

Mai 2010

## Orientierende Untersuchungen von Chloridazon-Metaboliten in Oberflächengewässern

### Allgemeine Stoffinformationen

Chloridazon (oder auch Pyrazon genannt) ist ein Herbizid, welches die Photosynthese hemmt. Die Aufnahme erfolgt vorwiegend über die Wurzel. Chloridazon wird seit über 40 Jahren in Deutschland im Rübenanbau eingesetzt, insbesondere jedoch zur Unkrautbekämpfung im Zuckerrübenanbau. Im Jahr 2005 wurde es erneut für 10 Jahre zugelassen.

Der Wirkstoff Chloridazon ist bezüglich der Oberflächengewässer in der niedersächsischen Landesverordnung (Nds. GVBl. Nr. 21/2004) geregelt, d.h., es gilt zur chemischen Bewertung des ökologischen Zustands (sog. Eco-Liste bzw. flussgebietspezifische Stoffe) eine Qualitätsnorm (QN) von 0,1 µg/l, die im Jahresmittel nicht überschritten werden darf.

Vom NLWKN in den Jahren 2007 bis 2009 an 45 Überblicksmessstellen durchgeführte Untersuchungen haben überwiegend keine Auffälligkeiten bezüglich des Chloridazons erkennen lassen. Überschreitungen der QN konnten 2007 lediglich in der Aller bei Grafhorst (Jahresmittel von 0,21 µg/l) und Oker/Gr. Schwülper (Jahresmittel von 0,29 µg/l) festgestellt werden.

Ende 2006 sind in einigen Regionen Bayerns und Baden-Württembergs, sowohl im Oberflächen- als auch Grundwasser von Rübenanbaubereichen, Probleme mit den Metaboliten (Abbauprodukten) des Chloridazons festgestellt worden, nämlich Desphenyl-chloridazon (Metabolit B) und Methyl-desphenyl-chloridazon (Metabolit B1) (siehe Abb. 1). Dies hatte zur Folge, dass auch von Seiten der Hersteller vorsorglich empfohlen wurde, die Anwendung Chloridazon-haltiger Produkte im Rübenanbau vorübergehend zu reduzieren.

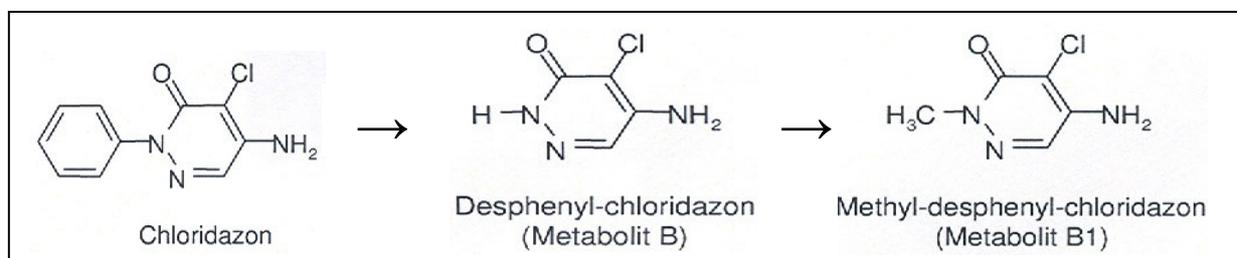


Abb. 1: Metabolisierung von Chloridazon im Boden  
(Quelle: Zweckverband Landeswasserversorgung, Betriebs- und Forschungslaboratorium, Langenau)

Um die Situation hinsichtlich der Chloridazon-Metaboliten in Niedersachsen abschätzen zu können, wurden vom NLWKN im Jahr 2007 orientierende Untersuchungen an ausgewählten Gewässern durchgeführt.

## Monitoringkonzept

Bei der Auswahl der Messstellen wurden die Gewässer berücksichtigt, die durch typische bzw. große Zuckerrübenanbauggebiete beeinflusst werden, wie z.B. der Südosten Niedersachsens (insbesondere Hildesheimer Börde) und der Raum Uelzen (Messstellen siehe Tabelle 1).

Die Probenahme wurden jeweils sowohl im Mai als auch Mitte September 2007, somit noch vor Beginn der Zuckerrübenernte, durchgeführt.

Die vom NLWKN entnommenen Wasserproben wurden vom Labor des Zweckverbands Landeswasserversorgung (LW) in Langenau (Baden-Württemberg) untersucht. Der LW hatte eine spezielle Hausmethode entwickelt, um die Metabolite, neuerdings auch B1, überhaupt erst analytisch erfassen zu können. Zur Anwendung kam ein HPLC-MS-Prüfverfahren.

## Ergebnisse der Untersuchungen

Die Ergebnisse der im Jahr 2007 durchgeführten Oberflächengewässer-Untersuchungen sind in Tabelle 1 aufgeführt und in Abbildung 2 grafisch dargestellt.

Tab. 1: Untersuchungsergebnisse von Chloridazon und der Metabolite B und B1 in Oberflächengewässern

Messstelle/Gewässer	Datum	Chloridazon [µg/l]	Desphenyl- Chloridazon (Metabolt B) [µg/l]	Methyl- Desphenyl- Chloridazon (Metabolt B1) [µg/l]
Borsumer Pass/Bruchgraben	21.05.07	< 0,05	3,2	0,76
	11.09.07	< 0,05	4,6	0,85
Peine/Fuhse	22.05.07	< 0,05	0,97	0,21
	11.09.07	< 0,05	2,9	0,36
Gr. Schwülper/Oker	21.05.07	0,07	0,41	0,08
	11.09.07	< 0,05	0,72	0,12
Brenneckenbrück/Aller	22.05.07	< 0,05	0,98	0,10
	11.09.07	< 0,05	1,4	0,15
Bienenbüttel/Ilmenau	21.05.07	< 0,05	0,64	0,06
	11.09.07	< 0,05	0,63	0,06

Aus diesen Befunden geht hervor, dass der Ausgangswirkstoff, das Chloridazon, als unauffällig anzusehen ist. Die ermittelten Konzentrationen liegen durchweg unter der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l. Lediglich in der Oker bei Gr. Schwülper konnte am 21.05.2007 ein Positivbefund (0,07 µg/l) registriert werden. Die Chloridazon-QN von 0,1 µg/l wurde somit durchweg eingehalten.

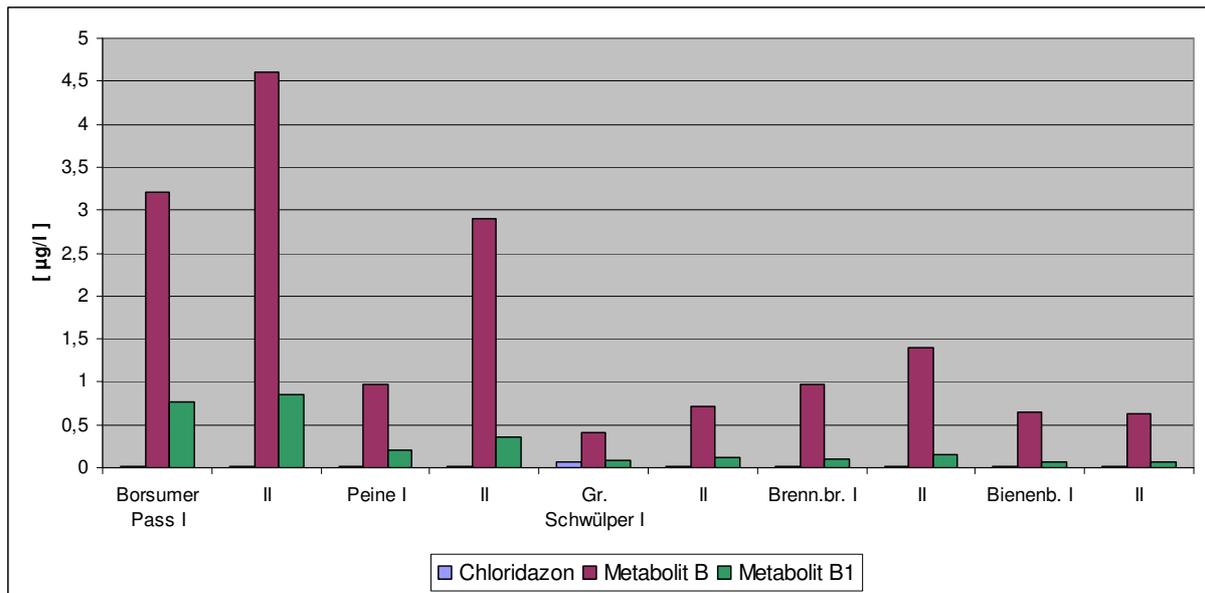


Abb. 2: Untersuchungsergebnisse von Chloridazon und der Metabolite B und B1 in Oberflächengewässern (Untersuchungen im I: Mai und II: September)

Absolut dominierend ist dagegen das Metabolit B: Im Bruchgraben beim Borsumer Pass (Nähe Hildesheim) wurde der höchste Gehalt mit 4,6 µg/l ermittelt. Auffällig ist zudem, dass die im September entnommenen Wasserproben – mit Ausnahme der Ilmenau/Bienenbüttel - deutlich höhere Gehalte als die der im Mai entnommenen aufweisen.

Die Metabolit-B1-Konzentrationen sind deutlich geringer als des Metabolits B. Im Bruchgraben/Borsumer Pass wurden die höchsten Konzentrationen, mit 0,85 µg/l bzw. 0,76 µg/, ermittelt. Bemerkenswert ist zudem, dass durchweg Positivbefunde zu verzeichnen sind.

Die im Rahmen dieser Untersuchungen ermittelten Gehalte bewegen sich in der gleichen Größenordnung, wie sie in Rübenanbaugebieten von Bayern (Bayerisches Landesamt für Umwelt) und Baden-Württemberg (Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz) festgestellt wurden.

## Fazit

Die vorliegenden orientierenden Untersuchungsergebnisse zeigen, dass das Chloridazon-Metabolit B (Desphenyl-chloridazon) durchaus in Gewässern relevant ist, die in intensiv genutzten Zuckerrübenanbaugebieten liegen. Hierbei ist insbesondere die Region der Hildesheimer Börde zu nennen. Der durch diese Region beeinflusste Bruchgraben weist die höchste gemessenen Konzentration von 4,6 µg/l auf.

Zudem hat sich gezeigt, dass die Chloridazon-Befunde als durchweg unauffällig anzusehen sind und die Septemberproben bezüglich des Metabolits B deutlich höhere Gehalte als die der Maiprobe aufweisen. Für das Auftreten dieses Phänomens kann nach Ansicht des Verfassers Folgendes ursächlich sein: Entweder wird das aufgebrachte Chloridazon im Boden sehr schnell metabolisiert, und/oder es handelt sich um Wirkstoffe, die sich über einen längeren Zeitraum (innerhalb mehrerer Jahre) im Boden angesammelt haben, bevor sie in die Oberflächengewässer gelangen.

Die Halbwertszeit des Chloridazons beträgt in Böden etwa 6 bis 8 Wochen. Eine Metabolisierung des eingesetzten Chloridazons wird somit innerhalb der für Zuckerrüben relevanten Vegetationsperiode (von der Saat Ende März/Anfang April bis zur Ernte ab Mitte

September) sicherlich stattfinden. Ob jedoch innerhalb dieses Zeitraums eine annähernd vollständige Metabolisierung des Chloridazons stattfinden kann, wie durch die vorliegenden Untersuchungsergebnisse von (fast) durchweg  $< 0,05 \mu\text{g/l}$  festgestellt, ist jedoch fraglich. Zudem wären die relativ hohen Metabolit-B-Befunde ein Indiz dafür, dass die ursprüngliche Chloridazonbelastung dann ebenfalls deutlich erhöht gewesen sein muss. Diese relativ hohen Chloridazongehalte müssten dann innerhalb eines Zeitraums von nur wenigen Monaten vollständig ( $< 0,05 \mu\text{g/l}$ ) metabolisiert worden sein. Die genannten Aspekte lassen somit vermuten, dass eher der Eintrag durch sog. „Altlasten“ relevant ist.

Die maximal ermittelte Metabolit-B-Konzentration von  $4,6 \mu\text{g/l}$  ist als vergleichsweise (und auch „gefühlsmäßig“) hoch anzusehen. Eine fundierte Bewertung kann aufgrund fehlender Umweltqualitätsnormen, die sich auf die aquatischen Lebensgemeinschaften beziehen, zurzeit jedoch nicht durchgeführt werden.

Es wird von daher dringend empfohlen, auf der Basis von entsprechenden toxikologisch-ökologischen Untersuchungen nach den Kriterien der EG-Wasserrahmenrichtlinie (Anhang 5) Umweltqualitätsnormen zu konzipieren und gesetzlich festzulegen. Auf dieser Grundlage wäre zu entscheiden, ob umfangreichere Untersuchungen in Niedersachsen durchzuführen sind. Auf jedem Fall sollte auch weiterhin eine regelmäßige Untersuchung der Chloridazon-Metabolite in den betroffenen Oberflächengewässern stattfinden, um die zeitliche Entwicklung der Gehalte einschätzen und dokumentieren zu können.

Dr. Dieter Steffen  
Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft,  
Küsten- und Naturschutz (NLWKN)  
Betriebsstelle Hannover-Hildesheim  
An der Scharlake 39  
31135 Hildesheim  
e-Mail: [Dieter.Steffen@nlwkn-hi.niedersachsen.de](mailto:Dieter.Steffen@nlwkn-hi.niedersachsen.de)  
Internet: [www.nlwkn.de](http://www.nlwkn.de)