

Pflanzenschutzmitteldynamik im Bodensystem

Autor: Holger Fiegenbaum/Gunnar Behrens, überarbeitet von Thomas Suttner

Stand: Dezember 2007

1 Pflanzenschutzmittel (PSM)

Pflanzenschutz- und Pflanzenbehandlungsmittel werden in der Landwirtschaft großflächig eingesetzt, um Kulturpflanzen und deren Ernteprodukte vor Schadorganismen und Krankheiten zu schützen und konkurrierende Wildpflanzen zu bekämpfen.

Das Aufbringen von Pflanzenschutzmitteln (PSM) kann unter bestimmten Voraussetzungen außer der beabsichtigten Hauptwirkung (z. B. „Unkrautbekämpfung“) auch zu Nebenwirkungen wie einer Belastung der Atmosphäre und des Grundwassers führen. Vor dem Hintergrund der heutigen Diskussion um den Einsatz von Chemikalien in der Umwelt sowie der landwirtschaftlichen Überproduktion wird den ökologischen Belangen zunehmend mehr Bedeutung beigemessen.

Die Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 5. Dezember 1990 legt Grenzwerte für PSM fest. Dementsprechend wurden die Mitgliedstaaten der EG verpflichtet, eine EG-Richtlinie in nationales Recht umzusetzen, die für alle PSM vorschreibt, dass pro Liter Trinkwasser ein Grenzwert von 0,1 µg und bei gleichzeitigem Auftreten mehrerer Wirkstoffe oder deren Metaboliten (Abbauprodukte) ein Grenzwert von 0,5 µg nicht überschritten werden darf (Pestemer/Nordmeyer, 1993).

1991 waren rund 220 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe in etwa 950 Präparaten von der Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft zugelassen:

Etwa 80 % der Pflanzenschutzmittelanwendungen erfolgen auf land- und forstwirtschaftlich und gartenbaulich genutzten Flächen. Die restlichen 20 % finden in Klein- und Hausgärten sowie auf Nichtkulturland (z. B. Verkehrsflächen) sowie in der Haushaltshygiene Verwendung (Pestemer/Nordmeyer, 1993).

Pestizide (Stoffe, die dem Schutz und der Behandlung von Pflanzen dienen) werden beispielsweise gegen Schadinsekten (Insektizide) und deren Eier (Ovidizide), Milben (Akarizide), Schnecken (Molluskizide), Nematoden (Nematizide), Nagetiere (Rodentizide) sowie gegen Pilze (Fungizide) eingesetzt. Herbizide dienen der Bekämpfung konkurrierender Wildkräuter und Gräser. Pestizide sind in der Regel Verbindungen, die in der Natur nicht vorkommen, sondern industriell hergestellt werden.

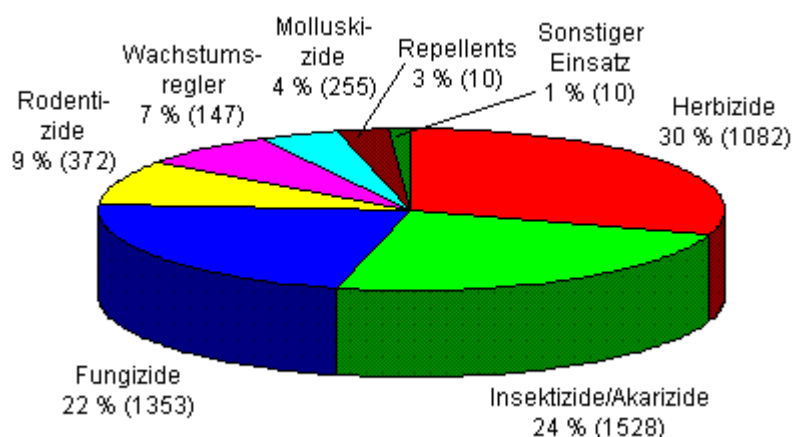


Abbildung Pflanzenschutzmitteleinsatz (Mengen-Anteil in % und jeweilige Anzahl der Anwendungsgebiete; verändert nach Pestemer/Nordmeyer, 1993)

Die verschiedenen Wirkstoffe selbst und deren Umwandlungsprodukte (Metaboliten) verhalten sich im Bodensystem unterschiedlich: Je nach Wirkstoff können sie die Bodenorganismen schädigen, in Kulturpflanzen angereichert werden oder deren Nachbau erschweren. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass verlagerte Wirkstoffe zu einer Kontamination von Grund- und/oder Oberflächenwasser führen.

2 Pflanzenschutzmitteleinträge

PSM gelangen entweder direkt oder über die Kulturpflanzen auf und in das Bodensystem. Allgemein gilt, dass von den PSM und deren Metaboliten die Gefahr einer Grundwasserkontamination ausgehen kann, die relativ mobil und zugleich langlebig (persistent) ist. Beispielhaft wird auf das inzwischen bundesweit verbotene Herbizid Atrazin hingewiesen, das vor allem in Maiskulturen lange Zeit eingesetzt wurde. Für das Rückstandsverhalten sind neben dem

- Wirkstofftyp (z. B. physikalisch-chemische Eigenschaften),
- der Applikationsmethode (z. B. Ausbringen als Spritzmittel, Gießmittel oder Granulat) und
- den Witterungsbedingungen (z. B. Temperatur und Niederschläge) vor allem
- die Sorptions- und Retardationseigenschaften der umgebenden Kompartimente

maßgeblich verantwortlich.

Wirkstoffmoleküle können durch direkte (bei der Applikation) und indirekte Abdrift von Blatt- oder Bodenoberflächen (Verflüchtigung), als Gas oder Aerosole gebunden, in zum Teil erheblichen Mengen weiträumig verfrachtet werden. Bei entsprechender Persistenz gelangen diese Wirkstoffe über feuchte und trockene Deposition wieder auf die Erdoberfläche.

3 Stoffdynamik bei PSM im Bodensystem

Die Abbildung „Stoffdynamik in Agrar-Ökosystemen“ veranschaulicht, dass die wichtigsten, mit PSM in Kontakt kommenden Kompartimente der Umwelt Tiere, Pflanzen, Luft, Wasser und der Oberbodenbereich (Bearbeitungshorizont) und bei möglicher Tiefenverlagerung der untere Teil des Bodenprofils bis hin zum Grundwasserleiter sind. Außer den standorttypischen Faktoren beeinflussen weiterhin die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Substanz selbst die Inaktivierungsprozesse wie Sorption, Verlust und Abbau eines Wirkstoffs.

Im Hinblick auf den Boden- und Grundwasserschutz sollen im Folgenden anhand einer exemplarischen bodenkundlichen Studie für einige untersuchte Parameter Aussagen über die standorttypische (Klima und Boden) PSM-Verlagerung aus der durchwurzelten Bodenzone in tiefere Bodenschichten und/oder in das Grundwasser gemacht werden. Die Wechselbeziehungen der im Bereich des Bodens stattfindenden dynamischen Prozesse (Sorption, Mobilität, Persistenz, Abbau etc.) stellen sich wie folgt dar:

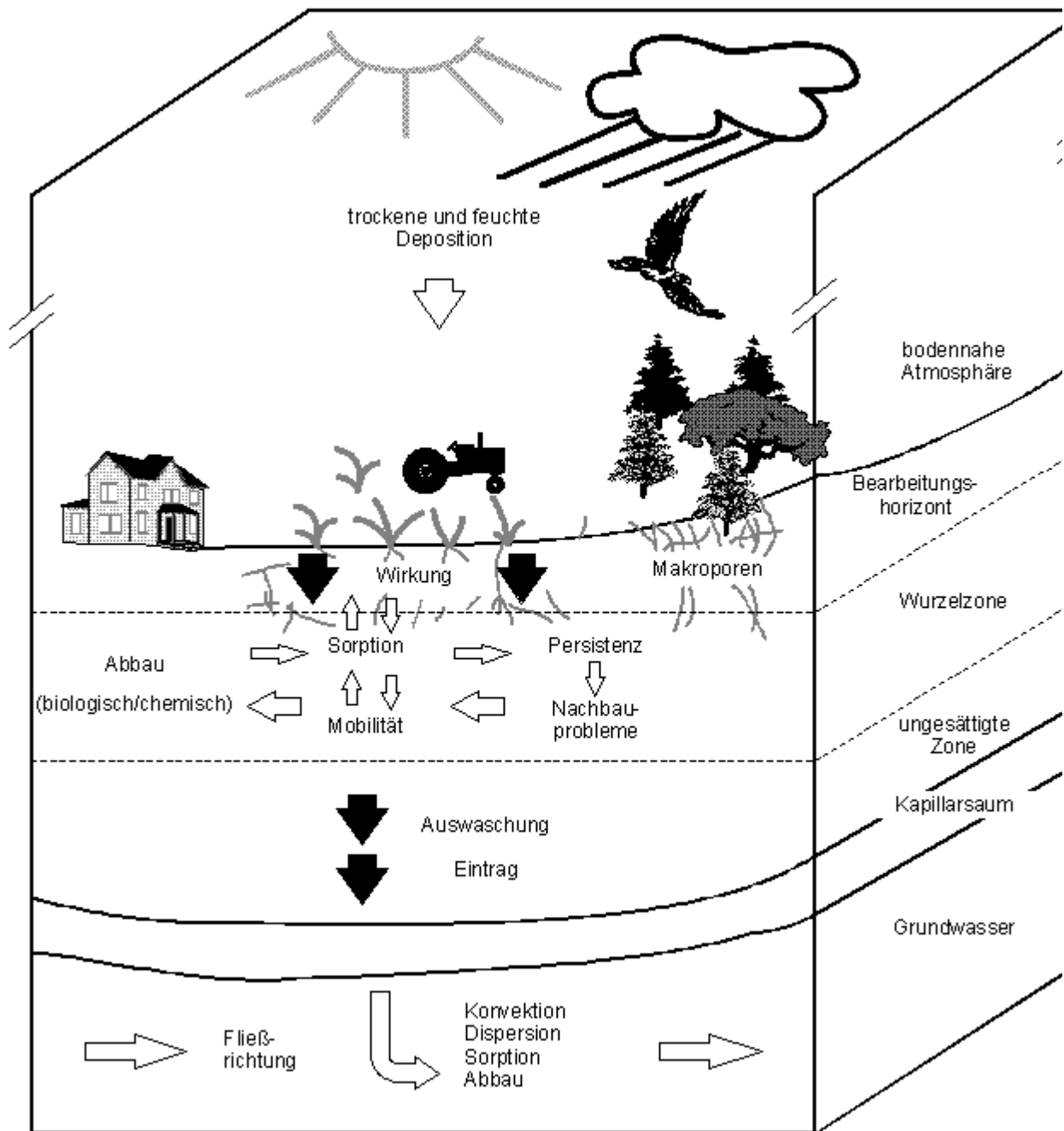


Abbildung Stoffdynamik in Agrar-Ökosystemen (verändert nach Pestemer, 1991)

Aus der Abbildung geht hervor, dass die Verlagerung von Pflanzenschutzmitteln (PSM) aus der oberen Bodenzone in tiefere Bodenschichten in enger Verbindung zu dem standortspezifischen Wasserhaushalt und den bodenspezifischen Filter-, Puffer- und Transformationseigenschaften steht. In einem Ökosystem sind die PSM-Belastungen kompensierbar, solange die Filter- und Pufferkapazität und die biotische Aktivität nicht nachhaltig gestört werden.

PSM können zusammen mit dem Sickerwasser aus dem Bereich des sorptiven, mikrobiologisch aktiven Oberbodens in den tieferen Untergrund verfrachtet werden, der im allgemeinen über eine geringere Adsorptions- und Abbaurate verfügt. Bestimmte standortspezifische Verhältnisse wie beispielsweise hohe Sickerwasserraten an anstehenden Boden- und Gesteinssubstrat, niedrige Grundwasserflurabstände oder auch andere negative Faktoren, wie ungünstige Applikationstermine und extreme Witterungseinflüsse (beispielsweise Starkregenereignisse), können zu einer PSM-Verlagerung und damit zu einer potenziellen Grundwassergefährdung führen.

Auch in der Darstellung der Stoffdynamik in Agrar-Ökosystemen wird deutlich, dass Persistenz, Mobilität und Bioakkumulation im Bereich der durchwurzelten Bodenzone in einem engen Verhältnis stehen. Der Transport von PSM in tiefere Bodenschichten beruht im wesentlichen auf Massenfluss (Konvektion) in Abhängigkeit von

der Sickerwasserbildung, aber auch Diffusionsvorgänge sowie ein Eintrag durch Makroporen (Schrumpfrisse, Wurzelgänge) sind hier zu nennen (Pestemer/Nordmeyer, 1993). Unter Diffusion versteht man allgemein jeden durch die molekulare Wärmebewegung (Brownsche Molekularbewegung) bedingten Ortswechsel von Molekülen, Atomen und Ionen.

Strukturierte Böden enthalten in der Regel weite Poren, die Wasser und PSM-Spuren, unabhängig vom Sorptionsverhalten der Wirkstoffe, schnell in tiefere Bodenschichten verlagern können. Hinsichtlich der Beurteilung ihrer potenziellen Grundwassergefährdung sind die Versickerungsneigung und die Beständigkeit der Wirkstoffe von entscheidender Bedeutung. Allerdings gewährleisten Wirkstoffe mit geringer Halbwertszeit oder geringer Versickerungsneigung nicht automatisch einen ausreichenden Grundwasserschutz. Weitere wichtige Kriterien sind z. B. Wirkstoffaufwand je Flächeneinheit, Anwendungshäufigkeit und -zeitpunkt.

Zwischen den Oberflächen der Gesteinsteilchen und wassergelösten Stoffen (z. B. PSM) bestehen Wechselwirkungen. So werden wassergelöste Stoffe an den Oberflächen der Gesteinsteilchen angelagert (Adsorption) oder wieder freigesetzt (Desorption). Diese Sorptionsvorgänge können von folgenden Kräften hervorgerufen werden:

- van der Waalsche Anziehungskräfte (physikalische Anlagerung)
- Coulombsche Anziehungskräfte (physikalische Anlagerung)
- Chemisorption (chemische Verbindung, chemische Anlagerung)

Die Sorption von PSM im Bodensystem nimmt unter allen Prozessen eine Schlüsselstellung ein; von ihr hängt der Transport, der Abbau und die Verfügbarkeit ab und damit verbunden das Auswaschungsgefährdungspotential der PSM. Die PSM-Sorptionsfähigkeit eines Bodens wird durch den Anteil der organischen Substanz und dem Gehalt an Tonmineralen, Eisen- und Mangan-Oxiden bzw. Hydroxiden bestimmt. Als Hauptsorbens für die PSM im Boden fungiert in der Regel die organische Substanz. Das ist auf die recht große Oberfläche der Huminstoffe und deren verschiedenste Bindungsarten zurückzuführen.

Die Bindung an den Tonmineraloberflächen (besonders an quellfähigen Tonmineralen wie beispielsweise Smectit) ist ebenfalls auf die große Oberfläche zurückzuführen. Je nach Anordnung der Tetraeder- und Oktaederschichten unterscheidet man Zweischicht- und Dreischichttonminerale. Da Dreischichtminerale (z. B. Illite) einen geringeren Verwitterungsgrad als Zweischichtminerale (z. B. Kaolinit) aufweisen, sind sie in Böden des gemäßigt humiden Klimabereichs in reichlicher Menge zu finden. Pflanzenschutzmittel, wie beispielsweise Atrazin und das Atrazin-Abbauprodukt Desethylatrazin, werden von Tonmineralen gut adsorbiert. Der Verteilungskoeffizient zwischen einem Tonmineral, z. B. aus der Smectit-Gruppe, und Wasser beträgt bei Stoffen vom Typ des Atrazins:

$$K = C_F / C_W = 1000$$

K = Verteilungskoeffizient

C_F = Atrazinkonzentration am Feststoff

C_W = Atrazinkonzentration im Wasser

Dies bedeutet, dass sich Atrazin und Desethylatrazin im Vergleich zu Wasser an Tonmineralen tausendfach anreichern können (Steinert, 1993).

Weiterhin hängt die Intensität der Adsorptions- und Desorptionsprozesse im Boden von den wirkstoffspezifischen chemischen Eigenschaften, der Konfiguration, der Wasserlöslichkeit, der Konzentration in der Bodenlösung, der Art und Menge des Adsorbens, dem pH-Wert und der Temperatur ab.

An Humus oder Tonminerale adsorbierte Wirkstoffe sind für die Bodenorganismen nur bedingt verfügbar und somit schwer abbaubar, während schlecht wasserlösliche Stoffe fettlöslich und daher gut bioakkumulierbar sind. Allgemein geht eine große Grundwassergefährdung von langlebigen und gleichzeitig relativ mobilen PSM und deren Metaboliten aus.

4 Chemische und mikrobielle Umwandlung von PSM im Boden

4.1 Abbaubedingungen für Pflanzenschutzmittel

Im Gegensatz zu den Schwermetallen können PSM auf und im Boden chemisch und/oder biologisch verändert und schließlich vollkommen zu Kohlendioxid (CO₂) und Wasser abgebaut werden. Die beim Abbau entstehenden Metaboliten haben in der Regel mit der Veränderung die biozide Wirkung des ursprünglichen Wirkstoffs verloren und sind deshalb überwiegend harmlos; allerdings können durch die Veränderung aber

auch andere negative Eigenschaften auftreten.

Man spricht jedoch erst von einem vollständigen Abbau der PSM, wenn durch Veränderung oder Abspaltung von Substituenten, Ringspaltung etc. Wirkstoffe bis zu "bodeneigenen" Verbindungen (Endmetaboliten) mineralisiert und schließlich in den Ton-Humuskomplex eingebunden werden (Pestemer, 1988). Als Maßstab für die Beständigkeit eines PSM bzw. dessen Verbindung wird vielfach der DT_{50} -Wert (Zeit für einen 50%igen Verlust in einem bestimmten Umweltkompartiment) herangezogen.

Die Intensität des Abbaus wird entscheidend von den vorherrschenden Standortfaktoren beeinflusst. Als Hauptfaktor ist die Temperatur anzusehen; bei Unterschreitung einer Temperatur von 5 °C findet im Boden fast kein mikrobieller Abbau statt, und auch die chemischen Prozesse sind stark eingeschränkt. Optimale Abbaubedingungen (biotische und chemische) liegen im feuchtwarmen Klima bei Temperaturen von 30 °C (Tropen) vor.

4.2 Chemische Umwandlungsprozesse

Chemische Umwandlungsprozesse der PSM können im Boden durch Hydrolyse, Oxidation und Isomerisierung erfolgen. PSM können, solange sie sich an der Bodenoberfläche befinden, fotochemisch durch Isomerisierung, Dechlorierung oder Oxidation verändert bis abgebaut werden.

4.3 Biotische Umwandlungsprozesse

In Böden dominiert in der Regel die biotische Umwandlung. Insbesondere durch Pilze und Bakterien werden die in das Bodensystem eingetragenen PSM in zumeist weniger wirksame Metaboliten transformiert, die ihnen dann als Kohlenstoff-Quellen dienen können und letztlich zu Kohlendioxid oxidiert werden.

Nicht alle PSM werden teils oder vollständig abgebaut. Insbesondere wenig wasser- oder fettlösliche PSM werden von den Bodenorganismen ohne Veränderung aufgenommen. Wie bei der chemischen Umwandlung sind als Abbaureaktionen, bei denen eine Vielzahl unterschiedlicher Metaboliten entstehen, unter anderen die Hydrolyse, die Oxidation, die Abspaltung und der Ersatz von Substituenten (Halogene, aliphatische Gruppen) sowie die Ringspaltung zu nennen.

4.4 Verflüchtigung

Während und nach dem Einsatz können PSM von der Pflanzen- und Bodenoberfläche verdampfen und dann die Atmosphäre belasten. Diese verflüchtigten PSM werden zum Teil in der Atmosphäre abgebaut. Sie können aber auch mit dem Niederschlag wieder in das Boden- und/oder Gewässersystem eingetragen werden.

Auf die Intensität der Verflüchtigung wirken sich vor allem der Dampfdruck der PSM aus sowie die Geschwindigkeit der PSM-Bewegung zur Boden- bzw. Pflanzenoberfläche und von der Boden- bzw. Pflanzenoberfläche in die Atmosphäre, die Tropfengröße, die Luftfeuchtigkeit sowie die Temperatur und die Aufnahmegeschwindigkeit der Pflanzenoberfläche.