

Tagungsbeitrag zu: Sitzung der Kommission IV S2.1 der DBG

Titel der Tagung: Erd-Reich und Bodenslandschaften

Veranstalter: DBG, 24.08.-29.08.2019 in Bern

Berichte der DBG (nicht begutachtete online Publikation)

<http://www.dbges.de>

Sorption und Abbau ausgewählter Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe (PSM) auf tiefgründigen Lößböden

Claus Nitsche¹, Nadine Tauchnitz², Florian Kurzius¹, Stefan Ebert², Matthias Schrödter², Barbara Hauser², Ralph Meißner³

Zusammenfassung

Einträge von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen (PSM) können erheblich zur Belastung von Grundwasser und Oberflächengewässern beitragen. Eine Identifizierung der Eintragsquellen ist jedoch oft problematisch, da zahlreiche Wirkstoffe sowohl in der Landwirtschaft als auch in Siedlungsbereichen eingesetzt werden (=duale Wirkstoffe). Bisherige Untersuchungen zeigten in den meisten Fällen keine Übereinstimmung zwischen der PSM-Anwendung in der Landwirtschaft und Wirkstoff-Funden im Oberflächengewässer. Belastbare, stoff- und standortspezifische Migrationsparameter, welche die Basis für eine gesicherte Stoffprognose darstellen, existieren für den Anwendungsfall bisher nicht. Um diese Informationen zur Mobilität und Persistenz der PSM zu gewinnen, werden im derzeit laufenden Projekt Laboruntersuchungen unter möglichst natürlichen Bedingungen zum mikrobiellen Abbau relevanter Wirkstoffe im Boden (ungesättigte Zone) und im Wasser (Fließgewässer)

¹ BGD ECOSAX GmbH, Tiergartenstraße 48, 01219 Dresden

² Landesanstalt für Landwirtschaft und Gartenbau Sachsen-Anhalt, Strenzfelder Allee 22, 06406 Bernburg

³ Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ, Falkenberg 55, 39615 Altmärkische Wische

sowie zur Sorption an der Bodenmatrix durchgeführt. Als Versuchsmethoden für die Untersuchungen dienen Bodensättigungs-extraktionsversuche (BSE) sowie klassische Batchversuche. Im Rahmen des Projektes wurden die folgenden umweltrelevanten PSM berücksichtigt: Glyphosat, MCPA, Diflufenican, Bentazon, Epoxiconazol, Terbutylazin, Metazachlor und Imidacloprid.

Auf der Grundlage bisheriger Versuchsergebnisse der Abbaubersuche konnte in der Regel ein höherer Abbau unter aeroben als unter anaeroben Bedingungen festgestellt werden. Dabei zeigten die PSM-Wirkstoffe MCPA (Halbwertszeit von ca. 3 d unter aeroben Bedingungen), Glyphosat und Terbutylazin eine vergleichsweise gute biologische Abbaubarkeit und die Wirkstoffe Bentazon (Halbwertszeit von ca. 1.500 d unter aeroben Bedingungen) sowie Imidacloprid eine schlechte Abbaubarkeit.

In Hinblick auf die Sorption ist ebenfalls ein stark stoffspezifisches Verhalten feststellbar. Für das Glyphosat konnte hier im Vergleich zu den anderen PSM eine deutliche höhere Sorptionsneigung für den Lößboden ermittelt werden.

Schlüsselworte: Halbwertszeit, Migration, mikrobieller Abbau, Pflanzenschutzmitteleinträge in Oberflächengewässer, Sorptionsisothermen, ungesättigte Zone

1 Einleitung und Zielstellung

Einträge von PSM-Wirkstoffen (PSM) in die Gewässer können durch vielfältige Eintragspfade aus punktuellen (z.B. Hofabläufe, Kläranlagen) sowie diffusen Quellen (z.B. Dränagen, Oberflächenabfluss, Drift, atmosphärische Deposition, u.a.) erfolgen (Götz et al., 2010; Wittmer et al., 2014) und zu einer Belastung der Gewässer führen. Im Zuge der Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) wurden für Oberflächengewässer Umweltqualitätsnormen (UQN) für bestimmte PSM-Wirkstoffe (z. B. Bentazon = 0,1 µg/L) festgelegt, die für die Erreichung ei-

nes guten chemischen Zustandes einzuhalten sind (OGewV, 2016). In zahlreichen Gewässern Deutschlands werden diese UQN überschritten (UBA, 2017). Daher sind gezielt Maßnahmen zur Reduktion von PSM-Einträgen umzusetzen. Eine Identifizierung der Eintragsquellen ist oft problematisch, da zahlreiche Wirkstoffe sowohl in der Landwirtschaft als auch in Siedlungsbereichen eingesetzt werden (=duale Wirkstoffe).

Bisherige Untersuchungen langjähriger Messkampagnen in einem abgegrenzten Einzugsgebiet (Mitteldeutschland, Pilotgebiet Querne/Weida) zeigten in den meisten Fällen keine Übereinstimmung zwischen der PSM-Anwendung in der Landwirtschaft und den Wirkstoff-Funden im Oberflächengewässer (Tauchnitz et al., 2017). Die Ursache hierfür ist der Einfluss von Siedlungseinträgen (Punktquellen, Abwasser), der lange Verbleib vieler Wirkstoffe im Boden und die derzeit teilweise, unzureichenden Kenntnisse zur PSM-Stoffmigration (mikrobieller Abbau und Sorption). Folgende Arbeitsschwerpunkte wurden im Rahmen dieses Projektes bearbeitet:

- i. Quantifizierung des mikrobiellen Abbaus und der Sorption (Aufnahme von Sorptionsisothermen) von ausgewählten PSM in der ungesättigten Zone (anaerobe Milieubedingungen) für einen in Sachsen-Anhalt typischen Lößboden
- ii. Quantifizierung des mikrobiellen Abbaus von ausgewählten PSM in Oberflächengewässern (aerobe Milieubedingungen)

Im Rahmen der laborativen Untersuchungen wurden die PSM: Glyphosat, MCPA, Diflufenican, Epoxiconazol, Terbutylazin, Metazachlor, Bentazon und Imidacloprid betrachtet. Im vorliegenden Beitrag werden die bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen auszugsweise vorgestellt.

2 Methoden

2.1 Probenmaterial

Ungesättigte Zone

Für die laborativen Untersuchungen in der ungesättigten Zone wurden im Vorfeld des

Projektes **Feststoffproben** aus landwirtschaftlichen Nutzflächen in Barnstädt (51° 21' N; 11° 39' E, Barnstädter Löß-Plateau) und Cattau (51° 39' N; 11° 55' E, Köthener-Hallesche Lößebene) mittels Tiefenbohrungen (Teufe: bis 8 m u.GOK) gewonnen. Die klimatischen Verhältnisse an den Standorten sind durch langjährige (1981-2010) Jahresdurchschnittstemperaturen von 9 °C und mittlere Niederschläge von 550 mm a⁻¹ (Barnstädt, DWD Lodersleben) sowie 9,7 °C und 533 mm a⁻¹ (Cattau, DWD Köthen) geprägt. An beiden Standorten ist als Bodenform eine Schwarzerde auf Löß verbreitet. Die Standorte werden intensiv ackerbaulich genutzt (konventionell) mit den Hauptanbaukulturen Winter(W)-Weizen, W-Gerste, W-Raps, Zuckerrüben, Körner- und Silomais. Für die laborativen Untersuchungen wurden verschiedene Mischproben unter Wahrung der Milieubedingungen hergestellt.

Als **Prozesswasser** für die Untersuchungen wurde anaerobes, synthetisches Regenwasser (Destilliertes Wasser mit 1,64 mg/L KHCO₃, 6,86 mg/L NaNO₃ & 40,04 mg/L CaSO₄*2H₂O) verwendet, welches mit den gegenständlichen PSM dotiert wurde.

Oberflächengewässer

Für die Untersuchungen wurde als **Prozesswasser** Oberflächenwasser aus der Weida nahe Schraplau (Stadt im Saalekreis, Sachsen-Anhalt) gewonnen. Parallel zur Probenahme des Wassers wurde natürliches **Flusssediment** gewonnen. Die gewonnene Flusssedimentprobe wurde im Labor auf eine Korngröße von ≤ 1 mm gesiebt und anschließend homogenisiert. Das Sediment diente als zusätzlicher Träger der natürlichen Mikroorganismen und somit der Animpfung der Versuche.

Durch die Verwendung von natürlichen Feststoff- und Wasserproben wird gewährleistet, dass alle natürlichen, sich teilweise untereinander beeinflussenden und im Untersuchungsgebiet wirkenden Prozesse bei den

Untersuchungen erfasst werden bzw. in dem untersuchten System wirken.

2.2 Laborversuch

Aerober Mikrobieller Abbau (Fließgewässer)

Es wurden klassische Batchversuche (Abbruchversuche) mit Gasphase für folgende Versuchsvarianten durchgeführt:

1. **Biotische Ansätze (Doppelansatz):** dotiertes Oberflächenwasser + Beaufschlagung mit Sauerstoff (aerobe Verhältnisse) + Flusssediment,
2. **Abiotische Kontrollansätze (Einfachansatz):** dotiertes Oberflächenwasser + Beaufschlagung mit Stickstoff (anaerobe Verhältnisse) zur Kontrolle der abiotischen Oxidationsreaktionen + Vergiftung der aeroben Mikroorganismen durch Natriumazid und der anaeroben Mikroorganismen durch Quecksilberchlorid + Flusssediment.

Über die Versuchszeit wurden die Batchversuchsgefäße (1 L Glasflaschen) bei 10 °C und im Dunkeln gelagert sowie periodisch aufgeschüttelt. Im Falle niedriger Sauerstoffkonzentrationen in den biotischen Ansätzen erfolgte die Nachbegasung mit technischem Sauerstoff. Zu den jeweiligen Probenahme-Zeitpunkten wurde die Wasserphase auf die relevanten PSM sowie Aminomethyl-Phosphonsäure (AMPA, Abbauprodukt des Glyphosat) und die Leitparameter (Sauerstoffgehalt, elektrische Leitfähigkeit, Redoxpotential, pH-Wert, Temperatur) untersucht.

Anaerober Mikrobieller Abbau (ungesättigte Zone)

Es wurden Bodensättigungsextraktionsversuche (BSE, Abbruchversuche) gemäß Materialienband des LfULG zur Altlastenbehandlung: Musterleistungsbeschreibung/ Musterleistungsverzeichnis: "Laborative Untersuchungen zur Sickerwasserprognose im

Rahmen der Detailerkundung", 2004 (LfULG, 2004) BGD ECOSAX Methodik) und klassische Batchversuche (Abbruchversuche) durchgeführt.

Für die BSE wurden in einem Glovebag unter Stickstoffatmosphäre die homogenisierten Feststoffproben bis zur Fließgrenze mit dem synthetischen und mit den PSM dotierten Regenwasser vermengt. Über die Versuchszeit wurde die hergestellte Bodenpaste anschließend in gasdichten Glasgefäßen bei 10 °C und unter Lichtabschluss gelagert. Die Beprobung des ersten BSE erfolgte 1 Tag nach der Herstellung (und Einstellung des Lösungsgleichgewichtes zwischen der Wasser- und Feststoffprobe) und diente als Bezugspunkt für die quantitative Auswertung. Zum jeweiligen Probenahme-Zeitpunkt wurde die Bodenpaste in eine Edelstahl-Druckfiltrationszelle (Abbildung. 1) mit einem 0,45 µm Filter überführt und das Porenwasser bei bis zu 2 bar mit Stickstoff extrahiert. Analog zu den aeroben Versuchen wurde das abgedrückte Porenwasser der BSE auf die PSM, AMPA und die Leitparameter analysiert.

Das verwendete Probenmaterial, die Lagerbedingungen und das Analytikprogramm sind für die klassischen Batchversuche mit Gasphase (Stickstoff) und BSE identisch. Die Versuchsansätze unterscheiden sich rein in Hinblick auf das Wasser-Feststoff-Verhältnis (W-F-V: BSE = < 1:1 & klassische Batchversuche = ca. 10:1) und die Methodik für Wasser-Feststoff-Separation (klassische Batchversuche = Dekantieren).



Abbildung 1: Druckfiltrationszelle für die Gewinnung des Porenwassers der Bodensättigungsextrakte

Sorption (ungesättigte Zone)

Für die Aufnahme der Sorptionsisothermen wurden 2 klassische Batchversuchsserien, mit in den Ansätzen der Serien variablem Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis und konstanten Stoffkonzentrationen, untersucht. Die Versuchsserien unterschieden sich hinsichtlich der Wasser-Feststoff-Verhältnisse ($W-F-V = 0,6:1$ bis $8:1$) und den jeweiligen dotierten Stoffmengen der PSM ($70 - 400 \mu\text{g}$ PSM-Wirkstoff / Ansatz).

Diese klassischen Batchansätze wurden bei einer Temperatur von 10°C und unter Lichtausschluss über 22 h geschüttelt (Überkopfschüttler: bei 3 Umdrehungen pro Minute). Anschließend wurden die Ansätze vom Schüttler genommen und diese für eine Flüssigkeits-Feststoff-Trennung mittels Sedimentation über 2 h ruhen gelassen. Aufgrund der damit erzielten noch unzureichenden Trennung zwischen der Wasser- und Feststoffphase wurde die Probe nachfolgend zentrifugiert und filtriert. Die klare Wasserphase wurde anschließend auf die relevanten PSM, AMPA, die Redoxspannung, den pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit untersucht.

Als Feststoffprobe für die Untersuchungen diente eine Mischprobe aus dem Teufenbereich von 0 bis 1 m u.GOK, welche einen

TOC-Gehalt von $1,29\% \text{ TS}^1$ und eine Epoxiconazol-Feststoffkonzentration von $0,014 \text{ mg/kg FM}^2$ aufwies (Feststoffkonzentrationen der übrigen PSM = kleiner Bestimmungsgrenze). Im Rahmen der Auswertung der Versuche wurde die Ausgangsstoffbelastung des Bodens berücksichtigt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Mikrobieller Abbau

In der Tabelle 1 sind die auf Grundlage der bisher vorliegenden Messergebnissen ermittelten Halbwertszeiten dargestellt (Versuchszeit: aerober Versuch = 300 d & anaerobe Versuche = 177 – 252 d).

Tabelle 1: Auszug der bisherigen Ergebnisse der mikrobiellen Abbauntersuchungen

Versuchsserie	Bisherige Halbwertszeiten PSM-Wirkstoffe [d]							
	Bentazon	Diflufenican	Epoxiconazol	Glyphosat	Imidacloprid	MCPA	Metazachlor	Terbutylazin
Aerobe Bedingungen (Oberflächengewässer)	1.546	150	128	33*	348	3	186	33
Anaerobe Bedingungen (ungesättigte Zone)	516 - 1.164	109	n. e.	27	267 - 1.133	5 - 60	272	95 - 431

n. e. = nicht ermittelt; zum bisherigen Untersuchungsstandes keine signifikante Konzentrationsabnahme

* Halbwertszeit gilt für die bisher untersuchte Konzentrationsabnahme bis $2 \mu\text{g/L}$

Auf Basis der bisherigen Versuchsergebnisse ist feststellbar, dass der mikrobielle Abbau unter aeroben Milieubedingungen in der Regel stärker wirkt als unter anaeroben Bedingungen (mit Ausnahme für das Bentazon und Diflufenican). Für die betrachteten Stoffe lassen sich folgende Abbaupräferenzen der PSM ableiten:

- **Aerobe Bedingungen:** MCPA > Terbutylazin > Glyphosat > Epoxiconazol > Diflufenican > Metazachlor > Imidacloprid > Bentazon

¹ Trockensubstanzgehalt

² Feuchtmasse

- **Anaerobe Bedingungen:** MCPA > Glyphosat > Terbutylazin > Diflufenican > Metazachlor > Imidacloprid > Bentazon > Epoxiconazol

Es ist zu postulieren, dass eine vollumfassende Einschätzung des mikrobiellen Abbaus erst nach Abschluss der Versuche erfolgen kann. Zum Versuchsende werden neben den Halbwertszeiten auch die stoffspezifischen, mikrobiellen Abbauraten 1. Ordnung bestimmt, welche für eine belastbare Stoffprognose verwendet werden können.

3.2 Sorption

In der Tabelle 2 sind die auf Basis der in den Versuchen ermittelten Stoffkonzentrationen in der Flüssigphase und der Stoffbeladung am Boden bestimmten Verteilungskoeffizienten nach HENRY (K_d -Wert) zusammengefasst. Weiterhin wurden die in der „Pesticide Properties Database“ (PPDP) für die PSM enthaltenen K_{OC} -Werte (Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und organischer Substanz des Bodens) in K_d -Werte umgerechnet (für TOC = 1,29 %) und mit den laborativ ermittelten Parametern gegenübergestellt. Im Rahmen der 2 durchgeführten Versuchsserien konnte für Diflufenican bedingt durch die sehr geringe Löslichkeit und unter Berücksichtigung der analytischen Unsicherheit bisher kein Parameter ermittelt werden.

Tabelle 2: Untersuchungsergebnisse Sorptionsversuche

Ermittelte Parameter	PSM-Wirkstoff						
	Bentazon	Epoxiconazol	Glyphosat	Imidacloprid	MCPA	Metazachlor	Terbutylazin
K_d -Wert nach HENRY aus Laborversuch [L/kg]	0,7	21 - 27	452 - 460	4 - 5	1,6	2,5	3
K_d -Wert* nach HENRY aus PPDP Min-Max [L/kg]	0,2 - 2	-	11 - 654	-	-	0,4 - 0,9	-

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass Glyphosat die deutlich höchste Sorptionsneigung aufwies, gefolgt von Epoxiconazol, Imidacloprid, Terbutylazin, Metazachlor,

MCPA und Bentazon. In der Literatur finden sich bisher keine oder kaum aussagekräftige Angaben zur den Migrationsparametern der untersuchten PSM. Der Parametervergleich zwischen denen in dieser Studie laborativ ermittelten und denen aus der PPDP entnommenen K_d -Werte nach HENRY zeigte eine generell gute Übereinstimmung der Parameter. Es ist jedoch zu postulieren, dass die in der PPDP enthaltenen Parameter meist auf einer geringen Datenbasis von teilweise < 10 Untersuchungen beruhen. Grundsätzlich kann mittels stoffgemisch- und standortspezifischen ermittelten Parametern eine deutlich höhere Prognosesicherheit, insbesondere gegenüber Stoffen mit großen Parameterschwankungsbereichen in der Literatur (z. B. Glyphosat), erzielt werden.

Schlussfolgerungen

Anhand bisheriger Ergebnisse der derzeit noch laufenden laborativen Untersuchungen konnte bereits die grundsätzliche Abbaupräferenz (für den aeroben Abbau in Oberflächengewässern und den anaeroben Abbau in der ungesättigten Zone) und die Sorptionsparameter für typische PSM ermittelt werden. Es zeigten sich dabei deutliche stoffspezifische Unterschiede. Bentazon wies eine vergleichsweise hohe Mobilität (geringe Sorptionsneigung) in den Lößböden und eine hohe Persistenz im Poren- und Oberflächenwasser auf. Bei dem Wirkstoff MCPA wurde ebenfalls eine hohe Mobilität aber eine vergleichsweise bessere biologische Abbaubarkeit festgestellt.

Nach dem noch ausstehenden Versuchsende erfolgt eine vollumfängliche Auswertung und Ermittlung der finalen Abbau- und Sorptionsparameter. Die im Rahmen des Projektes laborativ bisher ermittelten bzw. die noch zu ermittelnden Parameter schaffen eine erste Basis für die belastbare Prognose der Stoffmigration (z. B. für die Sickerwasserprognose) und damit für die Identifizierung der spezifischen Eintragsquellen der PSM

Literatur

Götz, C., Kase, R., Hollender, J., 2010: Mikroverunreinigungen - Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser, Eawag, Dübendorf.

LfULG (Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie), 2004: Materialienband zur Altlastenbehandlung. Musterleistungsbeschreibung/ Musterleistungsverzeichnis: Laborative Untersuchungen zur Sickerwasserprognose im Rahmen der Detailerkundung.

Oggev, 2016: Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung), 20.06.2016.

Tauchnitz, N., Schrödter, M., Schmidt, G., Hauser, B., Kasimir, P., Meißner, R., 2017: Quantifizierung von Pflanzenschutzmittel(PSM)-Einträgen in Oberflächengewässer in einem Kleineinzugsgebiet (Querne/Weida). Tagungsband zur 17. Gumpensteiner Lysimetertagung, 11-16, ISBN:978-3-902849-45-8.

Uba (Umweltbundesamt), 2016: Biozidportal: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/biozide/biozidprodukte>.

Wittmer, I., Junghans, M., Singer, H., Stamm, C., 2014: Mikroverunreinigungen –Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus diffusen Einträgen. Studie im Auftrag des BAFU. Eawag, Dübendorf.