

# **Sorption and leaching of glyphosate on partly sealed urban areas**

vorgelegt von  
Diplom-Umweltwissenschaftlerin  
Eva Klingelmann  
aus Bielefeld

Von der Fakultät VI - Planen Bauen Umwelt  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Martin Kaupenjohann

Gutachter: Prof. Dr. Gerd Wessolek

Gutachter: Prof. i.R. Dr. Wilfried Pestemer

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24. April 2009

Berlin 2009

D 83

## Zusammenfassung

Anlass für die Untersuchungen war der Einsatz des Herbizids Glyphosat zur Unkrautbekämpfung auf Gehwegen in Berlin durch die Berliner Stadtreinigungsbetriebe. Im Gegensatz zu zahlreichen Untersuchungen zum Verhalten von Glyphosat im landwirtschaftlichen Bereich fehlen Untersuchungen zur Verlagerung im städtischen Bereich. Da das für den Gehwegbau eingesetzte Material, wie z.B. Grobsand, geringere Sorptionskapazitäten für Glyphosat als landwirtschaftliche Böden aufweist, war das Ziel dieser Arbeit abzuschätzen, ob nach Applikation auf teilversiegelten Gehwegen die Gefahr einer Verlagerung von Glyphosat in tiefere Schichten besteht.

Dazu wurde nach einer grundlegenden Charakterisierung des Fugenmaterials das Verhalten von Glyphosat auf vier methodischen Ebenen untersucht:

- (1) Sorptionsbatchexperimente mit Fugenmaterial von Berliner Gehwegen,
- (2) ein Freilandversuch mit teilversiegelten Lysimetern,
- (3) Säulenversuche mit Material des Lysimeters und Fugenmaterial eines Gehwegs,
- (4) ökotoxikologische Versuche mit dem Wurm *Lumbriculus variegatus*.

Da auf teilversiegelten Flächen das Fugenmaterial, das Material zwischen den Pflastersteinen, teilweise der einzige Versickerungspfad ist, spielt es eine entscheidende Rolle beim Eintrag von Schadstoffen in den Boden bzw. das Grundwasser. Es konnte gezeigt werden, dass die obere 0-1 cm Schicht aufgrund von urbaner Deposition (z.B. Feinstäube, Ruß, Bremsenabrieb, Laub, Kot) gegenüber der unteren 1-5 cm Schicht deutlich veränderte physiko-chemische Eigenschaften (u.a. erhöhte Gehalte an organischem Kohlenstoff, dithionit- und oxalat-extrahierbarem Eisen, Schwermetallen und Black Carbon) aufweist. Mit Hilfe der Batchversuche konnte eine signifikant höhere Sorptionskapazität der 0-1 cm Schicht gegenüber der 1-5 cm Schicht für Glyphosat nachgewiesen werden. Die städtische Deposition erhöht somit die Sorptionskapazität des Fugenmaterials für Glyphosat und wirkt wie ein Filter, allerdings konnte kein signifikanter Zusammenhang zwischen den untersuchten Parametern und der Sorptionskapazität des oberen Fugenmaterials festgestellt werden.

Um die Verlagerung von Glyphosat unter realitätsnahen Bedingungen zu untersuchen, wurden Freilandversuche mit teilversiegelten Lysimetern durchgeführt, die entsprechend den Vorschriften für den Wegebau in Deutschland befüllt und mit unterschiedlichen, im kommunalen Bereich üblichen Belägen [Gehwegplatten (S95), Kleinsteinpflaster (S50), wassergebundene Wegdecke (L)] bedeckt waren. 24 Stunden nach der Applikation einer 10%igen Roundup Ultra-Lösung mit dem Walzenstreichgerät Rotofix wurden die Lysimeter

künstlich berechnet. Im Sickerwasser der teilversiegelten Lysimeter S95 und S50 wurden unerwartet hohe Konzentrationen von Glyphosat gemessen. Eine Höchstkonzentration von  $> 1000 \mu\text{g L}^{-1}$  wurde im Sickerwasser von Lysimeter S95 beobachtet. Insgesamt wurden fast 60% der aufgetragenen Menge an Glyphosat als Wirkstoffäquivalent (Summe Glyphosat und Abbauprodukt AMPA) im Sickerwasser dieses Lysimeters wiedergefunden. Auch in dem zweiten teilversiegelten Lysimeter (S50) war mit insgesamt 10% der applizierten Menge ein hoher Austrag an Glyphosat und des Abbauprodukts AMPA zu verzeichnen.

Aufgrund der durchgeführten Tracerversuche (Bromid + Brilliant Blue) konnte eine Verlagerung des Herbizids durch präferentielles Fließen nachgewiesen werden. Wegen der Teilversiegelung der Oberfläche mit Pflastersteinen nahmen nur 50% der Bodenmatrix der Lysimeter S50 und S95 am Fließgeschehen teil. Zusätzlich zu der Verlagerung über präferentiellen Fluss wurde eine Verlagerung über Matrixfluss vermutet.

Zur Untersuchung der Verlagerung von Glyphosat im Gehwegmaterial unter kontrollierten Laborbedingungen, insbesondere zur Überprüfung der im Lysimeterversuch vermuteten Verlagerung von Glyphosat durch Matrixfluss, wurden Säulenversuche mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem Glyphosat mit realistischer Applikations- und Berechnungsrate durchgeführt. Dazu wurden vier Edelstahlsäulen 11 cm hoch mit

- a) Material des Lysimeterversuchs (L) und
- b) Material von einem Gehweg (P) befüllt.

Während der 117 Tage des Säulenversuchs wurde in den mit Gehwegmaterial befüllten Säulen P kein Durchbruch von Glyphosat oder seines Abbauproduktes ins Sickerwasser beobachtet. Dies ist auf den, im Gegensatz zum Grobsand der Lysimeter, hohen Sorptionskoeffizienten ( $K_f$ ) des Materials ( $K_f = 26,3 \text{ mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ kg}^{-1}$ ) zurückzuführen. Im Gegensatz dazu wurden über den gesamten Versuchszeitraum in den mit dem Grobsand der Lysimeter ( $K_f = 5,1 \text{ mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ kg}^{-1}$ ) befüllten Säulen L ca. 33% der applizierten Menge als Wirkstoffäquivalent mit dem Sickerwasser ausgetragen. Im Sickerwasser wurden Höchstkonzentrationen von  $> 400 \mu\text{g L}^{-1}$  gemessen. Da ein präferentielles Fließen aufgrund des Bromid-Fließverhaltens ausgeschlossen werden konnte, bestätigte sich die Vermutung, dass ein Austrag von Glyphosat und dessen Abbauprodukten im Grobsand auch über Matrixfluss stattfindet. Die Durchbruchkurven wurden mit dem numerischen Transportmodell HYDRUS-1D angepasst. Die beste Anpassung wurde bei einem Modell mit zwei Domänen und nicht-linearer Sorption, mit einem  $K_f \leq 1 \text{ mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ kg}^{-1}$ , erreicht. Der für den Grobsand aus den Durchbruchkurven der Säulenversuche errechnete  $K_f$  Wert ist damit eine Größenordnung kleiner als der im Batchexperiment bestimmte.

Die ökotoxikologischen Untersuchungen wurden in einem sedimentlosen System mit dem Wurm *Lumbriculus variegatus* mit sublethalen Konzentrationen von  $0,05 - 5 \text{ mg L}^{-1}$  über vier Tage durchgeführt. Dabei wurde die Bioakkumulation und die Effekte von Glyphosat und

seiner Formulierung Roundup Ultra auf Biotransformations- und Antioxidationsenzyme getestet. Sie zeigen, dass Glyphosat trotz seines hydrophilen Charakters in den Organismen akkumuliert und dadurch eine erhöhte Aktivität von Antioxidations- (SOD) und Biotransformations-Enzymen (sGST) bewirkt. Die Reaktion der Organismen war für die reine Glyphosat Substanz geringer als für die Formulierung Roundup Ultra, was darauf hindeutet, dass die Formulierung Roundup Ultra aufgrund ihrer Zusatzstoffe eine größere ökotoxikologische Relevanz aufweist als Glyphosat selber.

Diese Arbeit zeigt, dass die Verlagerung von Glyphosat auf teilversiegelten Flächen nicht ausgeschlossen werden kann: Zum einen aufgrund von präferentiellen Fließwegen unter teilversiegelten Flächen und zum anderen aber auch aufgrund der geringen Sorptionskapazitäten der für den Gehwegbau eingesetzten Materialien, die zu einer Verlagerung über Matrixfluss führen können. Daher sollte der Einsatz von Glyphosat im städtischen Bereich neu überdacht werden.