

## Pestizidrückstände in Boden- und Grundwasserproben des Bezirks Gänserndorf (Österreich)

*Pesticide Residues in Soil- and Groundwater Samples from the District of  
Gänserndorf (Austria)*

B. SELTENHAMMER-MALINA<sup>1)</sup>, M. ARNDORFER<sup>2)</sup>, W. EILMSTEINER<sup>2)</sup>,  
W. HARTL<sup>2)</sup>, M. HEINRICH<sup>2)</sup>, G. LORBEER<sup>2)</sup>, H. MIRTH<sup>2)</sup>, A. RISS<sup>2)</sup>,  
R. SATTELBERGER<sup>2)</sup> & M. TSCHULIK<sup>3)</sup>

### Vorwort

Das Umweltbundesamt mit Zentralstelle in Wien und je einer Zweigstelle in Salzburg und Klagenfurt wurde 1985 durch das Bundesgesetz über die Umweltkontrolle (BGBl. Nr. 127/1985) als nachgeordnete Dienststelle des Bundesministeriums für Umwelt, Jugend und Familie geschaffen.

Spezielle Aufgaben und Ziele des Umweltbundesamtes in Vollziehung des Umweltkontrollgesetzes sind u.a.:

- Erarbeitung wissenschaftlicher Planungsgrundlagen für umweltpolitische Entscheidungen;
- Erhebung und Aufbereitung von Daten zur Umweltsituation;
- Bereitstellung von Expertenwissen für Maßnahmen zur Vermeidung oder Verminderung von Umweltbelastungen;
- Durchführung hochspezialisierter Umweltmessungen, insbesondere messtechnischer Kontrollen von Umweltbelastungen und ihrer zeitlichen Veränderungen.

Aufgaben und Ziele im Rahmen der Durchführung sonstiger Bundesgesetze sind derzeit u.a.:

- Führung des österreichischen Abfalldatenverbundes;
- Führung der Register-, Informations- und Bewertungsstelle für Umweltchemikalien;
- Erstellung von Konzepten und Gutachten zur Vollziehung des Abfallwirtschaftsgesetzes;
- Erstellung und Führung des österreichischen Altlastenatlas und des Verdachtsflächenkatasters.

<sup>1)</sup> Projektleitung Umweltbundesamt.

<sup>2)</sup> Umweltbundesamt, Spittelauer Lände 5, A-1090 Wien.

<sup>3)</sup> Amt der NÖ. Landesregierung, Abt. B/9, Operngasse 21, A-1040 Wien.

Die Berichte des Bundesamtes dienen vorwiegend der Information der mit Umweltfragen befaßten österreichischen Dienststellen. Aktuelle Publikationen des Umweltbundesamtes (Serie Monographien) sind:

- Belastung von Oberflächen- und Grundwasser durch Textilverarbeitungsfabriken/ Fallstudie Groß-Siegharts / NÖ. (Bd. 19);
- Naturwaldreservate in Österreich (Bd. 21);
- Treibhauseffekt – Ursachen, Konsequenzen, Strategien (Bd. 23);
- Schadstoffbelastung von Wasser und Abwasser in Österreich (Bd. 24);
- Montanwerke Brixlegg – Wirkungen auf die Umwelt (Bd. 25).

Da es sich bei den im Auftrag des Bundesamtes durchgeführten Untersuchungen vielfach um Ergebnisse von wissenschaftlichem Charakter und überregionaler Bedeutung handelt, liegt es im allgemeinen Interesse, einschlägige Berichte in unserer Zeitschrift übernationalen Fachkreisen zur Kenntnis zu bringen.

Die in dem vorliegenden Band unverändert nachgedruckte Studie wurde erstmals als interner Report UBA-89-034 des Umweltbundesamtes veröffentlicht und beruht auf Meßergebnissen des Jahres 1987. Derzeit führt das Umweltbundesamt im Bereich des Leibnitzer Feldes in Zusammenarbeit mit dem Amt der Steiermärkischen Landesregierung Grundwasseruntersuchungen auf Pestizide durch.

Die Schriftleitung

## Inhalt

	Seite
1. Einleitung.....	201
2. Charakterisierung der analysierten Pestizide.....	201
2.1. Fungizide.....	202
2.2. Herbizide.....	202
3. Untersuchung der Bodenproben auf Pestizidrückstände .....	204
3.1. Probenahme .....	204
3.2. Bestimmung der Fungizidgehalte in den Bodenproben .....	206
3.2.1. Probenvorbereitung .....	206
3.2.2. Gaschromatographische Analyse.....	206
3.3. Ergebnisse und Diskussion der Fungizidanalyse in den Bodenproben	207
3.4. Bestimmung der Herbizidgehalte in den Bodenproben.....	209
3.4.1. Probenvorbereitung .....	209
3.4.2. Gaschromatographische Analyse.....	209
3.5. Ergebnisse und Diskussion der Herbizidanalyse in den Bodenproben	210
3.6. Schlußbemerkung zu den Bodenanalysen .....	212
4. Untersuchung der Grundwasserproben auf Pestizidrückstände .....	212
4.1. Probenahme .....	212
4.2. Bestimmung der Fungizidgehalte in den Wasserproben .....	212
4.2.1. Probenvorbereitung .....	212
4.2.2. Gaschromatographische Analyse.....	212
4.3. Ergebnisse und Diskussion der Fungizidanalyse im Grundwasser...	213
4.4. Bestimmung der Herbizidgehalte in den Wasserproben.....	213
4.4.1. Probenvorbereitung .....	213
4.4.2. Gaschromatographische Analyse.....	213

4.5. Ergebnisse und Diskussion der Herbizidanalyse im Grundwasser ..	214
4.6. Schlußbemerkung zur Grundwasseranalyse .....	217
Zusammenfassung .....	218
Literatur .....	219
Summary .....	221

## 1. Einleitung

Der Bezirk Gänserndorf ist eines der fruchtbarsten und daher auch eines der landwirtschaftlich am intensivsten genutzten Gebiete Österreichs. Zum Schutz der landwirtschaftlichen Kulturen vor Ackerwildkräutern, Pilzbefall und Schädlingsfraß ist in diesen Gebieten ein meist hoher Einsatz von Pestiziden üblich. Dazu ist anzumerken, daß auch in anderen landwirtschaftlich intensiv genutzten Gebieten Österreichs mit Umweltbelastungen durch Pestizideinsatz zu rechnen ist.

Intensiver Pflanzenschutz, der mit der intensiven landwirtschaftlichen Bewirtschaftung verbunden ist, kann zur Anreicherung persistenter Pestizide beziehungsweise deren persistenter Metaboliten in freier (ungebundener) oder gebundener Form im Boden führen.

Die Auswirkungen einer eventuellen Anreicherung pestizider Substanzen im Boden sind weitgehend ungeklärt. Das gleiche gilt für die Kondensation von Pestiziden in Huminstoffe und einer damit verbundenen „irreversiblen“ Bindung (gebundene Rückstände).

Bei bodenmobilen pestiziden Substanzen liegt die Gefahr hingegen vorwiegend in der Auswaschung in das Grundwasser. Hierzu ist anzumerken, daß die Verunreinigung von Grundwasser aus prinzipiellen Überlegungen zu vermeiden ist.

Aus den angeführten Gründen, der Nähe zu Wien und der Tatsache, daß kooperative Landwirte für ein derartiges Projekt gewonnen werden konnten, wählte das Umweltbundesamt Teile des Bezirks Gänserndorf für Pestiziduntersuchungen im Boden und im Grundwasser aus.

Mit der vorliegenden Arbeit sollte an einigen Beispielen überprüft werden, ob Rückstände der ausgebrachten Pestizide noch nach der Ernte im Boden vorhanden sind und ob diese Pestizide zu Grundwasserbelastungen führen.

## 2. Charakterisierung der analysierten Pestizide

Die Boden- und Grundwasserproben wurden auf Pestizide untersucht, deren Anwendung im Bezirk Gänserndorf sehr verbreitet und allgemein üblich ist. Es handelt sich dabei um Herbizide („Unkrautbekämpfungsmittel“) mit Wuchsstoffcharakter aus der Gruppe der Phenoxyalkancarbonsäuren und um Fungizide („Pilzbekämpfungsmittel“) aus der Stoffgruppe der Triazolderivate.

Sämtliche nun folgende Angaben zu Fungiziden und Herbiziden wurden – sofern nicht gesondert angegeben – dem AMTLICHEN PFLANZENSCHUTZMITTELVERZEICHNIS, Stand Oktober 1987, W. PERKOW (1988) und dem AGROCHEMICAL HANDBOOK (1988) entnommen.

## 2.1. Fungizide

**Bayleton 25** mit dem Wirkstoff Triadimefon ist ein gebräuchliches Fungizid, das im Getreide gegen echten Mehltau und gegen Gelbrost registriert ist. Die Aufwandmenge beträgt 0,5 kg Spritzmittel Bayleton 25 je Hektar. Die Wartezeit (= Zeit, die verstreichen muß, bevor die Frucht geerntet werden darf) beträgt fünf Wochen.

Der Wirkstoff Triadimefon wird in der Regel zu Triadimenol abgebaut. Im Boden erfolgt dies mikrobiell. Die Halbwertszeit beträgt in sandigem Lehm 18 Tage, im Lehm sechs Tage. Demgegenüber wird von der FAO (1979) für zwei Standardböden eine Halbwertszeit von 60 bis 100 Tagen angegeben.

Im Säugerorganismus werden geringe Mengen in der Leber metabolisiert. Bis zu 96% Triadimefon werden innerhalb von zwei bis drei Tagen unverändert ausgeschieden. Der akute orale  $LD_{50}$ -Wert (= die Dosis in mg/kg Körpergewicht, die bei oraler Verabreichung für 50% der Versuchstiere tödlich ist) beträgt für Ratten 750–1200 mg Wirkstoff Triadimefon pro kg Körpergewicht.

Die  $LC_{50}$  für die Regenwurmarten *Lumbricus terrestris* und *Eisenia foetida* (jene Konzentration, bei der 50% der Versuchstiere sterben) beträgt nach A. HAQUE & W. EBING (1983) über 250 mg Triadimefon pro kg trockener Erde (= 250 ppm).

**Vigil** mit dem Wirkstoff Diclobutrazol wird häufig im Getreide gegen Mehltau, Braun- und Schwarzrostbefall eingesetzt. Die empfohlene Aufwandmenge pro Hektar wird mit einem Liter Spritzmittel Vigil angegeben. Es ist eine Wartezeit von fünf Wochen einzuhalten.

Der Wirkstoff Diclobutrazol gilt als stabile Verbindung gegenüber Säuren und Alkalien und ebenso gegenüber Wärme, Luft und Feuchtigkeit. Die Halbwertszeit im Stroh liegt bei ca. einer Woche. Über das Abbauverhalten von Diclobutrazol konnten keine Angaben gefunden werden. Für Ratten wird ein oraler  $LD_{50}$ -Wert von ca. 4000 mg Wirkstoff Diclobutrazol pro kg Körpergewicht angegeben.

**Tilt 250 EC**, das den Wirkstoff Propiconazol enthält, findet ebenfalls gegen Getreidemehltau, gegen Spelzenbräune im Weizen und gegen Braun- und Schwarzrost im Getreide Verwendung. Die empfohlene Aufwandmenge beträgt 0,5 Liter Spritzmittel Tilt 250 EC pro Hektar. Eine Wartezeit von fünf Wochen ist einzuhalten.

Über die Metabolisierung von Propiconazol konnten keine Hinweise gefunden werden. Nach Angaben der FAO (1987) liegt die Halbwertszeit von Propiconazol bei verschiedenen Bodentypen zwischen 30 und 70 Tagen. Die akute orale Toxizität für Ratten beträgt 1517 mg Wirkstoff Propiconazol pro kg Körpergewicht.

Die beschriebenen Fungizide (Bayleton 25, Vigil, Tilt 250 EC) aus der Stoffgruppe der Triazolinderivate sind sogenannte systemische Fungizide, das heißt, daß die Wirksubstanz in den Saftstrom der Pflanze aufgenommen wird und daher sozusagen „von innen heraus“ wirkt. Die fungizide Wirkung besteht in einer Hemmung der Ergosterol-Biosynthese, wodurch der Pilz in seiner vegetativen und generativen Entwicklung beeinträchtigt wird.

## 2.2. Herbizide

**2,4-D** (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure) wird im Getreide gegen Ackersenf, Hederich, Klatschmohn, Ackerdistel und Unkräuter ähnlicher Empfindlichkeit verwendet. Die Aufwandmengen bewegen sich in einem Bereich von ein bis zweieinhalb Liter 2,4-D-Spritzmittel pro Hektar.

Im Boden und in Pflanzen wird 2,4-D zu 2,4-Dichlorphenol umgesetzt. Es erfolgt eine Ringhydroxylierung in 6-Stellung und eine Öffnung des Phenylringes. 2,4-D ist bis 50° C mindestens zwei Jahre stabil.

Die Halbwertszeit im Boden beträgt nach L. A. NORRIS (1981) vier bis fünf Tage bzw. nach R. G. NASH (1983) drei bis 19 Tage.

Die akute orale LD<sub>50</sub> für Ratten beträgt, abhängig davon, ob die Substanz als Säure, Salz oder Ester vorliegt, 700–1200 mg Wirkstoff 2,4-D pro kg Körpergewicht. Demgegenüber wird im AGROCHEMICAL HANDBOOK (1988) die akute orale LD<sub>50</sub> für Ratten mit 375 mg (als Säure) bis 700 mg (als Ester) Wirkstoff 2,4-D pro kg Körpergewicht angegeben.

**2,4-DP** (Dichlorprop, 2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäure) hat einen ähnlichen Einsatzbereich wie 2,4-D, zusätzlich wird es zur Bekämpfung von Knötericharten verwendet. Im Getreide sind Aufwandmengen von drei bis vier Liter 2,4-D-Spritzmittel pro Hektar üblich.

Abbau und Stabilität von 2,4-DP entspricht jener von 2,4-D. Die Halbwertszeit beträgt nach L. A. NORRIS (1981) acht bis 12 Tage. Die Salze haben eine ausgeprägte Mobilität im Boden.

Die akute orale LD<sub>50</sub> liegt bei Ratten zwischen 450 (als K-Salz) und 800 mg Wirkstoff 2,4-DP pro kg Körpergewicht (als Säure).

**MCPP** (Mecoprop, 2-(4-Chlor-2-methyl-phenoxy)-propionsäure) hat dasselbe Anwendungsgebiet wie 2,4-D, eignet sich aber außerdem zur Bekämpfung widerstandsfähigerer Unkrautarten wie Klettenlabkraut, Vogelmiere und Ehrenpreis. Die Aufwandmengen werden mit vier Liter MCPP-Spritzmittel pro Hektar angegeben.

Auch MCPP ist bei Temperaturen bis 50° C mehr als zwei Jahre chemisch stabil (es ist widerstandsfähig gegen Hitze, Hydrolyse, Reduktion und atmosphärische Oxidation). Im Boden und in Pflanzen wird der Wirkstoff zu 2-Methyl-4-chlorphenol abgebaut. Anschließend erfolgt eine Ringhydroxylierung in 6-Stellung und eine Spaltung des Phenylringes.

Die Salze haben eine ausgeprägte Mobilität im Boden. Nach A. E. SMITH (1985) sind im Boden nach 20 Tagen 70% des ausgebrachten MCPP's abgebaut. Dem gegenüber beträgt die Nachwirkungsdauer im Boden jedoch ca. zwei Monate. Angaben über die akute orale LD<sub>50</sub> für Ratten schwanken zwischen 580 (als Säure) und 1490 mg Wirkstoff MCPP pro kg Körpergewicht (als K-Salz). MCPP wird vom Säugerorganismus nach oraler Verabreichung relativ rasch resorbiert und überwiegend unverändert ausgeschieden.

**MCPA** (2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure) ist ebenfalls ein Herbizid zur Bekämpfung zweikeimblättriger Unkräuter im Getreide. Die Aufwandmenge beträgt im Getreide zwei Liter MCPA-Spritzmittel pro Hektar.

Für den Abbau von MCPA gilt ähnliches wie für MCPP. Die Halbwertszeit im Boden beträgt nach M. A. SATTER (1982) zwei bis vier Wochen und nach K. HURLE (1982) 14 bis 41 Tage. Die Nachwirkungsdauer hingegen liegt bei drei bis vier Monaten. Die akute orale LD<sub>50</sub> bei Ratten beträgt ca. 700 mg Wirkstoff MCPA pro kg Körpergewicht.

Die angeführten herbiziden Wirkstoffe wirken systemisch. Sie werden von zweikeimblättrigen Pflanzen über die grünen Pflanzenteile aufgenommen und induzieren in den Geweben unkontrolliertes Zellwachstum, sodaß sich die Pflanzen „zu Tode wachsen“. Die beschriebenen Herbizide werden auch oft gemeinsam mit anderen herbiziden Wirkstoffen als Kombinationspräparate eingesetzt.

### 3. Untersuchung der Bodenproben auf Pestizidrückstände

Nach Absprache mit Landwirten aus dem Bezirk Gänserndorf wurden von 26 Feldern aus dem Bereich der Ortschaften Baumgarten, Markthof, Lasse, Angern und Obersiebenbrunn Bodenproben genommen. Die Probenahme erfolgte Ende August 1987 auf 20 cm Bodentiefe. Sämtliche Pestizide wurden 1987 nur einmal ausgebracht. Einzige Ausnahme stellte das Fungizid Bayleton mit dem Wirkstoff Triadimefon dar, das zwar 1986 einmal, nicht aber 1987 appliziert wurde. Die zeitlichen Differenzen zwischen Spritzung und Probenahme sind der Tab. 3 zu entnehmen.

Mit einer Ausnahme (Probefläche 16 – Wintergerste) handelt es sich bei den Feldern um Winter- oder Durumweizenschläge, die erst kurze Zeit vor der Probenahme abgeerntet worden waren. Bei einigen Flächen war bereits der Stoppelsturz bei gleichzeitigem Einarbeiten des Strohs mit Hilfe von Spatenrolle oder Grubber durchgeführt worden (siehe Tab. 1).

Tab. 1: Beschreibung der Probeflächen. DW – Durumweizen, WW – Winterweizen, WG – Wintergerste, Stf – Stoppelfeld, St.e. – Stoppeln und Stroh eingearbeitet.

Probenummer	Feldfrucht	Zustand
1	DW	Stf
2	WW	St.e.
3	WW	St.e.
4	WW	Stf
5	DW	Stf
6	WW	Stf
7	WW	Stf
8	DW	Stf
9	DW	St.e.
10	WW	St.e.
11	WW	St.e.
12	WW	St.e.
13	WW	St.e.
14	DW	St.e.
15	DW	St.e.
16	WG	St.e.
17	WW	St.e.
18	WW	St.e.
19	WW	St.e.
20	DW	St.e.
21	WW	St.e.
22	WW	St.e.
23	WW	St.e.
24	DW	St.e.
25	WW	St.e.
26	DW	St.e.

#### 3.1. Probenahme

Je Probefläche (siehe Fig. 1) wurden von Mitarbeitern des Umweltbundesamtes auf einer Fläche von maximal einem halben Hektar 16 Einzelproben gezogen, wobei besonderer Wert auf eine gleichmäßige Verteilung der Einstichpunkte auf

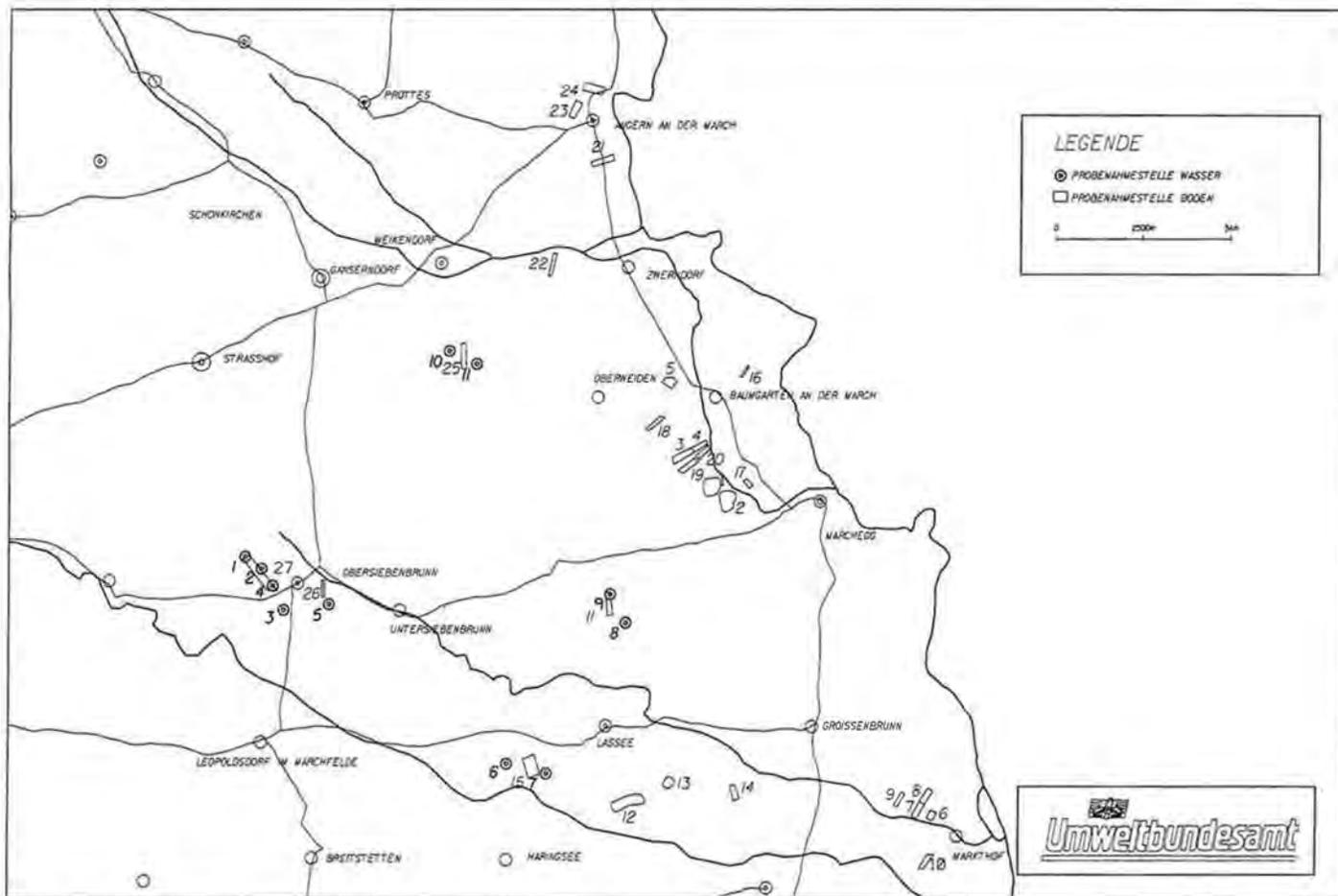


Fig. 1: Boden- und Wasserprobenahmestellen im Marchfeld.



den einzelnen Probeflächen gelegt wurde. Die mit Hilfe eines Stechbohrers gewonnenen Bodenproben wurden in einem Metallkübel vereinigt, gemischt, die Steine wurden entfernt und die Mischproben anschließend in Glasgefäße gefüllt. Die Proben wurden gekühlt transportiert und bis zur Analyse bei  $-20^{\circ}\text{C}$  gelagert.

## 3.2. Bestimmung der Fungizidgehalte in den Bodenproben

### 3.2.1. Probenvorbereitung

Pro Analyse wurden 200 g lufttrockene Bodenproben mit je 300 ml eines Lösungsmittelgemisches (zu gleichen Teilen Aceton, Dichlormethan, Methanol) versetzt und eine Stunde am Überkopfschüttler extrahiert. Die Extrakte wurden abfiltriert und schonend im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde in 2 ml Methanol aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und der gaschromatographischen Analyse zugeführt.

### 3.2.2. Gaschromatographische Analyse

Im Zuge der Vorversuche wurden die in Tab. 2 angegebenen Nachweisgrenzen für Gesamtfungizide ermittelt.

Tab. 2: Nachweisgrenzen. Die Nachweisgrenze der Methode liegt bei 8 ppb Gesamtfungizid (= 1–2 ppb Wirkstoff).

Fungizid	Wirkstoff	ng Gesamtfungizid
Tilt 250 EC	Propiconazol	0,75
Vigil	Diclobutrazol	0,8
Bayleton 25	Triadimefon	0,8

Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten wurden Bodenproben mit bekannten Mengen des jeweiligen Pestizides dotiert. Da bei der Ofentrocknung der Bodenproben Substanzverluste der Pestizidrückstände nachgewiesen wurden, wurde zur Analyse lufttrockene Erde herangezogen.

Die ermittelten Wiederfindungsraten betragen:

- Bayleton: 92%,
- Vigil: 92%,
- Tilt: 83%.

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit zwei Quarzkapillarsäulen unterschiedlicher Polarität durchgeführt. Die Detektion erfolgte mittels Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD). Auch den quantitativen Analysen liegen Parallelbestimmungen auf beiden Säulen zugrunde.

Dadurch konnten Koelutionen von mitextrahierten Begleitsubstanzen erkannt und somit überhöhte Analysenergebnisse vermieden werden.

Trennsäule:		DB 1	DB 5
	Länge	40 m	30 m
	Innendurchmesser	0,32 mm	0,32 mm
	Filmdicke	0,25 $\mu\text{m}$	0,25 $\mu\text{m}$
Trägergas:	Helium	0,9 bar	1,1 bar

Detektor: Stickstoff-Phosphor-Detektor (NDP)  
 Make-up: Helium, 0,85 bar  
 Wasserstoff: 0,6 bar  
 Luft: 0,85 bar  
 Injektion: 1 µl, 30 Sekunden splitlos bei 280° C  
 Programm: Starttemperatur 150° C, 8 Grad pro Minute, 260° C

### 3.3. Ergebnisse und Diskussion der Fungizidanalyse in den Bodenproben

Die Analysen der einzelnen Bodenproben wurden für jene Fungizide durchgeführt, die auf den entsprechenden Beprobungsflächen im Vegetationsjahr ausgebracht worden waren.

Fungizide bestehen zu unterschiedlichen Anteilen aus der eigentlich fungizid wirkenden chemischen Substanz (Wirkstoff) und aus Beistoffen. Die Analysenangaben beziehen sich auf ppb Gesamtfungizid. Der dem Analyseergebnis entsprechende Wirkstoffgehalt wurde berechnet. In Tab. 3 wurden die gefundenen Rückstände in ppb Gesamtfungizid und ppb Wirkstoff angegeben.

Tab. 3: Ergebnisse und Interpretation der Fungizidanalyse in den Bodenproben.

Probennummer	Präparat Fungizid	Wirkstoff	analysierter Gesamtfungizidgehalt = Präparatgehalt in ppb	berechneter Wirkstoffgehalt in ppb	Ausbringungsmenge in g Wirkstoff/ha	berechneter Wirkstoffgehalt auf 20 cm Bodentiefe unmittelbar nach Ausbringung in ppb	von Spritzung noch vorh. Wirkstoff in %	Wochen seit Ausbringung
5	Tilt 250 EC	Propiconazol	140	35	125	42	83,3	15
23	Tilt 250 EC	Propiconazol	13	3	125	42	7,1	15
24	Tilt 250 EC	Propiconazol	130	32,5	125	42	77,4	15
14	Vigil	Diclobutrazol	194,5	24,3	125	42	57,9	14
16	Bayleton 25	Triadimefon	< 10	< 2,5	125	42	< 6,0	> 70
17	Bayleton 25	Triadimefon	17	4,3	125	42	10,2	> 70
18	Bayleton 25	Triadimefon	< 10	< 2,5	125	42	< 6,0	> 70
19	Bayleton 25	Triadimefon	< 10	< 2,5	125	42	< 6,0	> 70

Es wurden in Tab. 3 weiters die Ergebnisse einer Abschätzung, wieviel Wirkstoff unmittelbar nach der Applikation, gerechnet auf 20 cm Bodentiefe (= Probenahmetiefe) und einer angenommenen Bodendichte von 1,5 g/cm<sup>3</sup> im Boden vorhanden sein können, aufgenommen. Der Berechnung wurde die von den Anwendern ausgebrachte Wirkstoffmenge zugrundegelegt. Außerdem wurden die auf dieser Abschätzung beruhenden Ergebnisse der Berechnung, wieviel Prozent des jeweils ausgebrachten Wirkstoffes noch als Rückstand im Boden gefunden wurde, angeführt.

Dazu ist anzumerken, daß die verwendeten Fungizide auf die Kulturpflanzen und nicht auf den Boden appliziert werden sollen. Spätestens bei der Einarbeitung

von Stroh gelangen jedoch persistente Fungizide in den Boden. Auf den untersuchten Probeflächen (außer auf Probefläche 5) war das Stroh bereits eingearbeitet.

Zur Frage eventueller toxischer Wirkungen von Triadimefon (Pestizid Bayleton 25) auf Bodenorganismen gab die vorliegende Literatur keine Hinweise auf unmittelbare negative Auswirkungen der in den Bodenproben gefundenen Fungizidrückstandskonzentrationen gegenüber Nützlingen. Zum Beispiel gegenüber Raubmilben und nematophagen Pilzen erwies sich Triadimefon in normalen Felddosen als wenig schädlich (S. A. HASSAN et al., 1987).

Der Wirkstoff Triadimefon wird sowohl im Boden als auch in Pflanzen zu Triadimenol, welches auch im Pestizid Bayfidan enthalten ist, umgesetzt. Das Abbauprodukt Triadimenol hat gegenüber der Ausgangssubstanz Triadimefon eine bedeutend längere Halbwertszeit von 130 bis 310 Tagen. In Obstkulturen, die fünf Jahre lang mit Bayleton behandelt worden waren, fanden sich im Boden Rückstände zwischen 130 und 650 ppb, die vor allem auf den Metaboliten Triadimenol zurückgingen. Triadimefon und Triadimenol wurden von der FAO (1979) daher als „im Boden beständige Verbindungen“ eingestuft.

Obwohl in der einschlägigen Literatur nur der Abbau von Triadimefon zu Triadimenol dargestellt wird, kann aufgrund des Chemismus der Substanzen eine in die umgekehrte Richtung ablaufende Reaktion, nämlich von Triadimenol zu Triadimefon, nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Es kann daher derzeit noch nicht mit absoluter Sicherheit beurteilt werden, ob die eineinhalb Jahre nach der letzten Triadimefonapplikation gefundenen Triadimefonrückstände tatsächlich aus dieser Spritzung stammen oder ob es sich nicht möglicherweise doch um ein Abbauprodukt der 18 Wochen zurückliegenden Triadimenolapplikation handelt.

Da Triadimefon in Lehm und sandigem Lehm eine Halbwertszeit von sechs bis 18 Tagen (W. PERKOW, 1988) haben soll, erscheint es sehr bemerkenswert, daß über 70 Wochen nach der letzten Triadimefonapplikation noch zwischen weniger als 6% bis über 10% der ausgebrachten Triadimefonmenge im Boden nachgewiesen werden konnten (siehe Tab. 3).

Um das Verhalten von Triadimefon im Boden endgültig beurteilen zu können, müssen daher auch die Abbauprodukte, insbesondere die Frage, ob Triadimefon ein Abbauprodukt von Triadimenol sein kann, berücksichtigt werden. Das Umweltbundesamt plant daher weitere Untersuchungen, um diese Fragen unter Feldbedingungen zu klären.

Für Tilt 250 EC mit dem Wirkstoff Propiconazol ergaben sich Höchstwerte von 35 ppb Wirkstoff (= 140 ppb Fungizid) als Rückstandskonzentration im Boden. Dies entspricht nach der bereits dargestellten Abschätzung ca. 83% des ausgebrachten Wirkstoffes. Nach den Darstellungen der FAO (1987) liegt die Halbwertszeit zwischen 30 und 70 Tagen. Dies bedeutet, daß 15 Wochen nach der Ausbringung noch maximal ein Drittel der ausgebrachten Substanz im Boden zu erwarten wäre. Dieser Wert wurde bei den Proben 5 und 24 eindeutig überschritten, bei der Probe 23 hingegen stark unterschritten.

Vigil (Wirkstoff Diclobutrazol) wurde nur in einer Probe untersucht und dabei mit 193 ppb Fungizid (24 ppb Wirkstoff) nachgewiesen. Dies bedeutet, daß ca. 58% des ausgebrachten Fungizides 14 Wochen nach der Applikation noch im Boden nachgewiesen wurden.

Für die beiden Fungizide Tilt 250 EC und Vigil gibt es noch kaum verwertbare Angaben, die sich mit ihrem Verhalten im Boden befassen.

Ein für das Bodenleben wichtiger Parameter ist das Ausmaß der Fixierung von Luftstickstoff durch Bakterien, die freilebend oder in Symbiose mit Pflanzen im Boden vorkommen.

Knöllchenbakterien (*Rhizobium* sp.) leben ausschließlich in Wurzelknöllchen der Leguminosen und besorgen die Stickstoffnachlieferung an ihre Wirtspflanzen. In Tests mit *Rhizobium trifolium* erwiesen sich alle drei untersuchten Fungizide (Bayleton 25, Tilt 250 EC und Vigil) in der empfohlenen Dosis als toxisch. Sowohl die Entwicklung der Knöllchen als auch die Stickstofffixierung wurden behindert (H. HEINONEN-TANSKI et al., 1985).

Als Folge sind negative Rückwirkungen auf die Wirtspflanzen (Leguminosen) zu erwarten, deren Stoffwechsel durch das geringere Stickstoffangebot beeinträchtigt wird.

### 3.4. Bestimmung der Herbizidgehalte in den Bodenproben

#### 3.4.1. Probenvorbereitung

200 g der feinkörnigen, lufttrockenen Erde wurden mit 250 ml destilliertem Wasser eine Stunde am Überkopfschüttler extrahiert. Die Probe wurde anschließend abfiltriert und zweimal mit je 25 ml Wasser nachgewaschen.

Der angesäuerte Extrakt wurde über ein C-18 Festphasensäulchen gereinigt. Die Elution der Substanzen erfolgte mit Methanol.

Der Veresterung der im methanolischen Eluat enthaltenen Phenoxyalkancarbonsäuren folgte eine Reinigung des Methylesterextraktes über C-18 Festphasensäulchen. Die Elution der Methylester erfolgte mit Dichlormethan. Dieses Eluat wurde auf ein Gesamtvolumen von 2 ml eingestellt und der gaschromatographischen Analyse zugeführt.

#### 3.4.2. Gaschromatographische Analyse

Im Zuge der Vorversuche wurde als Nachweisgrenze 0,1 ng für die in Frage kommenden herbiziden Wirkstoffe ermittelt.

Die ermittelten Wiederfindungsraten betragen:

- 2,4-DP: 78%,
- 2,4-D: 80%,
- MCPP: 98%.

Die Nachweisgrenze der Methode liegt bei 1 ppb Wirkstoff.

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit zwei Quarzkapillartrennsäulen unterschiedlicher Polarität durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit dem Flammenionisationsdetektor (FID).

Trennsäule:		DB 1	DB 1701
	Länge	40 m	20 m
	Innendurchmesser	0,32 mm	0,32 mm
	Filmdicke	0,25 µm	0,25 µm
Trägergas:	Helium	0,8 bar	0,5 bar
Detektor:	Flammenionisationsdetektor (FID)	280° C	280° C
Injektion:	1 µl, 30 Sek. splitlos bei	280° C	15 Sek. splitlos bei 280° C

Programm: Starttemperatur 100° C  
 6° pro Minute auf 175° C  
 20° pro Minute auf 270° C

Starttemperatur 100° C  
 2 Minuten isotherm  
 20° C pro Minute auf 150° C  
 8° C pro Minute auf 190° C  
 10° C pro Minute auf 250° C

### 3.5. Ergebnisse und Diskussion der Herbizidanalyse in den Bodenproben

Die untersuchten Phenoxyalkancarbonsäuren sind aufgrund ihrer Wirksamkeit und geringen Anschaffungskosten in der Landwirtschaft gängige Präparate zur Unkrautbekämpfung. Gemessen an ihrer durchschnittlichen Verweildauer im Boden werden sie als relativ unproblematische Pestizide eingeschätzt, da sie oft wenige Wochen nach ihrer Ausbringung nicht mehr nachweisbar sind. Da Phenoxyalkancarbonsäuren auch durch Mikroorganismen metabolisiert werden, unterliegen Zeitangaben zum Abbauverhalten der Wirkstoffe jedoch gewissen Einschränkungen. Umweltfaktoren bestimmen bei mikrobiellem Abbau ganz wesentlich die Geschwindigkeit der Metabolisierung.

Von den ausgebrachten Herbiziden konnte **MCPP** im Boden nicht mehr nachgewiesen werden (siehe Tab. 4). Modelluntersuchungen zum Verhalten des Wirk-

Tab. 4: Ergebnisse der Herbizidanalyse in ppb Wirkstoff. n.n. – nicht nachweisbar bei einer Nachweisgrenze von 1ppb, \*) – konnte auf der zweiten Säule nicht abgesichert werden.

Probenummer	WIRKSTOFF				Wochen seit Ausbringung
	2,4-D	2,4-DP	MCPP	MCPA	
1	2 ppb				17
2	n.n.		n.n.		17
3	n.n.		n.n.		17
4	n.n.		n.n.		17
5	3 ppb				17
6	2 ppb				18
7	2 ppb				18
8				2 ppb	15
9				n.n.	18
10		2 ppb			18
11	n.n.				17
12	n.n.				17
13	1-2 ppb		n.n.		17
14	n.n.				17
15	n.n.				15
16		4 ppb			19
17		20 ppb*)			19
18		2 ppb			19
19		5 ppb			19
20			n.n.		18
21	n.n.		n.n.		18
22	2 ppb		n.n.		18
23	3 ppb		n.n.		18
24	3 ppb				18
25	3 ppb				19
26	n.n.				19

stoffes im Boden hatten einen vollständigen Abbau von 1 ppm MCPP in fünf Tagen und von 10 ppm in neun Tagen ergeben. Der Wirkstoff MCPP war nach dieser Zeitspanne im Boden nicht mehr nachweisbar (J. AMREIN & K. HURLE, 1981).

**MCPA**, das nur auf zwei Feldern ausgebracht worden war, konnte in einer Probe mit einer Konzentration von 1–2 ppb Wirkstoff nachgewiesen werden (Tab. 4). Nach Untersuchungen von K. HURLE (1982) schwanken die Halbwertszeiten dieses Wirkstoffes zwischen 14 und 41 Tagen.

Im Falle von MCPA wurde nach 15jähriger regelmäßiger Anwendung eine Zunahme der Abbaurates dieses Wirkstoffes festgestellt. Die Zeit, nach der MCPA bei gleicher Ausbringungsmenge im Boden nicht mehr nachgewiesen werden konnte, ging von 20 auf sieben Wochen zurück (H. HEINONEN-TANSKI et al., 1985). Dieses Phänomen wird auf Adaptationserscheinungen der Mikroorganismen zurückgeführt. Demnach hätte der langjährige Einfluß des Herbizids MCPA-metabolisierende Mikroorganismen gefördert.

Über toxische Wirkungen von MCPA auf Bodenorganismen konnten kaum Angaben gefunden werden.

Den herbiziden Charakter behält der Wirkstoff auch in geringen Dosen. So liegt die effektive Dosis für Kressewurzeln ( $ED_{50}$  = jene Dosis, bei der 50% der Kressewurzeln verlangsamtes Längenwachstum zeigen) bei 3 ppb Wirkstoff (H. NEURURER, 1975, zitiert in: H. MAIER-BODE & K. HÄRTEL, 1981).

Stoffwechselforgänge im Boden dürften durch Spuren von MCPA nicht beeinträchtigt werden. Nach L. TORSTENSSON (1974) führten jedoch erhöhte, d.h. über den normalen Ausbringungsmengen liegende MCPA-Applikationen, zu einer Abnahme der Nitrifikation.

**2,4-D** war in neun von 18 untersuchten Proben in Konzentrationen zwischen 1 und 3 ppb nachweisbar. Für 2,4-D liegen relativ geringe Halbwertszeiten zwischen drei und 19 Tagen (R. G. NASH, 1983) bzw. vier bis fünf Tage (L. A. NORRIS, 1981) vor. Andererseits besitzt dieser Wirkstoff eine relativ lange Nachwirkungs-dauer von ca. sechs Wochen (W. PERKOW, 1988).

Noch sehr geringe Dosen wirken schädigend auf zweikeimblättrige Pflanzen. Der  $ED_{50}$ -Wert für Kressewurzeln beträgt 8 ppb (H. NEURURER, 1975, zitiert in: H. MAIER-BODE & K. HÄRTEL, 1981).

Versuche hinsichtlich der Auswirkungen von 2,4-D auf die Bodenenzymatik brachten keine signifikanten Änderungen. Die Aktivität von Bodenschlüsselenzymen (Invertase, Amylase) sowie der ATP-Gehalt wurden auch durch die normale Feld-dosis nicht nachhaltig beeinflusst (C. M. TU, 1982). Auch ein für 2,4-D erstelltes ökotoxikologisches Profil weist den Wirkstoff als relativ umweltverträglich aus. Einflüsse auf wichtige Bodenparameter (Nitrifizierung, Bodenatmung, Stickstoff-fixierung) werden als vernachlässigbar bzw. als tolerabel eingestuft (K. H. DOMSCH et al., 1983).

Von allen analysierten Herbiziden fand man **2,4-DP** in den höchsten Konzentrationen. Bis zu 5 ppb Wirkstoff konnten ermittelt werden – der Wert von 20 ppb konnte auf der zweiten Säule aufgrund von Koelutionen nicht bestätigt werden.

Rückstände von 5 ppb Wirkstoff im Boden sind nicht unerheblich, wenn man auch hier den Test an Kressewurzeln heranzieht. Der  $ED_{50}$ -Wert beträgt nur 1 ppb. Auch bei 2,4-DP können daher relativ geringe Rückstände im Boden noch herbi-zide Wirkung entfalten.

Über toxische Wirkungen von 2,4-DP auf Bodenorganismen konnten keine Hinweise gefunden werden.

### 3.6. Schlußbemerkung zu den Bodenanalysen

Direkte Auswirkungen der gefundenen Pestizidkonzentrationen auf das Bodenleben werden in der vorliegenden Literatur nicht beschrieben.

Eine Reihe von Fragen über mögliche Langzeitwirkungen, die weder durch die durchgeführten Bodenanalysen, noch durch die einschlägige Literatur beantwortet werden konnten, bleiben offen:

- 1) Werden die Rückstände der untersuchten Pestizide rasch zu unbedenklichen Abbauprodukten metabolisiert oder akkumulieren sie, vor allem in Form von Metaboliten, im Boden?
- 2) Wie verhalten sich Metaboliten der untersuchten Pestizide im Boden? Die Komplexität der Abbauprozesse und der Wechselwirkungen im Boden stellt bei Untersuchungen solcher Sachverhalte das Hauptproblem dar.
- 3) Werden die Pestizide auch in den Untergrund verfrachtet? Wenn ja, in welchen Mengen gelangen sie auch ins Grundwasser? Hinweise zu diesem Problem gibt die anschließende Grundwasseruntersuchung.

Zur Beantwortung eines Teiles dieser offenen Fragen plant das Umweltbundesamt weitere Untersuchungen bezüglich des Metabolismus von Triadimefon und Triadimenol und des Versickerungsverhaltens von 2,4-DP.

## 4. Untersuchung der Grundwasserproben auf Pestizidrückstände

### 4.1. Probenahme

Die Probenahme erfolgte durch einen Mitarbeiter des Amtes der Niederösterreichischen Landesregierung. Die Wasserproben konnten nicht in jedem Fall in unmittelbarer Nähe der Bodenprobenahmestellen gezogen werden. Vor allem in den Gegenden Baumgarten und Markthof waren an Ort und Stelle keine Brunnen zur Wasserentnahme zugänglich. Der Abstand des Wasserspiegels in den Feldbrunnen von der Geländeoberkante nahm von N ( $> 15$  m) nach S ( $\pm 10$  m) ab.

Die als Schöpfproben gewonnenen Wasserproben wurden gekühlt transportiert und bis zur Analyse bei  $\pm 4^\circ$  C gelagert.

### 4.2. Bestimmung der Fungizidgehalte in den Wasserproben

#### 4.2.1. Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung wurde mittels Festphasenextraktion durchgeführt. 500 ml Wasser wurden über ein 3 ml C-18 Festphasensäulchen mit je 3 ml Methanol und 3 ml Wasser konditioniert. Es wurde mit 5 ml nachgewaschen und fünf Minuten unter Luftvakuum getrocknet. Anschließend wurde mit 3 ml Methanol eluiert und der Extrakt unter Stickstoff auf 2 ml eingengt.

#### 4.2.2. Gaschromatographische Analyse

Es gelten die bereits bei den Bodenproben ermittelten Nachweisgrenzen (siehe Kapitel 3.2. Bestimmung der Fungizidgehalte in den Bodenproben).

Die ermittelten Wiederfindungsraten betragen:

- Bayleton 25: 99%,
- Vigil: 81%,
- Tilt 250 EC: 80%.

Die Nachweisgrenze der Methode liegt bei 2 ppb Gesamtfungizid (0,25–0,5 ppb Wirkstoff).

Die gaschromatographische Analyse wurde mit einer Quarzkapillartrennsäule durchgeführt. Es wurde keiner der gesuchten Wirkstoffe nachgewiesen und daher wurde auf den Einsatz einer zweiten Trennsäule verzichtet.

Trennsäule:		DB 1
	Länge	60 m
	Innendurchmesser	0,32 mm
	Filmdicke	0,25 µm
Trärgas:	Helium	1,55 bar
Detektor:	Stickstoff-Phosphor-Detektor (NDP)	
	Make-up: Helium,	0,9 bar
	Wasserstoff:	0,6 bar
	Luft:	0,9 bar
Injektion:	1,5 µl, 90 Sek. splitlos bei 290° C	
Programm:	Starttemperatur 120° C, 12° C pro Minute auf 295° C, 20 Minuten isotherm	

### 4.3. Ergebnisse und Diskussion der Fungizidanalyse im Grundwasser

Keine der 11 Wasserproben enthielt eines der untersuchten Fungizide. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß im August 1987 das Grundwasser im Bezirk Gänserndorf von den pestiziden Wirkstoffen Triadimefon, Diclobutrazol und Propiconazol weitgehend unbelastet war.

### 4.4. Bestimmung der Herbizidgehalte in den Wasserproben

#### 4.4.1. Probenvorbereitung

Es wurden 500 ml der angesäuerten Wasserprobe zur Anreicherung über Festphasenextraktion herangezogen. Nach der Elution von Festphasensäulchen (C-18) mit Methanol folgte die Derivatisierung zu den Methylestern der Phenoxyalkan-carbonsäuren. Die Methylesterfraktion wurde nochmals über Festphasenextraktion (C-18) gereinigt, mit Dichlormethan eluiert, das Eluat auf ein Volumen von 1 ml eingestellt und der gaschromatographischen Analyse zugeführt.

#### 4.4.2. Gaschromatographische Analyse

Es wurde eine Nachweisgrenze von 0,04 ng für jeden der drei Wirkstoffe (MCPP, 2,4-D und 2,4-DP) mit dem Flammenionisationsdetektor ermittelt.

Es wurden folgende Wiederfindungsraten ermittelt:

- MCPP: 98%,
- 2,4-D: 86%,
- 2,4-D: 88%.

Die Nachweisgrenze der Methode liegt bei 0,1 ppb herbiziden Wirkstoff.  
Die Analysen wurden auf zwei unterschiedlich polaren Quarzkapillartrennsäulen durchgeführt.

Trennsäule:		DB 1	DB 1701
	Länge	60 m	60 m
	Innendurchmesser	0,32 mm	0,32 mm
	Filmdicke	0,25 µm	0,25 µm
Trägergas:	Helium	1,8 bar	1,8 bar
Detektor:	Flammenionisationsdetektor (FID)	295° C	295° C
Injektion:	1 µl, 35 Sek. splitlos bei 285° C		
Temperaturprogramm:	90° C, 1. Rate: 8° C pro Minute auf 200° C, 2. Rate: 15° C pro Minute auf 285° C, 20 Minuten isotherm		

#### 4.5. Ergebnisse und Diskussion der Herbizidanalyse im Grundwasser

Die Wasserproben wurden auf die herbiziden Wirkstoffe MCP, 2,4-D und 2,4-DP untersucht (vgl. Tab. 5 und Fig. 2).

MCP ließ sich in keiner Probe nachweisen. Da auch im Boden keine Rückstände registriert wurden, kann dieser Wirkstoff als metabolisiert gelten.

In neun von 11 untersuchten Grundwasserproben konnte 2,4-D nachgewiesen werden. Bei den positiven Proben lagen die 2,4-D-Konzentrationen zwischen 0,1 und 1,1 ppb, wobei bis auf drei Werte alle gefundenen Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenzen von 0,1 ppb lagen.

Die Untersuchung auf 2,4-DP ergab in allen untersuchten Proben Werte von 1,0–1,5 ppb.

2,4-D und 2,4-DP werden zu jenen Pestiziden gerechnet, die im Boden eine hohe Mobilität besitzen und daher stark auswaschungsgefährdet sind. In Laborversuchen konnte 2,4-D aus sandigem Lehm zu mehr als 20% mit Wasser eluiert werden – zum Vergleich: Triadimefon wurde zu weniger als 5% ausgeschwemmt (H. HULPKE, 1987). Kontaminationen des Grundwassers durch 2,4-D sind daher relativ leicht möglich.

Tab. 5: Ergebnisse der Herbizidanalyse in ppb (µg/l) Wirkstoff. n.n. – nicht nachweisbar bei einer Nachweisgrenze von 0,1 ppb.

Probennummer	MCP	2,4-D	2,4-DP
1	n.n.	n.n.	1,5 ppb
2	n.n.	0,50 ppb	1,1 ppb
3	n.n.	0,30 ppb	1,0 ppb
4	n.n.	0,16 ppb	1,0 ppb
5	n.n.	0,26 ppb	1,1 ppb
6	n.n.	0,26 ppb	1,1 ppb
7	n.n.	0,25 ppb	1,0 ppb
8	n.n.	0,16 ppb	1,0 ppb
9	n.n.	0,10 ppb	1,0 ppb
10	n.n.	n.n.	1,2 ppb
11	n.n.	1,10 ppb	1,3 ppb

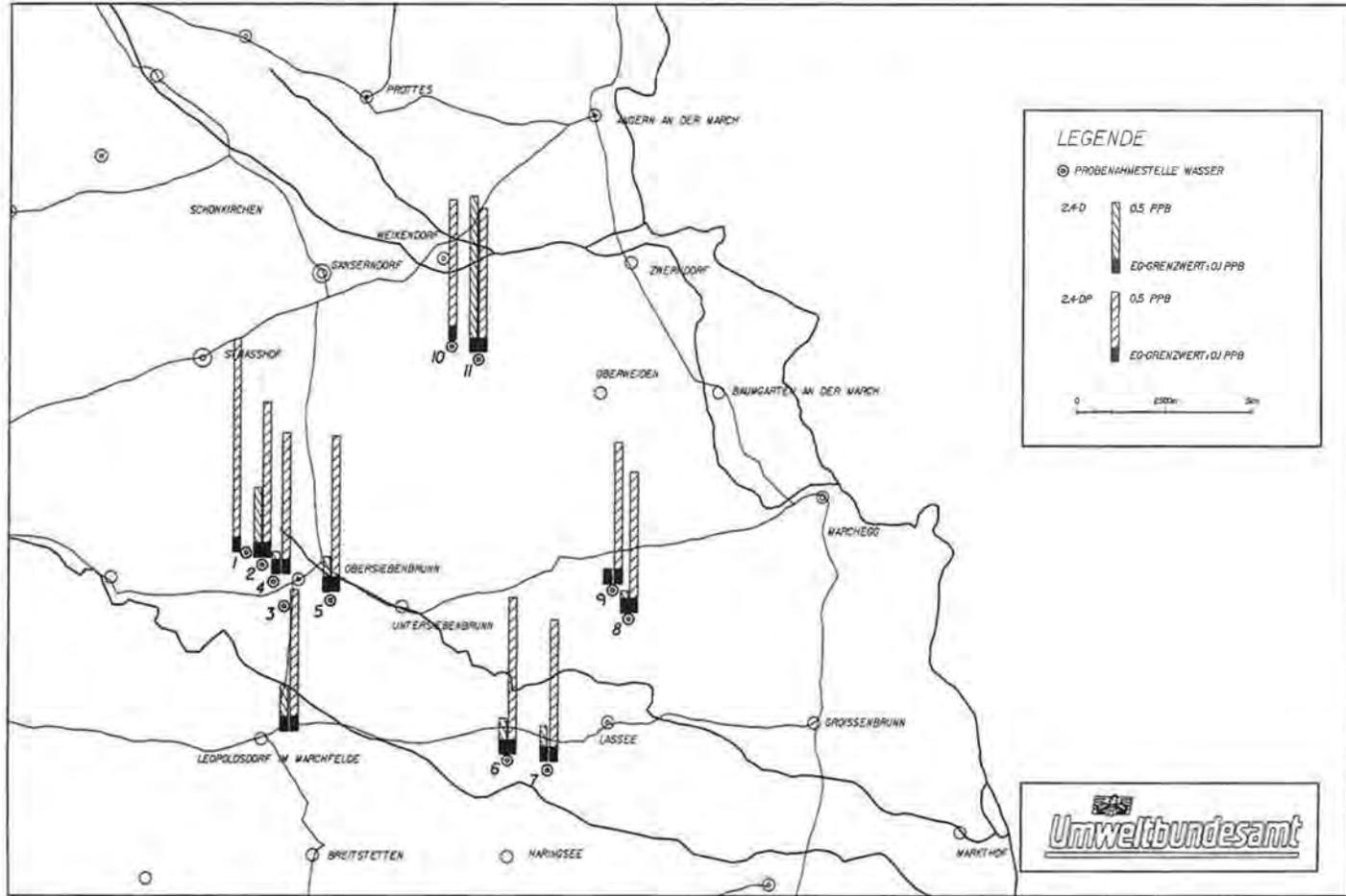


Fig. 2: Ergebnisse der Wasseranalyse auf 2,4-D und 2,4-DP.

Weitgehend ungeklärt ist jedoch, wie das Vorkommen dieser Pestizide im Grundwasser überhaupt zu bewerten ist. Grundwasseruntersuchungen in den USA und in Europa hatten vor allem das Ziel, das Ausmaß der Verunreinigungen durch Pestizide zu erheben. Es gibt dagegen kaum Hinweise, wie sich Pestizide, die einmal in das Grundwasser gelangt sind, verhalten. Ungeklärt sind die Fragen, ob und inwieweit Pestizidrückstände im Grundwasser einem Abbau unterliegen, wie schnell dieser erfolgt und inwieweit Akkumulationserscheinungen auftreten.

Aus Laborversuchen konnte geschlossen werden, daß die Abbaurate von 2,4-D in aquatischen Systemen sehr gering ist. Durch R. D. DELAUNE & L. M. SALINAS (1985) wurde nachgewiesen, daß der Gehalt an 2,4-D in Süßwasserseen täglich um nur 0,005 ng/ml (= 0,005 ppb) abnimmt. Der Grund für diese Konzentrationsverminderung im Wasser lag in einer 2,4-D-Adsorption an das Seesediment. Obwohl es sich bei Seen um biologische Systeme mit einer komplexen Population von Mikroorganismen und einem Mindestangebot an Nährstoffen, den Grundbedingungen für mikrobielle Abbauprozesse, handelt, fand praktisch kein mikrobieller Abbau von 2,4-D statt.

Im Grundwasser ist zu erwarten, daß die mikrobielle Aktivität noch geringer ist und auch die herrschenden niedrigen Temperaturen den biogenen Abbau zusätzlich behindern. Daher gewinnen hier chemische Umsetzungen an Bedeutung, für die andere Gesetzmäßigkeiten gelten als für biologische Prozesse (K. HABERER et al., 1988). Die chemische Stabilität der betreffenden Substanz spielt dabei eine große Rolle. 2,4-D und 2,4-DP werden als relativ stabile Substanzen eingestuft. Nach W. PERKOW (1988) sind beide Chemikalien bei Temperaturen bis 50° C mindestens zwei Jahre stabil. Wenn Herbizidrückstände einerseits chemisch relativ stabil sind, andererseits im Grundwasser nur sehr geringem mikrobiellen Abbau unterliegen, steigt die Gefahr, daß sich kontaminiertes Grundwasser nicht rechtzeitig regenerieren kann, bevor es wieder in oberirdische Stoffkreisläufe eingeschleust wird. Der Mensch, der Grundwasser als Trinkwasser benützt, zählt zu den Ersten, der durch den unmittelbaren Genuß von pestizidhaltigem Wasser gefährdet werden kann.

Phenoxyalkancarbonsäuren, die in niederen Dosen bisher nicht als mutagen oder kanzerogen galten (K. FAGAN & J. K. POLLAK, 1984), stehen nach Angaben des Department of Health and Human Services der USA neuerdings im Verdacht, die Erkrankungsrate an Non-Hodgkin-Lymphomen (Lymphdrüsenkrebs) zu erhöhen.

Das Auftreten von Non-Hodgkin-Lymphomen bei Landwirten stieg, wenn diese vorwiegend Phenoxyalkancarbonsäuren und hier vor allem 2,4-D- und MCPA-Präparate applizierten.

Die Erkrankungsrate dieser Landwirte war, verglichen mit Nicht-Landwirten oder Landwirten, die diese Substanzen nicht verwendeten, bei einer Anwendung an 20 oder mehr Tagen pro Jahr um das Sechsfache erhöht. Die Erkrankungsrate erhöhte sich um das Achtfache, wenn die Landwirte die Herbizide selbst vermischten (SHELIA, HOAR et al., 1986, in: I. EICHLER, 1987).

Ob bzw. ab wann es zu einer Erhöhung der Erkrankungsrate an Non-Hodgkin-Lymphomen bei ständigem Genuß von mit Phenoxy-carbonsäuren belastetem Trinkwasser kommt, kann derzeit noch nicht beantwortet werden.

Die Probleme bei der Bewertung von Pestizidrückständen im Wasser spiegeln sich auch in der Festlegung von Trinkwassergrenzwerten wider.

Im Erlaß des Bundesministeriums für Gesundheit und Umweltschutz vom 10. August 1984 (Regelung für Trinkwasser) ist für 2,4-D ein Grenzwert von 50 µg Wirkstoff pro Liter Trinkwasser (= 50 ppb) festgelegt. Diese Angaben orientieren

sich an einem ADI-Wert, der von der WHO vorgeschlagen wurde. Keine der vom Umweltbundesamt untersuchten Proben hat diese Grenze überschritten. Die Werte lagen um das 50fache niedriger. Für die Wirkstoffe 2,4-DP und MCPP wurden in Österreich, wie für viele andere Pestizide auch, keine Beschränkungen für ihr Vorkommen im Trinkwasser erlassen.

Die in der Europäischen Gemeinschaft (EG) gültigen Grenzwerte für Pestizidrückstände im Trinkwasser sind beträchtlich niedriger angesetzt. Hier gelten pauschale Grenzwerte: 0,1 ppb für jeden pestiziden Wirkstoff bzw. 0,5 ppb Gesamtgehalt an pestiziden Wirkstoffen (EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFTEN, 1980). Die EG-Grenzwerte orientieren sich nicht an toxikologischen Erkenntnissen, sondern gehen davon aus, daß diese Substanzen im Trinkwasser prinzipiell nicht vorhanden sein sollten und repräsentieren die derzeit routinemäßig erreichbare Nachweisgrenze. Im Vergleich dazu liegt die erlaubte Höchstkonzentration für 2,4-D in Österreich um das 500fache höher.

Über dem EG-Trinkwassergrenzwert für pestizide Einzelwirkstoffe (0,1 ppb) lagen bezüglich 2,4-D neun von 11 Wasserproben und bezüglich 2,4-DP alle 11 Wasserproben. Die erlaubte Gesamtkonzentration für pestizide Wirkstoffe (0,5 ppb) im Trinkwasser wurde auch von allen 11 Grundwasserproben überschritten. Der 2,4-DP-Gehalt betrug das 10- bis 15fache der in der EG zulässigen Menge. Die Summe der gemessenen Pestizidkonzentrationen lag bei den einzelnen Wasserproben zwischen 1,1 und 2,4 ppb Wirkstoff, was einer doppelten bis fünffachen Überschreitung des EG-Grenzwertes entspricht. Es muß jedoch bemerkt werden, daß es sich hier nicht um Gesamtpestizidgehalte handelt, sondern nur um die Gesamtmenge der in den Wasserproben untersuchten und nachgewiesenen Wirkstoffe. Eventuelle Kontaminationen des Grundwassers durch Rückstände anderer Pestizide wurden durch diese Analysen nicht erfaßt und können daher nicht ausgeschlossen werden.

Abschließend muß noch einmal darauf hingewiesen werden, daß die Brunnen, aus denen die Wasserproben gezogen wurden, nicht zur Gewinnung von Trinkwasser, sondern als sogenannte Feldbrunnen Bewässerungszwecken dienen.

In diesem Zusammenhang sind vor allem die nachgewiesenen 2,4-DP-Rückstandswerte von 1–1,5 ppb von besonderem Interesse. Wenn man von einer jährlichen Gesamtbewässerungsgabe von 100 mm ausgeht, so bedeutet dies bei Verwendung von mit 1–1,5 ppb 2,4-DP verunreinigtem Beregnungswasser einen 2,4-DP-Eintrag von 1–1,5 g/ha. Dies kann bei einer empfohlenen Aufwandmenge von 125 g 2,4-DP-Wirkstoff als eine relativ geringe Menge angesehen werden. Andererseits beträgt der  $ED_{50}$ -Wert von 2,4-DP gegenüber Kressewurzeln nur 1 ppb (H. NEURURER, 1972, H. NEURURER, 1975, zitiert in: H. MAIER-BODE & K. HÄRTEL, 1981). Dies bedeutet, daß das Wurzellängenwachstum der in Petrischalen auf Filterpapier gezogenen Kressekeimlinge durch eine mit 1 ppb 2,4-DP versetzte Nährlösung um 50% vermindert (gehemmt) wird. Die gefundenen 2,4-DP-Werte in den Bewässerungsbrunnen liegen durchwegs im Bereich der  $ED_{50}$  für Kressewurzeln.

#### 4.6. Schlußbemerkung zur Grundwasseranalyse

Da es sich bei dieser Analyse um eine Untersuchung handelt, die in keinem Zusammenhang mit vergleichbaren, früheren Grundwasseruntersuchungen im Bezirk Gänserndorf steht, sollten weiter regelmäßige Probenahmen erfolgen, um die ge-

messenen Gehalte von 2,4-D und 2,4-DP zu verfolgen. Um einen Eindruck über das Gesamtausmaß der Kontamination zu bekommen, wäre es darüberhinaus notwendig, auch das Vorkommen anderer Pestizidwirkstoffe im Grundwasser gezielt zu untersuchen. In der Bundesrepublik Deutschland wurden bis jetzt über 40 verschiedene Pestizide im Grundwasser nachgewiesen (PAN, 1989).

Der bloße Nachweis solcher Verunreinigungen kann aber nicht Sinn und Zweck der Kontrolle der Grund- und Trinkwasserqualität sein. Ebenfalls muß die Zulässigkeit von Verunreinigungen beurteilt werden. Wie bereits erwähnt, bestehen dazu in Österreich nur für wenige ausgewählte Pestizidwirkstoffe gültige Trinkwassergrenzwerte. Einige dieser Verbindungen werden in der Praxis jedoch nicht mehr ausgebracht, da sie bereits als problematisch erkannt und aus dem Handel gezogen wurden (z.B. DDT und Aldrin). Für die Mehrzahl anderer Wirkstoffe, die in der Landwirtschaft zum Teil breite Anwendung finden, wurden hingegen keine Trinkwassergrenzwerte festgelegt.

Es müssen jedoch auch die bestehenden österreichischen Grenzwerte überdacht werden. Sie basieren auf Befunden, denen nur eine sehr beschränkte human- und ökotoxikologische Aussagefähigkeit beigemessen wird. Langzeitfolgen ständiger Trinkwasserbelastung und mögliche Synergismen verschiedener Wirkstoffe werden nicht erfaßt. Die einzelnen Pestizide müßten daher hinsichtlich ihrer Umweltverträglichkeit und ihrer humantoxikologischen Eigenschaften genauestens untersucht werden, um individuelle Grenzwerte zu ermitteln. Wenn man bedenkt, daß derzeit ca. 350 verschiedene Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in Österreich registriert sind, erweist sich ein solches Verfahren als kaum praktikabel.

Die Überlegungen, die der Erstellung von Trinkwassergrenzwerten in der EG zugrundeliegen, gehen hingegen davon aus, daß der Genuß von Trinkwasser bereits dann abzulehnen ist, wenn Pestizidrückstände nachweisbar sind. Der Grenzwert von 0,1 ppb Wirkstoff für Einzelpestizide entspricht ungefähr der derzeit gültigen Nachweisgrenze für Pestizidrückstände im Wasser.

Aus Gründen der Vorsorge unabsehbarer Folgeschäden zielt diese Regelung auf eine generelle Vermeidung organisch chemischer Verunreinigungen im Trinkwasser. In EG-Ländern soll auch durch diese Regelung Anstoß zur Abkehr vom herkömmlichen intensiven Pestizideinsatz in der Landwirtschaft und zum Umstieg auf andere Arten des Pflanzenschutzes gegeben werden. Integrierte und biologische Methoden könnten durch diese legislative Maßnahme verstärkte Bedeutung in der landwirtschaftlichen Praxis gewinnen.

## Zusammenfassung

Das Umweltbundesamt hat in Zusammenarbeit mit Landwirten aus dem Bezirk Gänserndorf, einem der fruchtbarsten und landwirtschaftlich am intensivsten genutzten Gebiete Österreichs, Untersuchungen auf Pestizidrückstände (= Pflanzenschutzmittelrückstände) im Boden und Grundwasser durchgeführt.

Boden- und Grundwasserproben wurden auf jene Pestizide untersucht, deren Anwendung im Bezirk Gänserndorf allgemein üblich und weit verbreitet ist. Es handelt sich dabei um die Fungizide Bayleton 25 (Triadimefon), Vigil (Diclobutrazol) und Tilt 250 EC (Propiconazol) sowie um die Herbizide 2,4-D, 2,4-DP, MCPA und MCPP.

In den Bodenproben wurden relativ hohe Werte mit bis zu 35 ppb Fungizidwirkstoff und bis zu 5 ppb Herbizidwirkstoff nachgewiesen. Bis zu 35 ppb Fungizidwirkstoff bedeutet, daß 15 Wochen nach der Applikation noch max. 80% der bei der Spritzung ausgebrachten Wirkstoffmenge in den obersten 20 cm Boden gefunden wurden. Aus diesen Bodenrückstandswerten konnten jedoch keine unmittelbaren Bodenschädigungen abgeleitet werden.

Die Grundwasserproben wurden aus Feldberegnungsbrunnen gezogen. Fungizidrückstände konnten nicht nachgewiesen werden. Demgegenüber kam es bei den Herbiziden zu teilweise sehr starken Überschreitungen der EG-Grenzwerte für Trinkwasser. Die Herbizidwirkstoffe 2,4-D und 2,4-DP wurden in Konzentrationen zwischen 0,1 und 1,5 ppb nachgewiesen. Neun von 11 Grundwasserproben lagen bezüglich der 2,4-D-Rückstände und alle Grundwasserproben bezüglich der 2,4-DP-Rückstände über dem EG-Trinkwassergrenzwert für pestizide Einzelwirkstoffe von 0,1 ppb. Die in der EG erlaubte Gesamtkonzentration für pestizide Wirkstoffe im Trinkwasser (0,5 ppb) wurden in allen Grundwasserproben überschritten. Der 2,4-DP-Gehalt betrug das 10- bis 15fache der in der EG zulässigen Rückstandsmenge. Die Summe der gemessenen Pestizidkonzentrationen entsprach dem doppelten bis fünffachen EG-Grenzwert.

Der Grenzwert für 2,4-D beträgt in Österreich nach dem Erlaß des Bundesministeriums für Gesundheit und Umweltschutz vom 10. August 1984 (Regelung für Trinkwasser) 50 ppb und ist damit 500mal höher als in der EG. Dieser österreichische Grenzwert wurde nicht überschritten. Für 2,4-DP existiert in Österreich kein Grenzwert.

Da für die überwiegende Mehrzahl pestizider Wirkstoffe trotz ihrer oft weitreichenden öko- und humantoxikologischen Auswirkungen kein Grenzwert bezüglich der erlaubten Trinkwasserbelastung definiert ist und dort, wo Grenzwerte existieren, sich diese nicht nach dem Reinheitsgebot orientieren, muß die einschlägige österreichische Gesetzeslage als unzulänglich bezeichnet werden und bedarf einer grundsätzlichen Neuorientierung.

Da die Grundwasserproben aus Bewässerungsbrunnen entnommen wurden, ist es von zusätzlichem Interesse, daß die 2,4-DP Rückstandswerte durchwegs im Bereich der ED<sub>50</sub> für Kressewurzeln lagen (Herbizidmenge bei der das Längenwachstum der Kressewurzeln um 50% vermindert – gehemmt – wird).

## Literatur

- AGROCHEMICAL HANDBOOK (1988): Royal Society of Chemistry (Ed.), Second Edition, Nottingham (England).
- AMREIN, J., K. HURLE & J. KIRCHHOFF (1981): Modelluntersuchung zum Abbau von Mecoprop im Boden. – Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz, Sonderheft IX.
- AMTLICHES PFLANZENSCHUTZMITTELVERZEICHNIS UND PFLANZENSCHUTZGERÄTEVERZEICHNIS (1988): Bundesanstalt für Pflanzenschutz, Wien.
- BUNDESMINISTERIUM FÜR GESUNDHEIT UND UMWELTSCHUTZ (1984): Regelung für Trinkwasser. – Wien.
- DELAUNE, R. D. & L. M. SALINAS (1985): Fate of 2,4-D Entering a Freshwater Aquatic Environment. – Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 35.
- DOMSCH, K. H., G. JAGNOW & T. H. ANDERSON (1983): An Ecological Concept for the Assessment of Side-effects of Agrochemicals on Soil Microorganisms. – Residue Reviews, Vol. 86.

- EICHLER, I. (1987): Fragliche Spätwirkungen durch die Anwendung bestimmter Herbizide (Non-Hodgkin-Lymphome). – Österreichische Ärztezeitung, 13.–25. Juli 1987.
- EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFTEN (1980): Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch.
- FAGAN, K. & J. K. POLLAK (1984): The Effect of the Phenoxyacetic Acid Herbicides 2,4,5-trichlorophenoxyacetic and 2,4-dichlorophenoxy acetic as Ascertained by Direct Experiments. – Residue Reviews, Vol. 92.
- FAO-PLANT PRODUCTION AND PROTECTION PAPERS (1979): Pesticide Residues in Food. – Vol. 20.
- FAO-PLANT PRODUCTION AND PROTECTION PAPERS (1987): Pesticide Residues in Food. – Vol. 84.
- GUTH, J. A. & W. D. HÖRMANN (1987): Problematik und Relevanz von Pflanzenschutzmittelspuren in Grund-(Trink-)wasser. – In: MILDE, G. & P. FRIESEL (Hrsgb.): Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel. – Stuttgart/New York.
- HABERER, K., S. NORMANN & M. SCHMITZ (1988): Pflanzenschutzmittel aus der Sicht der öffentlichen Wasserversorgung. – Wasser und Boden, April/Mai 1988.
- HAQUE, A. & W. EBING (1983): Toxicity Determination of Pesticides to Earthworms in the Soil Substrate. – Journal of Plant Diseases and Protection, Vol. 90, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft.
- HASSAN, S. A., R. ALBERT, F. BIGLER et al. (1987): Results of the Third Joint Pesticide Testing Programme by the IOBC/WPRS-Working Group „Pesticides and Beneficial Organisms“. – Journal of Applied Entomology, Vol. 103.
- HEINONEN-TANSKI, H., Ch. ROSENBERG, H. SILTANEN, S. KILPI & P. SIMOJOKI (1985): The Effect of the Annual Use of Pesticides on Soil Microorganisms, Pesticide Residues in the Soil and Barley Yields. – Pesticide Science, Vol. 16.
- HULPKE, H. (1987): Untersuchungen von Grundwasserproben aus einem Anbaugebiet mit intensiver und kontrollierter Pflanzenbehandlungsmittelanwendung. – In: MILDE, G. & P. FRIESEL (Hrsgb.): Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel. – Stuttgart/New York.
- HURLE, K. (1982): Untersuchungen zum Abbau von Herbiziden in Böden. – Acta Phytomedica, Vol. 8.
- MAIER-BODE, H. & K. HARTEL (1981): Linuron and Monolinuron. – Residue Reviews, Vol. 77.
- NASH, R. G. (1983): Determining Environmental Fate of Pesticides with Microagroecosystems. – Residue Reviews, Vol. 85.
- NEURURER, H. (1972): Untersuchungen über das Verhalten von Herbiziden im Boden. – Die Bodenkultur, Bd. 23.
- NORRIS, L. A. (1981): The Movement, Persistence and Fate of the Phenoxy Herbicides and TCDD in the Forest. – Residue Reviews, Vol. 80.
- PAN (1989): Pestizid Actions-Netzwerk. – Pestizid-Brief, 1/1989.
- PERKOW, W. (1988): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. – Bd. 1, Bd. 2, 2. Aufl., Berlin/Hamburg.
- SATTER, M. A. (1982): Persistence of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic Acid in Soil. – Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 28.
- SCHMITZ, M. (1988): Pflanzenschutzmittelbelastungen in Grund- und Trinkwasser in der Bundesrepublik Deutschland. – gwf – Wasser/Abwasser, 129/3.
- SMITH, A. E. (1985): Identification of 4-Chloro-2-methylphenol as a Soil Degradation Product of Ring-labelled [14C] Mecoprop. – Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 34.
- TORSTENSSON, L. (1974): Effects of MCPA, 2,4,5-T, Linuron and Simazine on some Functional Groups of Soil Microorganisms. – Swedish Journal of Agricultural Research, Vol. 4.
- TU, C. M. (1982): Influence of Pesticides on Activities of Invertase, Amylase and Level of Adenosin Triphosphate in Organic Soil. – Chemosphere, 11/9.

## Summary

The Austrian Federal Environmental Agency and farmers from the district of Gänserndorf, one of the most fertile and productive agricultural regions of Austria, carried out investigations for pesticide residues in soil and groundwater.

The soil- and groundwater samples were analysed for pesticides which are commonly used in the district of Gänserndorf: the fungicides Bayleton 25 (Triadimenfon), Vigil (Diclobutrazol) and Tilt 250 EC (Propiconacol) and the herbicides 2,4-D, 2,4-DP, MCPA and MCPP.

The analyses from the soil samples showed levels up to 35 ppb fungicidal indicating that 15 weeks after application a maximum of 80% of the sprayed active agent still remained in the upper 20 cm of soil. Up to 5 ppb herbicidal agent could be detected. The results did not allow any conclusion about direct negative effects to the soil.

The groundwater samples were taken from irrigation wells. No fungicide residues could be detected. On the other hand the EEC-limit for drinking water was highly exceeded by herbicides.

The herbicidal active agents ranged from 0.1 to 1,5 ppb. Eleven groundwater samples were analysed. In all cases 2,4-DP residues exceeded the EEC-limit of 0.1 ppb for single pesticides active agent in drinking water. In nine of 11 cases 2,4-D residues exceeded this limit.

The EEC-limit for overall pesticide active agents in drinking water (0.5 ppb) was exceeded in all groundwater samples. The 2,4-DP-values reached levels 10 to 15-times higher than the EEC-limit. The total of all analysed pesticide concentrations exceeded the EEC-limit two to five times.

The Austrian limit for 2,4-D is 50 ppb what is 500-times higher than that one in the EEC. No sample was above this Austrian limit. For 2,4-DP there is no Austrian limit.

For most pesticide active agents no limit for residues in drinking water is defined, although they often have great eco- and humantoxicological effects. Existing limits are not orientated on the level of no contamination. Therefore the Austrian law concerning pesticide residues in drinking water is not sufficient and should be newly orientated.

The analysed water is commonly used for irrigation purposes. Therefore it is of special interest that the 2,4-DP residues reached the ED<sub>50</sub> value of watercress roots in all samples (amount of herbicide inducing a growth-reduction of 50% in watercress roots).