

+

**Untersuchungen zur Bewertung
des Wassergefährdungspotentials
von Wirkstoffen und Formulierhilfsmitteln
von Pflanzenbehandlungs-
und Schädlingsbekämpfungsmitteln**

I

**Untersuchungen und Berechnungen
zur modellhaften Beschreibung
von Pflanzenschutzmitteln in der Sickerwasserzone
am Beispiel eines Wassereinzugsgebietes
Dipl.-Chem. Bodo Peters**

II

**Studie zur Bewertung
des Wassergefährdungspotentials
von Formulierhilfsmitteln von Pflanzenbehandlungs-
und Schädlingsbekämpfungsmitteln
Dipl.-Chem. Michael Janzen**

Diplomarbeiten 1995

**Berichte aus dem
Rheinisch-Westfälischen
Institut für Wasserchemie
und Wassertechnologie GmbH
Institut an der Gerhard-Mercator-Universität - GH Duisburg**

Band 13

**Rheinisch-Westfälisches
Institut für Wasserchemie
und Wassertechnologie GmbH**

Inhaltsverzeichnis

PETERS, B.

Untersuchungen und Berechnungen zur modellhaften Beschreibung
von Pflanzenschutzmitteln in der Sickerwasserzone
am Beispiel eines Wassereinzugsgebietes

JANZEN, M.

Studie zur Bewertung des Wassergefährdungspotentials von
Formulierhilfsmitteln von Pflanzenbehandlungs- und
Schädlingsbekämpfungsmitteln

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
1.1 Einführung in die Problematik	1
1.2 Bisherige Untersuchungen und Ziele der Diplomarbeit	2
2 Beschreibung des Untersuchungsgebietes	5
2.1 Geographische Lage	5
2.2 Flächennutzung	6
2.3 Klima und Wasserhaushalt	6
2.3.1 Niederschlag	7
2.3.2 Verdunstung	7
2.3.3 Sickerwasser	8
2.3.4 Zusammenfassung	9
2.4 Geologie und Hydrogeologie	9
3 Transportvorgänge von Pflanzenschutzmitteln im Boden	11
3.1 Hydrologie und Sickerwassertransport	14
3.2 Adsorptions- und Desorptionsvorgänge	17
3.2.1 Bodenbestandteile	17
3.2.1.1 Organische Stoffe	18
3.2.1.2 Tonminerale	19
3.2.1.3 Weitere Bodenbestandteile	19
3.2.2 Sorptionsmechanismen	20
3.2.3 Elektrostatische Wechselwirkungen und pH-Wert-Einflüsse	20
3.2.4 Mathematische Beschreibung von Sorptionsvorgängen	22
3.3 Chemische und biochemische Abbauvorgänge	25
3.4 Landwirtschaftliche Praxis und Einflüsse des Klimas auf den vertikalen Stofftransport	30
3.5 Auswirkung und Entstehung eines preferential flow (bevorzugter Fluß)	31
3.6 Zusammenfassung	34
4 Material und Methoden	36
4.1 Probenahme	36
4.1.1 Probenaufarbeitung	37

IV

4.2	Untersuchung der Boden- und Sedimentproben	38
4.2.1	Sedimentpetrographische und -physikalische Untersuchungen	38
4.2.1.1	Bestimmung der Horizonte	38
4.2.1.2	Dichtebestimmung	38
4.2.1.3	Trockenmassenbestimmung	38
4.2.1.4	Korngrößenanalyse	38
4.2.1.5	Bestimmung der Wasserhaltekapazität und der Feldkapazität	39
4.2.2	Chemische und biochemische Untersuchungen	39
4.2.2.1	Biomassenbestimmung (Bestimmung der aktuellen Atmung)	39
4.2.2.2	pH-Wert-Messung	41
4.2.2.3	Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs (C_{org})	41
4.3	Untersuchung der Sorption von PSM an Böden und Sedimenten	42
4.3.1	Auswahl und Eigenschaften der Pflanzenschutzmittel	42
4.3.2	Sorptionsversuche	43
4.3.2.1	Optimierung des Verfahrens	45
4.3.2.2	Erstellung der Adsorptionskinetiken	46
4.3.2.3	k_d -Wert-Bestimmung	46
4.3.2.4	Berechnung der k_d -Werte	46
4.3.2.5	Bestimmung der Herbizidkonzentration in der wässrigen Phase mittels HPLC	47
4.4	Modellierung des Stofftransports durch die Sickerwasserzone	49
4.4.1	PELMO	49
4.4.1.1	Einleitung	49
4.4.1.2	PELMO 1.5	50
4.4.1.3	Berechnung des Bioabbaus	52
4.4.1.4	Einfluß der Bodenfeuchte	53
4.4.1.5	Berechnung der Bodentemperaturen	53
4.4.1.6	Sorptionsvorgänge	54
4.4.1.7	Berechnung der Verflüchtigung	55
4.4.1.8	Berücksichtigung von Erosion und Run-off	56
4.4.2	VARLEACH	56
4.4.3	LEACHP	59

5	Ergebnisse	60
5.1	Ergebnisse der Boden- und Sedimentuntersuchungen	60
5.1.1	Ergebnisse aus der Bestimmung der Dichte und der Wassergehalte der Böden und Sedimente	60
5.1.2	C _{org} des Bodens und Sediments	61
5.1.3	Ergebnisse aus der Bestimmung der mikrobiellen Atmung	62
5.1.4	Ergebnisse aus Ermittlung der Korngrößenverteilung und der Feldkapazität	63
5.1.5	Ergebnisse der pH-Wert-Bestimmung	67
5.2	Ergebnisse der Sorptionsversuche	68
5.2.1	Vorversuche	68
5.2.2	Ergebnisse der k _d -Wert-Bestimmung	69
5.3	Resultate der Berechnungen der Simulationsmodelle	74
5.3.1	Eingabedaten für Simulationen mit den verschiedenen Modellen	74
5.3.2	PELMO	75
5.3.2.1	Sensitivitätsanalyse	76
5.3.2.2	PELMO-Simulationen anhand ausgewählter Szenarien	87
5.3.3	VARLEACH	91
5.3.4	LEACHP	92
5.3.5	Vergleich PELMO-VARLEACH-LEACHP	95
6	Diskussion der Ergebnisse	100
6.1	Diskussion der Boden- und Sedimentuntersuchungen	100
6.2	Diskussion der Ergebnisse der Sorptionsversuche	101
6.3	Diskussion der Simulationsergebnisse	102
6.4	Anwendbarkeit der Simulationsmodelle	110
7	Zusammenfassung und Ausblick	113
8	Literatur	116
9	Anhang	123

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Ziele der Studie	6
2	Abstract.....	8
3	Ziele der Formulierung von PSM.....	11
3.1	Stoffe, die als FHM eingesetzt werden	12
3.1.1	Tenside	13
3.1.2	Gesteinsmehle	15
3.1.3	Synthetische Kieselsäuren.....	16
3.1.4	Granulatträger	16
3.1.4.1	Trägerstoffe für Granulate vom Typ A.....	17
3.1.4.2	Trägerstoffe für Granulate vom Typ B.....	18
3.1.5	Lösungsmittel	19
3.1.6	Stabilisatoren	20
3.1.7	Entschäumer	21
3.1.8	Viskositätsregulatoren.....	21
3.1.9	Staubbinder	21
3.1.10	Hydrophobierungsmittel	22
3.1.11	Haftmittel	22
3.1.12	Konservierungsmittel.....	22
3.1.13	Biozide	22
3.1.14	Farb- und Warnstoffe	23
3.2	Zusatzstoffe	23
4	Formuliertypen	25
4.1	Mit Wasser mischbare Formulierungen.....	25
4.1.1	Wasserlösliche Konzentrate	25
4.1.2	Emulgierbare Konzentrate.....	26
4.1.3	Spritzpulver	27
4.1.4	Wasserdispergierbare Granulate	27
4.1.5	Suspensionskonzentrate	28
4.1.6	Suspoemulsionen.....	28
4.1.7	Mikrokapsel Suspensionen	29
4.1.8	ULV-Formulierungen.....	30
4.2	Formulierungen zur Anwendung in fester Form	30
4.2.1	Stäubemittel	30
4.2.2	Streumittel und Granulate	31
4.3	Trends in der Formulierung von PSM-Wirkstoffen	31
4.4	Applikationsverfahren für PSM	33
4.4.1	Applikation in flüssiger Form.....	33
4.4.2	Applikation in fester Form	34
5	Transportprozesse von FHM in Oberflächen- und Grundwässer.....	36
5.1	Transportprozesse von FHM in Oberflächengewässer	37
5.1.1	Transportprozesse von FHM über die Atmosphäre in die Oberflächengewässer	37
5.1.2	Bodenerosion durch Niederschlagswasser	38
5.2	Transportprozesse von FHM in das Sicker- und Grundwasser	39
5.2.1	Einfluß der Sickerwasserbewegung	39
5.2.2	Einfluß des Bodentyps und der Bodenbearbeitung.....	40

5.2.3	Einfluß von Adsorptions- und Desorptionsvorgängen.....	41
5.2.4	Einfluß von elektrostatischen Wechselwirkungen.....	42
5.2.5	Einfluß der Biomasse	43
5.2.6	Einfluß des Zeitpunktes der Applikation.....	43
6	Beschreibung und Umweltverhalten von ausgewählten, als FHM eingesetzten Stoffgruppen	45
6.1	Tenside.....	45
6.1.1	Biologischer Abbau von Tensiden.....	50
6.1.2	Verhalten von Tensiden in Böden	55
6.1.3	Veränderung von Bodeneigenschaften durch Tenside	56
6.2	Kohlenwasserstoffe	56
6.2.1	Biologischer Abbau von Kohlenwasserstoffen	58
6.2.2	Verhalten von KW in Böden.....	64
7	In der Praxis eingesetzte FHM.....	66
7.1	Behandlung der FHM im Rahmen der Zulassung von PSM	66
7.2	BBA-Liste 1.....	69
7.3	BBA-Liste 2.....	70
7.4	FHM-Listen der EPA.....	75
7.5	Diskussion der FHM-Listen	76
8	Bewertung des Wassergefährdungspotentials von FHM	79
8.1	Bewertung von FHM auf der Grundlage von § 19 g WHG	79
8.2	Bewertung von FHM auf der Grundlage des Bund/Länder-Arbeitskreises "Qualitätsziele" (BLAK QZ) für oberirdische Gewässer	82
8.3	Bewertung von FHM analog der Bewertung von Wirkstoffen auf der Grundlage der Trinkwasserverordnung	84
9	Gefährdungspotential von FHM für Oberflächengewässer	86
10	Gefährdungspotential von FHM für Grundwässer.....	90
10.1	Das Simulationsprogramm PELMO	90
10.1.1	Berechnung der potentiellen Evapotranspiration nach Haude....	93
10.1.2	Berechnung der Sorption	93
10.1.3	Bodentemperaturen in Abhängigkeit von der Bodentiefe.....	95
10.1.4	Berechnung der Abhängigkeit des biologischen Abbaus von der Bodenfeuchte	95
10.1.5	Berechnung der Abbaukinetik.....	96
10.1.6	Möglichkeiten der Darstellung des Stoffeintrags in das Grundwasser und der Verteilung des Stoffes im Boden.....	97
10.2	Stoffauswahlkriterien	99
10.3	Ergebnisse der Berechnungen des Versickerungsverhaltens verschiedener FHM.....	99
10.3.1	Chlorbenzol	102
10.3.2	Xylole	106
10.3.3	Biphenylenbenzylhydroxy-POE-(11)-ether.....	107
10.3.4	Methylisobutylketon.....	110
10.3.5	Dibutylphthalat	110
10.3.6	Alkyl-(C ₉ ,C ₁₀)-benzol	111
10.4	Diskussion der Berechnungsergebnisse mit PELMO	111
11	Zusammenfassung der Ergebnisse und Empfehlungen.....	114
12	Literaturverzeichnis.....	117