

DISS. ETH No. 16076

**HERBICIDE LOSSES TO SURFACE WATERS IN A SMALL AGRICULTURAL
CATCHMENT. SPATIAL AND TEMPORAL VARIABILITY AND INFLUENCE OF
SUBSTANCE PROPERTIES**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of
DOCTOR OF SCIENCES

presented by
LUCIANA GOMIDES FREITAS
Dipl. Chem., University of São Paulo
born on November 1st 1973
citizen of Brazil

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. René Schwarzenbach, examiner
Dr. Christian Stamm, co-examiner
Dr. Stephan Müller, co-examiner
Dr. Jenny Kreuger, co-examiner

Zurich - 2005

Summary

This work addresses the subject of surface water contamination by herbicides. Surface waters draining agricultural catchments are frequently exposed to these agrochemicals, and their occurrence in natural waters is an issue of the great environmental concern worldwide. They pose risk to aquatic life and may contaminate drinking water.

The current Swiss agricultural policy comprises goals like the protection of water resources. Guidelines on the topic include the implementation of ecological measures aiming at reducing the amounts of pesticides used in agriculture, and lowering the pesticide inputs to natural waters. In this sense, some of the research performed at EAWAG in the last years was dedicated to increase the understanding of factors affecting herbicide transport to surface waters. Herbicides have been focused, since they are among the most frequently detected agrochemicals in surface waters in Switzerland. The final goal is to provide scientifically based propositions for the development of measures to reduce the exposure of surface waters to herbicides.

The concept of this work has been developed within this context. A controlled field study was carried out to investigate the magnitude of herbicide transport to surface waters in a small agricultural catchment. It was based on the need for understanding the factors causing different areas within agricultural catchments to exhibit different herbicides losses to surface waters. In previous studies conducted in the study catchment, significantly different herbicide losses to surface waters were observed between its subcatchments. This spatial heterogeneity was found in a year of exceptionally dry weather conditions after the herbicide application. Hence, one aspect of the current study was to investigate whether the heterogeneous pattern of herbicide losses was due to intrinsic characteristics of the cornfields, or due to exceptional weather conditions. Moreover, it was investigated whether areas contributing differently to herbicide losses exhibited differences in their hydrological behavior. Furthermore, this work evaluated the influence of compound properties on the herbicide losses to surface waters. This is important for assessing the possible benefits of substituting active ingredients by alternative ones for reducing surface water contamination. Herbicides investigated in the previous study were atrazine, dimethenamide and metolachlor. They did not exhibit remarkable differences in

losses compared to one another. In this study, in addition to the neutral herbicides, the ionizable herbicides sulcotrione and 2,4-D were included, to widen the range of substances, and to obtain a more complete evaluation of the role of substance properties on the extent of losses. By choosing sulcotrione, an evaluation of the behavior of this new herbicide could be made at the catchment scale, which had not been performed before.

In order to conduct the analysis of water and soil samples, a sensitive and robust analytical method was developed using liquid chromatography coupled to tandem mass - spectrometry. The quality of the analysis was assured with the use of isotope labeled internal standards that could overcome the problems caused by sample matrix interference.

The field study, characterized by the application of known amounts of selected herbicides on selected fields, demonstrated that the subcatchments contributed differently to surface water exposure to the herbicides. In contrast to the previous study, the weather conditions were very wet. This demonstrated that the spatial variability of herbicide loss was not due to special weather conditions, but to different contributions of the subcatchment's fields to herbicide loss. However, the herbicide behavior (dissipation and sorption) was similar among the field topsoils and could not explain the differences in herbicide losses between the subcatchments. The subcatchments exhibited some differences with respect to their hydrological regime. Areas with higher herbicide losses showed higher runoff coefficients and more pronounced water table level fluctuations. These differences in subcatchment hydrological behavior were less pronounced than the spatial heterogeneity of herbicide losses observed, and reflected the catchment loss heterogeneity only to a limited extent. Thus, it was concluded the spatially variable herbicide export to surface waters was attributable mainly to differences in field properties. It could be demonstrated that there exist areas within the agricultural catchment, and even within single fields, that are more susceptible to herbicide losses than others. The identification of such risk areas and their differentiated management, like the avoidance of herbicide application, could be an approach to reduce the impacts in surface waters of agricultural catchments.

The processes of dissipation and sorption on the field topsoils controlled the amounts of herbicide available for transport over time. The differences in herbicide behavior in the topsoils were reflected in the differences in inputs to surface waters. The losses

of the neutral herbicides compared to one another differed by a factor of up to three, similarly to previous observations. The acidic herbicide sulcotrione was found to be very mobile but also very rapidly dissipated. Given the early occurrence of the major runoff event after application in this field study, its losses were comparable to those of atrazine. Much smaller losses would be expected in the case of a delayed rainfall. This indicated that surface waters are not subjected to a long term exposure to this herbicide, which was also confirmed during the study.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Problembereich der Kontamination von Oberflächengewässern durch Herbizide. Oberflächengewässer in landwirtschaftlich geprägten Einzugsgebieten sind häufig mit Agrochemikalien belastet. Das Vorhandensein von Pestiziden in natürlichen Gewässern ist von großer, weltweiter Umweltrelevanz, da diese Chemikalien Risiken für aquatische Ökosysteme und Trinkwasserressourcen bergen.

Die gegenwärtige Schweizer Landwirtschaftspolitik hat sich als ein Ziel den Schutz von Wasserressourcen gesetzt. Richtlinien fordern die Einführung von ökologischen Maßnahmen, die die in der Landwirtschaft eingesetzten Mengen an Pestiziden und die Pestizidfrachten in natürliche Gewässer reduzieren sollen. Vor diesem Hintergrund führt die EAWAG seit einigen Jahren eine Reihe von Untersuchungen durch. Das wissenschaftliche Verständnis von Einflussfaktoren, die den Herbizidtransport aus landwirtschaftlich geprägten Einzugsgebieten in Oberflächengewässer bestimmen, soll verbessert werden. Dabei werden vor allem Herbizide betrachtet, die im Maisanbau eingesetzt werden. Diese Substanzen gehören zu den am häufigsten in den Oberflächengewässern der Schweiz gefundenen Pestiziden. Die Untersuchungsergebnisse sollen schließlich in konkrete, wissenschaftlich fundierte Vorschläge für die Entwicklung von Maßnahmen zur Reduzierung der Herbizidexposition von Oberflächengewässern münden.

Das Konzept der vorliegenden Arbeit wurde entsprechend dieser Vorgaben entwickelt. Um das Ausmaß des Herbizidtransportes in Oberflächengewässer zu untersuchen, wurde eine kontrollierte Feldstudie (Ausbringung einer definierte Menge von Herbiziden auf ausgewählten Feldern) in einem kleinen landwirtschaftlich genutzten Einzugsgebiet durchgeführt. Die Studie konzentrierte sich auf die Untersuchung von Faktoren, die die räumliche Heterogenität von Einzugsgebieten bestimmen. Diese Heterogenität führt dazu, dass Teilflächen eines Gebietes unterschiedliche Herbizidverluste aufweisen. Im Einzugsgebiet der vorliegenden Studie hatte eine frühere Untersuchung in einem sehr trockenen Jahr große räumliche Unterschiede im Herbizidverluste von Untereinzugsgebieten ergeben. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es deshalb, zu untersuchen, ob sich das heterogene Muster des Herbizidverlustes durch Eigenschaft des Einzugsgebietes oder durch außergewöhnliche Witterungsverhältnisse ergab. Ein Aspekt war dabei die

Untersuchung des hydrologischen Verhaltens von verschiedenen Teilflächen des Einzugsgebietes als mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Herbizidverluste. Weiterhin beschäftigte sich die vorliegende Studie mit dem Einfluss von Herbizideigenschaften auf die Substanzmenge, die in Oberflächengewässer eingetragen wird. Dadurch wurde eine Abschätzung, ob die Substitution von Herbiziden zu einer Reduzierung der Kontamination von Oberflächengewässern beitragen könnte, ermöglicht. In der früheren Studie wiesen die untersuchten Herbizide Atrazin, Dimethenamid und Metolachlor im Vergleich zueinander geringe Unterschiede auf. In der vorliegenden Arbeit wurden neben den drei neutralen Herbiziden auch die sauren Herbizide Sulcotrion und 2,4-D eingesetzt. Dies erhöhte die Bandbreite der studierten Substanzen und ermöglichte eine detailliertere Abschätzung des Einflusses von Substanzeigenschaften auf das Ausmaß des Herbizidverlustes. Sulcotrion ist zudem ein neues Herbizid, über dessen Verhalten es bisher auf Einzugsgebietsskala keine Erkenntnisse gab.

Zur Realisierung der Feldstudie war die Entwicklung einer empfindlichen und robusten analytischen Methode (Flüssigchromatographie verbunden mit Tandem-Massenspektrometrie) notwendig, um die Analyse der Wasser- und Bodenproben durchführen zu können. Durch den Gebrauch von isotope-markierten internen Standards konnte die Qualität der Analysen gewährleistet werden, da dadurch Interferenzprobleme durch die Probenmatrix aufgehoben wurden.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Vorhandensein von räumlicher Variabilität im Einzugsgebiet in Bezug auf Herbizidverluste bestätigt. Trotz eines sehr nassen Jahres im Vergleich zur Vorstudie trugen die Untersuchungsflächen erneut unterschiedlich zur Exposition der Oberflächengewässer mit den eingesetzten Herbiziden bei. Zwischen den Oberböden der Untersuchungsflächen wurden keine Unterschiede im Umweltverhalten der Herbizide (Dissipation und Sorption) festgestellt, die den unterschiedlichen Herbizidverlust hätten erklären können. Die Flächen wiesen aber Unterschiede in Bezug auf ihr hydrologisches Regime auf. Flächen mit höheren Herbizidverlusten besaßen höhere Ablaufkoeffizienten und stärkere Schwankungen des Wasserspiegels. Dennoch war der Unterschied im hydrologischen Verhalten weniger ausgeprägt als die beobachtete räumliche Heterogenität des Herbizidverlustes und konnte sie nur zu einem geringen Maß erklären. Diese Ergebnisse lassen die Folgerung zu, dass Feldeigenschaften verantwortlich für die räumlich variablen Einträge in die Oberflächengewässer sind.

Die Dissipations- und Sorptionsprozesse kontrollierten die Menge an Herbizid, die im Laufe der Zeit für den Transport zur Verfügung stand. Während der Studiendauer spiegelten sich die Unterschiede im Umweltverhalten der Herbizide in den Oberböden der Untersuchungsflächen in den Herbizideinträgen in die Oberflächengewässer wider. Im Vergleich zueinander differierte der Verluste der neutralen Herbizide um den Faktor drei. Dies liegt in der gleichen Größenordnung wie in der früheren Untersuchung. Das saure Herbizid Sulcotrion war sehr mobil, aber auch sehr schnell im Oberboden verschwunden. Durch das frühe Einsetzen eines großen Regenereignisses kurz nach der Applikation waren die Sulcotrion-Verluste vergleichbar mit denen von Atrazin. Im Fall einer längeren Dauer zwischen Applikation und Regenereignisses wären viel geringere Verluste zu erwarten gewesen. Dies deutet darauf hin, dass Oberflächengewässer im Falle von Sulcotrion keiner Langzeitexposition ausgesetzt sind.

Zusammenfassend konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass innerhalb eines landwirtschaftlich genutzten Einzugsgebietes und auch innerhalb eines einzigen Feldes Flächen existieren, die anfälliger für Herbizidverluste sind als andere. Die Identifizierung solcher Risikoflächen und ihr differenziertes Management, zum Beispiel die Vermeidung von Herbizidapplikationen, könnten zur Reduzierung von Einträgen in Oberflächengewässer in landwirtschaftlich genutzten Einzugsgebieten beitragen.