

# Transfer und Verlagerung radioaktiver Pflanzenschutzmittel im Freilandlysimeter

G. HENKELMANN

## Abstract

The contamination of the groundwater with triacines, especially atracine and desethylatracine, is nowadays first of all caused by the excess of applications of atracine in former years. In the year 1991 atrazine was forbidden in agricultural use. So terbuthylacine replaces the atracine in corn. But terbuthylacine is also a persistent herbicide and has a quite similar molecular structure. This study should show the differences between the atracine and terbuthylacine for leaching and the transfer into plants and should lead to a good prediction of the behaviour of terbuthylacine in the environment and the possible leaching into the groundwater.

## 1. Einleitung

Die Belastungen des oberflächennahen Grundwassers mit Triazinrückständen, vorwiegend Atrazin und Desethylatrazin, entstammen zumeist lange zurückliegenden Anwendungen. Seit dem Anwendungsverbot für Atrazin im Jahr 1991 wurde das Terbuthylazin ersatzweise als Herbizid im Maisanbau eingesetzt. Das Terbuthylazin gehört, wie auch das Atrazin, zu den Triazinen, einer persistenten Pflanzenschutzmittelgruppe. Um nun eine Vorhersage für eine mögliche, künftige Belastungssituation zu erhalten, wurde dieses Ersatzherbizid in dreijährigen Freilanduntersuchungen in Lysimetern mit und ohne radioaktive Markierung ( $C^{14}$ ) untersucht, um künftige schädliche Auswirkungen auf den Boden, die erzeugten Nahrungsmittel und das Grundwasser vorhersagen zu können.

## 2. Material und Methoden

Zur Untersuchung der Bodenproben wurden je 20 g in einem Soxhletextraktor mit 200 ml Methanol für 4 Stunden extrahiert. Die Aufreinigung erfolgte über Festphasenextraktion nach HENKELMANN (1992). Die Analyse der Triazine erfolgte mittels HPLC und GC/

MS. Die verwendeten Geräte waren: Pumpe: Modell L-6200A, Fa. Merck (Darmstadt); Probengeber: Serie 1100, Fa. Hewlett Packard (Waldbronn); UV-Detektor: SP 4, Fa. Gynkotec (Germering); die  $^{14}C$ -markierten Proben wurden mit einem Radiodetektor LB 506 (mit 1ml Zumisozelle) Fa. Berthold (Wildbad) durchgeführt.

HPLC: Säulenfluß von 1 ml / Min. RP C18-Säule (Nucleosil C18, 250-4, 7 $\mu$ m, Fa. Macherey und Nagel. Gradientenelution Acetonitril / Phosphatpuffer (0.2 mM, pH 6.5). Analysezeit 50 Minuten von 100 % bis 20 % Puffer. UV-Detektor: 230 nm.

GC: HP 6890 GC-MSD, Fa. Hewlett Packard (Waldbronn), Säule 30 m HP5, Detektor MSD oder NPD. Temperaturgradient von 50°C bis 280 °C mit einer Rate von 5° pro Minute.

## 3. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

### 3-jähriger Lysimeterversuch mit gleichem Boden

4 gestochene Feldlysimeter wurden im Freiland unter praxisnahen Bedingungen bestellt und entsprechende Pflanzenschutzmittel appliziert. Beim Boden handelt es sich um einen Lösslehm mit einem  $C_{org}$ -Gehalt von 1 % und einem Ton-

gehalt von 17.6 %. Die Bestimmung der Rückstandsgehalte in den verschiedenen Bodenschichten fand nach dem zweiten und dritten Versuchsjahr statt. Der Zeitabstand zwischen der letzten Anwendung und der Probenahme betrug jeweils ein Jahr.

Wie die *Abbildung 1* zeigt, verblieb der größte Teil der extrahierbaren Terbuthylazinrückstände im Oberboden zwischen 0 und 30 cm Tiefe. Der nicht extrahierbare ("gebundene") Anteil kann durch eine Lösungsmittelextraktion (Soxhlet) nicht mehr extrahiert werden. Das nicht extrahierbare ("gebundene") und das extrahierbare Terbuthylazin stehen, da eine geringe Verlagerung in tiefere Bodenschichten zu beobachten war, in einem Gleichgewicht. Die Wiederfindung des Wirkstoffes betrug über alle Bodenschichten im zweiten Jahr des Versuches 14 %, im dritten Jahr 9 % der Aufwandmenge.

### Lysimeterversuch mit unterschiedlichen Böden

Auf 12 Lysimetern mit unterschiedlichen Böden aus Bayern wurden praxisnahe Mengen von  $C^{14}$ -markiertem Terbuthylazin aufgetragen und die verbleibenden PSM-Rückstände im Lysimeter 2 Jahre nach der Applikation auf extrahierbare und nicht extrahierbare Rückstände untersucht (*Abbildung 2*).

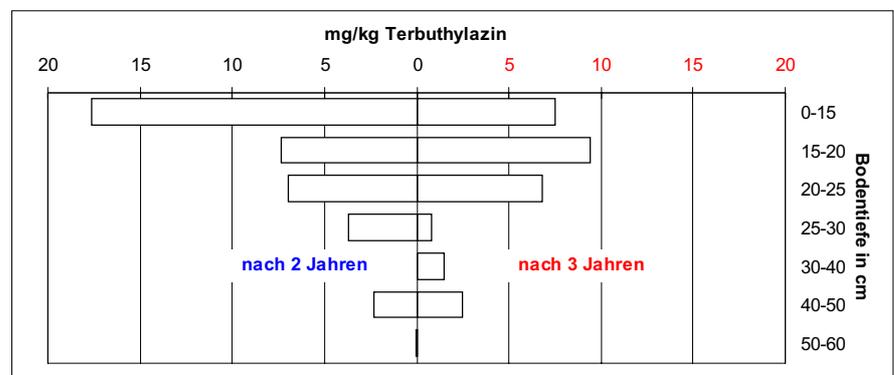


Abbildung 1: Extrahierbare Rückstände von Terbuthylazin im Tiefenprofil eines Lösslehms nach zwei bzw. drei Jahren im Freiland

**Autor:** Dipl.-Chemiker Günter HENKELMANN, Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Institut für Agrarökologie, Menzinger Straße 54, D-80638 MÜNCHEN

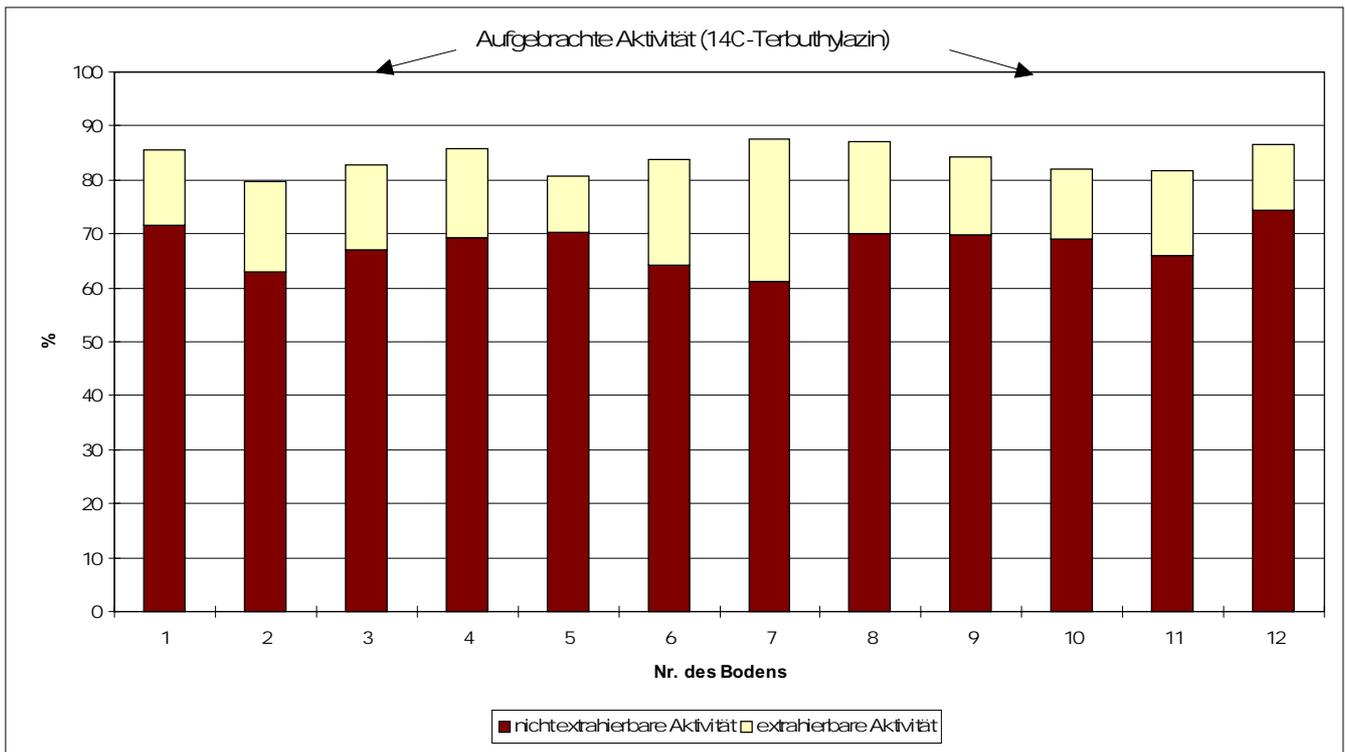


Abbildung 2: Extrahierbare und nicht extrahierbare Rückstände (Radioaktivität) in verschiedenen Böden nach 2 Jahren im Freiland

Tabelle 1: Charakterisierung der Versuchsböden

Boden:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH	7,40	6,95	6,80	4,82	6,97	7,00	7,32	5,20	5,37	7,15	5,35	6,35
C <sub>org</sub> %	1,31	3,09	1,04	2,98	1,79	2,02	1,82	0,80	1,68	3,42	1,85	1,63
Bodenart	LS2	LS2	LS2	LS2	LS3	Lt2	Lt3	Sl3	Sl4	Tl	Uls	Ut4

Im Durchschnitt aller Böden waren nach 2 Jahren noch 84% der aufgebrachten Radioaktivität zu finden. 68% waren nicht extrahierbar und 16% mit organischen Lösungsmitteln extrahierbar.

Die Höhe der nicht extrahierbaren Rückstände ist bei den einzelnen Böden sehr verschieden.

Ein Zusammenhang mit dem C<sub>org</sub> des Bodens kann ansatzweise hergestellt werden. Bei steigendem Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden sinkt die Ausbeute der extrahierbaren Rückstände. Der Anteil der extrahierbaren Rückstände schwankt je nach Bodenart zwischen 11% und 26%

Der Transfer in die Nutzpflanzen lag, abhängig von der Pflanze, stets unter oder bei der Nachweisgrenze. Dabei fand sich die Hauptmenge der Wirkstoffe in Blättern und Stengeln der Pflanzen.

Die Bodenkenndaten der einzelnen Versuchsböden sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

#### 4. Zusammenfassung

Die Beständigkeit der Wirkstoffe und deren Abbauprodukte sind stark abhängig vom Standort und den Bodeneigenschaften. Darüberhinaus können sich Wirkstoffe im Boden vor allem an die organische Matrix fixieren und sog. "nicht extrahierbare" Rückstände bilden. Die nicht extrahierbaren Rückstände entziehen sich aber der konventionellen Rückstandsanalytik. Es ist daher aus der Sicht des Boden- und Gewässerschutzes wichtig zu erfahren, wie hoch der Anteil der extrahierbaren und der nicht extrahierbaren Rückstände im Boden ist, um die Höhe der Gesamtrückstände im Boden abschätzen zu können

Ein Hochrechnen von extrahierbaren Rückständen auf den Gesamtgehalt eines Stoffes im Boden ist aus Gründen des unterschiedlichen Abbaus und der Festlegungsrate nicht möglich. Im Versickerungsverhalten zeigte sich das Terbutylazin als bedeutend weniger mobil wie die Triazine Simazin und Atrazin.

Dennoch kommt es zu Verlagerungen in den Untergrund. Eine Belastung des Trinkwassers, in welchem zeitlichen Rahmen auch immer, ist daher in Zukunft nicht auszuschließen.

Den Ergebnissen mit radioaktivem Wirkstoff zufolge nimmt mit steigendem Humusgehalt das Bindungsvermögen der Böden zu und das Versickerungsrisiko der Wirkstoffe ab.

#### 5. Literatur

- HAISCH, A. und G. Henkelmann, 1991: Zur Problematik der "nicht extrahierbaren Pflanzenschutzmittelrückstände". Schule und Beratung Bd. 1/91, III-12.
- HENKELMANN, G., 1992: Analytik "extrahierbarer Anteile" von Atrazin und seiner Abbauprodukte aus Bodenproben. Analytik "nicht extrahierbarer Anteile" von Atrazin und seiner Abbauprodukte aus Bodenproben. Buch der Umweltanalytik, Band 4, 1. Auflage, GIT Verlag Darmstadt, Seite 102-104 und Seite 105-107.
- HENKELMANN, G. und A. HAISCH, 1994: Atrazin und Terbutylazin. Untersuchungen über Festlegung und Auswaschung. Schule und Beratung Bd. 8/94, IV-12.