

# Erste Ergebnisse einer Lysimeterstudie mit $^{14}\text{C}$ - markiertem MCPA

G. HABERHAUER, A. KRENN, B. TEMMEL und M.H. GERZABEK

## ABSTRACT

Information on the fate and behaviour of crop protection products obtained from lysimeter studies can be very valuable for the development and validation of models simulating the transport of pesticides through soil. For that purpose a lysimeter study was conducted according to BBA – guidelines with  $^{14}\text{C}$ -labelled MCPA. The pesticide was applied on two lysimeters containing soil with high sand (> 70%) and low organic matter content. The lysimeters are part of the Seibersdorf – lysimeter facility. Irrigation was necessary to reach 850 mm precipitation per year. Within one month after application of the pesticide traces of radioactivity was detected in the leachate of both lysimeters. Radioactivity in crops was less than 0.15 % of the applied  $^{14}\text{C}$ . Results of the first year of the study show that more than 30 % of the applied radioactivity remain in the top 20 cm of the soil after harvest of the first crop. Analysis of  $^{14}\text{C}$  distribution within the soil of both lysimeters after the second and third crop and determination of the amount of leachate and precipitation will be used as input data for development and validation of models for pesticide transport in soils.

## 1. Einleitung

Das Wissen über den Verbleib von Pflanzenschutzmitteln nach Applikation ist notwendig, um die Sicherheit des Grundwassers und anderer Kompartimente des Ökosystems zu garantieren. Zur erfolgreichen Bearbeitung dieser Problematik sind experimentelle Daten aus Freilandversuchen, aus Laborversuchen und auch mit diesen Daten durchgeführte Modellsimulationen erforderlich. Die dafür verwendeten Modelle bedürfen jedoch einer genauen Validierung und eines Vergleiches mit Daten, die unter möglichst realistischen Bedingungen erhalten wurden (SANDERS, 1995).

Die Applikation von  $^{14}\text{C}$  markierten organischen Substanzen auf Lysimeter erlaubt es, unter quasi - Freilandbedingungen Ausgangsdaten für Modellierungen zu liefern. Aus diesem Grund wurde ein Lysimeterversuch mit einem Modell - Herbizid begonnen. Als Herbizid wurde  $^{14}\text{C}$  markiertes MCPA (2-Methyl-4-chlor-phenoxyessigsäure) verwendet. Dieses Herbizid gehört zur Gruppe der Phenoxyessigsäure-Derivate und wirkt als Wachstumshormonagonist. Es wird z.B. in Getreide-, Wein-, Kartoffelkulturen und Parklandschaften eingesetzt. MCPA besitzt eine relativ kurze Halbwertszeit (< 20 Tagen) (HABERHAUER et al., 1997) wurde jedoch immer wieder nach Applikationen im Grundwasser gefunden, insbesondere dann, wenn kurz nach der Applikation starke Regenfälle auftraten (MILLER et al., 1995). EKLO et. al. (1994) konnten zeigen, daß MCPA in Leachingexperimenten eine relativ hohe Mobilität besitzen kann, welche sehr stark von der Vegetation abhängig ist. Das Leaching-, Adsorptions- und Abbauverhalten von MCPA wird neben klimatischen Bedingungen und Aufwandmengen vom Bodentyp beeinflusst (BERGSTRÖM, 1995; SHANG & MARSHAD, 1998). Ähnlich wie bei anderen Herbiziden der Phenoxyessigsäuregruppe scheint auch hier ein wichtiger Parameter für den Transport im Boden, das Auftreten von Makroporen zu sein. (RISE & SALNU, 1992).

Die hier vorgestellten Ergebnisse sind die ersten Daten zu einem zweijährigen Versuch. Dieser wurde mit zwei Bodenmonolithen begonnen, mit dem Ziel, die Verteilung von  $^{14}\text{C}$ -MCPA und seinen Abbauprodukten im System Boden, Wasser und Pflanze zu untersuchen und Parameter für weitere Stoffflußsimulationen zu liefern.

## 2. Material und Methoden

Beim Versuchsboden handelt es sich um einen Luvisol (gemäß FAO - Systematik).

Die wichtigsten Kennwerte des Bodens sind in folgender Tabelle dargestellt:

### Bodenkennwerte: Standort Marchegg

Tiefe [cm]	Kornvert. [%-M]			C [%-M]	pH (CaCl <sub>2</sub> )	$\rho_s$ [g/cm <sup>3</sup> ]
	S	U	T			
20	78	12	10	0,54	6,5	1,66
30	78	10	12	0,54	6,2	1,76
45	75	16	9	0,28	6,3	1,60
60	82	12	6	0,10	6,6	1,56
90	86	10	4	0,08	6,9	1,57

Der Boden wurde aufgrund der BBA-Richtlinie Teil IV, 4-3 (Richtlinie für die Prüfung von Pflanzenschutzmitteln in Lysimeteruntersuchungen) ausgewählt. In dieser Richtlinie wird ein lehmiger und/oder schluffiger Sand als Versuchsboden vorgeschrieben. Der Boden sollte weiterhin einen schwachen Humusgehalt (organischer C max. 1.5 %) und nicht mehr als 30 % Ton und Schluffanteil enthalten. Diese Kriterien wurden vom ausgewählten Boden vollständig erreicht. Die Entnahme des Bodens erfolgte im Oktober 1996 in ungestörter Form. Seither läuft im Lysimeter unter natürlichen Bedingungen die Equilibrierung (KRENN, 1997). Lysimeter 4 und 6 (Abbildung 1) wurden für diese Studie verwendet. Die Auswahl erfolgte nach Beobachtung der hydraulischen Verhältnisse aller 9 Lysimeter mit sandigen Böden. Die zwei mit den ähnlichsten Durchflußraten wurden herangezogen. Braugerste, Winterraps und Winterweizen sollen angebaut werden. Um Randeffekte möglichst zu minimieren, wurde auch um die Lysimeter 1 - 8 die selbe Kultur angebaut.

Entsprechend den BBA - Richtlinien wird eine Jahresmindestregenmenge von 850 mm Niederschlag angestrebt. Die natürlichen Niederschlagsmengen betragen jedoch in Seibersdorf meist nicht mehr als 500 mm/Jahr. Eine Zusatzberegnung ist daher erforderlich. Eine Anpassung der tatsächlichen Niederschlags-

**Autoren:** Dipl.-Ing. Dr. Georg HABERHAUER, Dipl.-Ing. Andreas KRENN, Ing. Brigitta TEMMEL, Univ.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. Martin H. GERZABEK, Österreichisches Forschungszentrum Seibersdorf, Abteilung Umweltforschung, A-2444 SEIBERSDORF

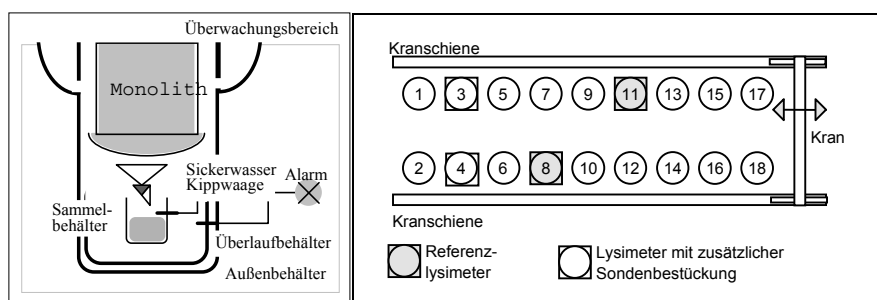


Abbildung 1: Schema des Lysimeteraufbaues und Lysimeteranlage

menge wurde durch Berechnung auf eine Monatssollregenmenge, die in Summe 850 mm/Jahr ergibt, unter Berücksichtigung der langjährigen Monatsmittel durchgeführt. Mittels Gießkanne wurde das Lysimeter mit der fehlenden Regenmenge bewässert. Die Bewässerung wurde, wenn möglich, direkt nach einem Regenereignis, bzw. bei längeren Trockenperioden zur Erhaltung der Kulturen durchgeführt. Pro Beregnung wurde maximal mit 10 l (mm) Wasser pro Lysimeter bewässert.

#### Applikation des Wirkstoffes MCPA

Am 6. Mai 1998 wurden 233.5 (233.4) mg MCPA auf Lysimeter 4 (Lysimeter 6) der Seibersdorfer Lysimeteranlage (KRENN, 1997) aufgebracht. Für die Applikation wurden 545.2 mg  $^{14}\text{C}$ -markiertes MCPA (spezifische Aktivität 310.8 kBq/mg) in 250 mL Wasser/organisches Lösungsmittel (Azeton) 3:1 Gemisch gelöst und 100 mL je Lysimeter in eine 250 mL Sprühflasche übergeführt. Die Sprühflasche wurde vor dem Einfüllen und nach dem Einfüllen gewogen (auf 10 mg genau). Das Lysimeter wurde mit einem etwa 30 cm hohen Gartenzaun umzäunt und der Zaun mit PE-Folie abgedeckt. Die Folie wurde so um den Zaun gewickelt, daß die Applikationslösung von der Folie in das Lysimeter abrinnen konnte. Die Lösung wurde nun mittels Sprühflasche in max. 30 cm Abstand von der Bodenoberfläche auf das Lysimeter appliziert. Insgesamt wurde so die Gesamtfläche des Lysimeters besprüht. Nach der Applikation wurde die Sprühflasche erneut gewogen. Aus der Gewichts Differenz der Sprühflasche vor dem Sprühen und danach konnte die genaue Menge an versprühter Lösung festgestellt werden.

Die PE-Folie wurde zusätzlich noch mit durch Methanol angefeuchteten Zellstoff

abgewischt. Der Zellstoff wurde in Methanol extrahiert und der Methanolextrakt auf Radioaktivität untersucht.

Die gesamt applizierte Radioaktivität betrug 72.51 MBq für Lysimeter 4 und für 72.50 MBq für Lysimeter 6.

#### Probenahme und Analytik

Nach der Ernte wurden je zirka 30 g Oberboden (0-20 cm) entnommen. Der Boden wurde sofort nach der Probenahme tiefgefroren. Zur Messung des Gesamt- $^{14}\text{C}$ -Kohlenstoffes wird der Boden in einem Sample Oxidizer verascht. Das Verbrennungsprodukt  $^{14}\text{CO}_2$  wird in einer Absorptionslösung aufgefangen und die  $^{14}\text{C}$ -Radioaktivität mittels Flüssigkeits-Scintillationsspektrometer gemessen.

Die Ernte der Gerste erfolgte in zwei Segmenten. Die inneren 0.54 m<sup>2</sup> des Lysimeters und die äußeren 0.46 m<sup>2</sup> wurden getrennt geerntet. Zusätzlich wurde das rund um die Lysimeter in den Sicherheitsringen angepflanzte Getreide ebenfalls geerntet und auf  $^{14}\text{C}$  untersucht.

Nach der Ernte wurde die Gerste getrocknet und anschließend gewogen. Korn und Stroh wurden getrennt, gewogen und auf  $^{14}\text{C}$  Aktivität untersucht. Zur Messung des Gesamt- $^{14}\text{C}$ -Kohlenstoffgehaltes wurde das Pflanzenmaterial in einem Sample Oxidizer verascht. Das

Tabelle 1:  $^{14}\text{C}$  - Radioaktivität im Sickerwasser

Lysimeter	Datum	Äquiv. MCPA µg/L	Menge Sickerwasser L	Äquiv. MCPA µg
Lys 4 Saugkerze Tiefe: 60 cm	25.5.98	8.6	0.05	0.4
Lys 6 Saugkerze Tiefe: 90 cm	25.5.98	11.4	0.5	5.7
Lys 4	25.5.98	1.9	1.5	2.9
Lys 6	25.5.98	2.3	5	11.3
Lys 6	18.6.98	NN	3.25	-
Lys 6	1.9.98	NN	17	-
Lys 4	29.9.98	NN	49	-
Lys 6	29.9.98	NN	48	-

NN .... nicht nachweisbar

Verbrennungsprodukt  $^{14}\text{CO}_2$  wurde in einer Absorptionslösung aufgefangen und die  $^{14}\text{C}$  Radioaktivität mittels Flüssigkeits-Scintillationsspektrometer gemessen.

Nach Anfallen des Sickerwassers wurde es bei  $-18^\circ\text{C}$  bis zur Analyse eingefroren. Die  $^{14}\text{C}$ -Aktivität in wäßrigen Proben wird direkt nach Zusetzen eines Scintillators im Flüssigkeits-Scintillationsspektrometer gemessen.

### 3. Erste Ergebnisse und Diskussion

#### Sickerwasser

Noch im selben Monat der Applikation konnte am 25.5.1998 erstmals Sickerwasser gewonnen werden. In Proben aus beiden Lysimetern wurde  $^{14}\text{C}$  detektiert (Tabelle 1). Zur selben Zeit wurde mittels Saugkerzen Bodenwasser vom Lysimeter 4 gewonnen. In beiden Bodenlösungen wurde  $^{14}\text{C}$  gefunden, wobei sowohl die Wassermengen wie auch die  $^{14}\text{C}$  Konzentration in 90 cm höher waren als in 60 cm Tiefe.

In den Sickerwasserproben von Lysimeter 6 wurden etwa vergleichbare Konzentrationen an  $^{14}\text{C}$  gefunden wie im Lysimeter 4. Das Probenvolumen war jedoch deutlich höher als bei Lysimeter 4.

In allen weiteren Proben - die nach diesem Zeitpunkt gewonnen wurden - konnte kein  $^{14}\text{C}$  nachgewiesen werden. Die bekannte rasche Metabolisierung und Sorption von MCPA - Abbauprodukten an Bodenbestandteilen verhindert selbst bei großen Sickerwassermengen die Verlagerung von  $^{14}\text{C}$  - Bestandteilen des ursprünglich applizierten Wirkstoffes. Die direkt nach der Applikation auftretende Radioaktivität im Sickerwasser zeigt deutlich die Problematik von Auswa-

Tabelle 2: Radioaktivität in der Gerste

Probe	Bq/g	g Ernte	Bq Entzug	% appl. <sup>14</sup> C
Lys4 Korn innere 0.54 m <sup>2</sup>	70.5	123.0	8.68E+03	0.01
Lys4 Korn äußere 0.46 m <sup>2</sup>	65.5	91.0	5.96E+03	0.01
<b>Gesamt Lys 4 Korn</b>	<b>136.0</b>	<b>214.0</b>	<b>1.46E+04</b>	<b>0.02</b>
Lys6 Korn innere 0.54 m <sup>2</sup>	104.0	52.0	5.41E+03	0.01
Lys6 Korn äußere 0.46 m <sup>2</sup>	70.1	52.0	3.64E+03	0.01
<b>Gesamt Lys 6 Korn</b>	<b>174.1</b>	<b>104.0</b>	<b>9.05E+03</b>	<b>0.01</b>
<i>Kontrollbereich Korn</i>	<i>34.3</i>	<i>36.0</i>	<i>1.23E+03</i>	<i>&lt;0.00</i>
Lys4 Stroh innere 0.54 m <sup>2</sup>	455.9	115.0	5.24E+04	0.07
Lys4 Stroh äußere 0.46 m <sup>2</sup>	321.5	128.0	4.11E+04	0.06
<b>Gesamt Lys 4 Stroh</b>	<b>777.3</b>	<b>243.0</b>	<b>9.36E+04</b>	<b>0.13</b>
Lys6 Stroh innere 0.54 m <sup>2</sup>	231.0	41.0	9.47E+03	0.01
Lys6 Stroh äußere 0.46 m <sup>2</sup>	150.3	71.0	1.07E+04	0.01
<b>Gesamt Lys 6 Stroh</b>	<b>381.3</b>	<b>112.0</b>	<b>2.01E+04</b>	<b>0.03</b>
<i>Kontrollbereich Stroh</i>	<i>58.0</i>	<i>93.0</i>	<i>5.40E+03</i>	<i>0.01</i>

sung noch nicht immobilisierten Wirkstoffes und Wirkstoff - Metaboliten in stark sandigen Böden.

### Getreide

Die Ergebnisse der Analysen sind in der *Tabelle 2* zusammengefaßt. Auffallend ist der deutliche Unterschied im Korn- und Strohertrag beider Lysimeter. Der Kornertrag (g) von Lysimeter 4 war fast doppelt so hoch wie der von Lysimeter 6. Die Ernteerträge der Lysimeter 2 und 8, die ebenfalls mit sandigen Boden gefüllt sind (ohne <sup>14</sup>C-MCPA), liegen mit 128 g und 138 g Kornertrag eher im Bereich von Lysimeter 6. Weitere Untersuchungen hierzu sollen noch durchgeführt werden. Ein Vergleich mit den Ernteerträgen von mit Gras umschlossenen Lysimetern - gefüllt mit dem selben sandigen Boden (Lys 10, 12, 14, 16, 18) - zeigte, daß kein signifikanter Effekt - verursacht durch Umgebungsbepflanzung (Getreide versus Gras) feststellbar war.

In Summe wurden 0.02 % der applizierten Radioaktivität (Lysimeter 4) und 0.01% (Lysimeter 6) im Korn und 0.13% (Lysimeter 4) und 0.03% (Lysimeter 6) im Stroh gefunden. Die höheren <sup>14</sup>C Mengen im Getreide des Lysimeters 4 ist nicht nur auf die höhere Konzentration im Stroh und Korn sondern auch auf die deutlich höhere Ernte zurückzuführen. Insgesamt wurde 0.01% der applizierten Radioaktivität in den umliegenden

Tabelle 3: Radioaktivität im Oberboden

	Bq/g	MBq/Oberboden (0-20)*	%applizierten Menge*
Lysimeter 4	79.6	23.9	32.9
Lysimeter 6	97.7	29.3	40.4
Sicherheitsring	NN	-	-

\*unter der Annahme einer Dichte von 1500 kg/m<sup>3</sup>

den Gerstenpflanzen gefunden. Die weiteren Untersuchungen im nächsten Jahr werden zeigen, wieviel des <sup>14</sup>C im Boden noch für die nachfolgenden Kulturen verfügbar ist.

### Oberboden

Die nach der Ernte genommenen Bodenproben ergaben, daß noch 32.9% (Lys 4) und 40.4% (Lys 6) des applizierten <sup>14</sup>C Kohlenstoffes in den ersten 20 cm der Lysimeter vorhanden sind (*Tabelle 3*). Der Boden aus den Sicherheitsringen um beide Lysimeter wurde ebenfalls beprobt. Es konnte keine Vertragung der Aktivität aus den Lysimetern festgestellt werden.

Die im zweiten Versuchsjahr (nach dem Ende der zweiten Frucht (Winterraps)) geplante Zerlegung eines der Lysimeter wird die genaue Verteilung der applizierten Substanz im Boden zeigen. Nach der dritten Frucht (Winterweizen) soll dann auch das zweite Lysimeter zerlegt und die einzelnen Schichten analysiert werden. Diese Ergebnisse sollen gemeinsam mit den bis dahin aufgezeichneten Niederschlags-Beregnungsdaten und Sickerwasserdaten unter anderem für die

Entwicklung und Validierung von Simulationsmodellen herangezogen werden.

## 4. Danksagung

Das vorliegende Projekt wird aus Mitteln des FTSP-Programmes des Bundesministeriums für Wissenschaft und Verkehr gefördert.

## 5. Literatur

- BERGSTRÖM, L., 1995: Leaching of dichlorprop and nitrate in structured soil. *Environmental Pollution* 87, p 189-195.
- EKLO, O.M., R. ASPMO, O. LODE, 1994: Runoff and leaching experiments of dichlorprop, MCPA, propiconazole, dimethoate and chlor-sulfuron in outdoor lysimeters and field catchment areas. *Norwegian Journal of Agricultural Sciences*, 13, p 53-78.
- GERZABEK, M.H., O. HORAK, C. ARTNER, K. MÜCK, 1991: Untersuchungen des Radionuklidtransfers im System Boden - Pflanze. *ÖFZS-Bericht-4568*.
- GERZABEK, M.H., K. MÜCK, S. ALGADER, B. GOTTWALD, K. SCHAFFER, S. STREIT, E. URBANICH, 1995: Mobilität von Schadstoffen im System Boden - Wasser - Pflanze. *ÖFZS-Bericht-A-3299*.
- HABERHAUER G., B. TEMMEL, M.H. GERZABEK, 1997: Verhalten von MCPA in Labor- und Lysimeterstudien. *BAL-Bericht über die 7 Gumpensteiner Lysimetertagung*, 151-154.
- KRENN A., 1997: Die universelle Lysimeteranlage Seibersdorf - Konzeption. *BAL-Bericht über die 7 Gumpensteiner Lysimetertagung*, 33-36.
- MILLER, J.J., B.D. HILL, C. CHANG, C.W. LINDWALL, 1995: Residue detections in soil and shallow groundwater after long-term herbicide applications in southern Alberta. *Canadian Journal of Soil Science*, p 349-355.
- TOMLIN, C. (editor), 1995: *The Pesticide Manual*. Tenth Edition, Crop Protection Publications; Cambridge/UK, p 640.
- RIISE, G., B. SALBU, 1992: Mobility of dichlorprop in the soil-water system as a function of different environmental factors. I. A batch experiment. *The Science of the Total Environment*, 123/124, p 399-409.
- SANDERS, P.F., 1995: Calculation of soil cleanup criteria for volatile organic compounds as controlled by the soil-to-groundwater pathway: comparison of four unsaturated soil zone leaching models. *Journal of Soil Contamination*, 4, p 1-24.
- SHANG, C., M.A. MARSHAD, 1998: Sorption of clopyralid, dicamba and MCPA by two soils with conventional and no-till management. *Canadian J. of Soil Science*, 78, p 181-186.

