

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).

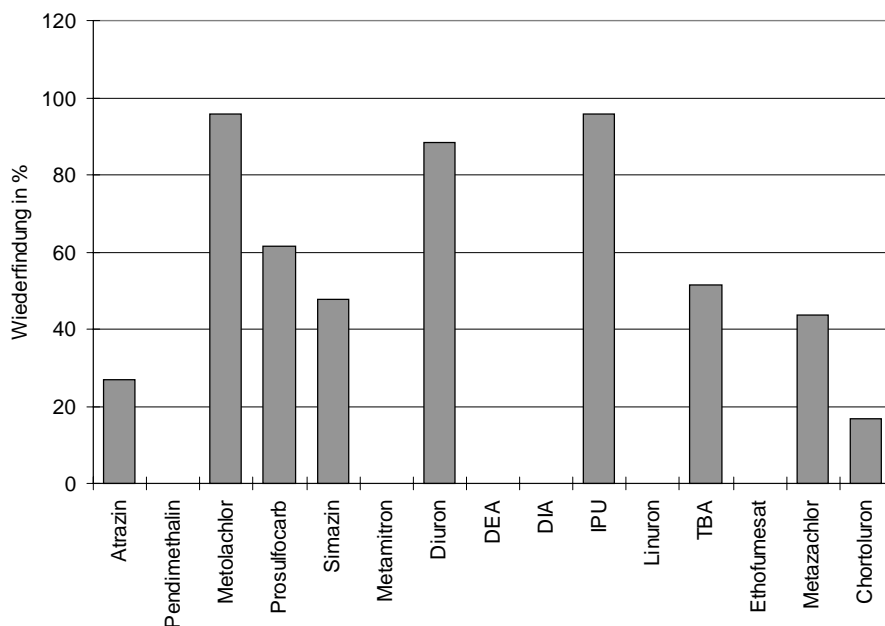


Abbildung 27: Wiederfindungen der untersuchten PSM nach Festphasenextraktion bei Ansäuerung auf pH 0.6 im Jahr 2001

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 Schadhirsens 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.

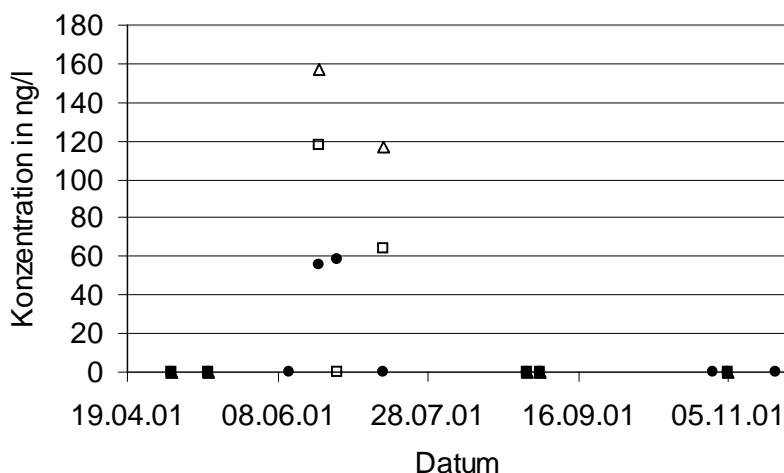


Abbildung 28: Terbutylazin-Konzentrationen in ng/L am Waldrand in Heiligenthal im Jahr 2001 (● = Regen R-WR1; □ = Buchen WR1; △ = Buche WR2; zur Nomenklatur s. Abb. 14, S. 49)

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.

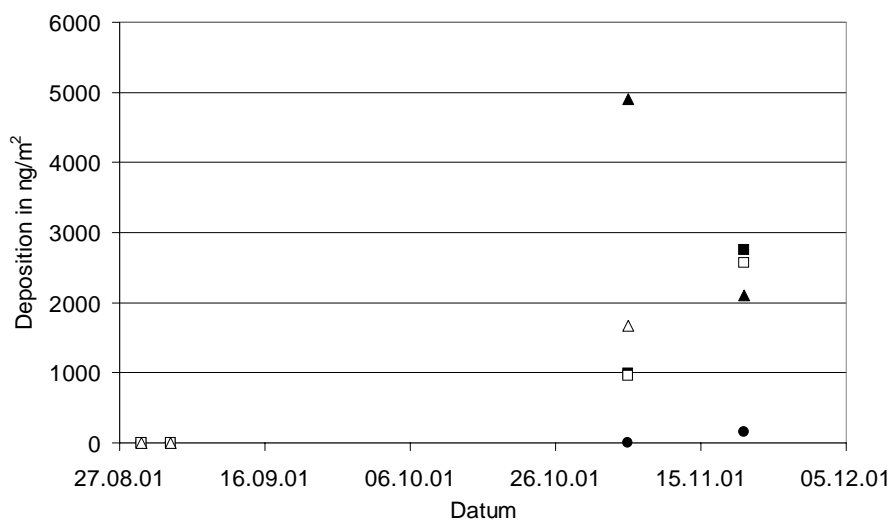


Abbildung 29: Isoproteron-Depositionen im Durchtropfwasser der Buchen WR1 und WR2 (● = Regen R-WR1; □ = WR1DI; △ = WR1DA; ■ = WR2DI; ▲ = WR2DA; zur Nomenklatur s. Abb. 14, S. 49)

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.

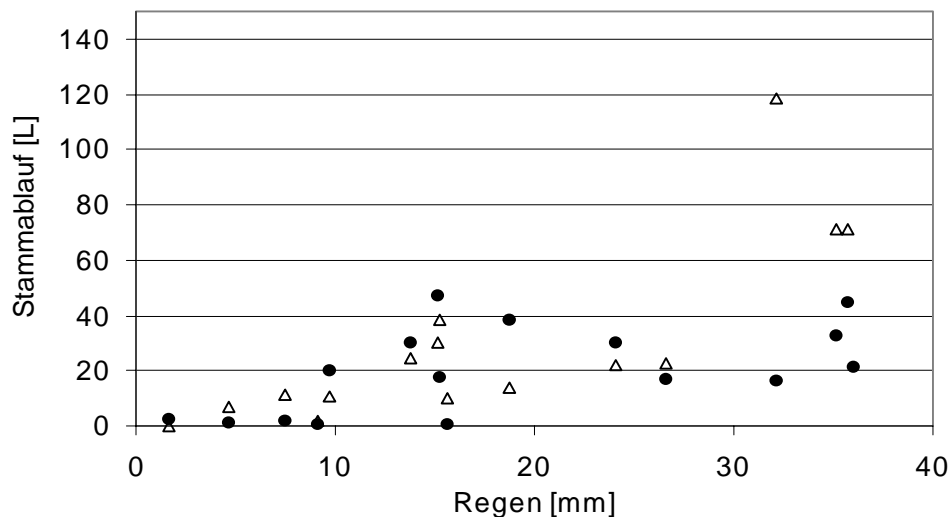


Abbildung 30: Anteil der Regenmenge, die den Waldboden erreicht in Abhängigkeit von der Jahreszeit (n jeweils 4)

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

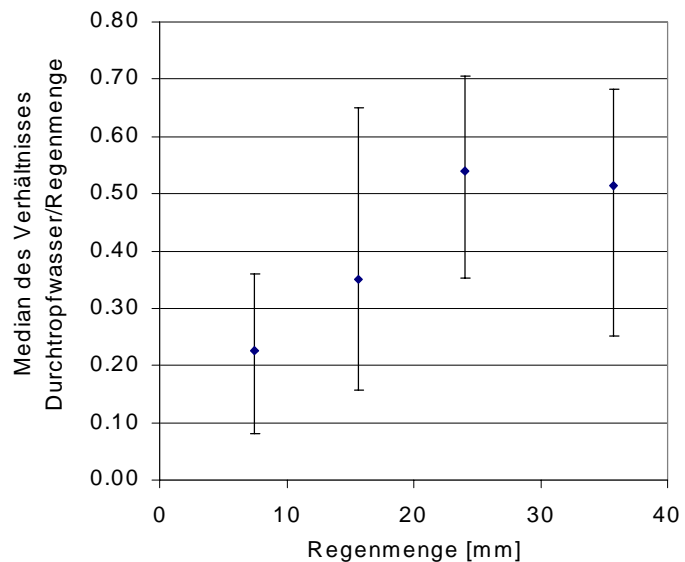


Abbildung 31: Anteil der Regenmenge, die den Waldboden bei voller Belaubung erreicht in Abhängigkeit von der Regenmenge je Regenereignis (n=24)

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.

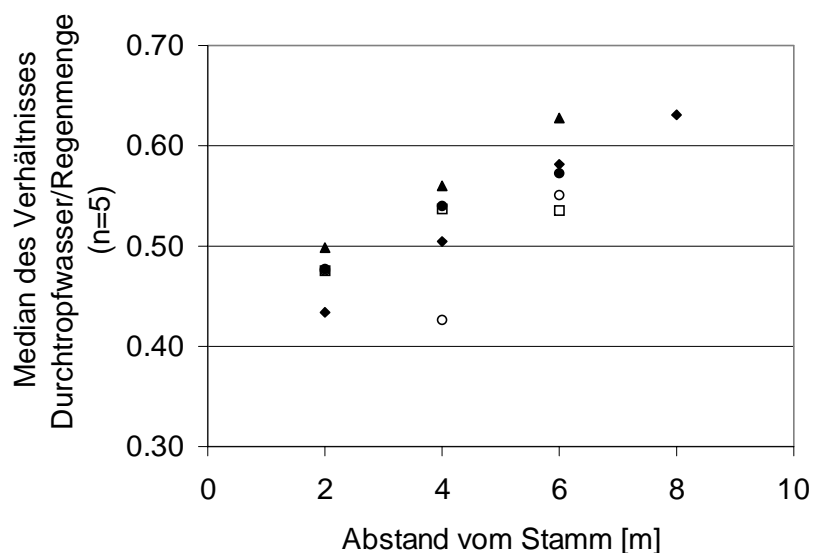


Abbildung 32: Anteil der Regenmenge, die den Waldboden bei voller Belaubung erreicht in Abhängigkeit vom Abstand zum Stamm (n=5)

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.

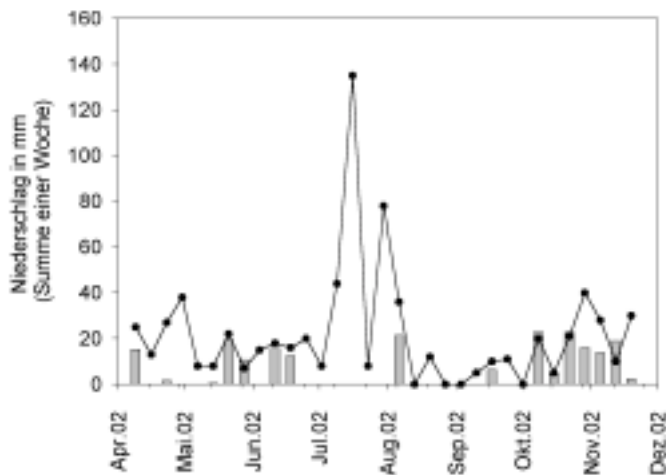


Abbildung 33: Niederschläge als Summenwerte pro Woche in mm im Jahr 2002 sowie Daten und Volumina der gesammelten Regenproben an der Probenahmestelle WR1 (graue Balken)

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.

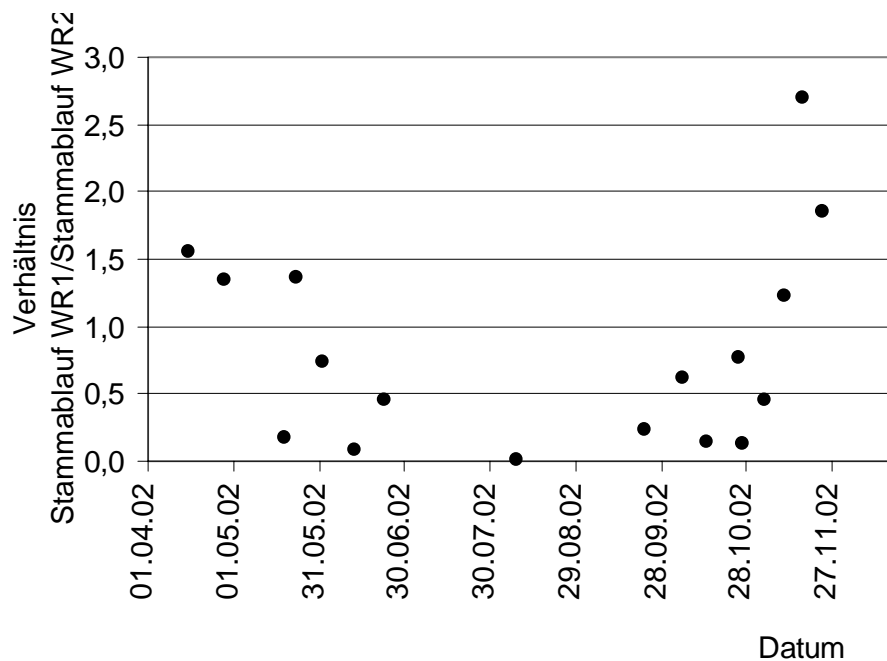


Abbildung 34: Verhältnisse der Volumina der Stammabläufe an den Buchen WR1 und WR2 im Jahr 2002

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.

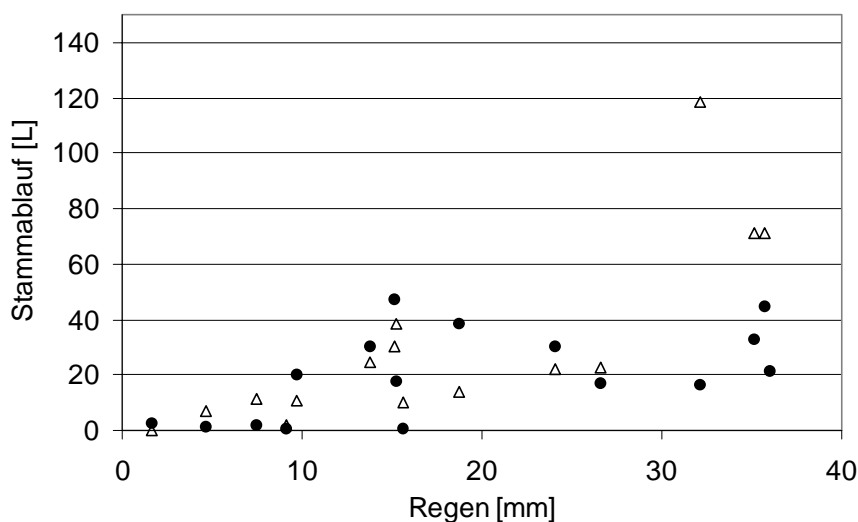


Abbildung 35: Abhängigkeit der Stammablaufmenge von der Regenmenge (● = WR1, △ = WR2)

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).

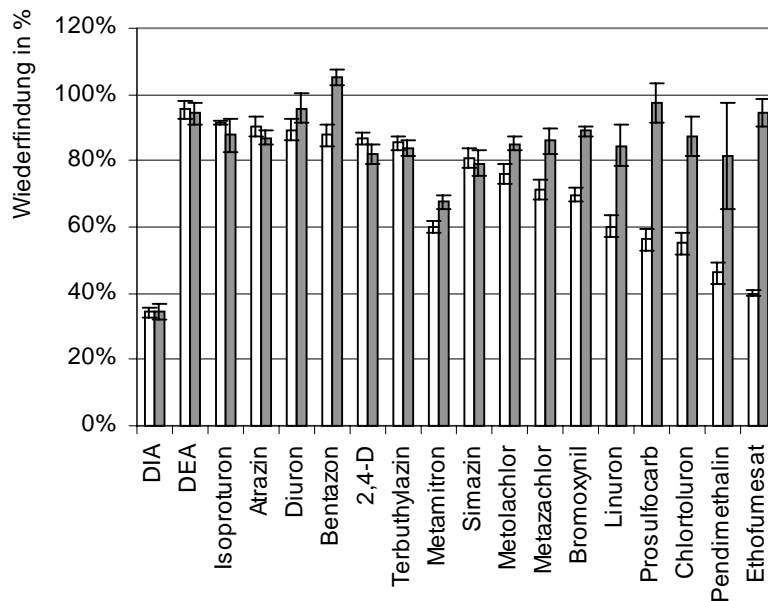


Abbildung 36: Vergleich der Wiederfindungen in Prozent aus destilliertem Wasser und gespiketen Regenproben (□ = Regenprobe; ■ = destilliertes Wasser; c= 150 ng/L; n=3) Fehlerbalken geben Minimum- und Maximumwerte

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.

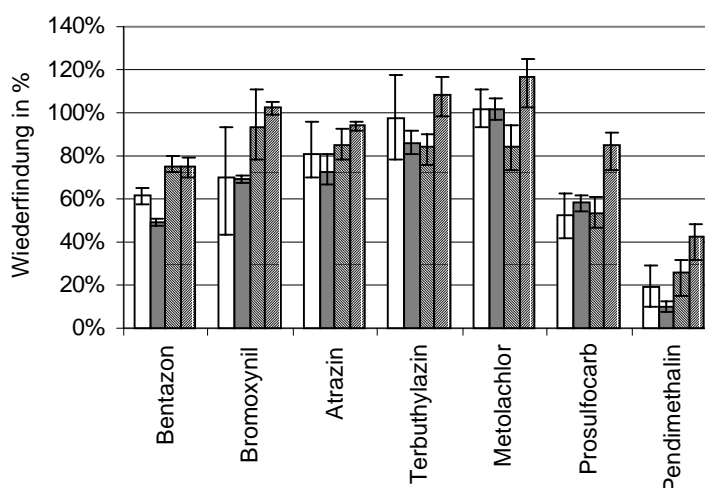


Abbildung 37: Wiederfindung aus gespiketem Durchtropfwasser vier verschiedener Buchen (□ = WR1DA; ■ = WR2DA; ▨ = WM1DA; ▩ = WM2DA; c = 150 µg/L; n=3); Fehlerbalken geben Minimum- und Maximumwerte; zur Nomenklatur s. Abb. 14, S.49 und Abb. 20, S. 52

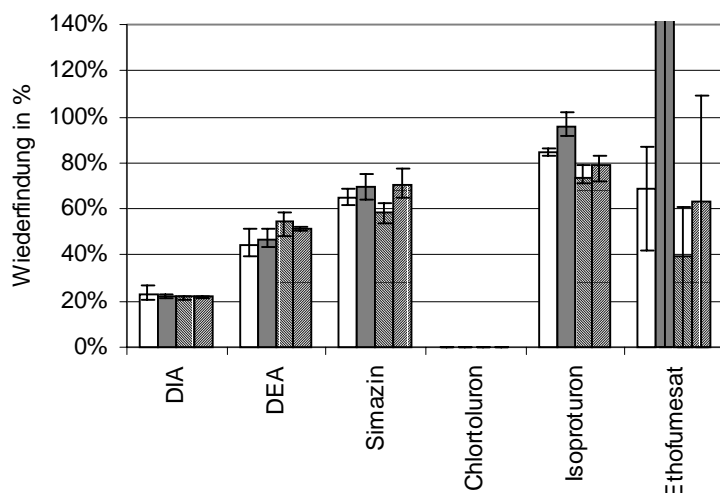


Abbildung 38: Wiederfindung aus gespiketem Durchtropfwasser vier verschiedener Buchen (□ = WR1DA; ■ = WR2DA; ▨ = WM1DA; ▩ = WM2DA; c = 150 µg/L; n=3); Fehlerbalken geben Minimum- und Maximumwerte; zur Nomenklatur s. Abb. 14, S.49 und Abb. 20, S. 52

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.

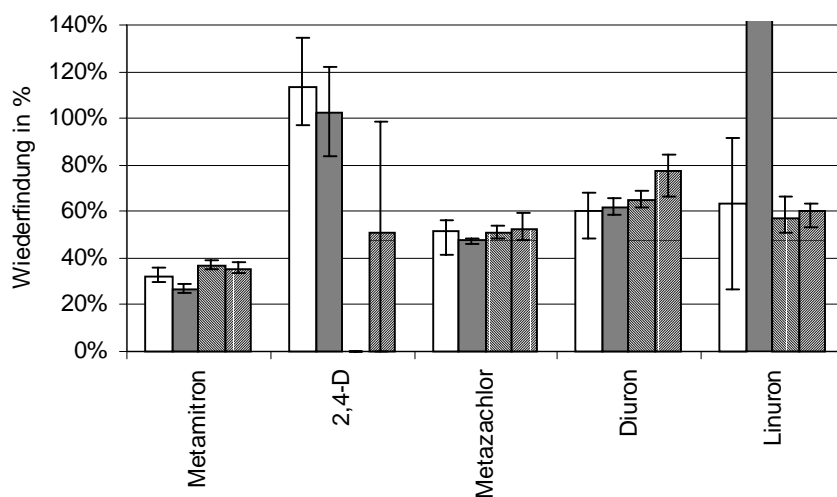


Abbildung 39: Wiederfindung aus gespiketem Durchtropfwasser vier verschiedener Buchen (□ = WR1DA; ■ = WR2DA; ▨ = WM1DA; ▩ = WM2DA; c = 150 µg/L; n=3); Fehlerbalken geben Minimum- und Maximumwerte; zur Nomenklatur s. Abb. 14, S.49 und Abb. 20, S. 52

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.

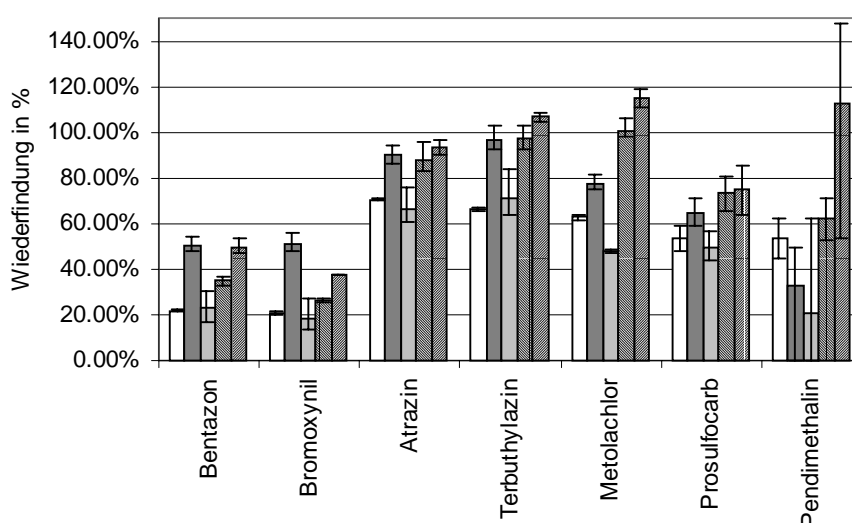


Abbildung 40: Wiederfindung aus gespiketen Stammabläufen fünf verschiedener Buchen (□ = SP; ■ = WR1; ▒ = WR2; ▨ = WM1; ▩ = WM2; c = 360 µg/L; n=3); Fehlerbalken geben Minimum- und Maximumwerte; zur Nomenklatur s. Abb. 14, S.49, Abb. 20, S. 52 und Abb. 21 S. 53.

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.

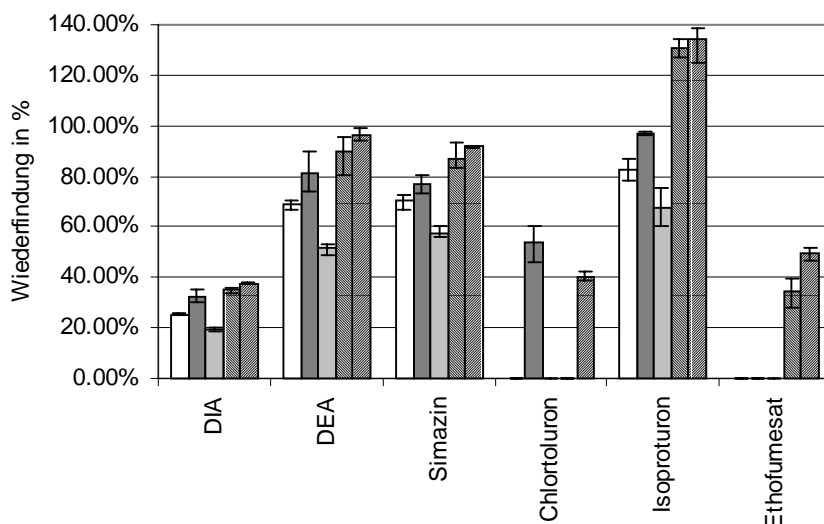


Abbildung 41: Wiederfindung aus gespiketen Stammabläufen fünf verschiedener Buchen (□ = SP; ■ = WR1; ▒ = WR2; ▓ = WM1; ▔ = WM2; c = 360 µg/L; n=3); Fehlerbalken geben Minimum- und Maximumwerte; zur Nomenklatur s. Abb. 14, S.49, Abb. 20, S. 52 und Abb. 21 S. 53.

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

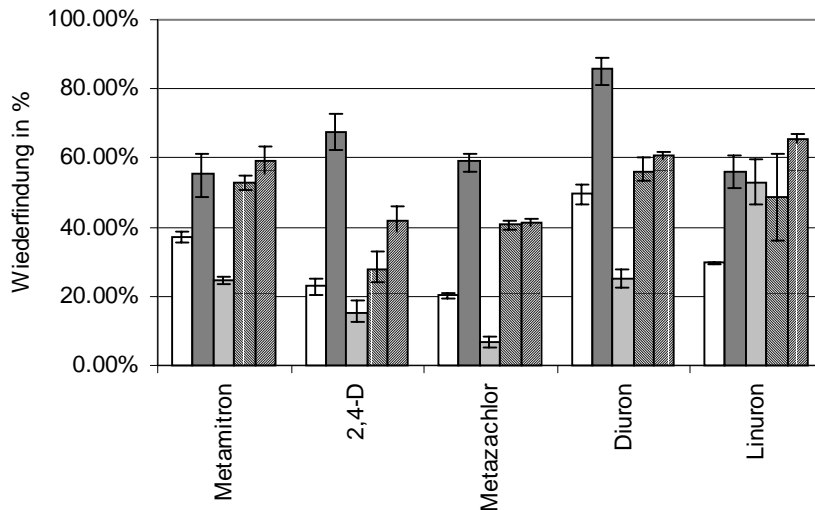


Abbildung 42: Wiederfindung aus gespiketen Stammabläufen fünf verschiedener Buchen (□ = SP; ■ = WR1; ▒ = WR2; ▓ = WM1; ▔ = WM2; c = 360 µg/L; n=3); Fehlerbalken geben Minimum- und Maximumwerte; zur Nomenklatur s. Abb. 14, S.49, Abb. 20, S. 52 und Abb. 21 S. 53.

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)

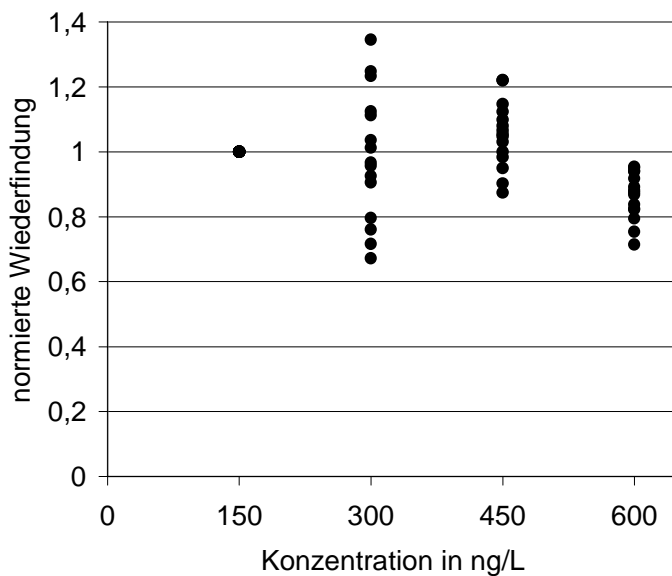


Abbildung 43: Konzentrationsabhängigkeit der Wiederfindungen aus gespiketen Stammabläufen zwischen 150 und 600 ng/L normiert auf die Wiederfindung aus Stammablaufwasser mit 150 ng/L

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).

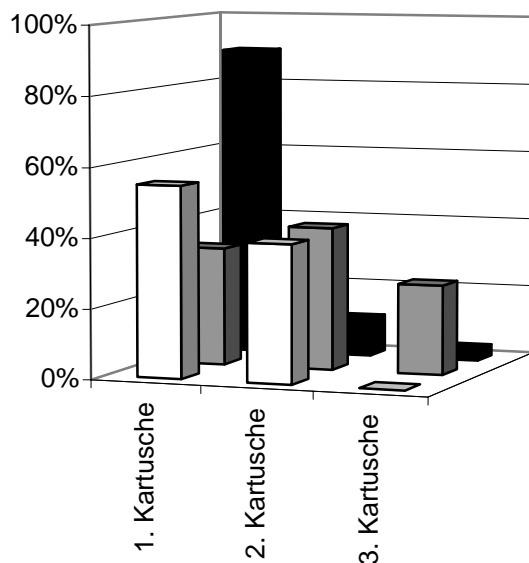


Abbildung 44: Wiederfindung von DEA (■), DIA (■) und Metamitron (□) in % aus gespiketen Stammabläufen (c=450 ng/L, n=3)

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.

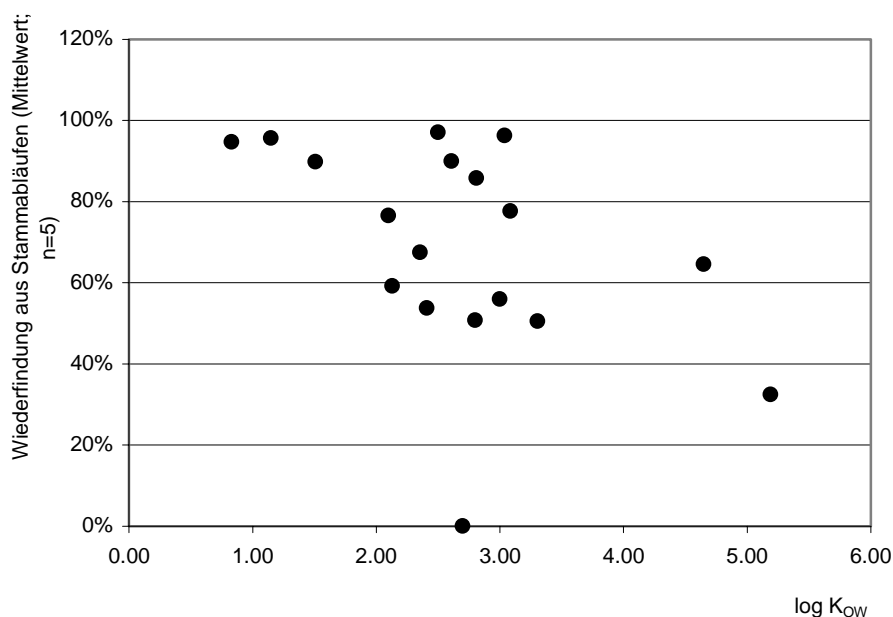


Abbildung 45: gemittelte Wiederfindung aus fünf Stammabläufen gegen log K_{OW}

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.

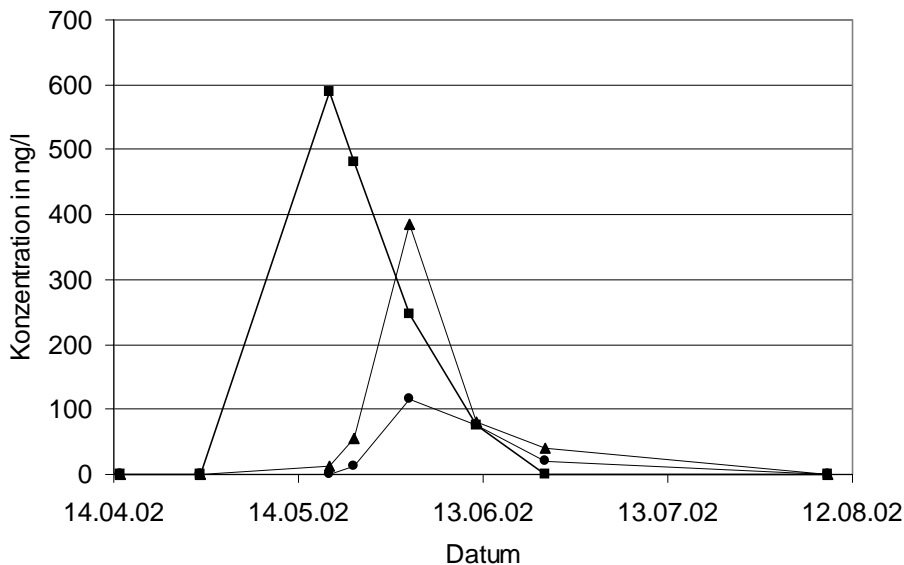


Abbildung 46: Konzentrationen in Regenproben am Waldrand in Heiligenthal in ng/L von Metolachlor (●); Terbuthylazin (▲) und Prosulfocarb(■)

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.

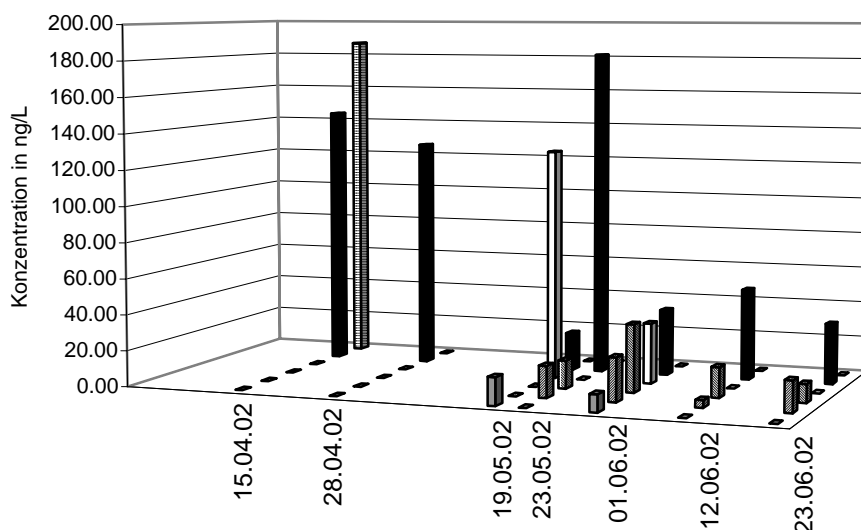


Abbildung 47: Konzentrationen in Regenproben am Waldrand in Heiligenthal in ng/L von Isoproturon (▨), DEA (■), Metamitron (□), Atrazin (▩), Bromoxynil (▧) und Bentazon (■)

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.

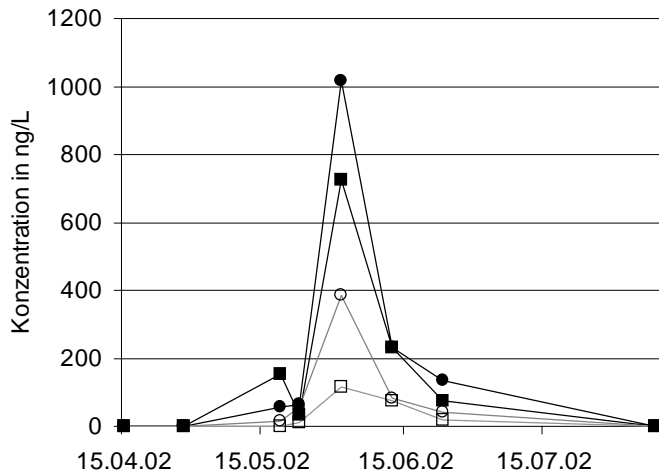


Abbildung 48: Mittelwerte der Konzentrationen von Terbutylazin und Metolachlor in ng/L in Durchtropfwasser und Regen am Waldrand in Heiligenthal (● = Terbutylazin in Durchtropfwasser; ○ = Terbutylazin in Regen; ■ = Metolachlor in Durchtropfwasser; □ = Metolachlor in Regen)

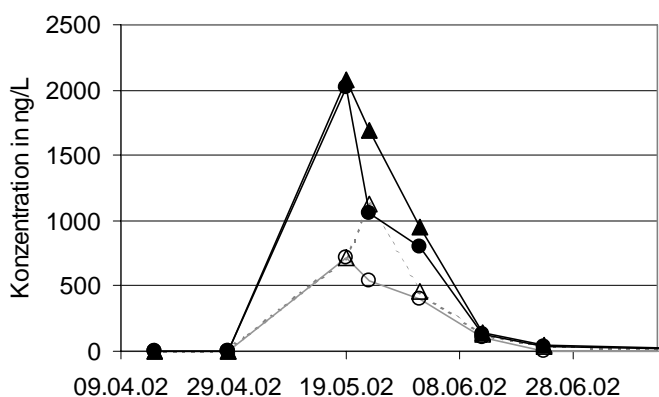


Abbildung 49: Konzentrationen von Prosulfocarb in ng/L am Waldrand in Heiligenthal (● =WR1DI; ○ =WR1DA; ▲ =WR2DI; △ WR2DA; zur Nomenklatur s. Abb. 14, S.49)

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).

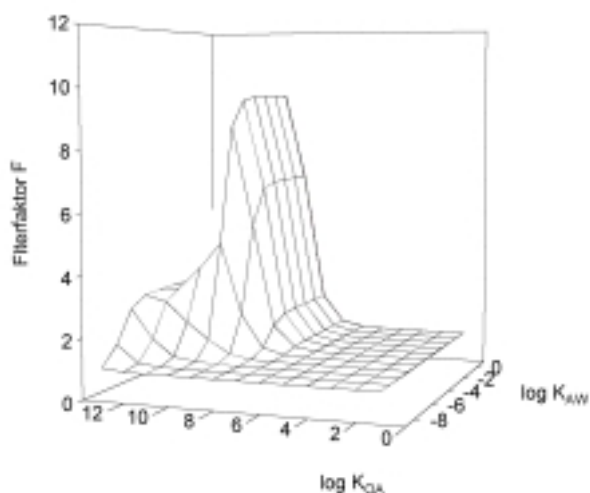


Abbildung 50: Filterfaktor F für organische Substanzen aus der Atmosphäre für einen Buchen-/Eichenmischwald in Abhängigkeit von $\log K_{\text{OA}}$ und $\log K_{\text{AW}}$ nach MCLACHLAN (1998)

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.

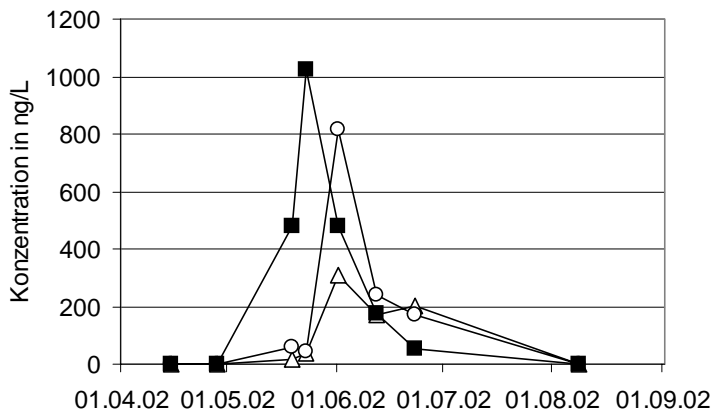


Abbildung 51: Konzentrationen von Terbutylazin (\triangle), Metolachlor (\circ) und Prosulfocarb (\blacksquare) in ng/l im Stammablaufwasser der Buche WR1 im Sommer 2002, zur Nomenklatur s. Abb. 14 S. 49

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.

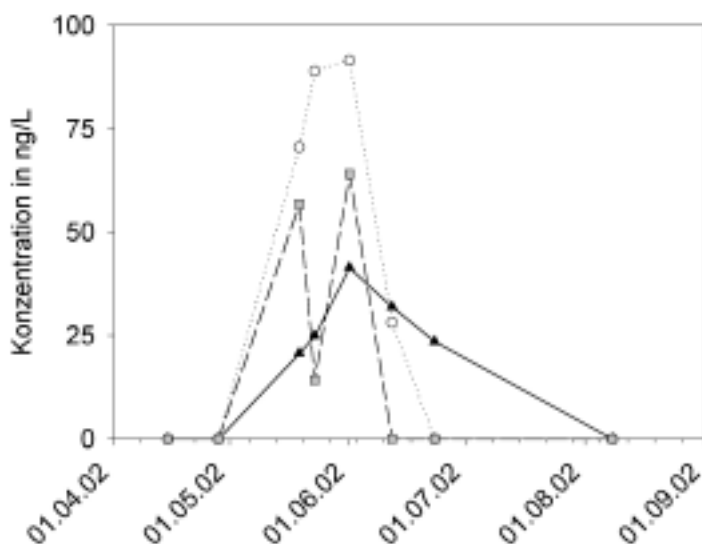


Abbildung 52: Konzentrationen von Atrazin (\blacktriangle), Metamitron (\circ), und Bentazon (\square) in ng/L im Stammablaufwasser der Buche WR1 im Sommer 2002, zur Nomenklatur s. Abb. 14 S. 49

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.

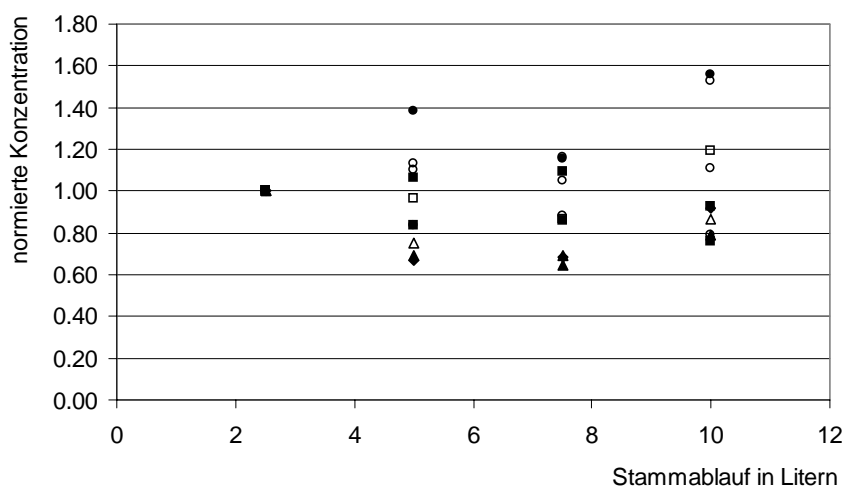


Abbildung 53: normierter Konzentrationsverlauf verschiedener Pflanzenschutzmittel mit Konzentrationen unter 150 ng/l innerhalb der ersten 10 Liter Stammablauf an der Buche WR2 im Sommer 2002 (n=10); (● = Prosulfocarb ($c_1 = 64$ ng/L, 23.06.02), ○ = Atrazin ($c_1 = 22$ ng/L, 23.06.02), ■ = Isoproturon (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.

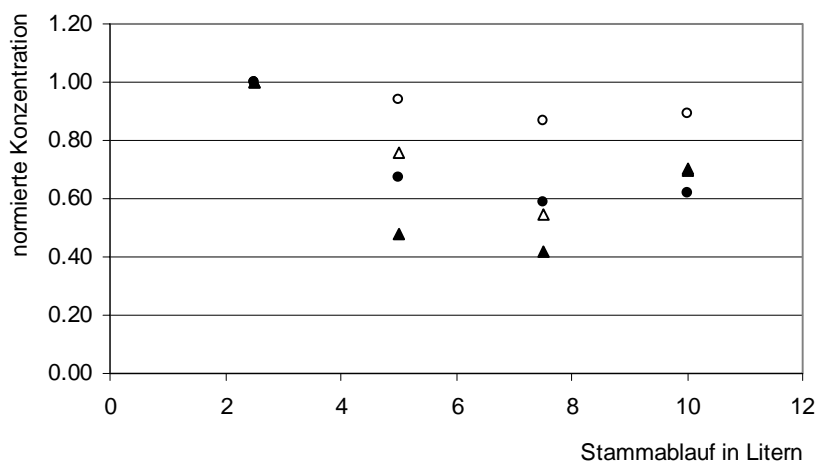


Abbildung 54: normierter Konzentrationsverlauf verschiedener Pflanzenschutzmittel mit Konzentrationen über 300 ng/l innerhalb der ersten 10 Liter Stammablauf an der Buche WR2 im Sommer 2002 (n=4); (● = Metolachlor ($c_1 = 2190$ ng/l; 01.06.02), ○ = Prosulfocarb ($c_1 = 1345$ ng/l, 23.05.02), △ = Prosulfocarb ($c_1 = 1531$ ng/l, 01.06.2002), ▲ = Terbuthylazin ($c_1 = 863$ 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, Terbutylazin und Prosulfocarb im Stammablauf der Buche WM2.

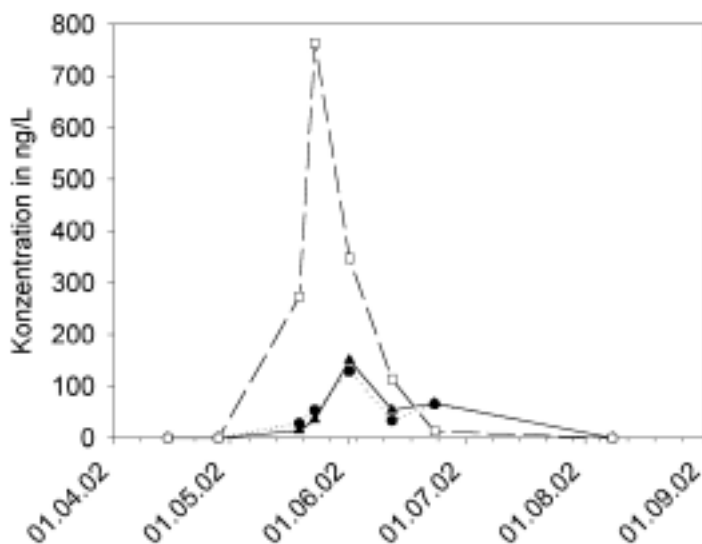


Abbildung 55: Konzentrationsverlauf von Terbutylazin (●), Metolachlor (▲) und Prosulfocarb (○) in ng/L im Stammablauf der Buche WM2 im Sommer 2002; zur Nomenklatur s. Abb. 20, S. 52

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.

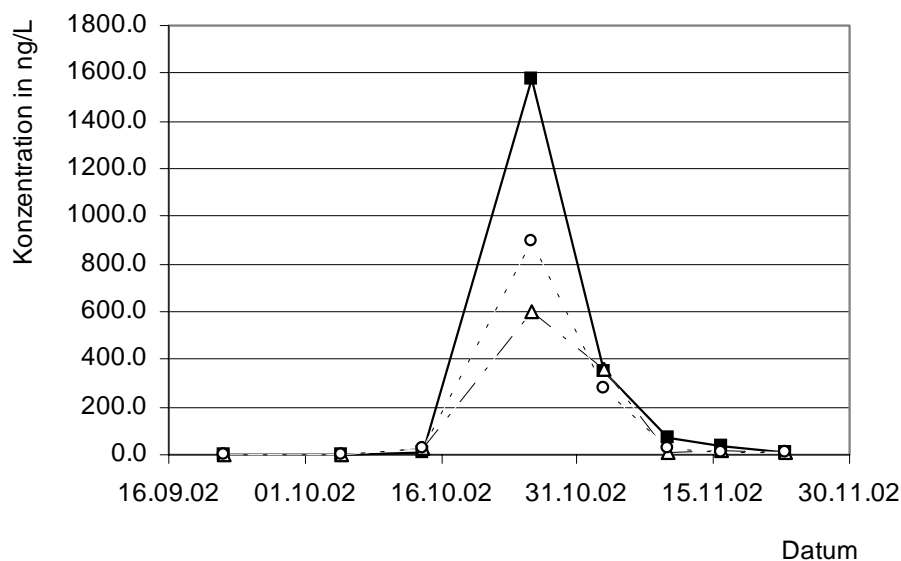


Abbildung 56: Isoproturon-Konzentrationen in ng/L im Stammablauf und Durchtropfwasser der Buche WR im Herbst 2002 (■ = WR1, ○ = WR1DI, △ = WR1DA, zur Nomenklatur s. Abb. 14, S. 49)

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.

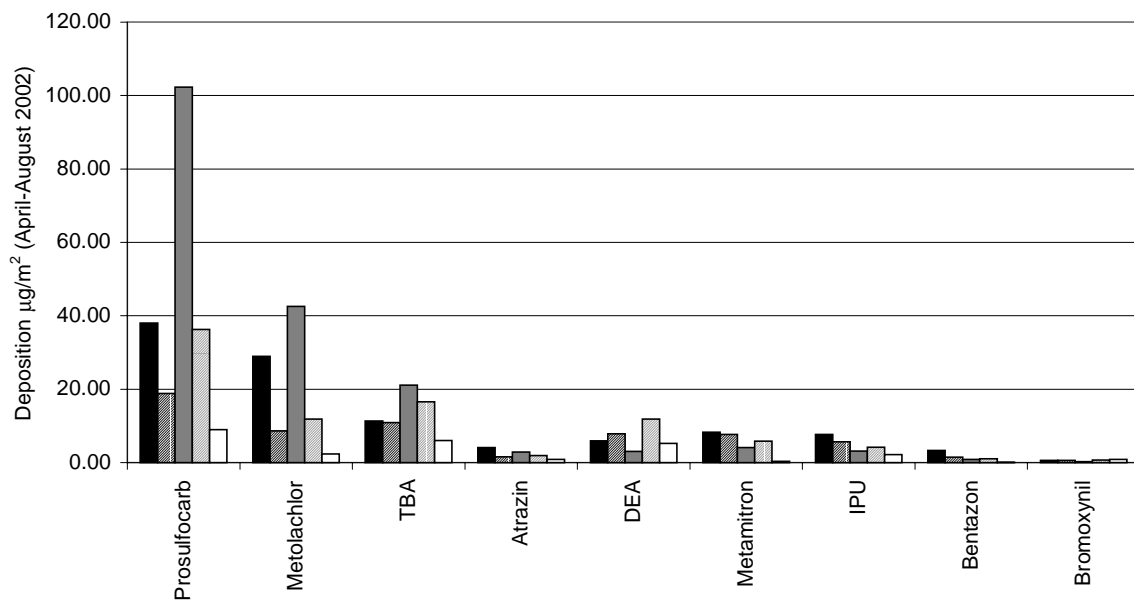


Abbildung 57: Depositionen der untersuchten Pflanzenschutzmittel im Sommer 2002 in Heiligenthal (■ = WR1, ▨ = Mittelwert WR1DI und WR1DA, ■ = WR2, ▨ = Mittelwert WR2DI und WR2DA, □ = Regen R-WR)

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.

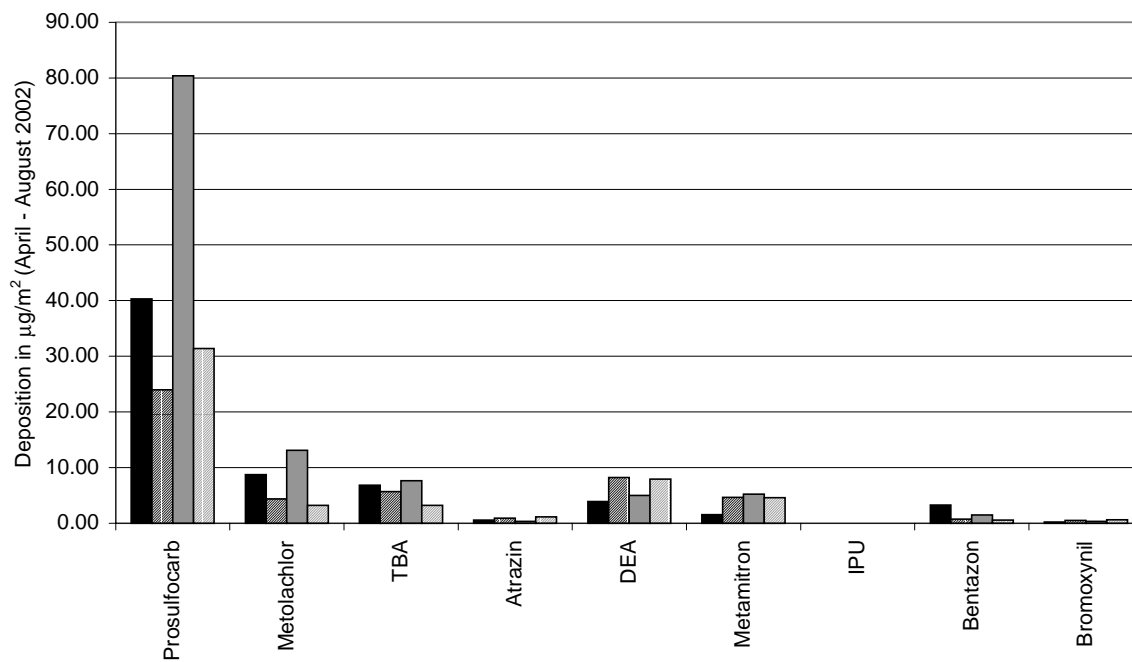


Abbildung 58: Depositionen der untersuchten Pflanzenschutzmittel im Sommer 2002 in Betzendorf (■ = WM1, ▨ = Mittelwert WM1DI und WM1DA, ■ = WM2, ▨ = Mittelwert WM2DI und WM2DA)

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.

