

Bundesgesundheitsamt Berlin

Zur Prüfung des Versickerungsverhaltens von Pflanzenschutzmitteln in Modellversuchen

I. Einfluß einer vorangegangenen Inkubation im Boden

To the verification of the percolation behaviour of plant-protective agents in model tests
I. The influence of a preceding incubation in the soil

Von Fritz Herzel und Gerhard Schmidt

Zusammenfassung

Wird dem Versickerungsversuch mit einem Pflanzenschutzmittel eine Inkubationsphase des Wirkstoffs im Boden vorangestellt, so ergibt sich in der Regel eine Reduzierung der auswaschbaren Wirkstoffmengen. An Herbiziden unterschiedlicher Stabilität und Mobilität im Boden wird dies anhand von Beispielen dargestellt.

Abstract

If a percolation test with a plant-protective agent is preceded by an incubation phase of the active ingredient in the soil then this results as a rule in a reduction of the leachable amounts of active ingredient. This is demonstrated with herbicides of variable stability and mobility in the soil.

Beim Einsatz von Pflanzenschutzmitteln kommt neben dem eigentlichen Zielobjekt, der Pflanze, insbesondere auch dem Schutz von Boden und Wasser ein hoher Stellenwert zu. Da bei der Ausbringung der Boden in jedem Falle mehr oder weniger getroffen wird und mit den Niederschlägen eine Tiefenverlagerung des Mittels in Betracht gezogen werden muß, hat außer der Beständigkeit der Wirkstoffe auch die Frage nach der möglichen Abwärtsbewegung von Rückständen in Richtung auf das Grundwasser besonderes Gewicht.

Im Zulassungsverfahren ist daher die Vorlage geeigneter Daten zur Beweglichkeit von Pflanzenschutzmitteln im Boden unerlässlich. Hierzu gehören Säulenversuche im Labormaßstab mit 3 verschiedenen Böden. Eine kurze Anleitung zur Durchführung dieser Versuche konnte bisher dem Merkblatt 37 der Biologischen Bundesanstalt entnommen werden. Die Versuche beschränkten sich auf die kontinuierliche Beregnung der mit dem jeweiligen Pflanzenschutzmittel beaufschlagten Bodenfüllung, entsprechend einer Wassermenge, die mit 200 Millimetern etwa der natürlichen Niederschlagsmenge von 3–4 Monaten entspricht. Die Prüfung auf etwaige Abbauprodukte in den Sickerwässern war in den meisten Fällen gegenstandslos, da in der Versuchszeit von 48 Stunden sich eine nennenswerte Metabolisierung des Wirkstoffs nur selten vollzieht.

Die Neufassung des genannten Merkblatts als Richtlinie IV, 4–2 (ANONYMUS, 1986) enthält eine Erweiterung des Versuchs. Soweit erforderlich, wird dem Versickerungsversuch

eine Inkubationsphase (Alterung) des Wirkstoffs vorangestellt, eine Behandlung, wie sie bei der Ermittlung der Persistenz nach Richtlinie IV, 4–1 der Biologischen Bundesanstalt vorgenommen wird (SCHINKEL, NOLTING u. LUNDEHN, 1986). Während dieses Zeitraums, der im allgemeinen 30 Tage beträgt, im Einzelfall aber besser dem Metabolisierungsverhalten des Wirkstoffs im Boden angepaßt werden sollte, spielen sich im wesentlichen 2 Prozesse im Boden ab:

Zunächst läßt sich beobachten, daß mit zunehmender Kontaktzeit der meisten organischen Verbindungen mit dem Boden sich der Grad und die Festigkeit ihrer Sorption an die Humusbestandteile sowie an bestimmte Tonminerale in Abhängigkeit von den Eigenschaften der sorbierten Substanz deutlich erhöht, namentlich in den ersten Wochen der Kontaktzeit. Das bedeutet, daß unter Umständen ein nicht unbeachtlicher Teil des Wirkstoffs oder auch seiner Metaboliten nicht weiter versickert.

Von größerer Bedeutung für die Abschätzung einer potentiellen Grundwasserkontamination als Folge eines Pflanzenschutzmittel-Einsatzes erscheint die Frage nach der Mobilität von etwaigen toxischen Metaboliten, die der Grenzwert der Trinkwasserversorgung einschließt.

Auf die letztgenannte Problematik soll im Rahmen des vorliegenden Beitrags nicht eingegangen werden, sondern es soll anhand einiger experimenteller Untersuchungsergebnisse gezeigt werden, inwieweit die Alterung eines Wirkstoffs im Boden zur Verzögerung seiner Passage durch die Versickerungssäulen sowie zur Verminderung der austretenden Pflanzenschutzmittel-Mengen beitragen kann.

Methode

Die Versuche wurden gemäß Richtlinie IV 4–1 und IV 4–2 der Biologischen Bundesanstalt durchgeführt. Es wurde – sowohl für die Inkubation als auch für die Versickerung – der leichte Sandboden 2.1 der Richtlinie IV 4–2 verwendet. Hinsichtlich der Beregnung wurde von der letztgenannten Richtlinie abgewichen, indem das Auftropfen des Wassers auf die Bodensäulen über einen längeren Zeitraum und in täglichen 50- oder 100-ml-Portionen vorgenommen und die abgelassenen Sickerwasser-Fractionen einzeln analysiert wurden. Zur Extraktion wurde beim Ethidimuron Dichlormethan eingesetzt, und der

Tab. 1. Für die Untersuchungen verwendete Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe

Wirkstoff	chem. Bezeichnung	Mobilität	Persistenz
Ethidimuron	3-(5-Ethylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1,3-dimethyl-harnstoff	hoch	hoch
2,4,5-T	2,4,5-Trichlorphenoxy-essigsäure	hoch	mäßig
Eptam (EPTC)	N,N-Diisopropyl-S-ethylthiolcarbamat	hoch	mäßig
Cyanazin	4-Ethylamino-2-(1-Cyano-1-methyl-ethylamino)-6-chlor-1,3,5-triazin	mäßig	hoch
Atrazin	2-Ethylamino-4-isopropylamino-6-chlor-1,3,5-triazin	mäßig	hoch
Alachlor	2'-Chlor-2,6-diethyl-N-methoxymethyl-acetanilid	mäßig	mäßig

Wirkstoffgehalt wurde hochdruckflüssigchromatographisch bestimmt. Bei den anderen Wirkstoffen wurde eine gaschromatographische Bestimmung nach Extraktion mit n-Butylacetat oder Toluol vorgenommen.

Tabelle 1 stellt die in die Untersuchungen einbezogenen Wirkstoffe mit ihren chemischen Bezeichnungen und einer Klassifizierung ihrer Mobilität und Persistenz vor. Es sind ausnahmslos Herbizide; denn diese stellen den größten Anteil an mobilen Verbindungen.

Ergebnisse und Diskussion

Der Wirkstoff *Ethidimuron* aus der Gruppe der Harnstoffherbizide ist im Boden sehr mobil und besitzt auch eine hohe Beständigkeit. Wie in Abbildung 1 dargestellt, zeigt sich beim Versickerungsversuch demgemäß nach einer 60tägigen Alterung des Wirkstoffs im Boden gegenüber dem Normalversuch kaum eine Verzögerung im Laufverhalten auf der Säule. Lediglich die Maxima der gemessenen Wirkstoffkonzentrationen, die in beiden Versuchen nach 200 mm Beregnung durchschritten werden, unterscheiden sich merklich.

Das Wuchsstoffherbizid *2,4,5-T* ist im Boden zwar ebenfalls sehr beweglich, jedoch deutlich weniger stabil als *Ethidimuron*. Während nichtgealtertes *2,4,5-T* im Normalversuch eine steile Durchlaufcharakteristik zeigt mit einem Maximum bei 150 mm Beregnung, erscheint der Wirkstoff nach 30tägiger Alterung nicht nur wesentlich später im Sickerwasser, sondern zudem in erheblich geringeren Konzentrationen (Abb. 2).

Eptam ist ein herbizides Thiolcarbamat von mäßiger Persistenz im Boden, jedoch von hoher Mobilität. Die beiden Eigenschaften sind hier in einem schwer abschätzbaren Maße geprägt von der relativ großen Verflüchtigungsneigung des Wirkstoffs, die insbesondere aus feuchten, leichten Böden beachtlich sein kann (HERZEL u. SCHMIDT 1987a). Es ist daher schwierig festzustellen, welcher Anteil an der Verlustrate bei Inkubationsversuchen in nicht hermetisch abgedichteten Untersuchungsgefäßen auf Metabolisierung und welcher auf Verflüchtigung zurückzuführen ist. Die beobachtete leichte Beweglichkeit von *Eptam* im Boden dürfte daher nicht ausschließlich die Folge des schnellen Vordringens mit der Sickerwasserfront sein, sondern auch durch eine gewisse Gasphasen-Diffusion im Porenluft-Bereich des Bodens bedingt sein. Jedenfalls bewirkt, wie die Abbildung 3 zeigt, die 30tägige Alterung eine erhebliche Reduzierung des im Boden noch vorhandenen bzw. des beweglichen *Eptams*.

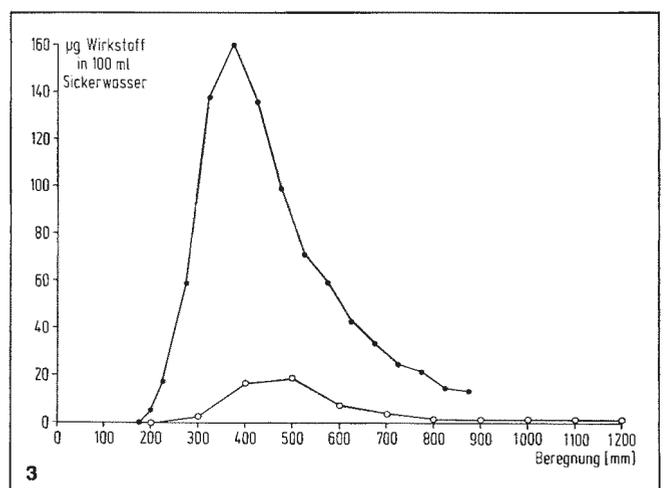
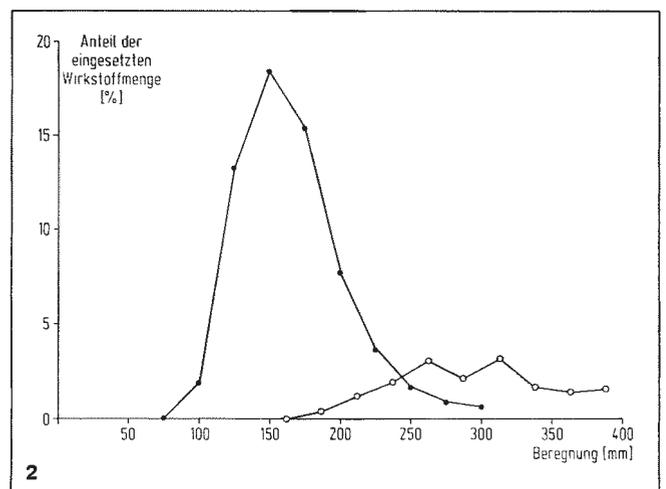
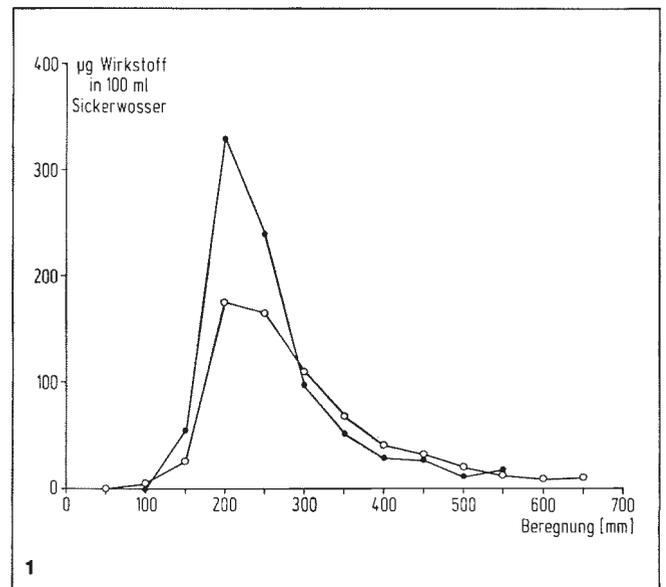


Abb. 1. Ethidimuron-Konzentrationen im Sickerwasser bei schrittweiser Beregnung der Bodensäulen; —●—●— ohne Alterung, —○—○— nach 60tägiger Alterung.

Abb. 2. Passageverhalten von *2,4,5-T* bei schrittweiser Beregnung der Bodensäulen; —●—●— ohne Alterung, —○—○— nach 29tägiger Alterung.

Abb. 3. Konzentrationen an *Eptam* im Sickerwasser bei schrittweiser Beregnung; —●—●— ohne Alterung, —○—○— nach 30 Tagen Alterung.

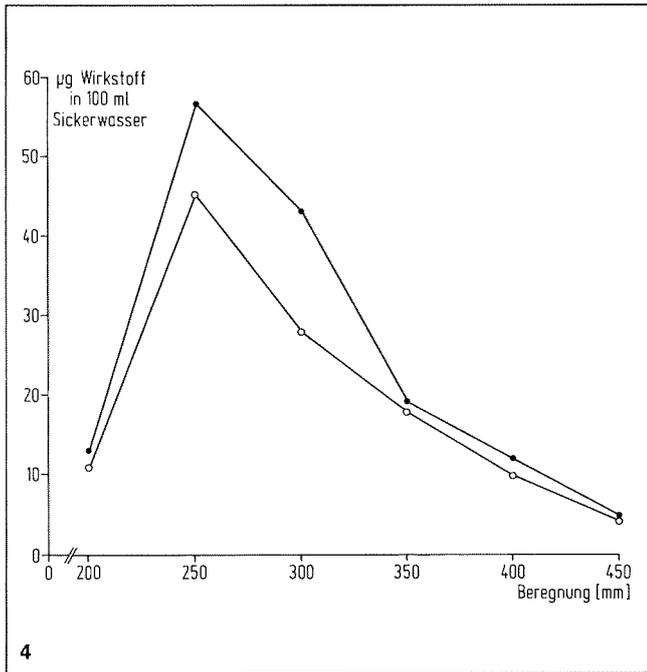


Abb. 4. Sickerwasser-Konzentrationen an Cyanazin bei schrittweiser Beregnung; —●—●— ohne Alterung, —○—○— nach einer Alterung von 30 Tagen.

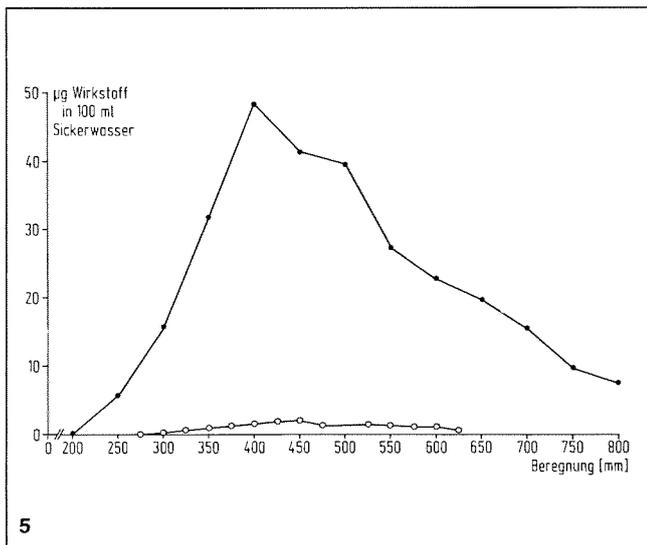


Abb. 5. Konzentrationen von Alachlor im Sickerwasser bei schrittweiser Beregnung; —●—●— ohne Alterung, —○—○— nach 22tägiger Alterung.

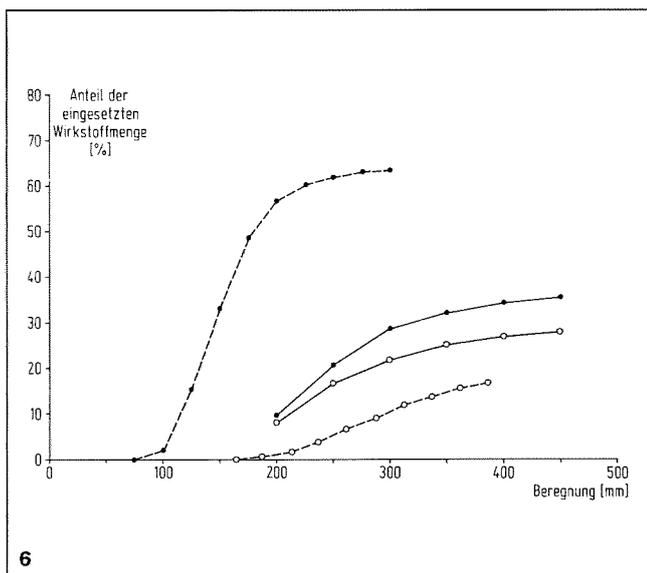


Abb. 6. Vergleichende, kumulative Darstellung des Passageverhaltens von Cyanazin und 2,4,5-T bei schrittweiser Beregnung; —●—●— Cyanazin ohne Alterung, —○—○— Cyanazin nach 29tägiger Alterung, —●—●— 2,4,5-T ohne Alterung, —○—○— 2,4,5-T nach 30tägiger Alterung.

Cyanazin ist ein Vertreter der recht stabilen s-Triazin-Herbizide; seine Versickerungsneigung ist jedoch nicht ausgesprochen hoch. Die beiden Durchbruchskurven in Abbildung 4 unterscheiden sich von denen des Ethidimurons daher – trotz der nur 29tägigen Alterung gegenüber einer 60tägigen beim Ethidimuron – nicht nur durch das spätere Erscheinen von Cyanazin im Sickerwasser, sondern auch durch die merklich geringere Menge des insgesamt ausgewaschenen Herbizids. Beim Ethidimuron sind dies etwa 60 bzw. 50 % der Ausgangsmenge, während von Cyanazin – bei Extrapolation auf die Beregnungsmenge des Ethidimurons – weniger als 40 bzw. etwa 25 % zu erwarten sind.

Atrazin, ein dem Cyanazin strukturverwandtes Herbizid, hatten wir in einer anderen Versuchsreihe auf sein Versickerungsverhalten nach 30-, 50- und 98tägiger Inkubation geprüft. Die Resultate zeigten erwartungsgemäß eine abgestufte Rückhaltung des Wirkstoffs (HERZEL und SCHMIDT 1987 b).

Bei Alachlor, einem herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Chloracetanilide, ist sowohl die Persistenz als auch die Beweglichkeit im Boden nur mäßig ausgeprägt. Dementsprechend stark fällt der Unterschied der beiden Durchbruchskurven aus, obwohl nur 22 Tage inkubiert wurde (Abb. 5). Auftretende Metaboliten blieben hier außer Betracht.

In Abbildung 6 werden die beiden Summenkurven-Paare aus den Versuchen mit 2,4,5-T und Cyanazin dargestellt. Hierbei sind nicht die Herbizid-Konzentrationen der einzelnen Sickerwasserfraktionen gegen die Beregnungsmenge aufgetragen, sondern die mit den Sickerwasser-Fraktionen erhaltenen Wirkstoff-Mengen als Anteile ihrer Ausgangsmenge aufsummiert. Besonders anschaulich kommt dabei der große Rückhalte-Effekt der Alterung von 2,4,5-T gegenüber dem des Cyanazins zum Ausdruck.

Danksagung

Für die sorgfältige Betreuung der Säulenversuche sowie die Durchführung der Analysen mit Hilfe der HPLC und der GC möchten die Autoren Frau M. Krause und Frau B. R. Richter danken.

Literatur

- ANONYMUS, 1986: Versickerungsverhalten von Pflanzenschutzmitteln; Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft: Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, Teil IV, 4-2.
 HERZEL, F., G. SCHMIDT, 1987 a: Flüchtigkeit herbizider Thiolcarbamate aus Boden, Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. (Braunschweig) **39**, 155-158.
 HERZEL, F., G. SCHMIDT, 1987 b: Zum Auftreten von Atrazin im Grund- und Oberflächenwasser. Bundesgesundhbl. **30**, 396-399.
 SCHINKEL, K., H.-G. NOLTING, J.-R. LUNDEHN, 1986: Verbleib von Pflanzenschutzmitteln im Boden – Abbau, Umwandlung und Metabolismus; Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft: Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, Teil IV, 4-1.