

Bundesgesundheitsamt Berlin, Max-von-Pettenkofer-Institut

Einstufung von Pflanzenschutzmitteln aus der Sicht des Trinkwasserschutzes

Classification of plant protection agents from the point of view of drinking water protection

Von Fritz Herzel

Zusammenfassung

Für den wirksamen Schutz des Trinkwassers vor einer Kontamination mit Pflanzenschutzmitteln ist es erforderlich, diejenigen Stoffe herauszufinden, die aufgrund ihrer Eigenschaften in das Grundwasser gelangen können. Ausschlaggebend hierbei sind die Beständigkeit und die Sorption der Wirkstoffe und ihrer Hauptmetaboliten im Boden. Fällt die Prüfung aller vorliegenden Daten hierzu ungünstig aus, so werden Anwendungseinschränkungen auf gefährdeten Flächen in Form sogenannter W-Auflagen erteilt.

Abstract

For an effective protection of drinking water against contamination with plant protection agents it is essential to find out those compounds which can reach the ground water because of their properties. In this context the persistence and the sorption of the active ingredient and of the main metabolites in soil are important. If the result of the investigation is disadvantageous, restrictions of application will be introduced for endangered areas by so called water protection measures.

Grundwasserkontaminationen mit Pflanzenschutzmitteln sind in letzter Zeit verschiedentlich Gegenstand von Pressemeldungen gewesen. Ein wesentlicher Grund für das verstärkte Interesse hierfür dürfte im Inkrafttreten der neuen Trinkwasserverordnung vom 22. Mai 1986 zu suchen sein, in der erstmalig – nach dem Prinzip der Vorsorge – eine höchstzulässige Konzentration von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen im Trinkwasser festgelegt worden ist, und zwar auf den extrem niedrigen Wert von 0,1 Mikrogramm pro Liter. Außerdem wurde in das neu gefaßte Pflanzenschutzgesetz (Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen vom 15. September 1986) ausdrücklich das Grundwasser als Schutzobjekt aufgenommen.

Mittels moderner empfindlicher Meßmethoden ist es schon seit geraumer Zeit möglich, Spurenstoffe im genannten Konzentrationsbereich zu bestimmen. Durch das erhöhte Umweltbewußtsein, aber auch durch eine zunehmende Sensibilisierung der Öffentlichkeit wurde die Aufmerksamkeit der Spurenanalytiker zunehmend auf das Grundwasser gerichtet, und Untersuchungen ergaben teilweise auch positive Befunde. Dabei hätten sich sicherlich an einer Reihe der besonders exponierten Probenahmestellen auch schon vor 20 Jahren ähnliche Ergebnisse gezeigt. Die Beurteilung des Aussagewertes der berichteten Vorfälle über Grundwasserkontamination mit Pflanzenschutzmitteln ist dabei allerdings eine lohnende

Aufgabe. Sie soll jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit sein, sondern eine Darlegung derjenigen Kriterien und Überlegungen, die bei der Zulassungsprüfung hinsichtlich der Einschätzung des grundwassergefährdenden Potentials eines Mittels eine entscheidende Rolle zu spielen haben.

Gruppen-Einteilung

Diese wichtige Aufgabe besteht darin, durch Prüfung der Eigenschaften von Wirkstoff und Präparat unter Einbeziehung bestimmter Anwendungsbedingungen diejenigen Stoffe oder auch Indikationen herauszufinden, bei denen unter ungünstigen Bedingungen ein Eindringen in das Grundwasser angenommen werden muß.

Von den Eigenschaften einer Verbindung leiten sich die beiden wichtigsten Bedingungen ab, die erfüllt sein müssen, wenn die Verbindung aus dem Oberboden in den Untergrund bis zum Grundwasser vordringen soll: Der Wirkstoff muß einerseits im Boden und Wasser beständig genug sein, damit er nicht vor Erreichen des Grundwasserleiters durch mikrobielle oder abiotische Prozesse abgebaut worden ist, und er muß andererseits im Boden mit dem Sickerwasser beweglich sein und bleiben, d. h., er darf sich – auch langfristig – nicht an die verschiedenen Bodenbestandteile fest und irreversibel binden.

Nach diesen Gesichtspunkten läßt sich eine Verbindungskategorie wie die der Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe – bei fließenden Übergängen – in vier Gruppen einteilen (Abb. 1).

Die immobilen und zugleich unbeständigen Verbindungen scheinen auf den ersten Blick ideale Eigenschaften zu haben. Leider gehen sie jedoch vielfach in stabilere Umwandlungsprodukte über, die oft erst die eigentlichen Wirksubstanzen darstellen. Als Beispiel seien Ester genannt, die sich rasch zu Säuren umsetzen; letztere sind zudem im Boden sehr mobil.

Aus immobilen, aber stabilen Wirkstoffen erwachsen für das Grundwasser in der Regel weniger Probleme, da sie selbst nicht versickern und etwaige mobile Metaboliten nur so langsam entstehen, daß sie weitgehend sorbiert und/oder zersetzt werden können. Als Beispiele sollen die Wirkstoffe Paraquat und Thiabendazol genannt werden.

Relativ instabile, dabei aber mobile Wirkstoffe kommen ziemlich häufig vor und müssen besonders sorgfältig geprüft werden: Sie können, wenn ihre Beständigkeit gegenüber den zersetzenden Einflüssen des Oberbodens ausreicht, schon in nicht mehr zu vernachlässigenden Mengen in den Untergrund

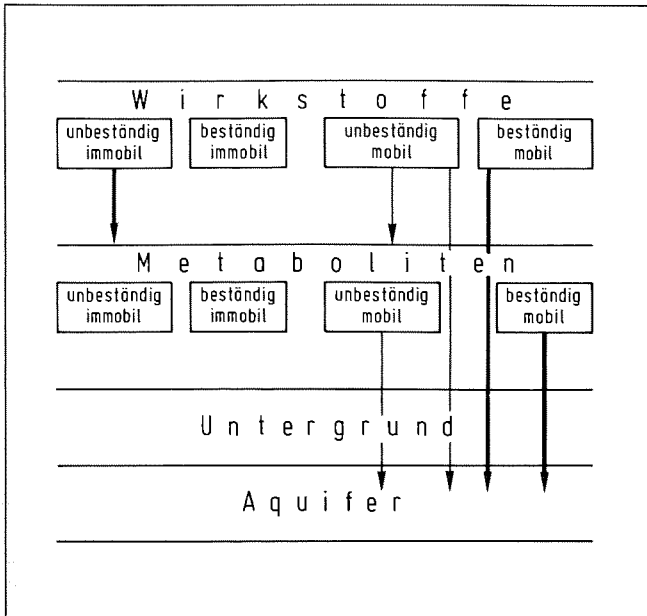
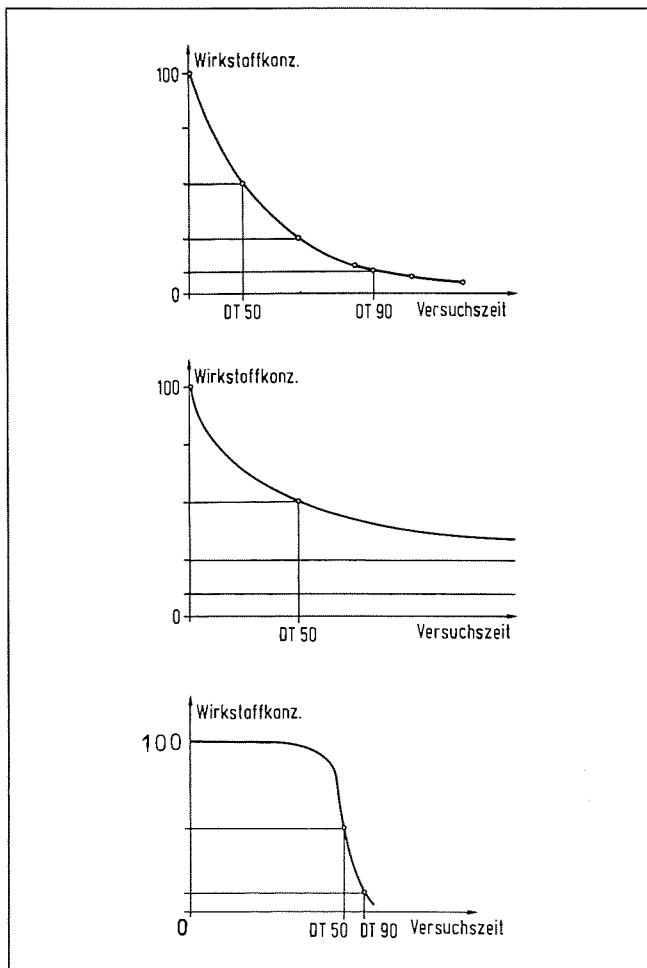


Abb. 1. Versuch einer Klassifizierung von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen und ihrer Hauptmetaboliten.

Abb. 2. Verschiedene Arten der Abbaukinetik im Boden.



gelangen, wo zudem eine herabgesetzte Abbauleistung den weiteren Abwärtstransport begünstigt. Ist der Wirkstoff besonders leicht zersetzlich, so bilden sich rasch relativ hohe Konzentrationen an Metaboliten, deren Versickerungs- und Persistenzverhalten sorgfältig abgeschätzt werden muß.

Bewegliche, stabile Wirkstoffe schließlich, wie z. B. Imazapyr, können leicht erkannt und als grundwassergefährdend eingestuft werden.

Natürlich gibt es zwischen den vier Gruppen fließende Übergänge. Dies zeigt sich vor allem daran, daß die zu verwendenden Versuchs- und Literaturdaten nicht gut übereinstimmen. Dann muß so lange der ungünstigere Fall als Bewertungsbasis dienen, bis weitere Unterlagen und Recherchen eine Klärung herbeigeführt haben.

Die gleichen Betrachtungen, wie sie für die Wirkstoffe angestellt wurden, gelten selbstverständlich auch für die Metaboliten, die ihrerseits beim Abbau weitere Umwandlungsprodukte bilden können. Das Problem ist jedoch erfahrungsgemäß nur noch in wenigen Fällen von nennenswerter Bedeutung.

Abbau im Boden

Versuchsergebnisse zur Beständigkeit im Boden werden im Pflanzenschutzmittel-Zulassungsverfahren vielfach nach den in der Richtlinie IV, 4-1 der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (früher Merkblatt 36) niedergelegten Bedingungen erarbeitet. Daneben liegen mit den vom Antragsteller eingereichten Unterlagen in der Regel verschiedene weitere Berichte und Publikationen zum Persistenz- und Metabolisierungsverhalten des Wirkstoffs vor.

Zur Abschätzung der Beständigkeit eines Wirkstoffes wird im allgemeinen seine „Halbwertszeit“ herangezogen, auch DT 50-Wert (disappearance time für 50 %) genannt, d. h. der Zeitraum, innerhalb dessen sich eine Halbierung der Konzentration vollzieht. Die chemische, im biotischen System auch die sog. cometabolische Umwandlung einer Verbindung verläuft im Idealfall nach der Kinetik einer Reaktion erster Ordnung. Das bedeutet, daß sich während des Durchlaufens einer DT 50 jeweils eine Reduzierung der vorhandenen Konzentration des Stoffes auf die Hälfte vollzieht (siehe obere Kurve in Abbildung 2).

Die Bezeichnung „unbeständig“ trägt ein Stoff nach unserer Einschätzung, wenn seine DT 50 weniger als 20 Tage beträgt (Tab. 1). Ist dieser Zeitraum größer als 100 Tage, so sprechen wir von außerordentlich persistenten Stoffen. Diese Einteilung ist willkürlich gewählt, sie orientiert sich jedoch an einigen praktischen und reaktionskinetischen Gegebenheiten und Erfahrungen.

Die verschiedenen Abbaumechanismen

Daß es sehr gewagt sein kann, mittels einer DT 50 allein die Beständigkeit einer Verbindung charakterisieren zu wollen, sollen die drei Kurven der Abbildung 2 verdeutlichen:

Das obere Diagramm stellt den Konzentrationsabfall nach der erwähnten Kinetik einer Reaktion erster Ordnung dar, charakterisiert durch Mengen- oder Konzentrations-Halbierungen innerhalb gleicher Zeitabschnitte, wie er z. B. beim radioaktiven Zerfall beobachtet wird. Nach diesem Muster läuft unter abiotischen Bedingungen im allgemeinen auch der chemische (hydrolytische) Zerfall einer Verbindung im Boden ab. Setzen sich Pflanzenschutzmittel im nichtsterilen Boden in dieser Weise um, so bezeichnet man es als einen cometabolischen Abbau. Die Reaktion ist zwar an die Gegenwart von

Mikroorganismen oder deren Stoffwechselprodukte bzw. extrazelluläre Enzyme gebunden, diese ziehen aber selbst keinen Nutzen aus der Abbaureaktion.

Die obere Kurve der Abbildung 2 ist als Idealfall anzusehen: Infolge der ständigen Konzentrations-Halbierungen pro DT 50 nähert sich die Kurve der Abszisse (Konzentration = 0).

Das ist in der Praxis jedoch nicht immer der Fall: Wie die mittlere Kurve der Abbildung 2 zeigt, setzt zwar der Abbau, wie in der oberen Kurve, sogleich ein, die Konzentrationsabnahme setzt sich aber nach der ersten DT 50 nicht mehr wesentlich weiter fort, d. h., eine bestimmte Konzentration an Wirkstoff bleibt über längere Zeit im Boden – fest sorbiert oder auch extrahierbar – erhalten. Dieser verzögerte Fortgang einer zunächst „normalen“ Abbaukinetik ist keine Seltenheit. Der ermittelte Wert für die DT 50 sagt über das weitere Schicksal der Verbindung im Boden nichts aus.

Das untere Diagramm der Abbildung 2 schließlich zeigt das Beispiel eines echten „metabolischen“ Abbaues: In der Anfangsphase, während der sich die „interessierte“ Mikroorganismen-Population vermehrt, tritt kein nennenswerter Konzentrationsabfall ein (sog. lag-Phase); dann jedoch vollzieht sich eine stürmische Reaktion, während der die Verbindung von den Mikroorganismen als Energiequelle genutzt wird. Auch hier würde die alleinige Kenntnis der DT 50 zu einer Fehlinterpretation des Abbauverhaltens der Verbindung führen, allerdings mit umgekehrten Vorzeichen gegenüber dem vorigen Beispiel.

Zusätzliche Parameter

An weiteren Kriterien, die bei der Bewertung des Abbauverhaltens berücksichtigt werden müssen, sollen Bodenart, -temperatur, -feuchte, Verflüchtigungserscheinungen und pH genannt werden.

Soweit nicht Standardböden der bekannten Zusammensetzung für die Versuche verwendet werden, gebührt von den Bodeneigenschaften vor allem dem Gehalt an organischem Material, der Korngrößenzusammensetzung einschließlich der Tonminerale und dem pH-Wert erhebliche Bedeutung. Der Gehalt an *organischem Material* ist hauptsächlich Träger der sog. *mikrobiellen Biomasse*. Ihre quantitative Bedeutung für die Abbauleistung eines Bodens erscheint zwar noch nicht restlos geklärt, zweifellos fallen ihr jedoch für Stoffumsetzungen im Boden und vor allem auch für Sorptionsprozesse wichtige Aufgaben zu. Die Auffassung, daß die Abbauleistung allgemein mit zunehmendem Gehalt an organischem Material im Boden steige, daß also Böden mit höherem Anteil an organischem Kohlenstoff (und entsprechend höherer Biomasse) eine schnellere Umsetzung eines Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffs bewirken, können nicht bestätigt werden: Aus einer Vielzahl von Untersuchungen nach Merkblatt 36 konnte die Erkenntnis gewonnen werden, daß dies eher die Ausnahme als die Regel ist (2). So konnte in schwach humosen bis humusarmen Sandböden vielfach ein schnellerer Abbau beobachtet werden als in dem für die genannten Modellversuche empfohlenen stark humosen Sandboden „Neuhofen“.

Sandböden weisen aufgrund ihrer Struktur vielfach eine bessere *Durchlüftung* auf als sog. bindige Böden mit höherem Schluff- und Tonanteil. Dieser Umstand bietet vielleicht eine zusätzliche Erklärung für den schnelleren Abbau; denn die hohe Bedeutung einer ausreichenden Versorgung der mikrobiellen Biomasse mit Sauerstoff erscheint recht plausibel.

Der starke Einfluß der *Temperatur* auf alle Vorgänge in der Natur ist bekannt. Eine chemische Umwandlung (z. B. in

Tab. 1. Einteilung in Stabilitätsklassen

Bezeichnung der Stabilitätsklasse	DT 50 (Tage)
wenig beständig	< 20
mäßig beständig	20–50
beständig	50–100
extrem beständig	> 100

Tab. 2. Anforderungen an die Böden für die Prüfung des Versickerungsverhaltens nach Richtlinie IV, 4–2 (Merkblatt 37)

Herkunftsbezeichnung	„Versuchsfeld“	„Neuhofen“	„Hatzenbühl“
Bodenart	schwach humoser Sandboden	stark humoser lehmiger Sandboden	schwach humoser sandiger Lehmboden
Nr.	2,1	2,2	2,3
org. C (%)	0,25–0,75	2,0–3,0	0,5–1,5
AT (< 20 µm, %)	< 10	10–20	20–30
pH	5,5–7,5	5,5–7,5	5,5–7,5
KAK* (meq/100 g)	3,1–5,0	6,4–9,5	4,4–8,6

* Erfahrungswerte

Abkürzungen

org. C = organisch gebundener Kohlenstoff

AT = abschlämmbare Teile

KAK = Kationenaustauschkapazität

einem sterilen Boden) folgt der Regel, daß eine Temperaturerhöhung um 10 °C etwa eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich bringt. Biologische Prozesse verlaufen zuweilen weit diffiziler: Es gibt Wirkstoffe, die sich im Boden weder bei 10 °C noch bei 37 °C in nennenswertem Umfang verändern, bei 20 °C jedoch normal abgebaut werden. Hier weisen die optimalen Lebensbedingungen der Mikroflora offenbar sehr enge Toleranzen auf.

Am Beispiel des Wirkstoffs DNOC (Abb. 3) läßt sich ein ähnlicher Effekt zeigen: Die zeitliche Konzentrationsabnahme bei 8 °C im Boden „Neuhofen“ vollzieht sich nach dem Mechanismus eines verzögerten chemischen oder cometabolischen Abbaues, während bei 23 °C in Sand eine lag-Phase mit anschließender rascher Eliminierung festzustellen ist, was auf einen metabolischen Abbau hindeutet.

Ein Mindestmaß an *Feuchtigkeit* ist die Voraussetzung für jede chemische und erst recht für eine mikrobielle Umwandlung organischer Verbindungen in der Natur. Am Beispiel der Metabolisierung des Herbizids Propachlor in zwei Böden wird in Abbildung 4 vorgestellt, in welchem Maße zunehmende Bodenfeuchte die Umwandlungsaktivität zu steigern vermag: Die Erhöhung des Wassergehaltes bei dem stark humosen Boden „Neuhofen“ von 20 auf 40 % der maximalen Wasserkapazität führt beinahe zu einer Halbierung der DT 50 des Wirkstoffs während der Inkubation nach Merkblatt 36. Der schwach humose Sandboden „Versuchsfeld“ erzielte hier, wie in vielen anderen Fällen, einen steileren zeitlichen Konzentrationsabfall; jedoch auch hier macht sich ein höherer Feuchtigkeitsgehalt (40 oder 70 %) gegenüber einem trockeneren Boden beschleunigend bemerkbar. Es ist allerdings nicht auszuschließen, daß hier bis zu einem gewissen Grad auch eine *Verflüchtigung* von Wirkstoff mit Wasserdampf von Bedeutung ist.

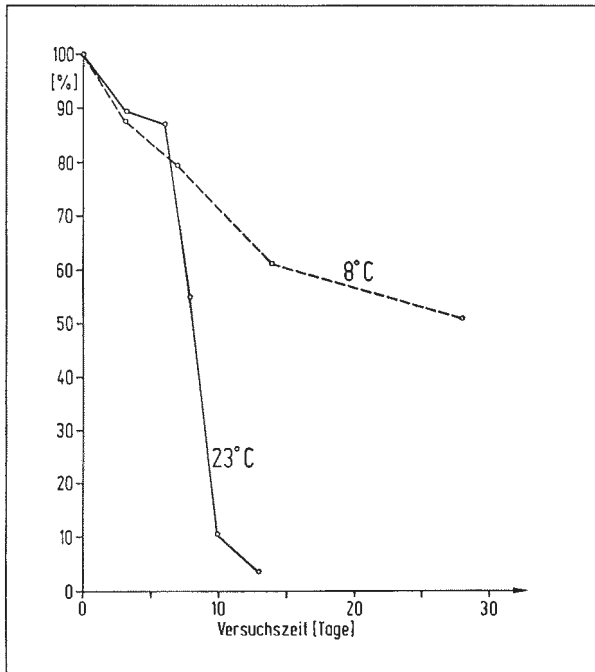


Abb. 3. Umwandlung von DNOC im Boden „Neuhofen“ bei 8°C und in Lysimetersand bei 23°C.

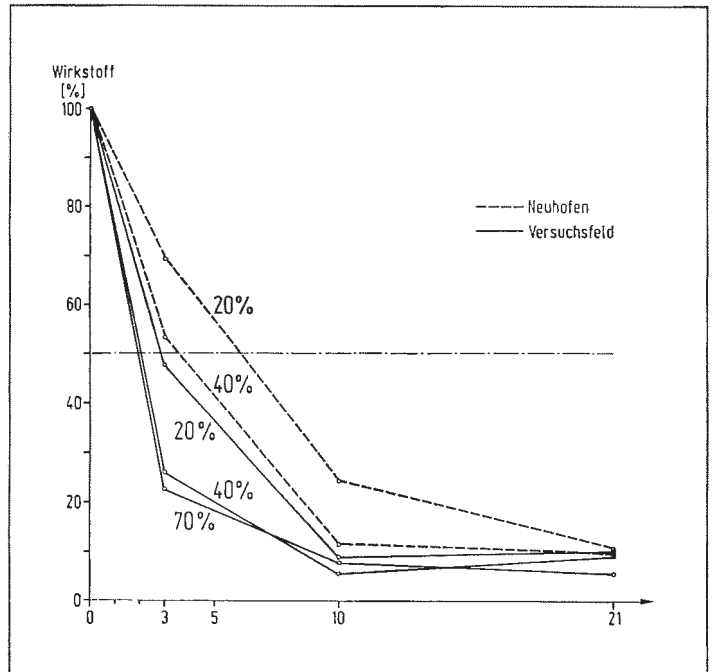


Abb. 4. Zersetzungsgeschwindigkeit von Propachlor in den Böden „Neuhofen“ und „Versuchsfeld“ bei unterschiedlichem Feuchtigkeitsgehalt.

Eine gravierende „Beschleunigung des Abbaues“ nach diesem Muster läßt sich auch bei den Herbiziden Dichlobenil sowie bei der Gruppe der Thiocarbamate in Abbildung 5 demonstrieren. Hier wurde der Verlust an Wirkstoff während einer zehntägigen Inkubation bei 22°C in Mittelsand nach Merkblatt 36 quantifiziert, indem als Versuchsgefäße anstatt Wattepfropfen Polyurethanschaum-(PU-)Stopfen eingesetzt wurden, die den aus dem Kolbenhals gasförmig austretenden Wirkstoff weitgehend festhalten.

Unter diesen Bedingungen hatten sich bei EPTC, dem flüchtigsten in der Gruppe der herbiziden Thiocarbamate, nach 10 Tagen bereits ca. 90% des Wirkstoffs aus dem Boden verflüchtigt und waren in den PU-Stopfen übergegangen. Triallat, der am wenigsten flüchtige unter den geprüften Verbindungen, war während dieser Zeit immerhin zu etwa 10% aus dem Sand verdampft.

Diese Versuchsergebnisse wurden sicherlich unter Extrembedingungen erzielt; auf diese Weise konnte jedoch eine maximale „Spreizung“ der Substanzeigenschaften und damit ein optimaler Vergleich erzielt werden. Aber auch unter natürlichen Bedingungen sind Thiocarbamate beachtlichen Verdampfungsverlusten ausgesetzt, so daß es ohne die beschriebene Variation des Versuchs problematisch ist, abzuschätzen, welcher Anteil der „Halbwertszeit“ im Boden dem wirklichen Abbau des Wirkstoffes zuzuordnen ist.

Zu den Bodeneigenschaften, die auf die Beständigkeit mancher Wirkstoffe einen überraschend starken Einfluß ausüben, gehört der *pH-Wert*. Bei chemischen Vorgängen ist dies nichts Ungewöhnliches, jedoch sind es erfahrungsgemäß oft nicht die abiotischen Prozesse, die so stark von der Wasserstoffionenkonzentration des Bodens abhängen. Somit bleibt nur die Erklärung, daß spezielle, für die Umwandlung des Wirkstoffes erforderliche Mikroorganismen besser im schwach sauren oder im schwach alkalischen Medium gedeihen. Die bei den Kurven in Abbildung 6 ersichtliche lag-Phase bei Chloridazon

deutet auf eine metabolische Abbaukinetik hin und bestätigt den mikrobiellen Mechanismus. Gleichzeitig ist eine starke pH-Abhängigkeit erkennbar. In der Mehrzahl sind es die sauren Böden, in denen sich bestimmte Wirkstoffe nur sehr verzögert umwandeln. Eine Ausnahme bildet die Gruppe der herbiziden Sulfonylharnstoffe, die in alkalischen Böden länger beständig sind.

Die Steilheit des Zerfalls einer Verbindung ist auch von dessen Anfangskonzentration im Boden, d. h. von der Aufwandmenge pro Fläche abhängig. Erforderlichenfalls wird die nur kurzfristige Wirksamkeit eines Mittels durch *Mehrfacheinsatz* ausgeglichen; dabei ist, insbesondere bei metabolischer Abbaukinetik, eine zunehmende Abbaugeschwindigkeit infolge Adaptation möglich.

Schließlich sei angemerkt, daß die *Formulierung* einen Einfluß auf die Freigabe ausübt: Beispielsweise halten Granulate den Wirkstoff länger fest, als dies bei einer Spritzung mit einem Emulsionskonzentrat der Fall ist.

Metabolisierung

Ein Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff zersetzt sich selten spontan und vollständig, sondern sein Zerfall führt in der Regel über eine Reihe mehr oder weniger stabiler Zwischenprodukte, der Metaboliten. In Abbildung 7 wird durch die absteigende Kurve der – chemische oder cometabolische – Zerfall einer Verbindung mit einer DT 50 von zwei Monaten dargestellt. Ist das dabei entstehende Umwandlungsprodukt praktisch unzerstörlich (DT 50 = 2000 Monate), so steigt dessen Konzentrationskurve stetig an und erreicht fast die Ausgangskonzentration der Muttersubstanz.

Besitzt der Metabolit eine zehnmals höhere Stabilität gegenüber seiner Ausgangsverbindung, so würde er, als Substanz in einem Abbaueversuch eingesetzt, definitionsgemäß nach 20 Monaten auf 50% seiner Anfangskonzentration abgefallen sein. Entsteht der Metabolit jedoch – wie in Abbildung 7

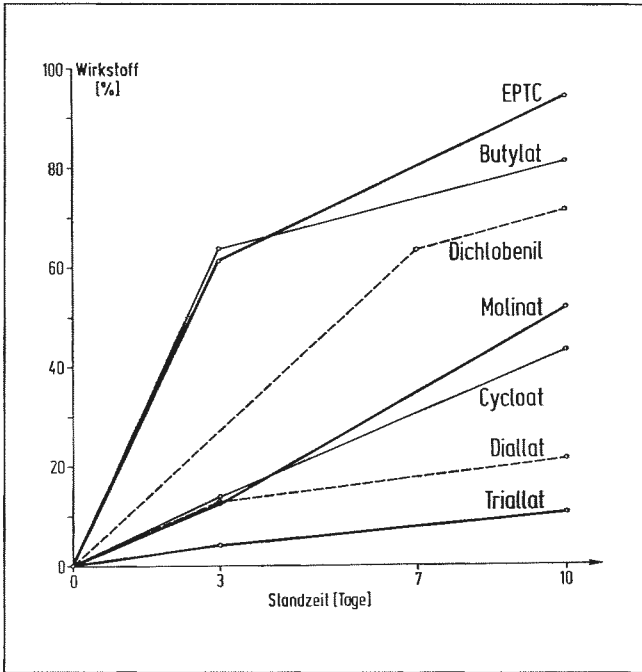


Abb. 5. Verflüchtigung verschiedener Wirkstoffe aus Lysimetersand.

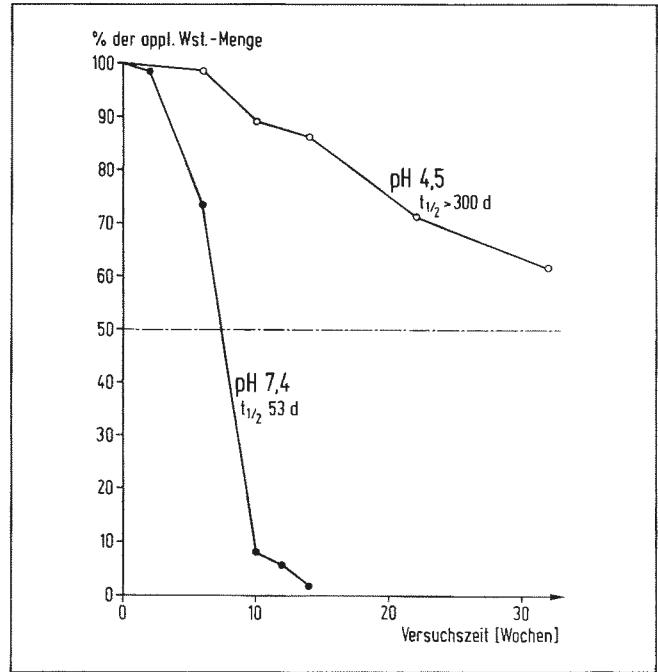


Abb. 6. Einfluß des Boden-pH auf die Abbaugeschwindigkeit von Chloridazon.

dargestellt – während der Inkubation aus seiner Muttersubstanz, die sich mit einer DT 50 von zwei Monaten im Boden umwandelt, so steigt die Konzentration des wesentlich stabileren Metaboliten, wie die 20-Monate-Kurve zeigt, zunächst über ca. 7 Monate bis auf etwa 80 % an, um dann langsam wieder abzufallen.

Mit abnehmender Beständigkeit des Metaboliten werden seine Konzentrationsmaxima kleiner und erscheinen außerdem zu einem früheren Zeitpunkt. Es zeigt sich jedoch, daß der zeitliche Konzentrationsabfall eines entstehenden Metaboliten in jedem Falle verzögert ist gegenüber dem seiner Ausgangsverbindung gleicher Beständigkeit.

Bei der Prüfung der Beständigkeit von Pflanzenschutzmitteln und ihrer Umwandlungsprodukte verdient die Art der Strukturveränderung besondere Aufmerksamkeit. Stabilisierende Effekte während der Metabolisierung ließen sich zuweilen durch das intermediäre Auftreten cyclisierter Zwischenprodukte einer nitro- oder aminosubstituierten aromatischen Verbindung beobachten, wobei sich kondensierte heterocyclische Systeme bilden. Auch Dimerisierungen aliphatischer Molekülbruchstücke durch Bildung von Disulfid-Brücken können als abbauverzögernd angesehen werden, desgleichen reversible Sorption und Konjugatbildung.

Versickerung

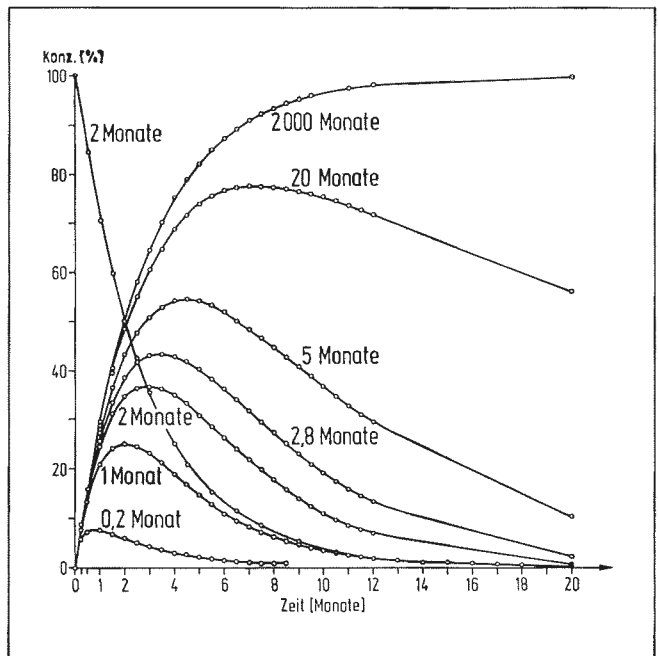
Neben der Stabilität und Metabolisierung ist für die Abschätzung grundwassergefährdender Eigenschaften einer Substanz deren Versickerungsneigung von ausschlaggebender Bedeutung.

Hierzu werden u. a. die Screening-Tests nach der Richtlinie IV, 4-2 (früher Merkblatt 37) durchgeführt. Als Modell dienen Bodensäulen von 5 cm Durchmesser und 30 cm Füllhöhe. Es werden drei Böden verwendet, deren wichtigste Eigenschaften in der Tabelle 2 niedergelegt sind. Die Böden sind charakterisiert durch ihren Gehalt an organisch gebundenem

Kohlenstoff (org. C), ihren Feinkornanteil (AT = abschlämmbare Teile), ihren pH-Wert und ihre Kationenaustauschkapazität (KAK).

Die Standardberechnung beträgt 200 mm innerhalb von 48 Stunden, sie kann erforderlichenfalls erhöht werden. Vielfach wird ihr eine sog. Alterungsphase (Inkubation nach Richtlinie

Abb. 7. Absteigende Kurve: Konzentrationsgang bei der Zersetzung eines Wirkstoffs mit einer DT 50 von zwei Monaten; vom Nullpunkt ausgehende Kurven: Konzentrationsgang der während der Zersetzung des Wirkstoffes entstehenden Metaboliten bei unterschiedlicher Beständigkeit.



IV, 4-1) vorangestellt, um die Zunahme der Sorption zu studieren oder die Mobilität von Metaboliten.

Bei schrittweiser Beregnung ergeben sich sog. Durchbruchcharakteristika, wie sie in Abbildung 8 für die herbiziden Triazin-Wirkstoffe Atrazin und Terbutylazin am Boden „Versuchsfeld“ dargestellt sind. 100 ml Beregnung entsprechen einer Niederschlagsmenge von 50 mm. Im Gegensatz zu Atrazin, das bei problematischen Untergrundverhältnissen zu Grundwasserkontaminationen mit Überschreitung des Grenzwertes der Trinkwasserverordnung führen kann, wurde Terbutylazin, als Atrazin-Ersatz eingesetzt, auch nach mehrjähriger Verwendung nur im untersten Spurenbereich, meist jedoch gar nicht im Grundwasser gefunden. Der Konzentrationsgang der beiden Wirkstoffe in Abbildung 8 läßt den Unterschied im Sorptionsverhalten ebenfalls erkennen: Während Atrazin bereits nach 300 ml Beregnung im Sickerwasser nachweisbar ist und seine Konzentration danach rasch ansteigt, findet sich Terbutylazin erst in der siebenten 100-ml-Fraktion des Säulenablaufs und zeigt während der weiteren Wasseraufgabe einen deutlich flacheren Konzentrationsverlauf.

Anders freilich verhält es sich bei *dränierten Flächen*: Hier gibt es kaum einen Unterschied in der Sickergeschwindigkeit bei den beiden Triazinen, weil der „Sog“ des Dränesystems den kapillaren Aufstieg des Bodenwassers, wie er sich stets oberhalb der Wasserscheide vollzieht, behindert oder gar unterbindet. Die hydraulischen Bedingungen einer Drainage sind daher nicht mit einer natürlichen Sickerstrecke zu vergleichen, und damit auch nicht die verschiedentlich ermittelten Pflanzenschutzmittelbefunde.

Versickerungsversuche nach vorheriger Inkubation des Wirkstoffs im Boden (*Alterung*) geben – neben wichtigem Aufschluß über die Beweglichkeit etwaiger entstandener Metaboliten – in der Regel interessante Einblicke in den Verlauf der Sorptionsprozesse während der Alterungsphase. Abbildung 9 stellt vier Versuche mit Atrazin am Boden „Versuchsfeld“ bei schrittweiser Beregnung mit neun 50-mm-(100-ml-)Fraktionen dar: Die erste, höchste Kurve zeigt eine Durchbruchcharakteristik ohne vorherige Alterung, während der Wirkstoff bei den anderen Versuchen vor Beginn der Beregnung 30, 50 und 98

Tage in 100 g des gleichen Bodens inkubiert wurde. Die zunehmende Sorption des Wirkstoffes ist beachtlich: Nach 400 mm (800 ml) Beregnung sind ohne Alterung insgesamt 48 % der ursprünglich eingesetzten Wirkstoffmenge durch die Bodenfüllung der Säule gesickert, bei vorheriger Alterung über 30, 50 und 98 Tage waren es nur noch 18, 9 bzw. 6 %. Ein weiterer Ausbau des Versickerungstests sieht das Anlegen einer gewissen Wasserspannung an die Säulen vor, um den natürlichen Verhältnissen bezüglich einer ungesättigten Wasserbewegung im Bodenkörper näherzukommen. Auch die Einführung einer intermittierenden Beregnung, wie sie z. B. von der EPA vorgeschlagen wird, wäre in Erwägung zu ziehen, insbesondere, um auf diese Weise in den Beregnungspausen einen begrenzten kapillaren Aufstieg zu ermöglichen, wie er sich unter natürlichen Bedingungen vollzieht. Es wird allerdings zu prüfen sein, ob man sich damit nicht zu weit von einem „Worst-case“-Modell entfernt.

In diesem Zusammenhang sei eine Anmerkung zu *Freilandversuchen* angebracht: Diese gestatten den Einblick in die naturgegebenen Verhältnisse in der Praxis; sie sind jedoch Momentaufnahmen während der Vegetationsperiode des betreffenden Jahres unter speziellen, nicht reproduzierbaren meteorologischen Bedingungen. Den Resultaten solcher meist aufwendigen Versuche ist ad hoc nicht immer anzusehen, ob sie unter ungünstigen Bedingungen entstanden sind. Die Angabe von Witterungsdaten in den Versuchsberichten läßt manche wichtige Frage offen, z. B. über Luftbewegung und -feuchte, kurzfristige starke Temperaturgradienten und Regenintensität. Freilandversuche sind nichtsdestoweniger immer eine wertvolle Ergänzung der Erkenntnisse, jedoch für die vergleichende Bewertung und Einstufung einer neuen Verbindung keine Alternative zu geeigneten Labortests, die beliebig oft wiederholbar und gut vergleichbar sind. Nur eine vergleichende Bewertung kann zu einer ausreichend sicheren Einstufung eines Mittels führen.

Einstufung

Wird in den Säulenabläufen der Versuche nach Richtlinie IV, 4-2 nach 200 mm Beregnung keinerlei Wirkstoff gefunden, so

Abb. 8. Passage-Charakteristik von Atrazin und Terbutylazin durch den Boden „Versuchsfeld“ bei schrittweiser Beregnung nach Richtlinie IV, 4-2 (Merkblatt 37).

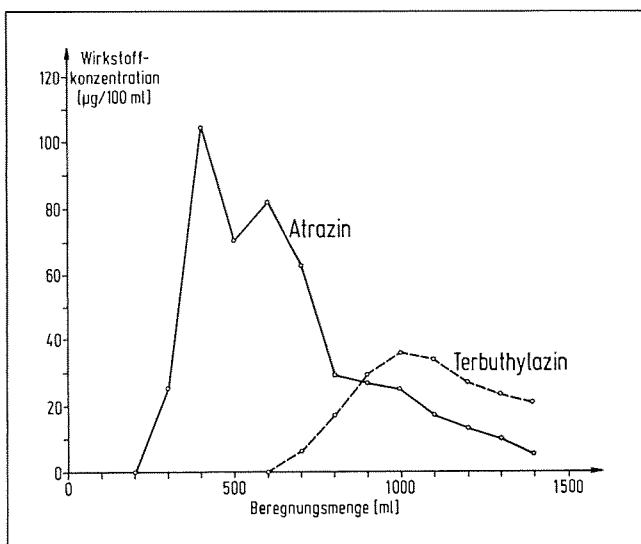
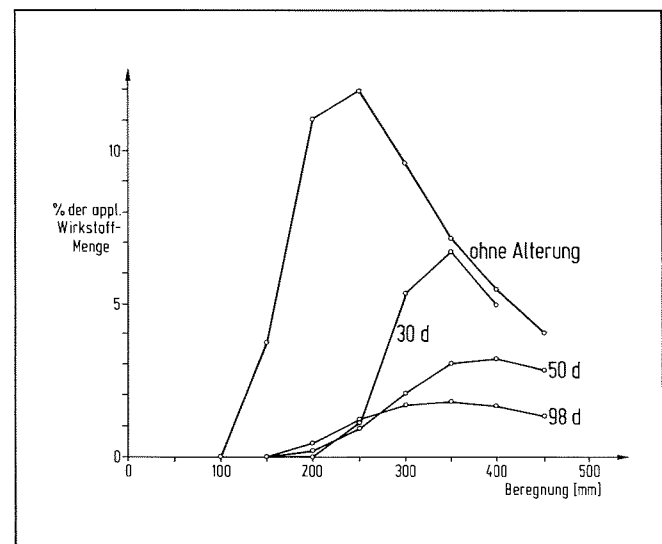


Abb. 9. Passage-Charakteristik von Atrazin durch Boden „Versuchsfeld“ bei schrittweiser Beregnung, z. T. nach vorheriger Alterung über 30, 50 und 98 Tage.



gilt dieser als immobil; allerdings sind in einem solchen Falle weitere Daten oder Untersuchungen erforderlich. Schwach mobile Stoffe durchdringen zuerst den leichten Sandboden „Versuchsfeld“ (2.1); geschieht dies in starkem Maße, so sind die betreffenden Wirkstoffe als mäßig mobil anzusehen. Mit steigender Beweglichkeit durchdringt ein Wirkstoff dann auch den Boden „Hatzenbühl“ (2.3), während eine Verbindung, die auch vom Boden „Neuhofen“ (2.2) nicht sorbiert wird, als hochmobil bezeichnet werden muß. Es gibt sicherlich Ausnahmen, jedoch ist die in Tabelle 3 aufgeführte Reihenfolge in der Regel zu beobachten.

Auch bei der Versickerung spielt die *Art der strukturellen Abwandlung* im Zuge der Metabolisierung eine Rolle. Hydroxylierungen sind oft der erste Schritt eines Abbauprozesses, insbesondere bei halogen-substituierten Verbindungen; sie führen zu polareren, meist beweglicheren Produkten. Das gilt in noch stärkerem Maße für die Bildung von Carboxylgruppen enthaltenden Stoffen, die z. B. bei der Hydrolyse von Estern oder bei Ringspaltungen entstehen. Auch die Oxydation eines Thioethers zum entsprechenden Sulfoxid und Sulfon, wie sie u. a. bei verschiedenen insektiziden Methylcarbamaten anzutreffen ist, führt in der Regel zu einer Zunahme der Beweglichkeit im Boden.

Unter Einbeziehung der Persistenzdaten und aller übrigen Erkenntnisse gilt es nun abzuwägen, wie hoch das grundwassergefährdende Potential einzuschätzen ist. In Abbildung 10 wird dies schematisch dargestellt: Auf den beiden Koordinaten des Diagramms sind Beweglichkeit und Stabilität aufgetragen. Die im Nullpunkt beginnende Diagonale verläuft in Richtung zunehmender Wassergefährdung; links unten befindet sich die Zone der nicht oder wenig gefährdenden Stoffe, der Mittelbereich beinhaltet die Verbindungen mit intermediären Eigenschaften, und die stark gefährdenden Wirkstoffe sind im rechten oberen Bereich zu suchen.

Wie leicht eine solche vereinfachende Darstellung fehlinterpretiert werden kann, sollen zwei Beispiele verdeutlichen:

Paraquat ist ein extrem persistenter jedoch gänzlich immobiler Wirkstoff. Er ist im Diagramm also in der unteren rechten Ecke einzuzichnen und liegt damit, obwohl nicht wassergefährdend, hart an der Grenze zum „bedenklichen Bereich“.

Der Wirkstoff 2,4-D ist ein stark mobiler Wirkstoff, besitzt jedoch eine DT50 von weniger als 20 Tagen und wird außerdem metabolisch abgebaut. Nichtsdestoweniger liegt er links oben im Grenzbereich.

Die Tabelle 4 gibt einige Zahlenwerte für die Einstufung mit einer W-Auflage. Sie sind als grobe Anhaltspunkte anzusehen.

W2-Wirkstoffe als Verbindungen von mittlerer Wassergefährdung können einerseits von mäßiger Persistenz sein mit DT50-Werten von etwa 20 bis 50 Tagen und zugleich stark mobil, d. h., sie werden auch von dem stark humosen Boden „Neuhofen“ nicht sorbiert. Andererseits kann es sich auch um persistente Stoffe handeln, die eine geringere Versickerungsneigung besitzen.

Stark wassergefährdende Wirkstoffe werden mit der Auflage W1 eingestuft. Es sind die sowohl persistenten als auch stark mobilen Substanzen.

Weitere Bedingungen

Von besonderer Bedeutung sind bei diesen Entscheidungen die Aussagen der übrigen vorliegenden Unterlagen einschließlich der einschlägigen Fachliteratur. Wichtig ist weiterhin, daß die Zahlenwerte der Tabelle 4 für den „Normalfall“ mit einer

Tab. 3. Beurteilungsbeispiele von Versickerungsraten nach Richtlinie IV, 4-2 (Merkblatt 37)

Bodenart (Nr. der Tabelle 2)	Passageverhalten	Einstufung
2,1, 2,2, 2,3	keinerlei Passage	immobil
2,1	geringfügige Passage	schwach mobil
2,1	starke Passage	mäßig mobil
2,1, 2,3	deutliche Passage	mobil
2,1, 2,2, 2,3	deutliche Passage	hochmobil

Tab. 4. Anhaltspunkte für die Einstufung als „W-Mittel“

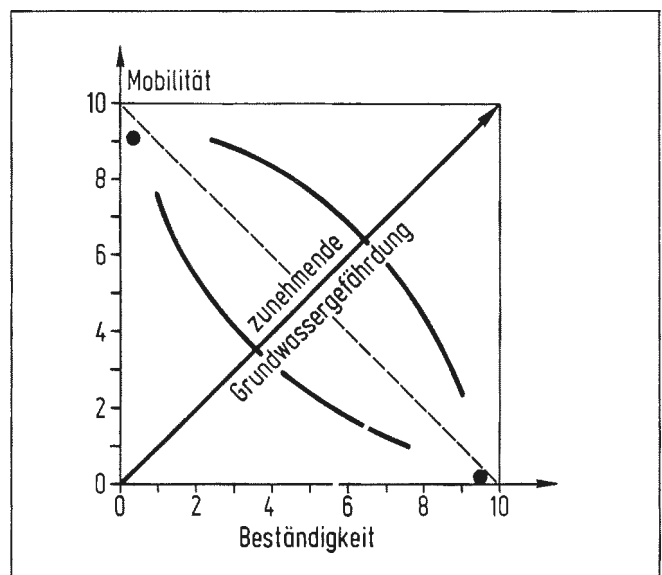
W-Auflage	Persistenz (DT 50, Tage)	Bodenpassage (%) nach Richtlinie in den Böden		
		2,1	2,2	2,3
W 2	> 20 < 50	> 50	+	> 20
	> 50	> 10	-	-
W 1	> 50	> 50	+	> 20

Tab. 5. Zusätzliche Kriterien für die Einstufung (Abweichungen vom „Normalfall“)

Risiko erhöhend:	Risiko vermindern:
hoher Wirkstoffaufwand	geringer Wirkstoffaufwand
Mehrfachanwendung	metabol. Abbaukinetik
Winteranwendung	Flüchtigkeit d. Wirkstoffs
Beregnung (Herbigation)	
Einarbeitung	
verzögerter Cometabolismus	
punktueller Belastung	

Aufwandmenge von ca. 1 kg Wirkstoff pro Hektar gelten. Abweichungen hiervon haben in der Regel einen Bonusmalus-Effekt. Risiko-erhöhend ist in jedem Falle eine *besonders hohe Flächenbelastung*. Bodenbegasungsmittel stellen hier einen Extremfall dar, aber auch andere Wirkstoffe werden in speziellen Indikationen in höheren Aufwandmengen

Abb. 10. Schematische Darstellung grundwassergefährdender Eigenschaften.



Tab. 6. Wichtigste Daten der erwähnten Böden

Bezeichnung	org. C [%]	Korngrößenverteilung in μm [%]							pH (KCl)
		< 2	< 20	2–63	2–20	20–200	63–2000	> 200	
Lysimetersand	0,1					39,2	95,1	60,8	7,0
Versuchsfeld	0,79	3,3	7,4	10,1	4,1	20,2	86,6	72,4	5,7
Prezir	0,9	7,0		18,0			75,0		4,5
Schülp	0,93	15,6		53,3			31,1		7,4
Hatzenbühl	1,09	5,9	21,3	30,8	15,4	20,2	63,3	58,5	5,9
Neuhofen	2,66	4,3	11,0	12,8	6,7	11,4	82,9	77,6	6,0

ausgebracht. Auch *Mehrfachanwendungen* können – soweit mit der Wiederholung nicht eine Abbaubeschleunigung im Sinne einer Adaptation verbunden ist – zu einer stärkeren Belastung des Untergrundes führen. Der *Spätherbst-* und *Winter-Einsatz* von Herbiziden birgt zusätzliche Risiken: Zum einen ist bei den niedrigen Temperaturen dieser Jahreszeit eine verminderte Abbauleistung einzukalkulieren, zum anderen findet im Winter und im zeitigen Frühjahr die stärkste Grundwasseranreicherung statt. Aus dem gleichen Grunde sind auch die *Beregnung* behandelter Flächen und die *Einarbeitung* des ausgebrachten Mittels in den Boden kritisch zu sehen. Schließlich sollen *punktuellen Belastungen* des Bodens nicht unerwähnt bleiben: Die Behandlung von Holzlagern im Forst, die Tauchung von Pflanzen sowie Gießbehandlung sind einige Beispiele hierfür.

Auf der anderen Seite kann bei bestimmten Indikationen oder Zubereitungen ein normalerweise kritisch zu betrachtender Wirkstoff großzügiger eingestuft werden: Beispiele hierfür sind *Ködermittel*, bestimmte *Saatgutbeizungen*, Kleinanwendung auf dem *Zimmer- und Balkonpflanzen*sektor sowie *Aerosoldosen*. Die neue Gruppe der herbiziden *Sulfonylharnstoffe* ist ebenfalls in diesem Zusammenhang zu erwähnen; denn die ausgebrachte Wirkstoffmenge liegt zum Teil nur bei 6 bis 8 g pro Hektar, d. h. 1 % des „Normalfalls“, wengleich die Wirkstoffe bei mäßiger Persistenz im Boden recht mobil sind.

Schlußbetrachtung

Nach dem neuen Pflanzenschutzgesetz dürfen Pflanzenschutzmittel nur zugelassen werden, wenn sie u. a. keine schädlichen Auswirkungen auf das Grundwasser haben. Die Einstufungen eines Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffes in die Kategorie W2 oder W1 bedeutet, daß er unter ungünstigen Bedingungen grundsätzlich das Grundwasser erreichen kann. Deshalb werden in diesen Fällen zum Schutz des für die Trinkwasserversorgung herangezogenen Wassers die Kennzeichnungsaufgaben W2 und W1 erteilt, die auf dem Etikett und in der Gebrauchsanleitung erscheinen.

Eine Bußgeldbewehrung der W-Auflagen wird derzeit erst vorbereitet und ist daher noch nicht wirksam. Andere Maßnahmen zur Durchsetzung dieser anwendungseinschränkenden Auflagen in Einzugsgebieten von Trinkwassergewinnungsanlagen sind bisher nur zum Teil vorhanden. In den

letzten Jahren berichtete Befunde von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Trinkwässern müssen daher leider zu einem beträchtlichen Teil vor diesem Hintergrund gesehen werden. So muß z. B. das Auftreten von Atrazin in oberirdischen Trinkwasserspeichern in jedem Falle die Folge einer unsachgemäßen Anwendung sein, da die Auflage W2 seinen Einsatz im gesamten Einzugsgebiet von Trinkwassertalsperren untersagt. In Grundwasser-Einzugsgebieten gilt das gleiche für hydrogeologisch problematische Bereiche (z. B. Karstgebiete).

Weiterhin sollte selbstverständlich sein, daß publizierten Rückstandswerten aus Wasser „nach Pflanzenschutzmittel-Regelanwendung“ die erforderlichen Randbedingungen der Probenahme angefügt werden, so daß allgemein besser beurteilt werden kann, auf welche Weise die Befunde zustande gekommen sind. Neben der Problematik der Analytik in einem außerordentlich niedrigen Konzentrationsbereich sollte bei der Präsentation von Ergebnissen sorgfältiger darauf geachtet werden, daß die Befunde nicht mißinterpretiert werden können. Beispielsweise ist das Auftreten eines Pflanzenschutzmittels im Drainagewasser nicht als Beispiel einer Grundwasserkontamination anzusehen, und Pflanzenschutzmittel-Konzentrationen, die an der Oberkante eines oberflächennahen Grundwasserleiters ermittelt werden, sind sicherlich nicht auf die gesamte Höhe des Aquifers übertragbar.

Eine Verifizierung bzw. korrekte Interpretation eines nicht unbeträchtlichen Teils des zur Grund- und Trinkwasserkontamination mit Pflanzenschutzmitteln vorliegenden Datenmaterials ist sicherlich angebracht. Glücklicherweise sind in dieser Richtung Initiativen in Vorbereitung.

Literatur

- Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Bundesrepublik Deutschland, Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, Teil IV, 4-1: Verbleib von Pflanzenschutzmitteln im Boden – Abbau, Umwandlung und Metabolismus – (vormals BBA-Merkblätter Nr. 36 und 56) von K. Schinkel, H.-G. Nolting und J.-R. Lunde, Dezember 1986.
- Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Bundesrepublik Deutschland, Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, Teil IV, 4-2: Versickerungsverhalten von Pflanzenschutzmitteln (vormals BBA-Merkblatt Nr. 37), Dezember 1986.
- HERZEL, F., und G. SCHMIDT, 1981: Zur Problematik der Prüfung von Pflanzenbehandlungsmitteln auf ihr Abbauverhalten im Boden; Wasser und Boden 33, 53–55.