

Chancen und Risiken von Nitrifikations- und Ureaseinhibitoren für den Gewässerschutz DVGW INHIBIT

Abschlussbericht

Dr. Christine Kübeck, Ursula Karges

IWW, Mülheim

Sebastian Sturm, Dr. Marco Scheurer, Karsten Nödler

TZW, Karlsruhe

Dr. Richard Beisecker, Theresa Seith

IfÖL, Kassel

Dr. Sondra Klitzke

UBA, Berlin

Herausgeber

DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.

Technisch-wissenschaftlicher Verein

Josef-Wirmer-Straße 1–3

53123 Bonn

T +49 228 91885

F +49 228 9188990

info@dvwg.de

www.dvgw.de

**Chancen und Risiken von
Nitrifikations- und Ureaseinhibitoren
für den Gewässerschutz
DVGW INHIBIT**

Abschlussbericht

April 2022

DVGW-Förderkennzeichen W 201917

Zusätzlich gefördert durch:

OOWV

Harzwasserwerke

Stadtwerke Düsseldorf

Zusammenfassung

Als stabilisierter Stickstoff werden Düngemittel beschrieben, denen chemische Wirkstoffe - sogenannte Nitrifikations- und/oder Ureasehemmer (Inhibitoren) - zugesetzt werden, welche die oxidative Umwandlung von Ammonium bzw. Amid-Stickstoff zu Stickoxiden bzw. Nitrat verzögern können. Damit soll eine längere Pflanzenverfügbarkeit des Stickstoffs ermöglicht und Stickstoffverluste durch Entgasung oder Auswaschung aus der Bodenzone vermindert werden. Seit der Untersuchung von Scheurer et al. [1] hat sich die Anzahl in Deutschland zugelassener Stickstoffinhibitoren auf zehn verdoppelt. Vor dem Hintergrund steigender Positivbefunde in Gewässern, sowie der inzwischen gesetzlich verpflichtenden Anwendung (UI) beim Einsatz von Harnstoff als Dünger, wurden die Chancen und Risiken, die aus der flächenhaften Anwendung solcher teils neuartiger Wirkstoffe in der Landwirtschaft für den Gewässerschutz entstehen, mit verschiedenen methodischen Ansätzen untersucht.

In einer Literaturrecherche wurden das Umweltverhalten und die rechtlichen Rahmenbedingungen der Wirkstoffe zusammengefasst. So zeigte sich dass, nach DüMV [2] mehr Wirkstoffe als nach EU-Verordnung [3] zugelassen sind. Die Gültigkeit von nationalem Düngemittelrecht, EU-Düngeverordnungen und die aufgrund des freien Warenverkehrs relevanten nationalen Rechte aller EU-Binnenmarktstaaten führt zu einer Intransparenz der am Markt erhältlichen Düngeprodukte und Wirkstoffe. Es gibt kein öffentlich zugängliches Produktverzeichnis oder Behördenregister. Für die Produkte werden Wirkstoffe angegeben, jedoch besteht keine Deklarationspflicht zu den Wirkstoffgehalten. Zudem wurde ein Austausch von Wirkstoffen in den Produkten registriert – oft jedoch unter Beibehaltung des Handelsnamens.

Für die in Deutschland nach DüMV [2] zugelassenen Wirkstoffe wurden die relevanten Informationen in Form von Steckbriefen zusammengefasst. Es zeigt sich hierbei eine sehr inkonsistente Datenlage. Im Grundwasser erfolgt derzeit kein flächendeckendes Monitoring. In einer Untersuchung der Fließgewässer Niedersachsens wurden keine Befunde für die Wirkstoffe 2-NPT und NBPT (UI) sowie 3-MP und DMPP (NI) festgestellt. Dahingegen zeigten sich zum Teil hohe Konzentrationen von DCD und Triazol (NI). Eine Zuordnung der Eintragsquelle aufgrund der Nutzung dieser Wirkstoffe in anderen Industriezweigen ist jedoch nicht möglich.

Die Untersuchungen im Forschungsprojekt zeigten für Nitrifikationsinhibitoren eine hohe Stabilität und geringe Sorptionsneigung im Boden. Die Stabilität der Ureasinhibitoren ist dahingegen stark von den pH-Bedingungen abhängig. In Lysimeterversuchen wurde lediglich für Triazol eine Verlagerung im Boden festgestellt, was sich im Praxisversuch aber nicht zeigte. In der Uferfiltratpassage erfolgt ein mikrobieller Abbau, jedoch wurden die meisten Wirkstoffe noch in 1,5 m Tiefe nachgewiesen. Damit zeigt sich v. a. über die Uferfiltration ein relevanter Eintragspfad in das Grundwasser. Zu beachten ist, dass im Projekt die Experimente nur für ausgewählte Umweltbedingungen und Wirkstoffe durchgeführt wurden.

Eine generalisierte Empfehlung für oder gegen den Einsatz von Stickstoffinhibitoren in Verbindung mit Düngeanwendungen ist vor diesen Gesichtspunkten weder auf Grundlage der im Projekt durchgeführten Untersuchungen noch auf Basis der Erkenntnisse aus der Literaturrecherche uneingeschränkt möglich. Die Ergebnisse zeigen, dass mögliche Risiken und Chancen, die sich aus ihrer Nutzung für die Wasserversorgung ergeben können, wirkstoffspezifisch und in Abhängigkeit von den Bedingungen vor-Ort abgewogen werden müssen. Es besteht erheblicher Forschungsbedarf v. a. hinsichtlich der mikrobiellen Bedingungen und Einflussfaktoren im Boden, die den Wirkstoffabbau bestimmen sowie hinsichtlich der relevanten Eintragspfade der Wirkstoffe in Gewässer. Hierzu sind weitere Forschungsarbeiten erforderlich.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Wirkprinzip.....	3
1.1 Emissionsminderungsmaßnahmen	5
2 Wirkstoffe, Zulassung und Rechtlicher Rahmen	7
2.1 Zulassung von Nitrifikations- und Ureaseinhibitoren	7
2.2 Wirkstoffe und Metabolite	9
2.2.1 NBPT	10
2.2.2 NPPT	11
2.2.3 Dicyandiamid (DCD)	11
2.2.4 Nitrapyrin	12
2.2.5 MPA.....	12
2.2.6 DMPSA.....	13
2.3 Handelsprodukte und Applikationsmengen	13
2.4 Potentielle weitere Eintragsquellen	17
3 Stoffverhalten im Boden - Literaturdatenbank.....	19
3.1 Auswertung der Datenbank/ Literatur (IWW).....	19
3.1.1 Effektivität	21
3.1.2 Untersuchung der Einflussgrößen auf die Effektivität	22
3.1.2.1 Bodenfaktoren.....	22
3.1.2.2 Mobilität der Inhibitoren und Kollokation mit Ammonium	24
3.1.2.3 Persistenz	25
3.1.2.4 Düngung	26
3.2 Umweltbefunde im Grund- und Oberflächenwasser - Datenbank.....	27
4 Orientierende Vorversuche im Rahmen der Methodenentwicklung zum Nachweis von NUI	29
4.1 Entwicklung einer Nachweismethode.....	29
4.2 Untersuchung der Hydrolysestabilität.....	30
4.3 Untersuchung des Abbauverhaltens in Böden	31
4.4 Untersuchung der Sorptionsneigung.....	32
5 Experimentelle Untersuchungen.....	34
5.1 Verlagerungsverhalten in der ungesättigten Zone (Bodenzone).....	34
5.1.1 Voruntersuchungen - Gefäßversuche	34
5.1.1.1 Ansetzen und Durchführung der Gefäßversuche.....	38
5.1.1.2 Ergebnisse der Gefäßversuche - Wiederfindung im Bodeneluat	39
5.1.1.3 Qualitätssicherung der Analysen.....	41
5.1.1.4 Fazit der Gefäßversuche.....	41
5.1.2 Verlagerungsverhalten in der ungesättigten Zone	42
5.1.2.1 Laborlysimeteranlage	42
5.1.2.2 Ergebnisse der Lysimeterversuche	46
5.1.2.3 Fazit der Laborlysimeterversuche	49
5.1.3 Feldlysimeterversuche	49
5.1.3.1 Ergebnisse der Feldversuche.....	51

5.1.3.2	Fazit der Feldlysimeterversuche.....	53
5.2	Feldversuch und Wirkstoffwiederfindung unter Praxisbedingungen	54
5.2.1	Ergebnisse der Feldversuche	56
5.2.2	Fazit der Feldversuche	58
5.3	Verbleib von Nitrifikations- und Ureasehemmern bei der Uferfiltration	59
5.3.1	Säulenexperimente	59
5.3.2	Batchversuche	65
5.3.3	Zusammenfassende Diskussion und Schlussfolgerung	65
6	Untersuchung des Umweltverhaltens von NI -Befundaufklärung	68
7	Identifizierung von Risiken und Ableitung von Maßnahmen und Handlungsempfehlungen.....	70
7.1	Wasserwirtschaftlichen Einordnung der Wirkstoffe	70
7.1.1	NBPT	70
7.1.2	NPPT	71
7.1.3	2-NPT	71
7.1.4	DCD.....	72
7.1.5	DMPP	72
7.1.6	3-MP	74
7.1.7	Triazol.....	74
7.1.8	MPA.....	74
7.1.9	DMPSA/Nitrapyrin.....	75
7.2	Fazit	75
8	Schlussfolgerungen und Ausblick	77
9	Ergänzende Darstellung - Entwicklung einer analytischen Methode zum Nachweis von Nitrifikations- und Ureaseinhibitoren in Grundwässern und Böden und orientierende Voruntersuchungen	80
9.1	Auswahl der NUI und verwendete Chemikalien	80
9.2	Synthese von ¹⁵ N ₂ -3,4-DMP	81
9.3	Analytik der NUI in wässrigen Proben mittels Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS)	81
9.4	Probenlagerung und Partikelentfernung.....	82
9.4.1	Ergebnisse der Stabilitätsversuche	83
9.5	Entwicklung eines neuen Messverfahrens für Bodeneluat	85
9.5.1	Ergebnisse der Versuche zur Robustheit der PGC-Säule gegenüber unverdünnten Bodeneluat und Eignung anderer chromatographischer Säulen	87
9.6	Probenaufreinigung mittels Festphasen-Kartuschen und Fällung von Huminstoffen.....	89
9.6.1	Ergebnisse der Aufbereitung von Bodeneluatproben	91
9.7	Entwicklung einer Elutionsmethode für NUI aus Böden	93
9.7.1	Ergebnisse der Validierung der Elutionsmethode aus Böden.....	94
9.8	Abbau in Böden (siehe Kapitel 4.3).....	96
9.9	Zusammenfassung	96
10	Literaturverzeichnis	97
11	Abkürzungsverzeichnis.....	104

12	Abbildungsverzeichnis.....	105
13	Tabellenverzeichnis.....	107
	Anhang.....	109