

Untersuchungen zum Migrations- und Transformationsverhalten von Terbutylazin im unterirdischen Wasser, durchgeführt in verschiedenen Skalenebenen

D. KLOTZ

Abstract

Transformation investigations were carried out with the herbicide terbutylazine in five different scale levels. Migration tests in labour and in field show comparable sorption values both under waterunsaturated (outflow column, small lysimeter) and under watersaturated (flow-through-column, experiment field) conditions. In gravel the resistant terbutylazine is degraded to desethylterbutylazine. Under watersaturated conditions the half-life period depends strongly on solution volume-to-sediment mass ratio and is minor than under waterunsaturated conditions.

Einleitung

Pestizide unterliegen nach der Applikation einer Reihe von Vorgängen. Die wichtigsten sind

- die Volatilisierung,
- die Verwehung und Abschwemmung,
- das Eindringen ins unterirdische Wasser und
- der photolytische, biotische und abiotische Abbau.

Das Eindringen der Pestizide in den Untergrund geschieht mit dem Sickerwasser. Die dabei stattfindenden Transport-, Sorptions- und Transformationsvorgänge sind abhängig von

- den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Systems Sediment/Wasser,
- der mikrobiologischen Aktivität des Systems und
- den Randbedingungen der Abflußbildung.

Die obere Bodenzone sollte wegen der hohen Gehalte an organischem Kohlenstoff und der starken mikrobiologischen Aktivität eine totale Barriere für Pestizide darstellen. Es werden aber eine Vielzahl von Pestiziden im Grundwasser nachgewiesen (z.B. FRIMMEL, 1989), denn ein Austrag von Pestiziden aus der oberen Bodenzone ist möglich durch den

huminstoffgetragenen Transport (HUBER et al., 1992) und durch Bypaßflüsse (SEILER, 1994).

Das Wissen über das Ausbreitungs- und Abbauverhalten von Pestiziden in Kompartimenten, die dem Boden nachfolgend sind, ist klein; die meisten Autoren befassen sich mit dem Pestizidverhalten im Boden (z.B. MILDE und MÜLLER-WEGENER, 1988, FLINSBACH, 1989, AGF, 1994, DÖRFLER et al., 1994), nur wenige (z.B. DICKOPF, 1994, DÖRFLER et al., 1994, MATTHESS, 1997) im wasserungesättigten (untere Sickerwasserzone) und wassergesättigten Gestein (Grundwasserzone).

Im folgenden werden Ergebnisse zum Migrations- und Transformationsverhalten von Pestiziden in der unteren Sickerwasser- und in der Grundwasserzone durchgeführt und in verschiedenen Skalenebenen aufgezeigt. Als Pestizid wird das ¹⁴C-markierte Chlor-s-Triazin Terbutylazin eingesetzt.

Als Sediment wird ein quartärer Kies aus der Gegend von Dornach (nordöstlich von München) mit folgenden Kennkorngrößen

wirksame Korngröße: $d_{10} = 0,67$ mm

mittlere Korngröße: $d_{50} = 3,9$ mm

Ungleichförmigkeitsgrad: $U = 7$,

als Wasser ein Kalkschotterwasser verwendet.

Definition von Sorptions- und Abbauparametern

Beim Transport von Pestiziden durch Sediment-Wasser-Systeme treten irreversible und reversible Reaktionen auf, die die gebundenen Rückstände und den verzögerten Transport des mobilen Teils der Pestizide bewirken. Nach einem einfachen Modell (K_d -Wert-Konzept) läßt sich diese Verzögerung direkt durch den Retardationsfaktor R_f

$$R_f = v_a / v_T \quad (1)$$

v_a = mittlere Fließgeschwindigkeit des Wassers

v_T = mittlere Transportgeschwindigkeit des Pestizids

und indirekt durch den Verteilungskoeffizienten K_d

$$K_d = c_2 / c_1 \quad (2)$$

c_1 = spezifische Konzentration der Pestizidlösung nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes

c_2 = spezifische Konzentration des am Sediment sorbierten Pestizids

abschätzen. Zwischen Retardationsfaktor R_f und Verteilungskoeffizient K_d gilt der Zusammenhang

$$R_f = 1 + \frac{\gamma}{n} K_d \quad (3)$$

γ = Trockenraumdichte des Sediments

n = totale Porosität des Sediments

Gl. (3) gilt nur, wenn die Verteilungskoeffizienten der Sorption und der Desorption gleich sind.

Der Abbau von Pestiziden wird vom chemischen (Oxidation, Reduktion, Isomerisation, Hydrolyse), dem physikalischen (Temperatur, Photolyse) und dem mikrobiologischen Angriff gesteuert. Für den Abbau wird in der Regel eine Kinetik 1. Ordnung angenommen

$$c_t = c_0 \times \exp(-\lambda \times t) \quad (4)$$

c_0 = Anfangskonzentration des Pestizids

c_t = Pestizidkonzentration nach der Zeit t

λ = Abbaukonstante

Das Maß für den Pestizidabbau ist die Halbwertszeit $T_{1/2}$

$$T_{1/2} = 0,693/\lambda \quad (5)$$

Der Abbauvorgang kann aufgrund verschiedener Adaptionsvorgänge von Mikroorganismen verzögert beginnen.

Migrations- u. Transformationsverhalten von Terbutylazin in versch. Skalenebenen

Autor: Dipl.-Phys. Dietmar KLOTZ, GSF, Institut für Hydrologie, Ingolstädter Landstraße 1, D-85764 NEUHERBERG

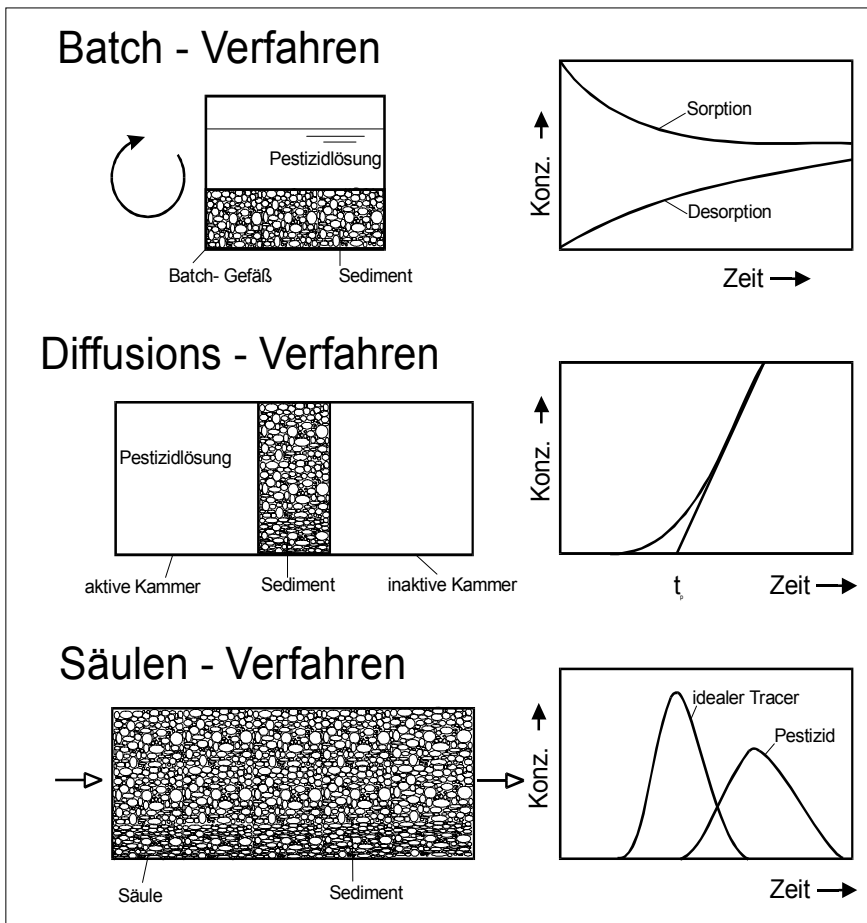


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Versuchsanordnungen zur Bestimmung der Pestizid-Sorption

Anordnung	L [m]	v _f [m/d] N [m/a]	V/m [cm ³ /g]	Sorption K _d [cm ³ /g] W [%]	R _f	Abbau T _{1/2} [d]
wassergesättigte Bedingungen (totale Porosität ca. 0,2)						
Batch-Anordnung			2,5	¹⁴ C T	0,29	4,7* 1650
Diffusions-Anordnung	0,05		4,0	¹⁴ C T	0,16	3,0* 6800
Durchlaufssäule	2,0	v _f = 0,9	0,08	¹⁴ C T DT	65,7 59,7 3,8	2,25 2,41 1,43 6
Versuchsfeld Dornbach	10,0	v _f = 4,0	0,08	T DT	W _{DT} = 0,11 W _T = 1,8	1,6 4
wasserungesättigte Bedingungen (totaler Wassergehalt ca. 0,13)						
Auflaufssäule	1,0	N = 1,0	0,05	¹⁴ C T DT	41,4 31,7 9,4	4,45 5,12 2,54 320
Kleinlysimeter	1,0	N = 1,0	0,06	¹⁴ C T DT	27,0 15,4 10,2	4,7 4,9 4,5 440

Tabelle 1: Sorptions- und Abbauparameter von Terbutylazin im System Kies/Kalkschotterwasser, bestimmt in verschiedenen Skalenebenen, L = Fließlänge, v_f = Filtergeschwindigkeit, N = Niederschlagshöhe, V/m = Lösungsvolumen/Sedimentmasse, K_d = Verteilungskoeffizient, W = Wiedererhalt, R_f = Retardationsfaktor (R_f* nach Gl. (3) berechnet), T_{1/2} = Halbwertszeit, ¹⁴C = Terbutylazin T und Desethylterbutylazin DT.

Versuchsanordnungen

Die Sorption von Terbutylazin an Sedimenten wurde im Labor nach verschiedenen Verfahren bestimmt:

❶ **Batch-Anordnung:** Das Sediment der Masse m wird mit dem Volumen V der Pestizidlösung versetzt und bis zur Erreichung des Gleichgewichts vermischt (Abbildung 1). Für den Verteilungskoeffizienten folgt (LANG, 1982):

$$K_d = \frac{V}{m} \left(\frac{c_0}{c_1} - 1 \right) \quad (6)$$

c₀ = Anfangskonzentration der Pestizidlösung

c₁ = Konzentration der Pestizidlösung nach Gleichgewichtseinstellung

❷ **Diffusions-Anordnung:** Das Sediment ist zwischen zwei mit Wasser gefüllten gleich dimensionierten Kammern angeordnet. Zur Zeit t = 0 wird das Pestizid in die „aktive Kammer“ zugegeben (Abbildung 1). Der Konzentrationsausgleich des Pestizids zwischen den beiden Kammern geschieht durch Diffusion durch das Sediment und Sorption an der Kornmatrix. Für den Verteilungskoeffizienten K_d folgt (SKAGIUS und NERETNIKS, 1982):

$$K_d = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{6 t_p \cdot D}{d} - n \right) \quad (7)$$

t_p = Durchbruchzeit des Pestizids in der inaktiven Kammer

D = Diffusionskoeffizient des Pestizids

γ, n = Trockenraumdicke bzw. Porosität des Sediments

d = Dicke des Sediments

Die verwendeten Diffusionsanordnungen bestehen aus Edelstahl, sie haben einen Durchmesser von 90 mm, die Länge der Kammern beträgt 100 mm, die Sedimentdicke 50 mm.

❸ **Säulen-Verfahren:** Das Sediment ist wasserungesättigt oder wassergesättigt in eine Säule eingebaut und wird vom Wasser mit bekannter Fließgeschwindigkeit durchströmt. Das Pestizid wird direkt vor dem Säuleneinlauf zugegeben. Registriert wird im Säulenauslauf die Pestizid-Durchgangskurve. Für die Pestizid-Transportgeschwindigkeit v_T gilt (KLOTZ, 1991):

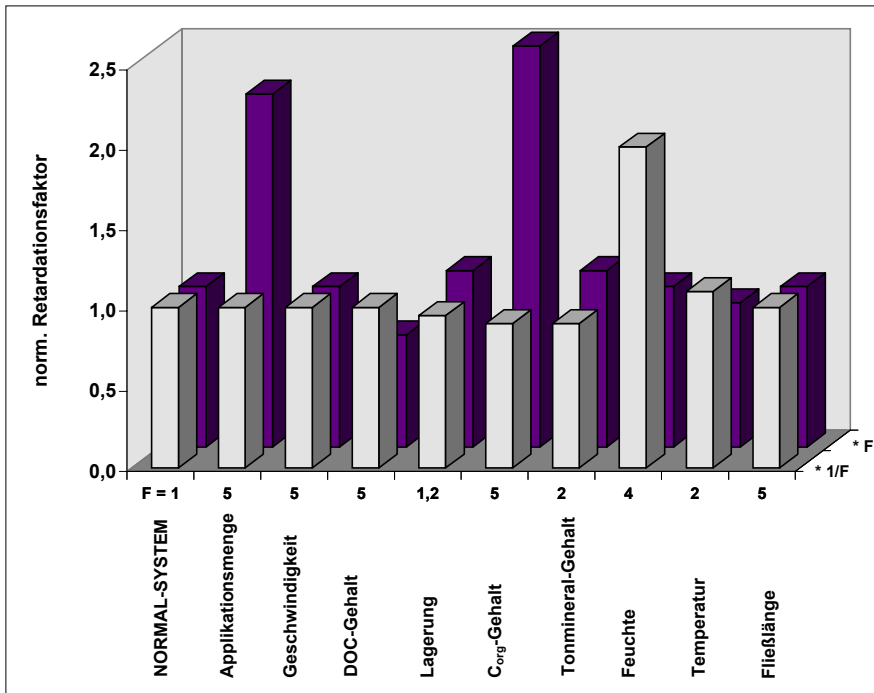


Abbildung 2: Auf das Normal-System (Retardationsfaktor 2,4) normierte Retardationsfaktoren in Abhängigkeit von Parametern des Pestizids, des Wassers, des Sediments und des Systems Sediment/Wasser. Hinten: Zunahme der Parameter um Faktor F, vorn: Abnahme um Faktor 1/F. Normal-System (quartärer Kies/Kalkschotterwasser): Applikationsmenge Terbutylazin: 0,43 mg, Filtergeschwindigkeit: 0,7 m/d, DOC-Gehalt des Wassers: 1 mg/l, totale Porosität des Kieses: 0,18, C_{org}-Gehalt des Kieses: 0,17 Massen-%, Feuchtegehalt: 100 %, Temperatur: 20 °C, Fließlänge: 0,5 m

$$v_T = L/t_{50} \quad (8)$$

L = Säulenlänge
t₅₀ = Zeitpunkt für 50 % Konzentrationsdurchgang des mobilen Teils des Pestizides

der R_f-Wert folgt aus Gl. (1).

Die verwendeten Säulen bestehen aus Edelstahl, die Dimensionen sind: Durchmesser 90 mm, Länge ≥ 500 mm.

Die Bestimmung der Terbutylazin-Migration im **Gelände** erfolgte unter natürlichen Bedingungen (Klimabedingungen bzw. Lagerung und Fließgeschwindigkeit) in einem **Kleinlysimeter** von 300 mm Durchmesser und 1,0 m Länge und im **Grundwasser-Versuchsfeld** Dornach (SEILER, 1988) zwischen zwei Pegeln im Abstand von 10 m. Die Auswertung der registrierten Konzentrationsdurchgänge erfolgte nach Gl. (8) und (1).

Sorptionsergebnisse

Bei wassergesättigten und wasserungesättigten Bedingungen wurden in verschiedenen Versuchsanordnungen im Labor und im Gelände Sorptionsparameter für Terbutylazin im System Kies/Kalkschotterwasser bestimmt. Aus *Tabelle 1* folgt

für wassergesättigte Bedingungen:

- In Batch- und Diffusions-Anordnungen werden wegen der großen Versuchszeiten (250 d bzw. 400 d) Gleichgewichtsbedingungen erreicht. Für Batch-Versuche steht dazu noch die gesamte Kiesoberfläche für die Sorption zur Verfügung, d.h. die bestimmten Verteilungskoeffizienten sind Maximalwerte.
- Für wassergesättigtes Fließen in der Durchlaufsäule und im Versuchsfeld liegen keine Gleichgewichtsbedingungen vor, die Retardationsfaktoren sind kleiner als die aus den K_d-Werten der Batch- und Diffusions-Versuche nach Gl. (3) berechneten R_f-Werte. Zu beachten ist, daß im Versuchsfeld Dornach durch Pumpversuche möglicherweise Feinbestandteile entfernt wurden, was geringere Terbutylazin-Sorptionswerte erklärt.

Für wasserungesättigtes Fließen folgt (*Tabelle 1*), daß die Sorptionswerte für Terbutylazin, bestimmt im Labor in einer Auslaufsäule unter konstanten Klimabedingungen und im Gelände in einem Kleinlysimeter unter natürlichen Klimabedingungen, vergleichbar sind

(R_f-Wert ca. 5). Wegen der geringen Filtergeschwindigkeiten (ca. 3 mm/d) liegen nahezu Gleichgewichtsbedingungen vor.

Transformationsergebnisse

Das resistent beschriebene Terbutylazin wird in allen Versuchen abgebaut, registriert wurde hauptsächlich eine Teilmetabolisierung des Terbutylazins zu Desethylterbutylazin (*Tabelle 1*):

- Insbesondere in den Laboruntersuchungen (Durchlauf- und Auslaufsäule) wurden für Desethylterbutylazin geringere Retardationswerte als für Terbutylazin registriert.
- Aus den registrierten mobilen Metabolitmengen und den Versuchszeiten sind nach Gl. (4) Halbwertszeiten für die Teilmetabolisierung von Terbutylazin abzuschätzen. Sie sind sowohl für wassergesättigte als auch wasserungesättigte Bedingungen stark vom Verhältnis Lösungsvolumen V/ Sedimentmasse m abhängig. Für natürliche Fließbedingungen (V/m < 0,1 cm³/g) betragen die Halbwertszeiten des Terbutylazins nur wenige Tage (wassergesättigt) bzw. ca. 1 Jahr (wasserungesättigt).

Abhängigkeit der Terbutylazin-Migration von Parametern des Wassers, des Sediments und des Systems

In kleinskaligen Säulenordnungen (Durchmesser 90 mm, Länge 500 mm) wurden in quartären Kiesen bei wassergesättigtem Fließen Migrationsuntersuchungen mit Terbutylazin in Abhängigkeit von Parametern

- des Pestizids: Applikationsmenge,
- des Wassers: Filtergeschwindigkeit und DOC-Gehalt,
- des Sedimentes: Lagerung, organischer Kohlenstoff- und Tonmineralgehalt,
- des Systems Sediment/Wasser: Feuchte, Temperatur und Fließlänge

durchgeführt. Aus *Abbildung 2* folgt, daß die Terbutylazin-Retardation besonders stark abhängig ist von der Applikationsmenge, dem DOC-Gehalt des Wassers, dem organischen Kohlenstoffgehalt des Sediments und dem Feuchtegehalt des Systems:

- Mit steigender Applikationsmenge wird die Löslichkeit des Terbutylazins (8,5 mg/l bei 20 °C) überschrit-

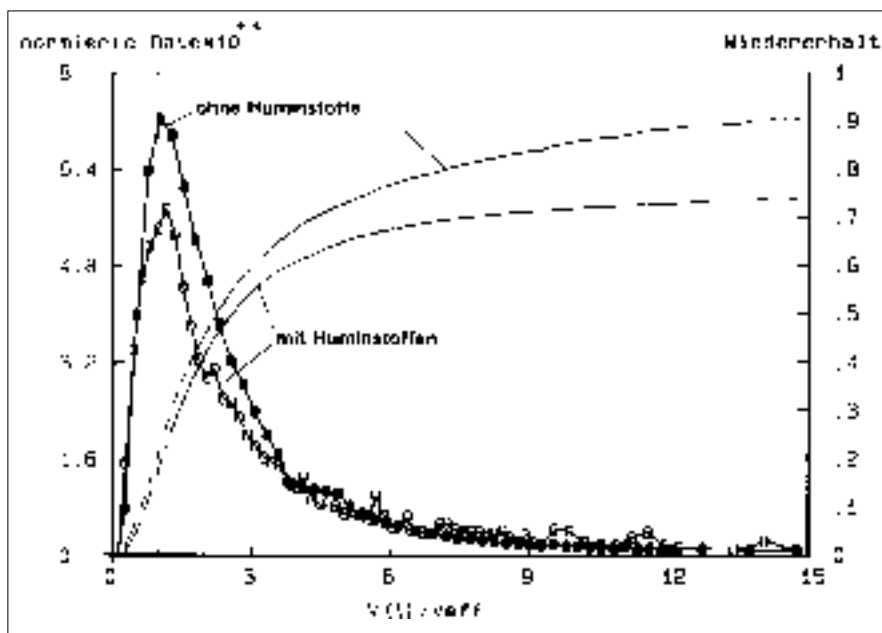


Abbildung 3: Terbutylazin-Konzentrationsdurchgangskurven und Wiedererhalte in einem System quartärer Kies/Kalkschotterwasser „ohne“ Huminstoffe (ca. 1 mg/l) und „mit“ Huminstoffen (ca. 5 mg/l). Normierte Rate: Konzentration/Impfmenge $V(i)/V_{\text{eff}}$; ausgeflossenes Wasservolumen/effektives Fließvolumen

ten; bei den Untersuchungen wird die Migration von der Terbutylazin-Auflösung überlagert.

- Terbutylazin kann an Trägersubstanzen des unterirdischen Wassers gebunden werden. Da die Anlagerung von Pestiziden an Tonminerale im pH-neutralen Bereich wenig effektiv ist (DICKOPF, 1994), kommt dem gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) eine besondere Bedeutung für die Terbutylazin-Mobilität zu. DOC ($< 0,45 \mu\text{m}$) ist zur Bindung von Pestiziden befähigt (HUBER et al., 1992; KLOTZ et al., 1995). Huminstoffge-

tragne Pestizide werden ohne Retardation transportiert, es erfolgt nur eine Konzentrationsverminderung durch die Filtration der Huminkolloide (KLOTZ, 1995). Mit Zunahme des DOC-Gehaltes im Wasser nimmt die Retardierung von Terbutylazin ab (Abbildung 3), da ein Teil (ca. 10 %) aufgekpackt auf Huminstoffe - transportiert wird.

- Der Gehalt an gebundenem organischen Kohlenstoff ist in der unteren Sickerwasser- und in der Grundwasserzone (10^{-3} bis 0,2 Massen-%) geringer als in der oberen Bodenzone

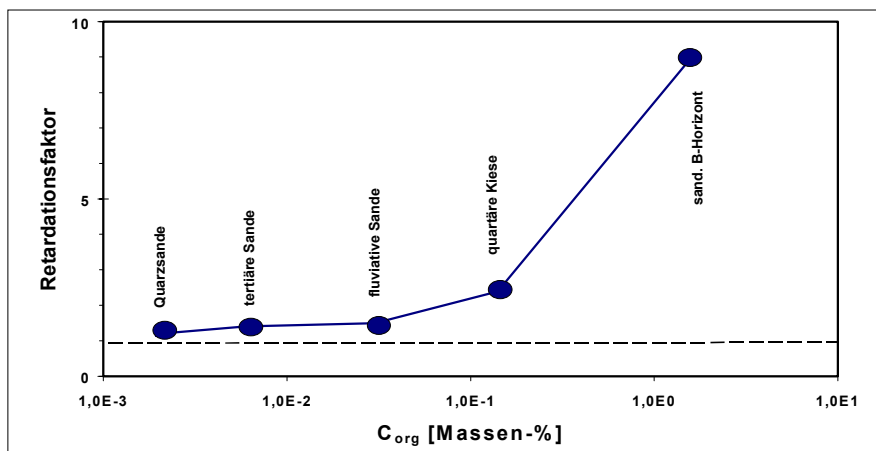


Abbildung 4: Retardation R_f des Terbutylazins als Funktion des organischen Kohlenstoffgehalts C_{org} des Sediments. Für einen sandigen A-Horizont mit $C_{\text{org}} = 6$ Massen-% wurde ein R_f -Wert von ca. 400 bestimmt.

($\geq 0,5$ Massen-%), hat aber Einfluß auf die Terbutylazin-Migration (Abbildung 4). Mit zunehmendem C_{org} -Gehalt des Sediments wird Terbutylazin stärker retardiert.

- Nach Tabelle 1 ist für geringe Feuchtegehalte (d.h. kleine Sickerwassergeschwindigkeiten) die Terbutylazin-Migration größer als für Wassersättigung, da die Anlagerungsprozesse mit langsamer Kinetik quantitativ ablaufen.

Literatur

- AGF, 1994: Fremdstoffe in Böden: Akkumulation, Bioverfügbarkeit, Bewertungsansätze. Vortragsveranstaltung der Arbeitsgemeinschaft der Großforschungseinrichtungen am 12.12.1994, 55 S.
- DICKOPF, B., 1994: Ausbreitung und Persistenz ausgewählter Pestizide in quartären Kiesen der Münchner Schotterebene. GSF-Bericht 22/94, 125 S.
- DÖRFLER, U., R. SCHROLL, I. SCHEUNERT, und D. KLOTZ, 1994: Aufklärung der Vorgänge, die zum Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in das Grundwasser führen, das für die Trinkwasserversorgung genutzt wird. GSF-Bericht 19/94, 212 S.
- FLINSBACH, D., 1989: Pflanzenschutzmittel im Wasser. DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 65, 163 S.
- FRIMMEL, F. M., 1989: Verhalten von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln in der Umwelt. In: Pflanzenschutzmittel im Wasser (Hrsg.: D. FLINSBACH), DVGW-Schriftenreihe Wasser, Nr. 65, 17-31.
- HUBER, S.A., I. SCHEUNERT, U. DÖRFLER und F.M. FRIMMEL, 1992: Zum Einfluß des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) auf das Mobilitätsverhalten einiger Pestizide. Acta hydrochim. hydrobiol. 20, 74-81.
- KLOTZ, D., 1991: Erfahrungen mit Säulenversuchen zur Bestimmung der Schadstoffmigration. GSF Bericht 7/91, 181 S.
- KLOTZ, D., 1995: Transport von ^{152}Eu -Kolloiden in einem System Feinsand/huminstoffhaltiges Wasser. GSF-Bericht 29/94, 85 S.
- LANG, H., 1982: Zur Bestimmung von Verteilungsgleichgewichten zwischen Lockersedimenten und wäßrigen Radionuklid-Lösungen mittels verschiedener Batch-Verfahren. Dt. Gewässerkundl. Mitt. 26, 69-76.
- MATTHESS, G., 1997: Transport- und Abbauverhalten von Pflanzenschutzmitteln im Sicker- und Grundwasser. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, 100, 439 S.
- MILDE, G. und V. MÜLLER-WEGENER, 1988: Pflanzenschutzmittel und Grundwasser; Bestandsaufnahme, Verhinderungs- und Sanierungsstrategien. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Nr. 79, 700 S.
- SEILER, K.-P., 1994: Barriere Boden. In: Wasser (Hrsg.: GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Neuherberg), 33-39.
- SKAGIUS, K. und I. NERETNIKS, 1982: Diffusion in crystalline rocks of same sorbing and nonsorbing species. SKBF/KBS 82, 12-19.