

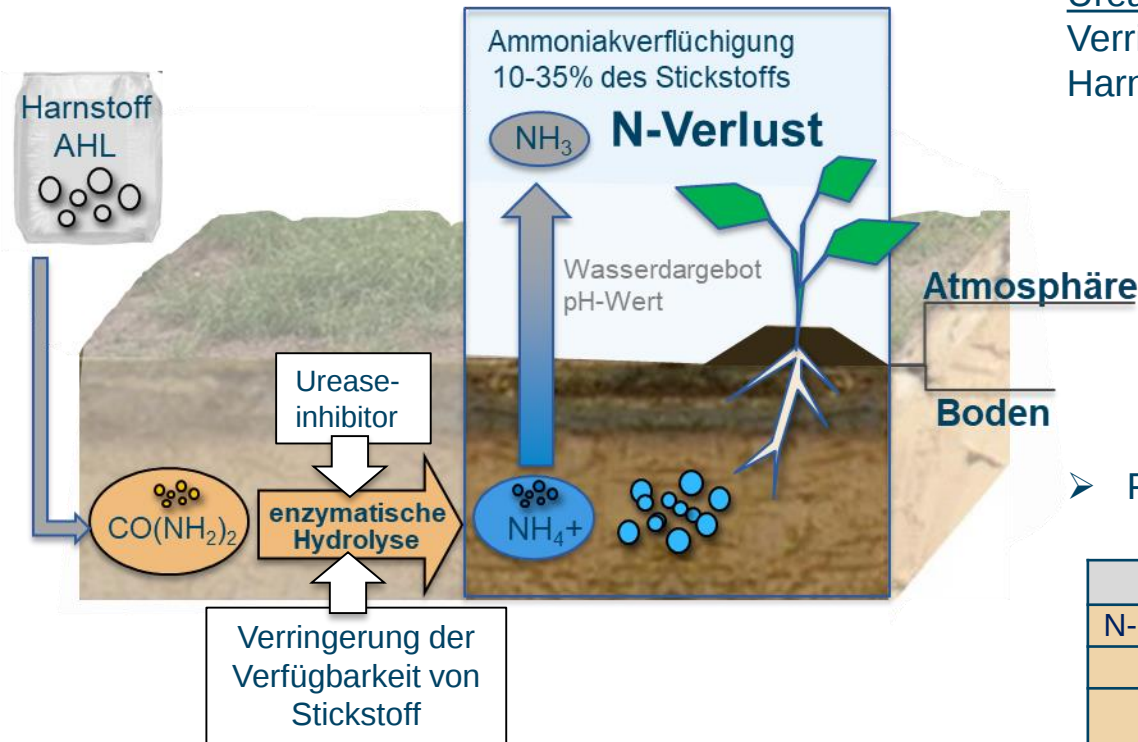
VORKOMMEN UND BELASTUNGEN VON NI/UI IN DEN UMWELTMEDIEN BODEN UND WASSER

UREASE- UND NITRIFIKATIONSINHIBITOREN

UBA Fachtagung zur Umweltbewertung von
Düngemittelzusatzstoffen

Online-Veranstaltung/27.9.2021

Dr. C. Kübeck



Definition (EU-Verordnung EU 2019/1009)

Ureasehemmstoff

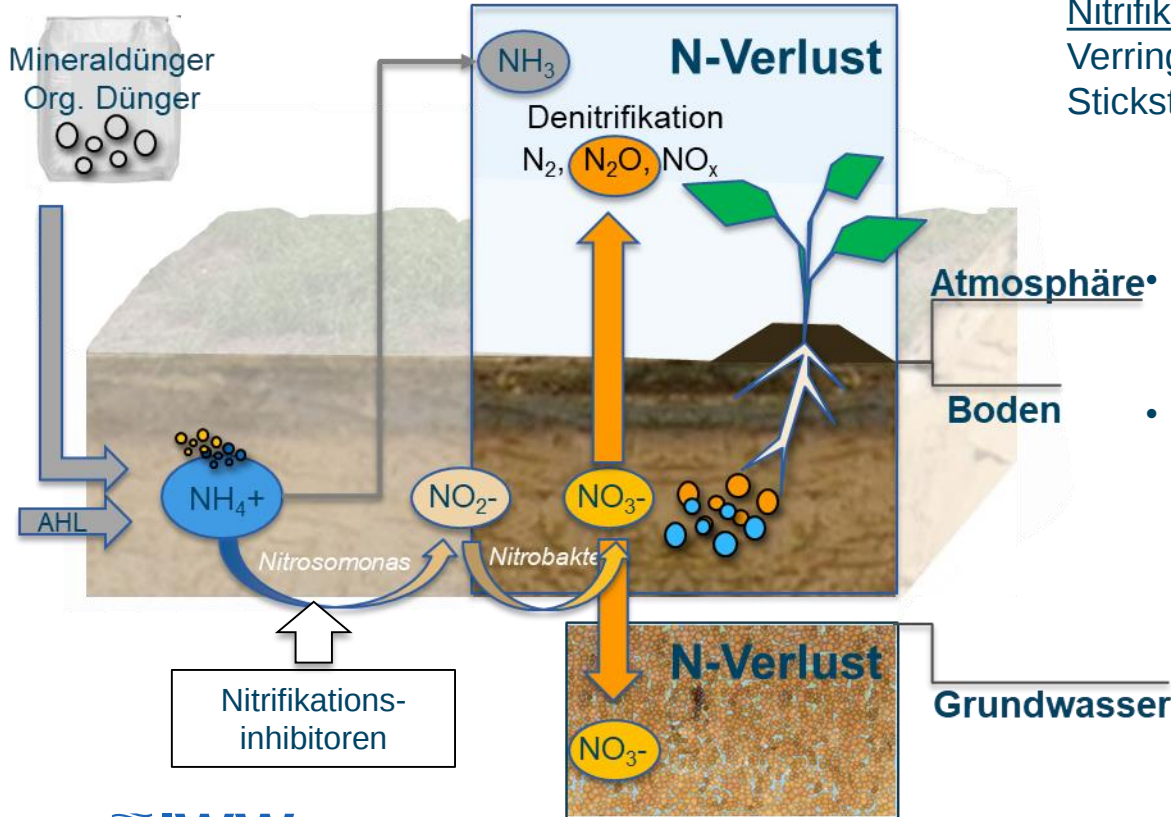
Verringerung der Hydrolysegeschwindigkeit des Harnstoffs um 20%

- Unterdrückung des Enzyms Urease (Bakterien, Pilze)
- Nur Zulassung von Wirkstoffen mit bakteriostatischen Effekt (Wachstumshemmend)

➤ Phosphorsäurediamide

Wirkstoff	Abk.
N-(2-Nitrophenyl)phosphorsäuretriamid	2-NPT
N-Butyl-thiophosphorthriamid	NBPT
N-Propylthiophosphorthriamid	NPPT

Wirkungsweise



Definition (EU-Verordnung EU 2019/1009)

Nitrifikationshemmstoff:

Verringerung des Oxidationsfaktors von NH_4 -Stickstoff um 20%

- Hemmung des Enzyms Ammoniummonooxygenase AMO (Nitrosomonas)
- Nur Zulassung von Wirkstoffen mit bakteriostatischen Effekt (Wachstumshemmend)

7 Nitrifikationsinhibitoren und 3 Ureaseinhibitoren (DüMV)

Wirkstoff	Abkürzung	Formel	Zulassung gemäß DüMV (2019)
Dicyandiamid	DCD	C ₂ H ₄ N ₄	vor 2003
3-Methylpyrazol	3-MP	C ₄ H ₆ N ₂	vor 2003
1H-1,2,4-Triazol	Triazol	C ₂ H ₃ N ₃	2003
3,4-dimethyl-1H-pyrazole	DMPP	C ₅ H ₈ N ₂	2003
3,4-Dimethylpyrazolphosphat		C ₅ H ₁₁ N ₂ PO ₄	
N-((3(5)-Methyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl)acetamid	MPA	C ₇ H ₁₁ N ₃ O	2015
Nitrapyrin [2-chloro-6-(trichloromethyl)pyridin]	Nitrapyrin	C ₆ H ₃ Cl ₄ N	2015
Isomerengemisch aus 2-(4,5-Dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)bernsteinsäure und 2-(3,4-Dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)bernsteinsäure	DMPSA	C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₄	2019
			Derzeit kein Produkt auf dem Markt
N-(2-Nitrophenyl)phosphorsäuretriamid	2-NPT	C ₆ H ₉ N ₄ O ₃ P	2008
N-Butyl-thiophosphorthriamid	NBPT	C ₄ H ₁₄ N ₃ PS	2015
N-Propylthiophosphorthriamid	NPPT	C ₃ H ₁₂ N ₃ PS	2015

Einsatz von Urease- und Nitrifikationsinhibitoren

Chancen:

- Verminderung der Stickstoff-Emissionen

Risiken:

- Flächenhafter Eintrag der Wirkstoffe in die aquatischen Umwelt (Grund- und Oberflächenwasser)

Klimaschutz

- Reduktion der Emission von Klimagasen (u.a. Lachgas zu 80% und Ammoniak aus der Landwirtschaft)
- **Gesetzlich vorgeschriebener Einsatz von Ureasinhibitoren mit Novellierung der Düngeverordnung ab 1.2.2020**

Verfehlung der Umweltziele der Wasserrahmenrichtlinie

- Wissenschaftliche Dienst des Deutschen Bundestags (06.01.2017) weist darauf hin, dass die damals gültige Düngeverordnung nicht ausreichend ist, um eine Reduzierung (und Vorbeugung) des Nitratreintrags aus der Landwirtschaft zu erreichen. Als Konsequenz hieraus „...*scheinen sog. Stickstoffstabilisatoren, wie Nitrifikations- und Ureaseinhibitoren als Emissionsminderungsmaßnahmen einen noch größeren Stellenwert zu erlangen*“.

Projektteam

IWW: Dr. C.Kübeck (Koordination)

TZW: Dr. S.Sturm, Dr. M.Scheurer

IfÖL: Dr. R.Beisecker

UBA: Dr. S.Klitzke

Assoziierte Partner: Wasserversorgungsunternehmen

Projektbegleitung

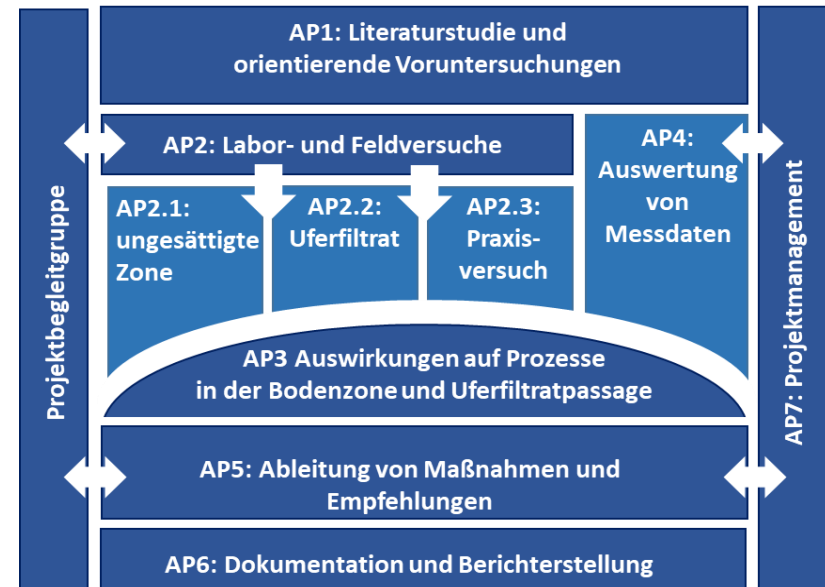
DVGW: Dr. S.Schwarz, Dr. D.Petry, Dr. M.Keller

NLWKN: Dr. M.Schaffer, DLG: Dr. K.Erdle, MVV Netze: K.Böttcher

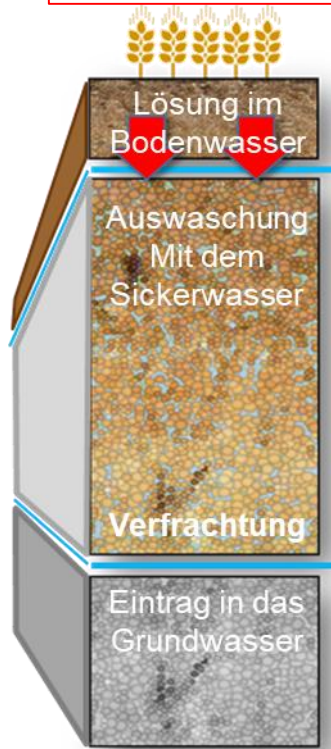
Ziel des Projektes

- **Schaffung einer konsistenten Datenbasis** zur Identifikation von Anwendungsbedingungen und Risikofaktoren beim Einsatz der Wirkstoffe in der Landwirtschaft.
- **Feld- und Laborversuche** zur Untersuchung der Auswaschung aus der Bodenzone (*in Arbeit*)

Vorkommen und Belastungen von NI/UI in den Umweltmedien Boden und Wasser



Applikation



Welche Mengen an Wirkstoff werden in der Umwelt ausgebracht?

■ Produktdatenbank

- Keine Angaben der Hersteller zu Wirkstoffkonzentrationen in den Produkten
- Keine Informationen zu Verkaufsmengen (*& eingeführte Produkte*) (UI: Inlandsabsatz von Harnstoffdüngern mit einem Marktanteil von 17%)

➤ Eine flächenhafte Bilanzierung der Ausbringungsmengen ist nicht möglich

Näherungsansatz:

- Überblick über zugelassene Mindest- und Maximalwirkstoffgehalt (DüMV / EU Verordnung)

DVGW INHIBIT - Zugelassene Wirkstoffgehalte

	DüMV (2019)			EU-Verordnung (EG) Nr.2003/2003		
	Mindestanteile in % bezogen auf Gesamtgehalt an Ammonium-, Carbamid-, und Cyanamid-Stickstoff			Niedrigster und höchster Hemmstoffgehalt in Gewichtsprozent des Gesamtstickstoffs, der als Ammoniumstickstoff und Harnstickstoff vorhanden ist		
Abkürzung	Reinstoff	Gemisch		Reinstoff	Gemisch	
DCD	10	7.7	mit Ammoniumthiosulfat (1:1.604)	2.25-4.5		
		2.0	mit 3-MP (15:1)		2.0-4.0	mit 1 H-1,2,4-Triazol (10:1)
		2.0	mit 1 H-1,2,4-Triazol (10:1)			
3-MP	-	max 0.5	mit Dicyandimid (1:15)	-	-	-
Triazol	-	0.2	mit 3-MP (2:1)	-	0.2-1.0	mit 3-MP (2:1)
DMPP	0.8	-	-	0.8-1.6	-	-
MPA	0.05 max. 0.4	-	-	-	-	-
Nitrapyrin	max. 500 g/ha a	-	-	-	-	-
DMPSA	0.8 max. 1.6	-	-	0.8-1.6	-	-
2-NPT	0.04 - 0.15			0.04-0.15		
NBPT	-	0.02-0.2	mit NPPT (3:1)	0.09-0.20	0.02-0.3	mit NPPT (3:1)
NPPT	-		mit NBPT (1:3)	-		mit NBPT (1:3)

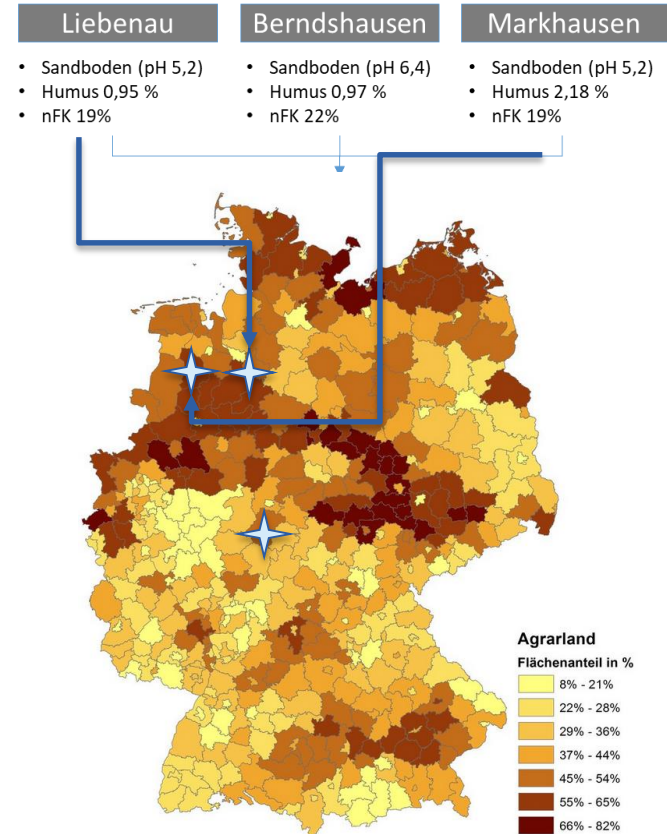
- Vergleichsweise geringe Anteil für Ureaseinhibitoren
- Verkauf von Produkten mit einer Zulassung aus anderen Ländern ist erlaubt

Untersuchung der Wirkstoffwiederfindung im Bodeneluat

Unterstützt durch LTZ Augustenburg Karlsruhe

Versuchsdurchführung Gefäßversuche

- Gewinnung von Bodenproben von drei Testfeldern



DVGW INHIBIT – Wiederfindungsrate Bodeneluat

Untersuchung der Wirkstoffwiederfindung im Bodeneluat

Unterstützt durch LTZ Augustenburg Karlsruhe

Versuchsdurchführung Gefäßversuche

- Gewinnung von Bodenproben von drei Testfeldern
- Dotierung der Hemmstoffe zu den Bodenproben (Nutzung von Produkten mit praxisüblichen Aufwandmengen)
- Analyse des Bodeneluats
 - nach Auftrag
 - nach 7 Tagen

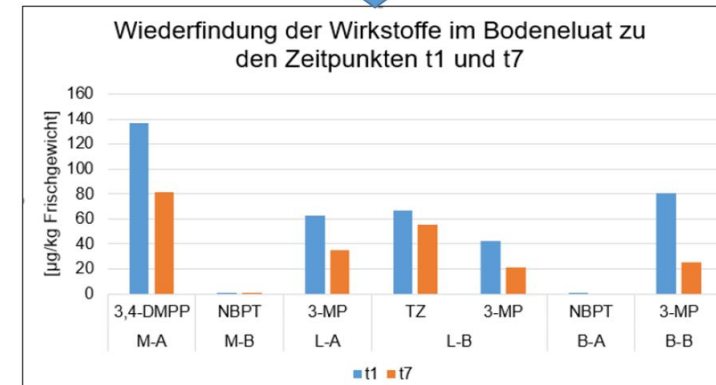
Ergebnisse:

- Nachweis der Nitrifikationsinhibitoren auch nach 7 Tagen
- Sehr geringe Konzentrationen für Ureaseinhibitoren bereits am Tag des Auftrags aufgrund geringen Aufwandsmengen und schnelle Hydrolyse (bei geringen Boden-pH-Werten)

Liebenau	Berndshausen	Markhausen
• Sandboden (pH 5,2) • Humus 0,95 % • nFK 19%	• Sandboden (pH 6,4) • Humus 0,97 % • nFK 22%	• Sandboden (pH 5,2) • Humus 2,18 % • nFK 19%



PIADIN (neu: MPA, 3-MP)
PIADIN (alt: Triazol, 3-MP)
Vizura (DMPP)
LIMUS (NBPT, NPPT)



Welchen Einfluss haben verschiedene Umweltbedingungen auf das Umweltverhalten von Nitrifikations- und Ureaseinhibitoren?

■ Literaturdatenbank

- Science direct: „nitrification inhibitor“ => 2.230 Einträge
„urease inhibitor“ => 17.440 Einträge
- Filter nach Erscheinungsjahr, Umweltbedingungen, Wirkstoff
- 123 Datenbankeinträge aus 49 Studien

Untersuchungs- schwerpunkte

- **Effektivität**
- Mobilität
- Persistenz
- Ökotoxizität



Welchen Einfluss haben verschiedene Umweltbedingungen auf das Umweltverhalten von Nitrifikations- und Ureaseinhibitoren?

■ Literaturdatenbank

- Geringe Vergleichbarkeit aufgrund sehr unterschiedlicher Experimentdesigns
- Variabilität der exogenen Faktoren, Bewirtschaftungsmaßnahmen und Methodik
- Nicht für jeden Wirkstoff sind Untersuchungen vorhanden



- **Effektivität**
- **Mobilität**
- **Persistenz**
- **Ökotoxizität**



Exogene Faktoren	Bewirtschaftungsmaßnahmen	Methodik
Klimatische Bedingungen • Jahreszeit • Niederschlag • Temperatur	Düngung • Düngform • Düngemenge • Düngegaben	Probenahme • Ort • Bodentiefe • Zeitpunkt
Boden • pH • Textur • Organische Substanz • Mineralischer Stickstoff • Bodenorganismen	Inhibitor • Produkt • Applizierte Menge • Ausbringungsform/Einarbeitung	Analyseverfahren
	Vegetation/Fruchtfolge	Replikate
	Bewässerung	Experimentart

Mobilität hängt von den Eigenschaften der Wirkstoffe und den Umweltbedingungen ab:

Bsp. Boden

■ **Boden pH-Wert**

Allgemein: Höhere Wirksamkeit von Inhibitoren auf basische/neutrale Böden im Vergleich zu sauren Böden

Bsp. NBPT: Bei geringeren pH-Werten ergeben sich höhere Abbauraten von NBPT und damit geringeres Auswaschungsrisiko aber auch geringere Wirkdauer

■ **Humus-Gehalt**

Allgemein: Größere Inhibitionswirkung auf Böden mit niedrigerer organischer Substanz bzw. Humusgehalt

Bsp. DCD: Geringerer Abbau von DCD auf Böden mit hohem organischer Substanz bzw. Humusgehalt und höhere Sorptionsfähigkeit

■ **Bodenart**

Allgemein: Auf leichteren Böden kann mit der gleichen Ausbringungsmenge der Inhibitoren ein relativ größerer Inhibitionserfolg verzeichnet werden (absolute Auswaschung ist aber meist trotzdem höher auf sandigen Böden)

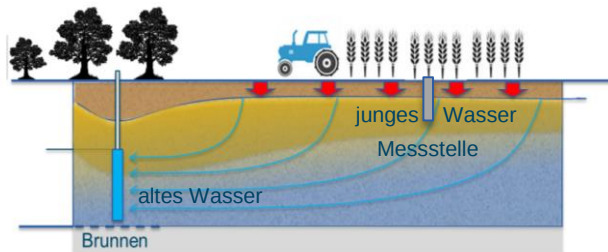
Applikation



Welche Wirkstoffbelastungen werden in der Umwelt gemessen?

■ Umweltmonitoring

- Es liegen nur wenig Informationen zum Grundwasser vor
 - ▶ **Untersuchung des Grundwassers durch Wasserversorgungsunternehmen v.a. Triazol** (oftmals nur im Rohwasser)



- Derzeit Fokus Oberflächengewässer v.a. für die Wirkstoffe Triazol und DCD

Umweltkonzentrationen

Untersuchungen zum Vorkommen von NI /UI in niedersächsischen Oberflächengewässern

Schaffer & Schmidt 2019 NLWKN

- NI: DCD, 3-MP, Triazol, DMPP
- UI: 2-NPT, NBPT
- Untersuchungen im Mai und November

Ergebnisse:

- **Keine Belastungen für UI**
- Keine Belastungen für DMPP (hohe BG 0,25µg/l)
- Ein Positiv-Befund für 3-MP (hohe BG 0,1µg/l)
(Gemisch mit Triazol)

Triazol:

- Mai: in 84% der Proben Positiv bis 0,48µg/l
- Nov: in 89% der Proben Positiv bis 0,99µg/l

DCD:

- Mai: in 69% der Proben Positiv bis 0,62µg/l
- Nov: in 67% der Proben Positiv bis 2,00µg/l

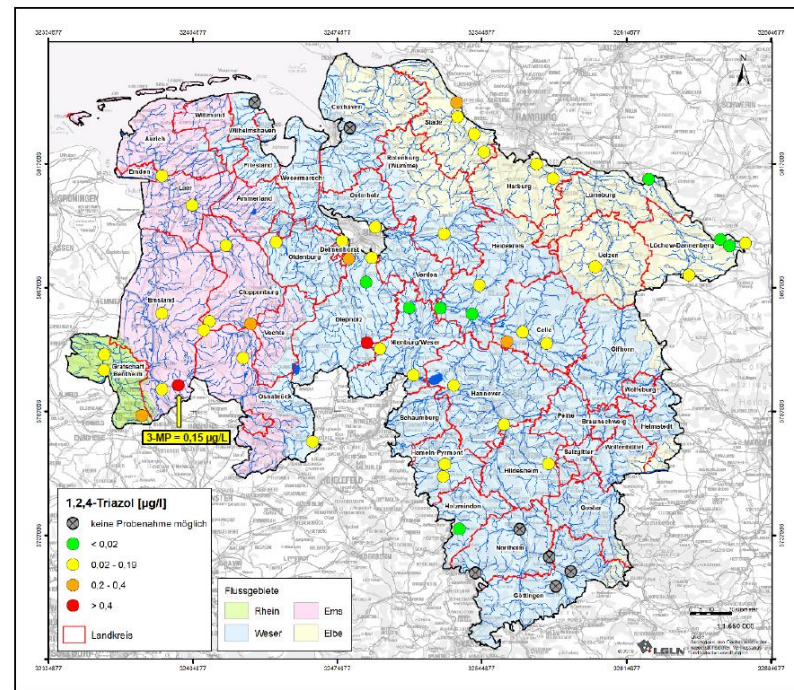


Abb. 2: Belastungssituation der niedersächsischen Messstellen mit 1,2,4-Triazol (und 3-MP) im Mai 2018.

- Belastungsschwerpunkt in West und Mittel Niedersachsen (starke landwirtschaftliche Tätigkeit)

Umweltkonzentrationen

Studie zur Bedeutung von Nitrifikations- und Ureaseinhibitoren für die Roh- und Trinkwasserbeschaffenheit in Deutschland Scheurer et al. 2014 (DVGW)

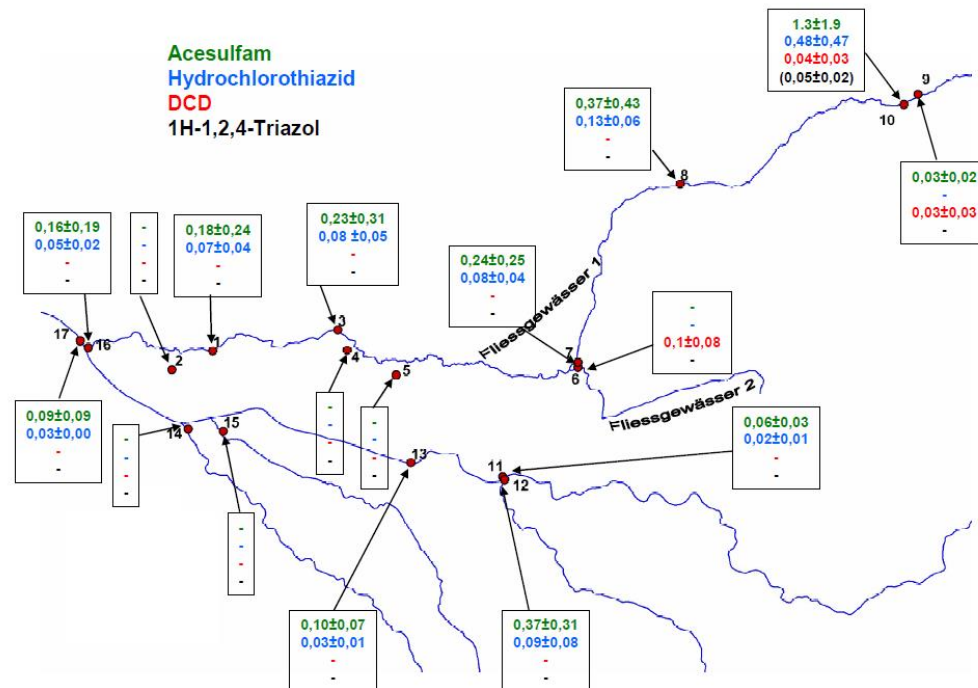
Ergebnisse Oberflächengewässer:

- Untersuchung größerer Fließgewässer zeigt Leitverbindungen: Triazol und DCD
- Für DCD wurden im Verlauf des Rheins steigende Konzentrationen beobachtet

Ergebnisse Grundwasser

(landwirtschaftliche genutztes Einzugsgebiet):

- Tal mit mehreren Bächen, Acker und Grünland Einfluss Abwasserzustrom messbar



Wirkstoffe – weitere Nutzungen

Abkürzung	Stoffgruppe	weiter Nutzung / Zulassung
DCD	Nitrifikationshemmer (auch als Gemisch mit Ammoniumthiosulfat)	• Kleb- und Dichtstoffe, Beschichtungsprodukte, Füllstoffe, Kitte, Putze, Modelliermasse • Nichtmetalloberflächenbehandlungsprodukte, Polymere und Textilbehandlungsprodukte und -farbstoffe • Synthesegrundstoff von Kunststoffen, Düngemitteln, Pharmazeutika, • Härter in Epoxidhartzklebstoff • Einsatz in Papierindustrie und Wasserbehandlung
3-MP	Nitrifikationshemmer (nur als Gemisch mit DCD oder Triazol)	• Synthesegrundstoff für Isocyanate in Polyurethan-Lacken
Triazol	Nitrifikationshemmer (nur als Gemisch mit Dicyandiamid oder 3-Methylpyrazol)	• Abbauprodukt von Alzolfungizide und –herbizide • Pharmazeutika in der Veterinärmedizin • Biozid in der Konservierung von Holz • Natürliche Formation u.a. in Waldböden

Fragestellungen für die Diskussion

I. **Wie kann mehr Transparenz beim Einsatz der Wirkstoffe in der Landwirtschaft geschaffen werden?**

- Erfassung von Ausbringungsmengen (Wirkstoffe / Wirkstoffgehalte)
- Zulassung (standardisierte Verfahren zur Untersuchung)

II. **Wie können Stoffeinträge in die aquatische Umwelt vermieden werden?**

- Ist eine Ausbringung in Abhängigkeit von den Umweltbedingungen und dem Wirkstoff selbst sinnvoll?
- Identifikation von Risikofaktoren die zu einem Eintrag in Grund- und Oberflächenwässer führen (Ergebnis in DVGW INHIBIT)
- Mehr Informationen zum Verhalten der Wirkstoffe in der Umwelt (Vergleichbarkeit der Studien)

II. **Welche Strategien zum Umweltmonitoring sind denkbar?**

Vielen Dank für Ihr Interesse

