

Sorption und Abbau von s-Metolachlor und dessen Metaboliten Metolachlor-OA und Metolachlor-ESA im Boden

Lisa Brückner^{1*}, Hans Kupfersberger¹, Gernot Klammler¹, Johann Fank¹ und M. Kah¹

Zusammenfassung

S-Metolachlor ist ein schon lange und häufig angewendetes Herbizid im Mais-, Soja-, Rüben- und Kürbisbanbau und wird zusammen mit seinen Metaboliten Metolachlor-Sulfonsäure (MESA) und Metolachlor-Oxalsäure (MOA) regelmäßig im Grundwasser nachgewiesen. Für die Abschätzung des Auswaschungs- und somit des Grundwassergefährdungspotenzials dieser Stoffe, aber auch der Auswertung von Lysimeterversuchen und der Anwendung von Pestizidmodellen ist eine gute Kenntnis der umwelt- und stoffspezifischen Parameter erforderlich.

Das Abbauverhalten und die Sorption von SMOC, angewendet als reiner Wirkstoff und für dessen kommerzielle Formulierung Dual Gold[®], sowie die Sorption von MESA und MOA im Boden wurden untersucht. Hierfür wurden acht Böden (Braunerden) aus zwei verschiedenen Tiefen (0 - 20 cm und 40 - 60 cm) mit variierenden Bodeneigenschaften verwendet. Die Böden stammen von landwirtschaftlich genutzten Flächen aus der südlichen Steiermark, Österreich.

Die Halbwertszeiten von SMOC variieren von 28,1 und 40,0 d für die Böden aus 0-20 cm Tiefe und erhöhen sich auf $DT_{50} = 123,3$ d in 40 - 60 cm Tiefe. Die Halbwertszeiten korrelieren mit den gemessenen mikrobiellen Aktivitäten. Die Art der SMOC-Anwendung (Formulierung/reiner Wirkstoff) zeigte keinen signifikanten Unterschied in den Halbwertszeiten.

Die Adsorptionsisothermen, bzw. die Verteilungskoeffizienten für SMOC, MESA und MOA wurden mit einem Schüttelversuch (OECD 2000) bestimmt. Die Freundlich-Koeffizienten für SMOC, angewendet als reinen Wirkstoff liegen im Bereich von $K_f = 1,39 - 1,9$ L kg⁻¹ ($K_{fOC} = 93,7 - 121,9$ L kg⁻¹) (0 - 20 cm Tiefe, 4 Böden) und sinken mit zunehmender Tiefe (40 - 60 cm) auf $K_f = 0,19$ L kg⁻¹ ($K_{fOC} = 60,8$ L kg⁻¹). Die K_f -Werte für die Formulierung sind etwas höher (K_f -Werte 0,3 - 2,5 L kg⁻¹, $K_{fOC} = 81,6 - 128,1$ L kg⁻¹) (3 Böden). Die Adsorption von SMOC ist im Wesentlichen durch den Gehalt an organischen Kohlenstoff im Boden bestimmt. Für MESA wurden K_D -Werte zwischen 0,05 - 0,19 L kg⁻¹ ($K_{OC} = 6,4 - 14,6$ L kg⁻¹) für 6 Böden bestimmt und sind etwas höher als die K_D -Werte von MOA ($K_D = 0,03 - 0,13$ L kg⁻¹; $K_{OC} = 2,7 - 13,7$ L kg⁻¹). Im Gegensatz zu SMOC, verfügen MESA und MOA aufgrund ihrer hohen Mobilität und Persistenz über ein hohes Auswaschungspotenzial.

Schlagwörter: Chloracetanilide, Pestizidformulierung, Auswaschung, Persistenz

Summary

S-Metolachlor (SMOC) is a widely used herbicide on a variety of crops as maize, soybean and pumpkin and is together with its metabolites metolachlor oxanilic acid (MOA) and metolachlor ethane sulfonic acid (MESA) frequently detected in groundwater. To predict the fate of this substances in the soil and its potential for leaching and groundwater contamination as well as for the evaluation of lysimeter studies and the simulation of pesticide models, an understanding of the predominant processes in the soil, sorption and degradation, is important.

Biodegradability and sorption of SMOC was studied for the pure SMOC and its commercial formulation Dual Gold[®] (3 soils) and sorption was determined for MESA and MOA (6 soils). Seven surface soils (0 - 20 cm) (Cambisols) and one subsurface soil (40 - 60 cm) with varying soil properties were considered. The soils were sampled from agricultural fields in Southern Styria, Austria.

First order degradation was higher in the surface soils ($DT_{50} = 28.1 - 40.0$ days) than in the subsurface soil ($DT_{50} = 123.2$ days). Degradation of SMOC was correlated with the microbial activity in the soils. Applying pure SMOC or the formulation showed no differences in its DT_{50} .

Adsorption of SMOC, MOA and MESA was determined using a standard batch equilibrium method. K_f values for pure SMOC ranged from $K_f = 1.39 - 1.9$ L kg⁻¹ ($K_{fOC} = 93.7 - 121.9$ L kg⁻¹) in four surface soils and decreased in the subsurface soil to $K_f = 0.19$ L kg⁻¹, $K_{fOC} = 60.8$ L kg⁻¹. Sorption for the formulation was a bit higher with $K_f = 1.86 - 2.5$ L kg⁻¹ ($K_{fOC} = 119.8 - 128.1$ L kg⁻¹) (2 surface soils) and $K_f = 0.25$ L kg⁻¹, $K_{fOC} = 81.6$ L kg⁻¹ (subsurface soil). These values indicate moderate mobility. The most important soil property influencing the sorption of SMOC was the organic carbon content. The linear distribution coefficients for the metabolite MESA varied between $K_D = 0.05 - 0.19$ L kg⁻¹ ($K_{OC} = 6.4 - 14.6$ L kg⁻¹) and were slightly higher than for MOA ($K_D = 0.03 - 0.13$ L kg⁻¹, $K_{OC} = 2.7 - 13.7$ L kg⁻¹). The K_D values for MOA and MESA indicate weak sorption and in combination with the high persistence of this substances great potential for leaching to the groundwater.

Keywords: chloroacetanilide, pesticide formulation, leaching, persistence

¹ JR-AquaConSol, Hydrological Concepts and Solutions, Steyregasse 21, A-8010 GRAZ

* Ansprechpartner: Dipl.-Geoökologin Lisa Brückner, lisa.brueckner@jr-aquaconsol.at



Einleitung

S-Metolachlor (SMOC) ist ein selektives Chloracetanilid-Herbizid, welches sowohl vor und nach dem Auflaufen der Kultur gegen Gräser und Hirseunkräuter im Mais-, Rüben-, Soja- und Kürbisanbau angewendet wird (AGES 2017). Es ist eines der drei am häufigsten verwendeten Herbizide aus der Chloroacetamid-Gruppe (Martins et al. 2007), welche einen Anteil von 4,2 % der weltweiten Pestizidanwendung ausmacht (Fenner et al. 2013, Gutowski et al. 2015). Als wichtigste Abbauprodukte von SMOC sind Metolachlor-Sulfonsäure (MESA) und Metolachlor-Oxalsäure (MOA) zu nennen. Diese werden aufgrund ihrer hohen Mobilität und Persistenz regelmäßig im Grundwasser nachgewiesen (z. B. BMLFUW 2014, Postigo & Barcelo 2015, Reemtsma et al. 2013, Ferrer et al. 1997).

Für die Abschätzung des Auswaschungs- und somit des Grundwassergefährdungspotenzials dieser Stoffe, aber auch der Auswertung von Lysimeterversuchen und der Anwendung von Pestizidmodellen ist eine gute Kenntnis der umwelt- und stoffspezifischen Parameter erforderlich.

Ziel der Arbeit war die Untersuchung des Abbauverhaltens und der Sorption von SMOC in Abhängigkeit von: I) den Bodeneigenschaften (8 Böden), II) der Tiefe (0 - 20 cm / 40 - 60 cm Tiefe), III) Art der SMOC - Anwendung (reiner Wirkstoff / Formulierung Dual Gold®) und IV) Art der Bewirtschaftung (konventionell / biologisch). Zudem wurden die Adsorptionsisothermen, bzw. linearen Verteilungskoeffizienten für MOA und MESA für sechs verschiedene Böden bestimmt.

Material und Methoden

Chemikalien

Der analytische Standard von S-Metolachlor (Reinheit 99,5%) stammt von Greyhound Chromatography und die Standards für Metolachlor-Oxalsäure (Reinheit: 95,8 %) und Metolachlor-ESA Natriumsalz (Reinheit: 98,2%) wurden von Sigma Aldrich bezogen. Die verwendeten Lösungsmittel Methanol und Acetonitril waren in HPLC-Qualität.

Bodenprobenahme

Die Böden wurden im Mai 2016 in der südlichen Steiermark (Österreich) von verschiedenen landwirtschaftlich genutzten Flächen, vor der Pestizidaufbringung, gesammelt. Die Bodenproben wurden homogenisiert und gesiebt (<2mm) und bis zum Abbauersuch bei 4°C, im Dunkeln in Plastiktüten gelagert. Die Proben für die Sorptionsversuche wurden

ebenfalls homogenisiert, luftgetrocknet, gesiebt (<2mm) und im Dunkeln bei Zimmertemperatur gelagert. Bei den Böden handelt es sich um Braunerden aus Lockermaterial. Die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Böden wurden vom Referat für Boden- und Pflanzenanalytik, Amt der Steiermärkischen Landesregierung, bestimmt und sind in *Tabelle 1* zusammengefasst.

Abbauersuch

Der Abbauersuch erfolgte nach OECD-Guideline 307 (OECD 2002) als Dreifachbestimmung. Vor Beginn des Abbauersuchs wurden die Böden 9 Tage pre-inkubiert, damit sich die Mikroorganismen nach der Lagerung an die Versuchsbedingungen anpassen können. Es wurden 5,5 ml einer SMOC-Lösung (in destilliertem Wasser) auf 250 g Boden (Trockenmasse) gegeben. Die resultierende Anwendungskonzentration von 10 mg/kg entspricht der in Österreich zulässigen Anwendungsmenge von 1,2 kg/ha (AGES 2017). Nach intensiver Homogenisierung der Proben wurden die Glastiegel (500 ml) mit Alufolie bedeckt und im Dunkeln bei 18°C inkubiert. Der Wassergehalt (22 %, bzw. 32 %) wurde 2-mal wöchentlich durch Messung der Gewichtsänderung überprüft und eingestellt. Nach 0, 1, 3, 6, 11, 19, 36 und 51 Tagen wurden jeweils 10 g Boden entnommen und mit 10 ml einer Methanol-Wasser-Mischung (1:1) extrahiert. Nach Zugabe des Lösungsmittels wurde der Extrakt 1 h mit 125 rpm geschüttelt und anschließend 25 min bei 4°C mit 1500 rpm zentrifugiert. Der Überstand wurde abgefüllt und mittels HPLC gemessen. Die Wiederfindungsraten der Extraktion wurden für 2 Böden und 2 Konzentrationen getestet und betragen für SMOC 101,6 ± 4,2 (Wirkstoff) bzw. 95,7 ± 1,4 (Formulierung).

Die Abbaukurve von SMOC kann mit dem Modell einer Kinetik 1. Ordnung beschrieben werden. Die Halbwertszeiten (DT₅₀) für den Abbau wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$c_t = c_0 \cdot e^{-kt}$$

$$DT_{50} = \frac{\ln 2}{k}$$

(c₀ ist die Anfangskonzentration des Pestizids im Boden (mg kg⁻¹), c_t ist die Konzentration des Pestizids zu der Zeit t (d) (mg kg⁻¹) und k ist die Geschwindigkeitskonstante).

Bioaktivität

Zur Kontrolle der Bioaktivität vor und während des Abbauersuchs wurde die Dehydrogenaseaktivität (DHA)

Tabelle 1: Physikalisch-chemische Eigenschaften sowie Art der Bewirtschaftung der Böden.

ID	Entnahmetiefe [cm]	Sand [%]	Schluff [%]	Ton [%]	C _{org} [g/100g]	pH	KAK [cmol+/kg]	Bewirtschaftung
1	0-20	12	69	19	1,55	6,4	11,2	konventionell
2	0-20	12	73	15	1,87	6,0	11,4	konventionell
3	0-20	47	40	13	1,79	5,9	8,6	konventionell
4	0-20	58	30	12	1,40	6,5	13,2	konventionell
5	0-20	54	34	12	1,46	6,5	11,2	biologisch
6	0-20	54	31	15	1,14	6,5	10,2	konventionell
7	40-60	66	20	14	0,32	6,5	6,3	konventionell
8	0-20	54	34	12	1,94	6,4	10,8	konventionell

der Böden bestimmt. Die Dehydrogenaseaktivität dient als Indikator für die mikrobielle Aktivität im Boden. Hierfür wurden 2 g Boden mit 2 ml einer 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchloridlösung (1 Gew.-%, pH 7,6) versetzt und bei 20°C, im Dunkeln, 24 h inkubiert. Triphenyltetrazoliumchlorid wird durch die Dehydrogenase-Enzyme zu Triphenylformazan (TPF) umgewandelt. Das gebildete TPF wurde mit 10 ml Methanol extrahiert. Der Extrakt wurde 10 min mit 4500 rpm zentrifugiert und die TPF-Konzentration photometrisch mit einem UV-VIS-Spektrometer (Perkin Elmer) bei einer Wellenlänge von 485 nm gemessen. Die DHA-Bestimmung erfolgte jeweils als Duplikat mit Messung einer Blindprobe. Es wurde die DHA sowohl für die mit SMOC behandelten Proben als auch die unbehandelten Kontrollproben vor, am Beginn, während und am Ende des Abbauersuchs gemessen.

Sorption (OECD 106)

Die Adsorptionsisothermen für SMOC und MOA (Duplikat) sowie die linearen Verteilungskoeffizienten für MOA und MESA (Triplikat) wurden mit einem Schüttelversuch nach OECD-Guideline 106 (OECD 2000) bestimmt. Die Versuche wurden bei einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 1:1 und Schüttelzeiten von 24 h durchgeführt. Es wurden jeweils 20 g Boden verwendet und mit einer 0,01 molarer Kalziumchlorid-Lösung ca. 12 h equilibriert. Nach Zugabe der Substanz wurden die Proben 24 h mit 125 rpm geschüttelt und 25 min mit 1500 rpm bei 4°C zentrifugiert und der Überstand mittels HPLC gemessen. Für die Bestimmung der Adsorptionsisothermen wurden die folgenden Konzentrationen gewählt: 0,5 mg L⁻¹, 1,0 mg L⁻¹, 5,0 mg L⁻¹, 10 mg L⁻¹ und 25 mg L⁻¹. Die linearen Verteilungskoeffizienten wurden bei einer Konzentration von 1,0 mg L⁻¹ und 10 mg L⁻¹ gemessen.

Der Freundlich-Koeffizient (K_f) und Freundlich-Exponent (1/n) sowie der lineare Verteilungskoeffizient (K_D) wurden nach folgenden Formeln berechnet:

$$c_s = K_f \cdot c_{eq}^{1/n}$$

$$K_D = \frac{c_s}{c_{eq}}$$

(c_s ist Beladung des Bodens mit dem Sorbat (mg kg⁻¹), c_{eq} ist die Gleichgewichtskonzentration des Sorbats in Lösung (mg L⁻¹))

Die Normierung des K_f- Werts, bzw. K_D- Werts auf den C_{org}- Gehalt im Boden erfolgte nach:

$$K_{f,oc} = \frac{K_f}{f_{oc}}$$

(f_{oc} ist der Anteil des organischen Kohlenstoffs im Boden (kg kg⁻¹))

Analytik

Die Analyse der Proben erfolgte mittels HPLC-UV/VIS (Agilent 1100 Series) und die Trennung der Analyten mit einer 4,6 x 150 mm Eclipse XDB-C18-Säule mit einem Partikeldurchmesser von 5 µm. Die Messbedingungen sind in *Tabelle 2* zusammengefasst.

Ergebnisse und Diskussion

Bioaktivität der Böden

Die Bioaktivität der Böden wurde erstmals nach 2,5 monatiger Lagerung bestimmt. Diese variiert deutlich zwischen 0,2 µg TPF/(g*h) im Boden 7 und 7,4 µg TPF/(g*h) im Boden 5 (*Abbildung 2*). Mit Beginn des Abbauersuchs hat sich die Bioaktivität auf etwa die Hälfte der im August gemessenen Werte verringert (0,2 - 3,8 µg TPF/(g*h)) und nahm während des Abbauersuchs auf Werte zwischen 0,4 - 2,2 µg TPF/(g*h) ab (ohne Boden 7). Die Bioaktivität im Boden 7 erreichte nie Werte größer 0,2 µg TPF/(g*h). Die geringe Bioaktivität in Boden 7 (40 - 60 cm Tiefe) ist auf den geringen C_{org}-Gehalt in dieser Tiefe zurückzuführen. Ein Zusammenhang zwischen den C_{org}-Gehalten und der Bioaktivität für die Böden aus 0-20 cm Tiefen konnte nicht gefunden werden. Eine Ursache für die Abnahme der Bioaktivitäten mit der Zeit könnte die Lagerungszeit der Böden sein.

Am Beginn und am Ende des Abbauersuchs wurde die Bioaktivität jeweils in den mit SMOC behandelten Proben und den unbehandelten Kontrollproben gemessen (*Abbildung 1*). Es zeigt sich, dass die Bioaktivität in den mit SMOC behandelten Proben um 0,1 - 1,2 µg TPF/(g*h) zu Beginn des Abbauersuchs vermindert ist. Am Ende des Abbauersuchs beträgt die Differenz zwischen behandelter Probe und Kontrollprobe 0 - 0,6 µg TPF/(g*h). Dies könnte in einer möglichen Beeinflussung durch die Pestizidzugabe begründet liegen.

Abbau von s-Metolachlor

Der Abbau von SMOC in den verschiedenen Böden folgte einer Kinetik 1. Ordnung ohne eine Lag-Phase (*Abbildung 3*). Die bestimmten Halbwertszeiten betragen zwischen 28,1 und 40,0 d für die Böden aus 0-20 cm Tiefe und 123,3 d für den Boden aus 40 - 60 cm Tiefe (*Tabelle 3*). Die Halbwertszeiten für SMOC angewendet als Formulierung (Dual Gold) für 3 Böden betragen 30,6 - 40,0 Tage und unterscheiden sich mit Ausnahme von Boden 1 nicht signifikant von den Halbwertszeiten für den reinen

Tabelle 2: Messbedingungen für die HPLC (T = Temperatur, t = Retentionszeit, NG = Nachweisgrenze, BG = Bestimmungsgrenze und ACN = Acetonitril).

	mobile Phase	Methodik	T [°C]	Injektions- volumen [µL]	Durchfluss- geschwindigkeit [mL min ⁻¹]	Wellen- länge [nm]	t [min]	NG [mgL ⁻¹]	BG [mgL ⁻¹]
SMOC	ACN:H ₂ O (30:70)	Gradient	25	20	1	210	7,1	0,03	0,09
MOA	ACN:Phosphat-puffer (25 mM, pH 7,0) (10:90)	Gradient	30	20	0,6	210	10,2	0,05	0,15
MESA	ACN:Phosphat-puffer (25 mM, pH 7,0) (10:90)	Gradient	30	20	0,6	210	10,57	0,06	0,17

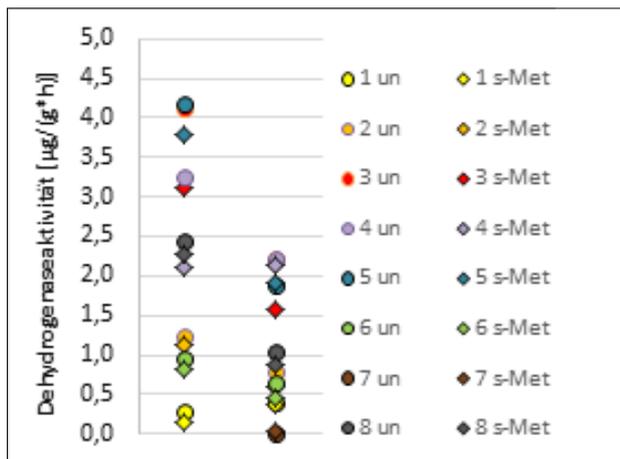


Abbildung 1: Vergleich der Dehydrogenaseaktivität (in $\mu\text{g TPF}$ bezogen auf 1 g Boden pro Stunde) in den un- („un“) Kontrollproben und den mit SMOC („s-Met“) behandelten Proben am Beginn (links) und Ende (rechts) des Abbauevents.

Tabelle 3: DT_{50} -Werte (\pm Standardabweichung) von SMOC, angewendet als reiner Wirkstoff und als Formulierung, für verschiedene Böden.

Boden	s-Metolachlor (Wirkstoff)		s-Metolachlor (Formulierung)	
	DT_{50} [d]	r^2	DT_{50} [d]	r^2
1	$35,4 \pm 2,3$	0,977	$30,6 \pm 0,6$	0,979
2	$32,6 \pm 1,9$	0,998		
3	$30,1 \pm 0$	0,998	$31,1 \pm 0,6$	0,994
4	$29,9 \pm 2,3$	0,997		
5	$28,1 \pm 0,5$	0,997		
6	$32,1 \pm 1,4$	0,992		
7	$123,2 \pm 10,9$	0,978		
8	$38,8 \pm 3,2$	0,984	$40,0 \pm 1,1$	0,990

Wirkstoff. Die bestimmten DT_{50} -Werte sind etwas höher im Vergleich zu den Literaturwerten von $DT_{50} = 7,6 - 37,6$ d (SANCO 2004), $DT_{50} = 15,3 - 28,4$ d (Francaviglia & Capri 2000), $DT_{50} = 19 - 28$ d (Shaner et al. 2006) oder $DT_{50} = 18,9 - 45,9$ d (Long et al. 2014). Da sich die Bioaktivität in den untersuchten Böden bereits zu Beginn des Abbauevents um etwa die Hälfte verringert hat und während des Abbauevents weiter abnahm (Abbildung 2), ist davon auszugehen, dass die Halbwertszeiten geringer ausfallen sollten. Ein Zusammenhang zwischen den Halbwertszeiten und den gemessenen Bioaktivitäten (positive Korrelation) konnte nachgewiesen werden. Biodegradation stellt den Hauptmechanismus für die Zersetzung von SMOC im Boden dar (z.B. Bouchard 1982, Krutz et al. 2006, Baran & Gourcy 2013, Rice et al. 2002). So konnten z.B. Accinelli et al. 2001 und Krutz et al. 2006 keinen Abbau in sterilisierten Böden nachweisen, während Long et al. 2014 $DT_{50} = 87,7$ d und Barra Caracciolo et al. 2005 $DT_{50} = 97$ d für sterilisierte Böden bestimmten. Martins et al. 2007, Munoz et al. 2011 und Sanyal & Kulshrestha 2002 konnten verschiedene Mikroorganismen identifizieren welche Metolachlor abbauen können.

Mit zunehmender Tiefe (40-60 cm) hat sich die Halbwertszeit vervierfacht ($DT_{50} = 123$ d), was in einer Abnahme im C_{org} -Gehalt und somit einer verminderten Bioaktivität

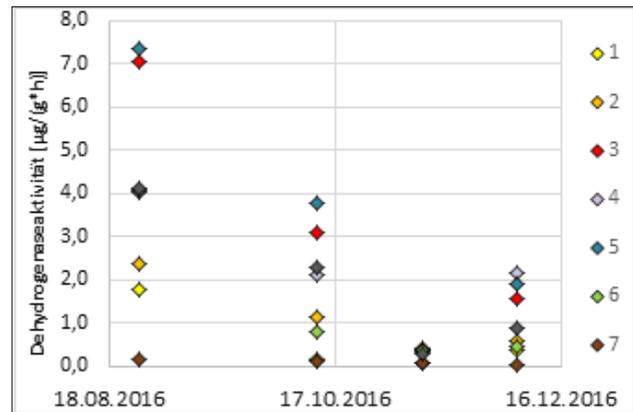


Abbildung 2: Dehydrogenaseaktivität in $\mu\text{g TPF}$ bezogen auf 1 g Boden pro Stunde gemessen vor (26.08.2016), am Beginn (12.10.2016), während (9.11.2016) und am Ende (04.12.2016) des Abbauevents.

mit zunehmender Tiefe begründet liegt. Si et al. 2009 bestimmten Halbwertszeiten von 82 d für einen Boden aus 50-100 cm Tiefe.

Der Vergleich der Halbwertszeiten der Böden mit unterschiedlicher Bewirtschaftung (biologisch/konventionell) zeigt, dass die Abbauraten höher für den biologisch bewirtschafteten Boden ist ($DT_{50} = 28,1$ d, bzw. 32,1 d). Interessanterweise, waren die Bioaktivitäten viermal höher im Boden 5 als im Boden 6.

Sorption

Die Adsorptionsisothermen von SMOC können mittels Freundlich-Isotherme beschrieben werden ($r^2 > 0,994$). Die Freundlich-Koeffizienten für SMOC angewendet als reinen Wirkstoff liegen im Bereich von $K_f = 0,2 - 1,9$ L kg^{-1} ($K_{\text{foc}} = 60,8 - 121,9$ L kg^{-1}) und sind geringer als die K_f -Werte für die Formulierung ($K_f = 0,3 - 2,5$ L kg^{-1} , $K_{\text{foc}} = 81,6 - 128,1$ L kg^{-1}) (Tabelle 4). Ähnliche Werte wurden in SANCO 2004 ($K_f = 0,3 - 4,7$ L kg^{-1} , $K_{\text{foc}} = 110 - 369$ L kg^{-1} , $1/n = 1,053 - 1,071$), Baran & Gourcy 2013 ($K_f = 0,07 - 3,9$ L kg^{-1} , $K_{\text{foc}} = 17,6 - 192,1$ L kg^{-1} , $1/n = 0,91 - 0,98$), Si et al. 2009 ($K_f = 0,51 - 3,13$ L kg^{-1} , $1/n = 0,56 - 1,26$) bestimmt. Der C_{org} -Gehalt ist der wichtigste Parameter, der die Adsorption von SMOC im Boden bestimmt, wie auch in zahlreichen Arbeiten gezeigt werden konnte (z. B. Wang et al. 1999, Shaner et al. 2006, Alletto et al. 2013). Nach Normierung der K_f -Werte auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden (K_{oc}) konnte kein weiterer Zusammenhang zwischen den Bodenparametern und der Adsorption von SMOC gefunden werden. Baran & Gourcy 2013 konnten zeigen, dass die Adsorption von SMOC positiv mit den Ton- und Schluffgehalten sowie der Kationenaustauschkapazität und negativ mit dem pH-Wert korreliert. Ein Einfluss des pH-Wertes auf die Adsorption wurden ebenfalls in Kodesova et al. 2011 und Alletto et al. 2013 nachgewiesen. Während Si et al. 2009 und Weber et al. 2003 ebenfalls einen Effekt des Tongehaltes und der KAK (Si et al. 2009) auf die Adsorption zeigen konnte, fanden Alletto et al. 2013 keinen Zusammenhang dieser Bodeneigenschaften und der Adsorption.

Die Adsorptionsisothermen von MOA können mittels Freundlich-Isotherme beschrieben werden ($r^2 > 0,95$). Die

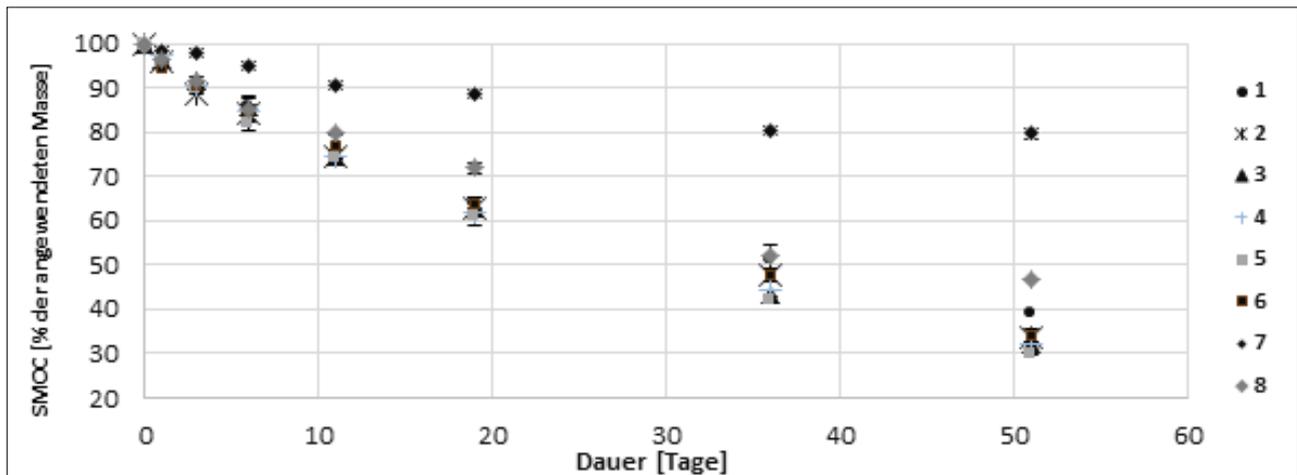


Abbildung 3: Abbaukurve von SMOC (reiner Wirkstoff) für verschiedene Böden mit Angabe der Standardabweichung.

Tabelle 4: Freundlich-Adsorption (\pm Standardabweichung) von SMOC, angewendet als reiner Wirkstoff und als Formulierung, für verschiedene Böden.

Boden	SMOC (Wirkstoff)				SMOC (Formulierung)			
	K_f [L ^{1/n} mg ^(1-1/n) kg ⁻¹]	K_{foc} [L kg ⁻¹]	1/n	r ²	K_f [L ^{1/n} mg ^(1-1/n) kg ⁻¹]	K_{foc} [L kg ⁻¹]	1/n	r ²
1	1,45	93,7	0,71	0,994	1,86	119,8	0,75	0,999
2	1,86	99,6	0,77	0,998				
6	1,39	121,9	0,72	0,996				
7	0,19	60,8	0,80	0,994	0,26	81,6	0,81	0,998
8	1,90	97,9	0,74	0,995	2,5	128,1	0,78	0,997

Tabelle 5: Freundlich-Adsorption (K_f , K_{foc} , 1/n) von MOA sowie die Verteilungskoeffizienten (K_D , K_{OC} , \pm Standardabweichung) für MOA und MESA in verschiedenen Böden.

	MOA				MOA		MESA	
	K_f [L ^{1/n} mg ^(1-1/n) kg ⁻¹]	K_{foc} [L kg ⁻¹]	1/n	r ²	K_D [L kg ⁻¹]	K_{OC} [L kg ⁻¹]	K_D [L kg ⁻¹]	K_{OC} [L kg ⁻¹]
1	0,21	13,3	0,80	0,995	0,13 \pm 0,003	8,4	0,19 \pm 0,003	12,4
2					0,07 \pm 0,002	3,8	0,12 \pm 0,003	6,6
4					0,04 \pm 0,000	2,7	0,09 \pm 0,0	6,4
6	0,09	7,9	0,58	0,971	0,03 \pm 0,002	2,7	0,11 \pm 0,03	10,1
7	0,09	27,4	0,69	0,946	0,04 \pm 0,006	13,7	0,05 \pm 0,002	14,6
8	0,08	4,0	1,02	0,991	0,08 \pm 0,002	4,2	0,14 \pm 0,002	7,4

Freundlich-Koeffizienten für MOA für 4 Böden liegen im Bereich von $K_f = 0,08 - 0,21$ L kg⁻¹ ($K_{foc} = 4,0 - 13,3$ L kg⁻¹) (Tabelle 5). Diese sind etwas höher im Vergleich zu den in Baran & Gourcy 2013 angegebenen Werten ($K_f = 0,04 - 0,07$ L kg⁻¹, $K_{foc} = 3,1 - 4,8$ L kg⁻¹, $1/n = 0,92 - 1,01$), liegen im Bereich von SANCO 2004 ($K_f = 0,04 - 1,71$ L kg⁻¹, $K_{foc} = 2,82 - 12,22$ L kg⁻¹, $1/n = 0,715 - 1,408$) und sind etwas geringer als von Krutz et al. 2004 bestimmt ($K_f = 0,31 - 3,38$ L kg⁻¹, $1/n = 0,71 - 1,46$).

Für MESA wurden K_D -Werte zwischen $0,05 - 0,19$ L kg⁻¹ ($K_{OC} = 6,4 - 14,6$ L kg⁻¹) für 6 Böden bestimmt und liegen im Bereich der in SANCO 2004 angegebene Werte ($K_{OC} = 3 - 22$ L kg⁻¹). Die K_D -Werte für MOA waren etwas geringer ($K_D = 0,03 - 0,13$ L kg⁻¹; $K_{OC} = 2,7 - 13,7$ L kg⁻¹). Krutz et al. 2004 geben höhere K_D -Werte für MOA ($K_D = 0,77 - 0,84$ L kg⁻¹; $K_{OC} = 20,1 - 30,6$ L kg⁻¹) und MESA ($K_D = 0,75 - 0,92$ L kg⁻¹, $K_{OC} = 21,9 - 29,8$ L kg⁻¹) an. Während Baran & Gourcy 2013 ebenfalls höhere Adsorptionskoeffizienten für MESA im Vergleich zu MOA angeben, wurde in Krutz

et al. 2004 eine stärkere Adsorption für MOA im Vergleich zu MESA bestimmt.

Schlussfolgerungen

Biodegradation stellt den Hauptmechanismus für die Zersetzung von SMOC im Boden dar. Das Adsorptionsverhalten von SMOC wird im Wesentlichen durch den Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden bestimmt. Anhand der ermittelten Halbwertszeiten kann SMOC als nicht bis moderat persistent eingestuft werden und gilt aufgrund seines Adsorptionsverhaltens als moderat mobil. Somit verfügt SMOC über ein moderates Auswaschungspotenzial laut seines GUS-Index. Die Retardation von SMOC ist in den oberen Bodenzonen am größten und nimmt mit der Tiefe hin ab. Die Metabolite MOA und MESA werden nur geringfügig am Boden adsorbiert und sind somit sehr mobil. In Kombination mit der hohen Persistenz der Stoffe im Boden (PPDB 2017) verfügen sie über ein hohes Auswaschungspotenzial.

Literatur

- AGES (2017) Pflanzenschutzmittelregister – Stamminformation s- Metolachlor. ([http://pmg.ages.at/pls/psmlfrz/pmgweb2\\$PMG_WEB_STAMMINFO.ActionQuery](http://pmg.ages.at/pls/psmlfrz/pmgweb2$PMG_WEB_STAMMINFO.ActionQuery), abgerufen am 10.01.2017).
- Accinelli C., Dinelli G., Vicari A., Catizone P. (2001) Atrazine and metolachlor degradation in subsoils. *Biol Fertil Soils* 33, 495-500.
- Alletto L., Benoit P., Bolognesi B., Couffignal M., Bergheaud V., Dumény V., Longueval C., Barriuso B. (2013) Sorption and mineralisation of S-metolachlor in soils from fields cultivated with different conservation tillage systems. *Soil Tillage Research* 128, 97-103.
- Baran N., Gourcy L. (2013) Sorption and mineralization of S-metolachlor and its ionic metabolites in soils and vadose zone solids: Consequences on groundwater quality in an alluvial aquifer (Ain Plain, France). *J Contam Hydrol* 154, 20-28.
- Barra Caracciolo A., Giuliano G., Grenni P., Guzzella L., Pozzoni F., Bottoni P., Fava L., Crobe A., Orru M., Funari E. (2005) Degradation and leaching of the herbicides metolachlor and diuron: a case study in an area of Northern Italy. *Environmental Pollution* 134, 525-534.
- Bouchard D.C., Lavy T.L., Marx D.B. (1982) Fate of metribuzin, metolachlor, and fluometuron in soil. *Weed Sci* 30, 629-632.
- Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (Hrsg.) (2015) Wassergüte in Österreich Jahresbericht 2014.
- Fenner K., Canonica S., Wackett L.P., Elsner M. (2013) Evaluating pesticide degradation in the environment: blind spots and emerging opportunities. *Science* 341, 752-758.
- Ferrer I., Thurman E.M., Barcelo D. (1997) Identification of ionic chloroacetanilide herbicide metabolites in surface water and groundwater by HPLC/MS using negative ion spray. *Anal Chem* 69, 4547-4553.
- Françavaglia R., Capri E. (2000) Lysimeter experiments with metolachlor in Tor Mancina (Italy). *Agric Water Manage* 44, 63-74.
- Gutowski L., Olsson O., Leder C., Kümmerer K. (2015) A comparative assessment of the transformation products of S-metolachlor and its commercial product Mercantor Gold® and their fate in the aquatic environment by employing a combination of experimental and in silico methods. *Sci Total Environ* 506-507, 369-379.
- Krutz L.J., Senseman S.A., McInnes K.J., Hoffman D.W., Tierney D.P. (2004) Adsorption and desorption of metolachlor and metolachlor metabolites in vegetated filter strip and cultivated soil. *J Environ Qual* 33, 939-945.
- Krutz L.J., Gentry T.J., Senseman S.A., Pepper I.L., Tierney D.P. (2006) Mineralisation of atrazine, metolachlor and their respective metabolites in vegetated filter strip and cultivated soil. *Pest Manage Sci* 62, 505-514.
- Long Y.H., Li R.Y., Wu X.M. (2014) Degradation of s-metolachlor in soil as affected by environmental factors. *J Soil Sci Plant Nutr* 14, 189-198.
- Martins P.F., Martinez C.O., de Carvalho G., Carneiro P.I.B., Azevedo R.A., Pileggi S.A.V. (2007) Selection of microorganisms degrading S-Metolachlor herbicide. *Braz Arch Biol Technol* 50, 153-159.
- Munoz A., Koskinen W.C., Cox L., Sadowsky M.J. (2011) Biodegradation and mineralization of metolachlor and alachlor by *Candida xestobii*. *J Agric Food Chem* 59, 619-627.
- OECD Guidelines for the Testing of Chemicals Test No. 307: Aerobic and Anaerobic Transformation in Soils; Organisation for Economic Co-operation and Development: Paris, France, 2002.
- OECD Guidelines for the Testing of Chemicals Test No. 106: Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method; Organisation for Economic Co-operation and Development: Paris, France, 2000.
- Postigo C., Barcelo D. (2015) Synthetic organic compounds and their transformation products in groundwater: occurrence, fate and mitigation. *Sci Total Environ* 503-504, 32-47.
- Reemtsma T., Alder L., Banasiak U. (2013) Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites. *Water Res* 47, 5535-5545.
- Rice J.P., Anderson T.A., Coats J.R. (2002) Degradation and persistence of metolachlor in soil: effects of concentration, soil moisture, soil depth and sterilization. *Environ Toxicol Chem* 21, 2640-2648.
- SANCO (2004) Review Report for the Active Substance S-metolachlor SANCO/1426/2001- Rev. 3, 4 October 2004 Document of the European Commission (25 pp.).
- Sanyal D., Kulshrestha G. (2002) Metabolism of metolachlor by fungal cultures. *J Agric Food Chem* 50, 499-505.
- Shaner D., Brunk G., Belles D., Westra P., Nissen S. (2006) Soil dissipation and biological activity of metolachlor and s-metolachlor in five soils. *Pest Manage Sci* 62, 617-623.
- Si Y., Takagi K., Iwasaki A., Zhou D. (2009) Adsorption, desorption and dissipation of Metolachlor in surface and subsurface soil. *Pest Manage Sci* 65, 956-962.
- Wang Q.Q., Yang W.C., Liu W.P. (1999) Adsorption of acetanilide herbicides on soils and its correlation with soil properties. *Pest Sci* 55, 1103-1108.
- Weber J.B., Mc Kinnon E.J., Swain L.R. (2003) Sorption and mobility of ¹⁴C-labeled imazaquin and metolachlor in four soils as influenced by soil properties. *J Agric Food Chem* 51, 5752-5759.