



Freiland- und Laboruntersuchungen zum Verlagerungs- und Abbauverhalten ausgewählter Sulfonylharnstoff-Herbizide im Boden

- Kurzfassung des Abschlussberichts -

**Gefördert aus dem
Innovationsfonds Klima- und Wasserschutz der
badenova AG & Co. KG**

Projektleitung:

badenova AG & Co. KG

Projektpartner:

badenova AG & Co. KG

DVGW Technologiezentrum Wasser Karlsruhe (TZW)

Zweckverband Landeswasserversorgung (ZVLW)

Karlsruhe, im Oktober 2008



Freiland- und Laboruntersuchungen zum Verlagerungs- und Abbauverhalten ausgewählter Sulfonylharnstoff-Herbizide im Boden

- Kurzfassung des Abschlussberichts -

**Gefördert aus dem
Innovationsfonds Klima- und Wasserschutz der
badenova AG & Co. KG**

bearbeitet von:

Dipl.-Hyd. M. Geiges (TZW)
Dipl.-Geol. J. Kiefer (TZW)
D. Betting (badenova AG & Co. KG)

Karlsruhe, im Oktober 2008

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Anlass und Zielsetzung	4
2. Einsatz von Sulfonylharnstoff-Herbiziden	6
3. Methodik	8
4. Ergebnisse der Freilandversuche.....	10
5. Ergebnisse der Säulenversuche.....	12
6. Gefährdungspotential des Grundwassers durch die eingesetzten Sulfonylharnstoff-Herbizide	14
7. Literaturverzeichnis	17
8. Danksagung.....	19

1. Anlass und Zielsetzung

Sulfonylharnstoffe (SHS) werden seit Mitte der 1980er Jahre als Herbizide gegen zweikeimblättrige Unkräuter in der Landwirtschaft eingesetzt. In Deutschland sind derzeit 43 Produkte zugelassen, die insgesamt 17 verschiedene Sulfonylharnstoffe enthalten (BVL, Stand April 2008).

Die Auswertung der Fachliteratur der letzten Jahre ergab vermehrt Hinweise darauf, dass einige Wirkstoffe aus der Gruppe der Sulfonylharnstoff-Herbizide das Potential zur Auswaschung in das Grundwasser besitzen. Darauf deuten auch nationale und internationale Einzelbefunde der Wirkstoffe Nicosulfuron (LFU SAAR 2002; BATTAGLIN ET AL 1999), Thifensulfuron-methyl und Metsulfuron-methyl (TZW 2007) im Grundwasser hin. Einzelbefunde der Wirkstoffe Amidosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron und Iodosulfuron-methyl liegen nach Angaben des Landesgesundheitsamts Baden-Württemberg (TZW 2007) inzwischen auch für Trinkwässer vor. In Oberflächengewässern wurde Nicosulfuron, Prosulfuron und Thifensulfuron-methyl (BATTAGLIN ET AL 1999) ebenfalls nachgewiesen. Auch wenn einige dieser Einzelbefunde auf analytische Bestimmungsfehler zurückzuführen sein sollten, zeigen die Befunde in ihrer Gesamtheit betrachtet, dass diese Wirkstoffgruppe durchaus ein Potential zum Eintrag in die aquatische Umwelt besitzt. Da sich einige dieser Wirkstoffe zudem im Grundwasser und bei der künstlichen Grundwasseranreicherung als äußerst persistent erwiesen haben (Preuß 2002), ist eine Grundwassergefährdung somit nicht grundsätzlich auszuschließen.

Der Wissensstand über das Verhalten dieser Herbizidwirkstoffe im Boden und der ungesättigten Zone reicht derzeit jedoch nicht aus, um das Gefährdungspotential für das Grundwasser abschließend zu bewerten. Hinsichtlich der Zulassung der ausgewählten Sulfonylharnstoffe teilte die Zulassungsbehörde für Pflanzenschutzmittel, das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) dem TZW per E-Mail vom 19.12.03 (BVL 2003) mit, dass für die ausgewählten Wirkstoffe beim Zulassungsverfahren noch keine Lysimeteruntersuchungen (Metsulfuron-methyl, Thifensulfuron-methyl) bzw. keine Herbst-Lysimeteruntersuchungen (Amidosulfuron, Iodosulfuron-methyl, Nicosulfuron) vorliegen und die Herbstzulassung für einige dieser Wirkstoffe lediglich aufgrund von Modellrechnungen erteilt wurde.

Das Interesse der Wasserversorgungsunternehmen bzgl. der Auswaschungsgefährdung dieser Wirkstoffe ins Grundwasser ist infolge der Anlage 2, Teil 1 der Trinkwasserverordnung (TRINKWV 2001) begründet, wonach diejenigen Pflanzenschutz-

mittel und Biozidprodukte untersucht werden sollen „deren Vorhandensein in einer bestimmten Wasserversorgung wahrscheinlich ist“.

Ziel des Forschungsvorhabens war es daher, neue Erkenntnisse zum Versickerungsverhalten unter kritischen Bedingungen (beispielsweise Herbstapplikation) zu liefern. Für sechs ausgewählte Sulfonylharnstoff-Herbizide wurde das Verlagerungs-, Abbau- und Auswaschungsverhalten unter verschiedenen Standortbedingungen untersucht und das Gefährdungspotential dieser Herbizide für das Grundwasser beispielhaft bewertet. Durch den Vergleich eines „worst case“-Szenarios und gängiger landwirtschaftlicher Praxis einerseits und durch die Auswahl von Freiland-Versuchsstandorten mit unterschiedlichen Bodenarten in Kombination mit Säulenversuchen im Labor andererseits, sollten Ansätze für eine bessere Bewertung des Gefährdungspotentials unter verschiedenen Standortbedingungen gewonnen werden.

2. Einsatz von Sulfonylharnstoff-Herbiziden

Sulfonylharnstoffe werden als Nachauflauf-Herbizide gegen zweikeimblättrige Unkräuter im Getreide- und Maisanbau eingesetzt. Darüber hinaus finden sie jedoch auch bei der Unkrautbekämpfung auf Golfplätzen Verwendung (MÜLLER ET AL 1997). Die Wirkstoffe werden hauptsächlich über das Blattwerk, zum Teil jedoch auch über die Wurzeln aufgenommen. Ihre Wirkungsweise beruht zumeist auf der Hemmung der Aminosäuresynthese. Der weltweite zunehmende Einsatz dieser Stoffgruppe ist vor allem auf ihre geringe Säugetier-Toxizität, ihr hohes Wirkungsvermögen gegen Unkräuter und die niedrigen Ausbringungsraten (7 – 45 g/ha) zurückzuführen. Ein Prozent der ursprünglich ausgebrachten Wirkstoffmenge reicht dabei beispielsweise noch aus, um bei Zwischenfrüchten Nachbauprobleme auszulösen (BATTAGLIN ET AL 1999).

Die zunehmende Bedeutung der Sulfonylharnstoffe machte bereits die bundesweite Studie „Neptun 2000“ der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA 2002) deutlich. In dieser Studie wurde der prozentuale, bundesweite Einsatz einzelner Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe pro Fläche und landwirtschaftlicher Kultur in einem Zeitraum von Herbst 1999 bis Sommer 2000 ermittelt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 1: Bundesweiter, flächenmäßiger Anteil des Einsatzes von Sulfonylharnstoffen (SHS) auf bestimmten landwirtschaftlichen Kulturen mit Angabe der Platzierung im Ranking (BBA 2002):

	Winterweizen	Winterroggen	Sommergerste	Triticale	Mais
Amidosulfuron	4,6% (Platz 6)	2,2% (Platz 8)	4,3% (Platz 10)	2,3 % (Platz 10)	-
Iodosulfuron-methyl	1,4% (Platz 22)	1,0% (Platz 20)	-	-	-
Metsulfuron-methyl	3,0% (Platz 14)	2,4% (Platz 7)	5,3% (Platz 8)	3,4% (Platz 7)	-
Thifensulfuron-methyl	2,6% (Platz 18)	2,1% (Platz 9)	3,9% (Platz 11)	3,5% (Platz 6)	1,9% (Platz 12)
Triasulfuron	-	-	1,6 % (Platz 16)	2,1 % (Platz 12)	-
Nicosulfuron	-	-	-	-	15,4% (Platz 2)
Summe SHS (gesamt)	11,6 %	7,7 %	20,5 % ¹⁾	11,3 %	29,1 % ²⁾
Platz 1 im Ranking	Isoproturon (13,2 %)	Diflufenican (29,1 %)	Diflufenican (13,2 %)	Diflufenican (24,9 %)	Terbuthylazin (23,8 %)

1) Zusätzlich Tribenuron (5,4 %)

2) Zusätzlich Rimsulfuron und Prosulfuron (11,8 %)

Diese Zusammenstellung zeigt, dass die Gruppe der Sulfonylharnstoffe eine bedeutende Rolle im Pflanzenschutz von Getreide- und Maiskulturen spielt. Dies wird besonders im Maisanbau deutlich. Hier ist Nicosulfuron nach Terbutylazin der verbreitetste Wirkstoff im gesamten Bundesgebiet. Betrachtet man die Sulfonylharnstoffe des Weiteren in ihrer Gesamtheit, so übertreffen sie im Mais- und Sommergersteanbau sogar den Flächenanteil des am häufigsten ausgebrachten Einzelwirkstoffs.

Der Inlandsabsatz von Sulfonylharnstoff-Herbiziden betrug in Deutschland im Jahr 2002 69 Tonnen (BVL 2003) und im Jahr 2003 bereits 157 Tonnen (BVL 2004). Ab dem Jahr 2004 wurden vom Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) anstatt absoluter Absatzzahlen nur noch die nach Klassen eingeteilten Aufwandmengen der einzelnen Wirkstoffe angegeben. Anhand dieser Zahlen ist zu erkennen, dass Nicosulfuron und Thifensulfuron-methyl die in Deutschland am häufigsten zur Anwendung kommenden SHS-Wirkstoffe sind. Für die im Rahmen dieses Projekts untersuchten Wirkstoffe sind die Absatzmengen innerhalb Deutschlands für die Jahre 2004 – 2007 in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Inlandsabsatz der sechs ausgewählten SHS-Wirkstoffe in den Jahren 2004 – 2007 (BVL 2005 - BVL 2008a)

	Amidosulfuron	Iodosulfuron-methyl	Metsulfuron-methyl	Nicosulfuron	Thifensulfuron-methyl	Triasulfuron
2004	2,5 – 10 t	2,5 – 10 t	2,5 – 10 t	10 – 25 t	10 – 25 t	< 1 t
2005	2,5 – 10 t	2,5 – 10 t	2,5 – 10 t	10 – 25 t	10 – 25 t	< 1 t
2006	2,5 – 10 t	2,5 – 10 t	2,5 – 10 t	25 – 100 t	10 – 25 t	< 1 t
2007	2,5 – 10 t	2,5 – 10 t	2,5 – 10 t	10 – 25 t	10 – 25 t	< 1 t

3. Methodik

Um das Transportverhalten von ausgewählten Sulfonylharnstoffen exemplarisch zu untersuchen, wurden sowohl Freiland- als auch Laboruntersuchungen mit den nachfolgend aufgeführten Wirkstoffen durchgeführt:

- Amidosulfuron
- Iodosulfuron-methyl
- Metsulfuron-methyl
- Nicosulfuron
- Thifensulfuron-methyl
- Triasulfuron

Die Freilanduntersuchungen fanden an zwei für die Oberrheinebene typischen Standorten mit unterschiedlichen Bodeneigenschaften sowie an einem Standort im Donauried statt. Bei den Standorten in der Oberrheinebene handelte es sich zum einen um eine Versuchsfläche des TZW im Wasserschutzgebiet (WSG) Bruchsal, und zum anderen um eine ca. 15 km süd-westlich von Freiburg gelegene Versuchsfläche im WSG Hausen, die in zwei Projektparzellen aufgegliedert wurde. Mit dem Standort im WSG Donauried bei Langenau war zudem die Möglichkeit gegeben, die Aussagekraft der Untersuchungen nochmals zu erweitern, da mit dem dort installierten Lysimeter Sickerwasser aus 1,6 m Tiefe beprobt werden konnte.

Für die Laboruntersuchungen wurde eine spezielle Labor-Säulenanlage des TZW verwendet. Mit diesen Versuchen sollte zum einen der Abbau der Sulfonylharnstoffe im Oberboden (Füllhöhe der Säulen: 30 cm) sowie zum anderen das Auswaschungsverhalten in tiefere Bodenschichten (Füllhöhe der Säulen: 90 cm) untersucht werden. Zudem wurde der Einfluss des mikrobiellen Abbaus auf das Auswaschungsverhalten der Sulfonylharnstoffe untersucht. Hierzu wurden die Versuchsserien mit natürlichem und mikrobiell inhibiertem Bodensubstrat durchgeführt. Um möglichst naturnahe Verhältnisse zu simulieren, erfolgte die Beregnung dabei nicht kontinuierlich, sondern mit Trockenphasen zwischen den einzelnen Beregnungsintervallen.

Der methodische Projektansatz wird in folgendem Schaubild zusammenfassend dargestellt:

<p align="center"><u>Freilandversuche mit Lysimetern und Saugkerzen</u></p>	<p align="center"><u>Laborversuche an einer ungesättigten Säulenanlage</u></p>
<p><u>Projektfläche Bruchsal</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Bodenart: lehmiger Sand • 2 Lysimeter: - 90 cm Tiefe - ungestörter Einbau • 2 Saugkerzen in 90 cm Tiefe • Bewuchs: Brache („worst case“) • Bestimmung des Wassergehalts in 30, 60 und 90 cm Tiefe • Einsatz von Bromid (Referenztracer) <p><u>Projektfläche Hausen</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Zwei Versuchspartzellen • Bodenart: lehmiger Schluff • 3 Saugkerzen je Parzelle in 90 cm Tiefe • Bewuchs: a) Brache („worst case“) b) Getreide <p><u>Projektfläche Donauried</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • 1 Lysimeter: - 155 cm Tiefe - ungestörter Einbau • Bodenart: sandiger Schluff • Bewuchs: Brache („worst case“) • Einsatz von Bromid (Referenztracer) <p><u>Einsatz der Wirkstoffe:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Praxisnahe Aufwandmenge • Ausbringung zu Beginn der Grundwasserneubildungsperiode („worst case“) • Versuchsdauer: Drei Grundwasserneubildungsperioden • Pro Grundwasserneubildungsperiode Ausbringung von bis zu zwei Wirkstoffen 	<p><u>Durchgeführte Versuche:</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Versuch: 3 Säulen (Füllhöhe 30 cm) mit natürlichem Bodensubstrat Laufzeit: 6 Wochen 2. Versuch: 3 Säulen (Füllhöhe 30 cm) mit mikrobiell inhibiertem Bodensubstrat Laufzeit: 6 Wochen 3. Versuch: 3 Säulen (Füllhöhe 90 cm) mit natürlichem Bodensubstrat 1 Säule (Füllhöhe 90 cm) mit mikrobiell inhibiertem Bodensubstrat Laufzeit: 18 Wochen <p><u>Substrat:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Gestörter, schichtentreuer Einbau von Substrat der Projektfläche in Bruchsal <p><u>Berechnung (gleiches Schema bei allen drei Versuchen):</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Berechnungsmenge: monatlich ca. 100 mm • Berechnungsintensität: variierend von 2 bis 4,2 mm * h⁻¹ über maximal 4 h • Berechnungspausen: variierend zwischen 20 h und 7 d <p><u>Einsatz der Wirkstoffe:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Praxisnahe Aufwandmenge • jeweils zwei Wirkstoffe je Säule (Ausnahme: alle 6 Wirkstoffe in der Säule mit einer effektiven Füllhöhe von 90 cm und mikrobiell inhibiertem Bodensubstrat) • Einsatz von Bromid als Referenztracer in jeder Säule

Abbildung 1: Methodischer Projektansatz und Versuchsaufbau

4. Ergebnisse der Freilandversuche

Ein Nachweis der ausgebrachten SHS-Wirkstoffe im Sicker- und Bodenwasser der Versuchseinrichtungen gelang mit Ausnahme des Wirkstoffs Metsulfuron-methyl, der in der Grundwasserneubildungsperiode 2005/06 im Bodenwasser der Versuchsfläche Hausen nachweisbar war, lediglich in den Messeinrichtungen der Versuchsfläche Bruchsal. Der Grund hierfür dürfte sein, dass der Boden auf der Versuchsfläche Bruchsal aufgrund seiner überwiegend sandigen Bodenart die beste Durchlässigkeit aller Versuchsstandorte aufweist und die Auswaschung der Wirkstoffe somit begünstigt.

Der höchste Wiedererhalt im Sickerwasser der Lysimeter wurde für den Wirkstoff **Metsulfuron-methyl** mit ca. 7% (bezogen auf den ausgebrachten Wirkstoff Iodosulfuron-methyl) beobachtet. Allerdings handelte es sich dabei um Metsulfuron-methyl, welches durch den Abbau des Wirkstoffs Iodosulfuron-methyl gebildet wurde. Die mittlere Sickerwasserkonzentration betrug bis zu 60 ng/L, die maximale Konzentration bis zu 171 ng/L (0,17 µg/L). Bei der Ausbringung des Wirkstoffs Metsulfuron-methyl, dessen Ausbringungsmenge ca. dreimal so hoch war wie die von Iodosulfuron-methyl, wurde hingegen nur eine Wiederfindung von maximal 0,2 % erzielt. Ursachen hierfür waren vermutlich der vergleichsweise geringe Sickerwasseranfall nach der Ausbringung von Metsulfuron-methyl oder möglicherweise auch Wirkstoffverluste bei der Applikation dieses Wirkstoffs. Die mittleren Sickerwasserkonzentrationen lagen mit bis zu 16 ng/L entsprechend niedriger als für Metsulfuron-methyl als Abbauprodukt von Iodosulfuron-methyl. Bei einem vergleichbaren Sickerwasseranfall wie nach Ausbringung des Wirkstoffs Iodosulfuron-methyl bzw. bei verlustfreier Applikation des Wirkstoffs, ist eine wesentlich höhere Metsulfuron-methyl-Auswaschung nicht auszuschließen. Darauf deuten auch die unter deutlich niederschlagsreicheren Bedingungen gemessenen Metsulfuron-methyl-Konzentrationen im Bodenwasser der Versuchsfläche Hausen hin. Diese betragen unter der brachliegenden Parzelle durchschnittlich 96 ng/L und auf der mit Wintergetreide bestellten Fläche durchschnittlich ca. 37 ng/L. Die maximalen gemessenen Konzentrationen lagen bei 360 bzw. 110 ng/L (0,36 bzw. 0,11 µg/L).

Die höchste Herbizidauswaschung wurde für **Nicosulfuron** registriert, dessen durchschnittliche Konzentration im Sickerwasser 150 bzw. 220 ng/L (0,15 bzw. 0,22 µg/L) betrug. Maximal wurde im Lysimeter-Sickerwasser eine Konzentration von 440 ng/L (0,44 µg/L) nachgewiesen. Der Wiedererhalt lag bei ca. 1 %. Auffallend war, dass Nicosulfuron 1 ½ Jahre nach seiner Ausbringung immer noch in geringen Konzentra-

tionen von 10-15 ng/L im Sickerwasser nachweisbar war. Dies macht seine große Stabilität im Vergleich zu den übrigen eingesetzten Wirkstoffen deutlich.

Für **Amidosulfuron** wurden im Lysimeter-Sickerwasser durchschnittliche Konzentrationen von 93 bzw. 35 ng/L registriert, wobei die maximale Konzentration bei 310 ng/L (0,31 µg/L) lag. Der Wiedererhalt von maximal 1 % lag in der gleichen Größenordnung wie bei Nicosulfuron.

Während **Triasulfuron** sowohl im Sicker- als auch im Bodenwasser zumindest zeitweise in relativ geringen Konzentrationen von bis zu 29 ng/L auftrat und **Iodosulfuron-methyl** im Sickerwasser kurzzeitig in einer Konzentration von bis zu 52 ng/L registriert wurde, konnte der Wirkstoff **Thifensulfuron-methyl** trotz der höchsten Aufwandmenge aller eingesetzten Wirkstoffe in keiner Messeinrichtung nachgewiesen werden.

Eine Übersicht der Ergebnisse geben nochmals die Tabelle 3 und 4.

Tabelle 3: Ergebnisse der Freilandversuche auf der Versuchsfläche Bruchsal

	Lysimeter Bruchsal				Saugkerzen Bruchsal			
	Ø Konz. (ng/L)		Max. Konz. (ng/L)		Ø Konz. (ng/L)		Max. Konz. (ng/L)	
	Lysi. 1	Lysi. 3	Lysi. 1	Lysi. 3	Saugk. 2	Saugk. 5	Saugk. 2	Saugk. 5
1. Freilandversuch (GW- Neubildungsperiode 2005/2006)								
Metsulfuron-methyl	16	1	82	17	140	57	290	110
Thifensulfuron-methyl	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
2. Freilandversuch (GW- Neubildungsperiode 2006/2007)								
Nicosulfuron	219	154	440	300	104	261	210	540
Triasulfuron	6	<BG	29	<BG	2	4	18	22
3. Freilandversuch (GW- Neubildungsperiode 2007/2008)								
Amidosulfuron	93	35	310	75	2	11	11	17
Iodosulfuron-methyl	6	<BG	52	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Metsulfuron-methyl*	60	9	171	19	27	13	58	17

* Abbauprodukt von Iodosulfuron-methyl

Tabelle 4: Ergebnisse der Freilandversuche auf der Versuchsfläche Hausen

	Saugkerzen Hausen											
	Ø Konz. (ng/L)						Max. Konz. (ng/L)					
	SK. 1	SK. 2	SK. 3	SK. 4	SK. 5	SK. 6	SK. 1	SK. 2	SK. 3	SK. 4	SK. 5	SK. 6
1. Freilandversuch (GW- Neubildungsperiode 2005/2006)												
Metsulfuron-methyl	< BG ¹⁾	100 ¹⁾	183 ¹⁾	49 ²⁾	11 ²⁾	52 ²⁾	< BG ¹⁾	170 ¹⁾	360 ¹⁾	110 ²⁾	31 ²⁾	79 ²⁾
Thifensulfuron-methyl	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
2. Freilandversuch (GW- Neubildungsperiode 2006/2007)												
Nicosulfuron	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Triasulfuron	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
3. Freilandversuch (GW- Neubildungsperiode 2007/2008)												
Amidosulfuron	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Iodosulfuron-methyl	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG

1) brachliegende Fläche

2) mit Wintergetreide bestellte Fläche

5. Ergebnisse der Säulenversuche

Die Säulenversuche zur Simulation des Auswaschungsverhaltens der Wirkstoffe haben gezeigt, dass unter den vorgegebenen Randbedingungen der Wirkstoff **Metsulfuron-methyl** unter natürlichen Bodenbedingungen das schlechteste Abbau- bzw. Adsorptionsverhalten der eingesetzten SHS-Wirkstoffe aufwies und am besten verlagert werden konnte. Dies galt sowohl für die Verlagerung im Oberboden (Füllhöhe 30 cm) als auch für die Auswaschung in eine Tiefe von 90 cm. Aufgrund seiner im Vergleich zu den anderen Wirkstoffen relativ geringen praxisüblichen Aufwandmenge blieb die insgesamt ausgewaschene Metsulfuron-methyl-Menge jedoch hinter den Wirkstoffen Amido- und Nicosulfuron zurück.

Im Oberboden wurde die höchste ausgewaschene Wirkstoffmenge sowohl unter naturnahen als auch unter mikrobiell inhibierten Bedingungen für den Wirkstoff **Amidosulfuron** gemessen. Unter mikrobiell inhibierten Bedingungen wies dieser Wirkstoff im Oberboden zudem den höchsten Wiedererhalt aller eingesetzten Wirkstoffe auf. Eine Auswaschung bis in eine Tiefe von 90 cm konnte unter „naturnahen“ Bedingungen allerdings nur in sehr geringem Umfang beobachtet werden. Unter mikrobiell inhibierten Verhältnissen wurde für Amidosulfuron hingegen nach Nicosulfuron die höchste Auswaschungsmenge gemessen. Dies zeigte die bedeutende Rolle des mikrobiellen Abbaus im Bezug auf das Auswaschungsverhalten von Amidosulfuron.

Bezüglich der Verlagerung in tiefere Bodenschichten (90 cm) zeigte der Wirkstoff **Nicosulfuron** bei den eingesetzten praxisüblichen Aufwandmengen das höchste Auswaschungspotential. Bei einem Vergleich mit dem zeitgleich ausgebrachten Tracer Bromid wurde das verzögerte Auswaschungsverhalten von Nicosulfuron deutlich. Dies zeigte das hohe Adsorptionspotential dieses Wirkstoffs an der Bodenmatrix. Gegenüber den anderen eingesetzten Wirkstoffen lag die gemessene Nicosulfuronfracht in der jeweils letzten Probennahme der unter naturnahen Verhältnissen durchgeführten Säulenversuche am höchsten. Der Zeitraum, indem Nicosulfuron im Sickerwasser unter naturnahen Bodenbedingungen nachgewiesen werden kann, ist somit vermutlich länger als bei allen anderen eingesetzten SHS-Wirkstoffen.

Der Wirkstoff **Triasulfuron** wurde unter naturnahen Bodenverhältnissen ebenfalls bis in eine Tiefe von 90 cm verlagert, allerdings blieb die ausgewaschene Wirkstoffmenge deutlich hinter derjenigen der Wirkstoffe Nicosulfuron und Metsulfuron-methyl zurück.

Eine Verlagerung der Wirkstoffe **Thifensulfuron-methyl** und **Iodosulfuron-methyl** bis in eine Tiefe von 90 cm war nicht zu beobachten. Anstelle des ausgebrachten Wirkstoffes Iodosulfuron-methyl wurde jedoch unter naturnahen Bedingungen wie bei den Freilandversuchen Metsulfuron-methyl als Metabolit im Sickerwasser festgestellt. Dies belegt noch einmal die gute Vergleichbarkeit der Säulenversuche mit den Freilandbedingungen. Sowohl in den kurzen (30 cm) als auch in den langen Säulen (90 cm) wurden dabei jeweils ein ähnlich großer Wiedererhalt bezogen auf die ausgebrachte Iodosulfuron-methyl-Menge festgestellt. Dies deutet darauf hin, dass die Metabolisierung von Iodosulfuron-methyl bevorzugt im Oberbodenbereich bis 30 cm Tiefe stattfindet. Weil unter inhibierten Bedingungen Metsulfuron-methyl nicht als Metabolit im Sickerwasser nachgewiesen werden konnte, dürfte der Abbau von Iodosulfuron-methyl überwiegend auf mikrobiologischen Prozessen beruhen.

Der Vergleich von mikrobiell inhibierten mit naturnahen Säulen zeigte die bedeutende Rolle, die die Mikrobiologie beim Abbau der SHS-Wirkstoffe spielt. Die einzelnen SHS-Wirkstoffe waren allerdings unterschiedlich stark von diesem Abbauprozess betroffen. Eine Quantifizierung des Anteils des mikrobiellen Abbaus wäre nur unter Erfassung der vollständigen Auswaschung durch Langzeitversuche sowie der analytischen Bestimmung der Rückstände im Versuchsboden möglich gewesen. Der entsprechende Aufwand lag jedoch außerhalb des finanziellen Rahmens des vorliegenden Forschungsvorhabens. Ersichtlich wurde jedoch, dass der Zeitraum, indem es zu einer Auswaschung der SHS-Wirkstoffe in tiefere Bodenschichten kommen kann, bei eingeschränkter mikrobieller Tätigkeit wesentlich verlängert wird.

6. Gefährdungspotential des Grundwassers durch die eingesetzten Sulfonylharnstoff-Herbizide

Der Wirkstoff **Metsulfuron-methyl** wurde selbst bei Ausbringung auf einen Pflanzenbestand und bei lehmiger Bodenart in tiefere Bodenschichten verlagert. Betrachtet man zudem die Wiedererhalte, die für diesen Wirkstoff sowohl in den Freiland- als auch in den Säulenversuchen am höchsten lagen, wird deutlich, dass Metsulfuron-methyl die günstigsten Auswaschungseigenschaften aller untersuchten Wirkstoffe besitzt. Hinzu kommt, dass Metsulfuron-methyl nicht nur als Wirkstoff, sondern auch als Hauptmetabolit von Iodosulfuron-methyl auftritt.

Nicosulfuron wies unter sandigen Standortbedingungen die höchsten ausgewaschenen Wirkstoffmengen auf. Dies traf sowohl für die Freilandversuche als auch für die Säulenversuche mit einer Füllhöhe von 90 cm zu. Die durchschnittlichen Konzentration im Sickerwasser der Lysimeter lagen dabei bei rund 0,2 µg/L. Der Grund der höheren Auswaschung von Nicosulfuron sind die gegenüber Metsulfuron-methyl deutlich höheren Aufwandmengen dieses Wirkstoffs. Sowohl die Freilandversuche als auch die Säulenversuche machten zudem das hohe Adsorptionspotential von Nicosulfuron deutlich, weshalb ein Nachweis im Sicker- bzw. Bodenwasser in 90 cm Tiefe auch nur unter sandigen Bodenverhältnissen erbracht wurde. Bei der Anwendung auf weniger durchlässigen Böden könnte sich demnach ein Depot aufbauen, aus dem der Wirkstoff möglicherweise erst später freigesetzt wird und dann allmählich mit dem Sickerwasser ausgetragen werden kann.

Amidosulfuron erwies sich in den unter naturnahen Bedingungen durchgeführten Säulenversuchen als gut abbaubar, wohingegen unter mikrobiell inhibierten Versuchsbedingungen eine wesentlich höhere Auswaschung dieses Wirkstoffs stattfand. Im Freiland wurde Amidosulfuron unter sandigen Standortbedingungen in einer durchschnittlichen Konzentration von bis zu 93 ng/L im Sickerwasser nachgewiesen. Die maximal im Sickerwasser nachgewiesene Konzentration betrug 310 ng/L (0,31 µg/L). Dies zeigt, dass eine Auswaschung des Wirkstoffs Amidosulfuron insbesondere dann nicht auszuschließen ist, wenn dieser erst einmal in tiefere Bodenhorizonte gelangt ist und sein Abbau dort infolge verminderter mikrobieller Tätigkeit wesentlich langsamer erfolgt als im Oberboden. Bindigere Bodenverhältnisse mit entsprechend längeren Verweilzeiten der Wirkstoffe führen vermutlich zu wesentlich schnelleren Abbauraten, so dass ein Austrag ins Grundwasser dann eher unwahrscheinlich ist.

Die Wirkstoffe **Triasulfuron** und **Iodosulfuron-methyl** wurden in den Freilandversuchen nur in geringen Konzentrationen von maximal ca. 50 ng/L gemessen und sind somit auch unter sandigen Standortbedingungen relativ gut abbaubar. Zu beachten ist allerdings, dass Metsulfuron-methyl ein Abbauprodukt von Iodosulfuron-methyl darstellt. Da die praxisübliche Aufwandmenge von Iodosulfuron-methyl jedoch etwa dreimal niedriger als diejenige des Wirkstoffs Metsulfuron-methyl ist, dürfte das Risiko einer Auswaschung bei sachgerechter Anwendung als vergleichsweise gering einzustufen sein.

Die unter „naturnahen“ und „mikrobiell inhibierten“ Bedingungen durchgeführten Säulenversuche zeigten für den Wirkstoff **Thifensulfuron-methyl** den größten Einfluss des mikrobiologischen Abbaus. Dementsprechend war Thifensulfuron-methyl trotz der höchsten praxisüblichen Aufwandmengen aller ausgebrachten Wirkstoffe in den Freilandversuchen nicht nachzuweisen.

Insgesamt zeigten die durchgeführten Freiland- und Laboruntersuchungen, dass bei der Ausbringung von Sulfonylharnstoff-Herbiziden auf landwirtschaftlichen Flächen eine Verlagerung in das Grundwasser nicht ausgeschlossen werden kann. Nach den vorliegenden Ergebnissen sind bei „worst case“ Bedingungen, etwa einer Herbstapplikation oder Starkniederschlägen unmittelbar nach der Ausbringung, mittlere Konzentrationen im Sickerwasser von über 0,1 µg/L möglich. In Abhängigkeit der Standortbedingungen (Bodenmatrix, Witterungsverhältnisse, mikrobielle Aktivität in der ungesättigten Zone) ist für die verschiedenen Wirkstoffe mit unterschiedlichen Auswaschungsmengen und -geschwindigkeiten zu rechnen. Eine einheitliche Bewertung der Stoffgruppe ist nicht möglich.

Zu bedenken ist weiterhin, dass Wirkstoffe, die aufgrund geringer Mineralisationsraten eine hohe Stabilität aufweisen und an der Bodenmatrix adsorbierbar sind, im Boden angereichert werden können. Angesichts der Erfahrungen mit dem seit 1991 verbotenen Wirkstoff Atrazin ist daher nicht auszuschließen, dass auch neuere Herbizidwirkstoffe möglicherweise erst nach Jahren ins Grundwasser ausgetragen werden können. Durch die Adsorption in bindigen Böden könnte sich etwa bei Nicosulfuron ein Wirkstoffdepot aufbauen, dessen langfristiges Verhalten aus den vorliegenden Untersuchungsdaten nicht prognostizierbar ist. In diesem Zusammenhang wurde im Rahmen einer Literaturstudie des TZW (TZW 2007) herausgearbeitet, dass aus mikrobiologischer Sicht im Rahmen des PSM-Zulassungsverfahrens erhöhte Anforderungen an die biologischen Mineralisierungsraten von Pestizid-Wirkstoffen gestellt werden müssen.

Nach TrinkwV (2001), Anlage 2, Teil 1, müssen nur solche Pflanzenschutzmittel überwacht werden, deren Auftreten in einer bestimmten Wasserversorgung wahrscheinlich ist. Nach den vorliegenden Ergebnissen wird daher den zuständigen Behörden sowie Wasserversorgungsunternehmen empfohlen, zumindest die Wirkstoffe Nicosulfuron, Metsulfuron-methyl und Amidosulfuron in ein Grund- bzw. Rohwassermonitoring orientierend mit aufzunehmen, falls entsprechende landwirtschaftliche Nutzungen und Standortbedingungen im Einzugsgebiet der Messstellen bzw. Brunnen vorliegen.

7. Literaturverzeichnis

- BATTAGLIN W.A.; FURLONG E.T.; BURKHARDT M.R.; PETER C.J. 1999: Occurance of Sulfonylurea, Sulfonamide, Imidazolinone, and other Herbicides in Midwestern Rivers, Reservoirs and Groundwater, 1998. In Morganwalp D.W. and Buxton H.T., eds.; US Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program -- Proceedings of the Technical Meeting, Charleston, South Carolina, March 8-12, 1999 -- Volume 2 --Contamination of Hydrological Systems and Related Ecosystems: US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4018 B.
- BBA 2002: NEPTUN 2000 – Erhebung von Daten zum tatsächlichen Einsatz chemischer Pflanzenschutzmittel im Ackerbau Deutschlands. Berichte aus der biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft. Heft 98.
- BVL 2003: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2002.
- BVL 2003: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. Kommentar zum Forschungsvorhaben. Anlage zum E-Mail vom 19.12.2003 (Dr. M. STRELOKE)
- BVL 2004: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2003.
- BVL 2005: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2004.
- BVL 2006: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2005.
- BVL 2007: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2006.
- BVL 2008A: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2007.
- BVL 2008: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. Liste der zugelassenen Pflanzenschutzmittel in Deutschland mit Informationen über beendete Zulassungen (Stand April 2008).
- LfU Saar (Landesamt für Umweltschutz des Saarlandes) 2002: Pflanzenschutzmittel im Grundwasser des Saarlandes 1990-2000.

MÜLLER I.A.; WACHT U. 1997: Analytik von Sulfonylharnstoff-Herbiziden in Wasser mit der Ionenpaarchromatographie. Vom Wasser 89. S. 305-320.

PREUß G. 2002: Vergleichende Untersuchungen zum Verhalten von Herbiziden verschiedener Produktgenerationen bei der künstlichen Grundwasseranreicherung. Abschlussbericht zum DVGW - Forschungsvorhaben W01/98. Institut für Wasserforschung GmbH, Schwerte.

TZW - TECHNOLOGIEZENTRUM WASSER KARLSRUHE (2007): Pflanzenschutzmittel in Böden, Grund- und Oberflächenwasser. Vorkommen, Abbau und Zulassung. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser Band 31.

8. Danksagung

Wir möchten an dieser Stelle allen danken, die zu Erstellung dieser Studie beigetragen haben:

- dem badenova Innovationsfonds für die finanzielle Förderung
- dem Zweckverband Landeswasserversorgung für das zur Verfügung stellen eines Lysimeters, die Durchführung der Analysen des Sickerwassers sowie der Probennahmen
- den Mitarbeitern der badenova AG & Co KG für die Durchführung der Probenahmen auf der Versuchsfläche Hausen sowie die Wartung der Messeinrichtungen
- den Landwirten die uns die Versuchsflächen zur Verfügung gestellt haben und diese während des Versuchs nach unseren Vorgaben bewirtschaftet haben
- dem Landwirtschaftsamt Bruchsal und dem Landwirtschaftlichen Technologiezentrum (LTZ) für die Überlassung des Parzellenspritzgeräts und die Einweisung in seine Handhabung
- den Mitarbeitern am TZW für die Durchführung der Probennahmen, der Laborversuche, der Analysen sowie für die Diskussion der Ergebnisse.