

EINFLUSS UNTERSCHIEDLICHER FORMULIERUNGEN AUF DIE STABILITÄT UND INSEKTIZIDE  
WIRKUNGEN VON PYRETHROIDEN IM BODEN

M. Bahadır, W. Lorenz und F. Korte

Technische Universität München  
Lehrstuhl für Ökologische Chemie  
Am Löwentor

8050 Freising/Weihenstephan

und

Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München

Institut für Ökologische Chemie

Ingolstädter Landstr. 1

8042 Neuherberg

Abstract

Persistence of four pyrethroid insecticides cypermethrin, deltamethrin, fenvalerate and permethrin was investigated in a standardized soil test under laboratory conditions before and after formulation. Degradation of unformulated active ingredients (a.i.) took place within  $t_{1/2}$  = 21 d (cypermethrin), 88 d (fenvalerate), 110 d (deltamethrin) and 126 d (permethrin), respectively. Formulation of cypermethrin with the aid of inorganic adsorbents like fractosil, silica gel and sea-sand had no influence on degradation rates. In comparison with it persistence of cypermethrin increased considerably after formulating with sawdust of different origin ( $t_{1/2}$ : pine-wood 30 d, beech 52 d and oak 110 d). Formulation by oak dust significantly increased persistence of all a.i. tested ( $t_{1/2}$  = 110-475 d). Adsorption of pentachlorophenol or 4-hydroxybenzoic acid onto pine-wood formulations showed stabilizing effects on cypermethrin indicating that unprotected (unformulated) a.i. were decomposed primarily by soil microorganisms. Sawdust formulations of deltamethrin and cypermethrin significantly inhibited the hatching rate of *Phorbia brassicae* Bouché at  $C \leq 500 \mu\text{g a.i./plant}$  compared with  $50\,000 \mu\text{g chlorfenvinfos/plant}$ .

Einleitung

Pyrethroide sind wirksame Kontaktinsektizide mit einem Wirkungsspektrum vergleichbar mit Chlorpyrifos und Carbofuran<sup>1</sup>. Ihre Einsatzmöglichkeiten als Bodeninsektizide werden jedoch begrenzt durch ihre Immobilität und ihren

raschen Abbau im Boden <sup>2</sup>. So betragen die Halbwertszeiten von vier Pyrethroiden Permethrin, Cypermethrin, Fenpropanat und Fenvalerat bei Feldapplikation im allgemeinen weniger als 1 Monat, in einigen Fällen weniger als 2 Monate <sup>3</sup>. Während die Immobilität dieser Verbindungsklasse im Boden durch technische Dispersionsmaßnahmen (intensive Homogenisierung bei Bodenbearbeitung oder Wurzelapplikation) überwindbar erscheint, kann die Stabilität dieser Verbindungen durch Adsorption auf geeignete Trägermaterialien deutlich erhöht werden, wie kürzlich berichtet wurde <sup>4</sup>.

Die vorliegende Arbeit setzte sich zum Ziel, den Einfluß unterschiedlicher Adsorptionsmittel als Formulierungshilfen auf die Stabilität von Pyrethroiden (exemplarisch bei Cypermethrin, Deltamethrin, Fenvalerat und Permethrin) im Boden in einem standardisierten Labortest zu untersuchen und die bodeninsektizide Wirksamkeit zu prüfen. Bei ausreichend großer Stabilität und insektizider Wirkung könnten diese Verbindungen den Einsatz anderer Insektizide mit unerwünschter Persistenz (z.B. Organochlorverbindungen) bzw. hoher Warmblütertoxizität (z.B. Organophosphate) im Boden ersetzen.

#### Material und Methoden

Pyrethroide: Cypermethrin technicol (Shell Research LIM, U.K.), Fenvalerat (Sumito Chemical Co., LTD, Osaka, Japan), Deltamethrin und Permethrin (Fa. Ehrenstorfer, D-8900 Augsburg).

Lösungsmittel: p.a. bzw. für Chromatographie (Merck).

Adsorbentien: Seesand (Merck, Nr. 7711), Kieselgel 60 (Merck, Nr. 7754), Fractosil 200 (Merck, Nr. 9380), Fractosil 1000 (Merck, Nr. 9384), Fractosil 25000 (Merck, Nr. 9395), Holzmehl von Eiche, Fichte und Buche, gewonnen durch Fräsen und fraktioniertes Sieben: fein < 1,0 mm, grob = 1.0-1.4 mm. Pentachlorphenol (Riedel-De Haen) und 4-Hydroxybenzoesäure (Merck, Nr. 821814).

Testboden: homogenisierte, standardisierte Braunerde der Zusammensetzung Ton (< 2µm) 33,6 %, Schluff (2-63 µm) 27,4 %, Sand (0,06-2 mm) 32,4 %, Grobanteile (> 2 mm) 6,6 %, Ges.-org. Substanz 3,15 %, Ges.-N 0,21 %, pH-Wert 6,4 und Wassergehalt 15 %.

HPLC: Pumpe Fa. Waters, Modell 590; Dioden Array UV-Detektor (λ = 220 nm) Fa. Hewlett Packard HP 1040 A; Säule 25 cm x 4,6 mm i.D. RP-18 5 µm; Elutionsmittel Acetonitril/Wasser (90/10 v/v), 1,0 ml/min.

Abbautests: 250 µg Wirkstoff in wenig Aceton wurde auf 0,5 g Adsorbens gegeben und Aceton entfernt. 50 g Boden wurden mit 0,5 g Formulierung bzw. 250 µg Wirkstoff in wenig Aceton versetzt und nach Verdunsten des Acetons in einem braunem Schraubdeckelglas (100 ml) homogenisiert. Die geöffneten Gläser wurden in einem klimatisierten Raum bei 22°C ± 2°C und 44 % ± 4 % Luftfeuchtigkeit

gelagert. Alle zwei Wochen wurde der Wasserverlust der Testböden durch Verdunstung mit destilliertem Wasser wieder ausgeglichen. Die Anfangskonzentration der Wirkstoffe im Boden betrug somit 5 ppm.

Zur Bestimmung des unveränderten Anteils der Wirkstoffe im Boden wurde jeweils der Gesamthalt eines Probenglases in einen Soxhlet-Extraktor überführt und mit Ethylacetat extrahiert. 1-20 µl der auf 100 ml aufgefüllten Extrakte wurden mit HPLC und externer Standardisierung analysiert. Die Ermittlung der Halbwertszeiten erfolgte aus computerunterstützten Regressionsrechnungen.

Bioassays: Für den Versuch wurden 8 Wochen alte, im Gewächshaus herangezogene und getopfte Blumenkohlpflanzen (Brassica oleracea L. var. botrytis L.) verwendet. Während der gesamten Versuchsdauer wurden die Pflanzen in einer Klimakammer mit künstlicher Beleuchtung und bei einer konstanten Temperatur von 20 °C gehalten. Das Anstreuen der Versuchspräparate als Eichemehlformulierungen (5 und 50 mg a.i./g) um den Wurzelhals der Pflanzen erfolgte am 21.3.86. Pro Versuchsvariante wurden 25 Pflanzen (5 Wiederholungen mit je 5 Pflanzen) behandelt. Nach vier Tagen am 25.3.86 wurde jede Pflanze mit 20 Eiern der Kleinen Kohlfliege (Phorbia brassicae Bouché) belegt. Eine Kontrolle der Eischlupfes erfolgte am 1./2.4.86. Am 22./23.5.86 wurden Pflanzen und Topferde einzeln ausgewaschen und die Zahl der Larven und Puppen der Kleinen Kohlfliege ermittelt sowie die Entwicklungsrate berechnet.

### Ergebnisse und Diskussion

Werden die Pyrethroide im Boden appliziert, erweist sich Cypermethrin mit einer Halbwertszeit von 21 Tagen als sehr instabil, während Fenvalerat, Deltamethrin und Permethrin mit Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  = 88-126 Tagen weit beständiger sind. Die Abbildung 1 und Tabelle 1 geben diese Ergebnisse wieder.

Die Applikation des Cypermethrins nach vorheriger Adsorption auf anorganischen Trägern Fractosil, Seesand und Kieselgel verändert seine Stabilität im Testboden nur unwesentlich ( $t_{1/2}$  = 15-26 d). Eine Formulierung mit feinem Fichte-Mehl verbessert die Halbwertszeit ebenfalls nur geringfügig ( $t_{1/2}$  = 30 d). Bessere Ergebnisse erhält man dagegen bei Verwendung von feinem Buche- bzw. Eiche-Mehl ( $t_{1/2}$  = 52 bzw. 110 d) als Adsorbentien. Diese Verhältnisse werden in Abb. 2 bzw. Tab. 1 wiedergegeben. (Wegen besserer Übersichtlichkeit wurde auf die gleichzeitige Darstellung einiger Kurven in dieser Abbildung verzichtet.)

Abb. 1: Stabilität von vier Pyrethroiden im Boden (5 ppm)

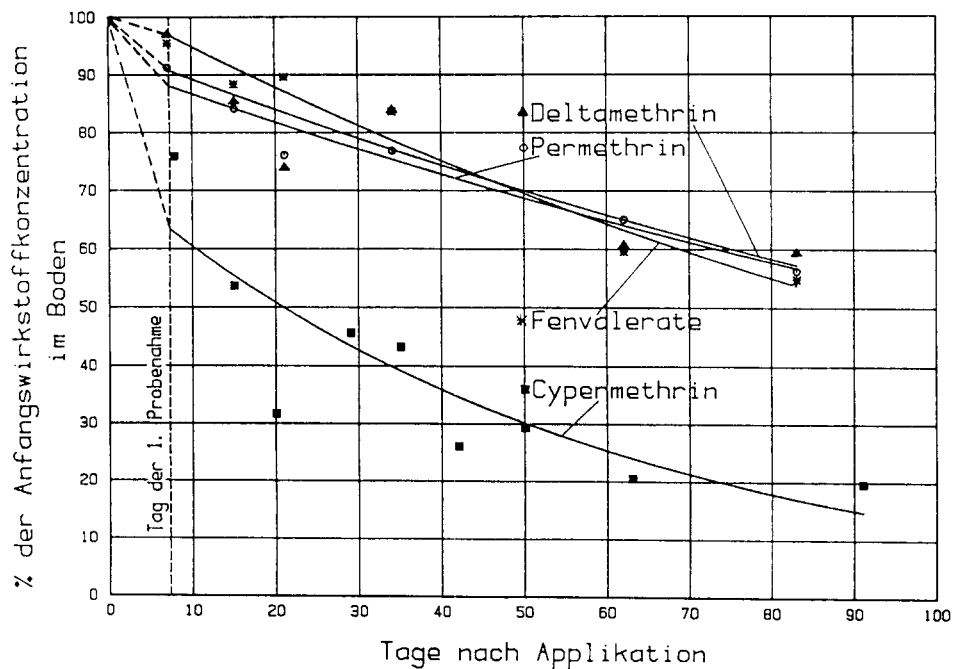
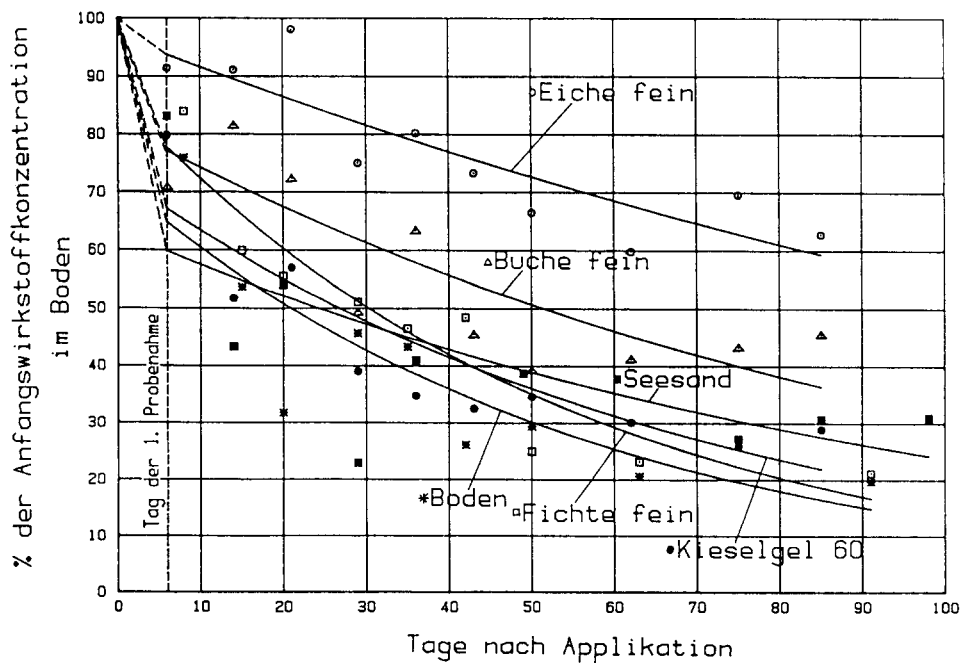


Abb. 2: Einfluß unterschiedlicher Adsorbentien auf die Stabilität von Cypermethrin im Bodentest (5 ppm)



Ähnliche Ergebnisse erhält man bei Verwendung von feinem Fichte- und Eiche-Mehl zur Formulierung der anderen drei Pyrethroide. Während die Wirkstoffadsorption auf Fichte-Mehl eine Verlängerung der Halbwertszeiten im Boden zwischen 5 % (Permethrin) und 55 % (Deltamethrin) bewirkt, erreicht man mit Hilfe von Eiche-Mehl 51 % (Permethrin) bis 332 % (Deltamethrin). Fenvalerat nimmt jeweils eine Mittelstellung ein (Tab. 1).

Tabelle 1:

Stabilität von Pyrethroiden im Boden (5 ppm); Halbwertszeiten in Abhängigkeit von der Art der Wirkstoffformulierung.

Wirkstoff	Formulierung	Halbwertszeit $t_{1/2}$ (Tage)
Cypermethrin	nicht formuliert	21
	Fractosil 25000 Å	15
	Fractosil 1000 Å	18
	Fractosil 200 Å	25
	Kieselgel 60 Å	26
	Seesand	24
	Fichte fein	30
	Buche fein	52
	Eiche fein	110
	Fichte grob	66
	Fichte fein (mit PCP) <sup>1)</sup>	52
	Fichte fein (mit 4-Hydroxybenzoesäure) <sup>1)</sup>	52
Deltamethrin	nicht formuliert	110
	Fichte fein	170
	Eiche fein	475
Permethrin	nicht formuliert	126
	Fichte fein	132
	Eiche fein	190
Fenvalerat	nicht formuliert	88
	Fichte fein	113
	Eiche fein	233

<sup>1)</sup> Zugabe von 100 µg PCP bzw. 250 µg 4-Hydroxybenzoesäure zu 0,5 g formuliertem Wirkstoff ( $\hat{=}$  5 ppm Rückstandsgehalt)

Kaufmann et al. <sup>5</sup> führen den raschen Abbau von Permethrin im Boden auf Bodenmikroorganismen zurück. Dies wird durch Untersuchungen von Chapman et al. <sup>6</sup> unterstützt, in denen Permethrin und Fenvalerat in sterilisierten Böden eine signifikant höhere Stabilität aufweisen als in Naturböden. Auch unsere Untersuchung bestätigt diesen Sachverhalt. Wird bei der Formulierung von Cypermethrin mit feinem Fichte-Mehl gleichzeitig 100 µg Pentachlorphenol bzw. 250 µg 4-Hydroxybenzoesäure als bakterizide Wirkstoffe auf Holzmehl adsorbiert, so verlängert sich die Halbwertszeit des Cypermethrins im Boden von 30 auf 52 Tage (um 73 %). Mit Hilfe von grobem Fichte-Mehl wird sogar  $t_{1/2} = 66$  d erreicht, was offensichtlich auf das günstigere Oberflächen-Volumen-Verhältnis zurückzuführen ist, welches einen mikrobiellen Angriff auf die in tieferen Holzschichten adsorbierten Wirkstoffmoleküle erschwert. Die Harthölzer Buche - und noch mehr - Eiche verhindern wahrscheinlich den mikrobiellen Abbau der Wirkstoffe, da sie selbst unter diesen Bedingungen besonders stabil sind.

Die Ergebnisse der bodeninsektiziden Wirkungsuntersuchungen unter Laborbedingungen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Gewöhnlich liegt die Entwicklungsrate der Kleinen Kohlfliege (Phorbia brassicae Bouché) bei Laborversuchen bei 40 %. Aus dieser Tabelle geht deutlich hervor, daß die Eichemehlformulierungen der untersuchten Pyrethroide bereits bei einer 100 fach geringeren Wirkstoffkonzentration als Chlorfenvinfos (Birlane) eine mit dem letzteren vergleichbare Verminderung der Entwicklungsrate des Testinsekts herbeiführt.

Tabelle 2:

Insektizide Wirkungen der Eichemehlformulierungen von Pyrethroiden.

Versuchsglied	Entwicklungsrate (%)
1. Kontrolle unbehandelt	34,88 a
2. Kontrolle Träger ohne Wirkstoff lg/Pfl.	40,29 a
3. Chlorfenvinphos 50 000 µg/Pfl.	0,43 b
4. Deltamethrin 50 µg/Pfl.	21,31 ab
5. Deltamethrin 500 µg/Pfl.	2,04 b
6. Deltamethrin 5 000 µg/Pfl.	7,15 b
7. Cypermethrin 50 µg/Pfl.	41,90 a
8. Cypermethrin 500 µg/Pfl.	1,90 b
9. Cypermethrin 5 000 µg/Pfl.	0,00 b

Mittelwerte mit den gleichen Buchstaben unterscheiden sich nicht signifikant voneinander

### Schlußfolgerung

In dieser Untersuchung konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, die Stabilität von Pyrethroiden im Boden durch Formulierung mit unterschiedlichen Sorten von Holzmehl sukzessive zu erhöhen. In entomologischen Labortests wurde keine Beeinträchtigung der insektiziden Eigenschaften dieser Substanzen gefunden. Inwieweit solche Formulierungen auch im Freiland insbesondere als langzeitwirksame Präparate (controlled release formulations) zum Einsatz kommen können, ist Gegenstand weiterer Applikationsuntersuchungen. Möglicherweise können solche Pyrethroidformulierungen andere Bodeninsektizide mit unerwünschter Persistenz und/oder hoher Warmblütertoxizität (z.B. Organohalogen- bzw. Organophosphat-Derivate) ersetzen.

### Danksagung

Gedankt sei Herrn Dr. M. Hommes von der BBA Braunschweig für die Durchführung der entomologischen Tests.

### Literatur

1. C.R. Harris, S.A. Turnbull: Laboratory studies in the contact toxicity and activity in soil of four pyrethroid insecticides. Can. Ent. 110, 285 (1978)
2. D.D. Kaufmann, B.A. Russell, C.S. Helling, A.J. Kayser: Movement of Cypermethrin, Decamethrin, Permethrin and their degradation products in soil. J. Agric. Food Chem. 29, 239 (1981)
3. R.A. Chapman, C.R. Harris: Persistence of four pyrethroid insecticides in a mineral and an organic soil. J. Environ. Sci. Health, B 16(5), 605 (1981)
4. W. Lorenz, M. Bahadir, F. Korte: Zum Einsatz synthetischer Pyrethroide im vorbeugenden Holzschutz. Holz als Roh- und Werkstoff 43, 339 (1985)
5. D.D. Kaufmann, E.G. Jordan, S.C. Haynes, A.J. Kayser: Permethrin degradation in soil and microbial cultures. ACS Symp. Ser. 42, 147 (1977)
6. R.A. Chapman, C.M. Tu, C.R. Harris, C. Cole: Persistence of five pyrethroid insecticides in steril and natural, mineral and organic soil. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 26, 513 (1981)

(Received in Germany 25 February 1987)