

Verlagerungs- und Abbauverhalten ausgewählter Sulfonylharnstoff-Herbizide im Boden

Matthias Geiges^{1*}, Joachim Kiefer¹ und Dirk Betting²

Zusammenfassung

Zur Bewertung möglicher Grundwasserkontaminationen mit Sulfonylharnstoff-Herbiziden wurden Freiland- und Laborversuche durchgeführt. Die Freilandversuche wurden an drei Standorten mit unterschiedlichen Bodeneigenschaften durchgeführt. Die Ausbringung der Sulfonylharnstoffe erfolgte zu Beginn der Grundwasserneubildungsperiode in praxisnahen Aufwandmengen mit einem Parzellenspritzgerät. Die Gewinnung des zu analysierenden Sicker- bzw. Bodenwassers erfolgte an zwei Standorten mit Lysimetern bzw. Saugkerzen in 90 cm Bodentiefe. An einem Standort wurde das Sickerwasser mittels eines Lysimeters in 1,6 m Tiefe untersucht. Ergänzend zu diesen Untersuchungen wurden Säulenversuche mit 30 bzw. 90 cm Füllhöhe durchgeführt, in denen u.a. die Rolle des mikrobiellen Abbaus näher betrachtet wurde. Die Ergebnisse zeigten, dass trotz Zulassung dieser Wirkstoffe, einige das Potential zur Auswaschung ins Grundwasser besitzen.

Schlagwörter: Lysimeter, Saugkerzen, Freilandversuche, Säulenversuche

Summary

Field- and laboratory experiments were conducted for the assessment of a possible groundwater contamination by sulfonylurea-herbicides. The field-experiments were carried out at three locations with different soil properties. The application of the sulfonylurea-herbicides took place in practical application rates with a "plot spreader" at the beginning of the groundwater recharge period. The extraction of the leachate or soil water occurred at two locations with lysimeters or rather suction cups in 90 cm soil depth. At one location the leachate was examined with a lysimeter in 1,6 m depth. In addition to these investigations column experiments were carried out with filling levels of 30 cm and accordingly 90 cm. In these experiments inter alia the role of microbial degradation should be investigated. The results showed that in spite of authorisation of these plant protection products, some own the potential to leaching in the groundwater.

Keywords: lysimeter, soil cups, field experiments, column experiments

Anlass und Zielsetzung

Sulfonylharnstoffe werden als Nachauflauf-Herbizide gegen zweikeimblättrige Unkräuter im Getreide- und Maisanbau eingesetzt. Nationale und internationale Einzelbefunde verschiedener Sulfonylharnstoff- Wirkstoffe in Grund-, Oberflächen- sowie Trinkwässern (TZW 2007, LfU Saar 2002, BATTAGLIN et al. 1999) deuten darauf hin, dass einige Wirkstoffe aus der Gruppe der Sulfonylharnstoff-Herbizide das Potential zur Auswaschung in das Grundwasser besitzen. Auch wenn einige dieser Einzelbefunde auf analytische Bestimmungsfehler zurückzuführen sein sollten, zeigen die Befunde in ihrer Gesamtheit betrachtet, dass diese Wirkstoffgruppe durchaus ein Potential zum Eintrag in die aquatische Umwelt besitzt. Ziel des Forschungsvorhabens war es daher, neue Erkenntnisse zum Versickerungsverhalten unter kritischen Bedingungen (beispielsweise Herbstapplikation) zu liefern.

Material und Methoden

Um das Transportverhalten von Sulfonylharnstoff-Herbiziden exemplarisch zu untersuchen, wurden sowohl Freiland- als auch Laboruntersuchungen mit insgesamt

sechs Wirkstoffen (Amidosulfuron, Iodosulfuron-methyl, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Thifensulfuron-methyl und Triasulfuron) durchgeführt. Die Freilanduntersuchungen fanden an zwei für die Oberrheinebene typischen Standorten mit unterschiedlichen Bodeneigenschaften sowie an einem Standort im Donauried statt. Die Versuchsfläche bei Hausen wurde in eine bewirtschaftete und eine brachliegende Projektparzelle aufgegliedert, die anderen beiden Versuchsflächen wurden brach gehalten. Die Gewinnung des Sicker- bzw. Bodenwassers erfolgte auf beiden Flächen in 90 cm Tiefe. Während am Standort Bruchsal zwei freidränende monolithische Lysimeter sowie zwei Saugkerzen zur Verfügung standen, wurde am Standort Hausen Bodenwasser mittels sechs Saugkerzen gewonnen. Mit dem vom Zweckverband Landeswasserversorgung zur Verfügung gestellten Standort im WSG Donauried war zudem die Möglichkeit gegeben, die Aussagekraft der Untersuchungen nochmals zu erweitern, da mit dem dort installierten Lysimeter Sickerwasser aus 1,6 m Tiefe beprobt werden konnte. Im Projektzeitraum wurden zu Beginn der jeweiligen Grundwasserneubildungsperiode (2005/06; 2006/07; 2007/08) jeweils zwei SHS-Wirkstoffe mit einem vom amtlichen Pflanzenschutzdienst des Landes Baden-

¹ DVGW Technologiezentrum Wasser Karlsruhe (TZW), Abteilung Grundwasser & Boden, Karlsruher Straße 84, D-76139 KARLSRUHE

² EUR ING, badenova AG & Co. KG, Tullastraße 61, D-79108 FREIBURG

* Ansprechpartner: Dipl.-Hyd. Matthias Geiges, matthias.geiges@tzw.de

Württemberg genutzten Parzellenspritzgerät in praxisnahen Aufwandmengen auf diesen Versuchsflächen ausgebracht. Für die Laboruntersuchungen wurde eine spezielle Labor-Säulenanlage des TZW verwendet. Mit diesen Versuchen sollte zum einen der Abbau der Sulfonylharnstoffe im Oberboden (Füllhöhe der Säulen: 30 cm) sowie zum anderen das Auswaschungsverhalten in tiefere Bodenschichten (Füllhöhe der Säulen: 90 cm) untersucht werden. Zudem wurde der Einfluss des mikrobiellen Abbaus auf das Auswaschungsverhalten der Sulfonylharnstoffe untersucht. Hierzu wurden die Versuchsserien mit natürlichem und mikrobiell inhibiertem Bodensubstrat durchgeführt. Um möglichst naturnahe Verhältnisse zu simulieren, erfolgte die Berechnung dabei nicht kontinuierlich, sondern mit Trockenphasen zwischen den einzelnen Berechnungsintervallen.

Ergebnisse

Ein Nachweis der ausgebrachten SHS-Wirkstoffe im Sicker- und Bodenwasser der Freiland-Versuchseinrichtungen gelang mit Ausnahme des Wirkstoffs Metsulfuron-methyl, der in der Grundwasserneubildungsperiode 2005/06 im Bodenwasser der Versuchsfläche Hausen nachweisbar war, lediglich in den Messeinrichtungen der Versuchsfläche Bruchsal. Der Grund hierfür dürfte sein, dass der Boden auf der Versuchsfläche Bruchsal aufgrund seiner überwiegend sandigen Bodenart die höchste Durchlässigkeit aller Versuchsstandorte aufweist und die Auswaschung der Wirkstoffe somit begünstigt. Eine Übersicht der Ergebnisse der Freilandversuche geben die *Tabellen 1* und *2*.

Der Wirkstoff Metsulfuron-methyl zeigte sowohl in den Freiland- als auch in den Säulenversuchen die günstigsten Auswaschungseigenschaften aller untersuchten Wirkstoffe. Die Verlagerung dieses Wirkstoffs in tiefere Bodenschichten selbst bei Ausbringung auf einem lehmigen Boden mit Pflanzenbestand (vgl. *Tabelle 2*) sowie die höchsten gemessenen Wiedererhalte aller eingesetzten Wirkstoffe machen dies deutlich. Hinzu kommt, dass Metsulfuron-methyl nicht nur als Wirkstoff, sondern auch als Hauptmetabolit von Iodosulfuron-methyl auftritt.

Nicosulfuron wies unter sandigen Standortbedingungen die höchsten ausgewaschenen Wirkstoffmengen auf. Dies traf sowohl für die Freilandversuche als auch für die Säulenversuche mit einer Füllhöhe von 90 cm zu. Der Verlauf der Nicosulfuron-Auswaschung ist beispielhaft in der *Abbildung 1* für das Sickerwasser eines Lysimeter am Standort Bruchsal aufgezeigt. Die durchschnittliche Konzentration im Sickerwasser der Lysimeter lag bei rund 0,2 µg/L. Der Grund der höheren Auswaschungsmengen von Nicosulfuron sind die gegenüber Metsulfuron-methyl deutlich höheren Aufwandmengen dieses Wirkstoffs. Sowohl die Freilandversuche, in denen der Wirkstoff noch 1 ½ Jahre nach seiner Ausbringung im Sickerwasser nachgewiesen werden konnte, als auch die Säulenversuche machten das hohe Adsorptionspotential von Nicosulfuron deutlich. Aufgrund dieses Adsorptionspotentials wurde ein Nachweis im Sicker- bzw. Bodenwasser in 90 cm Tiefe vermutlich nur unter sandigen Bodenverhältnissen erbracht. Die Bildung eines Depots, aus dem der Wirkstoff möglicherweise erst später freigesetzt wird und dann allmählich mit dem Sickerwasser ausgetragen wird, kann bei der Anwendung auf weniger durchlässigen Böden allerdings nicht ausgeschlossen werden.

Amidosulfuron erwies sich in den unter naturnahen Bedingungen durchgeführten Säulenversuchen als gut abbaubar, wohingegen unter mikrobiell inhibierten Versuchsbedingungen eine wesentlich höhere Auswaschung dieses Wirkstoffs stattfand. Im Freiland wurde Amidosulfuron unter sandigen Standortbedingungen in einer durchschnittlichen Konzentration von bis zu 93 ng/L im Sickerwasser nachgewiesen. Die maximal im Sickerwasser nachgewiesene Konzentration betrug 310 ng/L (0,31 µg/L). Dies zeigt, dass eine Auswaschung des Wirkstoffs Amidosulfuron insbesondere dann nicht auszuschließen ist, wenn dieser erst einmal in tiefere Bodenhorizonte gelangt ist und sein Abbau dort infolge verminderter mikrobieller Tätigkeit wesentlich langsamer erfolgt als im Oberboden. Bindigere Bodenverhältnisse mit entsprechend längeren Verweilzeiten der Wirkstoffe führen vermutlich zu wesentlich schnelleren Abbauraten, so dass ein Austrag ins Grundwasser dann eher unwahrscheinlich ist.

Tabelle 1: Ergebnisse der Freilandversuche auf der Versuchsfläche Bruchsal

	Lysimeter Bruchsal				Saugkerzen Bruchsal			
	Ø Konz. (ng/L)		Max. Konz. (ng/L)		Ø Konz. (ng/L)		Max. Konz. (ng/L)	
	Lysi. 1	Lysi. 3	Lysi. 1	Lysi. 3	Saugk. 2	Saugk. 5	Saugk. 2	Saugk. 5
1. Freilandversuch (GW- Neubildungsperiode 2005/2006)								
Metsulfuron-methyl	16	<BG	82	17	140	57	290	110
Thifensulfuron-methyl	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
2. Freilandversuch (GW- Neubildungsperiode 2006/2007)								
Nicosulfuron	219	154	440	300	104	261	210	540
Triasulfuron	<BG	<BG	29	<BG	<BG	<BG	18	22
3. Freilandversuch (GW- Neubildungsperiode 2007/2008)								
Amidosulfuron	93	35	310	75	<BG	11	11	17
Iodosulfuron-methyl	<BG	<BG	52	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Metsulfuron-methyl*	60	<BG	171	19	27	13	58	17

BG = 10 ng/L; * Abbauprodukt von Iodosulfuron-methyl

Tabelle 2: Ergebnisse der Freilandversuche auf der Versuchsfläche Hausen

	Saugkerzen Hausen											
	SK. 1	SK. 2	Ø Konz. (ng/L)		SK. 5	SK. 6	SK. 1	SK. 2	Max. Konz. (ng/L)		SK. 5	SK. 6
	SK. 1	SK. 2	SK. 3	SK. 4	SK. 5	SK. 6	SK. 1	SK. 2	SK. 3	SK. 4	SK. 5	SK. 6
1. Freilandversuch (GW- Neubildungsperiode 2005/2006)												
Metsulfuron-methyl	<BG ¹⁾	100 ¹⁾	183 ¹⁾	49 ²⁾	11 ²⁾	52 ²⁾	<BG ¹⁾	170 ¹⁾	360 ¹⁾	110 ²⁾	31 ²⁾	79 ²⁾
Thifensulfuron-methyl	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
2. Freilandversuch (GW- Neubildungsperiode 2006/2007)												
Nicosulfuron	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Triasulfuron	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
3. Freilandversuch (GW- Neubildungsperiode 2007/2008)												
Amidosulfuron	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Iodosulfuron-methyl	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG

¹⁾ brachliegende Fläche; ²⁾ mit Wintergetreide bestellte Fläche

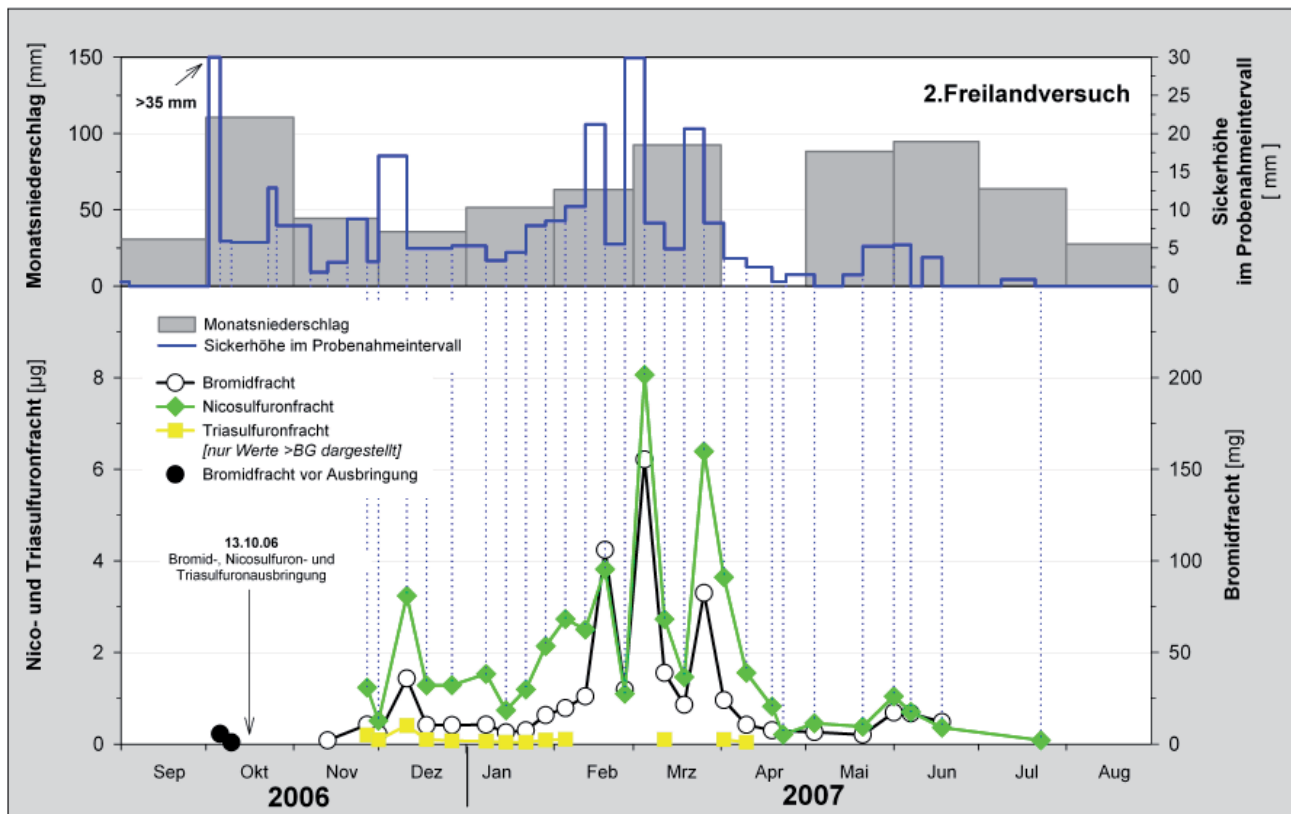


Abbildung 1: Monatsniederschlagssummen, Sickerhöhe im Probenahmeintervall sowie die Nicosulfuron, Triasulfuron- und Bromidfracht auf der Lysimeterfläche 1 (Bruchsal)

Die Wirkstoffe Triasulfuron und Iodosulfuron-methyl wurden in den Freilandversuchen nur in geringen Konzentrationen von maximal ca. 50 ng/L gemessen und sind somit auch unter sandigen Standortbedingungen relativ gut abbaubar. Zu beachten ist allerdings, dass Metsulfuron-methyl ein Abbauprodukt von Iodosulfuron-methyl darstellt. Da die praxisübliche Aufwandmenge von Iodosulfuron-methyl jedoch etwa dreimal niedriger als diejenige des Wirkstoffs Metsulfuron-methyl ist, dürfte das Risiko einer Auswaschung bei sachgerechter Anwendung als vergleichsweise gering einzustufen sein. Die unter „naturnahen“ und „mikrobiell inhibierten“ Bedingungen durchgeführten Säulen-

versuche zeigten für den Wirkstoff Thifensulfuron-methyl den größten Einfluss des mikrobiologischen Abbaus. Dementsprechend war Thifensulfuron-methyl trotz der höchsten praxisüblichen Aufwandmengen aller ausgebrachten Wirkstoffe in den Freilandversuchen nicht nachzuweisen.

Fazit

Insgesamt zeigten die durchgeführten Freiland- und Laboruntersuchungen, dass trotz der Prüfung der Wirkstoffe im Zulassungsverfahren bei der Ausbringung von Sulfonylharnstoff-Herbiziden auf landwirtschaftlichen

Flächen eine Verlagerung in das Grundwasser nicht generell ausgeschlossen werden kann. Die Untersuchungen ergaben Hinweise darauf, dass einige Wirkstoffe aus der Gruppe der Sulfonylharnstoff-Herbizide das Potenzial zur Auswaschung in das Grundwasser besitzen. Nach den vorliegenden Ergebnissen sind bei ungünstigen Bedingungen, etwa einer Herbstapplikation oder Starkniederschlägen unmittelbar nach der Ausbringung, mittlere Konzentrationen im Sickerwasser von über 0,1 µg/L möglich. In Abhängigkeit der Standortbedingungen (Bodenmatrix, Witterungsverhältnisse, mikrobielle Aktivität in der ungesättigten Zone) ist für die verschiedenen Wirkstoffe mit unterschiedlichen Auswaschungsmengen und -geschwindigkeiten zu rechnen. Eine einheitliche Bewertung der Stoffgruppe ist nicht möglich.

Zu bedenken ist weiterhin, dass Wirkstoffe, die aufgrund geringer Mineralisationsraten eine hohe Stabilität aufweisen und an der Bodenmatrix adsorbierbar sind, im Boden angereichert werden können. Angesichts der Erfahrungen mit dem seit 1991 verbotenen Wirkstoff Atrazin ist daher nicht auszuschließen, dass auch neuere Herbizidwirkstoffe möglicherweise erst nach Jahren ins Grundwasser ausgebracht werden können. Durch die Adsorption in bindigen Böden könnte sich etwa bei Nicosulfuron ein Wirkstoffdepot aufbauen, dessen langfristiges Verhalten aus den vorliegenden Untersuchungsdaten nicht prognostizierbar ist. In diesem Zusammenhang wurde im Rahmen einer Literaturstudie des TZW (TZW 2007) herausgearbeitet, dass aus mikrobiologischer Sicht im Rahmen des PSM-Zulassungsverfahrens erhöhte Anforderungen an die biologischen Mineralisierungsraten von Pestizid-Wirkstoffen gestellt werden müssen.

Nach den Ergebnissen des hier beschriebenen aktuellen Forschungsvorhabens ist daher bei einigen Sulfonylharn-

stoff-Herbiziden eine Einschränkung der Anwendung in Wassereinzugsgebieten mit bestimmten Standorteigenschaften (etwa für Nicosulfuron) oder ein Verzicht auf eine Herbstapplikation der Wirkstoffe Metsulfuron-methyl und Amidosulfuron zu fordern, um möglichen Befunden dieser neuartigen PSM-Wirkstoffe im Rohwasser für die Trinkwassergewinnung frühzeitig vorzubeugen. Den zuständigen Behörden und Wasserversorgungsunternehmen wird empfohlen, zumindest die Wirkstoffe Nicosulfuron, Metsulfuron-methyl und Amidosulfuron in ein Grund- bzw. Rohwassermonitoring orientierend mit aufzunehmen, falls entsprechende landwirtschaftliche Nutzungen und Standortbedingungen im Einzugsgebiet der Messstellen bzw. Brunnen vorliegen.

Danksagung

Das Projekt wurde durch den Innovationsfonds der badenova AG & Co. KG gefördert.

Literatur

- BATTAGLIN, W.A., E.T. FURLONG, M.R. BURKHARDT and C.J. PETER, 1999: Occurrence of Sulfonylurea, Sulfonamide, Imidazolinone, and other Herbicides in Midwestern Rivers, Reservoirs and Groundwater, 1998. In Morganwalp D.W. and Buxton H.T., eds.; US Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program -- Proceedings of the Technical Meeting, Charleston, South Carolina, March 8-12, 1999 -- Volume 2 -- Contamination of Hydrological Systems and Related Ecosystems: US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4018 B.
- LFU SAAR (Landesamt für Umweltschutz des Saarlandes), 2002: Pflanzenschutzmittel im Grundwasser des Saarlandes 1990-2000.
- TECHNOLOGIEZENTRUM WASSER KARLSRUHE, 2007: Pflanzenschutzmittel in Böden, Grund- und Oberflächenwasser. Vorkommen, Abbau und Zulassung. Veröff. aus dem Technologiezentrum Wasser Band 31.