommer 2002 wurde außer Prosulfocarb, Metolachlor und Terbutylazin in allen untersuchten Kompartimenten Atrazin, Desethylatrazin, Metamitron, Bentazon, Bromoxynil und Isoproturon gefunden.

Die in den Durchtropfproben gefundenen Depositionen dieser Substanzen sind in der Tabelle 21 angegeben. Für alle Substanzen wurden in Heiligenthal etwas höhere Werte gefunden als in Betzendorf. Wie bereits erwähnt, wurde Isoproturon im Frühjahr bereits vor der ersten Probenahme ausgebracht. Es ist also davon auszugehen, dass der hier gegebene Wert zu niedrig ist.

Deutlich niedrigere Depositionen wurden in den Durchtropfwässern im Tiergarten gefunden. Hier scheint also, wie auch für die bereits beschriebenen Substanzen,

die große Waldfläche rund um die Probenahmestelle als Filter zu fungieren. Für die meisten der in Tabelle 21 gegebenen Substanzen finden sich im Durchtropfwasser höhere Depositionen als auf dem freien Feld.

Tabelle 21: Depositionen von Bentazon, Bromoxynil, Atrazin, DEA, Metamitron und Isoproturon in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ im Durchtropfwasser und Regen im Sommer 2002

	Bentazon	Bromoxynil	Atrazin	DEA	Metamitron	IPU
WR1DI	1.8	0.7	1.7	11.4	9.8	7.4
WR1DA	1.2	0.5	1.5	4.4	5.5	3.9
WR2DI	1.2	0.7	2.4	11.8	6.9	4.6
WR2DA	0.9	0.8	1.5	12.1	4.8	3.9
R-WR	0.1	0.7	0.9	5.2	0.4	2.2
WM1DI	0.5	0.6	1.1	7.7	4.9	0
WM1DA	0.6	0.6	1.1	8.1	4.3	0
WM2DI	1.0	0.5	1.1	10.0	5.2	0
WM2DA	0.6	0.5	0.7	6.5	4.1	0
SPDI	< 0.1	< 0.1	0.1	0.5	0.3	< 0.1
SPDA	0.1	0.1	0.3	1.5	0.7	< 0.1
R-SP	< 0.1	< 0.1	0.1	0.2	< 0.1	< 0.1

WR = Waldrand; WM = Waldmitte, SP = Stadtpark, zur genauen Nomenklatur s. Abb. 14, S.49, Abb. 20, S. 52 und Abb. 21 S. 53.

In Tabelle 22 sind die geschätzten Stoffmengen in den Stammabläufen für die sechs Substanzen angegeben. Für die Buchen HN, BO und BW wurden die beiden Werte berechnet, die sich aus den Annahmen ergeben, dass die Konzentration zwischen zwei Probenahmen konstant blieb und der Annahme, dass die Konzentrationen zwischen den Probenahmen exponentiell mit einem mittleren Exponentialfaktor von 0.05 abnehmen. Wie aus der Tabelle ersichtlich ergeben sich daraus zum Teil stark unterschiedliche Werte. An der Buche HS wurde durch die in Reihe geschalteten Probenahmeflaschen der größte Teil des Stammablaufes untersucht. Daher kann hier eine verlässlichere Schätzung vorgenommen werden als bei den anderen Bäumen. Der Vergleich der transportierten Stoffmenge an dieser Buche mit den deponierten Stoffmengen in

den zugehörigen Durchtropfsammlern zeigt, dass die Stoffmengen in der gleichen Größenordnung liegen. Die sehr hohen Werte, die vor allem an den Stämmen in Betzendorf für Bentazon, Desethylatrazin und Metamitron geschätzt wurden, scheinen vor diesem Hintergrund wenig realistisch.

Tabelle 22: Geschätzte transportierte Stoffmengen in μg von Bentazon, Bromoxynil, Atrazin, DEA, Metamitron und Isoproturon in den Stammabläufen im Sommer 2002

	Bentazon	Bromoxynil	Atrazin	DEA	Metamitron	IPU
HN	1.6 - 3.4	0.3 - 0.6	1.7 - 4.1	2.2 - 6.0	3.6 - 8.3	0.5 - 7.8
HS	0.9	0.3	2.9	3.1	4.1	3.2
BO	1.8 - 2.3	0.4 - 1.9	0.4 - 4.1	6.2 - 32.0	6.5 - 19.3	0
BW	4.1 - 24.3	0.3 - 4.1	0.7 - 6.1	4.8 - 71.7	1.9 - 24.4	0
T	<0.1 - 0.2	< 0.1	<0.1 - 0.4	<0.1 - 0.4	<0.1 - 0.4	<0.1 - 0.1

In Abbildung 57 sind die im Sommer 2002 deponierten Mengen der gefundenen Substanzen in Heiligenthal und in Abbildung 58 der in Betzendorf gefundenen zusammengefasst. Insgesamt wurde im Sommer 2002 an den Buchen in Heiligenthal zwischen 100 und 180 μg und in Betzendorf zwischen 65 und 130 μg Pflanzenschutzmittel heruntergewaschen. Über das Durchtropfwasser betrug diese Menge zwischen 50 und 100 $\mu\text{g}/\text{m}^2$. Deutlich zu erkennen ist, dass die drei Haupt-Kontaminanten Terbutylazin, Metolachlor und Prosulfocarb zur Gesamtbelastung des Waldes den größten Beitrag liefern. In den Stammabläufen entfallen zwischen 80 und 90% und im Durchtropfwasser rund 70% dieser Menge auf die Wirkstoffe Prosulfocarb, Terbutylazin und Metolachlor. Zusätzlich wurde im Herbst 2002 an den Buchen in Heiligenthal zwischen 10 und 40 μg Isoproturon in den Stammabläufen und zwischen 15 und 30 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ im Durchtropfwasser gefunden. In den Proben aus Betzendorf und aus dem Tiergarten wurden hingegen nur sehr geringe Mengen deponiert.

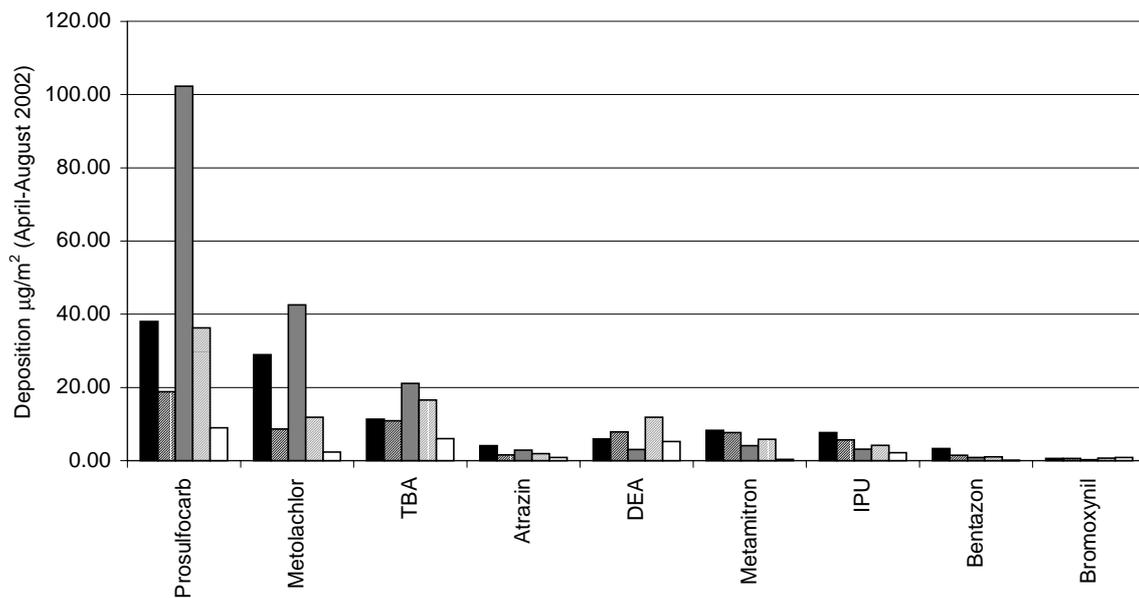


Abbildung 57: Depositionen der untersuchten Pflanzenschutzmittel im Sommer 2002 in Heiligenthal (■ = WR1, ▨ = Mittelwert WR1DI und WR1DA, ■ = WR2, ▨ = Mittelwert WR2DI und WR2DA, □ = Regen R-WR)

Die Belastung von Buchenwäldern mit Pflanzenschutzmitteln ist offensichtlich hauptsächlich auf regionale Quellen zurückzuführen, die nur über geringe Entfernungen verfrachtet werden. Für die meisten Substanzen ist die über den Stammablauf transportierte Stoffmenge größer als die über das Durchtropfwasser deponierte. Berücksichtigt man, dass die beprobten Buchen im Durchschnitt einen Kronenradius von fünf bis sechs Metern aufweisen und damit eine Fläche von 80 bis 100 m² überschatten, so ergibt sich eine Gesamtdeposition unter den Buchen von 5 bis 10 mg Pflanzenschutzmittel. Die über das Stammablaufwasser transportierte Stoffmenge betrug im Vergleich maximal 100 µg je Buchenstamm. Für die Gesamtbelastung des Waldes stellt das Durchtropfwasser also die Haupteintragsquelle dar.

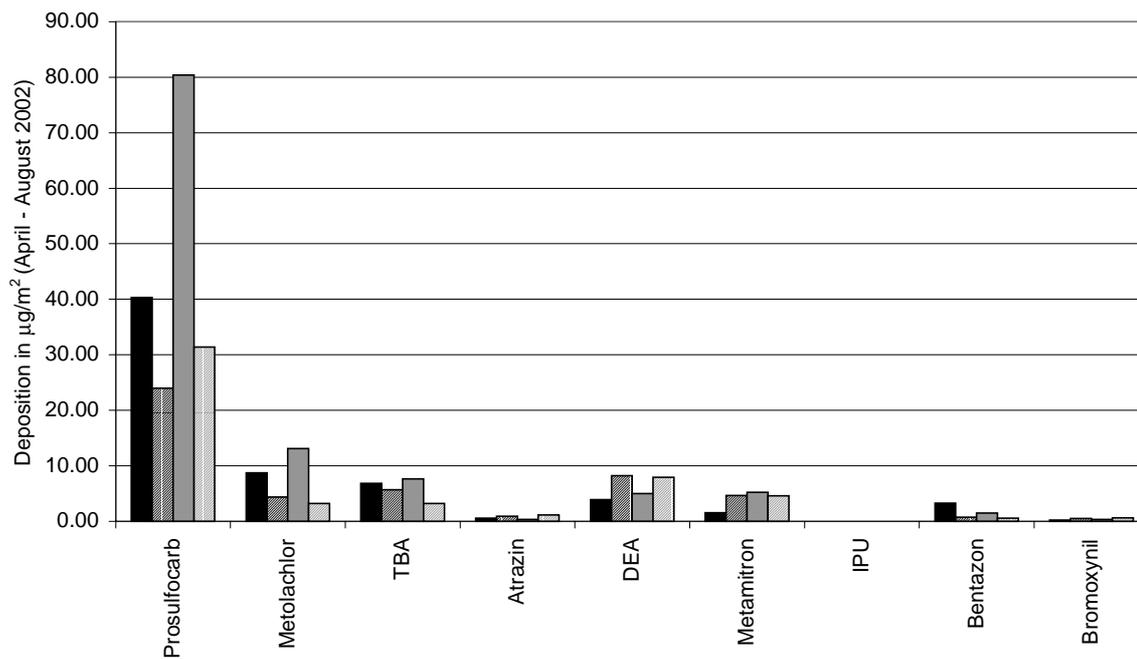


Abbildung 58: Depositionen der untersuchten Pflanzenschutzmittel im Sommer 2002 in Betzendorf (■ = WM1, ▨ = Mittelwert WM1DI und WM1DA, ■ = WM2, ▨ = Mittelwert WM2DI und WM2DA)

8. Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Pflanzenschutzmittel, die in großen Mengen in der Landwirtschaft eingesetzt werden in signifikanten Mengen in Buchenwäldern deponiert werden. Dabei überschreiten viele Substanzen in den untersuchten Wasserproben, vor allem während der Ausbringungszeit, den für Trinkwasser zugelassenen Grenzwert von 100 ng/l um ein Vielfaches.

Der Eintrag von Substanzen, die in Konzentrationen von über einem Mikrogramm pro Liter in Stammabläufen und Durchtropfwasser auftreten, erfolgt über relativ geringe Entfernungen. Ferntransporte spielen für diese Wirkstoffe eine untergeordnete Rolle. Dies ließ sich daran zeigen, dass Bäume, die in wenigen Metern Abstand zueinander stehen bereits deutlich unterschiedlichen Einträgen ausgesetzt waren. Mit steigendem Abstand zur Ackerfläche, auf denen die entsprechenden Substanzen wahrscheinlich eingesetzt wurden, nahmen die Konzentrationen ab. Offensichtlich spielt auch die Lage der Buche innerhalb des Waldes eine entscheidende Rolle. Je näher die Buchen am Rand des Waldes und damit näher an den nächsten Ackerflächen standen umso höher waren die Einträge, die gefunden wurden. Befinden sich, wie im Tiergarten, im Umkreis von einigen Kilometern keine Äcker, nahm die Belastung der untersuchten Wasserproben sehr schnell ab. Bei Wirkstoffen, die in geringeren Konzentrationen auftraten, traten zwischen den Wäldern in Heiligenthal und in Betzendorf keine signifikanten Unterschiede auf. Lediglich die Proben, die im Tiergarten entnommen wurden wiesen deutlich geringere Konzentrationen auf. Da die untersuchten Bäume im Tiergarten sich innerhalb eines sehr ausgedehnten Waldstückes befanden könnte hier eine effektivere Filterung der Luft durch die Kronen die Ursache für die niedrigeren Konzentrationen sein.

Die Depositionen, die in den Wäldern gefunden wurden, sind substanzabhängig sehr unterschiedlich. Die höchsten Werte wurden dabei für das Kartoffelherbizid Prosulfocarb gefunden, das in Mengen zwischen 40 und 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ auftrat. Damit gehören Substanzen wie Prosulfocarb, Terbutylazin, Metolachlor und Isoproturon zu den Substanzen, die die Hauptbelastung von Wäldern mit anthropogenen organischen Schadstoffen darstellen. Lediglich einige polyaromatische Kohlenwasserstoffe wie Phenanthren und Fluoranthen wurden in vergleichbar hohen Mengen bis zu 200 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ in Wäldern nachgewiesen

(HORSTMANN 1998). Eine Aussage darüber, welche ökologische Relevanz diese Substanzen für das Ökosystem Buchenwald aufweisen, ist im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht möglich.

Eine Deposition von $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ entspricht $1 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ und damit etwa 1 ‰ der Menge, die zur Bekämpfung von Unkräutern in der Landwirtschaft eingesetzt werden. Ökotoxikologische Untersuchungen zeigen jedoch, dass jedoch bereits Depositionen von etwa $2 \mu\text{g}/\text{m}^2$ dieser Substanzen, wie sie in Regen- und Luftproben häufig gefunden werden, geeignet sind wesentliche physiologische Aktivitäten von Bäumen wie Chlorophyllbildung oder Photosyntheseraten zu beeinflussen (EVANS 1994). Da die Schädigung von Bäumen nicht auf einen einzelnen Umweltfaktor zurück geführt werden kann (VAN HERDEN 1994), muss die Belastung des Ökosystems Buchenwald mit modernen Pflanzenschutzmitteln als weiterer Stressfaktor neben schon bekannten wie Ozon (DIXON 1998, BORTIER 2000, LANDOLT 2000, BAUMGARTEN 2000), saurer Regen (MATZNER 1987, KREUTZER 1998), Trockenstress (SHI 1999, RASMUSSEN 1992) und klimatische Veränderungen (GUARDANS 2002) angesehen werden. Nur umfangreiche Untersuchungen unter definierten Bedingungen können die Frage nach der Relevanz einzelner Faktoren und der Summe all dieser Faktoren beantworten.

Es konnte auch gezeigt werden, dass die Kronen der Buchen die untersuchten Wirkstoffe aus der Atmosphäre herausfiltern. Die Depositionen, die unter dem Laubdach der Buchen gefunden wurden, lagen alle um den Faktor drei bis sechs höher als auf den benachbarten freien Wiesen.

Nicht bekannt ist bisher, in welchem Maße diese Substanzen in Buchenblätter hinein diffundieren und somit der Erfassung im Rahmen dieser Arbeit entzogen waren. Die für die Diffusion von Alachlor in Azaleenblätter bestimmte Diffusionsgeschwindigkeit von $3 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ lassen jedoch annehmen (BACCI 1990), dass dieser Anteil gering ist.

Nimmt man an, dass die in dieser Arbeit bestimmten Depositionen von etwa $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ als repräsentativ zu betrachten sind, so stellen die Böden von Buchenwäldern in Deutschland eine Senke für etwa 1.5 t Herbizide pro Jahr dar. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 3 dargelegten Ausbringungsmengen und Abdriftmessungen werden pro Jahr schätzungsweise zwischen 100 und 200 t Herbizide von Äckern verdriftet. Somit erreichen etwa 1 % der verdrifteten

Herbizide aus der Atmosphäre die Böden von Buchenwäldern. Wie hoch diese Depositionen in Fichtenwäldern sind untersuchte EPPLE (1997) in einem Bestand in der Nähe von München. Metolachlor, Prosulfocarb und Terbutylazin waren auch in dieser Untersuchung die Substanzen, die in den höchsten Konzentrationen gefunden wurden. Für jeden der drei Wirkstoffe wurden zwischen 20 und 30 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ im Durchtropfwasser gefunden. Die in dieser Arbeit in Buchenwäldern gemessenen Depositionen finden sich also auch in anderen Wäldern in vergleichbaren Größenordnungen. Bei einer Waldfläche von etwa 100 000 km^2 stellen Waldböden also eine Senke für schätzungsweise 10 t Pflanzenschutzmittel pro Jahr dar. In welchem Maße das Laubwerk und die Nadeln von Koniferen Pflanzenschutzmittel absorbieren ist bisher noch wenig erforscht. Erste Untersuchungen zeigen, dass polare Pflanzenschutzmittel in Wachsschichten von Koniferennadeln nachweisbar sind (HEDTKAMP 2002). Da anzunehmen ist, dass dies in gewissem Maße auch für Blätter von Buchen der Fall ist, stellen Wälder eine Senke dar, die in der bisherigen Diskussion über den Verbleib moderner Pflanzenschutzmittel in der Umwelt sicherlich unterbewertet wurde. Vor allem vor dem Hintergrund der Tatsache, dass immer noch sehr wenig über die Verteilung, den Abbau und die Senken luftgetragener Pflanzenschutzmittel bekannt ist, besteht an dieser Stelle dringend weiterer Forschungsbedarf.

Pflanzenschutzmittel sind in der Vergangenheit in einer Vielzahl von Umweltkompartimenten untersucht und in der Regel in den meisten auch nachgewiesen worden. Vor allem die Belastung aquatischer Ökosysteme wie Flüsse, Seen oder Grundwasser ist intensiv erforscht. Viele Arbeiten widmeten sich darüber hinaus der Quantifizierung von Abdriftmessungen. Ob und in welchem Maße diese Pflanzenschutzmittel in Wäldern deponiert werden, ist bisher allerdings weitestgehend unbekannt. Die Gründe dafür sind jedoch sehr spekulativ. Eine Ursache könnte die, im Vergleich zu Wasser aus Flüssen und Seen, schwierigere Matrix in Wäldern darstellen. Andererseits werden diese Substanzen in vielen Matrices, wie Böden, Obst, Früchten und Pflanzen, gemessen, die eine deutlich intensivere Probenaufarbeitung erfordern. Möglicherweise ist das Auftreten dieser Substanzen in Wäldern bisher als überhaupt nicht relevant erschienen, da sie in Luft und Wasser relativ kurze Halbwertszeiten besitzen. Zudem treten sie, wie diese Arbeit gezeigt hat, in

deutlich geringeren Konzentrationsbereichen auf als beispielsweise in Böden von Äckern, auf denen sie ausgebracht wurden.

Zudem hat die Erforschung neuartiger Waldschäden seit Beginn der 1990er Jahre deutlich abgenommen, da die öffentliche Diskussion darüber kaum noch eine Rolle spielt. Ende der 1980er und Anfang der 1990er Jahre nahmen Waldschäden einen breiten Raum in der öffentlichen, politischen und wissenschaftlichen Diskussion ein. Dieses Interesse hat seit Mitte der 1990er Jahre stark nachgelassen. Die Erforschung neuartiger Waldschäden ist seit dieser Zeit auf wenige Projekte wie das Solling- oder das Höglwaldprojekt beschränkt. Im Gegensatz dazu steht die Belastung von Grund- und Oberflächenwasser mit anthropogenen Schadstoffen sehr weit oben auf der politischen Agenda. Ursache dafür ist die Diskussion um Trinkwasser als zunehmend knapp werdende Ressource, die sich in einer Reihe legislativer Maßnahmen wie der neuen Wasserrahmenrichtlinie der Europäischen Union (EU 2000) und dem in jüngster Vergangenheit zwei Mal geänderten deutschen Wasserhaushaltsgesetz (WHG 1996) widerspiegelt. Diese legislativen Maßnahmen zwingen den Gesetzgeber eine regelmäßige Kontrolle aquatischer Umweltkompartimente durchzuführen. Auch die oben angeführten Messungen zum Abdriftverhalten von Pflanzenschutzmitteln sind gesetzlich vorgeschrieben und daher Gegenstand zahlreicher Untersuchungen (PflSchV 1998, PflSchG 1998).

Trotz allem muss es weiter die Aufgabe öffentlicher Forschung sein die Rolle von Wäldern als Senke luftgetragener Schadstoffe zu untersuchen. Angesichts der Tatsache, dass in Deutschland jährlich rund 30 000 Tonnen Pflanzenschutzmittel in die Umwelt ausgebracht werden, ist es unbedingt erforderlich mehr Wissen über den Verbleib dieser Substanzen in der Umwelt zu erlangen.

9. Literatur

- Abd-Alla, M.; Omar, S.; Karanxha, S. The impact of pesticides on arbuscular mycorrhizal and nitrogen-fixing symbiosis in legumes, *Appl. Soil Ecol.*, **2000**, *14*, 191-200.
- Aced, G.; Möckel, H. Liquidchromatographie, **1991**, VCH-Verlag, Weinheim.
- Aston, L.S.; Seiber, J.N. Exchange of airborne organophosphorus pesticides with pine needles, *J. Environ. Sci. Health*, **1996**, *B31*, 671-698.
- Atkinson, R.; Guicherit, R.; Hites, R.A.; Palm, W.-U.; Seiber, J.M.; de Voogt, P. Transformations of pesticides in the atmosphere: a state of the art, *Water, Air, Soil Pollut.*, **1999**, *115*, 219-243.
- Babić, S.; Petrović, M.; Kaštelan-Macan, M. Ultrasonic extraction of pesticides from soil, *J. Chromatogr. A*, **1998**, *823*, 3-9.
- Bacci, E.; Cerejeira, M.J.; Gaggi, C.; Chemello, G.; Calamari, D.; Vighi, M. Bioconcentration of organic chemical vapours in plant leaves: the azalea model, *Chemosphere*, **1990**, *21(4-5)*, 525-535.
- Baranowska, I.; Pieszko, C. Determination of selected herbicides and phenols in water and soils by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. Sci.*, **2000**, *38*, 211-218.
- Balinova A. Solid-phase extraction followed by high performance liquid chromatographic analysis for monitoring herbicides in drinking water, *J. Chromatogr.*, **1993**, *643*, 203-207.
- Barceló, D.; Hennion, M.C. Sampling of polar pesticides from water matrices. *Anal. Chim. Acta*, **1997**, *338*, 3-18.
- Bauer, K.H.; Knepper, T.P.; Maes, A.; Schatz, V.; Voihsel, M. Analysis of polar organic micropollutants in water with ion chromatography-electrospray mass spectroscopy, *J. Chromatogr. A*, **1999**, *837*, 117-128.
- Baumgarten, M.; Werner, H.; Häberle, K.-H.; Emberson, L.D.; Fabian, P.; Matussek, R. Seasonal ozone response of mature beech trees (*Fagus sylvatica*) at high altitude in the Bavarian forest (Germany) in comparison with young beech grown in the field and in phytotrons, *Environ. Poll.*, **2000**, *109*, 431-442.
- Bayer, Firmeninformation der Firma Bayer CropScience Deutschland GmbH zitiert nach: <http://www.bayercropscience.de/de/pf/>, Stand **2002**.

- BBA, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Verzeichnis der Wirkstoffe in zugelassenen Pflanzenschutzmitteln, **1999**, Saphir Verlag Ribbesbüttel.
- BBA, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft nach www.bba.de **2002**.
- Beier, C.; Hansen, K.; Gundersen, P. Spatial variability of throughfall fluxes in a spruce forest, *Environ. Poll.*, **1993**, *81*, 257-267.
- van den Berg, F.; Kubiak, R.; Benjey, W.G.; Majewski, M.S.; Yates, S.R.; Reeves, G.L.; Smelt, J.H.; van der Linden, A.M.A. Emission of pesticides into the air, *Water, Air Soil Poll.*, **1999**, *115*, 195-218.
- Bernhardt, A. Untersuchung zur Pestizidbelastung von Buchenstammabläufen, *Diplomarbeit, Universität Tübingen*, **2001**.
- Bester, K.; Hühnerfuss, H.; Neudorf, B.; Thiemann, W. Atmospheric deposition of triazine herbicides in northern Germany and the German bight (North Sea), *Chemosphere*, **1995**, *30 (9)*, 1639-1653.
- Blaser, P.; Zimmermann, S.; Luster, J.; Shotyk, W. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Swiss forest soils, *Sci. Total Environ.*, **2000**, *249*, 257-280.
- BMBF: Bundesministerium für Bildung und Forschung, *Forschung für den Wald*, **Juni 1999**, 67 f.
- BMVEL: Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft: Bericht über den Zustand des Waldes, **2001**, S.11.
- BMVEL: Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft: Ernährungs- und Agrarpolitischer Bericht der Bundesregierung, **2003a**.
- BMVEL: Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft: Bericht über den Zustand des Waldes, **2003b**.
- BVL: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, zitiert nach www.bvl.bund.de, Juni **2003**.
- Börner, H. Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz, Eugen Ulmer Verlag Stuttgart **1990**.
- Bortier, K.; de Temmermann, L.; Ceulemans, R. Effects of ozone exposure in open-top chambers on poplar (*Populus nigra*) and beech (*Fagus sylvatica*). a comparison, *Environ. Poll.*, **2000**, *109*, 509-516.

- Bossan, D.; Wortham, H.; Masclett, P. Atmospheric transport of pesticides adsorbed on aerosols. I. Photodegradation in simulated atmosphere. *Chemosphere*, **1995**, *30*, 21-29.
- Bossi, R.; Vejrup, K.V.; Mogensen, B.B.; Asman, W.A.H. Analysis of polar pesticides in rainwater in Denmark by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **2002**, *957*, 27-36.
- Brorström-Lunden, E.; Löfgren, C. Atmospheric fluxes of persistent semivolatile organic pollutants to a forest ecological system at the Swedish west coast and accumulation in spruce needles, *Environ. Poll.*, **1998**, *102*, 139-149.
- Bruins, A. Mechanistic aspects of electrospray ionisation, *J. Chromatogr. A*, **1998**, *794*, 345-357.
- Bucheli, T.D.; Müller, S.R.; Heberle, S.; Schwarzenbach, R.P. Occurrence and behaviour of pesticides in rainwater, roof runoff and artificial stormwater infiltration, *Environm. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, 3457-3464.
- Cairney, J.; Meharg, A. Influences of anthropogenic pollution on mycorrhizal fungal communities, *Environ. Poll.*, **1999**, *106*, 169-182.
- Cescatti, A.; Piutti, E. Silvicultural alternatives, competition and sensitivity to climate in a European beech forest, *For. Ecol. Manage.*, **1998**, *102*, 213-223.
- Chang, S.C.; Matzner, E. The effect of beech stemflow on spatial patterns of soil solution chemistry and seepage fluxes in a mixed beech/oak stand, *Hydrol. Process*, **2000a**, *14*, 135-144.
- Chang, S.C.; Matzner, E. Soil nitrogen turnover in proximal and distal stem areas of European beech trees, *Plant Soil*, **2000b**, *218*, 117-125.
- Chen, Z.M.; Zabik, M.J.; Leavitt, R.A. Comparative study of thin film photodegradative rates for 36 pesticides, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1984, *23*, 5-11.
- Chiron, S.; Abian, J.; Ferrer, M.; Sanchez-Baeza, F.; Messeguer, A.; Barceló, D. Comparative photodegradation rates of alachlor and bentazone in natural water and determination of breakdown products, *Environ. Tox. Chem.* 1995, *14*(8), 1287-1298.
- Choi, B.K.; Gusev, A.I.; Hercules, D.M. Quantitative LC-ESI-MS analysis for pesticides in a complex environmental matrix using external and internal standards, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **2000**, *77*(4), 305-322.

- Clement, R.E.; Yang, P.W. Environmental Analysis, *Anal. Chem*, **1999**, *71*, 257R-292R.
- Conradt, F. Untersuchung von Pestiziden im A_n-Horizont von Buchenwäldern mittels HPLC-MS, *Diplomarbeit, Universität Lüneburg*, **2003**.
- Crescenzi, C.; Di Corcia, A.; Guerriero, E.; Samperi, R. Development of a multiresidue method for analyzing pesticide traces in water based on solid-phase extraction and electrospray liquid chromatography mass spectrometry, *Environm. Sci. Technol.*, **1997**, *31*, 479-488.
- Di Corcia, A.; Nazzari, M.; Rao, R.; Samperi, R.; Sebastiani, E. Simultaneous determination of acidic and non-acidic pesticides in natural waters by liquid chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **2000**, *878*, 87-98.
- Cutini, A.; Matteucci, G.; Mugnozza, G.S. Estimation of leaf area index with the Li-Cor LAI 2000 in deciduous forests, *For. Ecol. Manage.*, **1998**, *195*, 55-65.
- DIN 32645, **1994**, Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze.
- Dixon, M.; Le Thiec, D.; Garrec, J.P. Reactions of Norway spruce and beech trees to 2 years of ozone exposure and episodic drought, *Environ. Exp. Bot.*, **1998**, *40*, 77-91.
- Dombusch, K. Pestizide im Boden, **1992**, *1. Aufl.*, VCH-Verlag Weinheim.
- Draper, W.M. Electrospray liquid chromatography quadrupole ion trap mass spectrometry determination of phenyl urea herbicides in water, *J. Agri. Food Chem.*, **2001**, *49*, 2746-2755.
- Dubus, I.; Hollis, J.; Brown, C. Pesticides in rainfall in Europe, *Environ. Poll.*, **2000**, *110*, 331-344.
- Dupas, S.; Guenu, S.; Pichon, V.; Montiel, A.; Welté, B.; Hennion, M.-C. Long-term monitoring of pesticides and polar transformation products in ground water using automated online trace-enrichment and liquid chromatography with diode array detection, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **1996**, *65*, 53-68.
- Dureja, P.; Walia, S.; Sharmak, K. Photolysis of isoproturon in aqueous solutions, *Toxicol. Environ. Chem.*, **1991**, *34*, 65-71.
- ECS: European committee for standardization, Water quality - Determination of selected plant treatment agents - Method using high performance liquid chromatography with UV detection after solid-liquid extraction, EN ISO 11369, **1997**.

- Entry, J.A.; Emmingham, W.H. Nutrient content and extractability in riparian soils supporting forests and grasslands, *Appl. Soil. Ecol.*, **1996**, *4*, 119-124.
- EPA: Environmental protection agency, Determination of phenylurea compounds in drinking water by solid phase extraction and high performance liquid chromatography with UV detection, EPA method 532 Revision 1.0, **2000**.
- Epple, J. Untersuchung zum Eintrag von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen in nicht landwirtschaftlich genutzte Bereiche innerhalb eines Agrarökosystemes, *Shaker Verlag Aachen*, **1997**, 109-115.
- Epple, J.; Maguhn, J.; Spitzauer, P.; Kettrup, A. Input of pesticides by atmospheric deposition, *Geoderma*, **2002**, *105*, 327-349.
- Ericksen, J.A.; Gustin, M.S.; Schorran, D.E.; Johnson, D.W.; Lindberg, S.E.; Coleman, J.S. Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage, *Atmos. Environ.*, **2003**, *37*, 1613-1622.
- Erismann, J.W.; Draaijers, G. Deposition to forests in Europe: most important factors influencing dry deposition and models used for generalisation, *Environ. Poll.*, **2003**, in press.
- EU: European Union Drinking Water Guideline, 98/83/EG, Brussels, **1998**.
- EU: Europäische Union, Richtlinie 2000/60/EG zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik, Brüssel, **2000**.
- Evans, S.P.; Del Re, A.A.M.; Trevisan, M.; Fumagalli, I.; Mignanego, L. The effect of pesticides on forest species, *Agrochimica*, **1994**, *38*, 58-72.
- Fischer, A. Forstliche Vegetationskunde, **1995**, Blackwell Wissenschaftsverlag GmbH, Berlin.
- Fischer, R.; Siebers, J.; Blacha-Puller, M. Methodenhandbuch Rückstandsanalytik, Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Heft 326, **1997**, Parey-Buchverlag Berlin.
- Ganzelmeier, H.; Rautmann, D.; Spangenberg, R.; Streloke, M.; Herrmann, M.; Wenzelburger, H.J.; Walter, H.F. Untersuchungen zur Abdrift von Pflanzenschutzmitteln – Ergebnisse eines bundesweiten Versuchsprogramms, *Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft*, **1995**, Heft 304.

- Gardner, D.S.; Branham, B.E. Mobility and dissipation of ethofumesate and halofenozide in turfgrasse and bare soil, *J. Agric. Food Chem.*, **2001**, *49*, 2894-2898.
- GATS – Übereinkommen über den Handel mit Dienstleistungen, BGBl **1994**, Teil 2, S. 1645.
- Glotvelty, D.E.; Taylor, A.W.; Isensee, A.R.; Jersey, J.; Glenn, S. Atrazine and simazine movement to Wye river estuary, *J. Environ. Qual.*, **1984**, *13* (1), 115-121.
- Goolsby, D.A.; Thurman, E.M.; Pomes, M.L.; Meyer, M.T.; Battaglin, W.A. Herbicides and their metabolites in rainfall: Origin, transport and deposition patterns across the midwestern and northeastern United States, 1990-1991, *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, *31*, 1325-1333.
- Gordon, A.M.; Chourmouzis, C.; Gordon, A.G. Nutrient inputs in litterfall and rainwater fluxes in 27-year old red, black and white spruce plantations in Central Ontario, Canada, *For. Ecol. Manage.*, **2000**, *138*, 65-78.
- Gower, C.; Rowell, D.L.; Nortcliff, S.; Wild, A. Soil acidification: comparison of acid deposition from the atmosphere with inputs from litter/soil organic layer, *Geoderma*, **1995**, *66*, 85-98.
- Grass, B.; Wenclawiak, B.W.; Rüdell, H. Influence of air velocity, air temperature and air humidity on the volatilisation of trifluralin from soil, *Chemosphere*, **1994**, *28* (3), 491-499.
- Guardans, R. Estimation of climate change influence on the sensitivity of trees in Europe to air pollution concentrations, *Environ. Sci. Policy*, **2002**, *5*, 319-333.
- Hagenmaier, H.-P.; Krauß, P. Attempts to balance transport and fate of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans for Baden-Württemberg. Organohalogen Compounds, **1993**, *12*, 81-84.
- Hall, J.K.; Mumma, R.O.; Warrs, D.W. Leaching and runoff losses of herbicides in a tilled and untilled field, *Agric., Ecosyst. Environ.*, **1991**, *37*, 303-214.
- Hasall, K.A. The biochemistry and uses of pesticides, VCH-Verlag Weinheim, 2nd Edition, **1990**.
- Hennion, M.C. Graphitized carbons for solid-phase extraction, *J. Chromatogr. A*, **2000**, *885*, 73-95.

- van Herden, K.; Yanai, R.D. Effects of stress on forest growth in models applied to the Soling spruce site, *Ecol. Model.*, **1995**, *83*, 273-282.
- Hedtkamp, S. Untersuchung von Pestiziden in Koniferennadeln, *Diplomarbeit, Universität Lüneburg*, **2002**.
- Hiatt, M.H.; Leaves as an indicator of exposure to airborne volatile organic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33*, 4126-4133.
- Hidalgo, C.; Sancho, J.; López, F.; Hernández, F. Automated determination of Phenylcarbamate herbicides in environmental waters by on-line trace enrichment and reversed-phase liquid chromatography-diode array detection, *J. Chromatogr. A*, **1998**, *823*, 121-128.
- Hock, B.; Elstner, E.F. *Schadwirkungen auf Pflanzen*, BI Wissenschaftsverlag Mannheim, 2. Auflage **1988**.
- Hock, B.; Fedtke, C.; Schmidt, R.R. *Herbizide*, Georg-Thieme-Verlag Stuttgart, **1995**.
- Hoefele, J. Die globale Vermarktung von Wissen und Bildung, *Die Zeit*, **2002**, *13*, Art. 19.
- Hogendoorn, E.; van Zoonen, P. Recent and future developments of liquid chromatography in pesticide trace analysis, *J. Chromatogr. A*, **2000**, *892*, 435-453.
- Hornbuckle, K.C.; Eisenreich, S.J. Dynamics of gaseous semivolatile organic compounds in a terrestrial ecosystem – effects of diurnal and seasonal climate variations, *Atmos. Environ.*, **1996**, *30(23)*, 3935-3945.
- Horstmann, M.; McLachlan, M.S. Evidence of a novel mechanism of semivolatile organic compound deposition in coniferous forests, *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, *30*, 1794-1796.
- Horstmann, M.; McLachlan, M.S. Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to two forest canopies, *Atmos. Environ.*, **1998**, *32(10)*, 1799-1809.
- Huck, C.W.; Bonn, G.K. Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction, *J. Chromatogr. A*, **2000**, *885*, 51-72.
- Hüskes, R.; Levsen, K. Pesticides in rain, *Chemosphere*, **1997**, *35(12)*, 3013-3024.
- Hulpke, H.; Hartkamp, H.; Tölg, G. *Analytische Chemie für die Praxis*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1988**.

- IVA: Industrieverband Agrar, Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, BLV Verlagsgesellschaft mbH, München, 2. Auflage, **1990**.
- IVA: Industrieverband Agrar: Mengenmäßig bedeutende Wirkstoffe in der Bundesrepublik Deutschland, **2000**.
- IVA: Industrieverband Agrar: Jahresbericht 2001/2002, IVA e.V., **2002**.
- Jeannot, R.; Sabik, H.; Sauvard, E.; Genin, E. Application of liquid chromatography with mass spectrometry combined with photodiode array detection and tandem mass spectrometry for monitoring pesticides in surface waters, *J. Chromatogr. A*, **2000**, 879, 51-71.
- Jensen, P.K.; Jørgensen, L.N.; Kirknel, E. Biological efficacy of herbicides and fungicides applied with low-drift and twin-fluid nozzles, *Crop Protection*, **2001**, 20, 57-64.
- Joermann, G. Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit Braunschweig, persönliche Mitteilung **18.03.2003**.
- Kalusche, D. Ökologie in Zahlen, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, **1996**.
- Kandler, O.; Innes, J.L. Air pollution and forest decline in central Europe, *Environ. Poll.*, **1995**, 90(2), 171-180.
- Kazda, M.; Glatzel, G. Schwermetallanreicherung und Schwermetallverfügbarkeit im Einsickerungsbereich von Stammablaufwasser in Buchenwäldern (*Fagus sylvatica*) des Wienerwaldes, *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.*, **1984**, 151, 227-237.
- Kladivko, E.J.; van Scoyoc, G.E.; Monke, E.J.; Oates, K.M.; Pask, W. Pesticide and nutrient movement into subsurface tile drains on a silt loam soil in Indiana, *J. Environ. Qual.*, **1991**, 20, 264-270.
- Klöppel, H.; Haider, J.; Kördel, W. Herbicides in surface runoff: a rainfall simulation on small plots in the field, *Chemosphere*, **1994**, 28 (4), 649-662.
- Klöppel, H.; Kördel, W. Pesticide volatilization and exposure of terrestrial ecosystems, *Chemosphere*, **1997**, 35 (6), 1271-1289.
- Koch, A.S.; Matzner, E. Heterogeneity of soil and soil solution chemistry under Norway spruce (*Picea abies* Karst.) and European beech (*Fagus sylvatica* L.) as influenced by distance from the stem basis, *Plant Soil*, **1993**, 151, 227-237.

- Kopeszki, H. An active bioindication method for the diagnosis of soil properties using Collembola, *Pedobiologia*, **1997**, 41, 159-166.
- Kördel, W.; Klöppel, H. Runoff-Versuche an Großparzellen, in: Pflanzenschutzmitteleinträge in Oberflächengewässer durch Runoff und Drainung, *Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft*, **1997**, Heft 330, 31-38.
- Kreuger, J. Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Sweden, 1990-1996, *Sci. Total Environ.*, **1998**, 216, 227-251.
- Kreutzer, K.; Beier, C.; Bredemeier, M.; Blanck, K.; Cummins, T.; Farrell, E.P.; Lammersdorf, N.; Rasmussen, L.; Rothe, A.; de Visser, P.H.B.; Weis, W.; Weiß, T.; Xu, Y.-J. Atmospheric deposition and soil acidification in five coniferous forest ecosystems: a comparison of the control plots of the EXMAN sites, *For. Ecol. Manage.*, **1998**, 101, 125-142.
- Kubiak, R.; Maurer, T., Eichhorn, K.W. Testing the volatility of ¹⁴C-labelled pesticides from plant and soil surfaces under controlled conditions, *Proceedings of the 8th EWRS Symposium "Quantitative approaches in weed and herbicide research and their practical application"*, **1993**, 551-558.
- Landberatung Nordost-Niedersachsen: Leitfaden 2000, *Düngung und Pflanzenschutz*, **Feb.2000**, 7. Aufl..
- Landolt, W.; Bühlmann, U.; Bleuel, P.; Bucher, J.B. Ozone exposure-response relationships for biomass and root/shoot ratio of beech (*Fagus sylvatica*), ash (*Fraxinus excelsior*), Norway spruce (*Picea abies*) and Scots pine (*Pinus sylvestris*), *Environ. Poll.*, **2000**, 109, 473-478.
- Lange, H. Agrarchemie, Verlag Harry Deutsch, Frankfurt/Main, 3. Auflage, **1986**.
- Legrand, M.F.; Costentin, E.; Bruchet, A. Occurrence of 38 pesticides in various french surface and ground waters, *Environ. Technol.*, **1991**, 12, 985-996.
- Limbach, J. Autonomie und Reform, Gastvortrag auf der Jahrestagung der Hochschulrektorenkonferenz, Mannheim, Mai **2001**, nach: www.hrk.de.
- Lindner, M.; Bugmann, H.; Lasch, P.; Flechsig, M.; Cramer, W. Regional impacts of climatic change on forests in the state of Brandenburg, Germany, *Agr. Forest Meteorol.*, **1997**, 84, 123-135.
- Liška, I.; Bíliková, K. Stability of polar pesticides on disposable solid-phase extraction precolumns, *J. Chromatogr. A*, **1998**, 795, 61-69.

- Lode, O.; Eklo, O.M.; Holen, B.; Svensen, A.; Johnsen, Å.M. Pesticides in precipitation in Norway, *Sci. Total Environ.*, **1995**, 160/161, 421-431.
- Lösch, R. Wasserhaushalt der Pflanzen, Quelle & Meyer Verlag, Wiebelsheim, 1. Auflage, **2001**.
- Lopez-Avila, V. Sample preparation for environmental analysis, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **1999**, 29(3), 195-230.
- Mahendrappa, M.K. Partitioning of rainwater and chemicals into throughfall and stemflow in different forest stands, *For. Ecol. Manage.*, **1990**, 30, 65-72.
- Majewski, M.S.; Foremann, W.T.; Goolsby, D.A. Pesticides in the atmosphere of the Mississippi river valley, part I – rain, *Sci. Total Environ.*, **2000**, 248, 201-212.
- Mansfield, T.A.; Whitmore, M.E.; Pande, P.C.; Freer-Smith, P.H. Responses of herbaceous and woody plants to the dry deposition of SO₂ and NO₂, in: Hutchinson, T.C.; Meema, K.M. Effects of atmospheric pollutants on forests, wetlands and agricultural ecosystem, Springer-Verlag, Berlin, **1987**, 132-144.
- Marschner, B.; Gensior, A.; Fischer, U. Response of soil solution chemistry to recent declines in atmospheric deposition in two forest ecosystems in Berlin, Germany, *Geoderma*, **1998**, 83, 83-101.
- Martinez, R.C.; Gonzalo, E.R.; Laespada, M.E.F.; San Roman, F.J.S. Evaluation of surface and ground-water pollution due to herbicides in agricultural areas of Zamora and Salamanca (Spain), *J. Chromatogr. A*, **2000**, 869, 471-480.
- Matschke, J.; Amenda, R. Absterben von Wurzelspitzen bei Gehölzen durch herbizide Wirkstoffe, *Allg. Forstztg.*, **1995**, 20, 1100-1104.
- Matzner, E.; Ulrich B. Results of studies on forest decline in northwest Germany; in: Hutchinson, T.C.; Meema, K.M. Effects of atmospheric pollutants on forests, wetlands and agricultural ecosystems, Springer-Verlag Berlin, **1987**, 25-42.
- McLachlan, M.; Horstmann, M. Forests as filters for airborne pollutants: a model, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32, 413-420.
- McLachlan, M. Framework for the interpretation of measurements of SOCs in plants, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 33, 1799-1804.
- Meharg, A.A., Cairney, J.W.G. Ectomycorrhizas – extending the capabilities of rhizosphere remediation, *Soil Biol. Biochem.*, **2000**, 32, 1475-1484.

- Millet, M.; Wortham, H.; Sanusi, A.; Mirabel, P. A Multiresidue method for determination of trace levels of pesticides in air and water, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **1996**, *31*, 543-556.
- Minero, C.; Pramauro, E.; Pelizetti, E. Photosensitized transformations of atrazine under simulated sunlight in aqueous humic acid solution, *Chemosphere*, **1992**, *24(11)*, 1597-1606.
- Mogadati, P.; Louis, J.B.; Rosen, J.D. Multiresidue determination of pesticides in high-organic-content soils by solid-phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry, *J. AOAC Intern.*, **1999**, *82 (3)*, 705-715.
- Molina, M.; Grasso, P.; Benfenati, E.; Barceló, D. Determination and stability of phenmedipham, ethofumesate and fenamiphos in ground water samples using automated solid phase extraction cartridges followed by liquid chromatography high flow pneumatically assisted electrospray mass spectrometry, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **1996**, *65*, 69-82.
- Moreno Marcos, G.; Gallarado Lancho, J.F. Atmospheric deposition in oligotrophic *Quercus pyrenaica* forests: implications for forest nutrition, *For. Ecol. Manag.*, **2002**, *171*, 19-29.
- Moza, P.N.; Hustert, K.; Pal, S.; Sukul, P. Photocatalytic decomposition of pendimethalin and alachlor, *Chemosphere*, **1992**, *25(11)*, 1675-1682.
- Müller, F. *Agrochemicals*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2000**.
- Müller, S.R. Quantifying the dynamics of pesticides in natural waters, *Chimia*, **1997**, *51*, 753-755.
- Nations, B. K.; Hallberg, G.R. Pesticides in Iowa Precipitation, *J. Environ. Qual.*, **1992**, *21*, 486-492.
- Ng, H.Y.F.; Clegg, S.B. Atrazine and Metolachlor losses in runoff events from an agricultural watershed: the importance of runoff components, *Sci. Total Environ.*, **1997**, *193*, 215-228.
- Niessen, W.M.A. Advances in instrumentation in liquid chromatography-mass spectrometry and related liquid-introduction techniques, *J. Chromatogr. A*, **1998**, *794*, 407-435.
- Niessen, W.M.A. State-of-the-art in liquid chromatography-mass spectroscopy, *J. Chromatogr. A*, **1999**, *856*, 179-197.

- Niesser, G.; Buchberger, W.; Eckerstorfer, R. Multiresidue screening methods for the determination of pesticides in plant materials, *J. Chromatogr. A*, **1999**, *846*, 341-348.
- Nießlein, E. Stand der Ursachenforschung; in: Nießlein, E.; Voss, G. Was wir über das Waldsterben wissen, Deutscher Institutsverlag GmbH, Köln, **1985**, 26-62.
- Novak, J.M.; Watts, D.W. Evaluation of C₁₈ solid phase extraction cartridges for the isolation of selected pesticides and metabolites, *J. Environ. Sci. Health*, **1997**, *B32(4)*, 565-581.
- Otto, M. Analytische Chemie, VCH-Verlag, Weinheim, **1995**.
- Palm, W.-U.; Elend, M.; Krueger, H.-U.; Zetsch, C. OH radical reactivity of airborne terbuthylazine adsorbed on inert aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, **1997a**, *31*, 3389-3396.
- Palm, W.-U. ;Millet, M. ;Zetsch, C. Photochemical reactions of met amitron, *Chemosphere*, **1997b**, *35*, 1117-1130
- Paoletti, E. UV-B and acid rain effects on beech (*Fagus sylvatica* L.) and holm oak (*Quercus ilex* L.) leaves, *Chemosphere*, **1998**, *36 (4-5)*, 835-840.
- Parilla, P.; Martinez Vidal, J.L.; Martinez Galera, M.; Frenich, A.G. Simple and rapid screening procedure for pesticides in water using SPE and HPLC/DAD detection, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **1994**, *350*, 633-637.
- Perkow, W.; Ploss, H. Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Parey-Buchverlag Berlin, 3. Aufl., **1999**.
- PflSchG-Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz) in der Fassung der Bekanntmachung vom 14. Mai 1998 (BGBl. I S. 971), zuletzt geändert durch Artikel 4 des Gesetzes zur Neuorganisation des gesundheitlichen Verbraucherschutzes und der Lebensmittelsicherheit vom 6. August 2002 (BGBl. I S. 3082, 3087), **1998**.
- PflSchV.-Verordnung über Pflanzenschutzmittel und Pflanzenschutzgeräte (Pflanzenschutzmittelverordnung) in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. August 1998 (BGBl. I S. 2161) zuletzt geändert durch Verordnung vom 9. November 2001 (BGBl. I S. 3031, 2002 I S. 559), **1998**.
- Pichon, V. Solid-phase extraction for multiresidue analysis of organic contaminants in water, *J. Chromatogr. A*, **2000**, *885*, 195-215.

- van Pul, W.A.J.; Bidleman, T.F.; Brorström-Lundén, E.; Builtjes, P.J.H.; Dutchak, S.; Duyzer, J.H.; Gryning, S.E.; Jones, K.C.; van Dijk, H.F.G.; van Jaarsveld, J.H.A. Atmospheric transport and deposition of pesticides: an assessment of current knowledge, *Water, Air Soil Poll.*, **1999**, *115*, 245-256.
- Reynhardt, E.C.; Riederer, M. Structures and molecular dynamics of plant waxes, *Eur. Biophys. J.*, **1994**, *23*, 59-70.
- Rasmussen, L.; Beier, C.; de Visser, P.; van Breemen, N.; Kreutzer, K.; Schierl, R.; Bredemeier, M.; Raben, G.; Farrell, E.P. The „EXMAN“ Project experimental manipulations of forest ecosystems; in: Teller, A.; Mathy, P.; Jeffers, J.N.R. Responses of forest ecosystems to environmental changes, *Publication No. EUR 13902 EN of the Commission of the European Community*, The Alden Press Ltd, Oxford, **1992**, 325-334.
- Reuter, S.; Ilim, M.; Munch, J.; Andreux, F.; Scheunert, I. A model for the formation and degradation of bound residues of the herbicide ¹⁴C-isoproturon in soil, *Chemosphere*, **1999**, *39* (4), 627-639.
- Riederer, M. Estimating partitioning and transport of organic chemicals in the foliage/atmosphere system: discussion of a fugacity-based model, *Environ. Sci. Technol.*, **1990**, *24*, 829-837.
- Rüdel, H. Volatilisation of pesticides from soil and plant surfaces, *Chemosphere*, **1997**, *35* (1/2), 143-152.
- Sabik, H.; Jeannot, R.; Rondeau, B. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products in ground and surface waters, *J. Chromatogr. A*, **2000**, *885*, 217-236.
- Sah, S.P. Vergleich des Stoffhaushaltes zweier Buchenwaldökosysteme auf Kalkgestein und Bundsandstein, *Ber. Forschung. Waldökosysteme/Waldsterben Univ. Göttingen, Reihe A*, **1990**, *59*, 1-140.
- Sánchez-Brunete, C.; Pérez, R.A.; Miguel, E.; Tadeo, J.L. Multiresidue herbicide analysis in soil samples by means of extraction in small columns and gas chromatography with nitrogen-phosphorus and mass spectrometric detection, *J. Chromatogr. A*, **1998**, *823*, 17-24
- Sawicka-Kapusta, K.; Zakrzewska, M.; Bajorek, K.; Gdula-Argasińska, J. Input of heavy metals to the forest floor as a result of Cracow urban pollution, *Environ. Int.*, **2003**, *28*, 691-698.

- Schneider, M.; Hertl, P.; Düfer, B. Pflanzenschutzmittelabschwemmung von landwirtschaftlichen Flächen – eine Literaturlauswertung und Betrachtung, in: Pflanzenschutzmitteleinträge in Oberflächengewässer durch Runoff und Drainung, *Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft*, **1997**, Heft 330, 63-86.
- Schönherr, J.; Riederer, M. Foliar penetration and accumulation of organic chemicals in plant cuticles, *Rev. Environ. Cont. Toxicol.*, **1989**, 108, 1-70.
- von Schroeder, J., Reuss, C., Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch und die Oberharzer Hüttenrauchschäden, Verlag von Paul Parey, Berlin, **1883**.
- Schroll, R.; Dörfler, U.; Scheunert, I. Volatilization and mineralization of ¹⁴C-labelled pesticides on lysimeter surfaces, *Chemosphere*, **1999**, 39 (4), 595-602.
- Shi, L.; Hampp, R.; Nehls, U. Mykorrhizierung und Stresstoleranz von Ökotypen der Buche (*Fagus sylvatica* L.), *Zwischenbericht anlässlich des Statusseminars des BWPLUS am 09. und 10. März 1999 im Forschungszentrum Karlsruhe*, **1999**, 1-11.
- Siebers J.; Gottschild D.; Nolting H.G. Pesticides in precipitation in Northern Germany, *Chemosphere*, **1994**, 28, 1559-1570.
- Simonich, S.L.; Hites, R.A. Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere, *Nature*, **1994a**, 370, 49-51.
- Simonich, S.L.; Hites, R.A. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, **1994b**, 28, 939-943
- Stork, A.; Witte, R.; Führ, F. A wind tunnel for measuring the gaseous losses of environmental chemicals from the soil/plant system under field-like conditions, *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, **1994**, 1 (4), 234-245.
- Syngenta, Firmeninformation der Firma Syngenta Agro GmbH zitiert nach: <http://www.syngenta.de>, Stand **2002**.
- Trevisan, M.; Montepiani, C.; Ragozza, L.; Bartoletti, C.; Ioannilli, E.; Del Re, A.A.M. Pesticides in rainfall and air in Italy, *Environ. Poll.*, **1993**, 80, 31-39.
- TrinkwV 2001, Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, *Bundesratsdrucksache 721/00*, **2001**.
- Umlauf, G.; Hauk, H.; Reissinger, M. Deposition of semivolatile organic compounds to spruce needles, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **1994**, 1(4), 209-222.

- Unsworth, J.B.; Wauchope, R.D.; Klein, A.W.; Dorn, E.; Zeeh, B.; Yeh, S.M.; Akerblom, M.; Racke, K.D.; Rubin, B. Significance of the long range transport of pesticides in the atmosphere, *Pure Appl. Chem.*, **1999**, *71* No.7, 1359-1383.
- Viana, E.; Redondo, M.J.; Font, G.; Moltó, J.C. Disks versus columns in the solid-phase extraction of pesticides from water, *J. Chromatogr. A*, **1996**, *733*, 267-274.
- Weiss, P.; Lorbeer, G.; Scharf, S. Regional aspects and statistical characterisation of the load with semivolatile organic compounds at remote austrian sites, *Chemosphere*, **2000**, *40*, 1159-1171.
- Wells, M.J.M.; Yu, L.Z. Solid-phase extraction of acidic herbicides, *J. Chromatogr. A.*, **2000**, *885*, 237-250.
- Wenzel, K.-D.; Manz, M.; Hubert, A.; Schüürmann, G. Fate of POPs (DDX, HCHs, PCBs) in upper soil layers of pine forests, *Sci. Total. Environ.*, **2002**, *286*, 143-154.
- WHG-Wasserhaushaltsgesetz (BGBl. 1996 I, S. 169,5 zuletzt geändert durch G. v. 27.07.2001, BGBl. 2001 I, 2004 und durch G. v. 20.09.2001, BGBl. 2001 I, S. 2334), **1996**.
- Wittig, R.; Neite, H. Acid indicators around the trunk base of *Fagus sylvatica* in limestone and loess beechwoods: distribution pattern and phytosociological problems, *Vegetatio*, **1985**, *64*, 113-119.

10. Anhang

Tabelle A1: Beprobte Regenereignisse und Volumina in ml im Sommer 2001

Datum	WR1	WR2	WR3	WR4	R-WR1	R-WR2
04.05.01	334	k.P. ⁽¹⁾	k.P. ⁽²⁾	1111	627	165 ⁽¹⁾
16.05.01	4303	275	690	3093	533	880
12.06.01				208	773	761
22.06.01 mittag					845	798
22.06.01 abend	143	200	k.P. ⁽¹⁾	1503	971	1020
28.06.01 mittag	82	51	188	64	691	699
28.06.01 abend	ÜL	341	2564	ÜL	1111	1241
13.07.01	ÜL	842	ÜL	ÜL	1316	1256

⁽¹⁾ Trichter verstopft oder verrutscht

⁽²⁾ Probenverlust durch beschädigte Rinne

ÜL = Überlauf (V>2500 ml)

Tabelle A2: Beprobte Regenereignisse und Volumina in ml im Herbst 2001

Datum	WR1	WR1DI	WR1DA	WR2	WR2DI	WR2DA
30.08.01	ÜL	1130	1094	ÜL	1034	1062
03.09.01	ÜL	972	1017	ÜL	847	950
31.10.01	<50	<50	<50	<50	<50	<50
05.11.01	973	541	611	763	372	462
21.11.01	k.P. ⁽³⁾	1220	1215	k.P. ⁽³⁾	1080	1100

Tabelle A2: Beprobte Regenereignisse und Volumina in ml im Herbst 2001
(Fortsetzung)

Datum	WR3	WR4	R-WR1	R-WR2
30.08.01	k.P. ⁽²⁾	ÜL	ÜL	2297
03.09.01	ÜL	k.P. ⁽²⁾	ÜL	ÜL
31.10.01	<50	<50	534	609
05.11.01	-	-	1002	1126
21.11.01	-	-	k.P. ⁽³⁾	k.P. ⁽³⁾

⁽¹⁾ Trichter verstopft oder verrutscht

⁽²⁾ Probenverlust durch beschädigte Rinne

⁽³⁾ Probenverlust durch zerstörte Flaschen (Frost)

ÜL = Überlauf (V>2500 ml)

Tabelle A3: Wassermengen in l/m², die in den Durchtropfeimern an WR1 im
Herbst 2001 aufgefangen wurden

	W1	W2	W3	W4	WSW1	WSW2	WSW3
31.10.01	7.83	3.58	3.01	10.36	5.57	3.28	6.36
05.11.01	3.01	6.87	3.67	4.80	2.99	3.16	2.65
21.11.01	14.97	16.29	19.21	22.60	11.45	13.25	15.39

	SW1	SW2	SW3	S1	S2	S3	SO1	SO2	SO3
31.10.01	5.77	7.47	14.32	9.53	10.92	10.06	9.47	8.25	6.32
05.11.01	3.04	3.22	2.77	3.20	3.77	3.58	2.77	3.04	3.57
21.11.01	11.25	13.22	18.04	17.14	16.38	16.48	17.15	16.07	16.25

	O1	O2	O3	NO1	NO2	NW1	NW2	NW3
31.10.01	-	-	6.14	8.55	5.39	9.19	11.83	9.61
05.11.01	2.26	2.45	4.24	1.32	1.60	4.61	4.33	2.73
21.11.01	18.27	15.07	17.33	15.82	15.25	20.72	16.76	21.85

Tabelle A4: ermittelte Konzentrationen in ng/L in Stammabläufen und Regen im Jahr 2001

		04.05.	16.05.	12.06.	22.06.m.	22.06.a.	28.06.m.	28.06.a.
Metolachlor	R-WR1	0	0	0	41	15	0	58
	R-WR2	0	0	0	38	44	0	39
	WR1	0	0	k.P.	k.P.	157	0	0
	WR2	k.P.	0	k.P.	k.P.	148	0	0
	WR3	k.P.	0	k.P.	k.P.	k.P.	0	0
	WR4	0	0	0	k.P.	118	0	0
Terbuthylazin	R-WR1	0	0	16	48	0	0	3
	R-WR2	0	0	8	64	5	0	1
	WR1	0	48	k.P.	k.P.	12	0	22
	WR2	k.P.	0	k.P.	k.P.	23	0	21
	WR3	k.P.	14	k.P.	k.P.	k.P.	75	53
	WR4	0	22	135	k.P.	35	0	32
Prosulfocarb	R-WR1	363	29	0	8	0	0	0
	R-WR2	319	20	0	8	0	0	0
	WR1	183	25	k.P.	k.P.	0	0	0
	WR2	k.P.	0	k.P.	k.P.	0	0	0
	WR3	k.P.	36	k.P.	k.P.	k.P.	0	0
	WR4	106	41	0	k.P.	0	0	0
Isoproturon	R-WR1	0	33	50	31	4	17	12
	R-WR2	0	24	11	21	8	0	8
	WR1	0	43	k.P.	k.P.	41	129	23
	WR2	k.P.	36	k.P.	k.P.	35	111	37
	WR3	k.P.	25	k.P.	k.P.	k.P.	39	19
	WR4	0	33	47	k.P.	14	117	22

Tabelle A4: ermittelte Konzentrationen in ng/L in Stammabläufen und Regen im Jahr 2001 (Fortsetzung)

		13.07.	30.08.	03.09.	31.10.	05.11.	21.11.
Metolachlor	R-WR1	0	0	0	0	0	0
	R-WR2	0	0	0	0	0	k.P
	WR1	117	0	0	k.P	0	k.P
	WR2	94	0	0	k.P	0	k.P
	WR3	64	0	0	k.P	k.P	k.P
	WR4	90	0	0	k.P	0	k.P
Terbuthylazin	R-WR1	0	0	0	0	0	0
	R-WR2	0	0	0	0	0	k.P
	WR1	23	0	0	k.P	0	k.P
	WR2	14	0	0	k.P	0	k.P
	WR3	8	0	0	k.P	k.P	k.P
	WR4	12	0	0	k.P	0	k.P
Prosulfocarb	R-WR1	0	0	0	67	0	82
	R-WR2	0	0	0	31	0	k.P
	WR1	0	0	0	k.P	0	k.P
	WR2	0	0	0	k.P	1122	k.P
	WR3	0	0	0	k.P	k.P.	k.P
	WR4	0	0	0	k.P	87	k.P
Isoproturon	R-WR1	7	0	0	7	0	0
	R-WR2	6	0	0	8	0	k.P
	WR1	19	0	0	k.P	0	k.P
	WR2	15	0	17	k.P	35	k.P
	WR3	11	0	0	k.P	k.P.	k.P
	WR4	10	0	16	k.P	1	k.P

Tabelle A5: ermittelte Konzentrationen in ng/L im Durchtropfwasser im Jahr 2001

		30.08.01	03.09.01	05.11.01	21.11.01
Isoproturon	R-WR1	0	0	0	82
	WR1DI	0	0	207	255
	WR1DA	0	0	904	195
	WR2DI	0	0	292	268
	WR2DA	0	0	407	k.P.
Prosulfocarb	R-WR1	0	0	0	0
	WR1DI	0	9	11	0
	WR1DA	0	0	28	0
	WR2DI	0	11	14	0
	WR2DA	0	12	15	k.P.

Tabelle A6: Probenahmedaten und bestimmte Wassermengen im Jahr 2002 in Heiligenthal; WR1 und WR2 in Liter; WR1DI, WR1DA, WR2DI, WR2DA und R-WR1 in Liter/m²

Datum	WR1	WR1DI	WR1DA	WR2	WR2DI	WR2DA	R-WR1
15.04.02	30.34	14.39	14.92	47.34	10.82	14.12	15.11
28.04.02	0.19	10.77	10.89	2.57	10.50	11.23	1.62
19.05.02	11.20	3.07	2.56	1.93	2.07	2.61	0.38
23.05.02	21.96	12.66	16.57	29.98	15.26	16.39	19.28
01.06.02	22.90	10.19	8.98	16.95	9.09	11.04	10.57
12.06.02	10.31	8.88	8.13	0.88	6.50	7.55	15.66
23.06.02	38.31	5.72	8.72	17.81	6.60	8.30	12.35
08.08.02	1331.35	18.31	19.95	21.62	16.97	19.08	21.22

Tabelle A6: Probenahmedaten und bestimmte Wassermengen im Jahr 2002 in Heiligenthal; WR1 und WR2 in Liter; WR1DI, WR1DA, WR2DI, WR2DA und R-WR1 in Liter/m² (Fortsetzung)

Datum	WR1	WR1DI	WR1DA	WR2	WR2DI	WR2DA	R-WR1
22.09.02	1.66	3.49	4.41	0.38	2.40	3.80	6.29
05.10.02	71.20	20.72	21.33	44.44	20.80	17.98	22.73
14.10.02	6.63	3.36	4.01	1.01	3.47	3.62	4.66
26.10.02	118.27	25.11	25.23	16.19	22.29	24.23	22.76
03.11.02	71.11	19.04	20.85	32.85	20.33	23.99	15.87
10.11.02	24.81	13.60	13.30	30.50	13.34	13.30	13.82
16.11.02	14.10	17.80	17.48	38.20	17.75	17.57	18.76
23.11.02	10.74	6.30	6.96	19.97	6.79	6.18	2.36

Tabelle A7: Probenahmedaten und bestimmte Wassermengen im Jahr 2002 in Betzendorf; WM1 und WM2 in Liter, WM1DI, WM1DA, WM2DI, WM2DA und R-WM in Liter/m²

Datum	WM1	WM1DI	WM1DA	WM2	WM2DI	WM2DA	R-WM
15.04.02	47.81	9.31	9.78	2.83	10.21	9.79	-
28.04.02	2.84	10.97	11.63	47.83	11.16	11.36	-
19.05.02	11.24	3.58	3.75	6.30	2.67	3.22	-
23.05.02	167.99	13.42	14.09	48.37	13.62	13.42	-
01.06.02	102.28	25.57	24.97	157.52	25.44	25.31	-
12.06.02	21.33	12.86	14.95	15.36	13.19	14.47	-
23.06.02	18.64	10.55	11.57	70.51	8.37	9.72	22.10
08.08.02	685.17	25.49	25.51	1242.35	25.50	25.58	-

Tabelle A7: Probenahmedaten und bestimmte Wassermengen im Jahr 2002 in Betzendorf; WM1 und WM2 in Liter, WM1DI, WM1DA, WM2DI, WM2DA und R-WM in Liter/m² (Fortsetzung)

Datum	WM1	WM1DI	WM1DA	WM2	WM2DI	WM2DA	R-WM
22.09.02	24.82	8.96	8.48	0.00	6.48	8.41	17.87
05.10.02	35.36	20.42	22.83	0.00	18.01	20.85	39.97
14.10.02	10.33	3.07	3.53	12.89	3.38	4.13	7.02
26.10.02	286.95	19.48	22.98	143.15	25.36	25.64	46.47
03.11.02	10.06	22.94	24.30	44.97	0.00	24.73	36.40
10.11.02	241.37	15.77	11.23	82.38	18.02	15.20	30.22
16.11.02	77.57	23.76	17.05	47.77	23.47	0.00	39.97
23.11.02	50.93	6.54	7.20	23.49	6.29	7.99	9.81

Tabelle A8: Probenahmedaten und bestimmte Wassermengen im Jahr 2002 in Tiergarten; SP in Liter, SPDI, SPDA und R-SP in Liter/m²

Datum	SP	SPDI	SPDA	R-SP
19.05.02	15.61	-	-	5.26
23.05.02	38.07	7.57	19.61	20.98
01.06.02	0.72	2.49	4.84	14.16
12.06.02	45.83	14.83	24.38	22.99
23.06.02	0.00	0.00	0.00	0.00
08.08.02	19.53	4.11	5.09	8.20

Tabelle A8: Probenahmedaten und bestimmte Wassermengen im Jahr 2002 in Tiergarten; SP in Liter, SPDI, SPDA und R-SP in Liter/m²
(Fortsetzung)

Datum	SP	SPDI	SPDA	R-SP
22.09.02	1.00	19.74	6.30	9.27
05.10.02	2.86	17.55	25.29	22.92
14.10.02	5.00	2.27	3.28	4.51
26.10.02	11.55	20.01	24.93	23.06
03.11.02	0.00	20.44	19.57	0.00
10.11.02	0.77	10.21	10.68	15.38
16.11.02	45.79	23.52	25.16	22.76
23.11.02	2.78	6.69	7.97	8.45

Tabelle A9: ermittelte Konzentrationen in ng/L in Stammabläufen im Sommer 2002

		15.04.	28.04.	19.05.	23.05.	01.06.	12.06.	23.06.	08.08.
Bentazon	WR1	0	0	57	14	64	0	0	0
	WR2	0	0	70	0	53	0	0	-
	WM1	0	0	63	17	19	31	70	0
	WM2	0	0	104	49	34	49	168	0
	SP	k.P.	k.P.	0	4	16	0	k.P.	0
Bromoxynil	WR1	0	0	0	0	15	11	0	0
	WR2	0	0	0	0	26	0	0	-
	WM1	0	0	8	8	16	0	24	0
	WM2	0	0	0	7	15	0	11	0
	SP	k.P.	k.P.	0	1	0	0	k.P.	0
Atrazin	WR1	0	0	21	25	41	32	23	0
	WR2	0	0	40	34	77	54	22	-
	WM1	0	0	0	0	33	13	11	0
	WM2	0	0	14	0	22	16	21	0
	SP	k.P.	k.P.	2	4	13	4	k.P.	0
TBA	WR1	0	0	15	40	310	172	204	0
	WR2	0	0	57	41	863	304	135	-
	WM1	0	0	14	35	150	54	67	0
	WM2	0	0	14	25	113	96	112	0
	SP	k.P.	k.P.	0	5	75	17	k.P.	0
Prosulfocarb	WR1	0	0	478	1025	481	174	54	0
	WR2	-	0	2001	1346	1531	222	64	-
	WM1	0	0	273	763	347	114	13	0
	WM2	0	0	320	512	217	213	15	0
	SP	k.P.	k.P.	0	42	20	21	k.P.	0

Tabelle A9: ermittelte Konzentrationen in ng/L in Stammabläufen im Sommer 2002 (Fortsetzung)

		15.04.	28.04.	19.05.	23.05.	01.06.	12.06.	23.06.	08.08.
Metolachlor	WR1	0	0	59	40	813	238	173	0
	WR2	0	0	171	45	2190	344	136	-
	WM1	0	0	28	54	129	34	65	0
	WM2	0	0	41	43	126	74	169	0
	SP	k.P.	k.P.	20	14	80	26	k.P.	0
Metamitron	WR1	0	0	71	89	92	28	0	0
	WR2	0	0	97	86	105	88	0	-
	WM1	0	0	43	0	130	20	0	0
	WM2	0	0	42	0	124	21	0	0
	SP	k.P.	k.P.	0	11	29	0	k.P.	0
DEA	WR1	60	87	17	0	44	65	87	0
	WR2	29	48	38	33	73	157	79	-
	WM1	0	0	18	21	285	34	32	0
	WM2	0	0	29	21	339	58	62	0
	SP	k.P.	k.P.	0	10	17	6	k.P.	0
Isoproturon	WR1	221	0	26	12	0	0	0	0
	WR2	130	0	54	20	20	0	0	-
	WM1	0	0	0	0	0	0	0	0
	WM2	0	0	0	0	0	0	0	0
	SP	k.P.	k.P.	0	2	0	0	k.P.	0

Tabelle A10: ermittelte Konzentrationen in ng/L in Durchtropfwasser am Waldrand
in Heiligenthal im Sommer 2002

		15.04.	28.04.	19.05.	23.05.	01.06.	12.06.	23.06.	08.08.
Bentazon	WR1DI	0	0	109	16	116	9	0	0
	WR1DA	0	0	98	15	75	0	0	0
	WR2DI	0	0	106	0	105	0	0	0
	WR2DA	0	0	64	0	66	0	0	0
Bromoxynil	WR1DI	0	0	0	8	46	4	16	0
	WR1DA	0	0	0	8	29	0	16	0
	WR2DI	0	0	0	9	45	6	14	0
	WR2DA	0	0	0	12	38	5	13	0
Atrazin	WR1DI	0	0	27	35	71	32	35	0
	WR1DA	0	0	37	24	70	23	18	0
	WR2DI	0	0	53	26	147	39	39	0
	WR2DA	0	0	33	14	68	26	25	0
TBA	WR1DI	0	0	29	53	719	224	135	0
	WR1DA	0	0	47	47	842	205	107	0
	WR2DI	0	0	86	100	1614	291	182	0
	WR2DA	0	0	61	61	900	210	118	0
Prosulfocarb	WR1DI	0	0	720	1127	455	134	40	0
	WR1DA	0	0	715	545	395	105	0	0
	WR2DI	0	0	2080	1693	950	144	43	0
	WR2DA	0	0	2021	1057	800	124	37	0
Metolachlor	WR1DI	0	0	74	26	682	258	72	0
	WR1DA	0	0	126	24	460	229	46	0
	WR2DI	0	0	241	50	1129	252	109	0
	WR2DA	0	0	179	29	631	186	75	0

Tabelle A10: ermittelte Konzentrationen in ng/L in Durchtropfwasser am Waldrand in Heiligenthal im Sommer 2002 (Fortsetzung)

		15.04.	28.04.	19.05.	23.05.	01.06.	12.06.	23.06.	08.08.
Metamitron	WR1DI	0	0	411	217	534	37	0	0
	WR1DA	0	0	337	164	191	30	0	0
	WR2DI	0	0	564	168	318	43	0	0
	WR2DA	0	0	289	103	197	24	0	0
DEA	WR1DI	433	0	69	212	44	74	196	0
	WR1DA	125	75	85	0	20	69	88	0
	WR2DI	281	14	177	372	51	79	234	0
	WR2DA	265	135	102	262	52	90	124	0
Isoproturon	WR1DI	501	0	24	12	0	0	0	0
	WR1DA	260	0	17	0	0	0	0	0
	WR2DI	392	0	51	16	0	0	0	0
	WR2DA	258	0	23	10	0	0	0	0

Tabelle A11: ermittelte Konzentrationen in ng/L in Durchtropfwasser in der Waldmitte in Betzendorf im Sommer 2002

		15.04.	28.04.	19.05.	23.05.	01.06.	12.06.	23.06.	08.08.
Bentazon	WM1DI	0	0	141	22	11	0	0	0
	WM1DA	0	0	106	0	9	0	0	0
	WM2DI	0	0	73	0	9	2	0	0
	WM2DA	0	0	99	0	8	2	0	0
Bromoxynil	WM1DI	0	0	6	10	10	0	13	0
	WM1DA	0	0	5	10	9	0	16	0
	WM2DI	0	0	5	12	9	0	16	0
	WM2DA	0	0	4	10	10	0	19	0

Tabelle A11: ermittelte Konzentrationen in ng/L in Durchtropfwasser in der Waldmitte in Betzendorf im Sommer 2002 (Fortsetzung)

		15.04.	28.04.	19.05.	23.05.	01.06.	12.06.	23.06.	08.08.
Atrazin	WM1DI	0	0	0	0	31	12	15	0
	WM1DA	0	0	0	0	28	0	4	0
	WM2DI	0	0	0	0	36	9	10	0
	WM2DA	0	0	0	0	35	10	9	0
TBA	WM1DI	0	0	43	48	146	89	103	0
	WM1DA	0	0	22	46	143		56	0
	WM2DI	0	0	41	40	165	74	56	0
	WM2DA	0	0	36	45	150	77	65	0
Prosulfocarb	WM1DI	0	0	714	1358	212	105	26	0
	WM1DA	0	0	531	1038	179	0	35	0
	WM2DI	0	0	738	1481	193	93	16	0
	WM2DA	0	0	592	1675	213	175	18	0
Metolachlor	WM1DI	0	0	61	49	71	57	177	0
	WM1DA	0	0	73	32	62	46	173	0
	WM2DI	0	0	63	18	67	40	34	0
	WM2DA	0	0	68	18	62	53	43	0
Metamitron	WM1DI	0	0	466	0	143	22	0	0
	WM1DA	0	0	296	0	125	0	0	0
	WM2DI	0	0	250	0	139	34	0	0
	WM2DA	0	0	232	0	126	20	0	0
DEA	WM1DI	0	0	113	132	208	101	154	0
	WM1DA	0	0	106	48	157	0	154	0
	WM2DI	0	0	97	64	175	116	54	0
	WM2DA	0	0	79	104	170	93	61	0

Tabelle A12: ermittelte Konzentrationen in ng/L im Durchtropfwasser im Stadtpark im Sommer 2002

		19.05.	23.05.	01.06.	12.06.	23.06.	08.08.
Bentazon	SPDI	0	3	12	0	k.P.	0
	SPDA	0	2	13	0	k.P.	0
Bromoxynil	SPDI	0	3	5	0	k.P.	0
	SPDA	0	3	5	0	k.P.	0
Atrazin	SPDI	0	10	18	6	k.P.	0
	SPDA	0	11	28	4	k.P.	0
TBA	SPDI	0	22	88	26	k.P.	0
	SPDA	0	20	110	22	k.P.	0
Metolachlor	SPDI	0	17	50	30	k.P.	0
	SPDA	0	10	69	21	k.P.	0
Prosulfocarb	SPDI	0	109	11	4	k.P.	0
	SPDA	0	99	24	5	k.P.	0
DEA	SPDI	1	52	19	7	k.P.	0
	SPDA	2	56	14	10	k.P.	0
IPU	SPDI	0	3	0	0	k.P.	0
	SPDA	0	2	0	0	k.P.	0
Metamitron	SPDI	0	20	47	0	k.P.	0
	SPDA	0	17	34	0	k.P.	0

Tabelle A13: ermittelte Konzentrationen in Regenproben im Sommer 2002

		19.05.	23.05.	01.06.	12.06.	23.06.	08.08.
Bentazon	R-WR1	0	0	6	0	102	0
	R-SP	-*	-*	6	1	4	0
Bromoxynil	R-WR1	0	0	0	195	256	46
	R-SP	-*	-*	0	7	4	0
Atrazin	R-WR1	0	0	0	173	398	186
	R-SP	-*	-*	0	7	14	5

Tabelle A13: ermittelte Konzentrationen in Regenproben im Sommer 2002
(Fortsetzung)

		19.05.	23.05.	01.06.	12.06.	23.06.	08.08.
TBA	R-WR1	0	0	5	614	4061	908
	R-SP	-*	-*	100	15	55	21
Metolachlor	R-WR1	0	0	0	142	1215	835
	R-SP	-*	-*	8	3	21	14
Prosulfocarb	R-WR1	0	0	226	5353	2605	831
	R-SP	-*	-*	0	43	8	9
DEA	R-WR1	1681	207	8	2020	392	565
	R-SP	-*	-*	3	28	12	7
IPU	R-WR1	2157	0	0	0	0	0
	R-SP	-*	-*	0	2	0	0
Metamitron	R-WR1	0	0	49	0	357	0
	R-SP	-*	-*	0	0	4	0

Tabelle A14: ermittelte Isoproturon-Konzentrationen in ng/L im Herbst 2002

	22.09.	05.10.	14.10.	26.10.	03.11.	10.11.	16.11.	23.11.
WR1	0	0	13	1575	352	75	33	7
WR1DI	0	0	31	603	358	11	16	7
WR1DA	0	0	24	900	279	28	12	5
WR2	0	0	97	163	476	2	20	9
WR2DI	0	0	81	485	204	35	6	0
WR2DA	0	0	95	364	240	20	4	0
WM1	0	0	13	13	0	12	0	0
WM1DI	0	0	96	8	0	0	0	0
WM1DA	0	0	91	7	0	0	0	0
WM2	0	0	20	14	0	17	0	0
WM2DI	0	0	88	23	0	0	0	0
WM2DA	0	0	85	14	0	0	0	0
SP	0	0	33	15	0	5	0	0
SPDI	0	0	45	14	12	4	0	0
SPDA	0	0	83	0	17	4	0	0

Tabelle A15: ermittelte Konzentrationen in ng/l in den vier Flaschen an der Buche WR2 im Jahr 2002 (angegeben sind nur die Substanzen und Probenahmen, in denen die Substanz in mindestens einer Flasche oberhalb der Nachweisgrenze gefunden wurde)

	Datum	WR2-1	WR2-2	WR2-3	WR2-4
Bentazon	01.06.	53	40	37	46
Bromoxynil	01.06.	26	14	11	19
Atrazin	23.05.	34	37	35	27
	01.06.	77	65	68	118
	23.06.	22	24	25	24
Terbuthylazin	23.05.	41	28	27	33
	01.06.	863	415	362	608
	23.06.	135	138	121	117
Metolachlor	23.05.	45	43	39	54
	01.06.	2190	1477	1285	1349
	23.06.	136	154	166	190
Prosulfocarb	23.05.	1346	1261	1164	1200
	01.06.	1531	1160	839	1063
	23.06.	64	88	74	100
DEA	23.05.	33	0	0	0
	01.06.	73	49	50	67
	23.06.	79	65	63	61
Isoproturon	23.05.	20	29	28	41
	01.06.	20	21	22	18
	26.10.	163	44	0	0
	03.11.	476	0	0	131
	10.11.	2	31	25	8
	16.11.	20	33	34	28
	23.11.	9	8	8	7
Metamitron	23.05.	86	102	67	84
	01.06.	105	67	71	61

Tabelle A16: physiko-chemische Eigenschaften der untersuchten Herbizide (IVA 1990, BBA 1999, Perkow 1999)

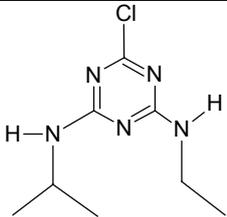
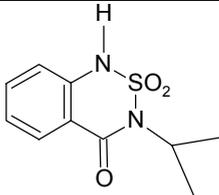
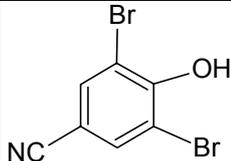
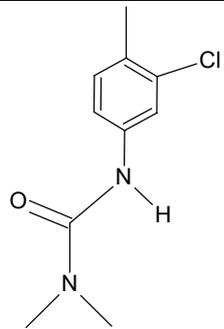
Name	Atrazin	Bentazon	Bromoxynil	Chlortoluron
Chem. Bezeichnung (IUPAC)	2-Chlor-4-ethyl-amino-6-isopropylamino-s-1,3,5-triazin	3-Isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-on-2,2-dioxid	2,6-Dibrom-4-cyanophenol	3-(3-Chlor-4-methylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff
CAS-Nr.	1912-24-9	25057-89-0	1089-84-5	15545-48-9
Summenformel	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	C ₇ H ₃ Br ₂ NO	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ O
Molmasse	215	240.3	276.1	212
Strukturformel				
Schmelzpunkt/ Siedepunkt [°C]	-/ -	139-141/ -	195/ -	-/ -
Aggregatzustand	weißes Pulver	farbl. Kristalle	weiße Kristalle	weißes Pulver
Wasserlöslichkeit	33 mg/l	570 mg/l	130 mg/l	700 mg/l
Löslichkeit in org. Lösungsm.	MeOH: 18 g/l	Aceton 1507 g/l, Ethanol: 861 g/l	MeOH: 90 g/l	Aceton: 50 g/l; DCM: 43 g/l
Dampfdruck	4,0*10 ⁻⁵ Pa	1,7*10 ⁻⁴ Pa	5,7*10 ⁻⁶ Pa	1,7*10 ⁻⁵ Pa
log K _{ow}	2.34	-0.45	2.80	2.29
Hydrolyse- stabilität [DT 50]		stabil bei pH 5 bis 9	11.7 d (pH 5), 5.5 d (pH 7), 4.1 d (pH 9)	
Photostabilität		122 h (pH 5), 93 h (pH 7), 14 h (pH 9)	stabil	
Thermische Stabilität		stabil	stabil	

Tabelle A16: physiko-chemische Eigenschaften der untersuchten Herbizide
(Fortsetzung)

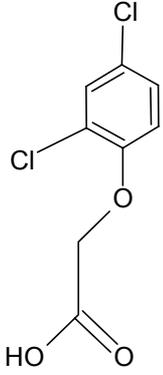
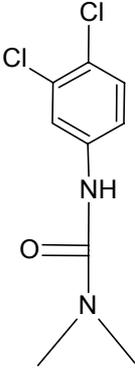
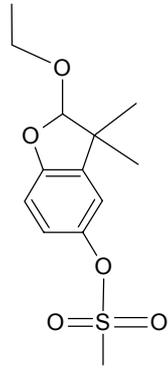
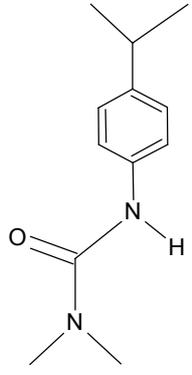
Name	2,4-D	Diuron	Ethofumesat	Isoproturon
Chem. Bezeichnung (IUPAC)	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure	3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff	(RS)-2-Ethoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethylbenzo-furan-5-yl-methan-sulfonat	3-(4-Iso-propylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff
CAS-Nr.	94-75-7	330-54-1	26225-79-6	34123-59-6
Summenformel	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	C ₈ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	C ₁₃ H ₁₈ O ₅ S	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O
Molmasse	220	233	286.3	206.3
Strukturformel				
Schmelzpunkt/ Siedepunkt [°C]	-/ -	-/ -	70/ -	156/ -
Aggregatzustand	weißes Pulver	weißes Pulver	farbl. Kristalle	farbl. Kristalle
Wasserlöslichkeit	600 mg/l	35 mg/l	42 mg/l	65 mg/l
Löslichkeit in org. Lösungsm.	EtOH: 500 g/l Aceton: 690 g/l	DCM: 15 g/l	EtOH: 100 g/l; Aceton: 400 g/l	Aceton: 38 g/l; MeOH: 75 g/l
Dampfdruck	< 1*10 ⁻⁵ Pa	2,3*10 ⁻⁷ Pa	1.2*10 ⁻⁴ Pa	3.2*10 ⁻⁶ Pa
log K _{ow}	0.11	2.82	2.7	2.5
Hydrolyse- stabilität [DT 50]			stabil bei pH 5 bis 9	stabil bei pH 5 bis 9
Photostabilität			stabil	stabil
Thermische Stabilität			stabil	stabil

Tabelle A16: physiko-chemische Eigenschaften der untersuchten Herbizide
(Fortsetzung)

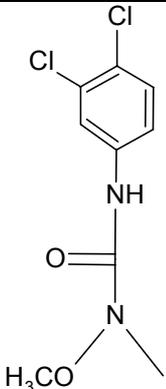
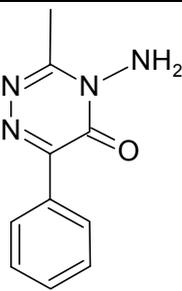
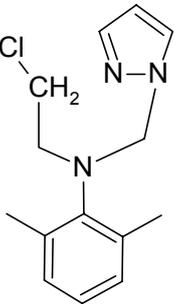
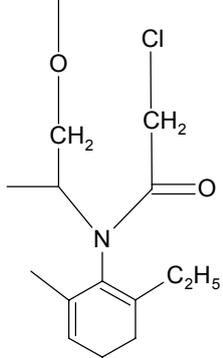
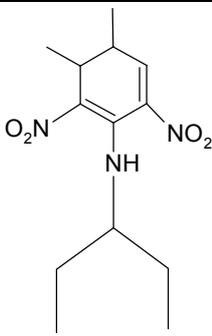
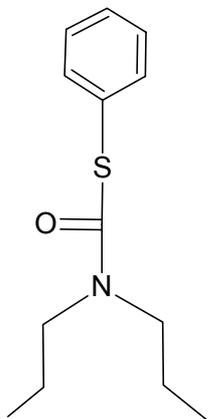
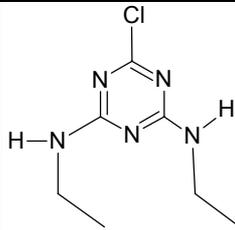
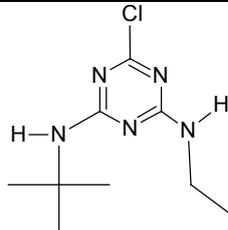
Name	Linuron	Metamitron	Metazachlor	Metolachlor
Chem. Bezeichnung (IUPAC)	N-(3,4-Dichlorphenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff	4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on	2-Chlor-N-(pyrazol-1-ylmethyl)acet-2',6'-xylidid	2-Ethyl-6-methyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)chloracetanilid
CAS-Nr.	330-55-2	41394-05-2	67129-08-2	51218-45-2
Summenformel	C ₉ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₂	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O	C ₁₅ H ₂₂ NClO ₂
Molmasse	248	202.2	277.8	283
Strukturformel				
Schmelzpunkt/ Siedepunkt [°C]	93-95/ -	167/ -	85/ -	-/ 282
Aggregatzustand	farbl. Kristalle	farb. Kristalle	farb. Kristalle	hellbraune Flüssigkeit
Wasserlöslichkeit	81 mg/l	1.7 g/l	450 mg/l	530 mg/l
Löslichkeit in org. Lösungsm.	Aceton: 500 g/l EtOH: 150 g/l	MeOH: 22 g/l; Aceton: 32 g/l	> 200 g/l in MeOH und Aceton	sehr gut löslich in den meisten org. Lösungsm.
Dampfdruck	2.2*10 ⁻³ Pa	3*10 ⁻⁷ Pa	9.5*10 ⁻⁵ Pa	1.7*10 ⁻³ Pa
log K _{ow}	3.0			3.45
Hydrolysestabilität [DT 50]		stabil (pH 5 bis 7) 2-12 d (pH 9)	stabil bei pH 5 bis 9	
Photostabilität		stabil	stabil	
Thermische Stabilität		stabil	stabil	

Tabelle A16: physiko-chemische Eigenschaften der untersuchten Herbizide
(Fortsetzung)

Name	Pendimethalin	Prosulfocarb	Simazin	Terbutylazin
Chem. Bezeichnung (IUPAC)	N-(1-Ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidin	S-Benzyl-di-propylthio-carbamat	4,6-Bis(ethyl-amino)-2-chlor-s-triazin	6-chloro-N-(1,1-dimethylethyl)-N'-ethyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin
CAS-Nr.	40487-42-1	5288-80-9	122-34-9	5914-41-3
Summenformel	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	C ₁₄ H ₂₁ NOS	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	C ₉ H ₁₆ ClN ₅
Molmasse	281.4	251.4	201	229.7
Strukturformel				
Schmelzpunkt/ Siedepunkt [°C]	57-58/ 330	-/ -	-/ -	177/ -
Aggregatzustand	orange-gelbe Kristalle	farblose Kristalle	weißes Pulver	farblose Kristalle
Wasserlöslichkeit	0.33 mg/L	13.2 mg/L	5 mg/L	8.5 mg/L
Löslichkeit in org. Lösungsmitteln	Aceton: 880 g/L	Aceton und Methanol > 200 g/L	Methanol: 400 mg/L	Aceton: 33 g/L Methanol: 15 g/L
Dampfdruck	1.25*10 ⁻³ Pa	6.9*10 ⁻³ Pa	8.1*10 ⁻⁷ Pa	1.5*10 ⁻⁴ Pa
log K _{ow}				
Hydrolyse- stabilität [DT 50]	stabil bei pH 5- 9	stabil bei pH 5- 9		pH 5: 5 d, stabil bei pH 7-9
Photostabilität	[DT 50]: 21 d	stabil		stabil
Thermische Stabilität	stabil	stabil		stabil

1. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit ist der Eintrag landwirtschaftlich genutzter Pflanzenschutzmittel, die in großen Mengen in der Bundesrepublik ausgebracht werden, in Buchenwälder untersucht worden. Hintergrund ist die, seit Ende der 1970er Jahre geführte Debatte über die Ursachen neuartiger Waldschäden. Trotz intensiver Forschungen sind die Gründe dieser Waldschäden immer noch ungeklärt.

Zu diesem Zweck wurde in drei verschiedenen Wäldern im Landkreis Lüneburg Wasserproben von Durchtropfwässern, Stammabläufen sowie an zwei Probenahmestellen Regenproben entnommen und auf ihre Belastung mit 18 Pflanzenschutzmitteln untersucht. Die Wasserproben wurden durch eine Festphasenextraktion um den Faktor 500 angereichert und anschließend mittels HPLC-MS untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass moderne Pflanzenschutzmittel in signifikanten Mengen in Buchenwälder eingetragen werden. Sie treten dabei vor allem während der Ausbringungszeit in der Landwirtschaft und kurze Zeit danach auf. Am häufigsten und mit Konzentrationen bis zu mehreren Mikrogramm pro Liter wurde das Kartoffelherbizid Prosulfocarb, die Maisherbizide Terbutylazin und Metolachlor sowie das Getreideherbizid Isoproturon nachgewiesen. Die Depositionen, die auf dem Waldboden gemessen wurden, lagen für diese Substanzen zwischen 10 und 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$. Für keine andere organische Substanz sind bisher so hohe Depositionen in Wäldern gemessen worden. Außerdem wurden sechs weitere Substanzen nachgewiesen, die jedoch in deutlich geringeren Konzentrationsbereichen gefunden wurden.

Der größte Teil der Wirkstoffe, die in den Waldboden eingetragen werden, wird über das Durchtropfwasser transportiert. Bezogen auf einen durchschnittlichen Kronenradius von etwa 5 Metern wurden unter den Buchen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, jeweils insgesamt etwa 5 bis 10 $\text{mg}\cdot\text{a}^{-1}$ Pflanzenschutzmittel gefunden. Über die Stammabläufe sind hingegen lediglich etwa 100 bis 200 $\mu\text{g}\cdot\text{a}^{-1}$ in das Erdreich eingetragen worden. Ein weiterer deutlicher Unterschied zeigte sich zwischen den verschiedenen Probenahmestellen. Je weiter die Buchen von

den nächsten landwirtschaftlichen Nutzflächen entfernt waren, umso geringer wurde der gemessene Eintrag an Pflanzenschutzmitteln. An der Probenahmestelle im Tiergarten, die mehrere Kilometer von den nächsten Ackerflächen entfernt war, betrug dieser weniger als ein $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$.

Dieser Umstand zeigt zudem deutlich, dass der Eintrag von Substanzen, die in hohen Konzentrationen auftreten, bereits in Entfernungen von einigen Metern deutlich abnehmen kann. An den beiden, am Waldrand in Heiligenthal untersuchten Bäumen, die, nur wenige Meter voneinander entfernt standen, konnten unterschiedliche Frachten, in Abhängigkeit zu den jeweils näher gelegenen Feldern, für die Substanzen Isoproturon und Terbutylazin nachgewiesen werden. Der Ferntransport spielt für die Gesamtbelastung der untersuchten Wälder keine Rolle.

Nimmt man an, dass die in dieser Arbeit bestimmten Depositionen repräsentativ für Buchenwälder in Deutschland sind, so ist die Bedeutung von Wäldern als Senke luftgetragener Schadstoffe in der bisherigen Diskussion über den Verbleib dieser Substanzen in der Umwelt sicherlich unterbewertet worden. Da etwa 4 % der Fläche der Bundesrepublik, d.h. ungefähr 15 000 km², mit Buchenwäldern bewachsen sind, stellen diese eine Senke für mehrere hundert Kilogramm Pflanzenschutzmittel pro Jahr dar. Eine Aussage über die Bedeutung dieser Einträge im Hinblick auf die Schädigung von Buchenwäldern ist bisher noch nicht möglich gewesen.