

Erste Ergebnisse des GLYPHOSATE Monitorings im Rahmen der WGEV Juli 2001 – Dezember 2001

M. PFEFFER, K.KRESS und D. BUSCH

Einleitung

Der herbizide Wirkstoff Glyphosate ist seit 26 Jahren auf dem Weltmarkt vertreten und ist global das meistverkaufte und am stärksten expandierende Herbizid.

In Österreich wurden nach der Wirkstoffstatistik des BMLFUW im Jahre 2000 150 t Glyphosate (berechnet als freie Säure) über den Handel abgesetzt. Glyphosate ist nach Natriumchlorat und Mecoprop das am dritthäufigsten verwendete Herbizid in Österreich. Seit 1991 hat sich der Absatz um das 3,4-fache erhöht. Die seit 1995 durchschnittliche jährliche Zunahme von über den Handel abgesetzten Glyphosate beträgt 15 400 kg. 2002 waren 25 glyphosate-haltige Handelsprodukte mit über 30 verschiedenen Indikationen in den Bereichen Ackerbau, Grünlandwirtschaft, Gartenbau, Baumschulen, Forst sowie auf Nichtkulturlandflächen zugelassen.

In den letzten Jahren kam es zu einem verstärkten Einsatz von Glyphosate zur Kulturvorbereitung (z.B. Abtötung von winterharten Gründdecken im Frühjahr) und auf Gleisanlagen als Beispiel einer Anwendung auf Nichtkulturlandflächen.

Aufgrund dieser hohen Anwendungsdichten und Anwendungsmuster sowohl im Kultur- als auch im Nichtkulturland sowie wenigen verfügbaren umfangreichen Gewässermonitoringstudien für diesen Wirkstoff und dessen Hauptmetaboliten Aminomethylphosphonsäure (AMPA) wurde 2001 ein Forschungsprojekt im Rahmen der Eigenforschung des BMLFUW für eine bundesweite Erhebung und Bewertung der Belastungssituation von Fließ- und Porengrundwässern durch das Herbizid GLYPHOSATE und seinen Metaboliten AMPA eingereicht.

In dieser Arbeit werden die ersten Ergebnisse des Beprobungszeitraumes Juli

Tabelle 1: Übersicht der Anzahl beprobter Messstellen und Fließgewässer sowie beprobter Porengrundwassermessstellen im WGEV - Messstellennetz

Bundesland	Fließwasser		Porengrundwasser Messstellen
	Messstellen	Gewässer	
Burgenland	4	4	9
Kärnten	3	3	24
Niederösterreich	5	5	24
Oberösterreich	6	6	20
Salzburg	8	1	30
Steiermark	5	3	30
Tirol	-	-	13
Vorarlberg	3	3	5
Wien	3	3	6
Summe	37	28	161

2001 bis Dezember 2001 vorgestellt.

Material und Methoden

Probenahmestellen

Es wurden ausgewählte Porengrundwasser- und Fließwassermessstellen aus dem Messstellennetz der Wassergütererhebung – Verordnung (WGEV) beprobt. Die Beprobung erfolgte im Rahmen der laufenden WGEV und wurde teilweise von den Ländern und von einem privaten Labor durchgeführt.

Bei der Auswahl der Probenahmestellen für Porengrundwässer, wurden neben Messstellen im Bereich landwirtschaftlich genutzter Flächen auch solche im Bereich nichtlandwirtschaftlich genutzter Flächen (vor allem im Nahbereich von Gleisanlagen) berücksichtigt.

Bei Fließwassermessstellen wurden neben landwirtschaftlich beeinflussten Messstellen auch solche unterhalb von Kläranlagen ausgewählt.

In der *Tabelle 1* ist die Anzahl und Verteilung der Fließwasser und Porengrundwassermessstellen über die Bundesländer dargestellt.

Die Fließgewässer wurden monatlich, die Grundwassermessstellen 4 Mal jährlich beprobt.

Die Proben wurden an der Probenahme-

stelle in 11 Kunststoffflaschen abgefüllt und in Kühltaschen innerhalb eines Tages via Bahn Express an das Labor gesandt. Die Proben wurden in der Regel bis zur Analyse bei -18°C gelagert.

Analytik

Die Probenvorbereitung Anreicherung, Reinigung und Vermessung erfolgte modifiziert nach DIN 38407 – 22.

Die Wasserproben wurden über ein $0,45\ \mu\text{m}$ Membranfilter abfiltriert über ein mit Eisen (III) belegtes Chelex-Harz und Ionenaustauscher angereichert und gereinigt. Die Analysenprobe wurde mittels HPLC und Fluoreszenzdetektion nach einer Nachsäulenderivatisierung mittels o-Phthaldialdehyd vermessen.

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen liegen bei $0,01\ \mu\text{g/l}$ bzw. $0,02\ \mu\text{g/l}$ für Glyphosate und AMPA bei einer mittleren Wiederfindung ($n=6$) an der BG von 77% für Glyphosate und 84% für AMPA. Im kalibrierten Konzentrationsbereich von $4\ \mu\text{g/l}$ bis $80\ \mu\text{g/l}$ (entspricht einem Arbeitsbereich von $0,01\ \mu\text{g/l}$ bis $0,2\ \mu\text{g/l}$) ist der Detektorresponse mit einem Regressionskoeffizienten von 0,999 sowohl für Glyphosate als auch für AMPA linear.

Ergebnisse und Diskussion

In der *Tabelle 2* sind die Ergebnisse der

Autoren: Dr. Michael PFEFFER, Ing. Karin KRESS und Doris BUSCH, Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit GmbH, Abteilung Ökochemie, Spargelfeldstraße 191, A-1226 WIEN



Tabelle 2: Maximal gefundene Konzentrationen und der Median (n=6) von Glyphosate und AMPA in den 28 untersuchten Fließgewässern im Zeitraum Juli 2001 – Dezember 2001.

Kursiv und fett sind die Messwerte bei jenen Messstellen geschrieben, die permanent Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze (BG = 0,02 µg/l) aufwiesen. Die anderen Messstellen lagen nur temporär über der Bestimmungsgrenze.

Fluss	Glyphosate		AMPA	
	Max.	Median	Max.	Median
	[µg/l]		[µg/l]	
OBERÖSTERREICH				
Donau	n. n.	n. n.	0,09	0,04
Inn	n. n.	n. n.	0,04	n. n.
Mattig	n. n.	n. n.	0,04	n. n.
Ager	n. n.	n. n.	0,24	0,08
Traun	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Krems	n. n.	n. n.	0,06	n. n.
SALZBURG				
Salzach	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Salzach	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Salzach	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Salzach	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Salzach	n. n.	n. n.	0,02	n. n.
Salzach	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Salzach	n. n.	n. n.	0,07	n. n.
BURGENLAND				
Wulka	0,22 *	0,10	1,73	0,62
Leitha	0,08 *	0,03	0,33	0,24
Lafnitz	<0,02	<0,02	0,14	0,10
Raab	0,02	<0,02	0,24	0,08
KÄRNTEN				
Lavant	0,03	0,03	0,66	0,29
Glan	<0,02	<0,02	0,24	0,08
Drau	n. n.	n. n.	<0,02	n. n.
NIEDERÖSTERREICH				
Schwechat	0,03	n. n.	0,71	0,47
Leitha	n. n.	n. n.	0,09	<0,02
Traisen	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Ybbs	n. n.	n. n.	0,04	n. n.
Piesting	n. n.	n. n.	0,07	0,03
STEIERMARKE				
Mur	n. n.	n. n.	0,08	0,05
Mur	0,04	n. n.	0,10	0,05
Mürz	0,03	n. n.	n. n.	n. n.
Raab	0,03	n. n.	0,17	0,06
Raab	n. n.	n. n.	0,13	0,07
WIEN				
Donau	n. n.	n. n.	0,06	0,04
Donaukanal	0,04	n. n.	0,17	0,08
Wienfluß	0,03	n. n.	0,18	0,10
VORARLBERG				
Dornbirner Ache	0,14	0,03	3,39	0,80
Dornbirner Ache (LANDRIEUX <i>et al.</i> 1999)	0,20	-	3,60	-
Lustenauer Kanal	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Neuer Rhein	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

Messperiode Juli 2001 – Dezember 2001 der untersuchten Fließgewässer dargestellt. Den Ergebnissen liegen sechs Monatswerte je Messstelle zugrunde. Dargestellt ist der in dieser Zeitspanne maximal gefundene Wert sowie der Me-

dian als ein mittleres Maß der Gewässerbelastung. Kursiv und fett geschriebene Messwerte kennzeichnen permanent über der Bestimmungsgrenze von 0,02 µg/l liegende Analytenkonzentrationen in den jeweiligen Gerinnen.

Auffallend sind die weitaus häufigeren positiven Befunde von AMPA gegenüber Glyphosate. Bei Betrachtung der Stoffkonzentrationen liegen die AMPA – Konzentrationen um ein Vielfaches über den Glyphosatekonzentrationen. Diese Dominanz von AMPA gegenüber der Muttersubstanz zeigten auch andere Monitoringstudien (GRUNEWALD *et al.*, 2001, REXELIUS, 1999, LANDRIEUX *et al.*, 1999)

In vielen Gerinnen konnte überhaupt kein Glyphosate bei Anwesenheit von AMPA nachgewiesen werden, wie z.B. in der Schwechat und im Wienfluß.

Der Median von AMPA in der Dornbirner Ache lag um das 27 Fache über der Glyphosatekonzentration.

Die von LANDRIEUX *et al.* 1999 gefundenen Messwerte in der Dornbirner Ache stimmen mit den von uns gemessenen Werten gut überein (siehe *Tab. 2*).

Da sowohl Glyphosate als auch AMPA im Wasser einem Metabolismus mit sehr ähnlichen DT50 Werten unterliegen (GOLDSBOROUGH & BROWN 1993), liegt die Vermutung nahe, dass das AMPA nicht ausschließlich aus dem Abbau des Glyphosates stammt, sondern aus anderen Ausgangssubstanzen freigesetzt wird.

In Untersuchungen zur Trinkwasseraufbereitung konnte nachgewiesen werden, dass organische stickstoffhaltige Polyphosphonate durch Ozonierung AMPA freisetzen (KLINGER *et al.*, 1998).

Polyphosphonate werden in Europa in großen Mengen produziert (12000 t/a) und werden als Zusatzstoffe in Kühlwässern, Reinigungsmitteln, Waschmitteln, in der papierverarbeitenden und textilverarbeitenden Industrie eingesetzt.

In einigen Schweizer Kläranlagen konnten die Verbindungen Aminotri(methylenphosphonosäure) (ATMP), Ethylen-diamintetra(methylenphosphonosäure) (EDTMP) und Diethylentriaminpenta(methylenphosphonosäure) (DTPMP) in Konzentrationen über 50 µg/l nachgewiesen werden.

Zusammenfassung

Glyphosate und AMPA werden häufig in Fließgewässern in Konzentrationen > 0,1 µg/l gefunden.

Die AMPA Konzentrationen liegen um

ein Vielfaches höher als die Glyphosatekonzentration.

Bei sehr ähnlichen Abbaugeschwindigkeiten der beiden Substanzen müssten bei einer Belastungssituation durch Eintrag aus einer Herbizidapplikation die Glyphosatkonzentrationen deutlich höher liegen. Daraus kann geschlossen werden, dass AMPA direkt aus anderen Verbindungen, wie organischen Polyphosphonaten, die häufig in hohen Konzentrationen in Abwässern zu finden sind, entsteht. Auch in dieser Studie zeigt sich ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten von AMPA und Abwasserreinigungsanlagen.

In den untersuchten Grundwasserpro-

ben konnten keine Glyphosatkonzentrationen $> 0,1 \mu\text{g/l}$ und nur an zwei Messstellen AMPA permanent in Konzentrationen $> 0,1 \mu\text{g/l}$ gefunden werden.

Literatur

DIN 38407-22F: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Teil 22: Bestimmung von Glyphosate und Aminomethylphosphonsäure (AMPA) in Wasser durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC), Nachsäulen-derivatisierung und Fluoreszenzdetektion (F22).

LANDRIEUX, T., R. FIEN, F.T. LANGE U. H.J. BRAUCH, Bestimmung von Glyphosate und Aminomethylphosphonsäure in deutschen Fließgewässern. *Vom Wasser*, 92, 297ff., 1999.

REXILIUS, L., Bestimmung von Glyphosate und Aminomethylphosphonsäure (AMPA) in Wasser – Methodik und erste Ergebnisse aus Schleswig Holstein. *Vom Wasser*, 92, 257ff., 1999.

KLINGER, J., F. SACHER, H.J. BRAUCH, D. MAIER UND E. WORCH, Verhalten organischer Phosphonsäuren bei der Trinkwasseraufbereitung, *Vom Wasser* 91, 15ff., 1998.

GRUNEWALD, K., W. SCHMIDT, C. UNGER, G. HANSCHMANN, Behavior of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in soils and water of reservoir Radeburg II catchment (Saxony/Germany), *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 164, 65-70, 2001.

GOLDSBOROUGH, LG U. DJ BROWN, Dissipation of Glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water and sediments of boreal forest ponds, *Environ Toxicol Chem* 12, 1139-1147, 1993.

