

Pestizidmessung und -modellierung am Lysimeterstandort Wagna

Gernot Klammler^{1*}, Andrea Schumann², Stefan Weiss², Oliver Gans², Georg Haberhauer³,
Martin H. Gerzabek³, Hans Kupfersberger¹ und Johann Fank¹

Zusammenfassung

In den Jahren 2010 bis 2014 wurden am Versuchsfeld Wagna (Steiermark) Lysimeterversuche mit folgenden Pflanzenschutzmitteln bzw. Wirkstoffen durchgeführt:

Pyramin WG (Wirkstoff: Chloridazon)

Artett (Wirkstoffe: Terbutylazin, Bentazon)

Poncho (Wirkstoff: Clothianidin)

Gardo Gold (Wirkstoffe: Terbutylazin, s-Metolachlor)

Dual Gold (Wirkstoff: s-Metolachlor)

Chloridazon war im Vergleich zu dessen Metaboliten Desphenyl-Chloridazon und Methyl-Desphenyl-Chloridazon nur in untergeordneten Konzentrationen im Sickerwasser nachweisbar. Des Weiteren waren diese beiden Metaboliten nach einmaliger Aufbringung des Pflanzenschutzmittels im Mai 2010 bis zum Ende der ausgewerteten Beobachtungsperiode im Mai 2014 noch mit Konzentrationen über 2 µg/L im Sickerwasser nachweisbar. Nach der Aufbringung von Artett konnten weder Bentazon noch dessen Metabolit N-Methyl-Bentazon sowie weder Terbutylazin noch 2-Hydroxy-Terbutylazin im Sickerwasser gefunden werden. Einzig Desethyl-Terbutylazin wurde vereinzelt in Spuren nachgewiesen. Nach der zweiten Aufbringung von Terbutylazin (über Gardo Gold in 2012) kam es zu deutlicheren Konzentrationen mit bis zu 0,1 µg/L. Clothianidin war vor der Saat mit Poncho gebeiztem Saatgut in 2012 bereits mit ca. 0,1 µg/L im Sickerwasser vorhanden. Die Analyseergebnisse zeigen im Verlauf des Jahres 2012 eine Erhöhung der Clothianidin-Konzentration im Sickerwasser auf 0,3 µg/L, die zu Ende des Jahres wieder auf das Niveau von 0,1 µg/L abfällt. s-Metolachlor wurde nicht nur über den Versuch mit Gardo Gold in 2012, sondern auch über die praxisübliche Anwendung von Dual Gold in 2013 und 2014 aufgebracht. Es wurde beobachtet, dass Metolachlor nur über kurze Zeiträume nach der Pestizidaufbringung mit Konzentrationen von keiner 0,15 µg/L im Sickerwasser vorkommt. Metolachlor-Oxalsäure erreichte Maximalkonzentrationen von 8,6 µg/L im Sickerwasser, es ist jedoch über den Zeitraum eines Jahres eine deutliche Reduktion gegen Null erkennbar. Metolachlor-Sulfonsäure hat mit 38 µg/L die höchste nachgewiesene Sickerwasserkonzentration der untersuchten Stoffe und wurde über den gesamten Beob-

achtungszeitraum mit einer Durchschnittskonzentration von 5,8 µg/L im Sickerwasser gefunden.

Für den Wirkstoff Chloridazon und dessen Metaboliten Desphenyl-Chloridazon und Methyl-Desphenyl-Chloridazon wurde das Simulationsmodell PEARL angewendet und kalibriert. Obwohl die zeitliche Dynamik von Chloridazon generell gut wiedergegeben werden kann, resultiert die Simulation in eine negative Nash-Sutcliffe Effizienz in -0,57. Die Nash-Sutcliffe Effizienzen für die Simulation von Desphenyl-Chloridazon mit 0,33 und Methyl-Desphenyl-Chloridazon mit 0,57 über den Zeitraum von 2010 bis 2014 ergeben ein zufriedenstellendes Simulationsergebnis.

Schlagwörter: Chloridazon, s-Metolachlor, Terbutylazin, Clothianidin, Metaboliten

Einleitung

In Österreich spielt die Trinkwasserversorgung mit Wasser aus seicht liegenden Grundwasserkörpern eine bedeutende Rolle. Dieses Wasser kann relativ leicht über Brunnen gewonnen und im Normalfall unbehandelt als Trinkwasser verwendet werden. Diese Grundwasserkörper werden jedoch meist auch sehr intensiv landwirtschaftlich genutzt und sind durch eine relativ geringe Grundwasserüberdeckung diesen landwirtschaftlichen Einflüssen ausgesetzt. Die größten Gefahren für die Grundwasserqualität gehen dabei – sowohl in Österreich, als auch auf europäischer Ebene – von aufgebrauchten Dünger- und Pflanzenschutzmitteln aus (Loos et al. 2010). Das führt zu einer diffusen Eintragungssituation, die je nach Verteilung der landwirtschaftlichen Flächen und der angebauten Kulturen den darunter liegenden Grundwasserkörper beeinträchtigen können. Mit Hilfe von Monitoringnetzen kann die Grundwasserqualität an bestimmten Punkten (z.B. an Messpegeln oder Brunnen) des Grundwasserkörpers untersucht werden. An diesen einzelnen Messpunkten erhält man somit auch Einblick auf die Auswirkung der landwirtschaftlichen Bewirtschaftung auf das Grundwasser. Durch die diffuse Eintragungssituation sowie durch die lokal unterschiedlichen hydrologischen Verhältnisse innerhalb eines Grundwasserkörpers, kann man aus diesen Einzelmessungen nur sehr unsichere Rückschlüsse auf die Grundwasserqualität von nicht beobachteten Standorten ziehen. Abhilfe dazu bieten numerische Simulationsmodelle, mit denen komplexe

¹ JR-AquaConSol, Steyergasse 21, A-8010 GRAZ

² Umweltbundesamt GmbH - Umweltanalytik, Spittelauer Lände 5, A-1090 WIEN

³ Universität für Bodenkultur, Department für Wald- und Bodenwissenschaften, Institut für Bodenforschung, Peter-Jordan-Straße 82, A-1190 WIEN

* Ansprechpartner: Dr. Gernot Klammler, gernot.klammler@jr-aquaconsol.at



hydrologische und chemische Zusammenhänge abgebildet werden können. Bei der Anwendung solcher Modelle ist es jedoch im Vorfeld enorm wichtig, die sensiblen Modellparameter anhand von Messdaten zu kalibrieren. Für den Wasser- und Stofftransport von der Bodenoberfläche durch die ungesättigte Bodenzone hin zum Grundwasser bilden Lysimeter geeignete Messinstrumente zur Bestimmung der Sickerwassermengen und des Stoffaustrages.

Mit monolithisch gestochenen Lysimetern, die über eine tensionsgesteuerte untere Randbedingung und eine entsprechend große Oberfläche (> 1 m²) ausgestattet sind, können die Einflüsse des Messsystems selbst auf die Wasser- und Stoffflüsse reduziert und nahezu reale Bedingungen abgebildet werden. Pestizidversuche, welche in Situ mit Hilfe von Lysimetern durchgeführt werden, bilden somit also auch reale Bedingungen für Stoffabbau und –sorption ab. Da die Wirkstoffe und Metaboliten von Pflanzenschutzmitteln von den Pflanzen aufgenommen und somit aus dem Boden entzogen werden, ist die Berücksichtigung dieses Prozesses sehr entscheidend für eine realitätsnahe Messung der Stoffauswaschung von landwirtschaftlich genutzten Standorten. In diesem Zusammenhang spielt auch die Evapotranspiration eine bedeutende Rolle, welche jedoch auch mit Hilfe eines Lysimeters bestimmt werden kann.

Ziel dieser Arbeit ist zum einen, mit Hilfe der in Situ Pestizidversuche die Stoffflüsse in Richtung Pflanze bzw. in Richtung Grundwasser zu quantifizieren. Des Weiteren wurden auch die Stoffkonzentrationen und deren zeitliche Entwicklung im Oberboden analytisch quantifiziert. Zum anderen bieten diese Messergebnisse die Basis, um numerische Stofftransportmodelle entsprechend zu kalibrieren. In den weiteren Ausführungen dieses Beitrags wird vor allem auf die gemessenen Konzentrationen der untersuchten Stoffe im Sickerwasser, als auch auf die Simulation von Chloridazon, Desphenyl-Chloridazon und Methyl-Desphenyl-Chloridazon eingegangen.

Material und Methoden

Lysimeterstation Wagna

Die Pestizidversuche wurden an der Lysimeterstation des landwirtschaftlichen Versuchsfeldes Wagna durchgeführt. Es werden dort insgesamt fünf Lysimeter betrieben, wobei die zwei geschütteten Gravitationslysimeter nicht mehr dem Stand der Technik entsprechen. Einer der drei neuen Lysimeter wird als Graslysimeter betrieben (Installation 2006). Die anderen beiden (Installation in 2004) sind direkt in landwirtschaftliche Versuchsfelder integriert und werden dementsprechend mit landwirtschaftlichen Kulturen bewirtschaftet: einer davon organisch-biologisch (BIO-Lysimeter), der andere konventionell (KON-Lysimeter). Eine detaillierte

Beschreibung der Lysimeterstation Wagna ist in Klammler & Fank (2014) enthalten. Obwohl die Pestizidversuche sowohl auf dem KON-Lysimeter, als auch auf den beiden alten Gravitationslysimetern ausgeführt wurden, wird in den nachstehenden Ausführungen nur auf die Ergebnisse des KON-Lysimeters eingegangen. Dieser hat eine Oberfläche von 1 m²; das Sickerwasser wird über tensionsgesteuerte Saugkerzen in einer Tiefe von 180 cm entnommen. *Tabelle 1* gibt einen Überblick über die Bodencharakteristik des KON-Lysimeters in Wagna.

Pestizidversuche am Standort Wagna

In den Jahren 2010 und 2012 wurden in Zusammenarbeit des Umweltbundesamts Wien und dem damaligen Institut RE-SOURCES der Joanneum Research Forschungsgesellschaft GmbH (seit 2016 JR-AquaConSol GmbH) Pestizidaufbringungsversuche an Lysimetern des Versuchsstandortes Wagna durchgeführt. Die Sickerwasseranalysen wurden dabei über einen Zeitraum von vier Jahren bis Mai 2014 ausgewertet. Es wurden dabei die Pflanzenschutzmittel Pyramin WG, Artett, Poncho, Gardo Gold und Dual Gold mit den nachstehenden Wirkstoffen und den daraus resultierenden Metaboliten betrachtet:

Chloridazon:

Desphenyl-Chloridazon

Methyl- Desphenyl-Chloridazon

Terbuthylazin:

Desethyl-Terbuthylazin

2-Hydroxy-Terbuthylazin

Bentazon:

N-Methyl-Bentazon

s-Metolachlor:

Metolachlor-Oxalsäure

Metolachlor-Sulfonsäure

Pyramin WG (Wirkstoff: Chloridazon)

Am 21.4.2010 wurde das Pflanzenschutzmittel Pyramin WG, das den Wirkstoff Chloridazon beinhaltet, aufgebracht. Eigentlich ist das Herbizid für eine Anwendung bei den Kulturen Futterrübe, Mangold, Rote Rübe und Zuckerrübe angedacht (Pflanzenschutzmittelregister 2014). Da das Umweltbundesamt Wien als Versuchsdurchführer Interesse an der Untersuchung des Wirkstoffs Chloridazon zu Zuckerrübe hatte, jedoch keinen entsprechenden Versuchsstandort gefunden hat, wurde in Wagna Pyramin WG zu Mais aufgebracht. Die Aufbringung erfolgte durch einen Mitarbeiter der Firma BASF mit einer Handspritze (siehe *Abbildung 1*). Durch die Anwendung des Pflanzenschutzmittels zu Mais (und nicht zu Zuckerrübe) sowie einer höheren Saattiefe

Tabelle 1: Bodencharakteristik des KON-Lysimeters am Versuchsfeld Wagna (aus Klammler & Fank, 2014).

Tiefe [cm]	Horizont ^a	Bodenart ^{a,c}	Korngrößenverteilung (Ton/Schluff/Sand/Schotter) ^{a,c}	Ø Humusgehalt [%]
0-30	Ap R	Ls3	20/33/45/2	1,8
30-50	B	Ls4	20/27/53/0	0,9
50-60	B	Sl4	14/24/62/0	0,9
60-200	C	Ss	0/2/31/67	-

^a Nach AG Boden (2005). ^b Kurzbezeichnung Bodenart gültig für Korngrößen < 2 mm. ^c Klassen: 0 < 0,002 < 0,063 < 2 < 63 mm.



Abbildung 1: Aufbringung des Pflanzenschutzmittels Pyramin WG am 21.4.2010 am konventionell bewirtschafteten Lysimeter am Versuchsfeld Wagna (Foto: Schuhmann).

am Lysimeter (für zusätzliche Pflanzenproben in frühen Vegetationsstadien) wurde die Aufbringungsmenge durch den BASF-Mitarbeiter entsprechend angepasst und 590 mg/m² Chloridazon aufgebracht. Chloridazon ist laut Pflanzenschutzmittelregister (2017) derzeit in Österreich nicht als Pflanzenschutzmittelwirkstoff zugelassen.

Der Hauptmetabolit von Chloridazon ist Desphenyl-Chloridazon. Ein weiterer ist Methyl-Desphenyl-Chloridazon, welcher laut Pesticide Properties DataBase (PPDB, University of Hertfordshire 2015) als nicht relevante „minor fraction“ klassifiziert ist. Eine detaillierte Beschreibung zu diesem Versuch, sowie auch umfangreiche Ergebnisse zum Stoffverhalten in Pflanze und Boden sind in Schuhmann et al. 2015 publiziert.

Artett (Wirkstoffe: Terbutylazin, Bentazon)

Im Versuchsjahr 2010 wurde am 12.5.2010 des Weiteren das Pflanzenschutzmittel *Artett* im Nachauflaufverfahren durch einen Mitarbeiter der Firma BASF mit einer Handspritze aufgebracht. Dieses Herbizid ist für die Anwendung zu Mais und enthält die Wirkstoffe Terbutylazin und Bentazon. Die Aufbringungsmengen der Wirkstoffe waren jeweils 136,5 mg/m².

Poncho (Wirkstoff: Clothianidin)

Im Jahr 2012 wurde am Versuchsfeld in Wagna mit Poncho gebeiztes Mais-Saatgut angebaut (Ansaat am 17.4.2012). Die damit aufgebrachte Menge an Clothianidin auf die betroffenen Lysimeter beträgt je 5,27 mg/m².

Gardo Gold (Wirkstoffe: Terbutylazin, s-Metolachlor)

Am 24.5.2012 wurde das Pflanzenschutzmittel Gardo Gold im Nachauflaufverfahren aufgebracht. Die Aufbringungsmenge der darin enthaltenen Wirkstoffe beträgt 208 mg/m² Terbutylazin und 347 mg/m² s-Metolachlor. Die Aufbringung erfolgte durch einen Mitarbeiter der Firma BASF mit einer Handspritze.

Dual Gold (Wirkstoff: s-Metolachlor)

Der Wirkstoff s-Metolachlor (appliziert über das Pflanzenschutzmittel Dual Gold) wurde am KON-Lysimeter neben dem Versuch von 2012 noch weitere drei Mal im Zuge der

praxisüblichen Bewirtschaftung aufgebracht: 240 mg/m² am 28.4.2009, 120 mg/m² am 12.5.2013 und 96 mg/m² am 10.5.2014.

Analysemethode

Die Analysemethode basiert auf „ultra-high performance liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry“ (UHPLC-ESI-MS/MS) und wurde vom Umweltbundesamt Wien durchgeführt. Eine umfassende Beschreibung der Methode ist in Fuhrmann et al. (2014) publiziert.

Simulationsmodell PEARL

PEARL (Pesticide Emission Assessment at Regional and Local Scales; Leistra et al. 2000) ist ein deterministisches eindimensionales Konvektions / Dispersions-Modell, das das Verhalten einer Substanz und ihrer im Boden gebildeten Metaboliten unter Berücksichtigung von Adsorptions- und Transformationsprozessen und (passiver) Aufnahme in die Pflanze im System Boden/Wasser/Pflanze simuliert. Zur Simulation der Wasserflüsse und der Bodentemperatur benutzt PEARL das Modell SWAP (Soil Water Atmosphere Plant; van Dam et al. 1997), welches die Wasserbewegung im Boden mit Hilfe der Richardsgleichung abbildet. In der vorliegenden Modellanwendung wurde ausschließlich mit Matrixfluss gerechnet. Die Evaporation kann anhand der modifizierten Penman-Monteith-Gleichung (Monteith 1965, van Dam et al 1997) oder über die Gleichung von Makkink (Makkink 1957) berechnet werden.

Ergebnisse und Diskussion

Wasserbilanz

Die Wasserbilanz für den KON-Lysimeter am Standort Wagna ist in *Tabelle 2* dargestellt. Die jährlichen Niederschlagssummen schwanken zwischen 767 und 1139 mm/a und ergeben eine durchschnittliche Niederschlagssumme von 986 mm/a (gemessen über die positiven Lysimetergewichtsänderungen). Die reale Evapotranspiration gemittelt über alle angebauten Kulturen über den Zeitraum 2010 bis 2015 liegt bei 665 mm/a. Die mittlere jährliche Sickerwassermenge in diesem Zeitraum beträgt 345 mm/a, weist jedoch eine enorme Schwankung innerhalb der einzelnen Jahre auf. So gab es in 2011 einerseits nur 63 mm/a, in 2014 andererseits 561 mm/a Sickerwasser. Hervorzuheben ist in dieser Hinsicht die Periode von Juni 2011 bis Mai 2012, in der kein Sickerwasser angefallen ist.

Tabelle 2: Jährliche Wasserbilanz für den Zeitraum von 2010 bis 2015 gemessen am KON-Lysimeter in Wagna (NS...Niederschlag, ETr...reale Evapotranspiration, SW...Sickerwasser).

[mm/a]		NS	ETr	SW
2010	Mais	1039	597	429
2011	Triticale	767	761	63
2012	Mais	1111	745	324
2013	Kürbis	966	544	476
2014	Mais	1139	595	561
2015	Triticale	891	750	215
	Mittel:	986	665	345

Sickerwasseranalysen von Bentazon und N-Methyl-Bentazon

Während der gesamten Monitoringperiode konnte kein Bentazon sowie kein N-Methyl-Bentazon im Sickerwasser nachgewiesen werden.

Sickerwasseranalysen von Terbutylazin und dessen Metaboliten

Nach der ersten Aufbringung von Terbutylazin über das Pflanzenschutzmittel Artett im Mai 2010 konnte dieser Wirkstoff sowie dessen Metabolit 2-Hydroxy-Terbutylazin im Sickerwasser nicht nachgewiesen werden. Es wurden nur Spuren des Metaboliten Desethyl-Terbutylazin im Oktober 2011 und April 2012 gefunden. Nach der zweiten Aufbringung von Terbutylazin im Mai 2012 stiegen die nachgewiesenen Konzentrationen von Desethyl-Terbutylazin zwischen 0,055 und 0,1 µg/L, wobei die höchsten Konzentrationen dabei im Oktober und Dezember 2012 erreicht wurden.

Sickerwasseranalysen von Clothianidin

Clothianidin war vor der Saat von mit Poncho gebeiztem Saatgut im April 2012 bereits mit einer Konzentration von ca. 0,1 µg/L im Sickerwasser vorhanden. Im Laufe des Jahres 2012 kam es durch das gebeizte Saatgut zu einer Erhöhung der Sickerwasser-Konzentration mit einem Maximum von 0,34 µg/L im Oktober 2012. Nach einer Reduktion der Konzentration auf unter 0,1 µg/L bis März 2013, kam es im Mai 2013 wieder zu einem Anstieg auf 0,2 µg/L (2013 jedoch kein Clothianidin gebeiztes Saatgut verwendet). Die Sickerwasseranalysen wurden nach März 2013 nicht weitergeführt.

Sickerwasseranalysen von Chloridazon und dessen Metaboliten

Im Zeitraum von August 2010 bis Juni 2014 wurden insgesamt 136 Sickerwasserproben genommen und die

Parameter Chloridazon, Desphenyl-Chloridazon und Methyl-Desphenyl-Chloridazon analysiert. *Abbildung 2* zeigt die mittleren Monatskonzentrationen von Chloridazon und den betrachteten Metaboliten für den Zeitraum von 2010 bis 2014. Fünf Monate nach der Aufbringung des Pflanzenschutzmittels Pyramin WG im April 2010 wurden Chloridazon, Desphenyl-Chloridazon und Methyl-Desphenyl-Chloridazon Anfang September 2010 zum ersten Mal im Sickerwasser nachgewiesen. Dies war die Folge von ausgeprägten August-Niederschlägen mit einer Gesamtmenge von 245 mm, welche Anfang September 2010 zu erhöhtem Sickerwasserfluss führten. Die Konzentrationen von Chloridazon sind im Vergleich mit den Metaboliten deutlich geringer und schwanken zwischen 0,026 und 0,345 µg/L. Methyl-Desphenyl-Chloridazon hat bis Juli 2011 eine relativ konstante Konzentration von 0,23 µg/L im Mittel. Nach der Periode ohne ausgeprägten Sickerwasserfluss kommt es ab April 2012 zu einem Anstieg der Methyl-Desphenyl-Chloridazon-Konzentration mit einem ersten Peak im November 2012. Ein zweiter Peak mit der maximal gemessenen Konzentration von 4,1 µg/L wurde im Oktober 2013 gemessen. Die höchsten Konzentrationen finden sich für den Metaboliten Desphenyl-Chloridazon mit einem Maximum von 13,9 µg/L im Oktober 2012. Es wird vermutet, dass diese Konzentrationspeaks der Metaboliten im Oktober und November 2012 Ergebnis der hohen Niederschlagsmengen von 207 mm im Juli 2012 waren.

Generell muss zum Chloridazon-Versuch noch einmal erwähnt werden, dass hier eine erhöhte Aufbringungsmenge von 590 mg/m² appliziert wurde. Das ist im Vergleich zur Aufbringungsmenge von 130 mg/m² laut Pflanzenschutzmittelregister (2014) die 4,5-fache Menge. Diese erhöhte Aufbringungsmenge kann zwar durch den Anbau von Mais anstelle von Zuckerrübe und durch die erhöhte Saattiefe argumentiert werden, jedoch kann nicht mit vollständiger Sicherheit davon ausgegangen werden, dass hier reale Bedingungen, sondern unter Umständen nur Versuchsbedingungen abgebildet werden.

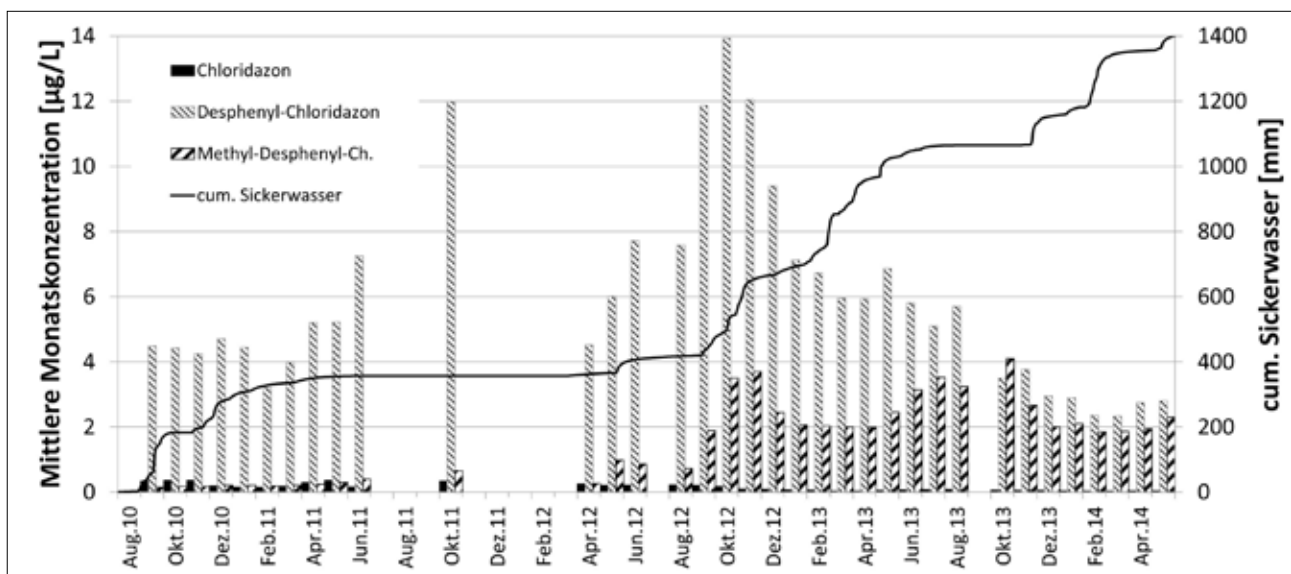


Abbildung 2: Mittlere monatliche Konzentrationen von Chloridazon, Desphenyl-Chloridazon und Methyl-Desphenyl-Chloridazon im Sickerwasser in 180 cm Tiefe des KON-Lysimeters von 2010 bis 2014.

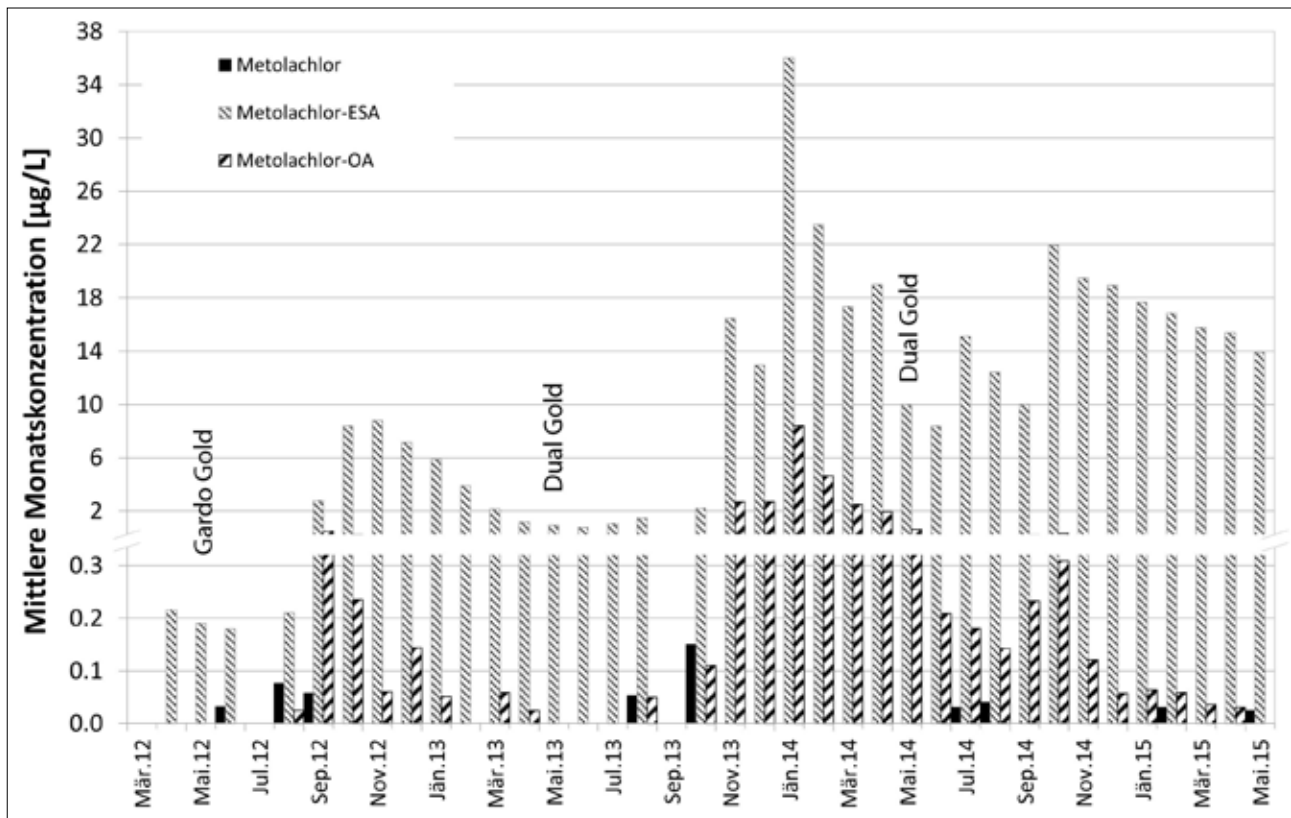


Abbildung 3: Mittlere monatliche Konzentrationen von Metolachlor, Metolachlor-Sulfonsäure (ESA) und Metolachlor-Oxalsäure (OA) im Sickerwasser in 180 cm Tiefe des KON-Lysimeters von 2010 bis 2015.

Sickerwasseranalysen von *s*-Metolachlor und dessen Metaboliten

Abbildung 3 zeigt die mittleren monatlichen Konzentrationen von Metolachlor, Metolachlor-Sulfonsäure und Metolachlor-Oxalsäure im Sickerwasser in 180 cm Tiefe des KON-Lysimeters. Bereits vor der Aufbringung von Gardo Gold im Mai 2012 wurde schon Metolachlor-Sulfonsäure im Sickerwasser nachgewiesen. Diese Metolachlor-Sulfonsäure-Konzentrationen stammen noch von einer früheren Pestizidaufbringung aus dem Jahr 2009 (Dual Gold am 28.4.2009 aufgebracht). Nach der Aufbringung von Gardo Gold in 2012 kommt es bereits im Juni zu ersten Auswaschungen von Metolachlor. Insgesamt konnte nach dieser Aufbringung der Wirkstoff Metolachlor noch in den zwei weiteren Monaten August und September 2012 (Maximalkonzentration 0,076 µg/L) nachgewiesen werden. Erst drei Monate nach der weiteren Aufbringung von *s*-Metolachlor über das Pflanzenschutzmittel Dual Gold im Mai 2013 konnten im August und Oktober wieder Konzentrationen von 0,053 und 0,15 µg/L gemessen werden. Im Juli und August 2014 konnte – nach einer weiteren Dual Gold-Anwendung im Mai 2014 – abermals Metolachlor im Sickerwasser nachgewiesen werden. Des Weiteren wurden noch einzelne Spuren von Metolachlor im Februar und Mai 2015 im Sickerwasser nachgewiesen.

In *Abbildung 3* ist weiters ersichtlich, dass nach jedem Auftreten von Metolachlor im Sickerwasser es zu Konzentrationserhöhungen der Metaboliten kommt. So kann

im September 2012, im November 2013 als auch im September und Oktober 2014 jeweils ein Anstieg von Metolachlor-Sulfonsäure und Metolachlor-Oxalsäure beobachtet werden. Der ausgeprägteste Anstieg mit den maximal gemessenen mittleren Monatskonzentrationen von 36 µg/L für Metolachlor-Sulfonsäure und 8,4 µg/L für Metolachlor-Oxalsäure wurde im Jänner 2014 gemessen. Während die Konzentrationen der Metolachlor-Oxalsäure sich nach der Pestizidaufbringung meist innerhalb eines Jahres gegen Null verringerten (war jedoch nicht nach der Aufbringung in 2013 der Fall), ist die Anwesenheit von Metolachlor-Sulfonsäure im Sickerwasser beständiger. Es scheint, als würde es durch die mehrmalige Anwendung in einjährigem Abstand zu einer Akkumulierung von Metolachlor-Sulfonsäure im Sickerwasser kommen.

Auch beim Gardo-Gold-Versuch wurde – gleich wie beim Chloridazon-Versuch in 2010 – zur Abdeckung einer erhöhten Saattiefe eine erhöhte *s*-Metolachlor-Menge aufgebracht (347 mg/m² anstelle von praxisüblichen 120 mg/m² laut Pflanzenschutzmittelregister 2017). In den Folgejahren 2013 und 2014 wurde der Dual-Gold-Versuch jedoch ohne die Entnahme von Pflanzenproben am Lysimeter durchgeführt und es war somit kein Bedarf für die Erhöhung der Aufbringungsmenge gegeben. Die Aufbringungsmenge lag in 2014 mit 96 mg/m² dabei sogar geringfügig unter der laut Pflanzenschutzmittelregister (2017) vorgeschriebenen. Dies gewährleistet, dass vor allem die Dual-Gold-Versuche hinsichtlich des Verhältnisses Saattiefe zu Aufbringungsmenge sehr realitätsnah durchgeführt wurden.

Tabelle 3: Verwendete Van-Genuchten-Parameter für den Standort des KON-Lysimeters Wagna zur Simulation des Wasserflusses mit PEARL.

Tiefe [cm]	θ_{sat} [-]	θ_{res} [-]	α [1/cm]	n [-]	k_{sat} [m/s]
0-30	0,39	0,16	0,05	1,33	$5 \cdot 10^{-6}$
30-50	0,38	0,19	0,04	1,45	$6,5 \cdot 10^{-6}$
50-80	0,44	0,11	0,065	1,2	$6,7 \cdot 10^{-6}$
80-130	0,2	0,03	0,25	1,4	$5 \cdot 10^{-5}$
>130	0,14	0,03	0,25	1,9	$1,2 \cdot 10^{-4}$

Modellierung von Chloridazon und dessen Metaboliten mit PEARL

PEARL benötigt für die hydraulische Charakterisierung des Bodens die Vorgabe der Retentionskurve auf Basis des Van-Genuchten-Modells (Van Genuchten 1980). Die dafür erforderlichen Parameter sind in *Tabelle 3* zusammengefasst und wurden mit Hilfe von in Situ gemessenen Bodenfeuchte- und Saugspannungswerten abgeleitet.

Bei der Simulation des Sickerwasserflusses wurde in erster Linie darauf geachtet, dass die simulierten Bodenfeuchten mit den im Lysimeter gemessenen Bodenfeuchten (35, 60, 90 und 180 cm Tiefe) übereinstimmen. Die Güte dieser Übereinstimmung ist in *Tabelle 4* anhand von Nash-Sutcliffe-Effizienzen (NSE) dargestellt. Mit NSE-Werten zwischen 0,48 und 0,62 ist die Anpassung der Wassergehalte durchaus akzeptabel.

Tabelle 4: Nash-Sutcliffe-Effizienzen (NSE) für die simulierten Bodenfeuchten in den Tiefen 35, 60, 90 und 180 cm Tiefe (ausgewertet für den Zeitraum 2010 bis 2014).

Tiefe [cm]	NSE [-]
35	0,57
60	0,62
90	0,55
180	0,48

Abbildung 3 zeigt die Simulation des Sickerwassers im Vergleich zu den mit dem Lysimeter gemessenen Werten. Die Abbildung stellt Summenlinien für die Zeiträume der einzelnen Kulturen dar. Es ist ersichtlich, dass die zeitliche Dynamik als auch die absoluten Sickerwassermengen bis auf wenige Ausnahmen (z.B. Ende 2013/Anfang 2014 oder nach Triticale in 2015) gut nachgebildet werden können. Eine NSE von 0,56 (Zeitraum 2010 bis 2014) für die Simulation des Wasserflusses unterstreicht eine akzeptable Güte der Anpassung. Die Verdunstung wurde in dieser Simulation mit der modifizierten Penman-Monteith-Gleichung (Monteith 1965, van Dam et al. 1997) berechnet und ergab eine NSE = 0,93. Die mittlere jährliche Sickerwassermenge gemessen am Lysimeterauslass in 180 cm Tiefe beträgt 371 mm/a; die Simulation ergibt eine durchschnittliche Sickerwassermenge von 367 mm/a (ausgewertet für den Zeitraum von 2010 bis 2014).

Die Simulation von Chloridazon und dessen Metaboliten Desphenyl-Chloridazon und Methyl-Desphenyl-Chlorida-

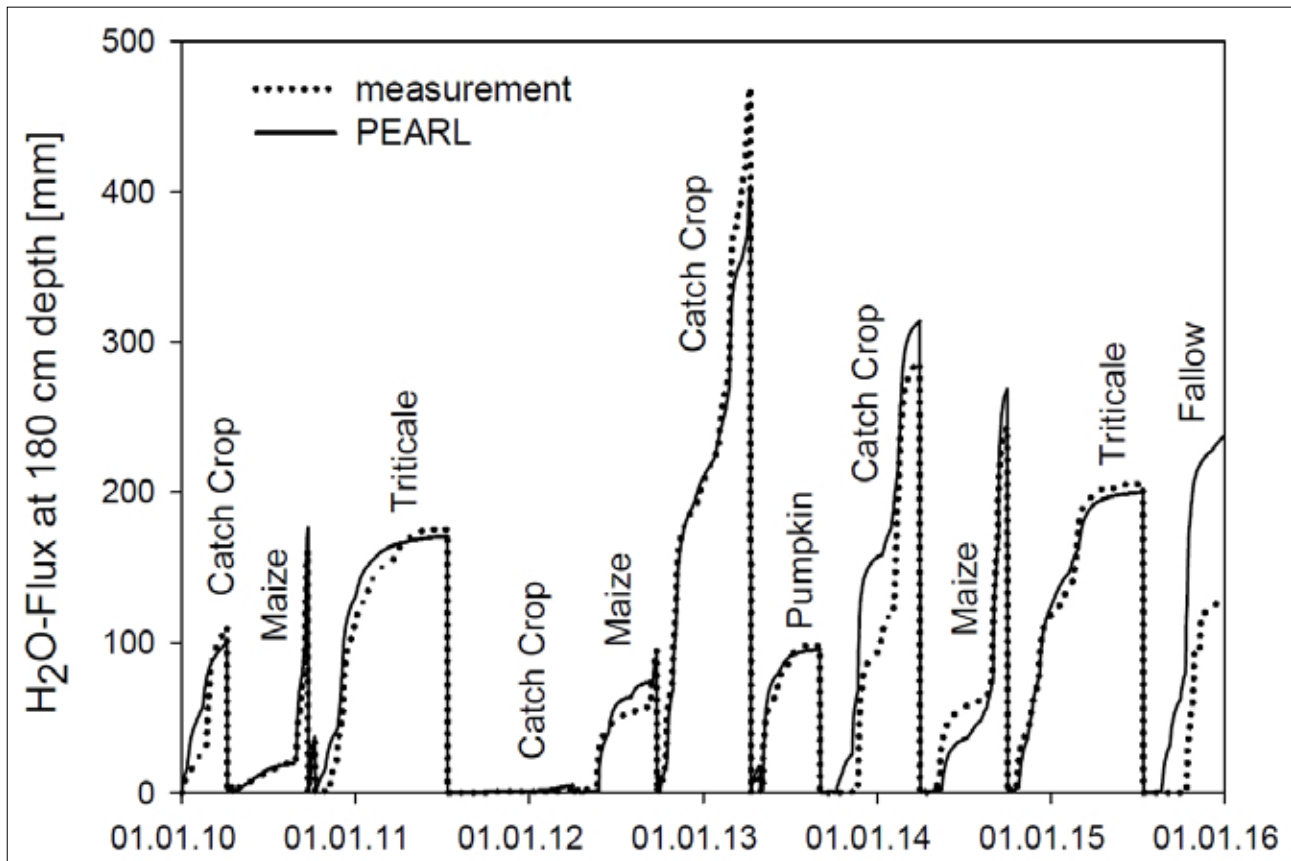


Abbildung 4: Vergleich zwischen gemessener (gepunktete Linie) und simulierter (durchgezogene Linie) Sickerwassermenge in 180 cm Tiefe. Die Abbildung stellt Summenlinien für die Zeiträume der einzelnen Kulturen dar.

Tabelle 5: Verwendete Modellparameter Halbwertszeit (DT_{50}), Sorptionskoeffizient (K_{oc}), Transformationskoeffizient und Pflanzenaufnahmefaktor für Chloridazon (CLZ), Desphenyl-Chloridazon (DES-CLZ) und Methyl-Desphenyl-Chloridazon (MET-DES-CLZ).

	CLZ	DES-CLZ	MET-DES-CLZ
DT_{50} [d]	20	130	145
K_{oc} [mL/g]	90	50	92
Transformationskoeffizient [†] [-]	-	0.15	0.045
Pflanzenaufnahmefaktor [-]	0.68*	0.5	0.013*

[†]) Anteil der Muttersubstanz die in den Metaboliten umgewandelt wird;

*) nach Briggs et al. (1982)

zon für den KON-Lysimeter in Wagna und deren Vergleich zu den gemessenen Stoffausträgen wurde in Schuhmann et al. (2015) bereits gezeigt. Durch eine Überarbeitung der Modellkalibration wurden die Parameter Halbwertszeit, Sorptionskoeffizient, Pflanzenaufnahme und Transformationskoeffizient weiter angepasst und die Simulation verbessert. Die hier verwendeten Parameter sind in *Tabelle 5* aufgelistet.

Abbildung 5 zeigt den Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Stofffrachten von Chloridazon. Es ist ersichtlich, dass zwar die generelle Dynamik nachgebildet werden kann, jedoch vor allem zu Beginn des dargestellten Zeitraums (August 2010) die gemessenen Stofffrachten nicht simuliert werden. Des Weiteren werden die Austräge zwischen Mai und November 2012 überschätzt, sowie die Austräge im Zeitraum ab Dezember 2012 weitgehend unterschätzt. Die Summe dieser Abweichungen spiegeln sich in einer $NSE = -0,57$ für die Simulation von Chloridazon wider. Die Simulation von Desphenyl-Chloridazon in *Abbildung 6* ist von einem ähnlichen Anfangsverhalten im August 2010 wie Chloridazon geprägt. Erste Stofffrachten werden in der Simulation erst ca. einen Monat nach dem

ersten Auftreten der gemessenen Frachten berechnet. Der restliche Verlauf der Simulation zeigt optisch – bis auf die Überschätzung zwischen Mai und Juli 2012 – eine relativ gute Übereinstimmung und ergibt eine $NSE = 0,33$. Die beste Übereinstimmung mit einer $NSE = 0,57$ konnte für Methyl-Desphenyl-Chloridazon erreicht werden. Hier ist zwar im Zeitraum von August bis November 2013 eine deutliche Überschätzung ersichtlich, jedoch wird der restliche Zeitraum gut nachgebildet.

Die ausgetragenen Stofffrachten zwischen September 2010 und Jänner 2011 lassen sich auf den ausgeprägten Sickerwasserfluss von ca. 300 mm in diesem Zeitraum zurückführen (siehe auch *Abbildung 2*). Da der Sickerwasserfluss zwischen April und August 2010 mit ca. 6 mm pro Monat relativ niedrig war, ist nicht auszuschließen, dass sich in der Anfangsphase der Periode mit erhöhter Sickerwasser rate im September 2010 auch Stoff über Makroporenfluss transportiert wurde. Dies könnte eine Erklärung sein, warum die Simulation für Chloridazon und Desphenyl-Chloridazon in diesem Zeitraum nur sehr schlecht mit den Messungen übereinstimmt. Bei genauerer Betrachtung kann man dieses Phänomen auch für Methyl-Desphenyl-Chloridazon in den Monaten September bis November 2010 beobachten, jedoch durch den geringeren Transformationskoeffizienten nur in sehr geminderter Form. Des Weiteren ist das erste Auftreten von Methyl-Desphenyl-Chloridazon im Sickerwasser erst Anfang Dezember simuliert. Dies lässt sich – im Vergleich zu Desphenyl-Chloridazon – durch den höheren Sorptionskoeffizienten von Methyl-Desphenyl-Chloridazon erklären.

Generell wurden für die Parametrisierung die Werte aus der PPDB (University of Hertfordshire, 2015) herangezogen und im Zuge der Kalibration entsprechend angepasst. Die tatsächlich verwendeten Parameter für Halbwertszeit und Sorptionskoeffizient liegen alle in den angegebenen Spannweiten laut PPDB. Lediglich für die Freundlich-Exponenten von Chloridazon, Desphenyl-Chloridazon und Methyl-Desphenyl-Chloridazon wurde einheitlich ein Wert von 1 – und somit keine Freundlich-, sondern eine lineare

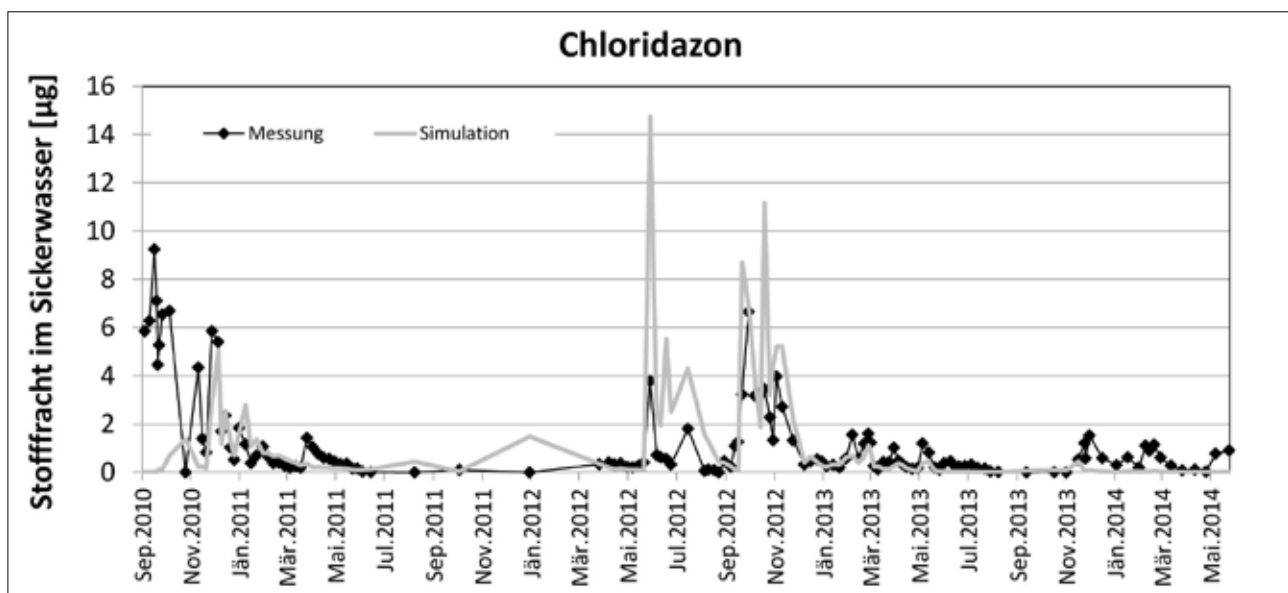


Abbildung 5: Gemessene und simulierte Stofffrachten von Chloridazon in 180 cm Tiefe des KON-Lysimeters am Versuchsfeld Wagna von 2010 bis 2014.

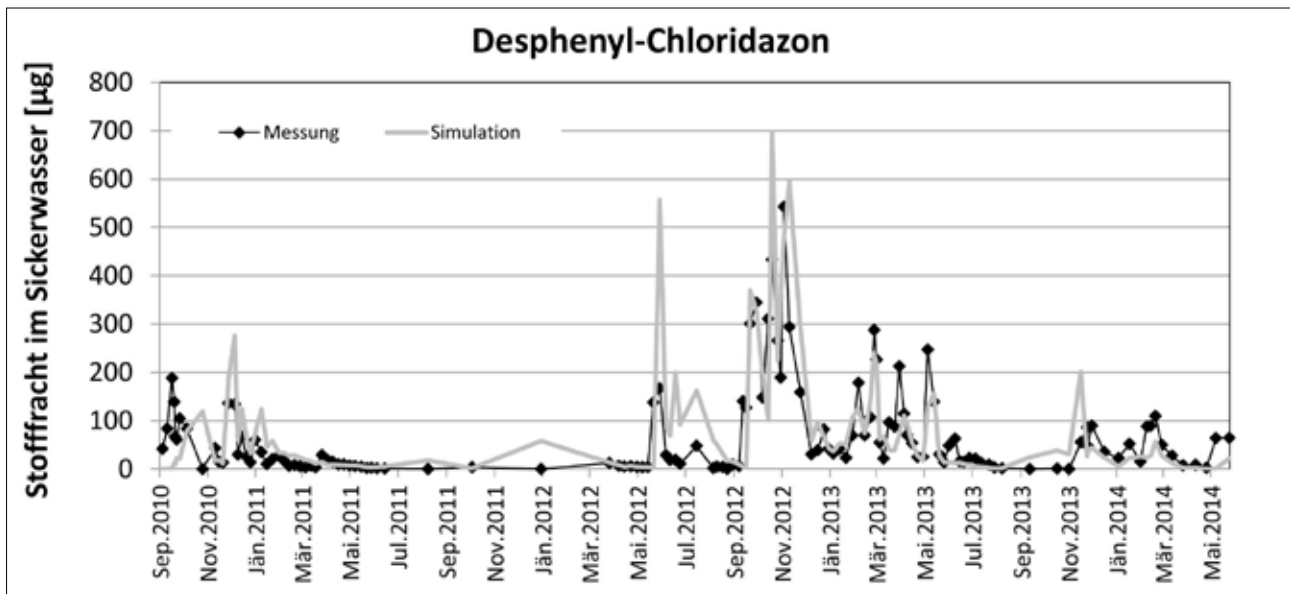


Abbildung 6: Gemessene und simulierte Stofffrachten von Desphenyl-Chloridazon in 180 cm Tiefe des KON-Lysimeters am Versuchsfeld Wagna von 2010 bis 2014.

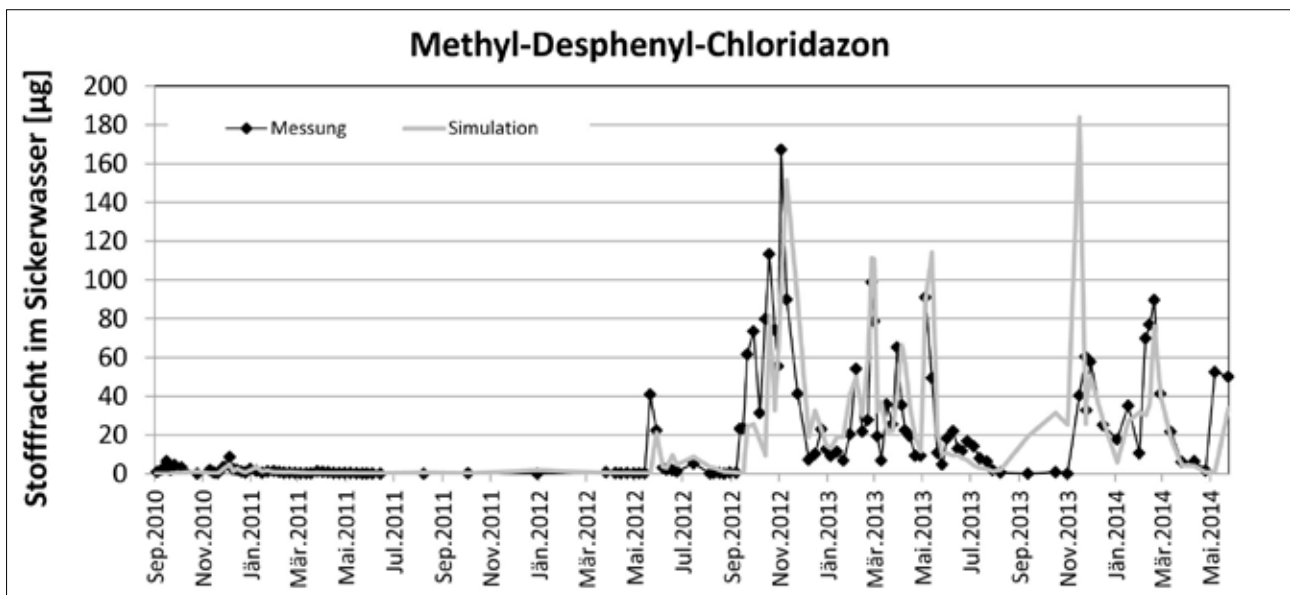


Abbildung 7: Gemessene und simulierte Stofffrachten von Methyl-Desphenyl-Chloridazon in 180 cm Tiefe des KON-Lysimeters am Versuchsfeld Wagna von 2010 bis 2014.

Henry-Isothermie – angenommen. Diese Annahme liegt zwar für Desphenyl-Chloridazon und Methyl-Desphenyl-Chloridazon außerhalb der Spannweiten laut PPDB, war jedoch erforderlich, um eine entsprechende Anpassung der Simulationen für die Jahre 2010 und 2011 zu erhalten.

Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse aus den durchgeführten Messungen geben direkten Aufschluss über das Austragsverhalten der untersuchten Wirkstoffe und deren Metaboliten. Während für die Wirkstoffe Bentazon bzw. Terbuthylazin und deren (untersuchten) Metaboliten die Auswaschung in Richtung Grundwasser generell niedrig bis gar nicht gegeben ist, werden vor allem die Metaboliten von Chloridazon und

s-Metolachlor im Sickerwasser nachgewiesen. Laut dem Bundesministerium für Gesundheit (2016) werden diese Metaboliten zwar nicht als relevant eingestuft (Aktionswert 3,0 µg/L Konzentration im Grundwasser), jedoch zeigt das Beispiel Metolachlor-Sulfonsäure bei wiederholter jährlicher Anwendung einen Akkumulationseffekt. Chloridazon und vor allem dessen Metaboliten zeigen ein sehr persistentes Verhalten. Aufgrund der nur einmaligen Aufbringung kann hier zwar kein Akkumulationseffekt nachgewiesen werden, es ist jedoch anzunehmen, dass bei wiederholter Anwendung auch hier eine Akkumulation im Sickerwasser auftritt.

Der Beobachtungszeitraum von vier Jahren bietet eine sehr gute Grundlage zur Beobachtung der hydrologischen

und chemischen Prozesse. Für sehr persistente Stoffe wie Desphenyl-Chloridazon und Methyl-Desphenyl-Chloridazon ist dieser Zeitraum jedoch zu kurz, um diese (unter Berücksichtigung der getroffenen Versuchsannahmen) nicht mehr im Sickerwasser nachzuweisen. Auch für die bessere Bewertung von Akkumulationsprozessen, wie sie z.B. für Metolachlor-Sulfonsäure durch die mehrjährige Anwendung von s-Metolachlor zu beobachten sind, wäre ein längerer Beobachtungszeitraum anzustreben.

Durch die Reduktion der mikrobiellen Tätigkeit mit der Tiefe wird auch der Abbau von organischen Substanzen mit der Tiefe reduziert. Es sind daher für die gemessenen Stoffkonzentrationen im Sickerwasser keine Reduktionen mehr zu erwarten, dh. die darin enthaltenen Stoffmengen werden (sofern nur noch nach unten gerichteter Wasserfluss vorliegt) ins Grundwasser eingebracht. Eine Reduktion dieser Stoffkonzentrationen kann dann nur noch durch Verdünnung mit niedriger-konzentriertem Grundwasser erfolgen.

Literatur

- AG Boden (Ad-hoc-Arbeitsgruppe Boden) (2005) Bodenkundliche Kartieranleitung. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe in Zusammenarbeit mit den Staatlichen Geologischen Diensten, 5. Aufl., Hannover, 438 p.
- Briggs G.G., Bromilow R.H., Evans A.A. (1982) Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. *Peat. Sci.* 13, 495-504.
- Bundesministerium für Gesundheit (2016) Aktionswerte bezüglich nicht relevanter Metaboliten von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen in Wasser für den menschlichen Gebrauch. BMG-75210/0038-II/B/13/2015 vom 27.1.2016.
- Fuhrmann A., Gans O., Weiss S., Haberhauer G., Gerzabek M.H. (2014) Determination of bentazone, chloridazon and terbuthylazine and some of their metabolites in complex environmental matrices by liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry using a modified QuEChERS method: An optimization and 568 validation study. *Water Air Soil Pollut.* 225, 1944-1959.
- Klammler G., Fank J. (2014) Determining water and nitrogen balances for beneficial management practices using lysimeters at Wagna test site (Austria). *Sci. Tot. Environ.* 499:448-462.
- Leistra M., van der Linden A.M.A., Boesten J.J.T.I., Tiktak A., van den Berg F. (2000) PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems. Description of processes. Alterra report 13, RIVM report 711401009. Alterra, Wageningen, 107 pp.
- Loos R., Locoro G., Comero S., Contini S., Schwesig D., Werres F., Balsoo P., Gans O., Weiss S., Blaha L., Bolchi M., Gawlik B.M. (2010) Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Res* 44:4115-4126.
- Makkink G.F. (1957) Testing the Penman formula by means of lysimeters. *J Inst Water Eng* 11:277-288.
- Monteith J.L. (1965) Evaporation and environment. *Proc Symp Soc Exp Biol* 19:205-234.
- Pflanzenschutzmittelregister (2014) Registerauszug für Pyramin WG. Verzeichnis der in Österreich zugelassenen / genehmigten Pflanzenschutzmittel. Bundesamt für Ernährungssicherheit. [http://pmg.ages.at/pls/psmlfrz/pmgweb2\\$.Startup](http://pmg.ages.at/pls/psmlfrz/pmgweb2$.Startup) (besucht am 6.11.2014).
- Pflanzenschutzmittelregister (2017) Registerauszug für Gardo Gold. Verzeichnis der in Österreich zugelassenen / genehmigten Pflanzenschutzmittel. Bundesamt für Ernährungssicherheit. [http://pmg.ages.at/pls/psmlfrz/pmgweb2\\$.Startup](http://pmg.ages.at/pls/psmlfrz/pmgweb2$.Startup) (zuletzt besucht am 12.1.2017).
- Schuhmann, A., Gans O., Weiss S., Fank J., Klammler G., Haberhauer G., Gerzabek M.H. (2015) A long-term lysimeter experiment to investigate the environmental dispersion of the herbicide chloridazon and its metabolites – comparison of lysimeter types. *J Soils Sediments*. Published online on Dec. 2, 2015.
- University of Hertfordshire (2015) The Pesticide Properties DataBase (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire 2006-2015, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/index.htm>, valid on December 14, 2015.
- Van Dam J.C., Huygen J., Wesseling J.G., Feddes R.A., Kabat P., van Walsum P.E.V., Groenendijk P., van Diepen C.A. (1997) Theory of SWAP version 2.0. Simulation of water flow, solute transport and plant growth in the soil-water-atmosphere-plant environment. SC DLO technical document 45, Wageningen, The Netherlands:167.
- Van Genuchten M.T. (1980) A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal* 44: 892-898.

