



In situ Monitoring von frisch applizierten Pflanzenschutzmitteln

^{a,*}Lesch, M. (michael.lesch@uni-tuebingen.de), ^cThiele, B. (b.thiele@fz-juelich.de), ^bStreck, T. (thilo.streck@uni-hohenheim.de), ^aGrathwohl, P. (grathwohl@uni-tuebingen.de)

^a Hydrogeochemie, Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Eberhard-Karls Universität Tübingen, Hölderlinstr. 12, 72074 Tübingen

^b FG. Biogeophysik, Institut für Bodenkunde und Standortslehre, Universität Hohenheim, Emil Wolff-Straße 27, 70599 Stuttgart

^c IBG-3, Forschungszentrum Jülich GmbH, Wilhelm-Johnen Str, 52428 Jülich

Zusammenfassung

Aufgrund des intensiven Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln in der Landwirtschaft stellen Ackerböden zunehmend ein potentielles Reservoir für diese Stoffe dar, die längerfristige Gefahren für u. a. das Grundwasser bedeuten können. Während der letzten Vegetationsperiode wurde mittels ungestörter Bodenkerne die Verlagerung mit hoher zeitlicher Auflösung von vier Fungiziden (Epoconazol, Fenpropimorph, Fluxapyroxad und Pyraclostrobin) untersucht. Es zeigte sich, dass die Konzentrationen von Fenpropimorph und Pyraclostrobin innerhalb des Beobachtungszeitraums von 21 Tagen in der obersten Bodenschicht (0 – 3cm) um bis zu 86% bzw. 71% abnahmen. Epoconazol und Fluxapyroxad hingegen zeigten ein deutlich persistenteres Verhalten, was auch die detektierten Rückstände aus früheren Applikationen unterstreichen.

Einleitung

In der deutschen Landwirtschaft sind derzeit 277 unterschiedliche Wirkstoffe im Pflanzenschutz zugelassen, die sich auf über 800 Anwendungsformulierungen verteilen. Insgesamt wurden im Jahr 2017 in Deutschland rund 48.000 t (inkl. inerter Gase zum Vorratsschutz) abgesetzt, wovon Herbizide mit rund 16.000 t den größten Anteil stellen, gefolgt von Fungiziden (13.000 t) und Wachstumsreglern (3.000 t) (BVL 2018). Trotz zunehmender Bedenken hinsichtlich der ökologischen wie auch gesundheitlichen Konsequenzen des Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln (PSM), werden diese großflächig und intensiv eingesetzt, nicht zuletzt aus wirtschaftlichen Gründen (Silva et al. 2019). Auf EU-Ebene ist mit der Wasserrahmen-Richtlinie der rechtliche Rahmen gegeben, welcher das Monitoring von u.a. PSM in Gewässern regelt und Grenzwerte definiert (Directive 2006/118/EC), wohingegen für Böden keine rechtlichen Vorgaben für das Monitoring und für Grenzwerte von PSM-Rückständen vorliegen.

Naturgemäß sind landwirtschaftliche Böden die ersten Empfänger von PSM nach deren Applikation; werden die Wirkstoffe im Boden sorbiert und festgelegt (bound residues), werden sie dem Bioabbau weitgehend entzogen (Chiaia-Hernandez et al. 2017). Daher bergen, insbesondere landwirtschaftlich genutzte Böden, das Risiko zur Pestizidanreicherung und sie könnten so zu einer langfristigen Quelle von PSM-Belastungen im Grundwasser werden.

Nicht nur die ubiquitär verbreiteten Organochlor-Verbindungen wie Aldrin, DDT und Lindan, zeigen eine hohe Persistenz (Carvalho 2017, Tao et al. 2008, Plaza-Bolanos et al. 2012, Silva et al. 2019), auch Vertreter anderer Stoffklassen (z.B. Triazine) lassen sich noch Jahrzehnte nach der letzten Anwendung in Böden in nennenswerten Konzentrationen nachweisen (Jablonowski et al. 2009, Vonberg et al. 2014). Diese Studie zielt darauf ab, Kenntnis über die Konzentrationen und die Verlagerung von modernen, frisch applizierten, PSM-Wirkstoffen zu gewinnen, um letztlich die kurzfristige Veränderung der Konzentrationen im Boden in Relation zu den Konzentrationsveränderungen während eines langfristigen Monitorings zu setzen.

Material & Methoden

Untersuchungsstandort und Beprobungen

Die untersuchte, konventionell bewirtschaftete, Ackerfläche befindet sich im Ammertal, in der Nähe der Stadt Herrenberg in Baden-Württemberg, Deutschland. Die Bodenansprache klassifizierte den Boden als *Parabraunerde auf Löss über verwittertem Lettenkeuper*. Die Textur des Pflughorizonts (Ap) wird von Schluff (>70%) dominiert, gefolgt von Ton (>20%) und Sand (<5%). Der Anteil an organischem Kohlenstoff im Ap-Horizont beträgt 1,34%. Unter Absprache mit dem ortsansässigen Landwirt wurde die Probenahme an die Ausbringung der Pflanzenschutzmittel angepasst. Zum Zeitpunkt der Applikation wuchs die Sommergerste bereits im dichten Bestand (Wuchsstadium EC31 – EC37) mit deutlichen Tautropfen auf den Blattoberflächen. Die ausgebrachten fungizidalen Wirkstoffe (Wirkstoffmenge in g/ha) waren Epoconazol (62,5 bzw. 43), Fluxapyroxad (62,5), Fenpropimorph (214) und Pyraclostrobin (114) aus den Produkten *Adexar* und *Diamant*.

Die erste Beprobung (t_0) wurde wenige Stunden nach der Applikation durch den Landwirt durchgeführt; entsprechend wurden die darauffolgenden Zeitschritte mit 3d (nach der Applikation t_0), 7d, 12d, 21d ausgewählt. Bei jeder Probenahme wurden 3 ungestörte Bodenkerne bis in eine Tiefe von 50 cm mittels des HUMAX Bohrers (Martin Burch AG, Rothenburg, CH) entlang der Fahrspur in festgelegten Abständen genommen. Unmittelbar nach dem Transport wurden die Kernproben bei -80°C eingefroren und bis zur Weiterverarbeitung gelagert. Die tiefgefrorenen Bodenkerne wurden bis zu einer Tiefe von 15 cm in je 3 cm Teilproben unterteilt und gefriergetrocknet.

Abschließend wurden die Proben gemahlen und auf 2 mm gesiebt.

Extraktion

Die homogenisierten und gefriergetrockneten Proben wurden mittels *Accelerated Solvent Extraction* (ASE 300, ThermoFisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) extrahiert. Hierzu wurden 35 ml Edelstahlzellen nach folgender Prozedur befüllt; am Boden der Edelstahlzelle wurde ein Glasfaserfilter (ThermoFisher, Schwerte, Deutschland) platziert, es folgte eine Lage von 2 g Diatomeenerde (ThermoFisher, Schwerte, Deutschland), 20 g gefriergetrocknete gemahlene Probe mit 5 g Diatomeenerde vermischt, abschließend wurde die Zelle mit max. 3 g Diatomeenerde aufgefüllt, fest verschlossen und dem ASE Autosampler zugeführt. Die Parameter der Extraktionsmethode sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: ASE-Extraktionsmethode

Parameter	Einstellung
Lösemittel	Aceton : H ₂ O (9:1)
Temperatur	80°C
Druck	1500 PSI
Aufheizzeit	5 min
Static time	10 min
Flush Volumen	70%
Spülen (N ₂)	60s
Extraktions-Zyklen	2

Dadurch, dass Aceton und Wasser ein zeotropisches Gemisch (Smallwood 1996) bilden, wurde der gewonnene Extrakt im

Rotationsverdampfer (Heidolph, Schwabach, Deutschland) bis zur vollständigen Verdampfung des Acetons reduziert. Der verbliebene wässrige Extrakt wurde durch 0,25 µm PTFE Spritzenfilter (Agilent, Waldbronn, Deutschland) filtriert und bis zur LC-MS/MS Analyse in Vials abgefüllt im Kühlschrank aufbewahrt.

LC-MS/MS Analyse

Trennung und Detektion der Analyten wurde mit dem Waters ACQUITY® UHPLC System (binary pump, autosampler), welches an ein Waters Xevo TQ-S® Triple-Quadrupole Massenspektrometer (Waters Technologies Corp., MA, USA) gekoppelt ist, durchgeführt. Als Trennsäule wurde eine Phenomenex® KINETEX® 1,7 µm XB-C18 (50 x 2,1 mm) eingesetzt. Laufmittel waren Wasser [A] / Acetonitril [B] mit je 0,1 Vol.-% Ameisensäure. Der Elutionsgradient war wie folgt: B [%] Start: [2%], 8,21 min [100%], 10,21 min [100%], 10,61 min [2%], 14,00 min [2%]. Die Detektion der PSM erfolgte im positiven Ionisationsmodus (ESI+). Die Standards von Epoxiconazol, Fenpropimorph, und Pyraclostrobin wurden als Lösungen, Fluxapyroxad als Pulver (Reinheit 99,5%) von Dr. Ehrenstorfer (Wesel, Deutschland) bezogen und zu 1 mg/l Stammlösungen verdünnt bzw. angesetzt. Vor jeder Messung wurden Kalibrierreihen frisch hergestellt und die Quantifizierung erfolgte über externe Kalibration, wobei ausschließlich lineare Kalibrierfunktionen mit einem Bestimmtheitsmaß >0,99 verwendet wurden. Zur Qualitätskontrolle und Reproduzierbarkeit der Peakflächen wurden die Standards zusätzlich dreifach zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Analyse gemessen.

Tabelle 2: Retentionszeit, Massenübergänge zur Identifikation und Quantifizierung der eingesetzten PSM sowie deren Bestimmungsgrenze

PSM	t _R [min]	Massenübergänge [Da]	LOQ [µg/kg]
Fluxapyroxad	3,17	382,16 > 234,14 > 206,04	0,07
Epoxiconazol	3,34	330,09 > 101,06 > 95,075	0,08
Pyraclostrobin	3,57	388,13 > 149,06 > 132,99	0,2
Fenpropimorph	4,24	304,26 > 117,14 > 98,14	0,05

Ergebnisse und Diskussion

Von den ausgebrachten PSM ließen sich alle vier Wirkstoffe in den Bodenproben nachweisen (Abb. 1). Zum Zeitpunkt to liegen die Konzentrationen von Epoxiconazol, Fluxapyroxad und Pyraclostrobin noch in den Bereichen der Hintergrundkonzentration, die von früheren Applikationen stammen, jedoch bewegten sich bei Pyraclostrobin eine Vielzahl an Teilproben der jeweiligen Zeitpunkte unterhalb des LOQ. Die Konzentrationen von Epoxiconazol, Fenpropimorph und Pyraclostrobin bewegen sich in Bereichen, die auch von Silva et al. (2019) in Oberboden-Horizonten von Ackerböden der EU nachgewiesen wurden (Median Konzentrationen, 20 µg/kg, 20

µg/kg und 40 µg/kg). Die Rückstände von Epoxiconazol in den Bodenschichten >3cm entsprechen darüber hinaus den Konzentrationen aus vorherigen Vegetationsperioden, die von Hvezdova et al. (2018) bestimmt wurden. Alle Fungizide zeigen einen deutlichen Konzentrationsverlauf mit höchsten Konzentrationen drei bis sieben Tage nach der Applikation (Abb. 1), was auf eine Retention der Wirkstoffe auf den Blattoberflächen hindeutet. Am geringsten fällt diese bei Pyraclostrobin aus. Nach Myung et al. (2014) nimmt die Retention der Fungizide auf Getreideblattoberflächen in der Reihenfolge Epoxiconazol, Fluxapyroxad zu Pyraclostrobin ab.

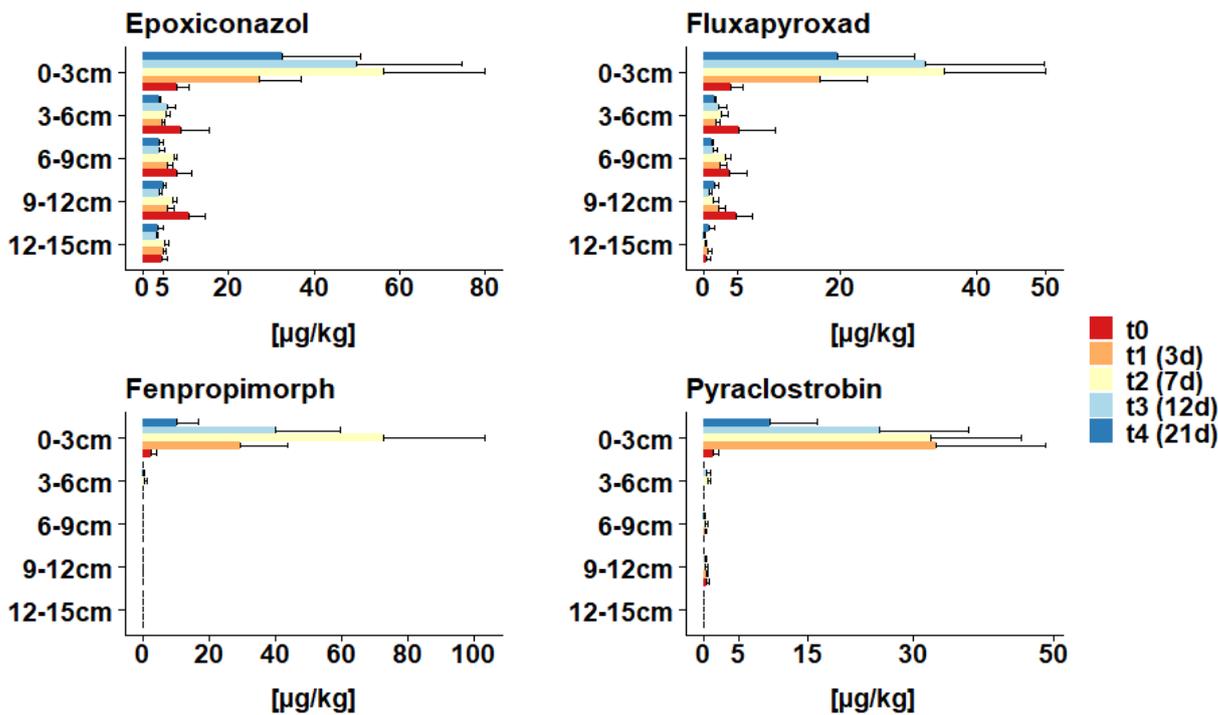


Abbildung 1: Pflanzenschutzmittelrückstandsgehalte im Boden. Die Zeitpunkte nach der Applikation t₀ sind mit t₁-t₄ bezeichnet.

Auffallend ist die starke Abnahme der Konzentration bei allen vier Fungiziden im Zeitraum zwischen t₂ und t₄. Innerhalb des Zeitraums von 14 Tagen verringert sich die Konzentration in Relation zu den mittleren höchsten Konzentrationen von Fenpropimorph um 86%, Pyraclostrobin um 71%, Fluxapyroxad um 44% und von Epoxiconazol um 42%. Die höheren Rückstände 21 Tage nach der Applikation von Epoxiconazol und Fluxapyroxad deuten auf einen generell persistenteren Charakter der Stoffe, der sich auch insbesondere bei Epoxiconazol durch häufige Funde in den EU-weiten Proben von Silva et al. (2019) und den hohen DT₅₀-Zeiten (>129 Tagen) in der Studie von Neuwirthova et al. (2019) zeigt. Des Weiteren impliziert eine über mehrere Vegetationsperioden hinweg wiederholte Anwendung, dass eine *Pseudo-Persistenz* der Wirkstoffe im Boden auftreten kann, d.h. die erneute Applikation übersteigt die Abbaurate des Wirkstoffs im Boden (Hvezdova et al. 2018), was auch zu einer längerfristigen Verlagerung in tiefere Bodenschichten (Abb. 1) und letztlich zum Durchbruch ins Grundwasser führen kann. Fenpropimorph und Pyraclostrobin hingegen zeigen mit kürzeren DT₅₀ Zeiten (25,5 bzw. 33,3 Tage) eine kürzere Verweildauer im Boden (PPDB 2019), was sich auch in den deutlich niedrigeren Fundzahlen (7 bzw. 2) bei Silva et al. (2019) widerspiegelt.

Schlussfolgerungen

Entscheidend bei der Bewertung von PSM-Rückständen in Böden ist die Kenntnis der Belastungsgeschichte der Versuchsfläche. Durch ein zeitlich hoch aufgelöstes Monitoring beginnend unmittelbar nach der Applikation, konnte die Retention der Wirkstoffe auf den Pflanzenoberflächen beobachtet werden, die bedingt, dass Wirkstoffe erst mit Verzögerung von bis zu sieben Tagen die höchsten Konzen-

trationen im Boden erreichen. Weiterhin wurde ein Konzentrationsrückgang bis zu 86% in Relation zu den höchsten Konzentrationen von zwei der vier Substanzen innerhalb von 14 Tagen nach der Applikation nachgewiesen, was nahelegt, dass diese beiden Stoffe eine geringere Gefahr für das Grundwasser darstellen. Im Gegensatz dazu zeigen die Rückstände auch in Bodenschichten >10cm von Epoxiconazol und Fluxapyroxad, dass bei wiederkehrender Applikation dieser ohnehin schon persistenteren Stoffe ein erhebliches Risiko der Festlegung im Boden besteht. Insgesamt stellt die Studie den Startpunkt für ein längerfristiges Monitoring dar, welches die Verlagerung sowie Metabolisierung der Wirkstoffe im Boden verfolgt.

Danksagung

Die Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Sonderforschungsbereichs CAMPOS (SFB 1253/1 2017) Teilprojekt P6 gefördert.

Literaturverzeichnis

- Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2018): Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland, Ergebnisse der Meldungen gemäß §64 PflSchG für das Jahr 2017.
- Carvalho, F.P. (2017): Pesticides, environment, and food safety – Review. Food Energy Security 6, 48–60. doi: 10.1002/fes3.108.
- Chiaia-Hernandez, A.C., Keller, A., Wachter, D., Steinlin, C., Camenzuli, L., Hollender, J., et al., (2017): Long-term persistence of pesticides and TPs in archived agricultural

- soil samples and comparison with pesticide application. *Environ. Sci. Technol.* 51, 10642–10651.
- European Union, 2006. Directive 2006/118/EC on the protection of groundwater against pollution and deterioration. *Off. J. Eur. Union* L372, 19e31.
- Hvezdova, M., Kosubova, P., Kosikova, M., Scherr, K.E., Simek, Z., Brodsky, L., et al., (2018): Currently and recently used pesticides in Central European arable soils. *Sci. Tot. Environ.* 613, 361–370.
- Jablonowski, N.D., Köppchen, S., Hofmann, D., Schäffer, A. and Burauel, P. (2009): Persistence of 14C-labeled atrazine and its residues in a field lysimeter soil after 22 years. *Environ. Pollut.* 157, 2126–2131. doi:10.1016/j.envpol.2009.02.004.
- Myung, K., Satchivi, N.M., and Kingston, C.K. (2014): Retention, Uptake, and Translocation of Agrochemicals in Plants. ACS Symposium Series 1171, American Chemical Society: Washington, DC.
- Neuwirthova, N., Trojan, M., Svobodova, M., Vasickova, J., Simek, Z., Hofman, J. and Bielska, L. (2019): Pesticide residues remaining in soils from previous growing season(s) - can they accumulate in non-target organisms and contaminate the food web? *Sci. Tot. Environ.* 646, 1056-1062.
- Plaza-Bolanos, P., Padilla-Sanchez, J.A., Garrido-Frenich, A., Romero-Gonzalez, R. and Martinez-Vidal, J.L. (2012): Evaluation of soil contamination in intensive agricultural areas by pesticides and organic pollutants: south-eastern Spain as a case study. *J. Environ. Monit.* 14, 1181-1188.
- PPDB, 2019. PPDB - Pesticides Properties DataBase. University of Hertfordshire, UK. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/308.htm> <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/564.htm>
- Silva, V., Mol, H.G.J., Zomer, P., Tienstra, M., Ritsema, C.J. and Geissen, V. (2019): Pesticide residues in European agricultural soils - A hidden reality unfolded, *Sci. Tot. Environ.* 653, 1532-1545.
- Smallwood, I.M. (1996): *Handbook of Organic Solvent Properties*, Wiley-VCH.
- Tao, S., Liu, W., Li, Y., Yang, Y., Zuo, Q., Li, B. and Cao, J. (2008): Organochlorine pesticides contaminated surface soil as reemission source in the Haihe Plain, China. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8395–8400, DOI:10.1021/es8019676.
- Vonberg, D., Hofmann, D., Vanderborght, J., Lelickens, A., Köppchen, S., Pütz, T., Burauel, P. and Vereecken, H. (2014): Atrazine soil core residue analysis from an agricultural field 21 years after its ban. *J. Environ. Qual.* 43, 1450–1459. doi:10.2134/jeq2013.12.0497.

Korrespondenzadresse

Michael Lesch
Hydrogeochemie
Zentrum für Angewandte Geowissenschaften
Eberhard-Karls Universität Tübingen
Hölderlinstr. 12
72074 Tübingen
E-Mail: michael.lesch@uni-tuebingen.de