



Verhalten ausgewählter Pestizide im System Wasser-Boden-Pflanzen in den Lysimetern der Forschungsstation Wagna

Andrea Fuhrmann¹ (andrea.fuhrmann@umweltbundesamt.at),

Oliver Gans¹ (oliver.gans@umweltbundesamt.at), Stefan Weiss¹ (stefan.weiss@umweltbundesamt.at),

Martin H. Gerzabek² (martin.gerzabek@boku.ac.at)

¹ Umweltbundesamt, Organische Analysen, Wien

² Universität für Bodenkultur, Institut für Bodenforschung, Wien

Zusammenfassung

Die Aufbringung von Pestiziden verursacht Probleme in Umweltmedien wie Boden und Wasser. Das Ziel dieser Arbeit ist es, das Verhalten von ausgewählten Pestiziden und deren Metaboliten im komplexen System Wasser-Boden-Pflanzen zu untersuchen. Von besonderem Interesse sind, neben dem Verhalten der Pestizidwirkstoffe im Boden, die Aufnahme in Pflanzen, sowie die Versickerung und Verlagerung ins Grundwasser. Die Pestizide Bentazon, Chloridazon und Terbutylazin und deren Metaboliten Bentazon-methyl, Chloridazon-desphenyl, Chloridazon-methyl-desphenyl, Terbutylazin-desethyl und Terbutylazin-2-hydroxy wurden für die Untersuchungen ausgewählt, da die Abbauprodukte bereits im Grundwasser nachgewiesen wurden. Zu diesem Zwecke wurden Lysimeterversuche an der Forschungsstation Wagna durchgeführt. Ergebnisse der Sickerwasser-, Boden- und Pflanzenuntersuchungen zeigen die Bildung von Pestizidmetaboliten sowie die Verlagerung der ausgewählten Pestizidwirkstoffe und ihrer Metaboliten.

Einleitung

Durch den steigenden Nahrungsmittelbedarf ist der Einsatz von Pestiziden in der Landwirtschaft nicht mehr weg zu denken. Rückstände von Pestiziden beeinträchtigen die Umwelt. Die Metaboliten werden zumeist durch ihre erhöhte Wasserlöslichkeit und Persistenz in noch größerem Maße als die Wirkstoffe im Grundwasser nachgewiesen. Hohe Fundhäufigkeiten von Pestizidwirkstoffen und deren Abbauprodukten im Grundwasser zeigen bereits, dass der Bedarf an vermehrten Untersuchungen auf diese persistenten Stoffgruppen gegeben ist. Lysimeterversuche werden oft eingesetzt, um das Verhalten von Wirkstoffen in der Umwelt zu untersuchen (Buraueland Führ, 2000, Renaud et al., 2004). So erhält man realitätsgerechte Stoffdaten zur Pflanzenaufnahme, zum Verbleib im Boden und einer Verlagerung Richtung Grundwasser.

Die Pestizide Bentazon, Chloridazon und Terbutylazin und deren Metaboliten Bentazon-methyl, Chloridazon-desphenyl, Chloridazon-methyl-desphenyl, Terbutylazin-desethyl und Terbutylazin-2-hydroxy wurden für die Untersuchungen ausgewählt, da eine Verunreinigung des Grundwassers in Österreich bereits nachgewiesen wurde (Loss et al., 2010).

Der Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff Bentazon wurde als selektives Nachauflauf-Herbizid gegen zweikeimblättrige Unkräuter

weltweit auf den Markt gebracht. Die herbizide Wirkung basiert auf einer Hemmung der Photosynthese (Häfner, 2002). In der Landwirtschaft sind bentazonhaltige Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung der Unkräuter in Sommerweizen, Sommergerste, Hafer, Sojabohne und Rotklee zugelassen. Kombinationspräparate im Handel enthalten neben Bentazon oft Terbutylazin oder Dichlorprop-P. Abbauprodukte von Bentazon im Boden sind Bentazon-8-hydroxy, Bentazon-6-hydroxy und Bentazon-methyl (Wagner et al., 1996). Das Herbizid Chloridazon wird überwiegend im Frühjahr zur Unkrautbekämpfung im Rübenanbau vor allem bei der Zuckerrübe eingesetzt. Die Pflanzen nehmen das Herbizid über die Wurzel auf. Bekannte Abbauprodukte des Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffs Chloridazon sind Chloridazon-desphenyl und Chloridazon-methyl-desphenyl (EPA, 2005, Buttiglieri et al., 2009). Terbutylazin ist ein selektives und systemisch wirkendes Herbizid und gehört zur Gruppe der Triazine. Vom chemischen Aufbau ist Terbutylazin dem bekannten Triazin Atrazin sehr ähnlich. Haupteinsatzgebiet von Terbutylazin ist die Bekämpfung von Unkraut beim Anbau von Mais. Terbutylazin-desethyl, Terbutylazin-2-hydroxy und Terbutylazin-desethyl-2-hydroxy sind die bekannten Abbauprodukte von Terbutylazin (Gerstl et al., 1997).

Ziel dieser Arbeit war, die Aufnahme der Pestizide vom Boden in die Pflanze, das Verhalten von Pestiziden im Boden und die Verlagerung ins Grundwasser unter Freilandbedingungen zu untersuchen.

Methoden

Ein wägbarer monolithischer Feldlysimeter und zwei Gefäßlysimeter, die vom Joanneum Research in der Südsteiermark (Wagna) betrieben werden, wurden für die Versuche eingesetzt.

Das im Jahr 2004 gestochene Feldlysimeter reicht bis zu einer Tiefe von 2 m (Abb. 1). Das Lysimeter ist mit einem Präzisionswiegesystem und verschiedensten Sensoren ausgestattet, wodurch Änderung des Wasserhaushalts im Lysimeterkörper (Bestandsniederschlag, Verdunstung, Sickerasserabfluss) bestimmt werden können. Das wägbare monolithische Feldlysimeter wird maschinell bewirtschaftet. Dabei werden die Wiegezellen abgesenkt und der Aussetzring des Lysimeters demontiert. Nach der maschinell und ortsüblich durchgeführten Bearbeitung wird der Aufsetzring am Lysi-

meterkörper wieder aufgesetzt. Die Wiegezellen werden angehoben und die Wiegetechnik des Lysimeters wieder in Betrieb genommen. Die Unterseite des Lysimeters ist durch einen Filterboden mittels gewaschenen Sand-Kiesmaterials in abgestufter Korngrößenverteilung realisiert. An der Unterseite des natürlich gelagerten Bodens wurden nahezu flächig großvolumige Saugkerzen eingebaut. An diese Saugkerzen wird mittels einer Steueranlage und daran gekoppelter Vakuumpumpe das im bodenhydrologischen Messprofil in 190 cm Tiefe erfasste Potential als Saugspannung angelegt, anfallendes Sickerwasser in Sammelgefäße im Lysimeterkeller transportiert und die Sickerwassermenge über Wippen-systeme automatisch registriert.

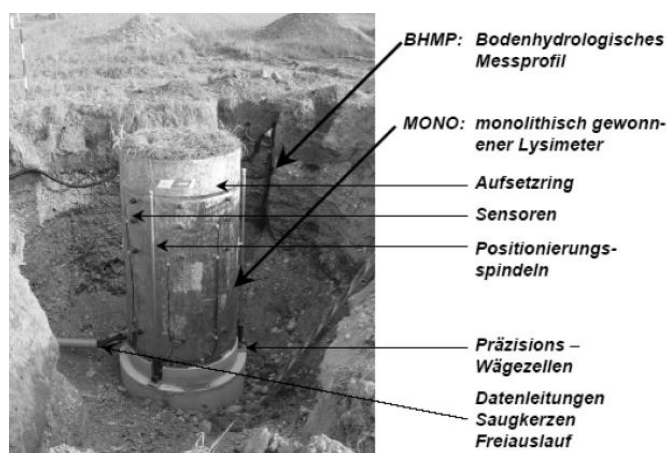


Abb.1: Monolithischer Feldlysimeter und bodenhydrologisches Messprofil (Fank und Unhold, 2005)

Die zwei Gefäßlysimeter wurden im Jahr 1991 erbaut. Die Lysimeter haben eine quadratische Oberfläche von 1 m² und weisen eine Tiefe von 1.5 m auf (Abb. 2). Beide Lysimeter wurden mit einer Schotterschicht von 0.5 m und darüber einer Lockersediment-Braunerde (Tab. 1) aus dem nahegelegenen Areal einer Fahrgasse zwischen zwei bewirtschafteten Versuchspartzellen in einer Mächtigkeit von 1 m befüllt. Die Bodenbearbeitung wird händisch durchgeführt. Beide Lysimeter sind mit einer hydrologischen Wippe zur automatischen Registrierung des Sickerwasserflusses ausgestattet und vollständig vom natürlichen Grundwassersystem getrennt. In einem Behälter wird das Sickerwasser für die Probenahme gesammelt und je nach Niederschlag entleert. Aus diesen Sammelproben werden auch die Proben für die Analytik der ausgewählten Pestizide gezogen. Das technische Konzept der Lysimeteranlage wurde bereits in Fank (1999), Fank und Unold (2005) und Fank (2008) dokumentiert.

Auf allen Lysimetern sowie auch auf den angrenzenden Versuchsfeldern wurde Mais angebaut. Nach der Aussaat wurde ein Gefäßlysimeter und der wägbare monolithische Feldlysimeter mit Pyramin WG, das den Wirkstoff Chloridazon enthält, behandelt. Das Pflanzenschutzmittel wurde direkt auf den Boden ausgebracht. Das Pflanzenschutzmittel Artett mit den Wirkstoffen Bentazon und Terbutylazin wurde im Mai 2010 im Nachauflauf (Blattstadium Mais) auf den zweiten

Gefäßlysimeter und den wägbaren monolithischen Feldlysimeter aufgebracht. Die Maispflanzen wurden mit Plastiksäcken abgedeckt, da die Aufnahme von Pestiziden vom Boden in die Pflanze untersucht werden soll. Bei jeder Aufbringung am monolithischen Feldlysimeter wurde zusätzlich eine definierte Fläche um den Lysimeter herum mit den Pflanzenschutzmitteln behandelt. Die Pflanzenschutzmittel wurden in Zusammenarbeit mit der BASF aufgebracht. Die Aufbringung der Pflanzenschutzmittel erfolgte in Konzentrationen, die mit der landwirtschaftlichen Praxis übereinstimmen.

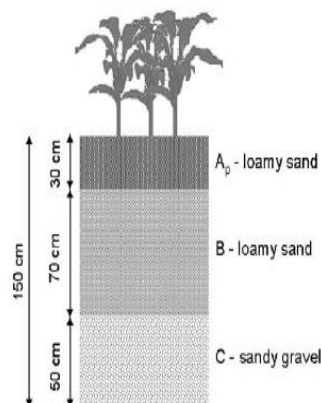


Abb.2: Aufbau der Gefäßlysimeter (Stumpp et al., 2009)

Bodenart	pH (CaCl ₂)	Ton Schluff Sand Humus			
		(%)			
Braunerde	6.6	15	34	52	2.7

Tab. 1: Untersuchungsergebnisse der Bodenproben

Im Laufe der Lysimeterstudie wurden Sickerwasser-, Boden-, und Pflanzenproben entnommen. Sickerwasserproben wurden abhängig vom Niederschlag wöchentlich für die Analysen gesammelt. Bodenproben wurden vor der Aufbringung des Pflanzenschutzmittels und unmittelbar nach der Aufbringung sowie 12, 30, 80 und 150 Tage nach der Aufbringung aus unterschiedlichen Tiefen (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm) entnommen. Am gesamten Versuchsfeld wurde Mais angebaut. Zu den unterschiedlichen Vegetationsstufen Blattstadium, Rispschieben, Milch- und Teigreife und Ernte wurden Maispflanzen entnommen und getrennt nach Grünteilen, Wurzelmaterial und Maiskörner auf die ausgewählten Wirkstoffe analysiert. Die Analytik der Pestizide erfolgte mittels Flüssigchromatographie-Tandemmassenspektrometrie (LC-MS/MS), wodurch Konzentrationen in Bereichen, die üblicherweise in der Umwelt vorkommen, nachgewiesen werden können. Bei Wasserproben ist keine Proben-vorbereitung erforderlich, da die Proben mittels Direktinjektion analysiert werden. Die Aufbereitung der Boden- und Pflanzenproben wurde von einer Multimethode zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen in Lebensmitteln, basierend auf einer Acetonitril-Extraktion und Aufreinigung mittels dispersiver SPE (QuEChERS), abgeleitet (Fuhrmann et al., 2014).

Ergebnisse und Diskussion

Insgesamt wurden 369 Sickerwasserproben in einem Zeitraum von über drei Jahren bei den zwei Gefäßlysometern und den wägbaren monolithischen Feldlysimeter entnommen. Die gesammelten Sickerwasserproben wurden auf die Wirkstoffe Bentazon, Bentazon-methyl, Chloridazon, Chloridazon-desphenyl, Chloridazon-methyl-desphenyl, Terbutylazin, Terbutylazin-desethyl und Terbutylazin-2-hydroxy untersucht. Regenereignisse sowie Grobporenabfluss sind neben Eigenschaften des Bodens und der eingesetzten Substanzen die Hauptgründe für Verlagerungen von Pestiziden ins Grundwasser. Die Ergebnisse der Lysimeterstudie zeigen eine Verlagerung der eingesetzten Pestizide in das Sickerwasser vor allem beim Wirkstoff Chloridazon und dessen Metaboliten. Chloridazon-desphenyl wies die höchsten Konzentrationen im Sickerwasser auf, gefolgt von Chloridazon-methyl-desphenyl und der Muttersubstanz Chloridazon. Chloridazon und beide Metaboliten wurden in 92% der gesammelten Sickerwasserproben nachgewiesen. Von den Wirkstoffen Bentazon und Terbutylazin sowie deren Metaboliten wurden nur vereinzelt geringe Spuren im Sickerwasser gefunden.

Die Bildung der ausgewählten Metaboliten wurde in den unterschiedlichen Bodenschichten nachgewiesen. Es kommt zu einer Verlagerung nach unten, wobei eine Abnahme der Muttersubstanzen Bentazon, Chloridazon und Terbutylazin und ein Anstieg der dazugehörigen Metaboliten zu den unterschiedlichen Zeiten und Tiefen nach der Aufbringung festgestellt wurden. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Abbau der Wirkstoffe in den oberen Bodenschichten (0-10 cm) stattfindet.

In den geernteten Maispflanzen wurden Rückstände der Wirkstoffe festgestellt. In den Grünteilen der Pflanze ist ein deutlicher Anstieg bei dem Metaboliten Chloridazon-desphenyl zu den unterschiedlichen Vegetationsstufen zu beobachten. Konzentrationen von Chloridazon-desphenyl wurden auch im Wurzelmaterial und in den Maiskörnern gefunden.

Schlussfolgerung

Der Versuch zeigt deutlich, dass eine Metabolitenbildung sowie eine Verlagerung der ausgewählten Pestizide und von Metaboliten stattfindet. Auffallend ist vor allem, dass unter den gegebenen Rahmenbedingungen ein relativ hohes Austragsrisiko von Chloridazon und dessen Metaboliten über das Sickerwasser gegeben ist. Anzumerken ist, dass Regenereignisse neben den Eigenschaften des Bodens und der eingesetzten Substanzen bedeutend für die Verlagerung von Pestiziden sind. Die Laufzeit des Versuchs spielt eine entscheidende Rolle, denn die Auswirkungen der einmaligen Aufbringung von Pyramin WG sind auch nach mehr als drei Jahren noch nicht geklärt.

Danksagung

Die Arbeit wurde im Zuge des grenzüberschreitenden Projektes MURMAN (4300-762/2010/7) durchgeführt und aus

den Mitteln des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung und nationalen öffentlichen Finanzierungsquellen gefördert.

Literatur

- BURAUER, P.; FÜHR, F.: Formation and long term fate of non-extractable residues in outdoor lysimeter studies, *Environ. Pollut.* 108: 45-52, 2000.
- BUTTIGLIERI, E.; PESCHKA, M.; FRÖMEL, T.; MÜLLER, J.; MALPEI, F.; SEEL, P.; KNEPPER, T.P.: Environmental occurrence and degradation of the herbicide n-chloridazon, *Water Res.* 43: 2865-2873, 2009.
- EPA: Registration Eligibility Decision (RED) Document for Pyrazon, USEPA, 2005.
- FANK, J.: Die Bedeutung der ungesättigten Zone für Grundwasserneubildung und Nitratbefruchtung des Grundwassers in quartären Lockersediment – Aquiferen am Beispiel des Leibnitzer Feldes (Steiermark, Österreich), *Beiträge der Hydrogeologie* 49/50: 101-388, 1999.
- FANK, J.; UNOLD, G. V.: Wägbare monolithische Lysimeter unter maschineller Freilandbewirtschaftung (Wagna-Austria), 11. Gumpensteiner Lysimetertagung, "Lysimetrie im Netzwerk der Dynamik von Ökosystemen", Gumpenstein, Vienna, 5.-6. April, Tagungsband S. 55-60, 2005
- FANK, J.: Monolithic field lysimeter – a precise tool to close the gap between laboratory and field scaled investigations, *Geophys. Res. Abstr.*, Vol. 10, 5th EGU General Assembly 2008.
- FUHRMANN, A.; GANS, O.; WEISS, S.; HABERHAUER, G.; GERZABEK, M.H.: Determination of bentazone, chloridazon and terbutylazine 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 validation study, *Water Air Soil Pollut.* 225:1944, 2014.
- GERSTL, Z.; SLUSZNY, C.; ALAYOF, A.; GRABER, E.R.: The fate of terbutylazine in test microcosms, *Sci. Tot. Environ.* 196: 119-129, 1997.
- HÄFNER, M.: Strategien zur Bewertung des Grundwassergefährdungspotenzials bentazonhaltiger Pflanzenschutzmittel, *Gesunde Pflanzen* 54: 153-169, 2002.
- LOSS, R.; LOCORO, G.; COMERO, S.; CONTINI, S.; SCHWESIG, D.; WERRES, F.; BALSOU, P.; GANS, O.; WEISS, S.; BLAHA, L.; BOLCHI, M.; GAWLIK, B. M.: Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water, *Water Res.* 44: 4115-4126, 2010.
- RENAUD, F.G.; BROWN, C.D.; FRYER, C.J.; WALKER, A.: A lysimeter experiment to investigate temporal changes in the availability of pesticide residues for leaching, *Environ. Pollut.* 131: 81-91, 2004.
- STUMPP, C.; MALOSZEWSKI, P.; STICHLER, W.; FANK, J.: Environmental isotope ($\delta^{18}\text{O}$) and hydrological data to assess water flow in unsaturated soils planted with different crops: Case study lysimeter station "Wagna" (Austria), *J. Hydrol.* 369: 198-208, 2009.

Korrespondenzadresse

DI Andrea Fuhrmann
Organische Analysen, Umweltbundesamt
Spittelauer Lände 5 1090 Wien Österreich
Tel.: +43-(0)1-313 04/5117
E-Mail: andrea.fuhrmann@umweltbundesamt.at