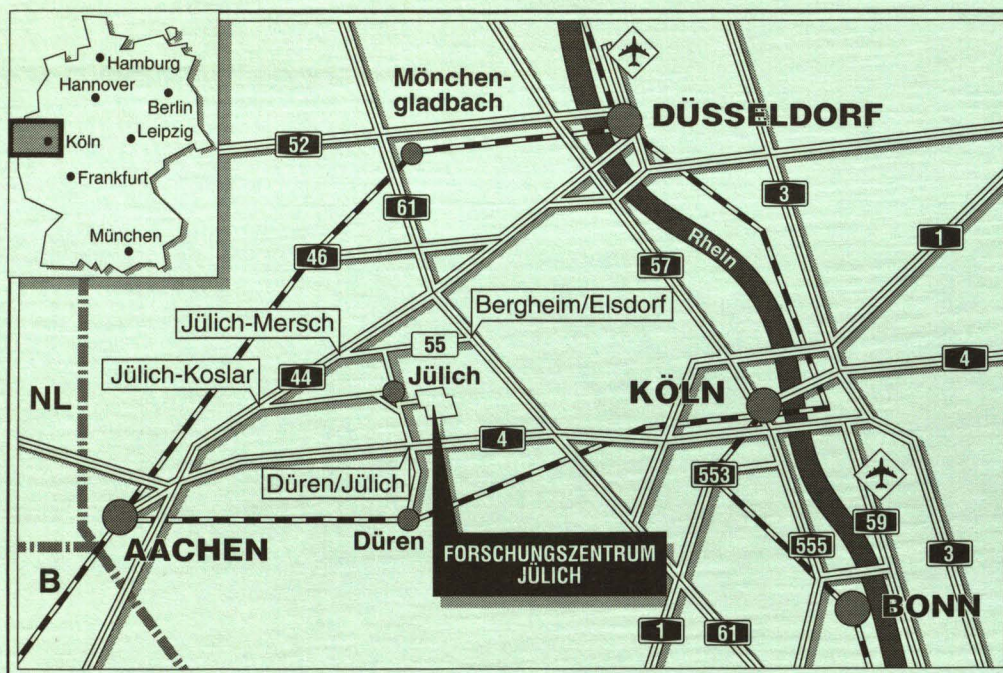


*Institut für Radioagronomie*

**Untersuchungen zu Abbau, Bindung und  
Verlagerung von Atrazin und Desethyl-  
Atrazin in einer Pseudogley-Braunerde  
im Vergleich zu einer Parabraunerde –  
Labor- und Lysimeterversuche nach  
praxisgerechter Applikation zu Mais**

Birgitta Heitmann-Weber



**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2683**

ISSN 0366-0885

Institut für Radioagronomie Jül-2683

D 98 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek  
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland  
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

# **Untersuchungen zu Abbau, Bindung und Verlagerung von Atrazin und Desethyl-Atrazin in einer Pseudogley-Braunerde im Vergleich zu einer Parabraunerde – Labor- und Lysimeterversuche nach praxisgerechter Applikation zu Mais**

Birgitta Heitmann-Weber

**Studies on Degradation, Binding and Translocation of Atrazine and Desethyl-Atrazine in a 'Pseudogley-Braunerde' in Comparison with a 'Parabraunerde' - Laboratory and Lysimeterstudies after Application to Maize**

In recent years the behaviour of plant protection agents and their metabolites in the system soil-plant-groundwater has attracted increasing common interest. From most pesticides, residues, often of an unknown nature, remain in the soil after the first vegetation period (MITTELSTAEDT und FÜHR, 1980; CAPRIEL und HAISCH, 1983a; KUBIAK, 1986). With the aid of the  $^{14}\text{C}$ -tracertechnic the further fate of the pesticides once they are applied can be investigated. They can be sorbed at the mineral and organic soil components, be incorporated into the microorganisms or become part of the soil organic matter. The looser bound residues can get into the soil solution again and then they can be taken up by the plants and/or translocated to the ground water. Even the so-called 'bound residues' (not extractable residues), with their unknown nature can get into the soil solution again (KLOSKOWSKI et al., 1987). So the question arises in which amount that will be and in which amount they take part in the circulation of the soil-own organic matter. In this case they have lost their pesticide-character and are now part of the soil organic matter (FÜHR, 1987).

In the following study the behaviour of [triazine-ring- $^{14}\text{C}$ ]atrazine in the system soil-plant-leachate is investigated. It provides informations about the mineralization and degradation of [ $^{14}\text{C}$ ]atrazine and [ $^{14}\text{C}$ ]desethyl-atrazine in the top- and subsoil. According to the precursor of the BBA-guideline IV 4-3 (BBA - Federal German Biological Agency) a lysimeter study with [triazine-ring- $^{14}\text{C}$ ]atrazine with two different soil types - a 'Parabraunerde' (silty loam) and a 'Pseudogley-Braunerde' (silty sand) has been carried out. Both lysimeters had a soil depth of 110 cm. Complementary a degradation study with [triazine-ring- $^{14}\text{C}$ ]atrazine and [triazine-ring- $^{14}\text{C}$ ]desethyl-atrazine according to BBA-

guideline IV 4-1 in the topsoil (0-30 cm depth) and in the subsoil (60-70 cm depth) of the 'Pseudogley-Braunerde' has been carried out as well as a degradation study with [triazine-ring-U-<sup>14</sup>C]atrazine in 60-70 cm depth in a lysimeter of the same soiltype.

In the following the most important results are summarized:

1. During 110 days of incubation about 2 % of the radiocarbon of the [<sup>14</sup>C]atrazine as well as of the [<sup>14</sup>C]desethyl-atrazine was mineralized. The mineralization of desethyl-atrazine doubled the one of atrazine in the topsoil and was equal in the subsoil. There was no significant difference between the mineralization in the topsoil and in the subsoil.
2. With increasing residence time of the substances in the soil the portion of the 'bound residues' mounted to 20-30 % of the applicated radiocarbon. This increase is higher for the topsoil than for the subsoil. There is no substantial difference between atrazine and desethyl-atrazine in the distribution on the different extraction-fractions.
3. The amount of atrazine respectively desethyl-atrazine in the methanol/water extract detected with radio thin layer chromatography (radio-TLC) decreased to about 30 % of the applicated atrazine after 110 incubation days. The amount of dealkylated and hydroxylated metabolites increased to about 12-15 % respectively 6-8 %. The amount of hydroxy-atrazine in the subsoil increased to 9-11,6 % after 307 days of incubation.
4. In the lysimeter degradation study more than 90 % of the applicated radiocarbon was already translocated out of the samples after 100 days. 37 % was washed out with the leachate in 307 days. The radiocarbon that remained in the samples is mostly extractable. In the samples with a lower concentration of atrazine (0.3 mg atrazine/kg soil) the portion of 'bound residues' is higher (24-27 % to 17-20 % of the radiocarbon in the samples at the time of extraction) than in the samples with a higher concentration (3 mg atrazine/kg soil). At the same time the amount of

radiocarbon remaining in the sample is higher with the lower concentration. This indicates that the sorption capacity of the soil is exhausted.

5. About 50 % of the radiocarbon in the methanol/water extract represented atrazine. With the leachate 25 % of the applied atrazine was washed out as atrazine and 6 % as desethyl-atrazine. This shows that atrazine can be metabolized in the subsoil.
6. In the lysimeter-study one year after the atrazine application 51.9 % ('Parabraunerde' = Lys-P) and 51.3 % ('Pseudogley-Braunerde' = Lys-S) of the applied radiocarbon could be detected in the plants, soil and the leachate. 6.7 % (Lys-P) and 5.4 % (Lys-S) were taken up by the maize plants and 1 % by the following winter wheat. In both cultures the main fraction of radiocarbon was in the assimilating plant sections. These results show that the availability of atrazine residues for plant roots decrease with increasing residence time in the soil. But a low intake into the following culture cannot be ruled out.
7. About 45 % of the applied radiocarbon were found in the soil 146 days after the application of [<sup>14</sup>C]atrazine to maize. 4/5 were still in the 0-10 cm soil layer. About 35 % of the <sup>14</sup>C could be desorbed with a simulated soil solution (0,01 m CaCl<sub>2</sub>). About 38 % (Lys-P) and 46 % (Lys-S) of the radiocarbon in the 0-10 cm soil layer was bound at the organic matter of the soil, the rest could be extracted with either methanol/water or with methanol in a soxhlet.
8. 5 % and 3 % of the applied radiocarbon can be characterized as atrazine in the methanol/water-extract by radio-TLC, but only 2 % and 2.5 % in the desorption solution.
9. Less than 1 % of the applied radiocarbon was translocated below the topsoil by the time of maize-harvest 146 days after application of [<sup>14</sup>C]atrazine. Till 1.5 years after application less than 1 % was washed out of the profile with the leachate. 152.4 l (Lys-P) and 91.8 l (Lys-S) were received in the first year (may 1989 to may 1990) that corresponds to 19.5 % and 23.1 % of the total

precipitation, including the watering. In average there were 0.33  $\mu\text{g/l}$  atrazine and 1.05  $\mu\text{g/l}$  desethyl-atrazine in the leachate of Lys-P and 0.06  $\mu\text{g/l}$  atrazine and 0.56  $\mu\text{g/l}$  desethyl-atrazine in the leachate of Lys-S. There was no negative correlation between the concentration of the substances and the amount of leachate.

10. After two years the  $^{14}\text{C}$  lost through mineralization and vaporarization is higher in Lys-S with 59 % than in Lys-P with 50 %. At the same time the translocation of radiocarbon into the subsoil and of atrazine in the leachate is in Lys-S lower than in Lys-P.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Literaturübersicht</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Aufbau und Synthese der Huminstoffe</b>	<b>3</b>
<b>2.2 Bindungsmechanismen von Pflanzenschutzmitteln an Huminstoffen</b>	<b>10</b>
<b>2.3 Adsorption und Desorption von Atrazin im Boden</b>	<b>14</b>
<b>2.4 Abbau von Atrazin im Boden</b>	<b>19</b>
<b>2.5 Verlagerung von Atrazin im Boden</b>	<b>26</b>
<b>3. Material und Methoden</b>	<b>30</b>
<b>3.1 Atrazin</b>	<b>30</b>
<b>3.2 Böden</b>	<b>32</b>
3.2.1 Parabraunerde	32
3.2.2 Pseudogley-Braunerde	32
<b>3.3 Lysimeter</b>	<b>33</b>
<b>3.4 Beschreibung der Versuchsanlage und -durchführung</b>	<b>34</b>
3.4.1 Abbauversuche nach BBA-Richtlinie IV-4.1	34
3.4.1.1 Abbauversuch mit Atrazin im Labor	35
3.4.1.2 Abbauversuch mit Atrazin im Lysimeter	37
3.4.2 Lysimeterversuch mit Atrazin nach dem Vorentwurf der BBA-Richtlinie IV-4.3	39
3.4.2.1 Wirkstoffapplikation	39
3.4.2.2 Betreuung der Lysimeter in der 1. Vegetationsperiode	41
3.4.2.3 Betreuung der Lysimeter in der 2. Vegetationsperiode	42
<b>3.5 <sup>14</sup>C-Bestimmung im Probenmaterial</b>	<b>44</b>
3.5.1 <sup>14</sup> C-Bestimmung in flüssigen Proben	44
3.5.2 <sup>14</sup> C-Bestimmung in festen Proben	45
<b>3.6 Aufarbeitung der CO<sub>2</sub>-Fallen</b>	<b>45</b>
<b>3.7 Entnahme und Aufbereitung der Perkolatproben</b>	<b>46</b>
<b>3.8 Entnahme und Aufbereitung der Bodenproben</b>	<b>47</b>
<b>3.9 Aufarbeitung der Pflanzenproben</b>	<b>48</b>
<b>3.10 Extraktionsverfahren</b>	<b>48</b>



3.11	Dünnschichtchromatographie	50
3.12	Statistische Methoden	51
4.	Ergebnisse	53
4.1	Standardisierte Abbauversuche zu Mineralisations- und Abbauverhalten von Atrazin in einer Pseudogley-Braunerde	53
4.1.1	Der Abbau von [ <sup>14</sup> C]Atrazin und [ <sup>14</sup> C]Desethyl-Atrazin im frischen Feldboden	53
4.1.1.1	Mineralisation	53
4.1.1.2	Bodenextraktion	55
4.1.1.3	Dünnschichtchromatographie der Bodenextrakte	63
4.1.1.4	Zusammenfassung	67
4.1.2	Spezielle Versuche zu Mineralisation und Abbau von [ <sup>14</sup> C]Atrazin im Freilandlysimeter	69
4.1.2.1	Radioaktivitätsverteilung in den Bodenproben und im Umgebungsboden	69
4.1.2.2	Perkolat	71
4.1.2.3	Weizenpflanzen	73
4.1.2.4	Bodenextraktion	74
4.1.2.5	Zusammenfassung	77
4.2	Langzeitversuch in Anlehnung an Richtlinie 4.3 zum Verhalten von Pflanzenschutzmitteln in Böden mit [ <sup>14</sup> C]Atrazin in einer Parabraunerde im Vergleich zu einer Pseudogley-Braunerde	79
4.2.1	Applikation von [ <sup>14</sup> C]Atrazin zu Mais	79
4.2.2	Pflanzen	80
4.2.3	Boden	84
4.2.3.1	Radioaktivitätsverteilung im Boden	84
4.2.3.2	Extraktion der Bodenproben	86
4.2.3.3	Desorption der Bodenproben	87
4.2.4	Sickerwasser	89
4.2.5	Gesamtbilanz nach dem ersten Anwendungsjahr	95
4.2.6	Zusammenfassung	96

<b>5. Diskussion</b>	<b>98</b>
<b>5.1 Abbauversuche mit Atrazin -           standardisierte Abbaubedingungen</b>	<b>98</b>
<b>5.2 Abbauversuch mit Atrazin im Lysimeter</b>	<b>103</b>
<b>5.3 Langzeitlysimeterversuch mit Atrazin</b>	<b>107</b>
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
<b>7. Literaturverzeichnis</b>	<b>120</b>
<b>8. Anhang</b>	<b>132</b>

## 1. Einleitung

In der heutigen Zeit, in der das Umweltbewußtsein immer mehr in den Vordergrund tritt, stellt sich mehr denn je die Frage nach dem Verhalten von Pflanzenschutzwirkstoffen und ihren Rückständen in Böden. Bei vielen dieser Wirkstoffe verbleiben nach der ersten Vegetationsperiode Rückstände, häufig unbekannter Natur im Boden zurück (MITTELSTAEDT und FÜHR, 1980; CAPRIEL und HAISCH, 1983a; KUBIAK, 1986). Mit Hilfe der  $^{14}\text{C}$ -Tracertechnik ist es möglich, diese Rückstände zu erfassen und ihren Verbleib im Boden zu verfolgen. So können auch Jahre nach der Erstanwendung Aussagen über ihr Verhalten erlangt werden. Im Boden verbliebene Rückstände können mehr oder weniger stark an die mineralischen und organischen Bodenkomponenten gebunden sein. Ist die Bindung nur relativ schwach, so besteht die Möglichkeit des Austausches, so daß die Rückstände wieder in die Bodenlösung gelangen können. Hier sind sie dann voll bioverfügbar, das heißt, sie können von den angebauten Kulturpflanzen aufgenommen, aber auch durch die Mikroorganismen abgebaut oder mit dem Sickerwasser in tiefere Bodenschichten verlagert werden. Bei den sehr fest an die Bodenbestandteile gebundenen Rückständen stellt sich die Frage nach einer erneuten Abgabe in die Bodenlösung. Dabei ist von vorrangigem Interesse, in welchem Umfange diese Substanzen, deren Struktur bisher weitgehend ungeklärt ist, z.B. in den Kreislauf der bodeneigenen organischen Substanz mit einbezogen werden, somit ihren Wirkstoffcharakter verloren haben, und der der Huminstoffe eigenen Mineralisationsrate unterliegen (FÜHR, 1987).

Neben Abbau und Bindung im Boden ist in den letzten Jahren zunehmend eine mögliche Versickerungsneigung der Pflanzenschutzwirkstoffe in den Vordergrund gerückt. Dieses findet seinen Ausdruck z.B. in der Festsetzung von Trinkwassergrenzwerten. 1980 wurde eine EG-Richtlinie verabschiedet, nach der im Trinkwasser nicht mehr als  $0,1 \mu\text{g/l}$  eines Wirkstoffes und nicht mehr als  $0,5 \mu\text{g/l}$  für die Summe aller Wirkstoffe zulässig ist. Diese Richtlinie wurde 1986 in nationales Recht übernommen, aber für drei Jahre ausgesetzt, so daß diese Grenzwerte,

die keine toxikologische Begründung haben, seit Oktober 1989 verbindlich sind.

In der folgenden Arbeit soll das Abbau- und Bindungsverhalten von  $^{14}\text{C}$ -markiertem Atrazin und seines ebenfalls  $^{14}\text{C}$ -markierten Hauptmetaboliten Desethyl-Atrazin mit Hilfe von standardisierten Versuchen und anschließender mehrstufiger Extraktion in Böden aus Krumbereich und Unterboden einer Pseudogley-Braunerde untersucht werden. Weiterhin wurde das Verhalten von Atrazin, das sehr häufig im Grundwasser nachgewiesen werden konnte (JUNK et al., 1980; GIESSL und HURLE, 1984; FRIESEL, 1986; FUNARI et al., 1989; RITTER, 1990), - über eineinhalb Jahre im Lysimeter untersucht. Bei dieser Studie lagen die Schwerpunkte auf dem Verhalten im Boden nach praxisgerechter Applikation zu Mais, der Aufnahme durch Pflanzen und der Erfassung der Verlagerung mit dem Sickerwasser.

## 2. Literaturübersicht

### 2.1 Aufbau und Synthese der Huminstoffe

#### Aufbau der Huminstoffe

Wenn auch der genaue Aufbau der Huminstoffe noch ungeklärt ist, so besteht doch bei der Diskussion der wichtigsten Bestandteile eine große Übereinstimmung der verschiedenen Auffassungen. Verschiedentlich wurden bereits Versuche unternommen, eine Strukturformel für die Huminstoffe aufzustellen (STEVENSON, 1972; SCHNITZER, 1978).

Allgemein wird davon ausgegangen, daß die Huminstoffe aus aromatischen Kernen bestehen, die über verschiedene Brücken miteinander verknüpft sind und an denen sich unter anderem funktionelle Gruppen befinden (HAYES, 1970; STEVENSON, 1972; OTTOW, 1978a; BARTHA, 1980; BOHN et al., 1985). Aliphatische Bestandteile der Huminstoffe wurden in geringen Prozentsätzen seit längerem angenommen (SCHNITZER, 1978; OTTOW, 1978a; ZIECHMANN, 1980), in den letzten Jahren konnte jedoch mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR nachgewiesen werden, daß ihr Anteil offensichtlich recht erheblich ist (PRESTON und SCHNITZER, 1984; BAYER et al., 1984; HATCHER und SPIKER, 1988; TEGELAAR et al., 1989; SCHNITZER 1991). SCHNITZER (1991) konnte durch  $^{13}\text{C}$ -NMR an Huminsäuren aus einem Tschernosem und an Fulvosäuren aus einem Podsol 50,0 bzw. 47,7 % des Kohlenstoffs als aliphatischen C, 39,5 bzw. 34,0 % als aromatischen C und 4,5 bzw. 3,7 % als phenolischen C identifizieren. Als Ausgangsstoffe der Aliphaten kommen nach TEGELAAR et al. (1989) nicht hydrolysierbare hoch aliphatische Biopolymere in Frage, die in den letzten Jahren in Pflanzen- und Algenzellwänden nachgewiesen wurden. Diese Biopolymere sind sehr widerstandsfähig gegen biologischen und chemischen Abbau und reichern sich daher im Verlauf des Abbauprozesses an (TEGELAAR et al., 1989). Während HATCHER und SPIKER (1988) und TEGELAAR et al. (1989) aufgrund der  $^{13}\text{C}$ -NMR Studien zu dem Schluß gelangen, daß der aliphatische Anteil der Huminstoffe

bislang unterbewertet wurde und der phenolische Anteil stark überbewertet wurde, stellten SCHNITZER und PRESTON (1986) in vergleichenden Untersuchungen fest, daß bei der  $^{13}\text{C}$ -NMR vermutlich eine Verschiebung der Signale des phenolischen Kohlenstoffes erfolgt und so die Resonanzen der Carboxylgruppen überlagert. Dieses führt dann zu einer Überbewertung der Carboxylgruppen und zu einer Unterbewertung der phenolischen Hydroxylgruppen.

Stickstoffhaltige Substanzen, wie Peptide und Aminosäuren, werden von fast allen Autoren als Bestandteile der Huminstoffe angegeben (MARTIN und HAIDER, 1971; STEVENSON, 1972; OTTOW, 1978a; BARTHA, 1980; FLAIG, 1988). ZIECHMANN (1980) hingegen ist auf Grund von Syntheseversuchen der Meinung, daß Stickstoff kein obligates Element der Huminstoffe ist.

Der aromatische Kern der Huminstoffe kann nach allgemeiner Auffassung aus aromatischen, heterozyklischen und chinoiden Ringen bestehen (BARTHA, 1980; BOHN et al., 1985). Diese Ringe sind unter anderem über -O-, -NH-, -N-, -CH<sub>2</sub>- und -S- Brücken miteinander verknüpft (STEVENSON, 1972, 1982a; OTTOW, 1978a; BARTHA, 1980; BOHN et al., 1985). An dieses Gerüst sind zahlreiche funktionelle Gruppen verschiedenen Ursprungs gebunden; es handelt sich hier z. B. um Carboxyl-, Carbonyl-, Hydroxyl-, Amino- und Methoxylgruppen (OTTOW, 1978a; BARTHA, 1980; ZIECHMANN, 1980; STEVENSON, 1982a). Diese funktionellen Gruppen sind für den stark reaktiven Charakter der Huminstoffe verantwortlich. An einigen von ihnen können Aminosäuren, Peptide, Saccharide und in geringen Konzentrationen jede biochemische Gruppe einschließlich einiger aktiver Enzyme gebunden sein (BARTHA, 1980). Dieser Aufbau ist als dreidimensionaler Schwamm denkbar (BARTHA, 1980). Die dreidimensionale Vernetzung kann über Ringe, die drei Hydroxylgruppen enthalten, erfolgen (ZIECHMANN, 1980). Auf Grund der Vernetzung ist es durchaus möglich, daß nicht alle funktionellen Gruppen die gleiche Reaktionsfähigkeit besitzen, da sie eine unterschiedliche Zugänglichkeit aufweisen (ZIECHMANN, 1980). Desweiteren kann eine Verminderung der Kationenaustauschkapazität durch Acetylierung, Methylierung oder Hydrierung eintreten (ZIECHMANN, 1980).

Die Einteilung der Huminstoffe in Humin, Humin- und Fulvosäuren beruht auf unterschiedlichen Löslichkeiten dieser Fraktionen, sie ist also nicht streng chemisch bedingt. Jedoch können die Löslichkeitseigenschaften durch Veränderung der peripheren Gruppen oder anderer Randstrukturen nachhaltig beeinflusst werden, ohne daß sich dadurch die charakteristischen Eigenschaften der Huminstoffe wesentlich ändern (ZIECHMANN, 1980). VAUGHAN und ORD (1985) bemerken, daß die Löslichkeit einer Fraktion bereits durch experimentelle Gegebenheiten beeinflusst werden kann und desweiteren auch keine Gewißheit besteht, daß Huminstoffe eine chemische Extraktion unverändert überstehen. Fulvosäuren haben ein geringeres Molekulargewicht als Huminsäuren und Humin (SCHNITZER, 1978). SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL (1984) geben für die Fulvosäuren ein Molekulargewicht von 800 bis 9000 d, für Huminsäuren von bis zu  $10^5$  d an. Die Molgewichte des Humins sind stark unterschiedlich. Ferner enthalten die Fulvosäuren mehr Sauerstoff, aber weniger Kohlenstoff und Stickstoff und haben einen höheren Anteil an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen als die anderen beiden Fraktionen (SCHNITZER, 1978). VAUGHAN und ORD (1985) geben die folgenden, an einem schottischen Boden von RUSSEL et al. (1983) ermittelten durchschnittlichen Elementgehalte der Fulvo- und Huminsäuren sowie des Humins an:

**Tab. 1:** Durchschnittliche Elementgehalte der Fulvo-, der Huminsäure und des Humins.

	<b>Fulvosäure</b>	<b>Huminsäure</b>	<b>Humin</b>
C	43,6	51,7	55,9
H	4,9	5,1	5,9
N	1,7	2,9	0,9
O <sup>1</sup>	49,8	40,3	37,3
1: als Differenz berechnet.			

### **Huminstoffsynthese**

Über den Ablauf der Huminstoffsynthese besteht keine Übereinstimmung. Die beiden Haupttheorien sind die Lignin-Protein-

Theorie und die Polyphenol-Theorie (STEVENSON, 1982a). Nachdem der Polyphenol-Theorie in den letzten Jahren der Vorzug gegeben wurde, bezweifeln HATCHER und SPIKER (1988) auf Grund neuerer Untersuchungsergebnisse mit  $^{13}\text{C}$ -NMR, die das Fehlen der Polyphenolsignale zeigten, ihre Gültigkeit. Neben den beiden genannten Theorien hat noch die Zucker-Amin-Theorie eine gewisse Bedeutung erlangt.

Die Lignin-Protein-Theorie, die 1932 von Waksman begründet wurde, geht von einer Kondensation modifizierter Lignine mit Proteinen aus (STEVENSON, 1982a; HEDGES, 1988). Die Stabilisierung des Proteins erfolgt durch die Bildung einer Schiff'schen Base (FLAIG, 1966; STEVENSON, 1982a; HEDGES, 1988). Damit Huminstoffe aus Lignin entstehen können, müssen nach STEVENSON (1982a) die folgenden Veränderungen eintreten:

- Verlust an Methoxylgruppen, dadurch werden phenolische Hydroxylgruppen frei.
- Oxidation terminaler Seitenketten mit Carboxylgruppenbildung.

Die Demethylierung und Oxidation der Seitenketten führt zu Produkten mit erhöhter Anzahl saurer funktioneller Gruppen und geringerem Kohlenstoff-, aber höherem Sauerstoffgehalt als das ursprüngliche Lignin (FLAIG, 1966; STEVENSON, 1982a). Durch Ringspaltung aromatischer Komponenten könnten weitere Carboxylgruppen entstehen. Durch Demethylierung des Lignins werden o-hydroxybenzen-Einheiten gebildet, die zu Quinonen oxidiert werden können, welche dann Kondensationsreaktionen mit Ammoniak und Aminokomponenten eingehen können (STEVENSON, 1982a).

Die Polymerisation erfolgt nach HEDGES (1988) in den Zellen von Mikroorganismen über einen sekundären Metabolismus. Eine genauere Beschreibung dieses Metabolismus unterbleibt. STEVENSON (1982a) geht hingegen von extrazellulären Umsetzungen mit Hilfe exogener Enzyme aus.

In der Polyphenol-Theorie werden Huminstoffe aus phenolischen Komponenten verschiedener Quellen, die mit stickstoffhaltigen Substanzen reagieren, synthetisiert (FLAIG, 1966, 1988; MARTIN und HAIDER, 1971, 1979; BARTHA, 1980; STEVENSON, 1982a; HEDGES, 1988). Im Unterschied zu der Lignin-Protein-Theorie, in der



eine Ligninumwandlung stattfindet, erfolgt in der Polyphenol-Theorie ein Ligninabbau zu kleineren Bestandteilen (FLAIG, 1988). Die Huminsynthese schließt weiterhin nicht nur phenolische Substanzen aus dem Ligninabbau mit ein, sondern auch solche anderen Ursprungs z. B. aus der mikrobiellen Synthese (MARTIN und HAIDER, 1971; HAIDER und MARTIN, 1979; FLAIG, 1988). So wird eine große Anzahl Phenole von Pilzen der Imperfecti-Gruppe aus nicht aromatischen Vorstufen synthetisiert und in dunkle Polymere umgeformt (HAIDER, 1976). Auch ZIECHMANN (1980) geht von der Bildung der Humussubstanzen aus Abbauprodukten der ursprünglichen Aromaten unterschiedlicher Herkunft (Pflanzen, Mikroorganismen) aus.

Die eigentliche Huminstoffbildung läßt sich in mehrere Teilschritte untergliedern. ZIECHMANN (1980 und 1988) bezieht auch die Biogenese aromatischer Produkte in diesen Prozeß mit ein und gelangt so zu den folgenden fünf Teilschritten:

- Biogenese aromatischer und nicht aromatischer Substanzen.
- Mikrobieller Abbau der Aromaten.
- Bildung von Radikalen.
- Phase der Konformation.
- Bildung des Huminstoffsystems.

Zusammenfassend kommt man zu den folgenden zwei wichtigen Prozessen der Huminstoffsynthese (KONONOVA, 1966; BARTHA, 1980; ZIECHMANN, 1988):

1. Abbau von Biomasse zu Zuckern, Aminosäuren, Phenolen und anderen Monomeren.
2. Synthese der Huminstoffe, ausgehend von Aromaten, die oxidativ hochreaktive Zwischenprodukte bilden können.

FLAIG (1966) nennt die folgenden sechs für den Ligninabbau und die Huminsynthese wichtigen Reaktionen:

- Abbau der Seitenkette.
- Demethylierung.
- Oxidation zu Quinonen.
- Dimerisation und Polymerisation.
- Ringspaltung.
- Addition stickstoffhaltiger Substanzen.

Die Syntheseschritte könnten seiner Meinung nach wie folgt ablaufen: Die primär entstehenden Ligninabbauprodukte enthalten noch den aromatischen Kern und die Seitenketten. Die Abspaltung der Seitenketten wird bei fortschreitendem Ligninabbau eingeleitet. In Versuchen mit Stroh, bzw. Abbauprodukten des Strohlignins - Kaffeesäure, Ferulasäure, Sinalpinsäure - konnte FLAIG (1966) feststellen, daß der Abbau der Seitenkette durch eine Oxidation der Doppelbindung erfolgt. Die entstehende Glyoxylsäure wird von den Mikroorganismen zur Energiegewinnung genutzt. Bei Gegenwart von Phenoloxidasen setzt eine dehydrogenierende Polymerisation ein. In diesem Prozeß werden die Monomere nicht nur durch Seitenketten, sondern auch durch ihre aromatischen Ringe verbunden.

HAIDER (1991) nennt den unspezifischen radikalischen Angriff auf Seitenketten und aromatische Ringe, der zu Spaltungen von C-C und C-O-C Bindungen sowie zu Demethylierungen und Ringspaltungen führen kann, als wichtigen Punkt des Ligninabbaus. Nach STEVENSON (1982a) und PRESTON und SCHNITZER (1987) sind in Huminsäuren freie Radikale enthalten.

Wie bereits erwähnt, ist ein wichtiger Vorgang die Oxidation der im Ligninabbau entstehenden Polyphenole zu Quinonen (STEVENSON, 1982a). Diese Oxidation kann spontan durch freien Sauerstoff oder enzymatisch (BARTHA, 1980; HEDGES, 1988), z. B. durch Phenoloxidasen der zu der Gruppe der Basidiomyceten gehörenden *Weißfäulepilze* und anderer Mikroorganismen erfolgen (MARTIN und HAIDER, 1971). Abiotische Oxidationsreaktionen können durch Tonminerale, Metalloxidkomplexe und gelöste Kationen, z. B.  $Mn^{2+}$  und  $Fe^{3+}$ , katalysiert werden (HEDGES, 1988).

Nach bzw. während der Oxidation und Polymerisation erfolgt eine Reaktion der entstandenen Polymerisate mit stickstoffhaltigen Substanzen (FLAIG, 1966; MARTIN und HAIDER, 1971; STEVENSON, 1982a; HEDGES, 1988). Auch hier kommt es, wie bei der Lignin-Protein-Theorie, zu der Bildung einer Schiff'schen Base (FLAIG, 1966; STEVENSON, 1982a; HEDGES, 1988).

Die Quinonbildung steht in Einklang mit den von ZIECHMANN (1980) postulierten Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen. Nach Ergebnissen unter Einsatz von Elektronen-Spin-Resonanzen bestimmen die Radikalreaktionen den Verlauf und die Intensität

der Humifizierungsprozesse. Wesentliche Phasen des Humifizierungsprozesses werden von ZIECHMANN (1972) als Markoff'scher Prozeß bezeichnet, da die einzelnen Syntheseschritte das Ergebnis zufälliger Ereignisse darstellen.

HAIDER (1991) vermutet jedoch auf Grund neuerer Untersuchungsergebnisse, daß die Lignine nicht erst zu Phenolen abgebaut und dann wieder repolymerisiert werden. Lignolytische Organismen können Bindungen der Seitenketten und des Ringsystems spalten, ohne daß niedermolekulare Teilstücke freigesetzt werden (HAIDER 1991). Durch die unspezifischen radikalischen Reaktionen beim Abbau des Lignins ergeben sich auch zahlreiche Möglichkeiten für eine Anlagerung reaktiver Verbindungen. Es kommt also nicht zu einem vollständigen Abbau zu Monomeren, sondern zu einer Umwandlung. In diesem Umwandlungsprozeß kann das modifizierte Lignin mit Huminstoffen, Metall-Kationen oder auch mit anderen organischen Fremdstoffen, z. B. Pflanzenschutzwirkstoffe reagieren (HAIDER 1991).

Als dritte Theorie wird die Zucker-Amin-Kondensation für die Huminsynthese diskutiert (STEVENSON, 1982a; HEDGES, 1988). Produkte aus dieser Kondensation konnten als Vorläufer von Substanzen in Kohlen, kohleähnlichen Produkten, sowie in Petroleum (STEVENSON, 1982a) und in Huminsäuren mariner Sedimente (ABELSON, 1978) gefunden werden. Bei diesem Syntheseweg werden reduzierende Zucker und Aminosäuren, die als Zwischenprodukte des mikrobiellen Metabolismus gebildet werden, nicht enzymatisch polymerisiert. Die Reaktion wird durch die Bildung einer Schiff'schen Base zwischen dem Carbonyl eines Zuckers und dem Stickstoff einer Aminosäure oder eines Ammoniums eingeleitet. Das resultierende N-substituierte Glucosamin wird einer Reihe von Dehydrierungen, 'Rearrangements' und Kondensationsreaktionen unterworfen (STEVENSON, 1982a; HEDGES, 1988).

Je nach Umweltbedingungen können nach STEVENSON (1982a) alle drei Prozesse der Huminstoffsynthese im Boden ablaufen: In nassen Böden wird der Ligninweg überwiegen, in Waldböden der Polyphenolweg und in kalten kontinentalen Klimaten ohne ligninhaltige Pflanzen der Zucker-Aminweg.

## 2.2 Bindungsmechanismen von Pflanzenschutzmitteln an Huminstoffen

Das Verhalten eines Pflanzenschutzmittels im Boden ist von verschiedenen Faktoren abhängig: von den Eigenschaften des Mittels, von den Eigenschaften des Bodens und von verschiedenen Umweltfaktoren, z. B. Temperatur, Ausbringungszeitpunkt (HAYES, 1970; STEVENSON, 1972; FÜHR et al., 1985).

Als wesentliche Bodeneigenschaften müssen der Tongehalt und seine Zusammensetzung, die organische Substanz des Bodens, die Kationenaustauschkapazität und der pH-Wert genannt werden (STEVENSON, 1972, 1982b). Nach Adsorptionsversuchen von WALKER und CRAWFORD (1968) ist bei einem Gehalt > 5 % organischer Substanz im Boden keine signifikante Korrelation mehr zwischen Tongehalt und Adsorption der Pflanzenschutzmittel feststellbar. Die Menge an organischer Substanz, die benötigt wird, um die Tonoberflächen zu überdecken, schwankt jedoch zwischen den Böden je nach der Art und der Menge an Tonmineralen (STEVENSON, 1982b).

Das Adsorptionspotential ist von der Art der Tonminerale abhängig (STEVENSON, 1972). So ist die Adsorptionskapazität des Dreischichtminerals Montmorillonit größer als die des Illits und diese wiederum höher als die des Zweischichtminerals Kaolinit (HELLING et al., 1971; STEVENSON, 1982b). Diese Reihenfolge kann sich jedoch je nach Art des Pflanzenschutzmittels ändern (HELLING et al., 1971; CALVET, 1980). Bei sinkendem Gehalt an organischer Substanz wird Ton für eine Adsorption zunehmend wichtiger. Bei Böden gleicher Textur und gleichen Gehaltes an organischer Substanz ist die letztere vor allem in kaolinitreichen Böden von Bedeutung (STEVENSON, 1972).

Durch ihre große Oberfläche und ihre chemischen Eigenschaften besitzt die organische Substanz eine hohe Adsorptionskapazität (CALVET, 1980) und ist für die Wirkstoffadsorption die wichtigste 'Bodeneigenschaft' (HELLING et al., 1971). Auf Grund ihrer zahlreichen und auch verschiedenartigen funktionellen Gruppen und Seitenketten (STEVENSON, 1972) ist die organische Substanz in der Lage, unterschiedliche Bindungen mit den Pflanzenschutz-

mitteln einzugehen (STEVENSON, 1972, 1982b; OTTOW, 1978b; CALVET, 1980, 1989).

Die Ionisation der Pflanzenschutzmittel und somit auch ihre Adsorption ist vom pH-Wert abhängig (KHAN, 1978). Ebenfalls pH-Wert-abhängig ist das Vorhandensein von Austauschstellen für die Adsorption (STEVENSON, 1982b). Weiterhin üben die Kationenaustauschkapazität (STEVENSON, 1982b), die Art der Austauscherkationen (HELLING et al., 1971; STEVENSON, 1982b) und die Temperatur (HELLING et al., 1971; STEVENSON, 1982b; CALVET, 1980) einen Einfluß auf die Adsorption aus.

Wie weit die einzelnen Bodenfaktoren die Adsorption eines Mittels beeinflussen, hängt sehr von dessen chemischen und physikalischen Eigenschaften ab. Eine mögliche Adsorption ist abhängig von der Art und Position der funktionellen Gruppen (HELLING et al., 1971; KHAN, 1978), die sich auf die Ionisierbarkeit (CALVET, 1989) und die möglichen Bindungsarten (HELLING et al., 1971) auswirken. Aminogruppen z. B. sind besonders wichtig, da sie protoniert werden können (HELLING et al., 1971). CALVET (1989) nennt als die drei wichtigsten Faktoren die auf der Elektronenverteilung beruhende Polarität, die Polarisierbarkeit, das heißt die Verformung der Elektronenwolke im elektrischen Feld, und die Ladungsumverteilung als Konsequenz von  $\pi$  Elektronen. Ladungstransfer und hydrogene Bindungen werden durch Ladungsumverteilungen stark beeinflusst (CALVET 1989). Ionisierbarkeit, ausgedrückt als  $pK_a$  und  $pK_b$  Wert, ist direkt von der Elektronenstruktur des Moleküls abhängig (CALVET, 1989). Ionisierte Moleküle können über Ionenaustausch adsorbiert werden (CALVET, 1989).

Die Adsorptionstärke steigt mit zunehmender Molekülgröße an, da immer mehr Wassermoleküle von der Adsorbentenoberfläche verdrängt werden und ein Entropiegewinn stattfindet (HELLING et al., 1971; CALVET, 1989). Ferner gibt es mehr Stellen, an denen van der Waals'sche Kräfte wirken können, und es können mehr Wasserstoffbrücken ausgebildet werden (HELLING et al., 1971). Generell kann nicht von einem Zusammenhang in eine Richtung zwischen Adsorption und Wasserlöslichkeit gesprochen werden (HELLING et al., 1971; CALVET, 1989). Für schwach polare und

nicht polare Moleküle scheint mit steigender Wasserlöslichkeit die Adsorption zu sinken (CALVET, 1989).

Die Adsorption kann empirisch durch die Langmuir- oder durch die Freundlich-Gleichung beschrieben werden (HELLING et al., 1971; CALVET, 1980, 1989). Die Adsorption von Pflanzenschutzmitteln wird überwiegend mit der Freundlich-Gleichung dargestellt (HELLING et al., 1971; CALVET, 1980). GILES et al. (1960) teilten die Adsorptionsisothermen in vier verschiedene Typen ein:

- die S-Typ-Isotherme: Die Adsorption wird mit zunehmender Adsorption leichter.
- die L-Typ-Isotherme (Langmuir): je mehr adsorbiert ist, desto schwieriger wird eine zusätzliche Adsorption.
- die H-Typ-Isotherme (high affinity): sehr hohe Affinität mit dadurch bedingter starker Adsorption, die ein abruptes Ende erfährt; aus verdünnten Lösungen wird alles adsorbiert.
- die C-Typ-Isotherme (constant partition): gleichmäßig starke Adsorption.

Die Bindung der Pflanzenschutzmittel an den Boden kann über verschiedene Mechanismen erfolgen. Die verschiedenen Bindungsarten lassen sich in energiereich und energiearm aufteilen (CALVET, 1980). Ionenbindungen und Ligandenaustausch sind hochenergetisch. Wasserstoffbrücken, van der Waals'sche Kräfte, Ladungstransfer und hydrophobe Bindungen zählen zu den niederenergetischen Bindungen (CALVET, 1980).

**Ionenbindung:** Sie treten zwischen organischen Anionen oder Kationen und positiven oder negativen Ladungen der Adsorbentenoberfläche auf. Die Adsorption durch Ionenbindung erfolgt durch Ionenaustausch (CALVET, 1980). Sie findet bei kationischen Pflanzenschutzmitteln, z. B. Diquat und Paraquat, sowie bei Pflanzenschutzmitteln statt, die durch Protonierung kationisch werden, z. B. Amitrol und die s-Triazine (STEVENSON, 1972; KHAN, 1978). Die organischen Bodenkolloide sind hauptsächlich negativ geladen, wenn auch durch freie Aminogruppen positiv geladene Stellen auftreten können (STEVENSON, 1982b). Die Bindung von Diquat und Paraquat an die organische Substanz erfolgt an

den Carboxyl- und den phenolischen Hydroxylgruppen, H-Ionen werden frei (STEVENSON, 1972; KHAN, 1978). Die Adsorption der s-Triazine erfolgt durch einen Ionenaustausch zwischen der protonierten Aminogruppe und phenolischen und alkoholischen Hydroxylgruppen sowie Carboxylgruppen der Huminsäuren (WEBER et al., 1969). Inwieweit eine Protonierung der Wirkstoffe erfolgen kann, hängt von deren Basizität, ausgedrückt im  $pK_a$ -Wert, und dem pH-Wert des Bodens ab (WEBER et al., 1969). Bei einem pH-Wert, der dem  $pK_a$ -Wert entspricht, liegen 50 % der Moleküle protoniert vor (KHAN, 1978). Der pH-Wert wirkt sich ebenfalls auf die Ionisation der sauren funktionellen Gruppen der organischen Substanz aus, deren Ionisation mit sinkendem pH-Wert steigt (STEVENSON, 1972; KHAN, 1978). Organische Anionen, z. B. Phenoxyessigsäuren können durch Ionenaustausch an Oxide und Hydroxide gebunden werden (CALVET, 1989).

**Ligandenaustausch:** Bei einer Adsorption durch Ligandenaustausch werden ein oder mehrere Liganden durch das adsorbierende Molekül ausgetauscht (KHAN, 1978). Damit dieser Austausch erfolgen kann, muß das adsorbierende Molekül stärkere chelatisierende Kräfte besitzen als der auszutauschende Ligand (KHAN, 1978). Dieser Mechanismus wird für die Adsorption von Phenylcarbamat, Harnstoffderivaten (STEVENSON, 1972, 1982b) und s-Triazinen (WEED und WEBER, 1974; KHAN, 1978; CALVET, 1980) diskutiert.

**Wasserstoffbrücken:** KHAN (1978) bezeichnet die Wasserstoffbrückenbindung als spezielle Art der Dipol-Dipol Wechselwirkung, bei der das H-Atom als Brücke zwischen zwei elektronegativen Atomen dient, von denen das eine durch eine kovalente Bindung, das andere Atom durch elektrostatische Kräfte gehalten wird. Wasserstoffbrückenbindungen können zwischen sauerstoffhaltigen Gruppen, die STEVENSON (1972) als die hauptsächlichen Bindungsstellen bezeichnete, und Aminogruppen der organischen Substanz und ähnlichen Gruppen der Pflanzenschutzmittel auftreten (STEVENSON, 1972; KHAN, 1978; CALVET, 1980), sofern die räumliche Anordnung eine solche Bindung erlaubt (HAYES, 1970; WEED und WEBER, 1974). Diese Art der Bindung ist für alle Pflanzenschutzmittel möglich (CALVET, 1980).

**Van der Waals'sche Kräfte:** Auch die van der Waals'schen Kräfte können bei allen Pflanzenschutzmitteln an der Sorption an die organische Substanz des Bodens beteiligt sein (CALVET, 1980). Bei diesen Kräften handelt es sich um schwache zwischenmolekulare Wechselwirkungen, die über kurze Entfernungen aktiv sind (KHAN, 1978). Sie wirken additiv und können so bei größeren Molekülen eine beachtliche Gesamtstärke erreichen (WEED und WEBER, 1974; KHAN, 1978).

**Ladungstransfer:** Beim Ladungstransfer werden Elektronen eines elektronenreichen Gebers (= Donator) an einen elektronenarmen Empfänger (= Acceptor) übergeben (KHAN, 1978; ZIECHMANN, 1980; CALVET, 1980, 1989). Als Voraussetzung dieses Elektronentransfers nennt CALVET (1989) den Eintritt einer teilweisen Überlappung der Molekularorbitale. Ferner muß der Elektronendonator über  $\pi$  Bindungen oder freie Elektronenpaare verfügen (CALVET, 1980). Aufgrund der Elektronendonatorqualität der s-Triazine, wird der Ladungstransfer als eine ihrer Bindungsmöglichkeiten an die organische Substanz diskutiert (HAYES, 1970; MÜLLER-WEGENER, 1977; ZIECHMANN, 1980; CALVET, 1989).

**Hydrophobe Bindungen:** Unpolare organische Verbindungen reichern sich an hydrophoben Oberflächen, z. B. Wachse, Fette, Harze und aliphatischen Seitenketten an (WALKER und CRAWFORD, 1968; STEVENSON, 1982b). Die Anreicherung ist umso stärker, je unpolarer der zu lösende Stoff ist bzw. je geringer seine Wasserlöslichkeit ist (STEVENSON, 1982b). Diskutiert wird dieser Prozeß u. a. für die s-Triazine (WALKER und CRAWFORD, 1968) und für die chlorierten Kohlenwasserstoffe (KHAN, 1978).

### 2.3 Adsorption und Desorption von Atrazin im Boden

Über die Adsorption des Atrazin und der sie beeinflussenden Faktoren liegen zahlreiche, sich z. T. widersprechende Veröffentlichungen vor.

Adsorptionsstudien von LI und FELBECK (1972a) an Huminsäuren zeigten, daß die Atrazin-Adsorption nach dem L-Typ verläuft.



Dieses wird durch Versuche von DAO und LAVY (1978) an 4 verschiedenen Böden bestätigt; auch sie stellten eine Abnahme der Adsorption mit steigender Atrazin-Menge im Lösungsmedium fest. Im Gegensatz hierzu ergaben Versuche von RAMAN et al. (1988) und von VALVERDE-GARCIA et al. (1989) mit 4 bzw. 8 Böden eine nach dem S-Typ verlaufende Adsorption. TALBERT und FLETCHALL (1965) berichten ebenfalls von einer Zunahme der Adsorption mit steigender Atrazin-Konzentration.

Mathematisch wird die Atrazin-Adsorption überwiegend mit der Freundlich-Gleichung beschrieben (TALBERT und FLETCHALL, 1965; SWANSON und DUTT, 1973; DAO und LAVY, 1978; SEIBERT, 1981; HUANG et al., 1984; RAMAN et al., 1988), während LI und FELBECK (1972) sie jedoch mit der Langmuir-Gleichung darstellen.

Die Atrazin-Adsorption ist positiv korreliert mit dem Gehalt an organischer Substanz in Böden (TALBERT und FLETCHALL, 1965; WALKER und CRAWFORD, 1968; GUTH, 1972; STREIBIG, 1979; HUANG et al., 1984; RAMAN et al., 1988; BORGGARD und STREIBIG, 1988), dem Tongehalt des Bodens (TALBERT und FLETCHALL, 1965; WALKER und CRAWFORD, 1968; DAO und LAVY, 1978) und der Kationenaustauschkapazität sowie dem Gehalt an austauschbaren Kationen in Böden (TALBERT und FLETCHALL, 1965; NEARPASS, 1967; WALKER und CRAWFORD, 1968; STREIBIG, 1979). Ob eine positive Korrelation zu Eisen- und Aluminiumoxiden vorliegt, ist strittig. Während diese von HUANG et al. (1984) gefunden wurde, konnten BORGGARD und STREIBIG (1988) keine Beteiligung der Eisen- und Aluminiumoxide an der Atrazin-Adsorption feststellen.

Eine negative Korrelation ergab sich zum Wassergehalt des Bodens und zum Boden/Wasserverhältnis (GROVER und HANCE, 1970; DAO und LAVY, 1978). Für die Abnahme der Atrazin-Adsorption mit zunehmenden Wassergehalt nennen DAO und LAVY (1978) die folgenden zwei Möglichkeiten:

1. bei geringerem Boden/Wasserverhältnis steigt die Herbizidkonzentration der Bodenlösung an, und dieses führt zu einer stärkeren Adsorption.
2. Bei steigendem Wassergehalt im Boden nimmt die Konkurrenz der Wassermoleküle um die Adsorptionsplätze zu. Dies reduziert die für die Atrazin-Adsorption verfügbaren freien Plätze. Dieser zweite Vorschlag wird durch Untersuchungen

von HANCE (1965) mit Diuron gestützt, der mit diesem Herbizid zeigen konnte, daß eine Konkurrenz zwischen Wassermolekülen und Herbizidmolekülen um die gleichen Adsorptionsplätze besteht.

Eine Zunahme des pH-Wertes führt allgemein zu einer Abnahme der Atrazin-Adsorption (TALBERT und FLETCHALL, 1965; MC GLAMERY und SLIFE, 1966; NEARPASS, 1967; KALOUSKOVA, 1989). NEARPASS (1967) schließt aus seinen Ergebnissen, daß die Atrazin-Adsorption von der H-Ionen Aktivität bestimmt wird. KALOUSKOVA (1989) führt an, daß die Intensität der Wechselwirkungen von Atrazin mit den Huminsäuren von der Basizität des Atrazin und damit von dem pH-Wert beeinflußt wird, da die maximale Adsorption über Ionenaustausch bei einem dem  $pK_a$ -Wert entsprechenden pH-Wert auftritt. McGLAMERY und SLIFE (1966) halten die Beteiligung eines Ionenaustausches als Bindungsmechanismus des Atrazin an Böden für unwahrscheinlich, da der  $pK_a$ -Wert des Atrazin mit 1,68 noch weit unter den pH-Werten der Versuchsböden mit pH 3,9 - 8,0 liegt. Sie vermuten, daß van der Waals'sche Kräfte und Adsorption an SiOH-Gruppen für die höhere Adsorption bei geringeren pH-Werten verantwortlich sind. Lediglich für die Adsorption an saure Huminsäuren (pH 2,5) diskutieren sie ionische Bindungen.

Widersprüchliche Ergebnisse liegen zum Temperatureinfluß auf die Adsorption von Atrazin vor. McGLAMERY und SLIFE (1966) fanden in Untersuchungen mit Huminsäuren, die aus Leonardit isoliert worden waren und einen pH-Wert von 2,5 hatten bzw. mit  $CaCO_3$  auf einen pH-Wert von 7,0 eingestellt waren, eine Zunahme der Adsorption mit steigenden Temperaturen im Bereich von 5 - 40 °C. Bei Adsorptionstudien mit verschiedenen Böden beobachteten die gleichen Autoren eine Abnahme mit steigenden Temperaturen. Sie erklären dies damit, daß Adsorptionsprozesse exothermische Prozesse darstellen und daher, vor allem bei geringen Bindungskräften, die Adsorption mit steigenden Temperaturen abnehmen muß, es sei denn, es liegen ionische Bindungen vor, die temperaturunabhängig sind. In diesem Falle sollten die Temperatureffekte in Böden mit niedrigen pH-Werten geringer sein als in Böden mit hohen pH-Werten. Dieses war jedoch nicht der Fall.

TALBERT und FLETCHALL (1965) beobachteten ebenfalls eine geringere Adsorption bei 50 °C als bei 3 °C. Hingegen berichten DUNIGAN und McINTOSH (1971) bei 25 °C und bei 62 °C, LI und FELBECK (1972a) bei 3 °C und bei 25 °C und DAO und LAVY (1978) bei 5 °C und bei 30 °C von einer Zunahme der Adsorption bei Temperatursteigerung. DAO und LAVY (1978) konnten durch Berechnungen ausschließen, daß diese Adsorptionssteigerung auf einer verbesserten Löslichkeit des Atrazin bei höheren Temperaturen beruht. Sie interpretieren die Steigerung durch die Temperaturerhöhung daher als Folge einer Verringerung der Aktivierungsenergie, die für die Adsorption notwendig ist. DUNIGAN und McINTOSH (1971) nehmen an, daß ionische Bindungen an der Atrazin-Adsorption beteiligt sind und sie den bei exothermischen Reaktionen erwarteten Adsorptionsrückgang kompensieren. Keine Temperaturabhängigkeit konnten dagegen HUANG et al. (1984) bei einem Vergleich von zwei Böden bei 5 °C und bei 25 °C feststellen.

Ebenfalls widersprüchlich sind die Ergebnisse verschiedener Desorptionsstudien. Die Desorption des Atrazin verläuft nach Angaben von SWANSON und DUTT (1973), SEIBERT (1981) und RAMAN et al. (1988) unvollständig. Von einer vollständigen Desorption berichten dagegen DUNIGAN und McINTOSH (1971) sowie VALVERDE-GARCIA et al. (1989). McGLAMERY und SLIFE (1966) beobachteten in ihren Versuchen, daß bei steigenden pH-Werten und steigenden Temperaturen eine vollständige Desorption stattfand. Die Versuche von VALVERDE-GARCIA et al. (1989) wurden mit Böden mit pH-Werten zwischen 7,9 bis 8,9 durchgeführt. Sie ermittelten eine vollständige Desorption. In einer Studie unter ähnlichen Bedingungen - pH 7,7 bis 8,3 und bei 27 °C - trat jedoch eine unvollständige Desorption auf (RAMAN et al., 1988), so daß die Ergebnisse von McGLAMERY und SLIFE (1966) nicht verallgemeinert werden können.

Nach Untersuchungen von DUNIGAN und McINTOSH (1971) tragen Fette, Öle, Wachse und Harze nicht, wasserlösliche Polysaccharide und Hemicellulosen nur bedingt zur Atrazin-Adsorption bei. Nucleinsäuren und Proteine besitzen eine geringe, Huminsäuren und Lignine eine hohe Adsorptionskapazität.

Als Adsorptionsstellen werden Carboxylgruppen (McGLAMERY und SLIFE, 1966; SULLIVAN und FELBECK, 1968; LI und FELBECK, 1972a; BORGGGAARD und STREIBIG, 1988), phenolische Hydroxylgruppen (McGLAMERY und SLIFE, 1966; SULLIVAN und FELBECK, 1968; LI und FELBECK, 1972a; BORGGGAARD und STREIBIG, 1988), alkoholische Hydroxylgruppen (McGLAMERY und SLIFE, 1966) und Carbonylgruppen (SULLIVAN und FELBECK, 1968; LI und FELBECK, 1972a) diskutiert. Für die Atrazin-Adsorption bzw. -Bindung werden verschiedene Mechanismen angenommen: ionische Bindungen (McGLAMERY und SLIFE, 1966; SULLIVAN und FELBECK, 1968; DUNIGAN und McINTOSH, 1971), Wasserstoffbrückenbindungen (SULLIVAN und FELBECK, 1968; HAYES, 1970; DUNIGAN und McINTOSH, 1971; LI und FELBECK, 1972a; BORGGGAARD und STREIBIG, 1988), hydrophobe Bindungen (WALKER und CRAWFORD, 1968), Ladungstransfer (MÜLLER-WEGENER, 1977) und van der Waals'sche Kräfte (McGLAMERY und SLIFE, 1966; WEED und WEBER, 1974).

Die Atrazin-Adsorption an saurer Huminsäure soll nach McGLAMERY und SLIFE (1966) durch die Ausbildung einer Ionenbindung zwischen der protonierten Aminogruppe des Atrazin und ionisierten phenolischen- oder alkoholischen Hydroxylgruppen oder Carboxylgruppen der organischen Substanz erfolgen. SULLIVAN und FELBECK (1968) vermuten auf Grund von IR-Spektren ebenfalls die Beteiligung von ionischen Bindungen an der Atrazin-Adsorption an Huminsäuren. Eine Ionenbindung für Atrazin in Böden wird jedoch in Frage gestellt, da der  $pK_a$ -Wert des Atrazin mit 1,68 weit unter den normalerweise in Böden anzutreffenden pH-Werten liegt und infolgedessen eine Protonierung des Atrazin für unwahrscheinlich gehalten wird (McGLAMERY und SLIFE, 1966; BORGGGAARD und STREIBIG, 1988). HAYES (1970) nimmt an, daß Chlortriazine an der organischen Substanz hydrolysiert werden und als Hydroxy-Triazine über Ionenbindung oder über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden werden. Eine Bindung über eine bis mehrere Wasserstoffbrücken vermuten auch LI und FELBECK (1972a) sowie BORGGGAARD und STREIBIG (1988). Die Wasserstoffbrücken können zwischen der sekundären Aminogruppe des Triazins und Hydroxyl- oder Carbonylgruppen der organischen Substanz ausgebildet werden (STEVENSON 1972).

MÜLLER-WEGENER (1977) fand eine deutlich negative lineare Abhängigkeit zwischen dem Gehalt an phenolischen Hydroxylgruppen seiner im Versuch eingesetzten Huminsäuren und Ametryn. Bei Vorlage von Wasserstoffbrücken müßte der gebundene Ametryn-Anteil proportional dem Gehalt der phenolischen Hydroxylgruppen verlaufen. Infolgedessen schließt er die Beteiligung von Wasserstoffbrücken bei der s-Triazin-Adsorption aus. Er vermutet, auf Grund einer Verschiebung von Banden in IR-Spektren, daß die Bindung durch Ladungstransfer erfolgt.

WALKER und CRAWFORD (1968) nehmen ein sogenanntes 'squeeze out', eine Art Trennung des Atrazin, aus der Lösung durch eine Akkumulation an den hydrophoben Oberflächen des Bodens an.

#### 2.4 Abbau von Atrazin im Boden

Zum Abbau der Chlor-s-Triazine nennen KAUFMAN und KEARNEY (1970) die folgenden 4 Mechanismen:

- Dealkylierung: Der Abbau der Alkylseitenketten scheint der wichtigste mikrobielle Abbauweg der Chlor-s-Triazine zu sein.
- Hydroxylierung: Für die mikrobielle Hydroxylierung wird nur ein Beispiel genannt: nach Untersuchungen von COUCH et al. (1965) ist *Fusarium roseum* in der Lage, Chlor-s-Triazine zu hydrolysieren.
- Ringspaltung: Da  $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung aus mikrobiellen, mit  $^{14}\text{C}$ -Ring-markierten s-Triazinen behandelten Systemen auftrat, ist eine Ringspaltung durch Mikroorganismen möglich, wenn auch nur in einem sehr begrenzten Umfange. Ausgedehnte Experimente über einen nicht näher benannten Zeitraum haben gezeigt, daß nach einer langen 'lag Periode', die der zu Beginn relativ raschen  $\text{CO}_2$ -Freisetzung folgt, wieder eine Periode mit höherer  $\text{CO}_2$ -Freisetzung einsetzt. Der Mechanismus der Ringspaltung ist noch unbekannt.
- Bildung von Konjugaten: Sie kann durch eine Kondensation mit natürlich auftretenden Komponenten erfolgen, zu denen Kohlenhydrate, Aminosäuren und Nukleoproteine zählen.

Die beiden wichtigsten primären Abbauwege für Atrazin sind die Hydrolyse und die Dealkylierung. Da jedoch die monodealkyl-

ierten Metabolite Desethyl-Atrazin und Desisopropyl-Atrazin eine ähnlich toxische Wirkung wie das Atrazin bzw. nur in höheren Konzentrationen eine toxische Wirkung auf Pflanzen besitzen (KAUFMAN und BLAKE, 1970), stellt die Hydroxylierung in Bezug auf die Phytotoxizität den wichtigsten primären Abbauweg dar. Weiterhin ist die Mineralisation des Hydroxy-Atrazin höher als die des Atrazin (SKIPPER et al., 1967; GOSWAMI und GREEN, 1971; SKIPPER und VOLK, 1972). In Versuchen von SKIPPER und VOLK (1972) mit zwei Böden (Boden 1: Lehmboden, pH-Wert: 6,8, Gehalt an organischer Substanz: 3,1 %, Bodenfeuchte im Versuch: 80 % der Feldkapazität. Boden 2: schluffiger Lehmboden, pH-Wert: 6,6, Gehalt an organischer Substanz: 3,1 %, Bodenfeuchte im Versuch 90 % der Feldkapazität) bei 27 °C wurde [Triazinring-<sup>14</sup>C]Hydroxy-Atrazin in Boden 1 zu 3,08 und in Boden 2 zu 2,4 % zu CO<sub>2</sub> in 2 Wochen mineralisiert, [Triazinring-<sup>14</sup>C]Atrazin in beiden Böden hingegen nur zu 0,1 %.

Die Hydrolyse wird durch den pH-Wert des Bodens beeinflusst (ARMSTRONG et al., 1967; LI und FELBECK, 1972b; BEST und WEBER, 1974; BURKHARD und GUTH, 1981). Nach Untersuchungen von ARMSTRONG et al. (1967) und von BURKHARD und GUTH (1981) steigt die Hydrolyserate mit pH-Werten kleiner pH 7 und mit pH-Werten größer pH 7 an. Die Hydrolyse verläuft in Lösungen langsamer als im Boden, sie wird folglich durch den Boden katalysiert (ARMSTRONG et al., 1967; BURKHARD und GUTH, 1981). RUSSEL et al. (1968) zeigten mit IR-Studien an Montmorillonit, daß Atrazin infolge der Wechselwirkungen mit der Tonoberfläche protoniert und hydrolysiert wird. Gleiches berichten CRUZ und WHITE (1972) für Propazin. Die Protonenquelle ist vermutlich das dissoziierte Wasser der Tonoberflächen (RUSSEL et al., 1968).

ARMSTRONG et al. (1967) erklären die saure Hydrolyse wie folgt: die Atrazin-Adsorption an die organische Substanz erfolgt über Wasserstoffbrückenbindung zwischen Ring- oder Kettenstickstoffatom und einer schwach sauren Gruppe der organischen Substanz. Die Wasserstoffbrückenbindung erhöht den Elektronenmangel des Kohlenstoffes der C - Cl Bindung, dadurch wird es dem Wasser erleichtert, das Chloratom gegen die Hydroxylgruppe auszutauschen. Auch LI und FELBECK (1972b) vermuten, daß durch die

Änderung der Elektronendichte infolge einer Wasserstoffbrückenbindung des Atrazin an die aktiven Gruppen die Aktivierungsenergie der Hydrolyse gesenkt wird.

Als katalytisch relevante Gruppen werden  $H^+$ -Ionen (ARMSTRONG et al., 1967; GAMBLE und KHAN, 1985), gelöste Eisen- und Aluminiumionen (ARMSTRONG et al., 1967), Phenole (WEED und WEBER, 1974) und Carboxylgruppen (WEED und WEBER, 1974; GAMBLE und KHAN, 1985) diskutiert.

Die alkalische Hydrolyse könnte nach ARMSTRONG et al. (1967) durch einen direkten Austausch des Chloratoms durch eine Hydroxylgruppe erfolgen.

Über den Abbau des Atrazin liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Abbauprobungen mit [ $^{14}C$ ]-Ring-markierten Atrazin zeigen, daß die Mineralisation nur in sehr geringem Ausmaß erfolgt (McCORMICK und HILTBOLD, 1966; WAGNER und CHAHAL, 1966; ROETH et al., 1969; SKIPPER und VOLK, 1972; WOLF und MARTIN, 1975). In Biotesten mit Hafer und Sojabohnen als Testpflanzen waren phytotoxische Wirkungen des Atrazin bis zu mehreren Monaten nach der Anwendung sichtbar (BURNSIDE et al., 1971; LAVY et al., 1973). BURNSIDE et al. (1971) führten einen Biotest mit Hafer im Anschluß an einen Feldversuch durch. Der Hafer wurde ein Jahr nach der letzten Atrazin-Anwendung gesät. Parallel unternahmen sie einen Biotest mit Sojabohnen im Gewächshaus. Hierzu wurde der Boden fünf Monate nach der letzten Anwendung aus dem Feld entnommen. Es wurden die folgenden drei Böden verglichen:

- Boden 1: Lehmboden, pH-Wert: 6,8, Gehalt an organischer Substanz: 2,2 %.
- Boden 2: Lehmboden, pH-Wert: 7,1, Gehalt an organischer Substanz: 2,6 %.
- Boden 3: schluffiger Tonlehm Boden, pH-Wert: 5,8, Gehalt an organischer Substanz: 4,4 %.

Die Aufwandmengen betragen 2,2, 4,5 und 9,0 kg Atrazin/ha. Es zeigte sich, daß mit steigender Anwendungshöhe und -häufigkeit die Ernteerträge des Hafers und der Sojabohnen abnahmen. Die Reduktion der Ernteerträge war bei Boden 3 geringer als bei den anderen beiden Böden. In den Versuchen von LAVY et al. (1973) wurden mit Atrazin versetzte Bodenproben (1,6 kg Boden/Probe

und 0,5 - 2,0 mg Atrazin/kg Boden) in 15 cm, 40 cm und 90 cm Tiefe in zwei verschiedene Böden eingebracht:

- Boden 1: schluffiger Tonlehm, pH-Wert: 6,1 bis 6,7, Gehalt an organischer Substanz: 4,8 % bzw. 1,3 % bzw. 0,8 %, Aufwandmengen: 2 mg/kg bzw. 1 mg/kg in 40 und 90 cm Tiefe.
- Boden 2: sandiger Lehm, pH-Wert: 7,5 bis 8,2, Gehalt an organischer Substanz: 0,9 % bzw. 0,6 % bzw. 0,1 %, Aufwandmengen: 1 mg/kg bzw. 0,5 mg/kg in 90 cm Tiefe.

Nach 5, 17, 29 und 41 Inkubationsmonaten wurde im Gewächshaus ein Biotest mit Sojabohnen durchgeführt. In den Proben aus 15 cm Tiefe waren nach 5 Monaten keine phytotoxischen Effekte mehr zu verzeichnen und in Proben aus 40 cm Tiefe war dieses nach 17 Monaten der Fall. Bei den Bodenproben aus 90 cm Tiefe zeigten die Sojabohnen auch nach 41 Monaten noch ein verringertes Erntegewicht. Gaschromatographisch konnte Atrazin nach 41 Monaten in 40 cm Tiefe bei Boden 2 mit 0,1 mg Atrazin/kg Boden und in 90 cm Tiefe bei Boden 1 mit 0,3 mg Atrazin/kg Boden bestimmt werden. In Feldversuchen konnten über Gaschromatographie Atrazin-Rückstände von 5 bis 13 % in einem feinsandigen Lehm - Gehalt an organischer Substanz: < 5 % in den oberen Zentimetern des Bodens und > 10 % in den tieferen Bodenschichten, pH-Wert: 5 bis 7 (WU, 1980) und von 8 % in zwei Schlufflehm - organische Substanz: 2,2 % in den oberen 10 cm und < 0,5 % in den Bodenschichten tiefer 30 cm, pH-Werte: 5,1 bis 5,5 (HELLING et al, 1988) im folgenden Jahr noch festgestellt werden. Die Aufwandmengen betragen 1,7 bzw. 2,8 kg Atrazin/ha. In Vegetationsgefäßversuchen mit einer Braunerde (pH 5,35, C<sub>t</sub> 2,88 %, Ton 8,2 %, Schluff 14,9 % und Sand 76,9 %) im Freiland konnten CAPRIEL und HAISCH (1983a) acht Jahre nach Applikation von umgerechnet 1,7 kg [Triazinring-U-<sup>14</sup>C]Atrazin noch 83 % des Radiokohlenstoffes, sowie Spuren von Atrazin und sechs Metaboliten ermitteln.

Der Abbau des Atrazin bzw. der Verlust der phytotoxischen Wirkung ist von verschiedenen Faktoren abhängig: der Abbau bzw. die Bindung erfolgt schneller bei geringen pH-Werten des Bodens (ARMSTRONG et al., 1967; BURNSIDE et al., 1969, 1971), hohem Gehalt an organischer Substanz im Boden (BURNSIDE et al., 1969, 1971), steigender Bodenfeuchte (ROETH et al., 1969; BAUMEISTER,



1978, WALKER, 1978), steigender Temperatur (McCORMICK und HILTBOLD, 1966; ROETH et al., 1969; BAUMEISTER, 1978; WALKER, 1978) und geringerer Konzentration (ARMSTRONG et al., 1967; HANCE und McKONE, 1971). Der Abbau soll im Unterboden langsamer erfolgen als im Oberboden (ROETH et al., 1969; LAVY et al., 1973; BAUMEISTER, 1978). HELWEG (1990) zeigte, daß, über einen längeren Zeitraum betrachtet, die Mineralisation im Unterboden für Atrazin vergleichsweise hohe Werte annehmen kann. In einem Laborabbauversuch mit zwei Unterböden bei 10 °C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre wurde das [Triazinring-<sup>14</sup>C]Atrazin zu 5 bis 24 % mineralisiert. Die applizierte Atrazin-Menge betrug 0,1 mg/kg. WAGNER und CHAHALL (1966) zeigten in einem Abbauversuch bei 25 °C mit 100 g Boden und einer Einmischung von 10 mg [Triazinring-<sup>14</sup>C]Atrazin/kg, daß die Zugabe von 250 mg Glucose die Mineralisation um 100 % zu erhöhen vermag. Auch McCORMICK und HILTBOLD (1966), berichten von einer Steigerung der Mineralisation um 500 bis 1300 % in 40 Tagen bei Zugabe von insgesamt 60 mg Glucose zu 20 g mit Atrazin versetztem Boden. Die Atrazin-Konzentration betrug 20 mg/kg Boden. WOLF und MARTIN (1975) stellten in einem Abbauversuch mit 2,5 mg [Triazinring-<sup>14</sup>C]Atrazin/kg Boden und einer Bodenfeuchte von 60 % der WK<sub>max</sub> bei der Zugabe von 0,5 % Bohnenstroh eine anfängliche Mineralisationserhöhung fest, die jedoch nach 264 Tagen parallel zur Kontrolle verlief. Zu diesem Zeitpunkt waren in der mit Bohnenstroh versetzten Variante 10,35 % mineralisiert worden, in der Variante ohne Bohnenstroh 9,94 %. Die Mineralisation nach 550 Tagen betrug 18,07 bzw. 17,93 %. Die <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>-Freisetzung in anaeroben Varianten (120 % WK<sub>max</sub>) war vernachlässigbar gering - 1,56 bzw. 1,48 % in 538 Tagen. Keinen Unterschied in der Phytotoxizität zwischen anaeroben (N<sub>2</sub>-Atmosphäre) und aeroben Varianten stellten LAVY et al. (1973) in einem Biotest mit Sojabohnen fest. Da bei letzterem die CO<sub>2</sub>-Entwicklung nicht berücksichtigt wurde, kann über Unterschiede in der Mineralisation keine Auskunft erhalten werden.

Da die Adsorption wie auch die Hydrolyse des Atrazin durch den pH-Wert und den Gehalt an organischer Substanz im Boden beeinflusst wird (Kap. 2.1, S. 3), ist der Rückgang der beobachteten Phytotoxizität mit sinkenden pH-Werten und steigenden Gehalten

an organischer Substanz durch eine erhöhte Adsorption und Hydrolyse erklärbar. ROETH et al. (1969) zeigten in Versuchen mit 2 mg [Ethyl- $^{14}\text{C}$ ]Atrazin/kg Boden, daß die  $^{14}\text{CO}_2$  - Entwicklung bei einer Erhöhung der Bodenfeuchte von 40 % auf 60 % der Feldkapazität um das 2,6 bis 6fache ansteigt. Ebenfalls eine Erhöhung des Abbaues mit steigender Feuchtigkeit fanden BAUMEISTER (1978) und WALKER (1978). In 30tägigen Versuchen mit [Triazinring- $^{14}\text{C}$ ]Atrazin von McCORMICK und HILTBOLD (1966) zeigte sich eine Verdopplung der  $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung bei jedem Temperaturanstieg um 10 °C (10 - 30 °C). Eine Erhöhung des Abbaues bzw. eine Verminderung der Phytotoxizität um das zwei- bis dreifache bei einem Temperaturanstieg um 10 °C stellten ROETH et al. (1969), BAUMEISTER (1978) und WALKER (1978) in Biotests mit Sojabohnen bzw. in Feldversuchen fest.

Verschiedene Untersuchungen zeigten, daß die Dealkylierung des Atrazin mikrobiell erfolgt (COUCH et al., 1965; SKIPPER et al., 1969; KAUFMAN und BLAKE, 1970; SKIPPER und VOLK, 1972; GIARDINA et al., 1982; BEHKI und KHAN, 1986). In Abbauversuchen mit Atrazin, das an unterschiedlichen Stellen im Molekül mit  $^{14}\text{C}$  markiert worden war, wurde die Ethylseitenkette mit 4,4 bis 10,1 % in vier Wochen von der nativen Bodenpopulation bevorzugt gegenüber der Isopropylseitenkette mit 0,3 bis 1,1 % in drei Wochen mineralisiert (SKIPPER und VOLK, 1972). Die Versuche wurden mit 50 g Boden bei 27 °C mit einer Atrazin-Konzentration von 2 bis 3 mg/kg Boden durchgeführt. Die Böden wurden bereits auf Seite 20 beschrieben. In Untersuchungen von SKIPPER et al. (1967) wurden in vier Wochen 2,2 und 2,6 % des in der Ethylseitenkette  $^{14}\text{C}$ -markierten Atrazin von der nativen Bodenpopulation mineralisiert. Die Versuche wurden mit einer Konzentration von 3,5 mg Atrazin/kg Boden bei 30 °C mit den folgenden zwei Böden durchgeführt:

- Boden 1: sandiger Lehmboden, pH-Wert: 6,1, Gehalt an organischer Substanz: 2,66 %.
- Boden 2: schluffiger Tonlehmboden, pH-Wert: 6,3, Gehalt an organischer Substanz: 8,02 %.

In Parallelversuchen betrug die Mineralisation von 1,6 mg [Triazinring- $^{14}\text{C}$ ]Atrazin/kg dagegen 0,4 und 0,5 % in 2 Wochen bzw. 1,1 - 1,6 % bei 1 mg [Triazinring- $^{14}\text{C}$ ]Hydroxy-Atrazin/kg.

Bakterienisolate mineralisierten 0,4 - 0,7 % des in der Ethylseitenkette  $^{14}\text{C}$  markierten Atrazin und *Aspergillus fumigatus* 4 % in zwei Wochen. Eine Mineralisation des  $^{14}\text{C}$ -Ringkohlenstoffes trat nicht auf. KAUFMAN und BLAKE (1970) konnten in Versuchen mit *Aspergillus fumigatus* einen bevorzugten Angriff auf die Ethylseitenkette feststellen. Sie wurde in 30 Tagen bei 24 °C zu 20 % mineralisiert. Die Atrazin-Konzentration betrug 5 mg/l. Im Rückstand konnten 73,1 % Desethyl-Atrazin, 19,9 % Atrazin und nur 3,4 % Desisopropyl-Atrazin analysiert werden. *Rhizopus stolonifer* hingegen bevorzugte die Isopropylseitenkette (KAUFMAN und BLAKE, 1970). Als weitere Pilzarten mit Vertretern, die Atrazin zu dealkylieren vermögen, sind *Fusarium*, *Penicillium* und *Trichoderma* zu nennen (KAUFMAN und BLAKE, 1970). COUCH et al. (1965) stellten in Untersuchungen mit *Fusarium roseum* fest, daß der Pilz in der Lage ist, Atrazin zu hydrolysieren.

Untersuchungen von GIARDINA et al. (1982) zeigten, daß das Bodenbakterium *Nocardia* beide Alkylgruppen mit Präferenz der Ethylgruppe zu mineralisieren vermag. Atrazin wird von diesem Bakterium, über noch nicht genau bekannte Zwischenprodukte, zu dem dealkylierten Metaboliten 4-Amin-2-chlor-1,3,5-triazin abgebaut. Dieser Metabolit wird in destilliertem Wasser bei Dunkelheit und 30 °C chemisch schnell abgebaut; vermutlich erfolgt eine Ringspaltung.

In den letzten Jahren konnten Bakterienpopulationen isoliert werden, die in der Lage sind, Atrazin als Stickstoff-, Kohlenstoff- und/oder Energiequelle zu nutzen. JESSEE et al. (1983) isolierten aus einem Fluß, der Industrieabwässer erhielt, ein fakultativ anaerobes Bakterium. Dieses Bakterium konnte unter anaeroben Bedingungen sowohl Cyanursäure als auch Atrazin als Energiequelle nutzen. Über eventuell auftretende Abbauprodukte werden keine Angaben gemacht. Das Bakterium *Rhodococcus corallinus*, das Desethyl-Simazin als Stickstoffquelle nutzen kann, ist nach Untersuchungen von COOK und HÜTTER (1984) auch in der Lage, Desethyl-Atrazin weiter abzubauen. Nach einer Hydrolyse erfolgt eine Desaminierung.

BEHKI und KHAN (1986) isolierten aus einem mehrjährig mit Atrazin behandelten Boden drei *Pseudomonas* Arten: *P. putida*, *P. fluorescens* und *P. stutzeri*. Sie alle können Atrazin als alleinige Kohlenstoff- und Energiequelle nutzen. Der Abbau erfolgt bevorzugt an der Isopropylseitenkette. Es werden aber beide Seitenketten abgebaut. *P. putida* und *P. fluorescens* sind außerdem in der Lage, Desethyl-Atrazin, Desisopropyl-Atrazin und Diamino-Atrazin zu dechlorieren. Atrazin selbst wurde in den Versuchen nicht dechloriert. Auf Grund dieser Ergebnisse und der Ergebnisse von COOK und HÜTTER (1984) sind BEHKI und KHAN (1986) der Meinung, daß in einem Gemisch von *Pseudomonas* und *Rhodococcus* ein vollständiger Abbau des Atrazin erfolgen kann.

## 2.5 Verlagerung von Atrazin im Boden

Bei der Verlagerung eines Pflanzenschutzwirkstoffes, bzw. ganz allgemein bei der Verlagerung von organischen Substanzen im Boden spielen verschiedene Faktoren eine Rolle. Der Transport im Boden kann durch Diffusion (LAVY, 1970; LETEY und FARMER, 1974), Massenfluß (LAVY, 1970; LETEY und FARMER, 1974), Makroporenfluß (THOMAS und PHILLIPS, 1979, GIESSL und HURLE, 1984; MATTHESS, 1984; HELING et al., 1988; FÜHR et al., 1988) und an Trägersubstanzen sorbiert (LETEY und FARMER, 1974; FÜHR, 1987; HELING et al., 1988; MÜLLER-WEGENER, 1988) erfolgen. Als Einflußfaktoren sind die Eigenschaften des zu betrachtenden Stoffes (Lipophilie, Wasserlöslichkeit, Ionisierbarkeit, Abbau, Bildung gebundener Rückstände durch Chemisorption), die Bodeneigenschaften (Gehalt an Ton und organischer Substanz, pH-Wert, Bodentiefe, Textur, Struktur) und die Witterungsbedingungen (Zeitpunkt der Applikation, Niederschlagshöhe, -zeitpunkt und -verteilung sowie Bodenfeuchte zum Zeitpunkt des Niederschlagsereignisses, Temperatur) zu nennen (NICHOLLS, 1988).

In zahlreichen Feld- und Laborversuchen wurde eine Verlagerung des Atrazin in tiefere Bodenschichten festgestellt. RODGERS (1968) konnte durch einen Biotest mit Hafer im Anschluß an einen Säulenversuch phytotoxische Atrazindosen in 61 cm Tiefe

nachweisen. Die Versuche wurden mit einem Sandboden (Sandgehalt: 92,8 %, pH-Wert: 5,1 und Gehalt an organischer Substanz: 0,2 %) und einer Aufwandmenge von 2,2 und 4,5 kg Atrazin/ha durchgeführt. BURNSIDE et al. (1963) unternahmen einen Biotest mit Sojabohnen im Anschluß an einen Feldversuch. Für den Feldversuch waren drei Schläge in Nebraska (Ost-, Zentral- und West-Nebraska) mit den folgenden Böden ausgewählt worden:

- Boden 1: schluffiger Tonlehm Boden, pH-Wert: 5,2, Gehalt an organischer Substanz: 3,0 %, Summe der Niederschläge nach 4 bzw. 16 Monaten: 437 mm und 982 mm.
- Boden 2: Lehmboden, pH-Wert: 7,1, Gehalt an organischer Substanz: 2,6 %, Summe der Niederschläge nach 4 und 16 Monaten: 205 mm und 558 mm.
- Boden 3: Lehmboden, pH-Wert: 6,8, Gehalt an organischer Substanz: 2,2 %, Summe der Niederschläge nach 4 und 16 Monaten: 142 mm und 463 mm.

Vier Monate nach Applikation von je 5,6 kg, 10,2 kg und 20,4 kg Atrazin/ha stellten sie Atrazin in 46 cm Tiefe fest, nach 16 Monaten bis zu 61 cm und tiefer. HALL und HARTWIG (1978) bemerkten zwei Monate nach Applikation von je 2,2 kg und 4,5 kg Atrazin/ha zu Mais eine Verlagerung von Atrazin bis in 76 cm Tiefe in Konzentrationen von 0,03 bzw 0,06 mg Atrazin/kg Boden. Bei Anwendung von 1,1 kg Atrazin/ha fanden sie eine Verlagerung von bis zu 46 cm (0,01 mg Atrazin/kg), bei 9,0 kg Atrazin/ha trat eine Verlagerung von bis zu 122 cm auf (0,06 mg Atrazin/kg). Die Gehalte wurden durch Extraktion mit anschließender colorimetrischer Atrazin-Identifizierung bestimmt. Die Untersuchung erfolgte auf den folgenden zwei Böden:

- Boden 1: schluffiger Tonlehm Boden, pH-Wert: 6,3, Gehalt an organischer Substanz: 2,2 %, Summe der Niederschläge in Mai und Juni: 210 mm.
- Boden 2: Tonlehm Boden, pH-Wert: 5,3, Gehalt an organischer Substanz: 3,1 %, Summe der Niederschläge in Mai und Juni: 210 mm.

In verschiedenen Feldversuchen der letzten Jahre von WEHTJE et al. (1984), HELLING et al. (1988) und HUANG und FRINK (1989) wurden Atrazin-Einwaschungen von 1,8 m, 1,5 m und 2,3 m festgestellt. Auch gibt es Hinweise auf Atrazin-Gehalte im Sicker-

und Grundwasser (BURNSIDE et al., 1963; GIESSL und HURLE 1984; GIESSL, 1988; ISENSEE et al., 1988; FUNARI et al., 1989). Es konnte gezeigt werden, daß diese Verlagerung weniger durch die Wasserlöslichkeit des Atrazin als durch die Adsorptionsfähigkeit der Böden beeinflußt wird. Bereits IVEY und ANDREWS (1965) bemerkten in einem Säulenversuch mit vier verschiedenen Böden und vier Herbiziden, daß das Verhältnis der Einwaschungstiefe der Herbizide nicht ihrer Wasserlöslichkeit entsprach. Gleichzeitig stand die über einen Biotest mit Hafer bestimmte Eindringungstiefe im Einklang mit dem Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Böden - je höher dieser Gehalt war, desto weniger tief wurden die Wirkstoffe verlagert. Auch RODGERS (1968) stellte in einem Bodensäulenversuch mit sieben s-Triazininen fest, daß ihre Reihenfolge in der Versickerungstiefe nicht ihrer Wasserlöslichkeit entsprach. Eine Abhängigkeit der Verlagerungstiefe vom Gehalt an organischer Substanz im Boden konnte auch in weiteren Säulen- und Feldversuchen festgestellt werden (BURNSIDE et al., 1969; GUTH, 1972; HUANG und FRINK, 1989; ALHAJJAR et al., 1990).

Ein weiterer, sehr bedeutender Faktor für eine mögliche Verlagerung von Atrazin ist die Höhe und Verteilung der Niederschläge. Wie verschiedene Versuche ergaben (BIRK und ROADHOUSE, 1964; ISENSEE et al., 1988; BOWMAN, 1989; SOUTHWICK et al., 1990), führen vor allem Niederschläge, die kurz nach der Applikation auftreten, zu einer Verlagerung von Atrazin. Diese Gefahr ist nach Angaben von BOWMAN (1989) bei Niederschlägen, die in der ersten Woche nach der Applikation auftreten, besonders groß. ISENSEE et al. (1988) bemerkten in dreijährigen Feldversuchen im zweiten und dritten Versuchsjahr sehr früh geringe Atrazin-Mengen im hochanstehenden Grundwasser (1,0 bis 1,5 m). In diesen beiden Jahren hatte es sechs bzw. zwei Tage nach der Applikation Niederschläge von 32 mm gegeben. In der Studie wurden jedes Jahr 2,8 kg Atrazin/ha zu Mais appliziert. Bei den Standorten handelte es sich um zwei schluffige Lehmböden mit 2,2 % organischer Substanz in den oberen 10 cm und weniger als 0,4 % tiefer 30 cm. Die pH-Werte betrugten 5,1 bis 5,5, der durchschnittliche jährliche Niederschlag 1100 mm, im ersten Versuchsjahr fielen jedoch 1373 mm Niederschlag. In Säulenver-

suchen fand BOWMAN (1989) eine stärkere Verlagerung von Atrazin in den Varianten, die eine Zusatzberegnung erhielten.

Eine stärkere Verlagerung bei erhöhter Aufwandmenge stellten RODGERS (1968), IVEY und ANDREWS (1965), sowie HALL und HARTWIG (1978) fest.

Verschiedentlich wird über einen Jahresgang der Atrazin-Konzentration in Grund- und Oberflächenwässern berichtet. HÖRMANN et al. (1979) stellten bei der Untersuchung verschiedener mitteleuropäischer Flüsse ein Atrazin-Maximum im Juni fest. Einen ausgeprägt saisonalen Atrazin-Gehalt im Grundwasser bemerkten FUNARI et al. (1989) bei einem Grundwassermonitoring in Piemont. Die Höchstkonzentrationen traten im Juni, das heißt kurz nach der Anwendung auf. In den fünf anderen untersuchten norditalienischen Gebieten konnten sie hingegen nur einen geringen oder gar keinen Jahresgang feststellen. Sie erklären den Piemonter Jahresgang mit den dort vorherrschenden permeablen Böden, in denen das Grundwasser relativ hoch (nicht tiefer als 10 m) ansteht. JUNK et al. (1980) fanden bei umfangreichen Grundwasseruntersuchungen in Nebraska die höchsten Atrazin-Gehalte im Grundwasser im September, am Ende der Bewässerungsperiode. GIESSL und HURLE (1984) stellten bei Untersuchungen von Grundwässern in der Schwäbischen Alb die maximalen Konzentrationen im Juni des Untersuchungsjahres fest. Dieses Maximum trat jedoch in den folgenden Untersuchungsjahren nicht mehr auf, es lag nun eine gleichförmige Atrazin-Konzentration vor (GIESSL, 1988).

### 3. Material und Methoden

#### 3.1. Atrazin

Der Wirkstoff Atrazin ist seit dem 1.10.1990 in Deutschland nicht mehr zugelassen. Er wurde zur Unkrautbekämpfung im Maisanbau eingesetzt. Es waren verschiedene Atrazin-haltige Präparate auf dem Markt, z. B. *Gesaprim 50*<sup>1</sup> und *Gesaprim 500*<sup>1</sup> als Reinpräparate und *Oleo Gesaprim*<sup>1</sup> als Mischpräparat. In Mischpräparaten wurde Atrazin auch zur Unkrautbekämpfung in Baumschulen, im Forst und auf Nichtkulturland eingesetzt (HEDDERGOTT und THIEDE, 1989). Gegen Borsten- und Fingerhirsen besteht keine Wirksamkeit. Die Anwendung erfolgte im Nachauf-  
lauf mit maximal 1 kg Wirkstoff/ha pro Vegetationsperiode, bis spätestens zum 30. Juni. Atrazin durfte in Wasserschutzgebieten nicht angewandt werden (= W<sub>1</sub>-Auflage).

Atrazin greift in die Lichtreaktion II der Photosynthese ein. Es hemmt hier den Elektronentransport vom Acceptor 'Q' auf das Plastoquinon (WETHJE et al., 1984).

Summenformel:	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>
Molekülgewicht:	215,7
Aussehen:	farbloses Pulver
Schmelzpunkt:	175 bis 177 °C
Löslichkeit:	30 mg/l Wasser; 52 g/kg Chloroform
Toxizität:	akute orale LD <sub>50</sub> Ratte: 1869 bis 3080 mg/kg (PESTICIDE MANUAL, 1987)

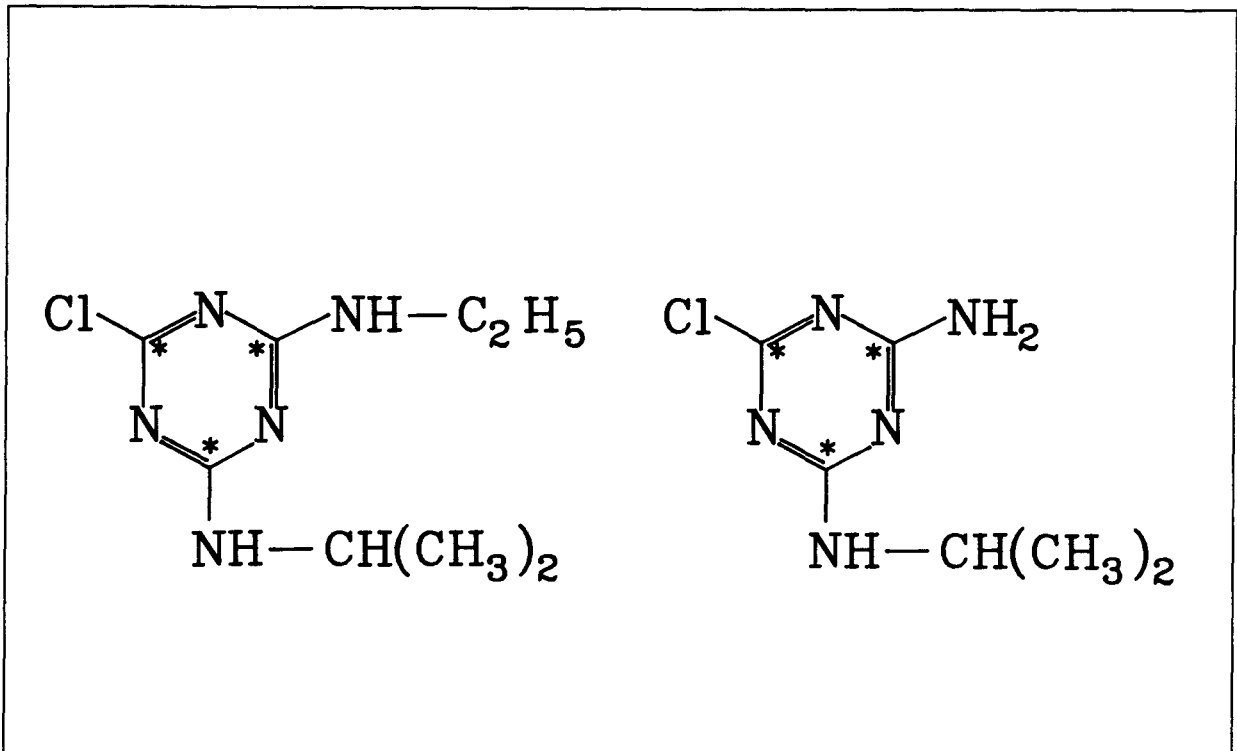
Für die Versuche standen [Triazinring-U-<sup>14</sup>C]Atrazin und [Triazinring-U-<sup>14</sup>C]Desethyl-Atrazin zur Verfügung. Die Strukturformeln mit den jeweiligen Markierungspositionen sind in Abb. 1 dargestellt. Die <sup>14</sup>C-markierten Substanzen, sowie die inaktiven Referenzsubstanzen (Tab. 2) wurden von der CIBA-GEIGY AG, Basel zur Verfügung gestellt. <sup>14</sup>C-Atrazin wurde mit 1,09 MBq/mg (Abbauversuche) und mit 0,973 MBq/mg (Lysimeterversuch) geliefert, <sup>14</sup>C-Desethyl-Atrazin mit 0,566 MBq/mg. Die

<sup>1</sup> eingetragenes Warenzeichen der Ciba Geigy AG



radiochemische Reinheit betrug jeweils 98 %, die der radioaktiven Applikationslösung im Lysimeterversuch 96,5 %.

**Abb. 1:** Strukturformel Atrazin und Desethyl-Atrazin mit den jeweiligen  $^{14}\text{C}$ -Markierungspositionen (\*).



**Tab. 2:** Referenzsubstanzen: Atrazin und Metabolite, die Seitenketten bzw. -gruppen des Triazinrings sind in der Tabelle mit  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  bezeichnet.

Code	$R_1$	$R_2$	$R_3$
G 30027 (Atrazin)	-Cl	-NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-NH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
G 30033 (Desethyl-Atrazin)	-Cl	-NH <sub>2</sub>	-NH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
G 28279	-Cl	-NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-NH <sub>2</sub>
G 28273	-Cl	-NH <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>
G 34048	-OH	-NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-NH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
GS 17794	-OH	-NH <sub>2</sub>	-NH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
GS 17792	-OH	-NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-NH <sub>2</sub>
GS 17791	-OH	-NH <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>

### 3.2 Böden

#### 3.2.1 Parabraunerde

Die Lysimeterstudie mit dem herbiziden Wirkstoff Atrazin wurde mit einer Parabraunerde durchgeführt. Dieser Boden wird im Institut für Radioagronomie seit vielen Jahren für Lysimeterstudien eingesetzt. Die Parabraunerde ist nach MÜCKENHAUSEN (1975) der in Deutschland am häufigsten auftretende Bodentyp. Die Bodenkennwerte sind in Tabelle 3 dargestellt (Profilbeschreibung s. Anhang, Tab. I).

**Tab. 3:** Bodenkennwerte des Versuchsstandortes 'Im Brühl', Jülich-Merzenhausen.

Horizont Tiefe in cm	A <sub>p</sub> 0-39	A <sub>1</sub> 39-55	B <sub>t1</sub> 55-77	B <sub>t2</sub> 77-98	B <sub>t3</sub> 98-119
pH - Wert (KCl)	7,2	6,9	6,8	6,7	6,5
KAK (mval/100g)	11,4	12,2	12,2	10,5	11,0
S-Wert (mval/100g)	11,48	12,02	11,45	10,66	11,10
V-Wert (%)	100,7	98,5	93,9	101,5	100,9
Humus (%)	2,1	0,7	0,6	0,6	0,5
Gesamt-N (%)	0,11	0,06	0,05	0,04	0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg/100g)	48,0	7,0	4,0	3,0	4,0
K <sub>2</sub> O (mg/100g)	33,0	30,0	14,0	5,0	6,0
Mg (mg/100g)	6,0	5,0	7,0	10,0	11,0
Sand (%)	6,4	1,0	0,1	0,8	0,7
Schluff (%)	78,2	77,1	73,4	74,1	72,7
Ton (%)	15,4	21,9	26,5	25,1	26,6

#### 3.2.2 Pseudogley-Braunerde

Die Abbauversuche und die Lysimeterstudie mit Atrazin wurden mit einer Pseudogley-Braunerde durchgeführt. Dieser Boden wurde

nach den BBA-Anforderungen des Richtlinienentwurfes für Lysimeterversuche vom Frühjahr 1989 ausgewählt, in dem es heißt:

Es ist ein lehmiger und/oder schluffiger Sand mit einem schwachen Humusgehalt zu verwenden (Summe aus Ton- und Schluffgehalt max. 30 %, davon Ton unter 10 %, org. C max. 1,5 %, im Bearbeitungshorizont (nach DIN-Methoden).

Die Kennwerte des Bodens sind Tabelle 4 zu entnehmen (Profilbeschreibung s. Anhang, Tab. II).

**Tab. 4:** Bodenkennwerte des Versuchsstandortes 'Magerviel', Niederkrüchten-Overhethfeld.

Horizont Tiefe in cm	A <sub>p</sub> 0-30	B <sub>v</sub> /A <sub>h</sub> 30-41	S <sub>w</sub> /B <sub>v</sub> 41-52	S <sub>d</sub> /B <sub>t1</sub> 52-70	C <sub>v</sub> /B <sub>v</sub> 70-115
pH-Wert (CaCl <sub>2</sub> )	6,9	6,8	6,6	3,8	3,9
T-Wert (mmol/100g)	5,46	2,24	1,74	6,04	1,38
S-Wert (mmol/100g)	4,60	1,54	1,03	2,08	0,41
V-Wert (%)	84,25	68,75	59,20	34,44	29,71
Humus (%) <sup>1)</sup>	1,8	0,4	0,3	0,4	0,2
Gesamt-N (%) <sup>2)</sup>	0,06	0,02	0,01	0,02	0,004
K <sup>+</sup> (mmol/100g)	0,27	0,08	0,05	0,33	0,08
Mg <sup>2+</sup> (mmol/100g)	0,54	0,25	0,21	0,35	0,13
Ca <sup>2+</sup> (mmol/100g)	3,54	1,21	0,77	1,40	0,20
Sand (%)	74,1	75,6	76,2	49,5	93,7
Schluff (%)	21,7	21,5	21,2	36,7	4,6
Ton (%)	4,2	2,9	2,6	13,8	1,7
1) bestimmt nach Lichterfelde					
2) bestimmt nach Kjeldahl					

### 3.3 Lysimeter

Die in der Studie verwandten Lysimeter bestehen aus V4A-Edelstahlzylindern, die mit 110 cm tiefen ungestörten Bodenkernen gefüllt sind (FÜHR et al., 1991). Sie sind in eine Stahlwanne in der Freilandanlage des Institutes für Radioagronomie eingelassen und mit PU-Hartschaum zu den Seiten hin abgedichtet. Anfallendes Sickerwasser wird über ein seitlich

einzuführendes Rohr aus der Stahlwanne abgepumpt. Die Lysimeter sind von einer Kontrollfläche umgeben, um einem Feldbestand vergleichbare Wachstumsbedingungen im Lysimeter zu erhalten. Die Versuche wurden mit zwei Lysimetern durchgeführt. Lysimeter 1 war mit der Parabraunerde und Lysimeter 2 mit der Pseudogley-Braunerde gefüllt. Lysimeter 1 wird im folgenden mit Lys-P und Lysimeter 2 mit Lys-S bezeichnet. Die wesentlichen Daten der Krumenhorizonte der Böden und der Lysimeter, die in der Studie mit Atrazin eingesetzt wurden, sind Tabelle 5 zu entnehmen.

**Tab. 5:** Wesentliche Kenndaten der Ackerkrume (0-30 cm) der eingesetzten Böden und der Lysimeter. Humus =  $C_{org} \times 2$ .

<b>Bezeichnung</b>	<b>Lys-P</b>	<b>Lys-S</b>
<b>Bodentyp</b>	<b>Parabraunerde</b>	<b>Pseudogley-Braunerde</b>
Ton %	15,4	4,2
Schluff %	78,2	21,7
Sand %	6,4	74,1
$C_{org}$	1,05	0,9
pH-Wert	7,2	6,9
Größe m <sup>2</sup>	1,0	0,5
Tiefe m	1,1	1,1
Aufstellung	im Boden versenkt	im Boden versenkt
Sickerwasseranstau	nein	nein

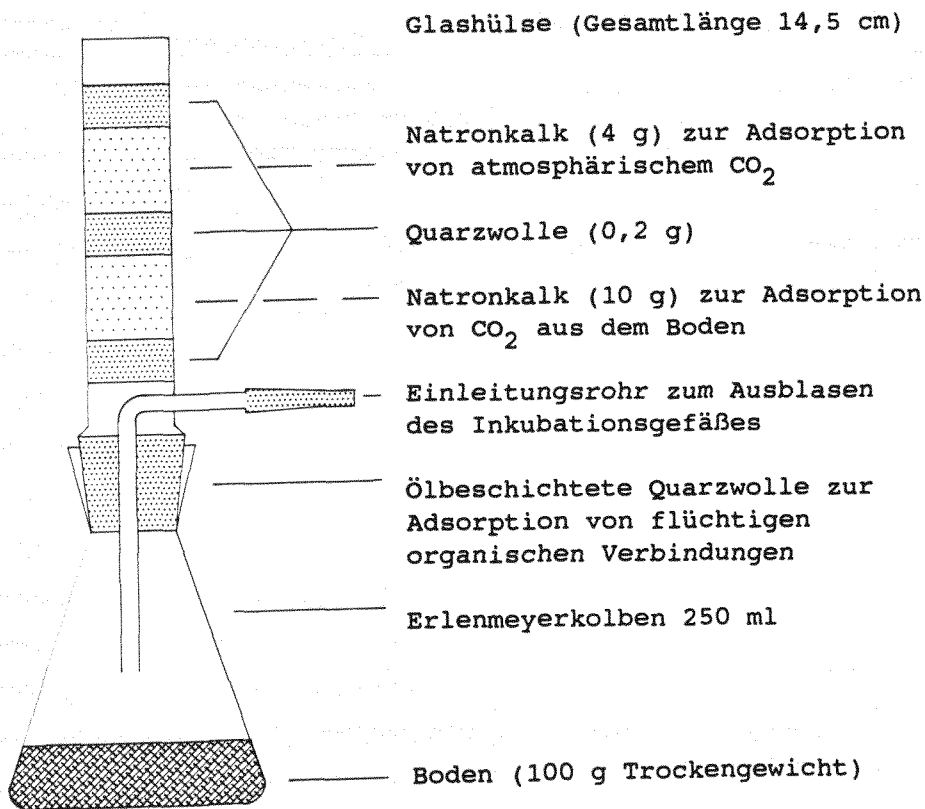
### 3.4 Beschreibung der Versuchsanlage und -durchführung

#### 3.4.1 Abbauversuche nach BBA-Richtlinie IV-4.1

Alle Abbauversuche wurden mit drei Wiederholungen je Versuchsvariante in Anlehnung an die BBA-Richtlinie IV-4.1 (BBA, 1986) durchgeführt. Boden, entsprechend 100 g Trockenboden, in den der Wirkstoff eingemischt war, wurde in 250 ml Erlenmeyerschliffkolben eingewogen und mit destilliertem Wasser auf 40 %

der maximalen Wasserkapazität eingestellt. Es wurden nun mit Natronkalk und Quarzwatte gefüllte Glasröhrchen (ANDERSON, 1975) für die  $\text{CO}_2$ -Absorption aufgesetzt (Abb. 2). Die Inkubation erfolgte in einem mit einer schwarzen Folie abgedunkelten Wasserbad, um einen eventuell auftretenden Photoabbau auszuschließen. Das Wasserbad war auf 20 °C temperiert.

**Abb. 2:** Inkubationsgefäß für die Abbauersuche (Anderson, 1975)



Feuchtbestimmungen von Bodenproben erfolgten, indem 10 g Boden in eine Porzellanschale eingewogen und bei 105 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden.

#### 3.4.1.1 Abbauersuch mit Atrazin im Labor

Der Abbauersuch wurde mit frischem Feldeboden der Pseudogley-Braunerde (s. 3.2.2) durchgeführt. Untersucht wurde der Abbau von [Triazinring-U- $^{14}\text{C}$ ]Atrazin und von dessen Metaboliten [Triazinring-U- $^{14}\text{C}$ ]Desethyl-Atrazin in den Bodentiefen 0-25 cm

und 60-70 cm. Die Bodenentnahme erfolgte im Herbst wenige Tage vor dem Versuchsansatz auf dem Referenzfeld Magerviel/Overhetfeld. Anschließend wurde der Boden so weit getrocknet, daß er siebfähig war, auf 2 mm gesiebt und bis zum Versuchsansatz bei + 4 °C gelagert.

**Tab. 6:** Versuchsplan Atrazin-Abbauversuche im Labor.

Var.	Tiefe in cm	Substanz	Substanzkonz. mg/ 1 kg Boden	Bemerkung	Versuchsdauer in Tagen
1	0-25	Atrazin	3,0	Konz. berechnet auf 2,5 cm Tiefe nach einmaligen Einsatz von 1 kg Atrazin/ha	33
2	60-70	Atrazin	0,36	Konz. berechnet auf 65 cm Tiefe nach dreimaligen Einsatz von 1 kg Atrazin/ha	33
3	0-25	Desethyl-Atrazin	3,0	wie in Var. 1	33
4	60-70	Desethyl-Atrazin	0,36	wie in Var. 2	33
5	0-25	Atrazin	3,0	wie bei Var. 1	110
6	60-70	Atrazin	0,36	wie in Var. 2	110
7	0-25	Desethyl-Atrazin	3,0	wie in Var. 1	110
8	60-70	Desethyl-Atrazin	0,36	wie in Var. 2	110

Für den Versuchsansatz wurden je Variante 10 g trockener Boden in einer Porzellanschale gemörsert. Auf diesen Boden wurde der in Chloroform gelöste Wirkstoff mit einer Vollpipette aufgeträufelt. Von den Wirkstofflösungen waren vorher Aliquote für eine Bestimmung der  $^{14}\text{C}$ -Konzentration und für eine Kontrolle der Reinheit mittels Dünnschichtchromatographie entnommen worden. Bei Var. 1 und 5 wurde inaktive Wirkstofflösung (Verhältnis 1:1) mit zugegeben, um die  $^{14}\text{C}$ -Aktivitätskonzentration zu verringern. Die spezifische Aktivität betrug nun 545 kBq/mg. Nach Abdampfen des Chloroforms wurde erneut für 5 Minuten

gemörsert. Anschließend wurde der mit Wirkstoff versetzte Boden 1 Stunde lang im Rhönradmischer in die Hauptbodencharge eingemischt. Weitere Einzelheiten zu dem Versuchsansatz sind im Versuchsplan Tab. 6 dargestellt.

Die CO<sub>2</sub>-Fallen wurden nach 4, 8, 16 und 33 Tagen gewechselt, bei den Varianten 1 bis 4 jedoch nicht, da diese bereits am Tag 33 abgebrochen wurden.

#### **3.4.1.2. Abbauversuch mit Atrazin im Lysimeter**

Ein weiterer Abbauversuch mit [Triazinring-U-<sup>14</sup>C]Atrazin wurde in einem mit Pseudogley-Braunerde (s. 3.2.2) gefüllten Lysimeter (Oberfläche 0,5 m<sup>2</sup>) durchgeführt. Es sollte das Schicksal von in den Unterboden verlagerten Atrazin-Rückständen untersucht werden, speziell inwieweit in dieser Tiefe noch ein Abbau von Atrazin in unterschiedlichen Konzentrationen möglich ist. Zu diesem Zweck wurde Atrazin in den Konzentrationen 3 mg/kg und 0,3 mg/kg in Boden aus 60-70 cm Tiefe des Lysimeters eingemischt. Aliquote, entsprechend 100 g Trockenboden, wurden in engmaschige Körbe aus Edelstahl (Maschenweite 25 µm) eingewogen. Diese Körbe waren oben offen, um zu verhindern, daß sich im Verlauf des Versuches Luftlinsen zwischen dem mit Atrazin versetzten Boden und dem Deckel der Körbe bildeten, die eine Wasserbewegung behindern könnten.

Im August 1989 wurde der entsprechende Lysimeter schichtweise (4 Schichten) bis auf 65 cm Tiefe abgegraben. Es wurde Boden entnommen, gesiebt und Atrazin in der bereits beschriebenen Art und Weise eingemischt. Die Körbe wurden mit der Öffnung nach oben eingesetzt und ihre genaue Position aufgezeichnet. Anschließend wurde der Boden wieder eingefüllt. Da die Entnahme der ersten Körbe bereits nach 100 Tagen erfolgen sollte, die Entnahme der anderen Körbe jedoch erst im Frühjahr/Sommer des nächsten Jahres, wurde in die Mitte des Lysimeters eine Stahl-trennwand eingebracht. Dadurch sollte ein Abrutschen des Bodens bei der Entnahme der ersten Körbe verhindert werden.

Parallel zu diesem Versuch wurde ein Laborabbauversuch mit den gleichen Konzentrationen und dem gleichen Boden angesetzt (Tab. 7), um einen Anhaltspunkt über die Mineralisation in dem gesamten Versuchszeitraum zu gewinnen. Die CO<sub>2</sub>-Fallen dieser Varianten wurden nach 100 und 200 Tagen sowie am Versuchsende nach 307 Tagen gewechselt.

**Tab. 7:** Versuchsplan Atrazin-Abbauversuch im Lysimeter und im Labor mit Boden aus 60-70 cm Tiefe einer Pseudogley-Braunerde.

Var.	Abbauort	Wirkstoffkonz. mg/1 kg Boden	Versuchsdauer in Tagen
10	Lysimeter	3,0	100
11	Lysimeter	0,3	100
12	Lysimeter	3,0	307
13	Lysimeter	0,3	307
20	Labor	3,0	307
21	Labor	0,3	307

In den Lysimeter wurde in 65 cm Tiefe ein Temperaturfühler eingesetzt. Nach Entnahme der ersten Proben im November 1989 wurde Winterweizen der Sorte *Okapi* (Saatstärke: 450 Körner/m<sup>2</sup>) gesät. Anfallendes Perkolat wurde abgepumpt und, wie in Kap. 3.7 beschrieben, für eine <sup>14</sup>C-Identifizierung aufgearbeitet.

Im November, 100 Tage nach dem Versuchsansatz, wurden die Varianten 10 und 11 wieder ausgegraben. Da eine eventuell erfolgte Verlagerung der <sup>14</sup>C-Aktivität aus den Körben heraus in den Umgebungsboden neben und unterhalb der Körbe mit erfaßt werden sollte, erfolgte die Entnahme mit dem Humaxbohrer (Durchmesser: 10 cm). Die Entnahme der 3 Parallelproben der Variante 10 erfolgte ohne große Schwierigkeiten, bei den Körben der Varianten 11 gab es jedoch Verluste - ein Korb wurde geteilt, ein weiterer lag so nah an der Trennwand, daß er per Hand ausgegraben werden mußte. Mit einem dünnen Stab (Durchmesser: 1-2 mm) wurde geprüft, wo die Körbe in den jeweils entsprechenden Hülsen lagen. Dann wurde der Boden mit einem



Analysenlöffel aus der Hülse entnommen und hierbei, soweit möglich, Boden folgender Schichten für eine  $^{14}\text{C}$ -Aktivitätsbestimmung aufbewahrt: 2 cm und 5 cm unterhalb des Korbes, jeweils 2 cm neben und oberhalb des Korbes. Der restliche Boden wurde verworfen. Die Körbe selbst wurden von außen mit einem Pinsel gereinigt, gewogen, die oberste Schicht verworfen, erneut gewogen und nun der Rest für die Analysen verwahrt.

Im Juni 1990, 307 Tage nach Versuchsbeginn, wurden die Varianten 12 und 13 ausgegraben. Da die Entnahme mit dem Humaxbohrer im Herbst nicht den erwünschten vollen Erfolg gebracht hatte, wurde diesmal die Lysimeterhälfte abgegraben. Vor dem Aufgraben wurde der Weizen kurz über dem Erdboden abgeschnitten und im Trockenschrank bei 38 °C getrocknet. Während des Abgrabens wurden in 55 cm und in 62 cm Tiefe Bodenproben an den eingezeichneten Korbpositionen entnommen (= Boden oberhalb des Korbes). Nach Erreichen der Körbe wurde mit dem Analysenlöffel Boden in 2 cm und in 5 cm Entfernung neben den Körben entnommen. Die Entnahme geschah jeweils zum Rand des Lysimeters hin, um eventuelle  $^{14}\text{C}$ -Aktivitätsüberschneidungen im Innenbereich zu vermeiden. Dann wurden die Körbe entnommen und anschließend mit dem Humax-Handbohrer (Durchmesser: 5 cm) Bodenkerne unterhalb der Körbe. Aus diesen Hülsen wurde Boden in 2 cm, 5 cm und 10 cm Tiefe unterhalb der Körbe entnommen.

Die Körbe selbst wurden wie bei der ersten Entnahme behandelt. Weizenwurzeln, die in die Körbe hineingewachsen waren, wurden mit einer Pinzette aus den Proben entfernt und für eine  $^{14}\text{C}$ -Bestimmung getrennt aufbewahrt.

### **3.4.2 Lysimeterversuch mit Atrazin nach dem Vorentwurf der BBA-Richtlinie IV-4.3**

#### **3.4.2.1 Wirkstoffapplikation**

Die Atrazin-Applikation wurde am 23. Mai 1989 auf den Lysimetern Lys-S (0,5 m<sup>2</sup> - Pseudogley-Braunerde) und Lys-P (1 m<sup>2</sup> -

Parabraunerde) im Nachauflauf zu Mais durchgeführt. Der Mais hatte zu diesem Zeitpunkt das 4 Blatt-Stadium erreicht. Es wurden 34,8 mg [Triazinring-U-<sup>14</sup>C]Atrazin für die Spritzung auf Lys-S und 67,4 mg [Triazinring-U-<sup>14</sup>C]Atrazin für Lys-P abgewogen. Der radioaktive Wirkstoff wurde anschließend in Chloroform aufgenommen, im Ultraschallbad gelöst und nach Überführung in die Applikationsgefäße das Chloroform unter einem Stickstoffstrom abgedampft. Vor der Applikation wurde inaktive Wirkstofflösung zugegeben und anschließend mit Wasser auf die gewünschte Flüssigkeitsmenge aufgefüllt. Für die Herstellung der inaktiven Lösung wurden 5 ml *Gesaprim*<sup>2</sup> (Gehalt: 480 g Atrazin/l) abpipettiert und auf 1000 ml mit Wasser aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 10,5 bzw. 21,9 ml abpipettiert, das heißt für Lysimeter Lys-S wurden 25,2 mg kalter Wirkstoff und für Lys-P wurden 52,6 mg kalter nicht <sup>14</sup>C-markierter Wirkstoff zu der radioaktiven Lösung zugegeben. Insgesamt enthielt die Applikationslösung für Lys-S 60 mg Atrazin (spez. Aktivität: 564,34 kBq/mg) und die Applikationslösung für Lys-P 120 mg Atrazin (spez. Aktivität: 546,5 kBq/mg). Der Ansatz der Applikationslösungen erfolgte mit einer 20 prozentigen Überdosierung, um auftretende Applikationsverluste zu kompensieren. Eine mit Alufolie ausgekleidete Kabine, die den Lysimeter umgab und oben mit einer Folie abgedeckt wurde, verhinderte eine Abdrift der Applikationslösung. Diese wurden mit umgerechnet 640 l/ha (Lys-S) bzw. 540 l/ha (Lys-P) in zwei Spritzläufen mit einer halbautomatischen Spritze ausgebracht. Es wurden zwei Spritzläufe gewählt, um eine gute Verteilung der Wirkstofflösungen auf den Lysimetern zu gewährleisten. Der für die Spritzung einzustellende Druck und die notwendige Flüssigkeitsmenge war in Testläufen mit Wasser ermittelt worden.

---

<sup>2</sup> eingetragenes Warenzeichen der Ciba Geigy AG

### 3.4.2.2 Betreuung der Lysimeter in der 1. Vegetationsperiode

#### Maisaussaat

Am 5. Mai 1989 wurde auf beide Lysimeter Mais der Sorte Garant mit einem Reihenabstand von 50 cm bei Lys-P und 36 cm bei Lys-S und einer Saattiefe von 5 cm ausgesät. Die Saatstärke betrug bei Lys-P 24 Körner und bei Lys-S 16 Körner. Diese hohe Saatstärke wurde gewählt, um nach der Applikation Pflanzenproben zur Feststellung der  $^{14}\text{C}$ -Radioaktivitätsverteilung auf den Lysimetern entnehmen zu können.

#### Düngung

Tab. 8: Düngungsmaßnahmen in der 1. Vegetationsperiode (1989).

Datum	Dünger	Lys-P		Lys-S	
		g pro Lys	kg/ha	g pro Lys	kg/ha
4. Mai	Thomaskali	100	1000	25	500
	KAS	20	200		
4. Juli	Volldünger (12/12/17/2)	20	200	10	200
August	KAS	10	100	5	100

#### Pflanzenschutz

Ein zusätzlicher Pflanzenschutz war nicht erforderlich.

#### Berechnung

Da der Standort Jülich nur eine durchschnittliche Jahresniederschlagsmenge von 695,5 mm erhält, wurden die monatlichen durchschnittlichen Niederschlagsmengen entsprechend der BBA-Richtlinie auf 800 mm Jahresniederschlag berechnet. Das Niederschlagsdefizit eines Monats wurde im folgenden Monat ausgeglichen. Die Niederschlagsmengen einschließlich der monatlichen Zusatzberechnung sind im Anhang Tab. III zusammengestellt. Die Zusatzberechnung erfolgte mit einer Gießkanne in 5 bis 10 mm

Gaben im Anschluß an natürliche Niederschläge oder bei anhaltender Trockenheit zur Vegetationserhaltung.

### Maisernte

- Direkt nach der Applikation von [ $^{14}\text{C}$ ]-Atrazin am 23. Mai 1989 wurden 11 Maispflanzen des Lys-P und 6 Maispflanzen des Lys-S als Zwischenprobe geerntet. Sie wurden kurz über dem Erdboden abgeschnitten.
- Am 5. Oktober 1989 erfolgte die Maisernte. Die Einzelpflanzen wurden über dem Erdboden abgeschnitten und in die folgenden Fraktionen zerlegt: Rispe, Korn, Spindel, obere Blätter, untere Blätter (bei der Applikation behandelt), oberer Halm, unterer Halm (bei der Applikation behandelt) und nach Feststellung des Frischgewichtes eingefroren.

### 3.4.2.3 Betreuung der Lysimeter in der 2. Vegetationsperiode

#### Winterweizenaussaat

Nachdem beide Lysimeter am 23. Oktober 1989 etwa 25 cm tief umgegraben und anschließend rückverdichtet und 'geeggt' worden waren, erfolgte am 7. November die Winterweizenaussaat. Der Winterweizen (Sorte *Okapi*, gebeizt mit *Panoctin*) wurde mit einem Reihenabstand von 10 cm und einer Saattiefe von 2-4 cm mit 450 Körner/m<sup>2</sup> ausgesät - Lys-P: 10 Reihen mit je 45 Körnern, Lys-S: 7 Reihen mit je 32 Körnern.

#### Düngung

**Tab. 9:** Düngungsmaßnahmen der 2. Vegetationsperiode (1989/90).

Datum	Dünger	Lys-P		Lys-S	
		g pro Lys	kg/ha	g pro Lys	kg/ha
6. Mrz.	Volldünger (12/12/17/2)	60	600	30	600
7. Mai	KAS	10	200	10	200

## Pflanzenschutz

Die chemischen Pflanzenschutzmaßnahmen erfolgten in Anlehnung an die landwirtschaftliche Praxis im Raum Jülich. Sie sind detailliert in Tabelle 10 angegeben.

**Tab. 10:** Chemische Pflanzenschutzmaßnahmen der 2. Vegetationsperiode (1989/90).

Datum	Mittel	Aufwandmenge	Wassermenge in l/ha
20. Feb.	Colt	1,0 l/ha	300
8. Mrz.	Isoproturon	2,2 l/ha	325
12. Mrz.	Derosal	350,0 g/ha	400
30. Mrz.	Corbel + Metasystox	0,6 l/ha 0,6 l/ha	400
24. Apr.	Corbel + Metasystox + CCC	0,5 l/ha 0,8 l/ha 1,0 l/ha	400
3. Mai	Desmel + Colt	0,5 l/ha 0,5 l/ha	400
25. Mai	Corbel + Metasystox	0,5 l/ha 0,5 l/ha	300
6. Jun.	Dyrene + Bayfidan + E 605 forte	4,0 l/ha 0,5 l/ha 0,8 l/ha	400

## Berechnung

Die Berechnung erfolgte wie für die erste Vegetationsperiode beschrieben (s. 3.4.2.2).

## Winterweizenernte

Am 6. August 1990 wurde der Winterweizen geerntet. Die Pflanzen wurden 6-10 cm über dem Erdboden abgeschnitten und die Ähren vom Stroh getrennt.

### 3.5 $^{14}\text{C}$ -Bestimmung im Probenmaterial

#### 3.5.1 $^{14}\text{C}$ -Bestimmung in flüssigen Proben

Alle  $^{14}\text{C}$ -Messungen erfolgten mit zwei- oder drei Wiederholungen in Flüssigkeits-Szintillationsspektrometern = LSC. Es handelte sich um die folgenden zwei Geräte: Packard TRI-CARB 460C und Packard TRI-CARB 4530. Die Messungen wurden bei Proben mit geringen Radioaktivitätsgehalten nach 30 Minuten beendet, ansonsten erfolgte die Messung über 15 Minuten bzw. bis zum Erreichen einer Standardabweichung von 1 %. Es wurden stets zwei bis drei Blindproben mitgemessen und als Background automatisch von den Proben abgezogen. Die Nachweisgrenze betrug 0,8 Bq bei 15minütiger Meßzeit.

#### **Wässrige Proben:**

Perkolatproben: 10 ml Perkolatproben wurden mit 10 ml Instant Scintillatorgel<sup>3</sup> gemischt gemessen.

Extrakte: 1 ml der Proben wurden mit 4 ml destilliertem Wasser und 10 ml Instant Scintillatorgel<sup>3</sup> gemischt gemessen. Waren die Proben zu stark angefärbt (Huminsäuren), wurden nur 0,3 bis 0,5 ml der Probe mit Wasser und Instant Scintillatorgel gemessen.

$\text{CO}_2$ -Absorptionslösungen: 10 ml der Ethanolamin-Methanol-Lösung wurden in 10 ml Instant Scintillatorgel gemessen. 5 ml der NaOH wurden in 10 ml Instant Scintillatorgel nach kurzzeitigen Einfrieren gemessen.

#### **Organische Lösungen:**

Aliquote von 1 ml wurden abgeblasen und in 10 ml Toluol-Scintillator (0,75 g Dimethyl-POPOP + 17,5 g PPO gelöst in 2,5 l Toluol) aufgenommen und gemessen.

---

<sup>3</sup> eingetragenes Warenzeichen der Canberra Packard GmbH

Die in einer zweiprozentigen Paraffinöllösung getränkte Quarzwolle der CO<sub>2</sub>-Fallen wurde in 20 ml Toluol-Scintillator gemessen.

### 3.5.2 <sup>14</sup>C-Bestimmung in festen Proben

Bodenproben: Aliquote von 0,5 g trockenem, gemörsertem Boden wurden mit 0,6 g Cellulose als Pille verascht (Canberra Packard Oxidizer 306) und in einem Carbosorb-Permafluor-Gemisch<sup>3</sup> (9 ml : 12 ml) im LSC gemessen.

Pflanzenproben: Je nach Pflanzenfraktion wurden Aliquote von 0,3 bis 0,5 g mit 0,35 g Cellulose als Pille verascht und ebenfalls in einem Carbosorb-Permafluor-Gemisch gemessen.

### 3.6 Aufbereitung der CO<sub>2</sub>-Fallen

Der CO<sub>2</sub>-Fallenwechsel erfolgte zu den genannten Terminen. Vor dem Wechsel wurden die Inkubationsgefäße einige Minuten lang mit CO<sub>2</sub>-freier Druckluft durchgeblasen. Nach Abnahme der Falle wurde der Wassergehalt des Bodens über Wägung kontrolliert und gegebenenfalls die Bodenfeuchte mit destilliertem Wasser erneut auf 40 % WK<sub>max</sub> eingestellt.

Die ausgewechselten Fallen wurden bis zur Aufbereitung tiefgefroren bzw. unter Stickstoff gelagert.

Das im Natronkalk der Fallen gebundene CO<sub>2</sub> aus der Bodenatmung und das <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> aus der Wirkstoffmineralisierung wurde mit 6 N HCl ausgetrieben und in insgesamt 50 ml Ethanolamin-Methanolgemisch (3:7) aufgefangen (ANDERSON, 1975). Nachdem sich der Natronkalk gelöst hatte, wurde die Apparatur für mindestens 5 Minuten mit Stickstoff durchgeblasen, um das gesamte CO<sub>2</sub> in die Vorlage zu überführen. Die CO<sub>2</sub>-Fallen der Proben 1 bis 4 und die letzten Fallen der Proben 5 bis 8 wurden nach dem Austreiben mit HCl in 80 ml auf 80 °C erwärmter 1 N NaOH aufgefangen. Von dieser Natronlauge wurden Aliquote für eine Gesamt-CO<sub>2</sub>-Bestimmung entnommen.

Für die Gesamt-CO<sub>2</sub>-Bestimmung wurden 2,5 ml der Probe abpipettiert, mit 2,5 ml BaCl<sub>2</sub> gemischt und zentrifugiert. Anschließend wurden von dem Überstand 1 ml Aliquote in 15 ml Bidest pipettiert und gegen 0,5 N HCl titriert.

### 3.7 Entnahme und Aufbereitung der Perkolatproben

Während des Versuches wurden die Lysimeter regelmäßig auf Perkolatanfall kontrolliert. Im ersten Versuchsjahr konnte zweimal nach der Applikation Perkolat gewonnen werden, bevor im Sommer auf Grund der hohen Wasserentnahme der Pflanzen die Sickerwasserbildung beendet war. Sie setzte dann erst Ende Dezember des Jahres (1989) wieder ein. Bei Sickerwasseranfall wurde alle drei Wochen das in der Zwischenzeit angefallene Perkolat abgepumpt, ansonsten immer bei ausreichendem Perkolatanfall (> 1 l).

Nach dem Abpumpen des Perkolates aus dem Lysimetersumpf wurde die Menge über Wägung bestimmt und in PE-Flaschen abgefüllt. Hieraus wurden Aliquote für die pH-Wert- und Radioaktivitätsbestimmung genommen. Für die letztere wurden dreimal 10 ml Aliquote abpipettiert und mit 10 ml Instant Scintillatorgel gemessen (s. 3.5.1). Das Restperkolat wurde über 0,45 µm Cellulose-Acetatfilter filtriert. Für die Bestimmung flüchtiger <sup>14</sup>C-Verbindungen wurden dreimal 10 ml Aliquote abpipettiert, auf pH 1,5 mit 6 N HCl angesäuert und 30 Minuten lang mit synthetischer Luft ausgestrippt. Anschließend wurden die Proben mit Instant Scintillatorgel im Vergleich zu nicht angesäuerten und nicht ausgestrippten Proben gemessen. Das Perkolat wurde bis zur weiteren Aufarbeitung tiefgefroren gelagert. Erfolgte die Aufarbeitung innerhalb weniger Tage nach der Perkolatentnahme, wurde das Perkolat in kleineren Mengen bei + 3 °C gelagert.

Für die Identifizierung der <sup>14</sup>C-markierten Verbindungen mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie wurden mit Ausnahme der Perkolate vom April und Mai 1990 1,2 l Perkolat im Rotationsverdampfer bis fast zur Trockene eingeengt, mit 5 ml Ethanol



aufgenommen, filtriert und unter einem Stickstoffstrom auf 4 ml eingeengt. Von den April-Perkolaten wurde 1 l und von den Mai-Perkolaten wurde bei Lys-P 1,2 l und bei Lys-S 0,6 l, wie beschrieben, aufgearbeitet.

### **3.8 Entnahme und Aufbereitung der Bodenproben**

Am Ende der 1. Vegetationsperiode wurden in beiden Lysimetern am 16. Oktober 1989, 146 Tage nach der Spritzapplikation, Bodenproben bis 60 cm Tiefe entnommen. Die Entnahme der obersten 20 cm erfolgte mit einem Humax-Handbohrer (Durchmesser: 3,5 cm). In das entstandene Loch wurde direkt eine leere Plastikhülse gestellt, um ein Herabfallen von Boden zu vermeiden. Die restlichen 40 cm Boden wurden mit einem Pürkhauer-Bohrstock (Durchmesser: 2 cm) entnommen. Die Proben wurden in 10 cm Abschnitte eingeteilt. Bei Lys-S wurden 7 Einstiche und bei Lys-P 10 Einstiche gemacht. Die segmentierten Einzelproben wurden zu einer Probe vereinigt.

Die entstandenen Löcher wurden von 30-60 cm bzw. 35-60 cm Tiefe mit Unterboden und von 20-30 cm bzw. 20-35 cm Tiefe mit Oberboden wieder aufgefüllt und verfestigt. Der restliche Krumbereich (0-20 cm) wurde bei der Saatbettbereitung durchmischt.

Die Bodenproben aus 0-10 cm und 10-20 cm Tiefe wurden mit einem Analysenlöffel gründlich zerkleinert, anschließend 15 Minuten lang gemischt und nach Einfüllen in PE-Flaschen wurden diese 5 Minuten vorsichtig geschüttelt, um ein Verklumpen des Bodens zu vermeiden. Die anderen Bodenproben wurden jeweils auf 2 mm gesiebt und danach im Rhönradmischer gemischt. Von den einzelnen Bodentiefen wurden 15-50 g für Feuchte-, pH-Wert- und Radioaktivitätsbestimmung in Aluschälchen eingewogen und im Trockenschrank bei 38 °C getrocknet. Der restliche Boden wurde im Kühlraum bei + 3 °C gelagert.

Von den Proben der 0-10 cm und 10-20 cm Bodentiefen wurden jeweils zwei Parallelen, entsprechend 25 g trockenen Bodens, in Glaszentrifugenbecher eingewogen. Die Böden wurden 23 Stunden

mit 50 ml 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung bei 120 rpm geschüttelt. Anschließend wurden sie für 20 Minuten bei 9000 x g zentrifugiert. Von dem Überstand wurden 40 ml abpipettiert und durch 40 ml frische 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  ersetzt. Es wurden insgesamt 5 Desorptionsschritte durchgeführt.

Eine Extraktion der Proben aus 0-10 cm Bodentiefe erfolgte 4 Monate nach der Bodenprobenahme. Die Extraktion wird in Kapitel 3.10. beschrieben.

### **3.9 Aufarbeitung der Pflanzenproben**

Nach der Ernte wurde das Feuchtgewicht der einzelnen Proben bestimmt. Anschließend wurden sie im Trockenschrank bei 38 °C getrocknet bzw., wenn die Trocknung nicht sofort erfolgen konnte, eingefroren. Nach der Trocknung wurden die Proben abermals gewogen, in einer Schlagrotormühle (Siebweite: 1 mm) gemahlen und in PE-Flaschen abgefüllt.

### **3.10 Extraktionsverfahren**

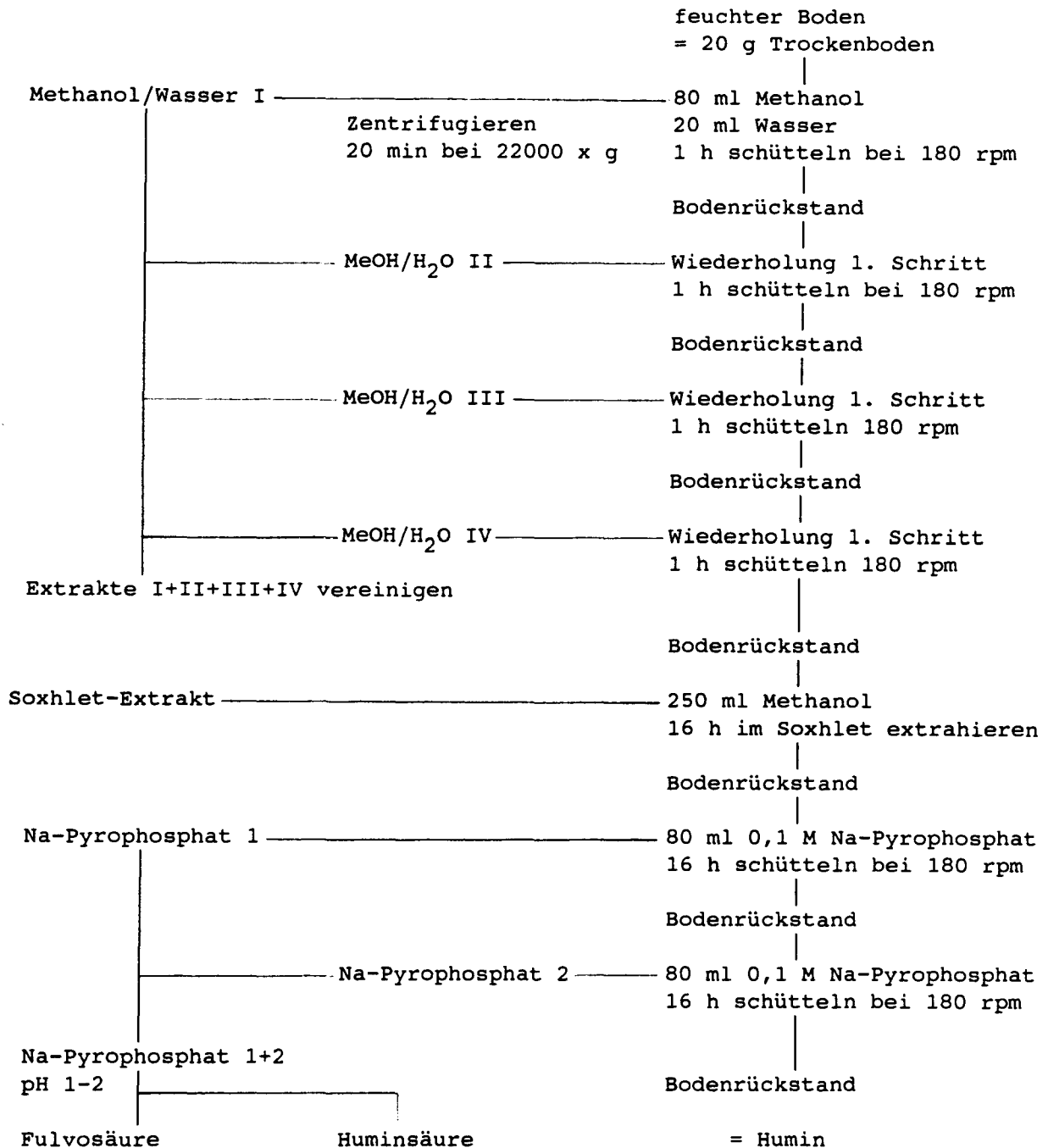
Die Proben der Abbauversuche wurden, wenn eine Extraktion nicht direkt erfolgen konnte, in den verschlossenen Erlenmeyerkolben im Kühlschrank gelagert. Vor der Extraktion wurde der ursprüngliche Wassergehalt von 40 %  $\text{WK}_{\text{max}}$  wiederhergestellt und der Boden gut durchmischt.

Sowohl von den Proben der Abbauversuche als auch von den Proben des Lysimeterversuches wurden entsprechend 20 g Trockenboden in Stahlzentrifugenbecher eingewogen.

Der Boden wurde viermal 1 Stunde mit 80 ml Methanol + 20 ml Wasser geschüttelt (Abb. 3). Nach einem leichten Antrocknen wurde der Boden in Extraktionshülsen überführt und mit 250 ml Methanol für 16 Stunden im Soxhlet extrahiert (ANONYM, 1985).

Nach Lufttrocknung des Bodenrückstandes wurde zweimal mit 80 ml 0,1 M Natriumpyrophosphat für je 16 Stunden geschüttelt. Der Natriumpyrophosphatextrakt wurde mit  $\text{HCl}_{\text{konz.}}$  auf einen pH-Wert von 1,5 angesäuert.

Abb. 3: Extraktionsschema für Atrazin-Rückstände im Boden.



Anschließend wurde für 20 Minuten bei 15000 x g zentrifugiert. Der Überstand (=Fulvosäuren) wurde abdekantiert und die ausgefällten Huminsäuren wurden mit 0,1 N NaOH gelöst (Abb. 3). Nach jedem Extraktionsschritt wurde für 20 Minuten bei 22000 x g zentrifugiert und dann die Lösung abdekantiert.

Von allen Extrakten wurden zweimal 1 ml für die  $^{14}\text{C}$ -Bestimmung abpipettiert. Die vereinigten Methanol-Wasser-Extrakte und der Soxhlet-Extrakt, sofern er ausreichend  $^{14}\text{C}$ -Aktivität enthielt, wurden im Rotationsverdampfer auf 40-50 ml bzw. 2-3 ml eingengt. Bis zur Einengung, wenige Tage nach der Probenaufarbeitung, wurden die Proben bei + 4 °C gekühlt gelagert.

### 3.11 Dünnschichtchromatographie

Alle aufgearbeiteten Extrakte und Perkolate wurden entweder direkt nach der Aufarbeitung auf Kieselgelplatten (E. Merck: 60F 254, 0,25 mm) aufgetragen (Auftragegerät: CAMAG - Linomat IV) oder bis zum Auftragen eingefroren. Die jeweiligen Referenzsubstanzen wurden überlappend und für Atrazin und Desethyl-Atrazin auch separat auf jeder Platte mit aufgetragen.

Die Kieselgelplatten wurden über 150 mm in den jeweiligen Laufmittelsystemen entwickelt.

Die Auswertung der Platten erfolgte für die inaktiven Referenzsubstanzen unter UV-Licht. Die Verteilung der  $^{14}\text{C}$ -Aktivität wurde mit einem Automatic TLC-Linear Analyzer (Berthold: LB-2842) gemessen. Die Nachweisgrenze des Gerätes betrug bei einer Meßzeit von 4 Stunden und einer Zählrohrbeute des Detektors von 5 % 0,67 Bq. Die Nachweisgrenzen der einzelnen Substanzen, die von ihrer spezifischen Aktivität und der Aufarbeitung abhängen, sind in Tabelle 11 angegeben. Für die Auswertung wurden alle Zonen mit einer Standardabweichung < 10 % berücksichtigt. Die Nachweisgrenze für die Perkolate der Atrazin-Lysimeter betrug 0,03 µg Atrazin/l und für die Bodenextrakte der Lysimeter 0,002 µg Atrazin/g Boden bzw. 0,36 µg Atrazin/Extrakt.

Jeweils 100 µl der aufgearbeiteten Extrakte und Perkolate wurden als 1 cm breite Banden aufgetragen.

Die Entwicklung der Platten erfolgte in den folgenden Laufmittelsystemen:

- Perkolat, Desorptionslösung, MeOH/H<sub>2</sub>O-Extrakte Var. 1-8:
  - a. Toluol : Aceton (75 : 25)

b. Chloroform : Methanol : Ameisensäure : Wasser  
(75 : 20 : 4 : 2)

- sonstige MeOH/H<sub>2</sub>O-Extrakte:

a. Ethylacetat

b. Chloroform : Methanol : Ameisensäure : Wasser  
(75 : 20 : 4 : 2)

**Tab. 11a:** Nachweisgrenze für Atrazin und Desethyl-Atrazin im Methanol-Wasser-Extrakt.

Variante	µg Substanz im Extrakt	% der Ausgangsmenge
1 und 5	0,49	0,16
2 und 6	0,24	0,68
3 und 7	0,47	0,16
4 und 8	0,47	1,31
10, 12 und 20	0,24	0,08
11, 13 und 21	0,24	0,81

**Tab. 11b:** Nachweisgrenze für Atrazin und Desethyl-Atrazin im Soxhlet-Extrakt.

Variante	µg Substanz im Extrakt	% der Ausgangsmenge
1 und 5	0,024	0,008
2 und 6	0,012	0,033
3 und 7	0,023	0,008
4 und 8	0,023	0,064
10, 12 und 20	0,012	0,004
11, 13 und 21	0,012	0,040

### 3.12 Statistische Methoden

Die Daten wurden mit einer mehrfaktoriellen Varianzanalyse verrechnet, um festzustellen, ob im Datenmaterial signifikante

Unterschiede vorliegen. Wurden Signifikanzen aufgefunden, so wurde mit Mittelwertvergleichen auf dem 5 % Signifikanzniveau getestet, welche Werte sich unterscheiden. Da zur Beantwortung der Fragestellungen mehrere Vergleiche mit den Mittelwerten durchgeführt werden mußten, das heißt, jeder Mittelwert war an mehreren Vergleichen beteiligt, wurde neben dem 'a priori-Testverfahren' T-Test auch das 'a posteriori-Testverfahren' Ryan-Einot-Gabriel-Welsch Multiple Range Test, im folgenden als REGWQ bezeichnet, eingesetzt. Bei dem REGWQ-Test wird auch bei multiplen Mittelwertvergleichen das angegebene Signifikanzniveau nicht überschritten, wie es beim T-Test der Fall sein könnte (KÖHLER et al., 1984; SAS 5 USER'S GUIDE). Da der REGWQ-Test je nach Anzahl der beteiligten Mittelwerte verschiedene Grenzdifferenzen berechnet, erfolgt in den Ergebnisdarstellungen keine Angabe der Grenzdifferenzen. Lieferten die beiden angewandten Testverfahren unterschiedliche Ergebnisse, so wurde der T-Test für die folgenden Vergleiche zugrunde gelegt:

- Vergleich der Atrazin-Varianten mit den Desethyl-Atrazin-Varianten (Var. 1 zu Var. 3, Var. 2 zu Var. 4, Var. 5 zu Var. 7 und Var. 6 zu Var. 8).

Für alle weiteren Vergleiche war der REGWQ-Test entscheidend, da nun die für das 'a-priori Testverfahren' erlaubte Anzahl an Vergleichen überschritten wurde (KÖHLER et al., 1984).

Alle Berechnungen wurden mit dem Statistik Analyse Programm SAS 5 durchgeführt. Die Daten wurden logarithmisiert, um eine höhere Homogenität der Varianzen zu erreichen (MEYER , 1990).

## **4. Ergebnisse**

Bei der Darstellung der Ergebnisse wird auf die Natriumpyrophosphatextrakte der mehrstufigen Extraktionen nicht eingegangen, da sie die Summe der Fulvo- und Huminsäuren darstellen, die einzeln erläutert werden. Vollständigkeitshalber sind die Ergebnisse der Natriumpyrophosphatextraktion aber in den Tabellen angegeben.

In den Zusammenfassungen der einzelnen Versuche werden nur die Ergebnisse noch einmal dargestellt, die für die Versuchsinterpretation von Bedeutung erscheinen.

### **4.1 Standardisierte Abbauversuche zu Mineralisations- und Abbauverhalten von Atrazin in einer Pseudogley-Braunerde**

#### **4.1.1 Der Abbau von [<sup>14</sup>C]Atrazin und [<sup>14</sup>C]Desethyl-Atrazin im frischen Feldboden**

Die Versuchsbeschreibung erfolgte in Kapitel 3.4.1.1 (S. 35 ff). Eine genaue Beschreibung der einzelnen Versuchsvarianten ist in Tabelle 6 (S. 36) gegeben.

##### **4.1.1.1 Mineralisation**

Die Mineralisation des Triazinringkohlenstoffes des Atrazin (Tab. 12, Abb. 4) beträgt in 110 Tagen 0,74 % der eingesetzten <sup>14</sup>C-Aktivität im Boden aus dem 0-25 cm Krumbereich (Var. 5) und 1,55 % im Boden aus 60-70 cm Tiefe (Var. 6). Die Mineralisation des Triazinringkohlenstoffes des Desethyl-Atrazin (Tab. 12, Abb. 4) liegt in 0-25 cm Bodentiefe mit 1,99 % (Var. 7) der eingesetzten <sup>14</sup>C-Aktivität signifikant höher als die des Atrazin. In 60-70 cm Bodentiefe besteht mit 1,78 % (Var. 8) kein Unterschied.

Die gasförmigen Verluste von organischen Verbindungen, gemessen als <sup>14</sup>C-Gehalte in der Quarzwolle, sind für Atrazin und

Desethyl-Atrazin gleich hoch und zwar betragen sie für Atrazin 0,24 % (Var. 5) und 0,43 % (Var. 6) der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität und für Desethyl-Atrazin 0,23 % (Var. 7) und 0,45 % (Var. 8) nach 110 Inkubationstagen (Tab. 12). Es werden also im Verlauf der Inkubation geringe Mengen flüchtiger organischer Verbindungen gebildet, die in dieser Größenordnung jedoch keine Bedeutung haben.

Eine Aussage über Unterschiede in der Gesamt- $\text{CO}_2$ -Entwicklung aus den Proben (Mineralisation des Wirkstoffs und Mikrobenatmung) kann nicht erfolgen, da die Schwankungen in den Parallelproben ebenso groß waren wie zwischen den Varianten und zur Kontrolle, so daß keine Unterschiede abzusichern sind.

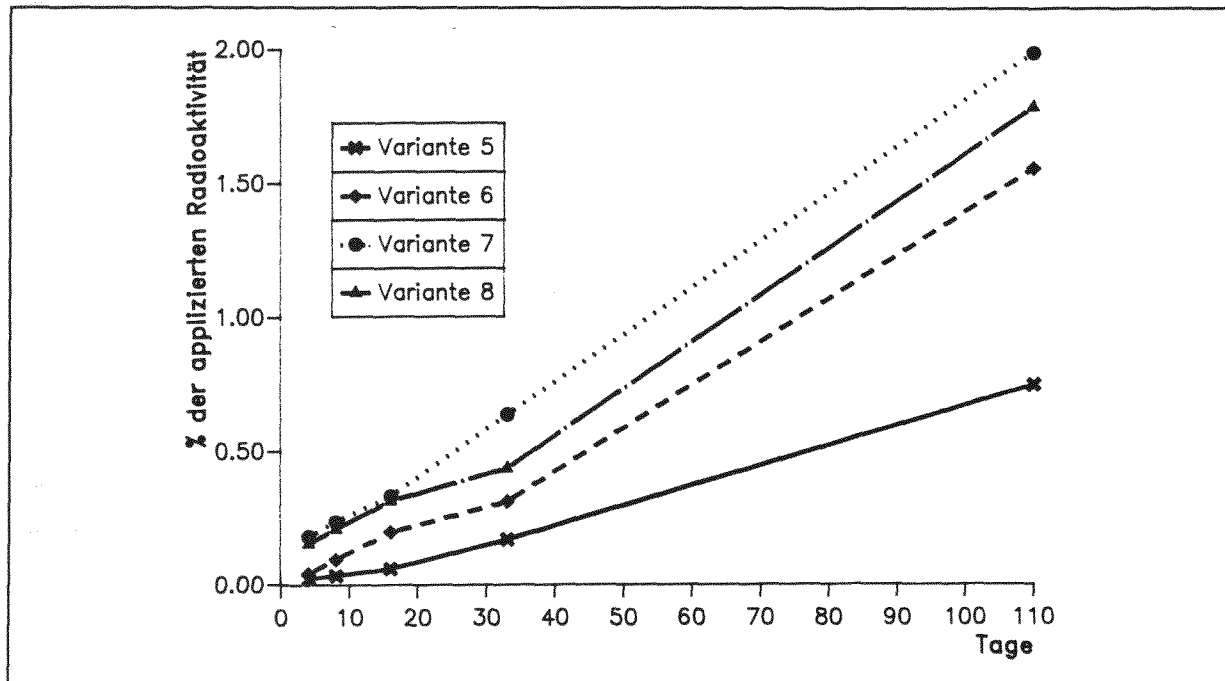
**Tab. 12:** Standardisierter Abbauversuch in einer Pseudogley-Braunerde nach Applikation von [Triazinring- $^{14}\text{C}$ ]Atrazin bzw. [Triazinring- $^{14}\text{C}$ ]Desethyl-Atrazin. Mineralisation zu  $^{14}\text{CO}_2$  und  $^{14}\text{C}$ -Aktivität in den Quarzwollstopfen nach 33<sup>2</sup> und 110 Tagen Inkubation.  $^{14}\text{C}$ -Aktivität bei Versuchsbeginn = 100 %.

Var.	Tage	Substanz	% $^{14}\text{CO}_2$	s	% $^{14}\text{C}$ in der Quarzwolle
1	33	Atrazin	0,14	0,012	<0,01
2	33	Atrazin	0,31	0,153	0,02
3	33	Desethyl-A	0,47	0,042	<0,01
4	33	Desethyl-A	0,53	0,160	0,01
5	110	Atrazin	0,74	0,190	0,24
6	110	Atrazin	1,55	0,256	0,43
7	110	Desethyl-A	1,99	0,352	0,23
8	110	Desethyl-A	1,78	0,437	0,45

Die Mineralisationskurven der beiden Substanzen (Abb. 4) zeigen einen recht gleichmäßigen Verlauf. Da von Tag 33 bis Tag 110 kein Wechsel der  $\text{CO}_2$ -Fallen erfolgte, kann nicht gesagt werden, ob zum Ende der Inkubation eine Veränderung der Mineralisationsraten auftrat.



**Abb. 4:** Standardisierter Abbauversuch in einer Pseudogley-Braunerde nach Applikation von [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin bzw. [ $^{14}\text{C}$ ]Desethyl-Atrazin. Mineralisation des Triazinringkohlenstoffes in verschiedenen Bodentiefen.  $^{14}\text{C}$ -Aktivität bei Versuchsbeginn = 100 %.



#### 4.1.1.2 Bodenextraktion

Am Tag 0 konnte bei allen Varianten > 97 % des eingesetzten Radiokohlenstoffes mit Methanol/Wasser extrahiert werden. Die Extrahierbarkeit mit diesem Gemisch sinkt nach 33 Tagen Inkubationsdauer (Tab. 13a, Abb. 5) auf 73,0 % (Var. 1) bis 88,1 % (Var. 2) und nach 110 Tagen (Tab. 13b, Abb. 6) auf 44,7 % (Var. 7) bis 72,7 % (Var. 25). Nach 110 Tagen kann etwa 1/5 bis 2/5 weniger extrahiert werden als nach 33 Tagen.

Für den  $^{14}\text{C}$ -Anteil in den Fulvosäuren, Huminsäuren und im Humin, sowie für die Extrahierbarkeit in 60-70 cm Bodentiefe mit Methanol im Soxhlet ergibt sich das umgekehrte Bild: nach 110 Tagen ist der  $^{14}\text{C}$ -Anteil signifikant höher bzw. es wird signifikant mehr extrahiert als nach 33 Tagen (Tab. 13, Abb. 5 und 6).

Im Soxhlet werden nach 33 Tagen bei den Varianten der 60-70 cm Bodentiefe 2,6 % (Var. 2) und 1,5 % (Var. 4) der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität extrahiert (Tab. 13a, Abb. 5), nach 110 Tagen

steigen diese Werte um das Doppelte bis Zweieinhalbfache auf 5,3 % (Var. 6) und 4,4 % (Var. 8) an (Tab. 13b, Abb. 6).

Der in den Fulvosäuren gebundene Radiokohlenstoffanteil nimmt von 2,6 % (Var. 1) bis 3,8 % (Var. 3) des eingesetzten Radiokohlenstoffes nach 33 Tagen (Tab. 13a) auf 5,5 % (Var. 5) bis 8,1 % (Var. 8) nach 110 Tagen (Tab. 13b) zu. Der an die Huminsäuren gebundene  $^{14}\text{C}$ -Anteil beträgt nach 33 Tagen (Tab. 13a) 1,1 % (Var. 2) bis 2,1 % (Var. 3) und steigt auf 2,9 % (Var. 5) bis 4,1 % (Var. 8) an (Tab. 13b). Der im Huminkohlenstoff gebundene Anteil der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität nimmt von 2,4 % (Var. 2) bis 9,7 % (Var. 3) nach 33 Tagen (Tab. 13a) auf 7,3 % (Var. 6) bis 22,9 % (Var. 7) nach 110 Tagen zu (Tab. 13b).

Mit Methanol/Wasser wird bei den Atrazin-Varianten der 0-25 cm Bodentiefe nach 110 Tagen (Var. 5 zu Var. 7) und in der 60-70 cm Bodentiefe nach 33 Tagen Inkubationsdauer (Var. 2 zu Var. 4) mit 52,7 % zu 44,7 % (Tab. 13b) und 88,1 % zu 79,9 % (Tab. 13a) nach dem T-Test signifikant mehr Radiokohlenstoff extrahiert als bei den entsprechenden Desethyl-Atrazin-Varianten (Tab. 13a und b, Abb. 5 und 6). Mit Ausnahme der Varianten 3 und 4 (Desethyl-Atrazin, 33 Tage) wird bei den Varianten mit Boden aus 60-70 cm Tiefe mehr  $^{14}\text{C}$ -Aktivität extrahiert als aus Varianten mit Krumboden aus 0-25 cm Tiefe. Die Erhöhung beträgt nach 33 Tagen das 1,2fache (Tab. 13a, Abb. 5) und nach 110 Tagen das 1,5fache (Tab. 13, Abb. 6).

Im Soxhlet (Tab. 13a) wird bei den Atrazin-Varianten nur in der 60-70 cm Bodentiefe nach 33 Tagen mit 2,6 % (Var. 2) der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität signifikant mehr Radiokohlenstoff extrahiert als in der entsprechenden Desethyl-Atrazin-Variante mit 1,5 % (Var. 4). Bei den Varianten der 60-70 cm Bodentiefe (Var. 2, 4, 6 und 8) wird signifikant weniger  $^{14}\text{C}$ -Aktivität extrahiert als bei denen der 0-25 cm Bodentiefe (Var. 1, 3, 5 und 7) (Tab. 13a und b, Abb. 5 und 6). In 0-25 cm Tiefe werden nach 33 Tagen 14,8 % (Var. 1) und 13,0 % (Var. 3) der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität und nach 110 Tagen 19,0 % (Var. 5) und 17,8 % (Var. 7) extrahiert. In der 60-70 cm Bodentiefe sind dies hingegen nur 2,6 % (Var. 2) und 1,5 % (Var. 4) nach 33

**Tab. 13a:** Standardisierter Abbauversuch in einer Pseudogley-Braunerde nach Applikation von [<sup>14</sup>C]Atrazin bzw. [<sup>14</sup>C]Desethyl-Atrazin. Relative Verteilung der <sup>14</sup>C-Aktivität nach Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und Humusfraktionierung. Inkubationsdauer = 33 Tage. <sup>14</sup>C-Aktivität zu Versuchsbeginn = 100 %.

Varianten Substanz Bodentiefe	Var. 1 Atrazin 0-25 cm		Var. 2 Atrazin 60-70 cm		Var. 3 Desethyl-Atrazin 0-25 cm		Var. 4 Desethyl-Atrazin 60-70 cm	
	% <sup>14</sup> C	s	% <sup>14</sup> C	s	% <sup>14</sup> C	s	% <sup>14</sup> C	s
<b>Methanol+Wasser</b>	73,0 <sup>bc</sup>	6,02	88,1 <sup>a</sup>	0,95	74,2 <sup>bc</sup>	3,31	79,9 <sup>ab</sup>	2,83
<b>Soxhlet-MeOH</b>	14,8 <sup>a</sup>	4,47	2,6 <sup>c</sup>	0,44	13,0 <sup>a</sup>	1,16	1,5 <sup>d</sup>	0,15
<b>Natrium- pyrophosphat</b>	4,5 <sup>e</sup>	0,21	4,1 <sup>f</sup>	0,10	6,3 <sup>d</sup>	0,21	4,4 <sup>ef</sup>	0,12
<i>Fulvosäuren</i>	2,6 <sup>f</sup>	0,06	3,2 <sup>e</sup>	0,20	3,8 <sup>d</sup>	0,10	3,3 <sup>e</sup>	0,38
<i>Huminsäuren</i>	1,6 <sup>e</sup>	0,15	1,1 <sup>g</sup>	0,06	2,1 <sup>d</sup>	0,06	1,4 <sup>f</sup>	0,06
<b>Humin</b>	7,2 <sup>c</sup>	0,21	2,4 <sup>e</sup>	0,06	9,7 <sup>b</sup>	0,32	3,0 <sup>d</sup>	0,25
<b>Summe: extrahier- bar und gebunden</b>	99,5	5,90	97,2	0,49	103,2	4,00	88,8	2,99
<sup>14</sup> CO <sub>2</sub> <sup>14</sup> C in der Quarzwolle	0,14 <0,01	0,01	0,31 0,02	0,15	0,47 <0,01	0,04	0,53 0,01	0,16
<b>Wiederfindungs- rate</b>	99,6		97,5		103,7		89,3	
Anmerkung: Bei gleichen Buchstaben besteht auf dem 5 % Signifikanzniveau kein Unterschied zwischen den Varianten (REGWQ-Test).								

**Tab. 13b:** Standardisierter Abbaueversuch in einer Pseudogley-Braunerde nach Applikation von [<sup>14</sup>C]Atrazin bzw. [<sup>14</sup>C]Desethyl-Atrazin. Relative Verteilung der <sup>14</sup>C-Aktivität nach Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und Humusfraktionierung. Inkubationsdauer = 110 Tage. <sup>14</sup>C-Aktivität zu Versuchsbeginn = 100 %.

Varianten Substanz Bodentiefe	Var. 5 Atrazin 0-25 cm		Var. 6 Atrazin 60-70 cm		Var. 7 Desethyl-Atrazin 0-25 cm		Var. 8 Desethyl-Atrazin 60-70 cm	
	% <sup>14</sup> C	s	% <sup>14</sup> C	s	% <sup>14</sup> C	s	% <sup>14</sup> C	s
<b>Methanol+Wasser</b>	52,7 <sup>d</sup>	3,84	72,7 <sup>bc</sup>	3,78	44,7 <sup>e</sup>	0,68	66,6 <sup>c</sup>	2,70
<b>Soxhlet-MeOH</b>	19,0 <sup>a</sup>	2,37	5,3 <sup>b</sup>	0,6	17,8 <sup>a</sup>	1,58	4,4 <sup>b</sup>	0,82
<b>Natrium- pyrophosphat</b>	9,2 <sup>c</sup>	0,35	10,5 <sup>b</sup>	0,32	9,8 <sup>bc</sup>	0,15	13,6 <sup>a</sup>	0,35
<i>Fulvosäuren</i>	5,5 <sup>c</sup>	0,35	6,6 <sup>b</sup>	0,21	5,6 <sup>c</sup>	0,06	8,1 <sup>a</sup>	0,15
<i>Huminsäuren</i>	2,9 <sup>c</sup>	0,12	3,4 <sup>b</sup>	0,25	3,4 <sup>b</sup>	0,12	4,1 <sup>a</sup>	0,21
<b>Humin</b>	19,6 <sup>a</sup>	0,60	7,3 <sup>c</sup>	0,76	22,9 <sup>a</sup>	0,59	9,2 <sup>b</sup>	1,32
<b>Summe: extrahier- bar und gebunden</b>	100,5	1,96	95,8	3,65	95,2	1,90	93,8	4,26
<sup>14</sup> CO <sub>2</sub> <sup>14</sup> C in der Quarzwolle	0,74 <sup>c</sup> 0,24	0,19	1,55 <sup>cb</sup> 0,43	0,26	1,99 <sup>a</sup> 0,23	0,35	1,78 <sup>ab</sup> 0,45	0,44
<b>Wiederfindungs- rate</b>	101,5		97,8		97,4		96,0	
Anmerkung: siehe Tab. 12a								

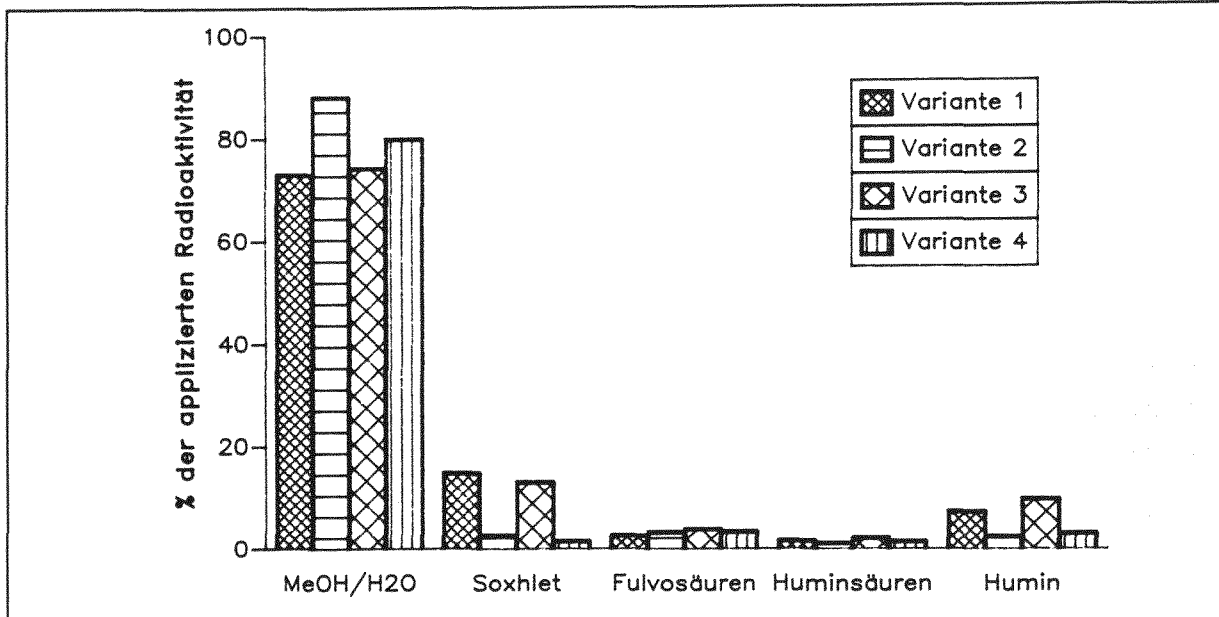
Tagen und 5,3 % (Var. 7) bzw. 4,4 % (Var. 8) nach 110 Tagen. Der Unterschied zwischen den entsprechenden Varianten beträgt fast den Faktor zwei.

Nach 33 Tagen ist bei den Varianten aus 0-25 cm Bodentiefe der an die Fulvosäuren gebundene  $^{14}\text{C}$ -Anteil mit 3,8 % (Var. 3) zu 2,6 % (Var. 1) der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität bei Desethyl-Atrazin signifikant höher als bei Atrazin (Tab. 13a). Nach 110 Tagen ist dieses bei den Varianten in der 60-70 cm Bodentiefe mit 8,1 % (Var. 8) zu 6,6 % (Var. 6) der Fall (Tab. 13b). Mit Ausnahme der Desethyl-Atrazin-Varianten nach 33 Tagen (Var. 4 zu Var. 3) ist die in den Fulvosäuren gebundene  $^{14}\text{C}$ -Aktivität bei den Varianten der 60-70 cm Bodentiefe um das 1,2fache (Var. 6 zu Var. 5) bis 1,5fache (Var. 8 zu Var. 7) höher als bei denen der 0-25 cm Bodentiefe.

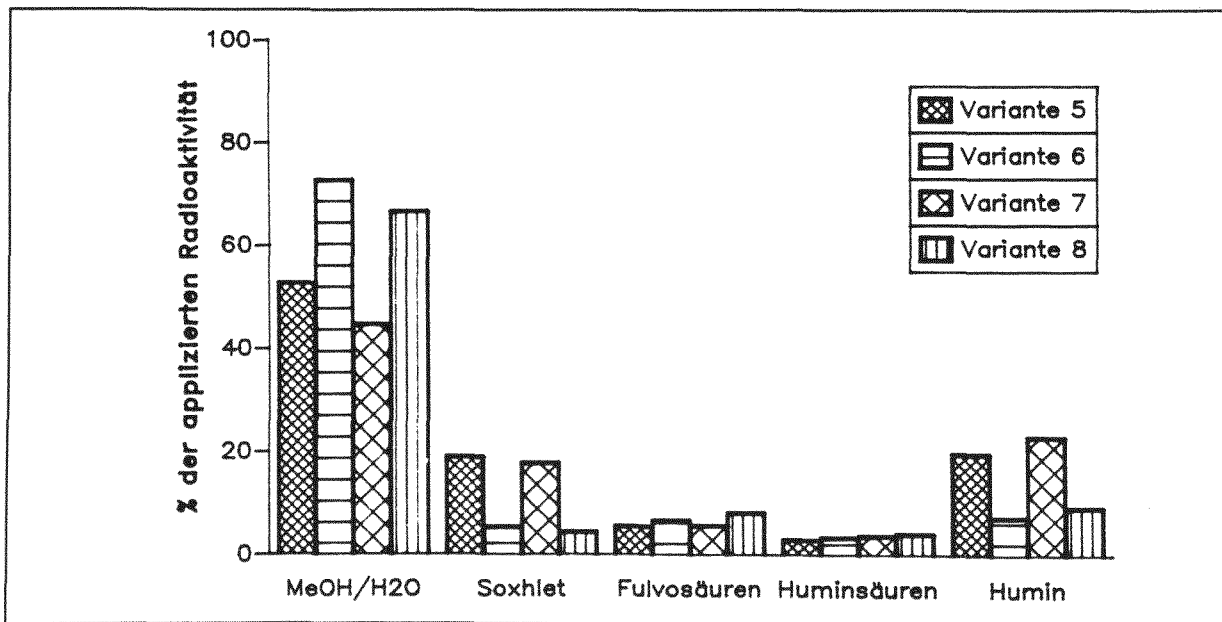
Der  $^{14}\text{C}$ -Anteil in den Huminsäuren (Tab. 13a und b) ist bei den Desethyl-Atrazin-Varianten mit 1,4 % (Var. 4) bis 4,1 % (Var. 8) der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität signifikant höher als bei den Atrazin-Varianten mit 1,1 % (Var. 2) bis 3,4 % (Var. 6). Nach 33 Tagen Inkubationsdauer (Tab. 13a) ist der Anteil an Radiokohlenstoff in den Varianten der 0-25 cm Bodentiefe mit 1,6 % (Var. 1) und 2,1 % (Var. 3) höher als in der 60-70 cm Bodentiefe mit 1,1 % (Var. 2) und 1,4 % (Var. 4). Nach 110 Tagen hat sich das Bild umgekehrt (Tab. 13b). Nun liegen die Werte in den Varianten mit Boden aus 60-70 cm Tiefe mit 3,4 % (Var. 6) und 4,1 % (Var. 8) höher als die in den Varianten mit Krumboden (0-25 cm) mit 2,9 % (Var. 5) und 3,4 % (Var. 7). Insgesamt sind die an die Huminsäuren gebundenen  $^{14}\text{C}$ -Anteile jedoch gering, so daß den Unterschieden keine Bedeutung zukommt.

Der im Humin gebundene  $^{14}\text{C}$ -Anteil (Tab. 13) ist bei den Desethyl-Atrazin-Varianten mit 3,0 % (Var. 4) bis 22,9 % (Var. 7) des eingesetzten Radiokohlenstoffes signifikant höher als bei den Atrazin-Varianten mit 2,4 % (Var. 2) bis 19,6 % (Var. 5). Aber auch hier sind die Unterschiede nur sehr gering, so daß sie keine eindeutige Präferenz der Bindung erkennen lassen. Die  $^{14}\text{C}$ -Aktivität im Huminkohlenstoff von Varianten mit Boden aus 60-70 cm Tiefe beträgt nur etwa 2/5 der  $^{14}\text{C}$ -Aktivität der Varianten mit Krumboden (Tab. 13a und b, Abb. 7 und 8).

**Abb. 5:** Standardisierter Abbauversuch in einer Pseudogley-Braunerde nach Applikation von [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin bzw. [ $^{14}\text{C}$ ]Desethyl-Atrazin. Relative Verteilung der  $^{14}\text{C}$ -Aktivität nach Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und Humusfraktionierung. Inkubationsdauer = 33 Tage.  $^{14}\text{C}$ -Aktivität bei Versuchsbeginn = 100 %.



**Abb. 6:** Standardisierter Abbauversuch in einer Pseudogley-Braunerde nach Applikation von [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin bzw. [ $^{14}\text{C}$ ]Desethyl-Atrazin. Relative Verteilung der  $^{14}\text{C}$ -Aktivität nach Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und Humusfraktionierung. Inkubationsdauer = 110 Tage.  $^{14}\text{C}$ -Aktivität bei Versuchsbeginn = 100 %.



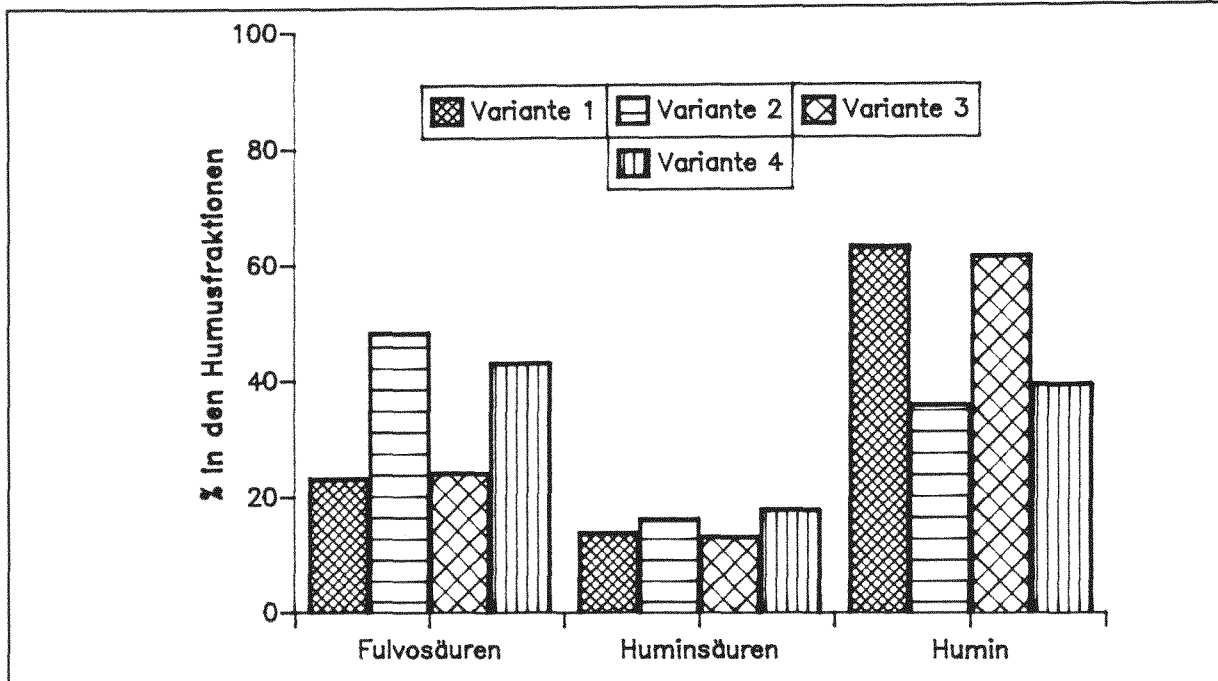
Die Wiederfindungsraten betragen 89,3 % (Var. 4) bis 103,7 % (Var. 3) nach 33 Tagen (Tab. 13a) und 96,0 % (Var. 8) bis 101,5 % (Var. 5) nach 110 Tagen (Tab. 13b).

**Tab. 14:** Standardisierter Abbauversuch in einer Pseudogley-Braunerde nach Applikation von [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin bzw. [ $^{14}\text{C}$ ]Desethyl-Atrazin (Des.-A.). Relative Verteilung der nicht extrahierten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität.  
 $^{14}\text{C}$ -Aktivität in den Humusfraktionen = 100 %.

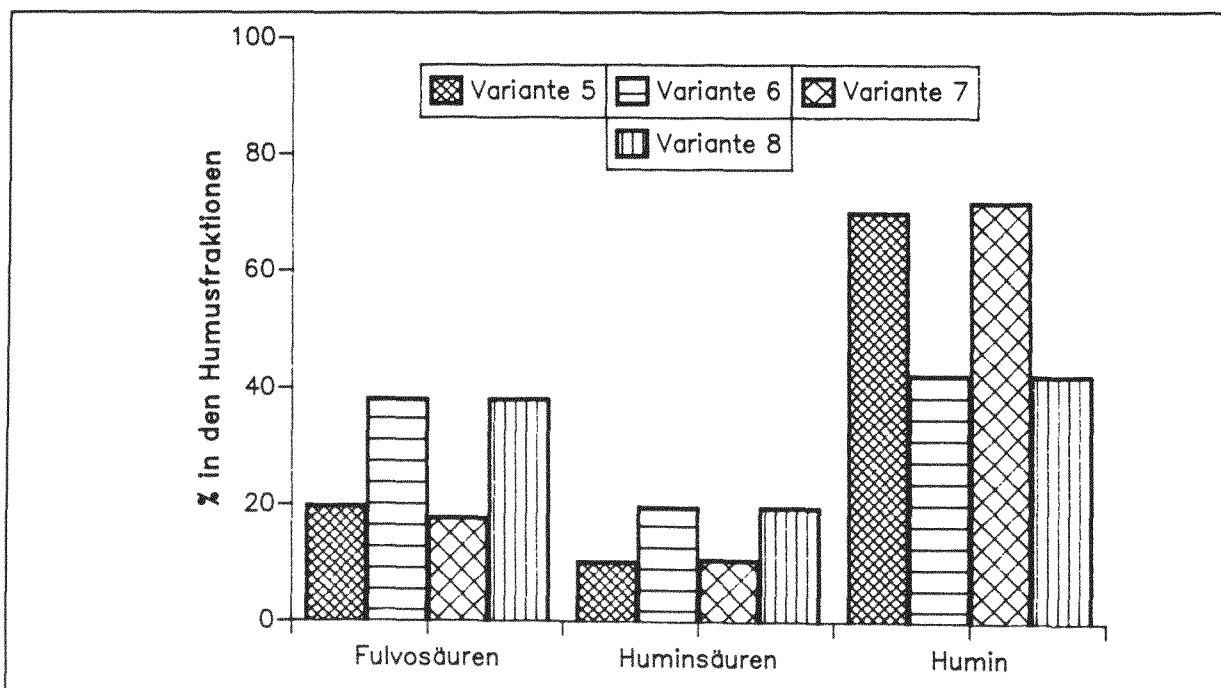
Var.	Bodentiefe	Substanz	$^{14}\text{C}$ -Aktivität in		
			Fulvo- säuren %	Humin- säuren %	Humin %
1	0-25 cm	Atrazin	23,2	13,8	63,0
2	60-70 cm	Atrazin	48,2	16,1	35,7
3	0-25 cm	Des.-A.	24,1	13,1	61,3
4	60-70 cm	Des.-A.	43,0	17,8	39,2
5	0-25 cm	Atrazin	19,7	10,2	70,0
6	60-70 cm	Atrazin	38,1	19,6	42,3
7	0-25 cm	Des.-A.	17,7	10,6	71,8
8	60-70 cm	Des.-A.	38,2	19,0	42,8

Bei allen Varianten liegt der mit Methanol/Wasser und mit Methanol im Soxhlet extrahierbare  $^{14}\text{C}$ -Anteil mit 62,5 % (Var. 7) bis 90,7 % (Var. 2) der applizierten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität deutlich höher als der gebundene Anteil mit 6,5 % (Var. 2) bis 32,7 % (Var. 3) (Tab. 13). Der extrahierbare Radiokohlenstoff nimmt von Tag 33 (81,4 % Var. 4 bis 90,7 % Var. 2) auf Tag 110 (62,5 % Var. 7 bis 78 % Var. 6) ab, gleichzeitig steigt der gebundene Radiokohlenstoff an (Tab. 13, Abb. 5 und 6) und zwar von 6,5 % (Var. 2) bis 16 % (Var. 3) auf 17,8 % (Var. 6) bis 32,7 % (Var. 7). Der in der organischen Substanz des Bodens gebundene  $^{14}\text{C}$ -Anteil verteilt sich unterschiedlich auf die einzelnen Fraktionen Fulvosäuren, Huminsäuren und Humin (Abb. 5 und 6). Mit Ausnahme zweier Varianten (Var. 2 und Var. 4) ist der größte Anteil stets im Huminkohlenstoff fixiert und der ge-

**Abb. 7:** Standardisierter Abbaueversuch in einer Pseudogley-Braunerde nach Applikation von [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin bzw. [ $^{14}\text{C}$ ]Desethyl-Atrazin. Relative Verteilung der nicht extrahierten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität. Inkubationsdauer = 33 Tage.  $^{14}\text{C}$ -Aktivität in den Humusfraktionen = 100 %.



**Abb. 8:** Standardisierter Abbaueversuch in einer Pseudogley-Braunerde nach Applikation von [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin bzw. [ $^{14}\text{C}$ ]Desethyl-Atrazin. Relative Verteilung der nicht extrahierten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität. Inkubationsdauer = 110 Tage.  $^{14}\text{C}$ -Aktivität in den Humusfraktionen = 100 %.





geringste Anteil in den Huminsäuren enthalten (Tab. 13). Bei den Varianten mit geringer Stoffkonzentration (0,36 mg/kg Boden, Var. 2 und 4) entfällt der höchste Anteil auf die Fulvosäuren. Die Unterschiede zwischen den Fraktionen treten deutlicher hervor, wenn die in der organischen Substanz gebundene  $^{14}\text{C}$ -Aktivität = 100 % gesetzt wird (Tab. 14, Abb. 7 und 8).

Nun entfallen 10,2 % (Var. 5) bis 19,6 % (Var. 6) auf die Huminsäuren und, ausgenommen die beiden bereits genannten Varianten, 42,3 % (Var. 6) bis 71,8 % (Var. 7) auf das Humin (Tab. 22). In den Fulvosäuren ist 17,7 % (Var. 7) bis 38,2 % (Var. 8) des Radiokohlenstoffes gebunden (Tab. 14). Bei Variante 2 und 4 entfallen 35,7 % und 39,2 % auf das Humin und 48,2 % und 43,0 % auf die Fulvosäuren (Tab. 14). Die Atrazin und Desethyl-Atrazin-Varianten unterscheiden sich in dieser Aufteilung nicht. Aber es wird deutlich, daß hinsichtlich der Verteilung des Radiokohlenstoffes in den Fraktionen des organischen Bodenkohlenstoffes zwischen den Varianten mit Krumboden und den Varianten mit Unterboden Unterschiede bestehen. Der an die Fulvo- und Huminsäuren gebundene Radiokohlenstoffanteil ist bei den Varianten der 60-70 cm Bodentiefe mit etwa 50-60 % stets höher als bei den Varianten der Krumentiefen mit etwa 28-37 %.

#### 4.1.1.3 Dünnschichtchromatographie der Bodenextrakte

Bei der dünnschichtchromatographischen Auftrennung der markierten Verbindungen beziehen sich alle Angaben der Ergebnisse auf die eingesetzte Atrazin- bzw.  $^{14}\text{C}$ -Aktivitätsmenge. Da die  $R_f$ -Werte für die Metabolite G 28279 und Desethyl-Atrazin sehr dicht beieinander liegen, kann nicht ausgeschlossen werden, daß ein Teil der als Desethyl-Atrazin charakterisierten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität eigentlich dem Metaboliten G 28279 zugehörig ist. Bei den Soxhletextrakten konnten nur von den Extrakten der Böden aus der 0-25 cm Krumentiefe auswertbare Chromatogramme erhalten werden. In den Extrakten der Bodenproben aus 60-70 cm Profiltiefe war der  $^{14}\text{C}$ -Aktivitätsgehalt zu gering.

**Tab. 15:** Standardisierter Abbauversuch in einer Pseudogley-Braunerde nach Applikation von [<sup>14</sup>C]Atrazin bzw. [<sup>14</sup>C]Desethyl-Atrazin. Dünnschichtchromatographische Auftrennung der <sup>14</sup>C-markierten Verbindungen in den Methanol/Wasserextrakten.  
<sup>14</sup>C-Aktivität bei Versuchsbeginn = 100 %.

Var.	Atrazin	Desethyl Atrazin	G 28279	G 28273	G 34048	?1	GS 17794	GS 17791	nicht identi- fizierbar
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	54,75	6,21	0,80	n.n.	1,10	n.n.	n.n.	n.n.	10,15
2	64,49	8,72	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	12,89
3	n.n.	58,77	n.n.	2,45	n.n.	n.n.	2,08	n.n.	10,92
4	n.n.	63,60	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	16,30
5	28,09	9,28	n.n.	0,74	4,15	0,59	0,77	n.n.	9,06
6	36,64	9,38	n.n.	n.n.	2,98	n.n.	n.n.	n.n.	23,70
7	n.n.	29,28	n.n.	1,92	2,41	n.n.	2,77	0,94	7,38
8	n.n.	35,70	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5,73	n.n.	25,17
20	42,59	2,58	n.n.	n.n.	11,59	n.n.	0,70	n.n.	12,15
21	24,02	n.n.	n.n.	n.n.	9,10	n.n.	n.n.	n.n.	19,78

n.n. = nicht nachweisbar

**Tab. 16:** Standardisierter Abbaueversuch in einer Pseudogley-Braunerde nach Applikation von [<sup>14</sup>C]Atrazin bzw. [<sup>14</sup>C]Desethyl-Atrazin. Dünnschichtchromatographische Auftrennung der <sup>14</sup>C-markierten Verbindungen in den Soxhletextrakten.  
<sup>14</sup>C-Aktivität bei Versuchsbeginn = 100 %.

Var.	Atrazin	Desethyl Atrazin	G 28279	G 28273	G 34048	?1	GS 17794	GS 17791	nicht identi- fizierbar
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	9,03	1,23	0,34	n.n.	0,22	n.n.	n.n.	n.n.	3,98
3	n.n.	9,23	n.n.	0,78	0,14	n.n.	0,61	n.n.	2,24
5	7,30	2,62	0,76	n.n.	2,26	n.n.	0,17	n.n.	5,89
7	n.n.	9,04	n.n.	1,48	0,14	0,69	1,74	n.n.	4,70
n.n. = nicht nachweisbar									

In den Varianten mit Atrazin-Zugabe (Var. 1, 2, 3 und 4) sind in der 0-25 cm Krumentiefe nach 33 Tagen Inkubationsdauer (Var. 1) im Methanol/Wasserextrakt noch etwa 55 % als Atrazin identifizierbar (Tab. 15). 6,2 % können als Desethyl-Atrazin nachgewiesen werden, 0,8 % als Metabolit G 28279 (Desisopropyl-Atrazin) und 1,1 % als Metabolit G 34048 (Hydroxy-Atrazin) (Tab. 15). Nach 110 Tagen Inkubationsdauer (Var. 5) ist der identifizierbare Atrazin-Anteil auf 28 % gesunken, Desethyl-Atrazin auf 9 % gestiegen, der Metabolit G 28279 nicht mehr nachweisbar, Metabolit G 28273 (Diamino-Atrazin) mit 0,7 % detektierbar, Metabolit G 34048 auf 4,2 % gestiegen, Metabolit GS 17794 (Hydroxydesethyl-Atrazin) mit 0,8 % und ein weiterer Metabolit, mit einem  $R_f$ -Wert zwischen G 34048 und GS 17794 mit 0,6 % nachweisbar (Tab. 15). Der nicht identifizierbare  $^{14}\text{C}$ -Anteil liegt weiterhin bei etwa 10 %.

In den Varianten mit Boden aus 60-70 cm Bodentiefe (Tab. 15) sinkt der als Atrazin charakterisierte  $^{14}\text{C}$ -Anteil von 64 % nach 33 Tagen Inkubationsdauer (Var. 2) auf 37 % nach 110 Tagen (Var. 6). Desethyl-Atrazin bleibt mit ca. 9 % in etwa gleich. Nach 110 Tagen ist der Metabolit G 34048 mit 3 % nachweisbar. Der nicht identifizierbare  $^{14}\text{C}$ -Anteil steigt von 12,9 % nach 33 Tagen auf 23,7 % nach 110 Tagen an.

Im Soxhletextrakt (Tab. 16) nimmt der Atrazin-Gehalt von 9,0 % (Var. 1) auf 7,3 % (Var. 5) von Tag 33 bis Tag 110 ab. Der Desethyl-Atrazin-Gehalt steigt von 1,2 % auf 2,6 % , der Gehalt an Metabolit G 28279 von 0,3 % auf 0,8 % , G 34048 von 0,2 % auf 2,3 % und Metabolit GS 17794 ist nur nach 110 Tagen mit 0,2 % nachweisbar. Nicht identifizierbar sind nach 33 Tagen 4,0 % und nach 110 Tagen 5,9 % der  $^{14}\text{C}$ -Aktivität.

Bei den Desethyl-Atrazin-Varianten (Var. 3, 4, 7 und 8) können nach 33 Tagen Umsetzung im Methanol/Wasserextrakt aus Boden der 0-25 cm Krumentiefe (Var. 3) noch 58,8 % der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität als Desethyl-Atrazin charakterisiert werden (Tab. 15). Dieser Anteil sinkt auf 29,3 % nach 110 Tagen (Var. 7). Nach 33 Tagen liegen 2,5 % der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität als Metabolit G 28273 und 2,1 % als Metabolit GS 17794 vor. Nach 110 Tagen sind 2,0 % als Metabolit G 28273, 2,4 % als G 34048, 2,8 % als GS 17794 und 0,9 % als GS 17791

(Hydroxydiamino-Atrazin) nachweisbar. Der nicht identifizierbare  $^{14}\text{C}$ -Anteil im Methanol-Wasserextrakt sinkt von 10,9 % nach 33 Tagen auf 7,4 % nach 110 Tagen (Tab. 15).

Nach Umsetzung in Boden aus 60-70 cm Tiefe sinkt der als Desethyl-Atrazin charakterisierbare  $^{14}\text{C}$ -Anteil von 63,6 % nach 33 Tagen (Var. 4) auf 35,7 % nach 110 Tagen (Var. 8) (Tab. 15). Der nicht identifizierbare  $^{14}\text{C}$ -Anteil steigt von 16,3 % auf 25,2 %. Nach 110 Tagen ist als einzige neue Verbindung der Metabolit GS 17794 mit 5,7 % nachweisbar (Tab. 15).

Der Desethyl-Atrazin-Anteil bleibt in den Soxhletextrakten mit ca. 9 % nach 33 Tagen (Var. 3) und nach 110 Tagen (Var. 7) nahezu unverändert (Tab. 16). Der Gehalt an Metabolit G 28279 steigt von 0,8 % auf 1,5 %, G 34048 bleibt mit 0,14 % gleich und GS 17794 steigt von 0,6 % auf 1,7 %. Der nicht identifizierbare  $^{14}\text{C}$ -Anteil steigt von 2,2 % auf 4,7 %. Nach 110 Tagen ist ein Metabolit mit einem  $R_f$ -Wert zwischen G 34048 und GS 17794 mit 0,7 % nachweisbar (Tab. 16).

Bei den Laborvergleichsvarianten des folgenden Versuches mit Boden aus 60-70 cm Tiefe konnten nach 307 Tagen Abbaudauer 42,6 bzw. 24,0 % der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität als Atrazin identifiziert werden und 9,1 bzw. 14,6 % als Hydroxy-Atrazin. Desethyl-Atrazin wurde mit 2,6 % der eingesetzten Aktivität nur in der Variante mit der höheren Atrazinkonzentration (3,0 mg/kg) nachgewiesen.

#### 4.1.1.4 Zusammenfassung

- Während 110 Tagen Inkubationsdauer beträgt die Mineralisation des Triazinringkohlenstoffes des Atrazin im Krumboden (0-25 cm) 0,74 % und im Boden aus 60-70 cm Tiefe 1,55 % der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität (Tab. 12, S. 54). Der Triazinringkohlenstoff des Desethyl-Atrazin wird in der Krume zu 1,99 % und in Boden aus 60-70 cm Tiefe zu 1,78 % mineralisiert (Tab. 12).
- Zwischen Atrazin und Desethyl-Atrazin besteht in der Verteilung auf die einzelnen Extraktionsfraktionen kein genereller Unterschied (Tab. 13, S. 57 und 58, Abb. 5 und 6, S. 60).

- Die Extrahierbarkeit mit Methanol/Wasser nimmt für den Radio-kohlenstoff beider Substanzen von Tag 0 über Tag 33 zu Tag 110 der Inkubation von > 97 % über 73-88 % auf 45-73 % ab (Tab. 13, S. 57 und 58). Gleichzeitig steigt der in der organischen Substanz des Bodens gebundene  $^{14}\text{C}$ -Anteil an.
- Im Krumboden ist der an die organische Substanz gebundene  $^{14}\text{C}$ -Anteil bei beiden Substanzen höher als in Boden aus 60-70 cm Tiefe (Tab. 13, S. 57/58, Abb. 5 und 6, S. 60).
- Der  $^{14}\text{C}$ -Anteil in den Fulvo- und Huminsäuren ist in Boden aus 60-70 cm Bodentiefe höher als in Krumboden, der Anteil im Humin entsprechend geringer (Tab. 14, S. 61, Abb. 7 und 8, S. 62).
- Der dünnschichtchromatographisch nachweisbare Atrazin- bzw. Desethyl-Atrazin-Gehalt in den Methanol/Wasserextrakten nimmt von etwa 60 % an Tag 33 auf etwa 30 % an Tag 110 ab (Tab. 15, S. 64). Der Gehalt an dealkylierten und hydrolysierten Metaboliten nimmt in diesem Zeitraum zu.
- Der dünnschichtchromatographisch nachweisbare Hydroxy-Atrazin-Gehalt in den Atrazin-Proben mit Boden aus 60-70 cm Tiefe steigt von nicht nachweisbar nach 33 Tagen (Var. 2, Tab. 15, S. 64) über 3 % nach 110 Tagen (Var. 6, Tab. 15) auf 9,1 % nach 307 Tagen (Var. 21, Tab. 15). Bei der Konzentration von 3 mg Atrazin/kg Boden lassen sich nach 307 Tagen Abbaudauer 11,6 % der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität als Hydroxy-Atrazin identifizieren.

#### **4.1.2 Spezielle Versuche zu Mineralisation und Abbau von [<sup>14</sup>C]Atrazin im Freilandlysimeter**

Die Versuchsbeschreibung erfolgte in Kapitel 3.4.1.2 ab Seite 37. Eine genaue Beschreibung der Varianten ist in Tabelle 7 (S. 38) gegeben.

##### **4.1.2.1 Radioaktivitätsverteilung in den Bodenproben und im Umgebungsboden**

Die im August 1989 eingegrabenen Proben wurden nach 100 Tagen im November 1989 bzw. nach 307 Tagen im Juni 1990 wieder ausgegraben. Gleichzeitig wurde Umgebungsboden entnommen und auf seinen <sup>14</sup>C-Aktivitätsgehalt untersucht. Die Niederschläge bis zur ersten Entnahme betragen 140,3 mm, bis zum Versuchsende (zweite Entnahme) 491,9 mm (Tab. III im Anhang). Die Sickerwasserbildung setzte im Januar 1990 ein.

In den Tabellen 17 und 18 sind die <sup>14</sup>C-Aktivitätswerte der Proben zusammengestellt. Daraus errechnen sich für den Boden in den eingelassenen Stahlnetzen folgende <sup>14</sup>C-Aktivitätsgehalte: bei den Varianten mit 0,3 mg Atrazin/kg Boden (Tab. 17) sind nach 100 Tagen (Var. 11) 8,8 % und nach 307 Tagen (Var. 13) 8,0 % des eingesetzten Radiokohlenstoffes noch in der Probe enthalten. Die Varianten mit 3,0 mg Atrazin/kg Boden (Tab. 18) enthalten nach 100 Tagen (Var. 10) 7,2 % und nach 307 Tagen (Var. 12) 4,3 % des eingesetzten Radiokohlenstoffes. Der Hauptteil der eingesetzten <sup>14</sup>C-Aktivität wurde aus den Proben verlagert. Dieses wird durch die <sup>14</sup>C-Gehalte des Umgebungsbodens bestätigt (Tab. 17 und 18).

Um eine gewisse Vergleichbarkeit der Werte zu erhalten, werden alle folgenden Ergebnisse in Bq/g Trockenboden angegeben. Da die Parallelen (n=3) eine sehr hohe Schwankung aufwiesen, wurde auf eine genauere Auswertung verzichtet. Nach 100 Tagen befinden sich in den Proben aus den Stahlnetzen 23,1 Bq/g Trockenboden (Var. 11, Tab. 17) bzw. 198,5 Bq/g Trockenboden (Var. 10, Tab. 18). 2 cm unterhalb der Proben erreicht der Aktivitäts-

**Tab. 17 und 18:** Abbauversuch mit [Triazinring-U-<sup>14</sup>C]Atrazin in 60-70 cm Bodentiefe einer Pseudogley-Braunerde im Freilandlysimeter. Bestimmung der <sup>14</sup>C-Aktivitätsgehalte in den Proben und im Umgebungsboden nach 100 und 307 Tagen Versuchsdauer. n.e. = nicht erhalten, s. S. 38 <sup>14</sup>C-Aktivität jeweils bezogen auf 1 g Trockenboden.

**Tab. 17:** <sup>14</sup>C-Aktivität bei Versuchsbeginn = 262,88 Bq/g Trockenboden (= 0,3 mg Atrazin/kg Boden).

	Var. 11 (100 Tage)			Var. 13 (307 Tage)		
	Bq/g Boden		s	Bq/g Boden		s
Probe	Bereich	x		Bereich	x	
Probe	16,8-29,3	23,1	8,82	18,7-22,7	21,1	2,14
10 cm oberhalb	n.e.	n.e.		0,2-0,6	0,3	0,20
2-3 cm oberhalb	n.e.	n.e.		0,6-0,8	0,7	0,08
5 cm neben	n.e.	n.e.		0,5-1,9	1,0	0,79
2 cm neben	n.e.	n.e.		1,2-2,0	1,7	0,40
2 cm unterhalb	2,1-6,7	4,4	3,28	3,7-35,4	14,3	18,27
5 cm unterhalb	4,3	4,3	-	1,3-3,0	2,1	0,8
10 cm unterhalb	n.e.	n.e.		1,0-4,1	2,3	1,57

**Tab. 18:** <sup>14</sup>C-Aktivität bei Versuchsbeginn = 2747,20 Bq/g Trockenboden (= 3,0 mg Atrazin/kg Boden).

	Var. 10 (100 Tage)			Var. 12 (307 Tage)		
	Bq/g Boden		s	Bq/g Boden		s
Probe	Bereich	x		Bereich	x	
Probe	186,1-221,8	198,5	20,20	115,4-125,3	119,2	5,33
10 cm oberhalb	n.e.	n.e.		0,2-0,5	0,3	0,18
2-3 cm oberhalb	n.e.	n.e.		1,3-5,2	2,7	2,22
5 cm neben	n.e.	n.e.		1,2-5,9	2,8	2,67
2 cm neben	n.e.	n.e.		5,3-14,1	8,9	4,63
2 cm unterhalb	36,3-291,7	139,0	134,8	17,7-65,4	39,5	24,1
5 cm unterhalb	23,2-112,1	54,3	50,08	2,7-13,7	9,2	5,75
10 cm unterhalb	n.e.	n.e.		2,3-12,9	6,9	5,42



gehalt 4,4 Bq/g (Var. 11) bzw. 139 Bq/g Trockenboden (Var. 10) und bleibt mit 4,3 Bq/g Trockenboden (Var. 11) in 5 cm unterhalb der Probe gleich bzw. nimmt mit 54,3 Bq/g Trockenboden (Var. 10) ab (Tab. 17 und 18). Durch die Probenahme bedingt, konnten für den Boden neben und oberhalb der Proben keine quantifizierbaren Ergebnisse erhalten werden.

Nach 307 Tagen sind in den Proben 21,1 Bq/g (Var. 13, Tab. 17) und 119,2 Bq/g Trockenboden (Var. 12, Tab. 18) enthalten. Die höchsten  $^{14}\text{C}$ -Konzentrationen scheinen in den Bodenproben direkt um die Stahlnetze vorzuliegen und mit zunehmendem Abstand von diesen geringer zu werden. Neben den Proben wurde in 2 cm Entfernung 1,0 Bq/g (Var. 13) bzw. 2,8 Bq/g Trockenboden (Var. 12) und in 5 cm Entfernung 0,7 Bq/g (Var. 13) bzw. 2,7 Bq/g Trockenboden (Var. 12) gemessen (Tab. 17 und 18). Unterhalb der Proben nimmt der  $^{14}\text{C}$ -Gehalt von 14,3/g Bq (Var. 13) bzw. 39,5 Bq/g Trockenboden (Var. 12) in 2 cm Entfernung auf 2,1 Bq/g (Var. 13) bzw. 9,2 Bq/g Trockenboden (Var. 12) in 5 cm Entfernung ab und bleibt dann mit 2,3 Bq/g (Var. 13) bzw. 6,9 Bq/g Trockenboden (Var. 12) in 10 cm Entfernung in etwa konstant (Tab. 17 und 18). Auch oberhalb der Proben liegen erhöhte  $^{14}\text{C}$ -Aktivitätsgehalte vor. So wurden 0,7 Bq/g (Var. 13) bzw. 2,7 Bq/g Trockenboden (Var. 12) 2-3 cm oberhalb der Proben und 0,4 Bq/g (Var. 13) und 0,3 Bq/g Trockenboden (Var. 12) 10 cm oberhalb der Proben bestimmt (Tab. 17 und 18). Da in einem Lysimeter Proben mit zwei verschiedenen Konzentrationen eingegraben waren, konnte eine Bilanzierung der  $^{14}\text{C}$ -Aktivitätsverteilung nicht erfolgen.

#### 4.1.2.2 Perkolat

Perkolat wurde viermal während des Versuchszeitraumes abgepumpt (Tab. 19). Die  $^{14}\text{C}$ -Aktivitätsgehalte pro Liter Perkolat lagen mit 8812 Bq/l und 8505 Bq/l für die ersten beiden Entnahmen in der gleichen Größenordnung und nahmen dann auf 6042 Bq/l und 2028 Bq/l ab. Insgesamt wurden mit 81,4 l Perkolat 37,2 % des eingesetzten Radiokohlenstoffes ausgetragen. Mit 20,6 % und 12,8 % ist der größte Teil in den ersten beiden Perkolatproben

enthalten. Auf die dritte Perkolatentnahme entfallen nur noch 3,7 % und die letzte Perkolatentnahme ist mit 0,1 % kaum an der ausgetragenen  $^{14}\text{C}$ -Aktivitätsmenge beteiligt.

**Tab. 19:** Abbauversuch mit [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin in 60-70 cm Bodentiefe einer Pseudogley-Braunerde im Freilandlysimeter. Sickerwassermengen und  $^{14}\text{C}$ -Aktivität im Perkolat zu den einzelnen Entnahmezeitpunkten.

Datum (Tage nach Versuchs- beginn)	Liter	Bq/l	kBq insg.	% der eingesetzten $^{14}\text{C}$ -Aktivität
6. Feb. (175)	42,2	8812	371,87	20,59
2. Mrz. (197)	27,2	8505	231,33	12,81
2. Apr. (230)	11,0	6042	66,46	3,68
18. Jun. (307)	1,0	2028	2,03	0,11
<b>Gesamt- austrag</b>	<b>81,4</b>		<b>605,22</b>	<b>37,19</b>

Dünnschichtchromatographisch liegt die Nachweisgrenze für Atrazin im Perkolat bei  $0,015 \mu\text{g/l}$ . Circa  $2/3$  der  $^{14}\text{C}$ -Aktivität der Perkolate repräsentierte unverändertes Atrazin. So wurden mit dem Sickerwasser insgesamt 25 % des eingesetzten Radiokohlenstoffes als Atrazin, 6,15 % als Desethyl-Atrazin (G 30033), 0,38 % als Metabolit G 28279 (Desisopropyl-Atrazin) und 5,66 % als nicht identifizierbare  $^{14}\text{C}$ -Aktivität ausgetragen (Tab. 20).

**Tab. 20:** Abbaueversuch mit [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin in 60-70 cm Bodentiefe einer Pseudogley-Braunerde im Freilandlysimeter. Dünnschichtchromatographische Auftrennung der  $^{14}\text{C}$ -markierten Verbindungen in den Perkolaten.  $^{14}\text{C}$ -Aktivität bei Versuchsbeginn = 100 %.

	Atrazin %	G 30033 %	G 28279 %	G 34048 %	GS 17794 %	Rest- aktivität %
6. Feb.	14,02	3,64	n.n.	n.n.	n.n.	2,94
2. Mrz.	8,43	2,06	0,29	n.n.	n.n.	2,02
2. Apr.	2,48	0,44	0,09	n.n.	n.n.	0,67
18. Jun.	0,07	0,01	n.n.	n.n.	n.n.	0,03
<b>Summe</b>	<b>25,00</b>	<b>6,15</b>	<b>0,38</b>	<b>n.n.</b>	<b>n.n.</b>	<b>5,66</b>
n.n. = nicht nachweisbar.						

#### 4.1.2.3 Weizenpflanzen

**Tab. 21:** Abbaueversuch mit [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin in 60-70 cm Bodentiefe einer Pseudogley-Braunerde im Freilandlysimeter. Gewichte und  $^{14}\text{C}$ -Aktivitätsgehalte der Weizenwurzeln, die in die Proben gewachsen waren.

Var./ Probe	Gewicht in mg	Bq/Wurzeln	Bq/g Wurzeln	% der Ausgangs- aktivität
12/1	46,8	47,4	1013	0,02
12/2	114,5	151,7	1325	0,06
12/3	38,6	74,6	1933	0,03
13/1	9,7	10,3	1062	0,04
13/2	41,7	14,4	345	0,05
13/3	6,6	4,2	9545	0,02

Die nach 307 Tagen in den Proben vorhandenen Weizenwurzeln enthalten 4,2 bis 151,7 Bq, das entspricht 0,02 bis 0,06 % des eingesetzten Radiokohlenstoffes (Tab. 21). Damit sind die berechneten Bq/g Werte der Wurzeln (Tab. 21) höher als die des Bodens in den entsprechenden Stahlnetzen (Tab. 17 und 18). In

den oberirdischen Pflanzenteilen wurden im Korn insgesamt 334,9 Bq und im Stroh 24717,2 Bq bestimmt, das entspricht 0,04 % und 2,74 % der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität.

#### 4.1.2.4 Bodenextraktion

Bei den Varianten 10 und 11, die nach 100 Tagen wieder entnommen wurden, erfolgte eine Extraktion, bei den Varianten 12 und 13, deren Entnahme nach 307 Tagen erfolgte, wurde wegen der geringen Rest- $^{14}\text{C}$ -Aktivität in den Proben (Tab. 17 und 18) auf eine Extraktion verzichtet. Es werden daher parallel die Extraktionsergebnisse der Varianten 20 und 21 aus dem begleitenden Laborabbau vorgestellt, die jedoch auf Grund der standardisierten Temperatur- und Feuchtebedingungen, sowie der nicht vorhandenen Verlagerungsmöglichkeit von  $^{14}\text{C}$ -Aktivität aus den Proben heraus, nur einen Anhaltspunkt für die in 307 Tagen im Freilandlysimeter erfolgten Umsetzungen geben können. Nach 100 Tagen Verweilzeit im Lysimeter können 80 % (Var. 10) bzw. 70 % (Var. 11) der in den Proben enthaltenen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität mit Methanol/Wasser extrahiert werden (Tab. 22), das entspricht 5,7 % (Var. 10) bzw. 6,1 % (Var. 11) der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität (Tab. 23). Im Soxhletextrakt befinden sich 4,7 % (Var. 10) und 7,7 % (Var. 11) des in der Probe enthaltenen Radiokohlenstoffes (Tab. 22) bzw. 0,3 % (Var. 10) und 0,7 % (Var. 11) des eingesetzten Radiokohlenstoffes (Tab. 23). Somit sind nach 100 Tagen 84,2 % (Var. 10) und 77,2 % (Var. 11) des in der Probe enthaltenen  $^{14}\text{C}$ -Anteiles bzw. 6,0 % (Var. 10) und 6,8 % (Var. 11) der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Menge extrahierbar. Gebunden liegen 20,0 % (Var. 10) und 23,8 % (Var. 11, Tab. 22) bzw. 1,4 % (Var. 10) und 2,1 % (Var. 11, Tab. 23) vor. Davon entfallen bei Variante 10 (Tab. 22) 8,5 % auf die Fulvosäuren, 3,7 % auf die Huminsäuren und 6,7 % auf das Humin, dieses entspricht 0,6 %, 0,3 % und 0,5 % der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Menge (Tab. 23). Bei Variante 11 sind die entsprechenden Zahlen 9,3 % in den Fulvosäuren, 3,7 % in den Huminsäuren und 8,8 % im Humin (Tab. 22), dieses sind 0,8 %, 0,3 % und 0,8 % der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität (Tab. 23).

**Tab. 22:** Abbaueversuch mit [<sup>14</sup>C]Atrazin in 60-70 cm Bodentiefe einer Pseudogley-Braunerde im Freilandlysimeter. Relative Verteilung der <sup>14</sup>C-Aktivität nach Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und Humusfraktionierung.

<sup>14</sup>C-Aktivität bei Extraktionsbeginn = 100 % (Var. 10 und 11).

<sup>14</sup>C-Aktivität bei Versuchsbeginn = 100 % (Var. 20 und 21).

Varianten	Var. 10		Var. 11		Var. 20		Var. 21	
	Lysimeter		Lysimeter		Labor		Labor	
	100 Tage		100 Tage		307 Tage		307 Tage	
Inkubationsort								
Inkubationsdauer								
	% <sup>14</sup> C	s	% <sup>14</sup> C	s	% <sup>14</sup> C	s	% <sup>14</sup> C	s
Methanol+Wasser	79,5	7,95	69,5	5,45	69,8	1,56	52,9	1,67
Soxhlet-MeOH	4,7	0,75	7,7	1,27	3,5	0,10	4,0	0,40
Natrium- pyrophosphat	13,3	2,06	15,0	0,28	11,0	0,40	18,6	1,76
Fulvosäuren	8,5	1,35	9,3	0,71	6,8	0,15	12,5	1,61
Huminsäuren	3,7	0,40	3,7	0,78	3,3	0,06	4,5	0,15
Humin	6,7	0,81	8,8	0,50	6,3	0,35	10,0	1,60
<b>Summe: extrahier- bar und gebunden</b>	104,1	5,12	100,9	5,94	90,6	1,15	85,6	1,66
% <sup>14</sup> CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	0,76	0,18	1,70	0,43
<sup>14</sup> C in der Quarzwolle	-	-	-	-	0,99	0,09	1,18	0,15
<b>Wiederfindungs- rate</b>	104,1		100,9		92,35		88,48	

**Tab. 23:** Abbaueversuch mit [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin in 60-70 cm Bodentiefe einer Pseudogley-Braunerde im Freilandlysimeter. Relative Verteilung der  $^{14}\text{C}$ -Aktivität nach Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und Humusfraktionierung. Versuchsdauer = 100 Tage.  $^{14}\text{C}$ -Aktivität bei Versuchsbeginn = 100 %.

<b>Variante</b>	<b>Var. 10</b>	<b>Var.11</b>
<b>Konzentration</b>	<b>0,3 mg Atrazin</b>	<b>0,03 mg Atrazin</b>
	<b>% <math>^{14}\text{C}</math></b>	<b>% <math>^{14}\text{C}</math></b>
<b>Methanol/Wasser</b>	5,72	6,12
<b>Soxhlet-MeOH</b>	0,34	0,68
<b>Natrium- pyrophosphat</b>	0,96	1,32
Fulvosäuren	0,61	0,82
Huminsäuren	0,27	0,33
<b>Humin</b>	0,48	0,77
<b>Wiederfindungsrate</b>	7,50	8,89

Dünnschichtchromatographisch können im Methanol/Wasserextrakt 4,8 % (Var. 10) und 4,3 % (Var. 11) der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität als Atrazin charakterisiert werden, 0,06 % (Var. 10) sind als Desethyl-Atrazin und 0,9 % (Var. 10) bzw. 1,8 % (Var. 11) sind nicht identifizierbar (Tab. 24).

Bei den Laborvarianten wurden in 307 Tagen 0,8 % (Var. 20) und 1,7 % (Var. 21) der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität zu  $^{14}\text{CO}_2$  mineralisiert, 69,8 % (Var. 20) und 52,9 % (Var. 21) können mit Methanol/Wasser extrahiert werden und 3,5 % (Var. 20) bzw. 4,0 % (Var. 21) mit Methanol im Soxhlet (Tab. 22). In den Fulvosäuren sind 6,8 % (Var. 20) und 12,5 % (Var. 21), in den Huminsäuren 3,3 % (Var. 20) und 4,5 % (Var. 21) und im Humin 6,3 % (Var. 20) und 10,0 % (Var. 21) des Radiokohlenstoffes gebunden (Tab. 22). Die Zahlen machen deutlich, daß vermutlich durch eine Verlängerung der Verweilzeit des Atrazin im Boden auch über 100 Tage hinaus die gebundenen Rückstände weiter ansteigen.

**Tab. 24:** Abbaueversuch mit [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin in 60-70 cm Bodentiefe einer Pseudogley-Braunerde im Freilandlysimeter. Dünnschichtchromatographische Auftrennung der  $^{14}\text{C}$ -markierten Verbindungen in den Methanol/Wasserextrakten.  $^{14}\text{C}$ -Aktivität bei Versuchsbeginn = 100 %.

	Atrazin %	G 30033 %	G 28279 %	G 34048 %	GS 17794 %	Rest- aktivität %
Var. 10	4,76	0,06	n.n.	n.n.	n.n.	0,90
Var. 11	4,31	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,81
n.n. = nicht nachweisbar.						

Dünnschichtchromatographisch können im Methanol/Wasserextrakt der Variante 40 42,6 % als Atrazin, 2,6 % als Desethyl-Atrazin, 11,6 % als Metabolit G 34048 (Hydroxy-Atrazin) und 0,7 % des eingesetzten Radiokohlenstoffes als Metabolit GS 17792 (Hydroxydesisopropyl-Atrazin) charakterisiert werden. 12,2 % konnten keiner bekannten Vergleichssubstanz zugeordnet werden (Tab. 24). Bei der Variante 21 werden 24 % als Atrazin und 9,1 % als Metabolit G 34048 charakterisiert, 19,8 % repräsentieren nicht identifizierbare  $^{14}\text{C}$ -Aktivität (Tab. 15, S. 64). Folglich nimmt durch eine Verlängerung der Verweildauer des Atrazin im Boden der Atrazinanteil ab und der Anteil an hydroxylierten Metaboliten stark zu.

#### 4.1.2.5 Zusammenfassung

- Nach 100 Tagen Umsetzung von [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin in 60-70 cm Profiltiefe einer Pseudogley-Braunerde sind bereits > 90 % der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität aus den Proben verlagert worden. Nach 307 Tagen sind noch 4-8 % des eingesetzten Radiokohlenstoffes in den Proben enthalten.
- Die Hauptverlagerung hat nach unten stattgefunden (Tab. 17 und 18, S. 70).
- Mit 81,4 l (= 162,8 mm) Sickerwasser wurden insgesamt 37 % der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität aus dem 1,10 m Bodenprofil ausgetragen (Tab. 19, S. 72).

- Die dünnschichtchromatographische Analyse der Perkolatproben ergab, daß mit dem Sickerwasser insgesamt 25 % der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität als Atrazin und 6 % als Desethyl-Atrazin ausgetragen wurden (Tab. 20, S. 73).
- Die Ergebnisse der mehrstufigen Extraktion zeigen, daß nur weniger als 25 % des in der Probe verbliebenen Radiokohlenstoffs an die organische Substanz gebunden sind. Dieser Anteil scheint mit zunehmender Verweildauer anzusteigen (Tab. 22, S. 75).
- Der Hauptteil des in der organischen Substanz gebundenen Radiokohlenstoffes befindet sich in den Fulvosäuren, der geringste in den Huminsäuren (Tab. 22, S. 75).
- Die Varianten mit der geringeren Konzentration (0,3 mg Atrazin/kg Boden) bilden den höheren Anteil an gebundenen Rückständen (Tab. 22, S. 75). Bei diesen Varianten ist auch die Verlagerung aus den Proben heraus etwas geringer.
- Die Weizenpflanzen nahmen 2,8 % der in den Boden eingebrachten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität auf. Der  $^{14}\text{C}$ -Gehalt der in die Proben gewachsenen Wurzeln, angegeben in Bq/g Wurzel, war höher als der der entsprechenden Bodenprobe (Tab. 21, S. 74).
- In den Methanol/Wasserextrakten stellen nach 100 Tagen Abbaudauer noch über 50 % der in den Proben enthaltenen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität Atrazin dar, das sind etwa 5 % der applizierten  $^{14}\text{C}$ -Menge (Tab. 24, S. 78). Bei der Variante mit der höheren Konzentration (3 mg/kg) repräsentieren etwa 1 % der in der Probe enthaltenen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität Desethyl-Atrazin, das sind 0,06 % der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Menge. Weitere Metaboliten waren nicht nachweisbar.



#### 4.2 Langzeitversuch in Anlehnung an Richtlinie 4.3 zum Verhalten von Pflanzenschutzmitteln in Böden mit [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin in einer Parabraunerde im Vergleich zu einer Pseudogley-Braunerde

Die Versuchsbeschreibung erfolgte in Kapitel 3.4.2 (S. 39).

##### 4.2.1 Applikation von [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin zu Mais

Bei der Spritzung wurde mit umgerechnet 1,02 kg Atrazin/ha (Lys-P) und 1,05 kg Atrazin/ha (Lys-S) nur geringfügig mehr appliziert als die gewünschte Menge von 1,0 kg Atrazin/ha (Tab. 25).

**Tab. 25:** Lysimeterversuch mit [Triazinring-U- $^{14}\text{C}$ ]Atrazin. Spritzung von [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin zu Mais im Nachauflauf (4 Blatt Stadium). Applizierte  $^{14}\text{C}$ -Menge = 100 %.

Lysimeter	Lys-P	Lys-S
Angestrebte Atrazinmenge	1 kg/ha	1 kg/ha
Eingesetzte Radioaktivität	65,6 MBq	33,9 MBq
spezifische $^{14}\text{C}$ -Aktivität	546,5 kBq	564,3 kBq
<b>Verluste:</b>		
entnommene Pflanzen	0,3 %	0,2 %
Spülung Spritze	1,0 %	7,7 %
Alufolie	11,3 %	6,8 %
<b>Summe der Verluste in %:</b>	12,7 %	14,7 %
<b>in Bq:</b>	8,3 MBq	5,0 MBq
<b>Auf Boden und Pflanzen applizierte <math>^{14}\text{C}</math>-Aktivität</b>	87,4 % = 57,3 MBq	85,3 % = 28,9 MBq
<b>Applizierte Herbizidmenge</b>	1,05 kg/ha	1,02 kg

Die Applikationsverluste betragen bei Lys-P (Parabraunerde) 12,7 % und bei Lys-S (Pseudogley-Braunerde) 14,7 % (Tab. 25).

Die nach der Applikation entnommenen Maispflanzen enthielten durchschnittlich etwa 19,4 kBq = 0,03 % (Lys-P) bzw. 12,5 kBq = 0,04 % (Lys-S) pro Pflanze. Die Schwankungsbreite der Radioaktivitätsmengen auf den Pflanzen betrug bei Lys-P 49-156 % der durchschnittlichen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität auf den Pflanzen, wobei sich die höchsten Werte bei Pflanzen in der Mitte des Lysimeters befinden. Bei Lys-S betrug die Schwankungsbreite 66-186 % der durchschnittlichen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität, die höchsten Werte wurden bei Pflanzen am Ende der Spritzbahn festgestellt. Die größten Verluste konnten auf der Alufolienummantelung der Spritzkabine und bei Lys-S auch bei der Spülung der Spritze nach der Applikation ermittelt werden (Tab. 25).

#### 4.2.2 Pflanzen

Die Maispflanzen wurden 134 Tage nach der Atrazin-Applikation zum Zeitpunkt der Körnerreife geerntet.

Der Gesamtertrag an Trockenmasse betrug für Lys-P 2019 g, das sind 201,9 dt/ha. Von Lys-S wurden 911 g geerntet, umgerechnet auf 1 ha ergibt das 182,2 dt (Tab. 26). Die Erträge lagen somit gut in der Höhe der Durchschnittserträge für Silomais.

Der als Nachbau gesäte Winterweizen wurde am 6. August 1990, 440 Tage nach der Applikation, geerntet. Der Kornertrag betrug für Lys-P 426,2 g bzw. 42,6 dt/ha und für Lys-S 142,8 g bzw. 28,6 dt/ha (Tab. 27). Die Kornerträge blieben bei beiden Lysimetern hinter den Durchschnittserträgen für Winterweizen zurück.

Im gesamten Aufwuchs des Applikationsjahres befanden sich 6,68 % (Lys-P) bzw. 5,39 % (Lys-S) der applizierten  $^{14}\text{C}$ -Menge (Tab. 28). Im Gesamtertrag der Pflanzen des ersten Nachbaujahres ließen sich noch etwa 1 % der applizierten  $^{14}\text{C}$ -Menge nachweisen. Damit wird deutlich, daß die Aufnahme an Radio-kohlenstoff aus der Atrazin-Applikation mit zunehmender Verweildauer im Boden abnimmt.

**Tab. 26:** Lysimeterversuch mit [<sup>14</sup>C]Atrazin. Maisertrag 1989, angegeben in Frisch(FM)- und Trockengewichten (TM).

Lysimeter	Lys-P (1 m <sup>2</sup> )			Lys-S (0,5 m <sup>2</sup> )		
	g FM/Lys	g TM/Lys	dt TM/ha	g FM/Lys	g TM/Lys	dt TM/ha
Körner	1474,58	1026,00	102,60	617,14	420,00	84,10
Spindel	673,24	218,13	21,81	302,09	96,97	19,39
Lieschen	134,86	85,37	8,54	63,92	32,54	6,51
Rispe	38,76	26,00	2,60	20,74	13,81	2,76
obere Blätter	1020,27	308,12	30,81	286,13	131,91	26,38
untere Blätter	34,18	31,62	3,16	46,29	43,28	8,66
oberer Halm	1235,82	233,57	23,36	464,62	101,29	20,26
unterer Halm	630,24	89,49	8,95	490,78	71,17	14,23
<b>Gesamtertrag</b>	<b>5241,95</b>	<b>2019,00</b>	<b>201,90</b>	<b>2291,71</b>	<b>911,00</b>	<b>182,20</b>
Anmerkung: untere Blätter und unterer Halm wurden bei der Applikation behandelt.						

**Tab. 27:** Lysimeterversuch mit [<sup>14</sup>C]Atrazin. Winterweizenertrag 1990, angegeben in Frisch(FM)- und Trockengewichten (TM).

Lysimeter	Lys-P			Lys-S		
	g FM/Lys	g TM/Lys	dt TM/ha	g FM/Lys	g TM/Lys	dt/ha
Körner	429,2	426,20	42,62	143,7	142,8	28,56
Stroh	1747,7	856,40	85,64	622,6	333,10	66,62
<b>Gesamtertrag</b>	<b>2176,9</b>	<b>1443,90</b>	<b>144,39</b>	<b>766,3</b>	<b>554,40</b>	<b>110,88</b>

**Tab. 28:** Lysimeterversuch mit [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin.  
 $^{14}\text{C}$ -Aktivität in den Fraktionen der Maispflanzen 134  
 Tage nach der Applikation.  
 Applizierte  $^{14}\text{C}$ -Menge = 100 %.

Fraktionen	Lys-P %	Lys-S %
Kolben	0,44	0,36
Lieschen	0,10	0,06
Rispe	0,06	0,06
obere Blätter	4,30	2,93
untere Blätter	0,88	1,25
oberer Halm	0,65	0,38
unterer Halm	0,31	0,41
<b>Summe</b>	<b>6,68</b>	<b>5,39</b>
Anmerkung: untere Blätter und unterer Halm wurden bei der Applikation behandelt.		

**Tab. 29:** Lysimeterversuch mit [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin.  
 Rückstandsäquivalente - berechnet auf der Basis der  
 spezifischen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität des Atrazin - in den Mais-  
 pflanzen. Angegeben in mg pro kg Trockensubstanz.

Fraktionen	Lys-P mg/kg	Lys-S mg/kg
Kolben	1,41	1,01
Lieschen	1,03	1,01
Rispe	2,33	2,04
obere Blätter	14,76	11,39
untere Blätter	29,26	14,74
oberer Halm	2,94	1,93
unterer Halm	3,68	2,94
<b>Summe pro Lysimeter</b>	<b>7,00 mg/m<sup>2</sup></b>	<b>2,76 mg/0,5 m<sup>2</sup></b>
Anmerkung: untere Blätter und unterer Halm wurden bei der Applikation behandelt.		

Es zeigt sich, daß die höchsten Radiokohlenstoffgehalte mit 5,18 % (Lys-P) und 4,18 % (Lys-S) in den Blättern enthalten sind (Tab. 28). Das entspricht 62,7 % (Lys-P) bzw. 77,6 % (Lys-S) des in den Pflanzen festgestellten Radiokohlenstoffes. In den Kolben sind 0,44 % (Lys-P) und 0,36 % (Lys-S) der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Menge nachweisbar bzw. 6,6 % (Lys-P) und 6,7 % (Lys-S) der in den Pflanzen enthaltenen  $^{14}\text{C}$ -Menge (Tab. 28). Die auf der Basis der spezifischen Aktivität des Atrazin berechneten Rückstandsäquivalente liegen im Kolben mit 1-1,4 mg/kg Trockenmasse recht niedrig (Tab. 29). In den Blättern sind sie mit 11,4-29,3 mg/kg Trockenmasse um mehr als eine Zehnerpotenz höher (Tab. 29). Hier fallen vor allem die hohen Gehalte in den bei der Applikation behandelten Pflanzenteilen auf. In den Kontrollpflanzen, das sind Pflanzen, die direkt neben dem Lysimeter entnommen wurden, konnten weniger als 0,01 % des applizierten Radiokohlenstoffes bestimmt werden. Da die Menge so gering war, wird auf eine Darstellung dieser Ergebnisse verzichtet.

Auch im Nachbaujahr zeigt sich, daß der höchste Gehalt an Radiokohlenstoff mit 0,93 % (Lys-P) und 0,79 % (Lys-S) des eingesetzten Radiokohlenstoffes bzw. 86,9 % (Lys-P) und 84,9 % (Lys-S) des in den Pflanzen nachgewiesenen Radiokohlenstoffes im Stroh enthalten ist. Im Korn ist der  $^{14}\text{C}$ -Anteil mit 0,03 % (Lys-P) und 0,02 % (Lys-S) der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität bzw. 2,8 % (Lys-P) und 2,2 % (Lys-S) der in den Pflanzen nachgewiesenen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität sehr gering (Tab. 30).

**Tab. 30:** Lysimeterversuch mit [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin.  
 $^{14}\text{C}$ -Aktivität in den Fraktionen der Winterweizenpflanzen des 1. Nachbaujahres (440 Tage nach der Applikation).  
 Applizierte  $^{14}\text{C}$ -Menge = 100 %.

Fraktionen	LYS-P %	Lys-S %
Korn	0,03	0,02
Spelzen und Spindeln	0,11	0,12
Stroh	0,93	0,79
<b>Summe</b>	<b>1,07</b>	<b>0,93</b>

### 4.2.3 Boden

#### 4.2.3.1 Radioaktivitätsverteilung im Boden

Die Bestimmung der  $^{14}\text{C}$ -Aktivitätsverteilung im Bodenprofil nach Beendigung der ersten Vegetationsperiode (Tab. 31) zeigt, daß sich der Hauptteil des im Boden bestimmten Radiokohlenstoffes noch in den obersten 10 Zentimetern der Krume befindet.

**Tab. 31:** Lysimeterversuch mit [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin.  
Wiedergefundene  $^{14}\text{C}$ -Aktivitätsgehalte im Bodenprofil  
146 Tage nach der Applikation.  
Applizierte  $^{14}\text{C}$ -Menge = 100 %.

Bodentiefen	Lys-P		Lys-S	
	%	$\mu\text{g/g Boden}^1$	%	$\mu\text{g/g Boden}$
0-10 cm	35,58 %	0,296	37,92 %	0,341
10-20 cm	5,83 %	0,046	5,98 %	0,048
20-30 cm	2,32 %	0,017	0,58 %	0,004
30-40 cm	0,24 %	0,002	0,31 %	0,002
40-50 cm	0,14 %	0,001	0,16 %	0,001
50-60 cm	0,30 %	0,002	0,07 %	0,001
<b>Summe</b>	<b>44,41 %</b>		<b>45,02 %</b>	

<sup>1</sup> berechnet auf der Basis der spezifischen Aktivität des Atrazin

In beiden Lysimetern ist der Anteil der in insgesamt 0-60 cm Bodentiefe wiedergefundene  $^{14}\text{C}$ -Aktivität mit 44,4 % (Lys-P) und mit 45,0 % (Lys-S, Tab. 31) gleich hoch. Bei beiden Lysimetern lassen sich ca. 6 % des applizierten Radiokohlenstoffes in 10-20 cm Bodentiefe nachweisen.

**Tab. 32:** Lysimeterversuch mit [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin.  
Relative Verteilung der  $^{14}\text{C}$ -Aktivität in 0-10 cm Bodentiefe nach Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und Humusfraktionierung.

**Tab. 32a:**  $^{14}\text{C}$ -Aktivität im Boden zu Extraktionsbeginn = 100 %.

	<b>Lys-P</b>	<b>Lys-S</b>
<b>Methanol + Wasser</b>	34,3 %	42,2 %
<b>Soxhlet (MeOH)</b>	20,8 %	10,2 %
<b>Natriumpyrophosphat</b>	14,2 %	23,0 %
<b>Fulvosäuren</b>	9,4 %	10,8 %
<b>Huminsäuren</b>	4,0 %	9,8 %
<b>Humin</b>	24,2 %	22,7 %
<b>Extrahierbar (Summe MeOH/H<sub>2</sub>O + Soxhlet)</b>	55,1 %	52,6 %
<b>Gebunden (Summe Natriumpyrophosphat + Humin)</b>	38,4 %	45,7 %
<b>Summe</b>	93,5 %	98,3 %

**Tab. 32b:** Applizierte  $^{14}\text{C}$ -Menge = 100 %.

	<b>Lys-P</b>	<b>Lys-S</b>
<b>Methanol + Wasser</b>	15,0 %	15,3 %
<b>Soxhlet (MeOH)</b>	9,1 %	3,7 %
<b>Natriumpyrophosphat</b>	6,3 %	8,3 %
<b>Fulvosäuren</b>	4,1 %	3,9 %
<b>Huminsäuren</b>	1,8 %	3,5 %
<b>Humin</b>	10,6 %	8,2 %
<b>Extrahierbar (Summe MeOH/H<sub>2</sub>O + Soxhlet)</b>	24,1 %	19,0 %
<b>Gebunden (Summe Natriumpyrophosphat + Humin)</b>	16,9 %	16,5 %
<b>Summe</b>	41,0 %	35,5 %

In 20-30 cm Bodentiefe befinden sich bei Lys-P 2,3 % und bei Lys-S 0,6 % des applizierten Radiokohlenstoffes. Insgesamt sind weniger als 1 % bei beiden Lysimetern in 30 bis 60 cm Tiefe feststellbar (Tab. 31). Es hat also bei beiden Lysimetern nur eine geringfügige Verlagerung in die Bodenschichten unterhalb der Krume stattgefunden. Der Hauptteil ist in den oberen 10 cm verblieben mit einer leichten Verlagerung in 10-20 cm Tiefe und bei Lys-P bis in 20-30 cm Tiefe.

#### 4.2.3.2 Extraktion der Bodenproben

Auf Grund der geringen Radioaktivitätsgehalte in den Bodentiefen unterhalb von 10 cm wurde lediglich bei Proben der 0-10 cm Bodentiefe eine Extraktion durchgeführt (2 Wiederholungen). Der extrahierbare  $^{14}\text{C}$ -Anteil ist bei beiden Lysimetern mit 55,1 % (Lys-P) und 52,6 % (Lys-S) der in der 0-10 cm Krumschicht enthaltenen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität in etwa gleich (Tab. 32a). Bei der Verteilung auf den mit Methanol + Wasser und den mit Methanol im Soxhlet extrahierbaren  $^{14}\text{C}$ -Anteil zeigt sich jedoch ein Unterschied. Bei Lys-P werden 34,3 % mit Methanol + Wasser extrahiert und 20,8 % mit Methanol im Soxhlet. Bei Lys-S werden bereits 42,2 % mit Methanol + Wasser extrahiert und nur noch 10,2 % mit Methanol im Soxhlet. Der leichter extrahierbare  $^{14}\text{C}$ -Anteil ist folglich bei Lys-S größer. Der Anteil des an die Fulvo- und Huminsäuren gebundenen Radiokohlenstoffes ist bei Lys-S etwa gleich (10,8 % zu 9,8 %). Bei Lys-P ist der Fulvosäurenanteil gut doppelt so hoch wie der Huminsäurenanteil (9,4 % zu 4,0 %) (Tab. 32a). Im Huminkohlenstoff sind 24,2 % (Lys-P) und 22,7 % (Lys-S) der  $^{14}\text{C}$ -Aktivität gebunden. Insgesamt ist der Anteil der gebundenen Rückstände bei Lys-S mit 45,7 % der in der Probe enthaltenen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität etwas höher als bei Lys-P mit 38,4 % (Tab. 32a). In Tabelle 32 b ist die Verteilung der  $^{14}\text{C}$ -Aktivität auf die gleichen Fraktionen, jedoch jeweils berechnet in Prozent der applizierten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität zusammengestellt.

Für die dünnschichtchromatographische  $^{14}\text{C}$ -Identifizierung wurde der Methanol-Wasserextrakt herangezogen. Es konnten 0.36  $\mu\text{g}$



Atrazin/Extrakt nachgewiesen werden. Im Extrakt repräsentieren 33,5 % (Lys-P) und 37,0 % (Lys-S) der  $^{14}\text{C}$ -Aktivität Atrazin und 18 % (Lys-P) und 21 % (Lys-S) Desethyl-Atrazin. Umgerechnet in Prozent der applizierten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität ergeben sich die in Tabelle 33 aufgeführten Werte. Diese Werte zeigen, daß der mit Methanol/Wasser extrahierbare Atrazin- und Desethyl-Atrazin-Anteil bei Lys-S etwas geringer ist als bei Lys-P.

**Tab. 33:** Lysimeterversuch mit [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin.  
Dünnschichtchromatographische Auftrennung der  $^{14}\text{C}$ -markierten Verbindungen in den Methanol/Wasserextrakten der 0-10 cm Bodentiefe.  
Applizierte  $^{14}\text{C}$ -Menge = 100 %.

	Lys-P		Lys-S	
	%	$\mu\text{g/g Boden}^1$	%	$\mu\text{g/g Boden}$
Atrazin	5,0 %	0,039	5,7 %	0,034
Desethyl-Atrazin (G 30033)	2,7 %	0,022	3,2 %	0,018
nicht identifizierte Restaktivität	7,3 %	0,044	6,4 %	0,049
<sup>1</sup> berechnet auf der Basis der spezifischen Aktivität des Atrazin				

#### 4.2.3.3 Desorption der Bodenproben

Eine Desorption mit 0,01 M Calciumchloridlösung wurde mit Proben der Bodentiefen 0-10 cm und 10-20 cm durchgeführt (Tab. 34).

Es zeigt sich, daß in der Probe aus 10-20 cm Bodentiefe ein um etwa 20 % höherer  $^{14}\text{C}$ -Anteil desorbierbar ist als in der aus 0-10 cm. Bei einem Boden: $\text{CaCl}_2$  Verhältnis von 1:2 (Bodeneinwaage = 25 g) sind aus 0-10 cm Bodentiefe 33,5 % (Lys-P) und 34,5 % (Lys-S) des in dieser Tiefe enthaltenen Radiokohlenstoffes desorbierbar. Aus 10-20 cm Bodentiefe sind es dagegen 47,9 % (Lys-P) und 55,3 % (Lys-S).

**Tab. 34:** Lysimeterversuch mit [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin.  
Desorption von 10 bzw. 25 g Boden der 0-10 cm und der  
10-20 cm Bodentiefe mit 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ .  
 $^{14}\text{C}$ -Aktivität bei Desorptionsbeginn = 100 %.

Bodenschicht	Lys-P			Lys-S	
	0-10 cm	0-10 cm	10-20 cm	0-10 cm	10-20 cm
Einwaage	25 g	10 g	25 g	25 g	25 g
Desorptions- schritte	%	%	%	%	%
1	19,2	26,2	34,1	20,2	37,0
2	6,5	6,6	6,8	6,7	9,0
3	3,8	2,6	3,5	3,5	4,8
4	2,8	2,6	2,1	2,4	2,8
5	1,2	2,0	1,4	1,7	1,8
<b>Summe</b>	<b>33,5</b>	<b>40,0</b>	<b>47,9</b>	<b>34,5</b>	<b>55,3</b>
<b>Summe in % der appl. Aktivität</b>	<b>13,7</b>	<b>16,4</b>	<b>3,3</b>	<b>12,4</b>	<b>3,8</b>

Der Hauptteil wird jeweils mit dem ersten Desorptionsschritt desorbiert. Zwischen den Lysimetern besteht kein nennenswerter Unterschied. Mit einem Boden: $\text{CaCl}_2$  Verhältnis von 1:5 (Bodeneinwaage 10 g) wird mit 40,0 % (Lys-P, 0-10 cm Bodentiefe) mehr desorbiert als mit einem Boden: $\text{CaCl}_2$  Verhältnis von 1:2 (Bodeneinwaage 25 g) mit 33,5 %. Der Unterschied beruht hauptsächlich auf dem ersten Desorptionsschritt. Da bei den weiteren Desorptionsschritten die desorbierte  $^{14}\text{C}$ -Menge gleich ist, erweist sich für Atrazin ein Boden:Lösungsmittelverhältnis von 1:5 als effektiver als eines von 1:2.

In der Desorptionslösung des ersten und zweiten Desorptionsschrittes (jeweils 25 g Einwaage) repräsentieren 18,1 % (Lys-P) und 25,8 % (Lys-S) der desorbierten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität Atrazin und 20,7 % (Lys-P) und 26,7 % (Lys-S) Desethyl-Atrazin. Auf den chlorierten Metaboliten G 28273 (Desisopropyl-Atrazin) entfallen 18,4 % (Lys-P) und 13,1 % (Lys-S) des desorbierbaren Radio-kohlenstoffes. In Lys-P ist der hydroxylierte Metabolit G 34048 (Hydroxy-Atrazin) mit 17,5 % nachweisbar. Umgerechnet in

Prozent der applizierten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität, ergeben sich die in Tab. 34 dargestellten Werte. Diese Werte zeigen, daß mit einer Desorption bei Lys-S etwas höhere Atrazin-Mengen in Lösung gehen als bei Lys-P. Die desorbierte Menge an dealkylierten und hydroxylierten Metaboliten ist bei Lys-P höher als bei Lys-S. Da die Unterschiede aber gering sind, kann von ihnen noch nicht auf eine unterschiedliche Metabolisierung in den beiden Bodentypen geschlossen werden.

**Tab. 35:** Lysimeterversuch mit [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin. Dünnschichtchromatographische Auftrennung der  $^{14}\text{C}$ -markierten Verbindungen in den Lösungen der ersten beiden Desorptionsschritte aus 0-10 cm Bodentiefe. Probenahme 146 Tage nach Applikation. Applizierte  $^{14}\text{C}$ -Menge = 100 %.

	<b>Lys-P</b>	<b>Lys-S</b>
Atrazin	1,9 %	2,5 %
Desethyl-Atrazin (G 30033)	2,2 %	2,5 %
G 28273	1,9 %	1,3 %
G 34048	1,8 %	n.n.
Restaktivität	2,7 %	3,3 %

#### 4.2.2 Sickerwasser

Infolge des trockenen Jahres 1989 setzte trotz Zusatzberechnung die Sickerwasserbildung erst Ende Dezember 1989 ein. Das erste Perkolat nach Ende der Vegetationsperiode konnte daher erst Anfang Januar 1990 gewonnen werden. Bis März 1990 stiegen die Sickerwassermengen an, um dann stark abzufallen (Tab. 36 und 37). Die  $^{14}\text{C}$ -Aktivitätsgehalte der Perkolate, angegeben in Bq/l, erreichten bei Lys-P mit 3897 Bq/l im März den höchsten Wert und fielen dann wieder ab (Tab. 36), während bei Lys-S mit 3595 Bq/l und 3535 Bq/l die höchsten Werte schon Ende Januar und im Februar erreicht wurden, danach gingen die Gehalte wieder zurück (Tab. 37). Die pH-Werte der Perkolate sind bei Lys-P mit 7,4 bis 7,8 um 1,5 pH-Einheiten höher als bei Lys-S mit pH-

**Tab. 36:** Lysimeterversuch mit [<sup>14</sup>C]Atrazin. Sickerwassermengen und <sup>14</sup>C-Aktivität im Perkolat zu den einzelnen Entnahmezeitpunkten bei Lys-P. Wirkstoffapplikation am 23. Mai 1989.

Entnahmedatum	Tage nach Applikation	Menge in l	pH-Wert	<sup>14</sup> C-Aktivität in Bq/l	% der applizierten <sup>14</sup> C-Aktivität	% flüchtig
20. Jun. 1989	28	2,4	7,8	25	< 0,01	-
6. Jan. 1990	228	27,2	7,4	2561	0,12	-
29. Jan. 1990	251	23,8	7,4	1785	0,07	2,2
19. Feb. 1990	272	44,6	7,7	2864	0,22	2,2
13. Mrz. 1990	294	52,2	7,6	3897	0,36	1,8
23. Apr. 1990	335	1,4	7,6	3153	<0,01	1,9
15. Mai 1990	357	0,8	7,8	3298	<0,01	
<b>Summe in l</b>		<b>152,4</b>			<b>0,77 %</b>	
<b>Summe in mm</b>		<b>152,4</b>				

**Tab. 37:** Lysimeterversuch mit [<sup>14</sup>C]Atrazin. Sickerwassermengen und <sup>14</sup>C-Aktivität im Perkolat zu den einzelnen Entnahmezeitpunkten bei Lys-S. Wirkstoffapplikation am 23. Mai 1989.

Entnahmedatum	Tage nach Applikation	Menge in l	pH-Wert	<sup>14</sup> C-Aktivität in Bq/l	% der applizierten <sup>14</sup> C-Aktivität	% flüchtig
20. Jun. 1989	28	7,2	6,1	24	< 0,01	-
11. Aug. 1989	49	0,06	-	40	< 0,01	-
6. Jan. 1990	228	17,6	6,4	2595	0,16	-
29. Jan. 1990	251	10,8	6,5	3595	0,13	-
19. Feb. 1990	272	22,2	6,1	3545	0,27	-
13. Mrz. 1990	294	30,8	6,0	3042	0,32	-
23. Apr. 1990	335	1,4	5,9	2434	0,01	-
15. Mai 1990	357	1,8	6,4	2365	0,01	-
<b>Summe</b>		<b>91,8</b>			<b>0,90</b>	
<b>Summe in mm</b>		<b>183,6</b>				
13. Sept. 1990	478	2,6	6,8	1928	0,02	-
9. Okt. 1990	504	7,6	6,3	2098	0,06	-
<b>Summe</b>		<b>102,0</b>			<b>0,98</b>	
<b>Summe in mm</b>		<b>204,0</b>				

Werten von 5,9 bis 6,5 (Tab. 36 und 37). Im Herbst 1990 setzte die Sickerwasserbildung zuerst bei Lys-S ein. Hier konnte das erste Perkolat nach dem Sommer im September gewonnen werden. Die Sickerwasserbildung bei Lys-P setzte erst Ende Oktober ein. Insgesamt wurden im 1. Versuchsjahr 0,77 (Parabraunerde, Tab. 36) bzw. 0,9 % (Pseudogley-Braunerde, Tab. 37) des eingesetzten Radiokohlenstoffs mit 19,5 bzw. 23,1 % der Niederschlagsmenge (inklusive der Berechnung) ausgetragen.

Dünnschichtchromatographisch konnte eine Trennung der Metabolite G 30033 (Desethyl-Atrazin) und G 28279 (Desisopropyl-Atrazin) nicht sicher durchgeführt werden, so daß sie im folgenden jeweils gemeinsam aufgeführt werden. Auf Grund von Autoradiogrammen der Proben kann davon ausgegangen werden, daß der Anteil von G 28279 nur sehr gering ist (< 10 %). Dieses steht in Übereinstimmung mit Versuchen von MUIR und BAKER (1978) und GIESSL (1988), die in Boden- und Grundwasserproben, im Verhältnis zu G 30033 ebenfalls nur sehr geringe Mengen an G 28279 nachweisen konnten. Mit der angegebenen Nachweisgrenze wurde in jedem Perkolat des Lys-P Atrazin nachgewiesen (Tab. 28). Die Atrazin-Gehalte betragen 0,08 µg/l (Perkolat vom 29. Jan. 1990) bis 0,56 µg/l (Perkolat vom 13. Mrz. 1990). Berechnet auf die gesamte Perkolatmenge des 1. Versuchsjahres ergibt sich ein dünnschichtchromatographisch detektierter Wert von 0,33 µg Atrazin/l (Tab. 38) Desethyl-Atrazin kann ebenfalls in allen Perkolaten in Gehalten von 0,42 µg/l (Perkolat vom 29. Jan. 1990) bis 1,53 µg/l (Perkolat vom 13. Mrz. 1990) nachgewiesen werden.

**Tab. 38:** Lysimeterversuch mit [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin. Spritzapplikation am 23. Mai 1989.  
Dünnschichtchromatographische Auftrennung der  $^{14}\text{C}$ -markierten Verbindungen in den Perkolaten von Lys-P.

Entnahmedatum	Menge in l	$\mu\text{g/l}$ Atrazin <sup>1</sup>	$\mu\text{g/l}$ G 30033 + G 28279 <sup>2</sup>	$\mu\text{g/l}$ Restaktivität <sup>1</sup>
6. Jan. 1990	27,2	0,25	0,82	3,5
29. Jan. 1990	23,8	0,08	0,42	2,71
19. Feb. 1990	44,6	0,28	1,02	3,79
13. Mrz. 1990	52,2	0,56	1,53	4,81
23. Apr. 1990	1,4	0,18	0,65	4,84
15. Mai 1990	0,8	0,16	0,65	5,13
Gesamtperkolat	152,4	50,80	159,29	590,69
$\mu\text{g/l}$		0,33	1,05	3,88
<sup>1</sup> berechnet auf der Basis der spezifischen Aktivität des Atrazin <sup>2</sup> berechnet auf der Basis der spezifischen Aktivität des Desethyl-Atrazin				

In den Perkolaten von Lys-S (Tab. 39) ist Atrazin ab der Februarentnahme in Gehalten von  $0,07 \mu\text{g/l}$  (Perkolate vom 19. Feb. und 23. Apr. 1990) bis  $0,11 \mu\text{g/l}$  (Perkolat vom 13. Mrz. 1990) nachweisbar. In der 2. Perkolatprobe nach Abschluß der zweiten Vegetationsperiode (Winterweizen) im Oktober konnte kein Atrazin nachgewiesen werden. Berechnet auf die gesamte Perkolatmenge des 1. Versuchsjahres ergibt sich ein dünnschichtchromatographisch detektierbarer Wert von  $0,06 \mu\text{g}$  Atrazin/l. Desethyl-Atrazin ist bei jeder Perkolatprobe in Gehalten von  $0,14 \mu\text{g/l}$  (Perkolat vom 6. Jan. 1990) bis  $1,03 \mu\text{g/l}$  (Perkolat vom 13. Sept. 1990) nachweisbar (Tab. 39). Es zeigt sich, daß die Substanzgehalte in den Perkolaten von Lys-S (Tab. 39) bis Ende Mai 1990 mit durchschnittlich  $0,06 \mu\text{g}$  Atrazin/l und  $0,56 \mu\text{g}$  G 30033 + G 28279/l wesentlich geringer sind als die in den Perkolaten von Lys-P (Tab. 38) mit durchschnittlich  $0,33 \mu\text{g}$  Atrazin/l und  $1,05 \mu\text{g}$  G 30033 + G 28279/l. Weiterhin ergibt sich, daß die höchsten Rückstandsgehalte im Perkolat bei beiden Lysimetern im Märzperkolat

**Tab. 39:** Lysimeterversuch mit [<sup>14</sup>C]Atrazin. Spritzapplikation am 23. Mai 1989. Dünnschichtchromatographische Auftrennung der <sup>14</sup>C-markierten Verbindungen in den Perkolaten von Lys-S. Gehalte angegeben in µg Substanz/l.

Entnahmedatum	Menge in l	Atrazin <sup>1</sup>	G 30033 + G 28279 <sup>2</sup>	G 28273 <sup>1</sup>	G 34048 <sup>1</sup>	GS 17794 <sup>1</sup>	GS 17792 <sup>1</sup>	GS 17791 <sup>1</sup>	Restaktivität <sup>1</sup>
6. Jan. 1990	17,6	n.n.	0,14	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	4,44
29. Jan. 1990	10,8	n.n.	0,46	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5,84
19. Feb. 1990	22,2	0,07	0,64	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5,48
13. Mrz. 1990	30,8	0,11	0,89	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	4,26
23. Apr. 1990	1,4	0,07	0,62	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3,55
15. Mai 1990	1,8	0,09	0,89	0,52	0,14	0,38	n.n.	0,84	1,21
13. Sept 1990	2,6	0,10	1,03	n.n.	0,47	0,46	0,53	0,28	0,41
9. Okt. 1990	7,6	n.n.	0,74	0,50	0,38	0,18	0,45	0,48	0,87
Gesamtperkolat	102,0	5,46	59,76	4,74	4,36	3,25	4,80	5,89	408,88
µg/l bis 15. Mai 1990		0,06	0,56	0,05	0,04	0,03	0,05	0,06	4,37

n.n. = nicht nachweisbar  
<sup>1</sup> berechnet auf der Basis der spezifischen Aktivität des Atrazin  
<sup>2</sup> berechnet auf der Basis der spezifischen Aktivität des Desethyl-Atrazin



auftreten. Es ist dieses die Perkolatprobe mit der höchsten Sickerwassermenge (Tab. 36 und 37).

Eine Bestimmung der hydroxylierten Metabolite konnte mit Ausnahme der Perkolate von Lys-S ab Mai 1990 nicht durchgeführt werden, da in diesem Bereich der Chromatogramme starke Überlagerungen auftraten (Laufmittel: Chloroform:Methanol:Ameisensäure:Wasser). In den Perkolaten von Mai bis Oktober 1990 des Lys-S treten alle hydroxylierten Metabolite in Gehalten von  $> 0,1 \mu\text{g}$  Substanz/l auf (Ausnahme: Metabolit GS 17792 mit n.n. im Perkolat vom 15. Mai). Die Perkolate vom 20. Juni 1989 wurden nicht dünnschichtchromatographisch ausgewertet, da der rechnerisch maximal mögliche Atrazin-Gehalt unter  $0,05 \mu\text{g/l}$  liegt. Das Perkolat vom 11. August 1989 wurde wegen zu geringer Menge nicht aufgearbeitet.

#### 4.2.5 Gesamtbilanz nach dem ersten Anwendungsjahr

In Boden und Pflanze finden sich im Herbst des Anwendungsjahres 51,1 % (Lys-P) und 50,4 % (Lys-S) der applizierten  $^{14}\text{C}$ -Menge wieder (Tab. 40). Mit dem Perkolat des ersten Anwendungsjahres werden bei beiden Lysimetern weniger als 1 % der applizierten  $^{14}\text{C}$ -Menge ausgetragen.

**Tab. 40:** Lysimeterversuch mit [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin. Spritzapplikation am 23. Mai 1989.  
Gesamtbilanz nach dem ersten Anwendungsjahr. Pflanzen 134 Tage nach Applikation, Boden 146 Tage nach Applikation und Sickerwasser 1 Jahr nach Applikation.  
Applizierte  $^{14}\text{C}$ -Menge = 100 %.

Fraktionen	Lys-P	Lys-S
Boden	44,41 %	45,02 %
Pflanze	6,70 %	5,40 %
Perkolat	0,77 %	0,90 %
<b>Summe</b>	<b>51,88 %</b>	<b>51,32 %</b>

#### 4.2.6 Zusammenfassung

- Nach Abzug der Applikationsverluste wurden umgerechnet 1,02 kg Atrazin/ha und 1,05 kg Atrazin/ha auf den Lysimetern ausgebracht (Tab. 25, S. 79).
- Die Maispflanzen des Anwendungsjahres enthielten zum Zeitpunkt der Ernte, 134 Tage nach Applikation, 5,4 und 6,7 % der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität (Tab. 28, S. 82), die Winterweizenpflanzen des Nachbaujahres etwa 1 % (Tab. 30, S. 83). Der Hauptteil des von den Pflanzen aufgenommenem Radiokohlenstoff befindet sich in den assimilierenden Pflanzenteilen.
- Im Boden können 146 Tage nach Applikation etwa 45 % der applizierten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität wiedergefunden werden (Tab. 31, S. 84), und zwar überwiegend in den oberen 10 Zentimetern des Bodens. Weniger als 1 % der applizierten  $^{14}\text{C}$ -Menge wurde tiefer als 30 cm verlagert.
- Der mit Methanol/Wasser extrahierbare Radiokohlenstoffanteil ist in der Pseudogley-Braunerde größer, ebenso der Anteil in den Fraktionen der organischen Substanz (Tab. 32, S. 85).
- Die Desorbierbarkeit des Radiokohlenstoffes mit 0,01 M Calciumchloridlösung (Tab. 34, S. 88) ist in 0-10 cm Bodentiefe bei beiden Bodenarten mit etwa 34 % des in der Probe enthaltenen Radiokohlenstoffes gleich. In 10-20 cm Tiefe ist sie bei der Pseudogley-Braunerde mit 55 % leicht höher als in der Parabraunerde mit 48 %. Insgesamt ist die Desorbierbarkeit von Rückstandsradioaktivität bei beiden Böden in 10-20 cm Bodentiefe relativ höher als in 0-10 cm Tiefe.
- Im Methanol/Wasserextrakt (Tab. 33, S. 87) kann dünnschichtchromatographisch mit 5-5,7 % und 2,7-3,2 % der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität mehr Atrazin und Desethyl-Atrazin nachgewiesen werden als in den Desorptionslösungen (Tab. 35, S. 89) mit 1,9-2,5 % und 2,2-2,5 %.
- Mit dem Sickerwasser wurden in den ersten 1,5 Jahren nach der Anwendung von [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin weniger als 1 % der applizierten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität aus den 110 cm ungestört entnommenen Bodenprofilen der Parabraunerde und der Pseudogley-Braunerde ausgewaschen (Tab. 36 und 37, S. 90 und 91).

- Zwischen der Sickerwassermenge und dem Gehalt an  $^{14}\text{C}$ -markierten Verbindungen ist keine negative Beziehung erkennbar.
- Die Perkolate des 1. Versuchsjahres nach Atrazin-Applikation aus der Parabraunerde (Tab. 38, S. 93) enthalten durchschnittlich  $0,33 \mu\text{g}$  Atrazin/l und  $1,05 \mu\text{g}$  Desethyl-Atrazin/l, die aus der Pseudogley-Braunerde (Tab. 39, S. 94)  $0,06 \mu\text{g}$  Atrazin/l und  $0,56 \mu\text{g}$  Desethyl-Atrazin/l.
- In Pflanzen, Boden und Sickerwasser können ein Jahr nach der Anwendung von [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin noch 51 und 61 % der applizierten  $^{14}\text{C}$ -Menge nachgewiesen werden (Tab. 40, S. 95).

## 5. Diskussion

### 5.1 Abbauprobungen mit Atrazin - standardisierte Abbauprobungen

#### Mineralisation

Die Mineralisation des Triazinringkohlenstoffs des Atrazin liegt in 110 Tagen mit 0,74 % im Krumboden einer Pseudogley-Braunerde und mit 1,55 % in 60-70 cm Profiltiefe auf einem sehr geringen Niveau (Tab. 12, S. 54). Die Höhe der Mineralisation steht in Einklang mit anderen Versuchen mit [Triazinring-U-<sup>14</sup>C] Atrazin (McCORMICK und HILTBOLD, 1966; WAGNER und CHAHALL, 1966; WOLF und MARTIN, 1975). Die Mineralisation des Desethyl-Atrazin liegt mit 1,99 % in der Krume mehr als doppelt so hoch wie die des Atrazin und in 60-70 cm Profiltiefe mit 1,78 % auf etwa der gleichen Höhe (Tab. 12, S. 54).

Verschiedene Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau des Atrazin konnten zeigen, daß durch Mikroorganismen hauptsächlich eine Dealkylierung erfolgt (SKIPPER et al., 1969; KAUFMAN und BLAKE, 1970; GIARDINA et al., 1982). Aber auch eine Hydrolysierung durch *Fusarium roseum* konnte festgestellt werden (COUCH et al., 1965). Eine Hydrolysierung der dealkylierten Metabolite Desethyl-Atrazin, Desisopropyl-Atrazin und Diamino-Atrazin durch Pseudomonas-Arten wiesen BEHKI und KHAN (1986) nach. Eine vollständige Mineralisation des Triazinringkohlenstoffes in Versuchen mit bestimmten Mikroorganismen (Kap. 2.4) konnte bislang nicht gezeigt werden. Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse ist die geringe Mineralisation des Atrazin und des Desethyl-Atrazin nicht verwunderlich. Der mikrobielle Angriff auf das Atrazin wird wahrscheinlich durch das Chloratom behindert, da Verbindungen, die einen Chlorsubstituenten nahe einer Aminogruppe besitzen, nur schwer abgebaut werden können (LINGENS, 1976). Da das Desethyl-Atrazin, ebenso wie das Atrazin, noch das Chloratom enthält, erklärt dieses die geringe Mineralisation des Desethyl-Atrazin. Durch das Fehlen der

Ethylgruppe könnte der Metabolit jedoch etwas besser angreifbar sein als das Atrazin, was auch durch die Ergebnisse der bereits genannten Versuche von BEHKI und KHAN (1986) bestätigt wird, und daher hier im Versuch im Krumboden mehr als doppelt so hoch mineralisiert wurde wie Atrazin.

Überraschend ist die im Vergleich zur Krume tendenziell höhere Mineralisation von Atrazin im Unterboden. Nach Angaben von ROETH et al. (1969), LAVY et al. (1973) und BAUMEISTER (1978) erfolgt der Abbau von Atrazin im Unterboden langsamer als in der Krume. Bei dem Versuchsboden ist die Anzahl an Bakterien- und Pilzkolonien in 50-70 cm Profiltiefe etwa 232mal geringer als in der Krume (PÜTZ, 1990). Die Menge an mikrobiellem Kohlenstoff, ausgedrückt in mg mikrobieller Kohlenstoff/100 g Trockenboden, beträgt in dieser Tiefe nur etwa die Hälfte der Menge in der Krume (PÜTZ, 1990). Daher wäre eine verringerte Mineralisation zu erwarten gewesen. Es ist jedoch zu beachten, daß die Atrazin-Konzentration im Unterboden im Vergleich zur Krume um den Faktor zehn geringer war (Tab. 6, S. 36), die absolute Mineralisation in der Krume daher höher liegt als im Unterboden. In Laborstudien mit nicht  $^{14}\text{C}$ -markiertem Atrazin fanden HANCE und MCKONE (1971) bei den geringeren Atrazin-Konzentrationen einen schnelleren Abbau als bei hohen Konzentrationen. Es ist daher möglich, daß Atrazin in geringen Konzentrationen von den Mikroorganismen besser angegriffen wird und daher in 60-70 cm Tiefe etwas besser mineralisiert wurde. Es ist auch möglich, daß in tiefere Bodenschichten verlagertes Atrazin als zusätzliche Kohlenstoffquelle zu dem hier knappen 'Nahrungsangebot' (FÜHR, 1991) von den Mikroorganismen besser abgebaut wird. Auf Grund des Versuches kann man davon ausgehen, daß sowohl Atrazin als auch Desethyl-Atrazin nach einer Verlagerung aus der Krume bei der Passage durch den Unterboden noch mineralisiert werden können. Der geringe Gehalt von 0,24-0,45 % des eingesetzten Radiokohlenstoffes in der Quarzwolle nach 110 Tagen Inkubationsdauer (Tab. 12, S. 54) deutet an, daß in geringem Umfange eine Bildung flüchtiger Verbindungen stattgefunden hat. Ob es sich bei diesen Verbindungen um verflüchtigtes Atrazin, das auf Grund des Dampfdruckes von 0,04 mPa eher unwahrscheinlich ist, oder um flüchtige Abbau-

produkte handelt, konnte nicht geklärt werden. In den Versuchen von ALHAJJAR et al. (1990) lag die Bildung der nicht näher charakterisierten flüchtigen Verbindungen in etwa der gleichen Größenordnung wie die Mineralisation zu  $^{14}\text{CO}_2$ .

### **Extraktion**

Eine mehrstufige Extraktion nach Beendigung der Inkubation ergab, daß der Anteil der in der organischen Substanz des Bodens gebundenen Rückstände von Tag 0 von 0 % auf 7-15 % nach 33 Tagen (Tab. 13a, S. 57) und auf 20-30 % nach 110 Tagen (Tab. 13b, S. 58) ansteigt. Der im Soxhlet mit Methanol extrahierbare Radiokohlenstoff steigt ebenfalls von 2-3 % an Tag 0 auf etwa 14 % an Tag 33 (Tab. 13a, S. 57) und auf etwa 18 % an Tag 110 (Tab. 13b, S. 58) in der Krume bzw. auf 2 % an Tag 33 (Tab. 13a, S. 57) und auf 5 % an Tag 110 (Tab. 13b, S. 58) in 60-70 cm Tiefe an. Gleichzeitig sinkt der mit Methanol/Wasser extrahierbare  $^{14}\text{C}$ -Anteil von über 97 % an Tag 0 auf 73-88 % an Tag 33 (Tab. 13a, S. 57) auf 45-73 % an Tag 110 (Tab. 13b, S. 58).

Im Verlauf der Inkubation wurde ein ständig wachsender Anteil an Triazinringkohlenstoff an die Bodensubstanzen, insbesondere an die organische Masse des Bodens gebunden. Dieser Prozeß fand in der Krume im Vergleich zum Unterboden in stärkerem Maße statt (Tab. 13, S. 57/58). Die Atrazin-Adsorption ist nach Angaben von TALBERT und FLETCHALL (1965) und WALKER und CRAWFORD (1968) mit dem Gehalt an organischer Substanz, dem Tongehalt des Bodens, der Kationenaustauschkapazität und dem Gehalt an austauschbaren Kationen im Boden positiv korreliert. Der Humusgehalt ist bei dem Versuchsboden in der Krume mit 1,8 % wesentlich höher als mit 0,4 % in 60-70 cm Tiefe, ebenso der Gehalt an austauschbaren Kationen mit 4,60 mmol/100 g Boden gegenüber 2,08 mmol/100 g Boden. Die Kationenaustauschkapazität ist hingegen mit 6,04 mmol/100 g Boden in 60-70 cm Tiefe höher als mit 5,46 mmol/100 g Boden in der Krume, ebenso der Tongehalt mit 13,8 % gegenüber 4,2 % (Tab. 4, S. 33). Da der Gehalt an organischer Substanz in Bezug auf die Atrazin-Adsorption jedoch von größerer Bedeutung ist als die Kationenaustauschkapazität und der Tongehalt des Bodens (WALKER und CRAWFORD,

1968), dürfte der höhere Gehalt an organischer Substanz in der Krume die Ursache für den höheren in der organischen Substanz gebundenen  $^{14}\text{C}$ -Anteil und die geringere Extrahierbarkeit mit Methanol/Wasser in der Krume im Vergleich zum Unterboden sein.

Als Adsorptionsmechanismen für Atrazin werden von SULLIVAN und FELBECK (1968) und DUNIGAN und McINTOSH (1971) ionische Bindungen und Wasserstoffbrücken angegeben, als weitere Bindungsmechanismen werden hydrophobe Bindungen (WALKER und CRAWFORD, 1968), Ladungstransfer (MÜLLER-WEGENER, 1977) und van der Waals'sche Kräfte (McGLAMERY und SLIFE, 1966) diskutiert. Für die Atrazin-Bindung in der Krume sind bis auf die ionische Bindung alle Bindungsarten denkbar. Eine ionische Bindung erscheint auf Grund des pH-Wertes des Bodens von 6,9 und dem  $\text{pK}_a$ -Wert des Atrazin von 1,68 unwahrscheinlich. McGLAMERY und SLIFE (1966), sowie BORGGAARD und STREIBIG (1988) bezweifeln, daß ionische Bindungen in Böden für Atrazin auftreten, da die pH-Werte für eine Protonierung des Atrazin zu hoch liegen. In 60-70 cm Profiltiefe beträgt der pH-Wert nur 3,8 (Tab. 4, S. 33). Nach Angaben von HAYES (1970), sowie von NICHOLLS (1988) kann der pH-Wert an Tonoberflächen um etwa 2 pH-Einheiten tiefer liegen als der pH-Wert des Umgebungsbodens. In diesem Falle läge er in der Höhe des  $\text{pK}_a$ -Wertes des Atrazin, und ein Großteil der Atrazin-Moleküle könnte protoniert und in der Folge an die Huminstoffe über ionische Bindungen gebunden werden.

Der mit längerer Verweildauer im Boden steigende Anteil des Triazinringkohlenstoffes in den Fraktionen der organischen Substanz könnte auf eine Beteiligung an der Huminsynthese hindeuten. In diesem Falle bliebe es nicht bei einer Bindung der Wirkstoff-Rückstände an die reaktiven Gruppen der Huminstoffe, sondern sie werden in den Aufbauprozeß der Huminstoffe mit einbezogen. Nach HAIDER (1991) unterliegt das Lignin, der wichtigste Ausgangsstoff der Huminsynthese (FLAIG, 1966; STEVENSON, 1982a) einem Umwandlungsprozeß, in dessen Verlauf es mit Huminstoffen, Metall-Kationen und anderen organischen Fremdstoffen reagieren kann. Durch eine Einbeziehung in diesen Syntheseprozess der Huminstoffe würden die Atrazin-Rückstände stärker als bei einer Bindung ihre Identität verlieren und müßten in der Folge als organische Bodenbestandteile betrachtet

werden. Sie hätten, wie FÜHR (1987) es allgemein für gebundene Rückstände darlegt, ihre Wirkstoffidentität verloren.

Der  $^{14}\text{C}$ -Anteil in den Fulvo- und Huminsäuren ist in 60-70 cm Tiefe höher als in der Krume, der Anteil im Humin entsprechend geringer (Tab. 14, S. 61, Abb. 7 und 8, S. 62). Insgesamt steigt der relative  $^{14}\text{C}$ -Anteil im Humin von Tag 33 bis Tag 110, in den Fulvosäuren nimmt er in diesem Zeitraum ab, und in den Huminsäuren nimmt er in der Krume ab und steigt in Boden aus 60-70 cm Tiefe an. Möglicherweise ist der Fulvo- und Huminsäuregehalt im Vergleich zum Humingehalt in 60-70 cm Tiefe höher, so daß folglich auch der in ihnen gebundene  $^{14}\text{C}$ -Anteil höher ist. Die Ergebnisse zeigen, daß im Verlauf der Inkubation ein steigender Radiokohlenstoffanteil in den unlöslichen Pool der organischen Substanz übergeht und der relative Anteil in den beiden löslichen Fraktionen (Fulvo- und Huminsäuren) abnimmt, bzw. die Steigerung hier weniger stark ist.

Ein genereller Unterschied in der Extrahierbarkeit zwischen Atrazin und Desethyl-Atrazin ist nicht erkennbar (Tab. 13, S. 57/58). Die vereinzelt auftretenden Unterschiede lassen keine einheitliche Richtung erkennen und scheinen daher eher zufällig zu sein.

Die dünnschichtchromatographische Auftrennung der Methanol/Wasserextrakte (Tab. 15, S. 64) zeigt, daß der Atrazin- bzw. Desethyl-Atrazin-Gehalt von etwa 60 % am Tag 33 auf etwa 30 % der eingesetzten Atrazin- bzw. Desethyl-Atrazin-Menge am Tag 110 halbiert wird. Gleichzeitig nimmt der Gehalt an dealkylierten und hydrolysierten Metaboliten zu. Bezieht man die Varianten 20 und 21 (3,0 bzw. 0,3 mg Atrazin/kg Boden, 60-70 cm Tiefe, 307 Tage Laborabbau) in den Vergleich mit ein, so zeigt sich, daß der Atrazin-Anteil weiter rückläufig ist und besonders der Hydroxy-Atrazin-Anteil stark ansteigt. Darauf wird jedoch im nächsten Kapitel näher eingegangen. Die Soxhlet-Extrakte zeigen ein ähnliches Bild (Tab. 16, S. 65). Der Anteil nicht identifizierbarer  $^{14}\text{C}$ -Aktivität steigt in diesem Zeitraum in den Extrakten aus 60-70 cm Tiefe stark an, in der Krume verringert er sich. Der höhere Anteil an nicht identifizier-



barem Radiokohlenstoff in Boden aus 60-70 cm Tiefe könnte auf die höhere Nachweisgrenze (Tab. 11a und b, S. 51) in diesen Extrakten zurückzuführen sein.

Der Atrazin- bzw. Desethyl-Atrazin-Gehalt der Extrakte des Unterbodens ist höher als in der Krume, jedoch muß bedacht werden, daß die Extrahierbarkeit ebenfalls höher ist. Daher kann nicht unbedingt von einer geringeren Metabolisierung in dieser Tiefe ausgegangen werden.

## 5.2 Abbauversuch mit Atrazin im Lysimeter

Die mit Atrazin versetzten Bodenproben, die in etwa 65 cm Tiefe im Lysimeterboden eingegraben worden waren, wurden nach 100 und nach 307 Tagen wieder ausgegraben. Die Veraschungsergebnisse der Bodenproben (Tab. 17 und 18, S. 70) zeigen, daß bereits nach 100 Tagen über 90 % des Radiokohlenstoffes aus der Probe verlagert sind, nach 307 Tagen sind nur noch 4-8 % des Radiokohlenstoffes in den im Stahlnetzkorb separierten Proben enthalten. In den Varianten mit der um den Faktor 10 geringeren Atrazin-Konzentration von 0,3 mg Atrazin/kg Boden verbleiben relativ größere Mengen der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität in den Proben (Tab. 17, S. 70) als bei den Varianten mit der höheren Konzentration (3 mg Atrazin/kg Boden, Tab. 18, S. 70).

Die  $^{14}\text{C}$ -Aktivitätsverlagerung erfolgt in alle Richtungen, wie die Veraschungsergebnisse des Umgebungsbodens belegen (Tab. 17 und 18, S. 70). Die hauptsächliche Verlagerung findet jedoch nach unten statt. Die geringe Verlagerung nach oben kann durch die zu Beginn des Versuches aufwärts gerichtete Wasserbewegung und durch Diffusion erklärt werden. Eine Diffusion von Atrazin erfolgt nach Untersuchungen von LAVY (1970) auch unterhalb der Feldkapazität. Die Diffusionsrate ist jedoch bei niedrigen Wassergehalten geringer als bei hohen. Weiterhin nimmt die Diffusion mit steigenden pH-Werten zu, von der Atrazin-Konzentration ist sie unabhängig (LAVY, 1970). Im weiteren Versuchverlauf erfolgte durch die nun nicht mehr ausschließliche verdunstenden Niederschläge eine Verlagerung des Radiokohlenstoffes nach unten. Dieses wird auch durch die hohen  $^{14}\text{C}$ -

Gehalte der Perkolate von insgesamt 37 % des eingesetzten Radiokohlenstoffes bestätigt (Tab. 19, S. 72). Die über 90prozentige Verlagerung aus den Proben heraus kann durch die geringe Sorptionskapazität in der untersuchten Bodentiefe erklärt werden. Nach verschiedenen Angaben (HAYES, 1970; GUTH, 1972) trägt hauptsächlich die organische Substanz zur Sorption von Triazinen allgemein bzw. des Atrazin im speziellen bei. Da der Humusgehalt in dieser Tiefe nur 0,4 % beträgt (Tab. 4, S. 33), ist die Sorptionskapazität als nicht besonders hoch einzustufen. Es könnte jedoch eine gewisse Sorption an Tonminerale stattfinden, da der Tongehalt 13,8 % beträgt (Tab. 4, S. 33). Da der pH-Wert mit 3,8 sehr niedrig liegt könnte eine ionische Bindung, z.B. an die Fulvo- und Huminsäuren stattfinden.

Die Extraktion der Bodenproben nach 100 Tagen bzw. der Bodenproben des parallel verlaufenden Laborabbauversuches nach 307 Tagen zeigen, daß nur ein geringer Teil (< 25 %) der in den Proben verbliebenden  $^{14}\text{C}$ -Aktivität an die organische Bodensubstanz gebunden ist (Tab. 22, S. 75). Ihr Anteil scheint jedoch mit längerer Verweildauer zuzunehmen. Dieses Ergebnis zeigte auch schon der vorhergehende Versuch, in dem mit Atrazin bzw. Desethyl-Atrazin versetzte Proben aus der Krume und dem Unterboden (60-70 cm Tiefe) 33 bzw. 110 Tage im Laborabbau untersucht wurden. Sowohl nach 100 als auch nach 307 Tagen befindet sich der Hauptteil der in der organischen Substanz gebundenen Rückstände in den Fulvosäuren, der geringste in den Huminsäuren. Der relativ hohe Anteil in den Fulvosäuren könnte auf eine Hydrolyse des Atrazin und nachfolgender Bindung über Wasserstoffbrücken an die reaktiven Gruppen der Fulvosäuren hindeuten. Ebenso ist eine ionische Bindung des Atrazin bzw. seiner Metabolite an diese reaktiven Gruppen möglich.

Der relativ höhere Anteil an gebundenen Rückständen liegt bei den Varianten mit der geringeren Atrazin-Konzentration vor (Tab. 22, S. 75). Dieses könnte auf eine Erschöpfung der Sorptionskapazität der organischen Substanz bei der um den Faktor 10 höheren Konzentration hinweisen. Von der in der Probe vorhandenen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität können nach 100 Tagen noch mehr als 3/4 mit Methanol/Wasser und im Soxhlet extrahiert werden (Tab. 22,

S. 75). Nach 307 Tagen ist die Extrahierbarkeit leicht zurückgegangen. Bei den Varianten mit der geringeren Konzentration ist die Extrahierbarkeit stets niedriger. Die geringere Extrahierbarkeit geht also einher mit der etwas geringeren Verlagerung von  $^{14}\text{C}$  aus den Proben heraus. Somit scheint die niedrige Sorption in dieser Bodentiefe die Hauptursache für die große Verlagerung zu sein. In verschiedenen Säulen- und Feldversuchen (BURNSIDE et al., 1969; GUTH, 1972; HUANG und FRINK, 1989; ALHAJJAR, 1990) konnte gezeigt werden, daß die Atrazin-Verlagerung mit abnehmendem Gehalt an organischer Substanz im Boden zunimmt. Es zeigt sich auch, daß der höhere Tongehalt in dieser Tiefe nicht ausreicht, die Sorptionskapazität auszugleichen.

Nach 100 Tagen können mit etwa 4,5 % der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität noch über 50 % der im Methanol/Wasserextrakt enthaltenen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität als Atrazin identifiziert werden (Tab. 15, S. 64). Es zeigt sich aber mit 0,06 % Desethyl-Atrazin (G 30033) und 0,9-1,8 % nicht identifizierbarer  $^{14}\text{C}$ -Aktivität, daß auch in dieser Tiefe eine Metabolisierung des Atrazin stattfindet. Nach 307 Tagen repräsentieren in den Methanol/Wasserextrakten der Varianten aus dem standardisierten Abbaueversuch im Labor noch 43 bzw. 24 % des Radiokohlenstoffes Atrazin und 2,6 bzw. 0,0 % Desethyl-Atrazin (Tab. 15, S. 64). Hydroxy-Atrazin (G 34048) kann zu 9-11,6 % nachgewiesen werden. Vergleicht man hiermit die Methanol/Wasserextrakte der 110-tägigen Laborvarianten (Tab. 15, S. 64), so fällt der starke Anstieg des Gehaltes an Hydroxy-Atrazin von dort 3 % auf nun 9-11,6 % auf. Mit zunehmender Verweildauer scheint sich die Hydrolyse des Atrazin zu verstärken. MUIR und BAKER (1978) vermuten, daß die Bildung von Hydroxy-Atrazin nach und nach erfolgt, während sich das Atrazin im Bodenprofil verteilt und für die aktiven Bodenoberflächen verfügbar wird. Es könnte aber auch sein, daß Hydroxy-Atrazin in dieser Tiefe kaum weiter abgebaut wird und sich daher anreichert. Auffällig ist auch der wesentlich höhere Atrazin-Anteil nach 307 Tagen in den Proben mit der höheren Atrazin-Konzentration von 3 mg/kg. Möglicherweise findet eine Hemmung des Abbaues durch wesentlich überhöhte Konzentrationen statt. Man muß jedoch auch beachten, daß der extrahierbare  $^{14}\text{C}$ -

Anteil bei diesen Varianten um 17 % (70 gegenüber 53 %, Tab. 22, S. 75) höher liegt.

Insgesamt wird an dem Versuch im Lysimeter mit Pseudogley-Braunerde deutlich, daß auch im Unterboden noch eine beachtliche Metabolisierung von Atrazin erfolgt. Vor allem die Hydrolyse ist im Hinblick auf die Toxikologie sehr bedeutend, da die hydrolysierten Atrazin-Metabolite keine phytotoxischen Eigenschaften mehr aufweisen. Weiterhin kann vermutet werden, daß die Hydrolyse um so größer sein wird, je länger die Passage von Atrazin durch den Unterboden dauert, entweder durch tief anstehendes Grundwasser oder durch hohe Ton- und organische Substanzgehalte des Bodens. In diesen Fällen kann der Großteil der Atrazin-Moleküle auf seiner Passage durch den Boden hydrolysiert werden und verliert damit seine phytotoxischen Eigenschaften.

Die dünnschichtchromatographische Auftrennung der Perkolatproben belegt schließlich die Metabolisierung im Unterboden (Tab. 20, S. 73). In der Summe werden mit dem Perkolat 25 % des eingesetzten Radiokohlenstoffes als Atrazin, 6,15 % als Desethyl-Atrazin (G 30033), 0,4 % als Desisopropyl-Atrazin (G 28279) und 5,66 % als nicht identifizierbarer Radiokohlenstoff aus dem 110 cm Profil ausgetragen. Wenn auch die Trennung von Desethyl-Atrazin und Desisopropyl-Atrazin nicht sicher erfolgen konnte, kann davon ausgegangen werden, daß die geringen Desisopropyl-Atrazin-Gehalte zutreffend sind. MUIR und BAKER (1978) und SIRONS et al. (1973) konnten in Feldversuchen nur geringe Mengen an Desisopropyl-Atrazin feststellen, die darüberhinaus wesentlich früher wieder abnahmen. GIESSL (1988) konnte in Boden- und Grundwasserproben ebenfalls nur geringe Mengen an Desisopropyl-Atrazin nachweisen. Die hohen Auswaschungsverluste stehen in Übereinstimmung mit der geringen Sorption von Atrazin in der untersuchten Bodentiefe und der geringen Entfernung (40-50 cm) zum unteren Ende des Lysimeterprofils. Weiterhin wurde die hohe Auswaschung sicherlich von den relativ hohen Atrazin-Konzentrationen in den Proben begünstigt. Da die geringere der beiden angewandten Konzentrationen von 0,3 mg Atrazin/kg Boden als gleichmäßige Verteilung von je 1 kg Atrazin/ha im 65 cm Bodenprofil nach dreimaliger

Anwendung berechnet wurde, liegt allein diese Konzentration schon mit Sicherheit wesentlich höher, als sie bei normaler Verlagerung nach dreimaliger Anwendung von 1 kg Atrazin/ha im Feld auftreten würde, denn in diesem Fall würde der Hauptteil des Atrazin in der Krume festgelegt. Im parallel laufendem Lysimeterversuch mit praxisgerechter Atrazin-Spritzung zu Mais (Kap. 4.2, S. 79) wurde in dem Lysimeter gleicher Bodenart 146 Tage nach Applikation von 1 kg Atrazin/ha in 50-60 cm Tiefe mit 0,07 % der angewandten Menge (Tab. 31, S. 84) eine Konzentration von 0,0005 mg Atrazin-Äquivalenten/kg Boden bestimmt. Bei den im Unterboden wirklich auftretenden Konzentrationen kann daher mit einer wesentlich höheren Sorption und in der Folge mit einer geringeren Auswaschung gerechnet werden als in diesem Versuch. Mit diesem Versuch sollte aber gezeigt werden, ob eine Sorption im Unterboden auftritt und vor allem inwieweit ein Wirkstoffabbau in dieser Tiefe noch möglich ist.

Die Pflanzenaufnahme durch Winterweizen betrug 2,8 % der applizierten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität. Die  $^{14}\text{C}$ -Gehalte der Wurzeln in den mit Atrazin versetzten Böden lagen mit umgerechnet 345-9545 Bq/g Wurzel (Tab. 21, S. 74) wesentlich höher als die  $^{14}\text{C}$ -Gehalte des Bodens mit 19-125 Bq/g Boden (Tab. 17 und 18, S. 70). Es scheint daher eine Akkumulation von Radiokohlenstoff in den Wurzeln stattzufinden. Dieses wird durch Untersuchungen von SEIBERT (1981) und LAVY (1970) gestützt. In diesen Versuchen erfolgte ein durch die Pflanzenwurzel induzierter Massenfluß von Atrazin zur Wurzel hin. Die relativ hohen  $^{14}\text{C}$ -Gehalte in den Pflanzen beruhen vermutlich auf der hohen  $^{14}\text{C}$ -Konzentration in der Bodenlösung. Diese Mengen sind für die Pflanze besonders gut verfügbar. Untersuchungen von CAPRIEL und HAISCH (1983b) ergaben, daß selbst neun Jahre nach Applikation noch geringe Mengen an Atrazin-Metaboliten von den angebauten Haferpflanzen aufgenommen wurden.

### **5.3 Langzeitlysimeterversuch mit Atrazin**

In den Maispflanzen konnten 134 Tage nach der Atrazin-Spritz-Applikation im 4 Blatt-Stadium 6,7 (Lys-P = Parabraunerde) bzw.

5,4 % (Lys-S = Pseudogley-Braunerde) der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität bestimmt werden (Tab. 28, S. 82). Der Hauptteil dieser Aktivität befand sich mit 5,2 (Lys-P) bzw. 4,2 % (Lys-S) in den Blättern. In ähnlichen Lysimeterversuchen mit  $^{14}\text{C}$  markiertem Metamitron (MITTELSTAEDT und FÜHR, 1980; HANSPER, 1986), Methabenzthiazuron (HANSPER, 1986) und Pyridate (MITTELSTAEDT et al, 1990) konnten 0,3 bis 2 % des applizierten Radiokohlenstoffes in den Pflanzen festgestellt werden. Auch in diesen Versuchen wurde der Radiokohlenstoff hauptsächlich in den assimilierenden Pflanzenteilen nachgewiesen.

Die relativ hohe  $^{14}\text{C}$ -Aufnahme der Pflanzen könnte darin begründet sein, daß die Applikation im Nachauflauf (4 Blatt-Stadium) erfolgte. Ein Teil der Applikationslösung blieb auf den Pflanzen haften und geht folglich in die Pflanzenbilanz mit ein. Der auf den Boden gelangende Hauptteil war vermutlich in den ersten Tagen sehr gut verfügbar, da, wie auch die Abbauversuche zeigten (Kap. 4.1.2, S. 69), die Sorption an die Bodenbestandteile über einen längeren Zeitraum erfolgt und somit in den ersten Tagen das applizierte Atrazin frei in der Bodenlösung vorliegt bzw. nur leicht an die Bodenteile sorbiert wird.

In den unbehandelten Winterweizenpflanzen des Nachbaujahres wurden 440 Tage nach Applikation noch ca. 1 % des applizierten Radiokohlenstoffes gefunden (Tab. 30, S. 83). Auch hier befindet sich mit etwa 90 % des in der Pflanze bestimmten  $^{14}\text{C}$  der höchste Anteil in den assimilierenden Pflanzenteilen. Dieser  $^{14}\text{C}$ -Anteil im Stroh deckt sich mit den Ergebnissen der Untersuchungen von CAPRIEL und HAISCH (1983b). Sie konnten neun Jahre nach einer Atrazin-Applikation noch 0,03 % der ausgebrachten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität in den angebauten Haferpflanzen feststellen; davon entfielen ebenfalls 90 % auf das Stroh. An den Pflanzen des Nachbaues zeigt sich, daß eine längere Verweildauer von Atrazin im Boden seine Verfügbarkeit stark verringert, mit einer gewissen Aufnahme durch die Folgekulturen muß aber gerechnet werden. Durch die im Boden ablaufenden Prozesse, wie Mineralisation, Metabolisierung und Bindung an die Bodenbestandteile wird die Pflanzenverfügbarkeit der  $^{14}\text{C}$ -Rückstände eingeschränkt.

Bereits im Applikationsjahr wird deutlich, daß die Bodenart einen Einfluß auf die Aufnahme durch die Pflanzen ausübt. Die Pflanzenaufnahme von Radiokohlenstoff ist in der Pseudogley-Braunerde (Lys-S) um etwa 20 % geringer als in der Parabraunerde (Lys-P). Die Unterschiede werden deutlicher bei den mg Gehalten an Wirkstoffäquivalenten pro kg Trockensubstanz der assimilierenden Pflanzenteile (Tab. 29, S. 82). Inwieweit es sich bei dem aufgenommenen Radiokohlenstoff um Wirkstoff, Wirkstoffmetabolite oder reassimiliertes  $^{14}\text{CO}_2$  handelt wurde nicht untersucht. Da die Kontrollpflanzen nur geringe Mengen an Radiokohlenstoff enthielten scheint eine Reassimilation des Endproduktes der Mineralisation des Triazinringkohlenstoffes zu  $^{14}\text{CO}_2$  nur geringe Beiträge zu leisten. In Versuchen mit Metamitron (MÜLLER et al., 1983) konnten dagegen 25 % des durch Zuckerrüben aufgenommenen Radiokohlenstoffes in der Saccharose bestimmt werden, hatten also keine strukturelle Verbindung zum Wirkstoff mehr. In den Versuchen von CAPRIEL und HAISCH (1983b) wurden hydroxylierte, dealkylierte konjugierte Atrazin-Metabolite nachgewiesen. Auch bei dem Radiokohlenstoff in den Versuchspflanzen wird es sich nicht mehr um den ursprünglichen Wirkstoff handeln, da die Hydrolyse, Dealkylierung und Glutathion-Konjugation die wesentlichen Metabolisierungsprozesse in der Pflanze darstellen (CAPRIEL und HAISCH, 1983b). Die geringere Aufnahme an  $^{14}\text{C}$  bei den Versuchspflanzen der Pseudogley-Braunerde deutet bereits Unterschiede in der Umsetzung des Wirkstoffs in den beiden Versuchsböden an, auf die später eingegangen wird.

Überraschend sind die relativ geringen  $^{14}\text{C}$ -Anteile, die im Boden wiedergefunden wurden. 146 Tage nach der Applikation konnten nur noch 44 (Lys-P) bzw. 45 % (Lys-S) der applizierten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität im Boden ermittelt werden (Tab. 31, S. 84). Das heißt, in der Gesamtbilanz wurden ca. 50 % des eingesetzten Radiokohlenstoffes wiedergefunden (Tab. 40, S. 95). In Großgefäßversuchen von CAPRIEL und HAISCH (1983a) wurden acht Jahre nach Applikation von [Triazinring- $^{14}\text{C}$ ]Atrazin noch 83 % des applizierten Radiokohlenstoffes im Boden bestimmt.

Die geringe Wiederfindungsrate ist vor allem vor dem Hintergrund der niedrigen Mineralisation des Atrazin in den mit der

Pseudogley-Braunerde durchgeführten Abbauversuchen (Tab. 12, S. 54) überraschend. Auch in der Literatur gibt es keine Hinweise auf hohe Mineralisationsraten des Atrazin (Kap. 2.4, S. 19). Daß es sich um einen Fehler bei der Probenahme handelt, kann ausgeschlossen werden, da stets Mischproben aus 7 bis 10 verteilten Einstichen gezogen wurden und die Bodenuntersuchung nach Ablauf des Versuches am 17. Juni 1991 (755 Tage - etwa 2 Jahre nach Applikation) die  $^{14}\text{C}$ -Bilanzwerte bestätigt (Anhang, Tab. V, S. 138). Zu diesem Zeitpunkt konnten in Lys-P nur noch 41,1 % und in Lys-S 33,6 % der applizierten  $^{14}\text{C}$ -Menge im Boden wiedergefunden werden. Der Dampfdruck des Atrazin von 0,04 mPa läßt keine hohe Verflüchtigung erwarten. In Laborstudien von BEST und WEBER (1974) traten keine und in den Versuchen von ALHAJJAR et al. (1990) sowie in den eigenen Versuchen (Tab. 12, S. 54) nur geringe Mengen an flüchtigen  $^{14}\text{C}$ -Verbindungen auf. GLOTFELTY et al. (1989) fanden in Feldversuchen eine Verflüchtigung von 2 % in 21 Tagen. BACCI et al. (1989) konnten mit physikalisch-mathematischen Modellen sowie in praktischen Versuchen mit Boden und Seewasser keine nennenswerte Verflüchtigung ermitteln. Im Gegensatz zu diesen Untersuchungen stehen die Arbeiten von KEARNEY et al. (1964) und BURT (1974). KEARNEY et al. (1964) konnten in Laborversuchen mit fünf verschiedenen Böden und 2 Temperaturen (35 und 45 °C) Verflüchtigungsverluste von über 10 bis etwa 50 % in 48 Stunden bestimmen. Die Verflüchtigung stieg mit höheren Temperaturen an. Sie war ebenfalls bei feuchtem Boden, die genaue Bodenfeuchte ist nicht angegeben, höher als bei trockenem Boden. Burt (1974) stellte im Laborversuch bei 40 °C und lufttrockenem Boden eine Verflüchtigung von 11 % in 48 Stunden fest. Beide Studien wurden mit [Triazinring- $^{14}\text{C}$ ]Atrazin durchgeführt. In den Tagen nach der Applikation betragen die Lufttemperaturen im Tagesdurchschnitt 16,7 °C und die durchschnittlichen Tagesmaxima 23,5 °C. Es konnte daher vor dem Hintergrund der beiden genannten Versuche durchaus eine nicht unerhebliche Verflüchtigung eintreten.

Der Hauptteil (etwa 80 %) des 146 Tage nach Applikation im Boden bestimmten Radiokohlenstoffs befindet sich noch in den oberen 10 Zentimetern des Bodens. Die Extraktion der Boden-



proben zeigt (Tab. 32, S. 85), daß 38 (Lys-P) bis 46 % (Lys-S) der in den Proben enthaltenen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität an die Fraktionen der organischen Substanz gebunden ist, der größte Teil also noch mit schwachen Lösungsmitteln extrahierbar ist. 755 Tage (etwa 2 Jahre) nach Applikation hat sich der in der organischen Substanz gebundene  $^{14}\text{C}$ -Anteil wesentlich erhöht. Er liegt jetzt bei 63,5 % (Lys-P) bzw. 70,2 % (Lys-S) (Anhang Tab. VI, S. 139). Der extrahierbare Anteil ist auf knapp 30 % gesunken (Anhang Tab. VI, S. 139). Es zeigt sich also auch hier, wie in den Abbaustudien im Labor und im Lysimeter, daß mit zunehmender Verweildauer des Atrazin und seiner Abbauprodukte im Boden diese immer stärkeren Bindungen an die organische Substanz des Bodens unterliegen. Wie bereits diskutiert (S. 101) könnten das Atrazin und seine Abbauprodukte in die Prozesse der Huminstoffsynthese mit einbezogen werden. Mit einer simulierten Bodenlösung (0,01 M  $\text{CaCl}_2$ ) konnten bei beiden Lysimetern etwa 34 % (Tab. 34, S. 88) der in der Probe vorhandenen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität, das sind 12-14 % der applizierten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität, desorbiert werden. Dieser Teil kann durch im Boden ablaufende Desorptionsprozesse relativ leicht wieder in die Bodenlösung gelangen und wieder bioverfügbar und wohl auch translozierbar werden. In geringerem Maße trifft das natürlich auch für die an die organische Substanz gebundenen  $^{14}\text{C}$ -Anteile zu. Die Adsorption und Desorption des Atrazin wurden unter Kap. 2.3 (S. 15) ausführlich beschrieben.

Eine gewisse Verlagerung aus den oberen Zentimetern des Bodens kann bereits durch die erste Beregnung 3 Tage nach Applikation erfolgt sein. In den ersten Tagen nach einer Applikation liegt der größte Wirkstoffanteil noch ungebunden oder nur leicht sorbiert vor und kann daher leichter verlagert werden, wie verschiedene Versuche mit Atrazin zeigten (BIRK und ROADHOUSE, 1964; ISENSEE et al., 1988; BOWMAN, 1989; SOUTHWICK et al., 1990). Die in 10-20 cm Tiefe verlagerten  $^{14}\text{C}$ -Mengen zeigen eine höhere Desorbierbarkeit als der in den oberen 10 Zentimetern des Bodens verbliebene Radiokohlenstoff. Da die Radioaktivitätskonzentration für eine dünnschichtchromatographische Auftrennung zu gering war, konnte nicht geklärt werden, ob der Anteil dealkylierter Metabolite, die einer geringeren Adsorp-

tion unterliegen (SCHIAVON, 1980; BROUWER et al., 1990) und daher leichter verlagerbar sind (MUIR und BAKER, 1978), in 10-20 cm Tiefe höher ist als in 0-10 cm Tiefe. MUIR und BAKER (1978) stellten in ihren Untersuchungen fest, daß Desethyl-Atrazin bereits 7 bis 10 Tage nach der Applikation gebildet wird und sein Gehalt rasch ansteigt. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen SIRONS et al. (1973) in ihren Feldversuchen. Es kann daher schon frühzeitig eine Verlagerung von Desethyl-Atrazin eintreten.

Zwischen dem Methanol/Wasserextrakt und der Desorptionslösung zeigt sich ein Unterschied im Wirkstoff- und Metabolitengehalt. Während in dem Methanol/Wasserextrakt 5,7 (Lys-P) bzw. 5 % (Lys-S) der eingesetzten <sup>14</sup>C-Aktivität als Atrazin und 3,2 bzw. 2,7 % als Desethyl-Atrazin identifiziert werden konnten (Tab. 33, S. 87), waren es in der Desorptionslösung nur 1,9 bzw. 2,5 % für Atrazin und 2,2 bzw. 2,5 % für Desethyl-Atrazin (Tab. 35, S. 89). Daraus läßt sich schließen, daß mit der Methanol/Wasserextraktion ein höherer Atrazin-Anteil wieder von den Bodensubstanzen gelöst wird als mit einer simulierten Bodenlösung.

Bezüglich des Langzeitverhaltens von Atrazin bestehen zwischen den beiden im Versuch eingesetzten Bodenarten deutliche Unterschiede. So ist die Wiederfindungsrate am Ende des Versuches (Tab. V, S. 138) und die Verlagerung von Radioaktivität aus den oberen Bodenzentimetern (Tab. 31, S. 84) in der Parabraunerde (Lys-P) höher als in der Pseudogley-Braunerde (Lys-S). Die Extrahierbarkeit des Radiokohlenstoffes mit Methanol/Wasser (Tab. 32, S. 85) ist dagegen in der Pseudogley-Braunerde höher als in der Parabraunerde, die Extrahierbarkeit mit Methanol im Soxhlet (Tab. 32, S. 85) jedoch in der Parabraunerde, so daß insgesamt die Extrahierbarkeit in der Parabraunerde höher liegt als in der Pseudogley-Braunerde, jedoch mit der gewichtigen Einschränkung, daß das nicht für den leichter extrahierbaren Anteil zutrifft. Entsprechend ist der an die organische Substanz gebundene Radiokohlenstoffanteil in der Pseudogley-Braunerde höher als in der Parabraunerde (Tab. 32, S. 85). Der höhere Anteil an Ton, Schluff und Humus in der Parabraunerde

(Tab. 3, S. 32 und Tab. 4, S. 33) hätte eigentlich für diesen Boden die höhere Sorption an die organische Substanz und damit eine geringere Verlagerung erwarten lassen.

Für die Atrazin-Adsorption ist hauptsächlich der Gehalt an organischer Substanz sowie von Ton (TALBERT und FLETCHALL, 1965; WALKER und CRAWFORD, 1968) im Boden von Bedeutung. Die pH-Werte der Böden in der Krume (Tab. 3, S. 32 und Tab. 4, S. 33) sind in etwa gleich. Durch den höheren Sandanteil ist jedoch die Pseudogley-Braunerde besser durchlüftet und erwärmt sich leichter und bietet damit den mikrobiellen Abbau- und Umsetzungsprozessen die besseren Bedingungen. Durch den höheren Anteil leicht extrahierbarer  $^{14}\text{C}$ -Aktivität steht den Mikroben in diesem Boden ein höherer Wirkstoff- bzw. Metabolitenanteil für Abbau und Mineralisation zur Verfügung. Durch diesen höheren  $^{14}\text{C}$ -Anteil und die bessere Erwärmung des Bodens läßt sich auch ein eventuell höherer Verlust durch Verflüchtigung erklären. Eine erhöhte Mikroorganismen-tätigkeit kann zu einem erhöhten Anteil gebundener Rückstände führen. In der Metabolisierung macht sich die vermutlich erhöhte Mikroorganismen-tätigkeit in der Pseudogley-Braunerde jedoch nicht bemerkbar, wie die Dünnschichtchromatogramme der Methanol/Wasserextrakte (Tab. 33, S. 87) und der Desorptionslösungen zeigen (Tab. 35, S. 89). Hydroxylierte Metabolite können jedoch auf jeder Stufe nicht extrahierbare Rückstände bilden und wären damit nicht mehr erkennbar (SCHNEIDER, 1992).

Aus beiden 110 cm Bodenprofilen, der Parabraunerde und der Pseudogley-Braunerde, wurden bis eineinhalb Jahre nach der Spritzapplikation des Atrazin weniger als 1 % des applizierten Radiokohlenstoffs mit dem Sickerwasser ausgetragen (Tab. 36 und 37, S. 90 und 91). Vor allem in den Monaten Januar 1990 bis März 1990 fiel Perkolat an (Tab. 36 und 37, S. 90 und 91). Ein negativer Zusammenhang zwischen Perkolatmenge und  $^{14}\text{C}$ -Gehalt pro Liter Perkolat ist bei beiden Böden nicht erkennbar. In der Pseudogley-Braunerde sind die höchsten Radioaktivitätsausträge pro Liter Perkolat von Ende Januar bis März zu verzeichnen, in der Parabraunerde etwas später von Februar bis Mai. Die höchsten Atrazin- und Desethyl-Atrazin-Konzentrationen

(G 30033) treten im ersten Versuchsjahr bei beiden Böden im Perkolat vom März 1990 (Tab. 38 und 39, S. 93 und 94) auf, und zwar zusammen mit der größten Perkolatmenge. Durch eine erhöhte Perkolatmenge trat offensichtlich keine Verdünnung der Substanzkonzentrationen auf.

Atrazin konnte bei der Parabraunerde (Tab. 38, S. 93) in jedem untersuchten Perkolat in Konzentrationen von 0,08 bis 0,56  $\mu\text{g/l}$  und in der Pseudogley-Braunerde (Tab. 39, S. 94) in den Perkolaten von Februar bis September 1990 in Gehalten von 0,07 bis 0,11  $\mu\text{g/l}$  nachgewiesen werden. Desethyl-Atrazin wurde in allen Perkolaten in wesentlich höheren Konzentrationen nachgewiesen. In der Pseudogley-Braunerde findet zu Beginn der Sickerwasserperiode ein Konzentrationsanstieg statt, der in der Parabraunerde für diesen Metaboliten nicht in dem Maße zu beobachten ist. Hier schwankt die Konzentration zu Beginn, erreicht ihren Höhepunkt im März und nimmt dann ab. Zu Beginn der zweiten Sickerwasserperiode sind die Gehalte in der Pseudogley-Braunerde noch auf dem gleichen Niveau und scheinen dann abzunehmen. Es wurden jedoch nur zwei Perkolate in diesem Zeitraum im Rahmen dieser Arbeit erhalten und untersucht. Bei der Parabraunerde ist für die zweite Sickerwasserperiode keine Aussage möglich, da bei Abschluß der Arbeiten dieser Dissertation (Oktober 1990) noch kein Perkolat angefallen war. Folglich kann auch keine Aussage darüber getroffen werden, ob im zweiten Jahr nach der Atrazin-Anwendung der Austrag mit dem Sickerwasser auf gleicher Höhe bleibt oder zurückgeht. Der hohe Anteil an Desethyl-Atrazin von durchschnittlich 1,05  $\mu\text{g/l}$  (Lys-P) bzw. 0,56  $\mu\text{g/l}$  (Lys-S) gegenüber Atrazin von durchschnittlich 0,33  $\mu\text{g/l}$  (Lys-P) bzw. 0,06  $\mu\text{g/l}$  (Lys-S) (Tab. 38 und 39, S. 93 und 94) steht in Übereinstimmung mit den Versuchen von MUIR und BAKER (1976 und 1978), in denen ebenfalls die gemessenen Gehalte an Desethyl-Atrazin im Sickerwasser wesentlich höher waren als die des Atrazin. Adsorptionsversuche von BROUWER et al., (1990) und von SCHIAVON (1980) ergaben für Atrazin eine höhere Adsorption als für Desethyl-Atrazin. Da darüber hinaus Desethyl-Atrazin rasch nach der Applikation in höheren Mengen gebildet wird (SIRONS et al., 1973; MUIR und BAKER, 1978), ist die höhere

Verlagerung von Desethyl-Atrazin im Vergleich zu Atrazin gut erklärbar.

Wie bereits in Kap. 2.5 (S. 26) beschrieben, ist die Verlagerung des Atrazin von verschiedenen Faktoren abhängig. Neben der Bedeutung der organischen Substanz und der Tonfraktionen für eine Adsorption des Atrazin und des damit verbundenen Entzuges von Atrazin aus der Bodenlösung scheint in den Versuchsböden die Mikroorganismen-tätigkeit eine wichtige Rolle zu spielen, da die Austragsmengen in dem Boden mit der höheren Adsorptionskapazität (Parabraunerde) höher sind. Das Gegenteil wäre zu erwarten gewesen. Ist, wie bereits beschrieben, die Mineralisation und der Einbau bzw. die Bindung an die organische Substanz als Folge der mikrobiellen Umsetzung in der Pseudogley-Braunerde höher als in der Parabraunerde, dann muß die Verlagerung geringer sein. Die Bodenveraschung von Proben bis 60 cm Tiefe 146 Tage nach Applikation zeigte dieses (Tab. 31, S. 84). Eine weitere Erklärung wäre, daß in der Pseudogley-Braunerde in den tieferen Bodenschichten durch die hier vorherrschenden geringen pH-Werte (3,8 - 3,9) eine starke Adsorption des Atrazin durch ionische Bindungen auftritt und dies den Gehalt an Rückständen in der freien Bodenlösung reduziert. Wie in Kap. 5.1 (S. 98) bereits dargelegt, kann der pH-Wert an den Kolloidoberflächen bis zu 2 pH-Einheiten tiefer liegen als im Umgebungsboden (HAYES, 1970; NICHOLLS, 1988). Er entspräche dann dem  $pK_a$ -Wert des Atrazin von 1,68. In diesem Falle kann eine Adsorption durch Ionenaustausch, z.B. zwischen der nun protonierten Aminogruppe des Atrazin und den reaktiven Gruppen der Huminsäuren erfolgen (WEBER et al., 1969). Als weitere Erklärung für die höhere Auswaschung aus dem Parabraunerdeprofil lassen sich Makroporen anführen. In der Parabraunerde werden Makroporen in erheblichem Maße beobachtet (BRUMHARD, 1990), die für einen schnellen Massenfluß einschließlich des gelösten Atrazin und Desethyl-Atrazin verantwortlich sein können. Jedoch ist zu bedenken, daß es sich bei dem Versuch nur um Versickerungstiefen von 1,10 m handelt, also keine wirkliche Grundwassersituation abgebildet wird. Im Feld kann der Atrazin-Austrag durch Adsorption und Metabolisierung während der längeren Passage durch den Unterboden bis zur grundwasser-

führenden Schicht beträchtlich verringert werden. Daß im Unterboden eine Adsorption und eine nicht unerhebliche Metabolisierung stattfinden kann, zeigten die Abbauversuche mit Atrazin unter standardisierten Bedingungen wie auch im Unterboden der Pseudogley-Braunerde im Lysimeter. Die Versickerungstiefe von 1,10 m in den Lysimetern spiegelt eine Drainagesituation wider, in der ein Sog nach unten stattfindet, der dem kapillaren Aufstieg des Wassers oberhalb der hydraulischen Wasserscheide entgegen wirkt (HERZEL, 1987). Auch dieser Umstand bewirkt eine schnellere Versickerung, als sie im Feld zu beobachten ist, so daß auch unter diesem Gesichtspunkt die Versickerung im Lysimeter nur bedingt mit der der Feldsituation zu vergleichen ist (HERZEL, 1987).

## 6. Zusammenfassung

Das Verhalten von [Triazinring-U-<sup>14</sup>C]Atrazin im System Boden/Pflanze/Sickerwasser wurde über 1,5 Jahre in Lysimetern mit zwei 110 cm ungestört entnommenen Bodenkernen verschiedenen Bodentyps (Parabraunerde und Pseudogley-Braunerde) untersucht. Ergänzend dazu wurde in Anlehnung an die BBA-Richtlinie IV 4-1 ein Abbaueversuch mit [Triazinring-U-<sup>14</sup>C]Atrazin und [Triazinring-U-<sup>14</sup>C]Desethyl-Atrazin in Krume und Unterboden der Pseudogley-Braunerde und mit [Triazinring-U-<sup>14</sup>C]Atrazin in zwei Konzentrationen im Unterboden eines Lysimeters gleichen Bodentyps durchgeführt. Zu verschiedenen Zeitpunkten der Inkubation erfolgte eine mehrstufige Extraktion. Ziel dieser Versuche war es, Informationen über das Verhalten von Atrazin im System Boden/Pflanze/Sickerwasser zu erhalten und Aussagen über die Mineralisation und den Abbau von Atrazin und Desethyl-Atrazin unter Standardbedingungen in Krume und Unterboden, sowie über das Verhalten von Atrazin unter Feldbedingungen im Unterboden treffen zu können.

1. Vom Triazinringkohlenstoff des Atrazin als auch des Desethyl-Atrazin wird in 110 Tagen maximal 2 % der eingesetzten <sup>14</sup>C-Aktivität mineralisiert. In der Krume ist die Mineralisation des Desethyl-Atrazin mehr als doppelt so hoch wie die des Atrazin, im Unterboden ist sie gleich. Zwischen der Gesamtmineralisation in der Krume und im Unterboden besteht kein signifikanter Unterschied.
2. Die mehrstufige Extraktion zu verschiedenen Zeitpunkten der Inkubation (0, 33 und 110 Tage) ergab, daß der Anteil gebundener Rückstände mit längerer Verweildauer im Boden auf etwa 20-30 % des eingesetzten Radiokohlenstoffs ansteigt. Dieser Anstieg verläuft in der Krume steiler als im Unterboden. Ein genereller Unterschied zwischen Atrazin und Desethyl-Atrazin in der Verteilung auf die Extraktionsfraktionen ist nicht erkennbar.
3. Im Verlauf der Inkubation nimmt der dünn-schichtchromatographisch bestimmbare Atrazin- bzw. Desethyl-Atrazin-Gehalt in den Methanol/Wasserextrakten auf etwa 30 % der einge-

setzten Atrazin- bzw. Desethyl-Atrazin-Menge ab. Der Gehalt an dealkylierten und hydrolysierten Metaboliten nimmt in diesem Zeitraum auf etwa 12-15 % bzw. 6-8 % zu. Im Unterboden nimmt der Gehalt an Hydroxy-Atrazin im Verlauf von 307 Tagen Abbaudauer auf 9 bzw. 11,6 % zu.

4. Eine Einbringung von mit Atrazin versetzten Bodenproben in einen Lysimeter mit Pseudogley-Braunerde in ca. 65 cm Tiefe zeigt, daß bereits nach 100 Tagen über 90 % des Radiokohlenstoffes aus den Proben nach unten verlagert wurde. Insgesamt wurden in 307 Tagen Versuchsdauer 37 % der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Menge mit dem Sickerwasser aus dem 110 cm Profil ausgewaschen. Der im Boden verbliebene Radiokohlenstoff blieb relativ leicht extrahierbar. Bei den Varianten mit der geringeren Konzentration von 0,3 mg Atrazin/kg Boden ist der Anteil gebundener Rückstände mit 24-27 % der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Menge gegenüber 17-20 % höher und die Verlagerung etwas geringer als bei den Varianten mit der hohen Konzentration von 3 mg Atrazin/kg Boden. Dieses deutet auf eine Erschöpfung der Sorptionskapazität des Bodens hin.
5. Der dünn-schichtchromatographisch bestimmbare Atrazin-Anteil der Methanol/Wasserextrakte beträgt nach 100 Tagen über 50 % der in den Extrakten enthaltenen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität. Der Austrag mit dem Perkolat betrug für Atrazin 25 % und für Desethyl-Atrazin 6 % der eingebrachten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität. Damit zeigt der Versuch, daß auch im Unterboden eine nicht unerhebliche Metabolisierung des Atrazin stattfindet.
6. Bei der Langzeitlysimeterstudie konnten 1 Jahr nach der Atrazin-Anwendung in Pflanzen, Boden und Sickerwasser beider Lysimeter noch etwa 50 % der eingesetzten Radioaktivität bestimmt werden. Die Maispflanzen nahmen 6,7 % (Parabraunerde) und 5,4 % (Pseudogley-Braunerde) des applizierten Radiokohlenstoffes auf. In der Folgekultur (Winterweizen) konnten 1 % des applizierten Radiokohlenstoffes gefunden werden. Bei beiden Kulturen befand sich der Hauptteil der aufgenommenen Radioaktivität in den assimilierenden Pflanzenteilen. Die Ergebnisse machen deutlich, daß mit zunehmender Alterung der Atrazin-Rückstände im Boden die Verfügbarkeit für eine Wurzel Aufnahme einschränkt



- wird, eine begrenzte Aufnahme durch die Folgekultur jedoch nicht ausgeschlossen werden kann.
7. 146 Tage nach der Anwendung wurden etwa 45 % der applizierten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität im Boden wiedergefunden. Ca. 4/5 befand sich noch in der 0-10 cm Krumentiefe. Etwa 35 % der  $^{14}\text{C}$ -Aktivität ließen sich mit einer simulierten Bodenlösung (0,01 M  $\text{CaCl}_2$ ) desorbieren. Ca. 38 % (Parabraunerde) und 46 % (Pseudogley-Braunerde) der in 0-10 cm Tiefe enthaltenen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität waren an die organische Substanz des Bodens gebunden, der Rest konnte mit einem Methanol-Wassergemisch bzw. mit Methanol in einer 16stündigen Soxhletextraktion extrahiert werden.
  8. Im Methanol/Wasserextrakt der 0-10 cm Krumentiefe werden dünn-schichtchromatographisch mit etwa 5 und 3 % des eingesetzten Radiokohlenstoffes ein höherer Anteil als Atrazin und Desethyl-Atrazin charakterisiert als mit etwa 2 und 2,5 % in den entsprechenden Desorptionslösungen.
  9. Unterhalb der Krume waren nach der Maisernte 146 Tage nach Anwendung weniger als 1 % des applizierten Radiokohlenstoffes verlagert worden. Der Austrag mit dem Sickerwasser bis 1,5 Jahre nach der Anwendung betrug weniger als 1 %. Im 1. Versuchsjahr (25. Mai 1989 bis 25. Mai 1990) wurden 152,4 l (Lys-P) und 91,8 l (Lys-S) Perkolat erhalten, das entspricht 19,5 bzw. 23,1 % der Gesamtniederschläge, einschließlich der Beregnung. Im Durchschnitt enthielten die Perkolate in der Parabraunerde 0,33  $\mu\text{g/l}$  Atrazin und 1,05  $\mu\text{g/l}$  Desethyl-Atrazin und in der Pseudogley-Braunerde 0,06  $\mu\text{g/l}$  Atrazin und 0,56  $\mu\text{g/l}$  Desethyl-Atrazin. Ein negativer Zusammenhang der Substanzkonzentrationen mit der Perkolatmenge war nicht erkennbar.
  10. Die beiden Versuchsböden unterscheiden sich in Bezug auf die Gesamtbilanz nach zwei Versuchsjahren und die Verlagerung. In der Pseudogley-Braunerde ist der Verlust der applizierten  $^{14}\text{C}$ -Menge durch Mineralisation und wahrscheinlich auch durch Verflüchtigung mit etwa 59 % höher als in der Parabraunerde mit etwa 50 %. Gleichzeitig ist die Verlagerung in tiefere Bodenschichten und in das aufgefangene Sickerwasser geringer.

## 7. Literaturverzeichnis

- ABELSON, PH.H. (1978): Organic matter in earth's crust. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **6**, 325-351.
- ALHAJJAR, B.J.; SIMSIMAN, G.V. und CHESTERS, G. (1990): Fate and transport of alachlor, metolachlor, and atrazine in large columns. *Water Sci. Technol.* **22**, 87-94.
- ANDERSON, J.P.E. (1975): Einfluß von Temperatur und Feuchte auf Verdampfung, Abbau und Festlegung von Diallat im Boden. *Z. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz, Sonderh.* **7**, 141-146.
- ANONYM (1985): Leaching characteristics of aged residues of  $^{14}\text{C}$ -atrazine (G 30027) in two soils. Unveröffentlicht.
- ARMSTRONG, D.E.; CHESTERS, G. und HARRIS, R.F. (1967): Atrazine hydrolysis in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **31**, 61-66.
- BBA (Biologische Bundesanstalt) (1986): Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, Teil IV, 4-1, 'Verbleib von Pflanzenschutzmitteln im Boden - Abbau, Umwandlung und Metabolismus-', Braunschweig.
- BBA (Biologische Bundesanstalt) (1990): Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, Teil IV, 4-3, 'Lysimeteruntersuchungen zur Verlagerung von Pflanzenschutzmitteln in den Untergrund' - Richtlinienentwurf vom Frühjahr 1989, Braunschweig.
- BACCI, E.; RENZONI, A.; GAGGI, C.; CALAMARI, D.; FRANCHI, A.; VIGHI, M. und SEVERI, A. (1989): Models, field studies, laboratory experiments: an integrated approach to evaluate the environmental fate of atrazine (s-triazine herbicide). *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **27**, 513-522.
- BARTHA, R. (1980): Pesticide residues in humus. *ASM News* **46/7**, 156-360.
- BAUMEISTER, P. (1978): Freiland- und Laborversuche zum zeitlichen Verlauf des Abbaus einiger Herbizide in verschiedenen Böden und Bodentiefen. Diss. Hohenheim.
- BAYER, E.; ALBERT, K.; BERGMANN, W.; JOHNS, K.; EISENER, W. und PETERS, H-K. (1984): Aliphatische Polyether, Grundbausteine von natürlichen Huminstoffen: Nachweis durch Festkörper  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. *Angew. Chem.* **96/2**, 151-153.
- BEHKI, R.M. und KHAN, S.U. (1986): Degradation of atrazine by pseudomonas, N-dealkylation and dehalogenation of atrazine and its metabolites. *J. Agric. Food Chem.* **34**, 746-749.
- BEST, J.A. und WEBER, J.B. (1974): Disappearance of s-triazines as affected by soil pH using a balance-sheet approach. *Weed Sci.* **22**, 364-373.

- BILO, M. (1989): Profilbeschreibung und Analysenergebnisse des Standortes Niederkrüchten-Overhetfeld. Int. Bericht IRA 6/89.
- BIRK, L.A. und ROADHOUSE, F.E.B. (1964): Penetration of and persistence in soil of the herbicide atrazine. Can. J. Plant Sci. **44**, 21-27.
- BOHN, H.L.; MCNEAL, B. und O'CONNOR, G.A. (1985)(eds.): Soil organic matter. in: Soil Chemistry, J. Wiley & Sons, New York, 135-152.
- BORGGGAARD, O.K. und STREIBIG, J.C. (1988): Atrazine adsorption by some soil samples in relation to their constituents. Acta Aric. Scand. **38**, 293-301.
- BOWMAN, B.T. (1989). Mobility and persistence of the herbicide atrazine, metolachlor, and terbuthylazine in plainfield sand determined using field lysimeters. Environ. Toxicol. Chem. **8**, 485-491.
- BROUWER, W.W.M.; BOESTEN, J.J.T.I. und SIEGERS, W.G. (1990): Adsorption and transformation products of atrazine by soil. Weed Res. **30**, 123-128.
- BRUMHARD, B. (1990): Mündliche Mitteilung.
- BURAUDEL, P. (1991): Mündliche Mitteilung.
- BURKHARD, N. und GUTH, J.A. (1981): Chemical hydrolysis of 2-chloro-4,6-bis(alkylamino)-1,3,5-triazine herbicides and their breakdown in soil under the influence of adsorption. Pestic. Sci. **12**, 45-52.
- BURNSIDE, O.C.; FENSTER, C.R. und WICKS, G.A. (1963): Dissipation and leaching of monuron, simazine, and atrazine in nebraska soils. Weeds, **11**, 209-213.
- BURNSIDE, O.C.; FENSTER, C.R.; WICKS, G.A. und DREW, J.V. (1969): Effect of soil and climate on herbicide dissipation. Weed Sci. **17**, 241-245.
- BURNSIDE, O.C.; FENSTER, C.R. und WICKS, G.A. (1971): Soil persistence of repeated annual applications of atrazine. Weed Sci. **19**, 290-293.
- BURT, G.W. (1974): Volatility of atrazine from plant, soil, and glass surfaces. J. Environ. Qual. **3**, 114-117.
- CALVET, R. (1980): Adsorption-desorption phenomena. in: Interactions between Herbicides and the Soil. ed.: R.J. HANCE. Academic Press London, 1-30.
- CALVET, R. (1989): Adsorption of organic chemicals in soils. Environmental Health Perspectives **83**, 145-177.

- CAPRIEL, P. und HAISCH, A. (1983a): Persistenz von Atrazin und seiner Metaboliten im Boden nach einmaliger Herbizidanwendung. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **146**, 474-480.
- CAPRIEL, P. und HAISCH, A. (1983b): Aufnahme von Atrazin-Metaboliten durch Hafer neun Jahre nach der Herbizid-Applikation. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **146**, 736-740.
- COOK, A.M. und HÜTTER, R. (1984): Deethylsimazine: bacterial dechlorination, deamination and complete degradation. *J. Agric. Food Chem.* **32**, 581-585.
- COUCH, R.W.; GRAMLICH, J.V.; DAVIS, D.E. und FUNDERBURK, H.H.JR. (1965): The metabolism of atrazine and simazine. *Proceedings of the Southern Weed Conference* **18**, 623-631.
- CRUZ, M. und WHITE, J.L. (1972): Surface chemistry of pesticide-soil interactions. *Environmental Quality and Safety* **1**, 221-229.
- DAO, T.H. und LAVY, T.L. (1978): Atrazine adsorption on soil as influenced by temperature, moisture content and electrolyte concentration. *Weed Sci.* **26**, 303-308.
- DUNIGAN, E.P. und McINTOSH, T.H. (1971): Atrazine-soil organic matter interactions. *Weed Sci.* **19**, 179-282.
- FLAIG, W. (1966): The chemistry of humic substances. in: *The Use of Isotopes in Soil Organic Matter Studies*, Pergamon Press Oxford, 103-127.
- FLAIG, W. (1988): Generation of model chemical precursors. in: *Humic Substances and Their Role in the Environment*, eds: F.H. FRIMMEL und R.F. CHRISTMAN, J. Wiley & Sons, S. Bernhard, Dahlem Konferenzen, 75-92.
- FRIESEL, P. (1986): Grundwasserqualitätsbeeinträchtigungen durch die Anwendung von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln (PSM). *Bundesgesundheitsblatt* **29**, 424-427
- FUNARI, E.; ACQUAFRESCA, G.; ARCA, F.; BALDI, M.; BASTIANETTI, J.; CAPPELLI, A.; CARLI, G.; CARNIEL, A.; CHIERICI, S.; FANUZZI, A.; FERRARO, P.; LOPEZ, A.; MATTIONI, R.; NARESE, M.; PERETTI, A.; SALAMANA, M. und ZAPPONI, G. (1989): Preliminary report on the atrazine and molinate water supply contamination in Italy. *Chemosphere* **18**, 2339-2343.
- FÜHR, F. (1985): Application of <sup>14</sup>C-labeled herbicides in lysimeter studies. *Weed Sci.* **33**, (Suppl. 2), 11-17.
- FÜHR, F. (1987): Non-extractable pesticide residues in soil. in: *Proc. 6th IUPAC Congress of Pesticide Chemistry, 'Pesticide Science and Biotechnology'*, eds.: R. GREENHALGH und ROBERTS, T.R., Oxford, 381-389.
- FÜHR, F. (1991): Mündliche Mitteilung.

- FÜHR, F.; KLOSKOWSKI, R. und BURAUDEL, P.W. (1985): Bedeutung der gebundenen Rückstände. Sonderheft der Berichte über Landwirtschaft, Pflanzenschutzmittel und Boden 198, 106-116.
- FÜHR, F.; BRUMHARD, B.; MITTELSTAEDT, W. und PÜTZ, TH. (1988): Über den Eintrag von Herbiziden in das Grundwasser. Hochschultagung Münster, 23. Februar 1988.
- FÜHR, F.; STEFFENS, W.; MITTELSTAEDT, W. und BRUMHARD, B. (1991): Lysimeter experiments with <sup>14</sup>C-labelled pesticides - An agroecosystem approach. Proc. 7th IUPAC Congress of Pesticide Chemistry, Hamburg 5.-10. August 1990, Weinheim, in press.
- GAMBLE, D.S. und KHAN, S.U. (1985): Atrazine hydrolysis in soils: catalysis by the acidic functional groups of fulvic Acid. Can. J. Soil Sci. 65, 435-443.
- GIARDINA, M.C.; GIARDI, M.T. und FILACCHIONI, G. (1982): Atrazine metabolism by nocardia: elucidation of initial pathway and synthesis of potential metabolites. Agric. Biol. Chem. 46, 1439-1445.
- GISSL, H. (1988): Über das Vorkommen ausgewählter Pflanzenschutzmittel in Wasser unter besonderer Berücksichtigung des Grundwassers. Diss. Hohenheim.
- GISSL, H. und HURLE, K. (1984): Pflanzenschutzmittel und Grundwasser Untersuchungen zum Vorkommen des Herbizids Atrazin in Grundwässern der Schwäbischen Alb. Agrar- und Umweltforschung in Baden-Württemberg. Band 8, Eugen Ulmer Verlag Stuttgart.
- GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N. und SMITH, D. (1960): Studies in adsorption. part XI. a system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. J. Chem. Soc. 3, 3973-3993.
- GLOTFELTY, D.E.; LEECH, M.M.; JERSEY, J. und TAYLOR, A.W. (1989): Volatilization and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlor, and toxaphene. J. Agric. Food Chem. 37, 546-551.
- GOSWAMI, K.P. und GREEN, R.E. (1971): Microbial degradation of the herbicide atrazine and its 2-hydroxy analog in submerged soils. Environ. Sci. Technol. 5, 426-429.
- GROVER, R. und HANCE, R.J. (1970): Note: effect of ratio of soil to water on adsorption of linuron and atrazine. Soil Sci. 109, 136-138.
- GUTH, J.A. (1972). Adsorptions- und Einwaschverhalten von Pflanzenschutzmitteln in Böden. Schr. Reihe Ver. Wasser-Boden- Lufthyg. Berlin-Dahlem, 37, Stuttgart.

- HAIDER, K. (1976): Microbial synthesis of humic materials. in: Bound and Conjugated Pesticide Residues, ACS - Symposium Series 29, American Chemical Society, Washington, 244-257.
- HAIDER, K. (1991): Biochemische Prozesse der Bildung und der Dynamik von Huminstoffen im Boden. 4. Colloquium der Robert-Bosch-Stiftung. Bodennutzung und Bodenfruchtbarkeit. 14./15.2.1991 in Schwäbisch Hall.
- HALL, J.K. und HARTWIG, N.L. (1978): Atrazine mobility in two soils under conventional tillage. J. Environ. Qual. 7, 63-68.
- HANCE, R.J. (1965): Observations on the relationship between the adsorption of diuron and the nature of the adsorbant. Weed Res. 5, 108-114.
- HANCE, R.J. und MCKONE, C.E. (1971): Effect of concentration on the decomposition rates in soil of atrazine, linuron and picloram. Pestic. Sci. 2, 31-34.
- HANSPER, M. (1986): Vergleichende Untersuchungen zur Übertragbarkeit von Ergebnissen aus standardisierten Gefäß- und Lysimeterversuchen auf reale Feldbedingungen am Beispiel der Rückstandssituation in Pflanzen nach Spritzung von Goltix und Tribunil. Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 2067.
- HATCHER, P.G. und SPIKER, E.C. (1988): Selective degradation of plant biomolecules. in: Humic Substances and Their Role in the Environment. eds.: F.H. FRIMMEL und R.F. CHRISTMAN, J. Wiley & Sons, S. Bernhard, Dahlem Konferenzen. 59-74.
- HAYES, M.H.B. (1970): Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry. Res. Rev. 32, 131-174.
- HEDDERGOTT, H. und THIEDE, H. (1989): Taschenbuch des Pflanzenarztes. Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster-Hiltrup.
- HEDGES, J.J. (1988): Polymerization of humic substances in natural environments. in: Humic Substances and Their Role in the Environment. eds.: F.H. FRIMMEL und R.F. CHRISTMAN, J. Wiley & Sons, S. Bernhard, Dahlem Konferenzen. 45-58.
- HELLING, CH.S.; KEARNEY, PH.C. und ALEXANDER, M. (1971): Behaviour of pesticides in soils. Adv. Agron. 23, 147-240.
- HELLING, CH.S.; ZHUANG, W.; GISH, T.J.; COFFMAN, C.B.; ISENSEE, A.R.; KEARNEY, PH.C.; HOAGLAND, D.R. und WOODWARD, M.D. (1988): Persistence and leaching of atrazine, alachlor, and cyanazine under no-tillage practice. Chemosphere 17, 175-187.

- HELWEG, A. (1990): Degradation of  $^{14}\text{C}$ -labelled atrazine in subsurface soil. Seventh International Congress of Pesticide Chemistry, Hamburg, 5-10 Aug., Poster 07B-56, Book of Abstracts Vol III, 100.
- HERZEL, F. (1987): Einstufung von Pflanzenschutzmitteln aus der Sicht des Trinkwasserschutzes. Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. **39**, 97-104.
- HUANG, L.Q. und FRINK, C.R. (1989): Distribution of atrazine, simazine, alachlor, and metolachlor in soil profiles in connecticut. Bull. Environ. Contam. Toxicol. **43**, 159-164.
- HUANG, P.M.; GROVER, R. und MCKERCHER, R.B. (1984): Components and particle size fractions involved in atrazine adsorption by soils. Soil Sci. **138**, 20-24.
- HÖRMANN, W.D.; TOURNAYRE, J.C. und EGLI, H. (1979): Triazine herbicide residues in central european streams. Pest. Monit. J. **13**, 128-131.
- ISENSEE, A.R.; HELLING, CH.S.; GISH, T.J.; KEARNEY, PH.C.; COFFMAN, C.B. und ZHUANG, W. (1988): Groundwater residues of atrazine, alachlor, and cyanazine under no-tillage practices. Chemosphere **17**, 165-174.
- IVEY, M.J. und ANDREWS, H. (1965): Leaching of simazine, atrazine, diuron, and DCPA in soil columns. Proceedings of the Southern Weed Conference **18**, 670-684.
- JESSEE, J.A.; BENOIT, R.E.; HENDRICKS, A.C.; ALLEN, G.C. und NEAL, J.L. (1983): Anaerobic degradation of cyanuric acid, cysteine, and atrazine by a facultative anaerobic bacterium. Appl. Environ. Microbiol. **45**, 97-102.
- JUNK, G.A.; SPALDING, R.F. und RICHARD, J.J. (1980): Areal, vertical and temporal differences in ground water chemistry. II. Organic Constituents. J. Environ. Qual. **9**, 479-483.
- KALOUSKOVA, N. (1989): Adsorption of atrazine on humic acids. J. Environ. Sci. Health **B24**, 599-617.
- KAUFMAN, D.D. und BLAKE, J. (1970): Degradation of atrazine by soil fungi. Soil Biol. Biochem. **2**, 73-80.
- KAUFMAN, D.D. und KEARNEY, P.C. (1970): Microbial degradation of s - triazine herbicides. Res. Rev. **32**, 235-265.
- KEARNEY, P.C.; SHEETS, T.J. und SMITH, J.W. (1964): Volatility of seven s-triazines. Weeds **12**, 83-86.
- KERPEN, W. (1987): Bodenansprache vom 10. Juni 1987.
- KHAN, S.U. (1978): The interaction of organic matter with pesticides. in: Soil Organic Matter. eds.: M. SCHNITZER und S.U. KHAN, Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam. 137-171.

- KLOSKOWSKI, R.; FÜHR, F. und MITTELSTAEDT, W. (1987): The uptake of non-extractable soil-bound pesticide residues by roots - standardized experiments with four pesticides. in: Pesticide Science and Biotechnology. eds.: R. GREENHALGH und T.R. ROBERTS. Blackwell Scientific Publications. 405-410.
- KONONOVA, M.M. (1966): Soil Organic Matter, Pergamon Press, Oxford.
- KUBIAK, R. (1986): Vergleichende Untersuchungen zur Übertragbarkeit von Ergebnissen aus standardisierten Laborversuchen und Agrarökosystemausschnitten auf die reale Feldsituation am Beispiel des Abbau- und Verlagerungsverhalten der Herbizidwirkstoffe Metamitron und Methabenzthiazuron in einer Parabraunerde. Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 2055.
- KÖHLER, W.; SCHACHTEL, G. und VOLESKE, P. (1984): Biometrie - Einführung in die Statistik für Biologen und Agrarwissenschaftler. Heidelberger Taschenbücher Band 234. Springer Verlag Berlin.
- LAVY, T.L. (1970): Diffusion of three chloro s-triazines in soil. Weed Sci. 18, 53- 56.
- LAVY, T.L.; ROETH, F.W. und FENSTER, C.R. (1973): Degradation of 2,4-D and atrazine at three soil depths in the field. J. Environ. Qual. 2, 132-137.
- LETEY, J. und FARMER, W.J. (1974): Movement of pesticides in soil. in: Pesticides in Soil and Water. ed.: W.D: GUENZI. Soil Sci. Soc. Am. , Madison, Wisc., 67-97.
- LI, G.C. und FELBECK, G.T.JR. (1972a): A study of the mechanism of atrazine adsorption by humic acid from muck soil. Soil Sci. 113, 140-148.
- LI, G.C. und FELBECK, G.T.JR. (1972b): Atrazine hydrolysis as catalyzed by humic acids. Soil Sci. 114, 201-209.
- LINGENS, F. (1976): Umweltchemikalien und ihr mikrobieller Abbau. Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B 162, 114-126.
- MARTIN, J.P. und HAIDER, K. (1971): Microbial activity in relation to soil humus formation. Soil Sci. 111, 54-63.
- MARTIN, J.P. und HAIDER, K. (1979): Effect of concentration on decomposition of some <sup>14</sup>C labelled phenolic compounds, benzoic acid, glucose, cellulose, wheat straw, and chlorella protein in soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 43, 917-920.
- MATTHESS, G. (1984): Transportverhalten von Schadstoffen im Boden. Gewässerschutz, Wasser, Abwasser 65, 413-437.



- MCCORMICK, L.L. und HILTBOLD, A.E. (1966): Microbial decomposition of atrazine and diuron in soil. *Weeds* **14**, 77-82.
- McGLAMERY, M.D. und SLIFE, F.W. (1966): The adsorption and desorption of atrazine as affected by pH, temperature, and concentration. *Weeds* **14**, 237-239.
- MEYER, W. (1990): Mündliche Mitteilung (ZAM, KFA - Jülich).
- MITTELSTAEDT, W. und FÜHR, F. (1980): [ $3\text{-}^{14}\text{C}$ ]Metamitron-Voraufspritzung zu Zuckerrüben im Freilandlysimeterversuch. Radioaktivitätsbilanz in Zuckerrüben, Folgekulturen und Boden. *Landwirtschaftliche Forschung, Sonderheft* **37**, 666-676.
- MITTELSTAEDT, W.; FÜHR, F. und ZOHNER, A. (1990): Lysimeter experiments on long-term fate of pesticides: leaching behaviour of [ $^{14}\text{C}$ ]pyridate in undisturbed soil profiles of two different soils. Seventh International Congress of Pesticide Chemistry, Hamburg, 5-10 Aug., Poster 07B-51, *Book of Abstracts Vol. III*, 95.
- MUIR, D.C.G. und Baker, B.E. (1976): Detection of triazine herbicides and their degradation products in tile-drain water from fields under intensive corn (maize) production. *J. Agric. Food Chem.* **24**, 122-125.
- MUIR, D.C.G. und BAKER, B.E. (1978): The disappearance and movement of three triazine herbicides and several of their degradation products in soil under field conditions. *Weed Res.* **18**, 111-120.
- MÜCKENHAUSEN, E. (1975): *Die Bodenkunde*. DLG-Verlag, Frankfurt a.M., 412 und 436.
- MÜLLER, L.; MITTELSTAEDT, W.; PFITZNER, J.; FÜHR, F. und JARZYCK, H.J. (1983): The fate of [ $3\text{-}^{14}\text{C}$ ]metamitron in sugar beets after preemergence application in a lysimeter study. *Pesticide Biochem. Physiol.* **19**, 254-261.
- MÜLLER-WEGENER, U. (1977): Über die Bindung von s-Triazinen an Huminsäuren. *Geoderma* **19**, 227-235.
- MÜLLER-WEGENER, U. (1988): Einfluß der Huminstoffe auf den Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in das Grundwasser. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **56**, 221-226.
- NEARPASS, D.C. (1967): Effect of the predominating cation on the adsorption of simazine and atrazine by bayboro clay soil. *Soil Sci.* **103**, 177-182.
- NICHOLLS, P.H. (1988): Factors influencing entry of pesticides into soil water. *Pestic. Sci.* **22**, 123-137.
- OTTOW, J.C.G. (1978a): Chemie und Biochemie des Humuskörpers unserer Böden. *Naturwiss.* **65**, 413-423.

- OTTOW, J.C.G. (1978b): Sorption und Aktivität von Herbiziden in Abhängigkeit von den chemisch-physikalischen Bodeneigenschaften. Daten und Dokumente zum Umweltschutz 22, Stuttgart, 135-144.
- PRESTON, C.M. und SCHNITZER, M. (1984): Effects of chemical modifications and extractants on the carbon  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of humic materials. Soil Sci. Soc. Am. J. 48, 305-311.
- PRESTON, C.M. und SCHNITZER, M. (1987):  $^{13}\text{C}$  NMR of humic substances: pH and solvent effects. J. Soil Sci. 38, 667-678.
- PÜTZ, N. (1990): Vergleichende Darstellung von Methoden zur Bestimmung und Beschreibung der Biomasse in der Ackerkrume sowie im Unterboden eines landwirtschaftlich genutzten Bodens. Diplomarbeit Fachhochschule Wiesbaden - Geisenheim.
- RAMAN, S.; KRISHNA, M. und CHANDRASEKHAR RAO, P. (1988): Adsorption - desorption of atrazine on four soils of hyderabad. Water, Air, and Soil Pollution 40, 177-184.
- RITTER, W.F. (1990): Pesticide contamination of ground water in the United States - a review. J. Environ. Sci. Health, B 25, 1-29.
- RODGERS, E.G. (1968): Leaching of seven s-triazines. Weed Sci. 16, 117-120.
- ROETH, F.W.; LAVY, T.L. und BURNSIDE, O.C. (1969): Atrazine degradation in two soil profiles. Weed Sci. 17, 202-205.
- RUSSEL, J.D.; CRUZ, M.; WHITE, J.L.; BAILEY, G.W.; PAYNE, W.R.JR.; POPE, J.D.JR. und TEASLEY, J.I. (1968): Mode of chemical degradation of s-triazines by montmorillonite. Science 160, 1340-1342.
- SAS - USER'S GUIDE (1985): Version 5 edition, SAS INstitute Inc. Cary, NC USA.
- SCHEFFER, F und SCHACHTSCHABEL, P. (1984): Lehrbuch der Bodenkunde. 11. Auflage. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- SCHIAVON, M. (1980): Contribution a l'étude du mouvement et de la dégradation de l'atrazine dans deux sols agricoles drainés. Interaction matière organique-herbicide. Nancy, Univ. Polytechnique, These.
- SCHNEIDER, M. (1992): Schriftliche Mitteilung.
- SCHNITZER, M. (1978): Humic substances: chemistry and reactions. in: Soil Organic Matter. eds.: M. SCHNITZER und S.U. KHAN, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam. 1-64.

- SCHNITZER, M. (1991): Significance of soil organic matter in soil formation, transport processes in soils, and in the formation of soil structure. 4. Colloquium der Robert-Bosch-Stiftung. Bodennutzung und Bodenfruchtbarkeit, 14./15. 2. 1991 in Schwäbisch Hall.
- SCHNITZER, M. und PRESTON, C.M. (1986): Analysis of humic acids by solution and solid-state carbon 13 nuclear magnetic resonance. Soil Sci. Soc. Am. J. 50, 326-331.
- SEIBERT, K. (1981): Der Einfluß der Pflanzenwurzel auf den Abbau der Herbizide Atrazin und 2,4-D im Boden. Berichte der Kerforschungsanlage Jülich - Nr. 1748.
- SEIBERT, K. und FÜHR, F. (1984): Der Einfluß des Wassergehaltes auf den Atrazin-Abbau im Boden. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 147, 485-496.
- SIRONS, G.J.; FRANK, R. und SAWYER, T. (1973): Residues of atrazine, cyanazine, and their phytotoxic metabolites in a clay loam soil. J. Agric. Food Chem. 21, 1016-1020.
- SKIPPER, H.D.; GILMOUR, C.M. und FURTICK, W.R. (1967): Microbial versus chemical degradation of atrazine in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 31, 653-656.
- SKIPPER, H.D. und VOLK, V.V. (1972): Biological and chemical degradation of atrazine in three oregon soils. Weed Sci. 20, 344-347.
- SÖRENSEN, L.H. (1974): Rate of decomposition of organic matter in soil as influenced by repeated air drying-rewetting and repeated additions of organic material. Soil Biol. Biochem. 6, 287-292.
- SOUTHWICK, L.M.; WILLIS, G.H.; BENGSTON, R.L. und LORMAND, T.J. (1990): Atrazine and metolachlor in subsurface drain water in louisiana. Journal of Irrigation and Drainage Engineering 116, 16-23.
- STEVENSON, F.J. (1972): Organic matter reactions involving herbicides in soil. J. Environ. Qual. 1, 333-343.
- STEVENSON, F.J. (1982a): Biochemistry of the formation of humic substances. in: Humus Chemistry - Genesis, Composition, Reactions, ed.: F.J. STEVENSON, J. Wiley & Sons, New York, 195-220.
- STEVENSON, F.J. (1982b): Organic matter reactions involving pesticides in soil. in: Humus Chemistry - Genesis, Composition, Reaction, ed.: F.J. STEVENSON, J. Wiley & Sons, New York, 403-419.
- STREIBIG, J.C. (1979): Soil properties influencing soil adsorption and phytotoxicity of atrazine and simazine in nine danish soils. Acta Agric. Scand. 29, 33-41.

- SÜSS, A. (1970): Über den Abbau von Bodenherbiziden in verschiedenen Böden bei wiederholter und kombinierter Anwendung. Bayrisches Landwirtschaftliches Jahrbuch 47, 425-445.
- SULLIVAN, J.D. und FELBECK, G.T.JR. (1968): A study of the interaction of s-triazine herbicides with humic acids from three different soils. Soil Sci. 106, 42-52.
- SWANSON, R.A. und DUTT, G.R. (1973): Chemical and physical processes that affect atrazine and distribution in soil systems. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 37, 872-876.
- TALBERT, R.E. und FLETCHALL, O.H. (1965): The adsorption of some s-triazines in soils. Weeds 13, 46-52.
- TEGELAAR, E.W.; DE LEEUW, J.W. und SAIZ-JIMENEZ, C. (1989): Possible origin of aliphatic moieties in humic substances. The Science of the Total Environment 81/82, 1-17.
- THOMAS, G.W. und PHILLIPS, R.E. (1979). Consequences of water movement in macropores. J. Environ. Qual. 8, 149-152.
- VALVERDE-GARCIA, A.; GONZALES-PRADAS, E.; VILAFRANCA-SANCHEZ, M.; DEL REY-BUENO, F. und GARCIA-RODRIGUEZ, A. (1989): Adsorption of linuron and atrazine on almeria soils. Agrochimica 33, 389-396.
- VAUGHAN, D. und ORD, B.G. (1985): Soil organic matter - a perspective on its nature, extraction, turnover and role in soil fertility. in: Developments in Plant and Soil Sciences 16, Soil Organic Matter and Biological Activity. eds.: D. VAUGHAN und R.E. MALCOLM, Martinus Nijhoff / Dr W. Junk Publishers Dordrecht, Boston, Lancaster, 1-35.
- WAGNER, G.H. und CHAHAL, K.S. (1966): Decomposition of carbon-14 labelled atrazine in soil samples from sanborn field. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 30, 752-754.
- WALKER, A. (1978): Simulation of the persistence of eight soil-applied herbicides. Weed Res. 18, 305-313.
- WALKER, A. und CRAWFORD, D.V. (1968): The role of organic matter in adsorption of the triazine herbicides by soil. in: Isotopes and Radiation in Soil Organic Matter Studies, Int. Atomic Energy Agency Wien, 91-108.
- WEBER, J.B.; WEED, S.B. und WARD, T.M. (1969): Adsorption of s - triazines by soil organic matter. Weed Sci. 17, 417-421.
- WEED, S.B. und WEBER, J.B. (1974): Pesticide-organic matter interactions. in: Pesticides in Soil and Water ed: W.D. GUENZI, Soil Sci. Soc. of Am., Madison, Wisc. 39-66.
- WEHTJE, G.; MIELKE, L.N.; LEAVITT, J.R.C. und SCHEPERS, J.S. (1984): Leaching of atrazine in the root zone of an alluvial soil in nebraska. J. Environ. Qual. 13, 507-513.

- WOLF, D.C. und MARTIN, J.P. (1975): Microbial decomposition of ring-<sup>14</sup>C atrazine, cyanuric acid, and 2-chloro-4,6-diamino-s-triazine. J. Environ. Qual. 4, 134-139.
- WORTHING, CH.R. und WALKER, S.B. (1987): The Pesticide Manual - A World Compendium. 8th edition. British Crop Protection Council.
- WU, T.L. (1980): Dissipation of the herbicides atrazine and alachlor in a maryland corn field. J. Environ. Qual. 9, 459-465.
- ZIECHMANN, W. (1972): Über die Elektronen-Donator- und Acceptor Eigenschaften von Huminstoffen. Geoderma 8, 111-131.
- ZIECHMANN, W. (1980): Huminstoffe. Verlag Chemie, Weinheim.
- ZIECHMANN, W. (1988): Evolution of structural models from consideration of physical and chemical properties. in: Humic Substances and Their Role in the Environment. eds.: F.H. FRIMMEL und R.F. CHRISTMAN, J. Wiley & Sons, S. Bernhard Dahlem Konferenzen, 113-132.

## 8. Anhang

**Tab. I:** Profilbeschreibung des Versuchsstandortes 'Im Brühl', Jülich Merzenhausen, Parabraunerde aus Schwemmlöß (nach Kerpen, 1987).

Tiefe in cm	Hori- zont	Boden- art	
0 - 39	A <sub>p</sub>	sL	10 YR 4/2 dunkelbrauner, feinsandiger Lehm; schwach humos; krümeliges Gefüge; gleichmäßig durchwurzelt; vereinzelt Wurmgänge; sehr carbonatarm (c').
39 - 55	A <sub>1</sub>	sL	7,5 YR 4/4 brauner bis dunkelbrauner, feinsandiger Lehm; in Spuren humos; schwach polyedrisches Gefüge, etwas plattig; schwach durchwurzelt; Nadelstichporen; sehr carbonatarm (c').
55 - 77	B <sub>t1</sub>	sL-L	7,5 YR 4/2 brauner bis dunkelbrauner, sehr schwach humoser, schwach feinsandiger Lehm bis Lehm; polyedrisches Gefüge, schwach durchwurzelt; Nadelstichporen; schwache Ton-Humusüberzüge auf den Gefügeflächen; mäßig Wurmgänge; sehr carbonatarm (c').
77 - 98	B <sub>t2</sub>	L	7,5 YR 5/4 in 4/4 brauner und braun bis dunkelbrauner sehr schwach humoser Lehm, polyedrisches Gefüge, kaum durchwurzelt; Ton - Humusüberzüge auf den Gefügeflächen; vereinzelt Wurmgänge; sehr carbonatarm (c').

98 - 119	B <sub>t3</sub>	suL	7,5 YR 5/4 brauner feinsandiger - schluffiger Lehm; polyedrisches Gefüge; Nadelstichporen; mäßige Ton - Humusüberzüge auf den Gefügeflächen; einzelne Wurmgänge; sehr carbonatarm (c')
----------	-----------------	-----	--

**Tab. II:** Profilbeschreibung des Versuchsstandortes 'Magerviel', Niederkrüchten-Overhettfeld, Pseudogley-Braunerde aus Flugsanden über Löß (nach Bilo 1989).

Tiefe in cm	Hori- zont	
0 - 30	A <sub>p</sub>	<p>Dunkelbrauner (7,5 YR 3/3) bis bräunlich-grauer (7,5 YR 4/2), schwach humoser, mittelschluffiger Sand im locker gelagerten Einzelkorn bis Krümelgefüge.</p> <p>Horizont mit zahlreichen Feinwurzeln durchsetzt, z.T. auch humifizierte Reste von holzigen Pflanzen. Sehr vereinzelt kleine (4 - 6 mm), gut abgerundete Quarzkiese. Geringe makroskopisch erkennbare biologische Aktivität.</p> <p>Scharfe Untergrenze des Profils, zwischen 30 und 40 cm schwankend.</p>
30 - 41	B <sub>v</sub> /A <sub>h</sub>	<p>Brauner (7,5 YR 4/4), sehr schwach humoser, mittel bis schwach schluffiger Sand im locker gelagerten Einzelkorngefüge. Mäßig mit Feinwurzeln und humifizierten Wurzelresten holziger Pflanzen durchsetzt.</p> <p>Geringe makroskopisch erkennbare biologische Aktivität. Horizont teilweise fehlend, jedoch überwiegend bis 10 cm mächtig. Wahrscheinlich Rest einer alten Bodenbearbeitung</p>



41 - 52	$S_w/B_v$	<p>Sehr schwach humoser, graubrauner (7,5 YR 5/4) bis hellbrauner (7,5 YR 5/6), teilweise brauner (7,5 YR 4/4), schwach schluffiger Sand im locker gelagerten Einzelkorn- bis schwachen Kittgefüge mit hohem Anteil an humifizierten Feinwurzelresten (Durchmesser 1-2 mm) holziger Pflanzen. Geringe makroskopisch erkennbare biologische Aktivität. Zungen- bis zapfenförmiger, jedoch klar abgrenzbarer Übergang in</p>
52 - 70	$S_d/B_{t1}$	<p>In Spuren humoser, deutlich pseudovergleyter (10 YR 5/4, 10 YR 7/2, 10 YR 4/4, 10 YR 8/1, teilweise 2,5 YR 4/8), dicht bis sehr dicht gelagerter, stark schluffiger Sand mit deutlichen, z.T. eisenhaltigen, rötlich-braunen Einwaschungen (2,5 YR 4/8). Sehr vereinzelt Reste humifizierter Wurzeln. Gefügeform: Kohärentgefüge. Sehr deutlicher, stark wellenförmiger Übergang in</p>
70- 115	$C_v/B_v$	<p>In Spuren humoser, locker gelagerter hellbrauner (7,5 YR 5/6-5/8) Sand im Einzelkorngefüge. Teilweise hellere, grauorange Partien (7,5 YR 6/4) (evtl. fossile Bioturbation). Vereinzelt Reste humifizierter Feinwurzeln, sehr vereinzelt auch humifizierte Grobwurzeln (8 cm Durchmesser).</p>

**Tab. III:** Durchschnittliche Niederschläge und Berechnungssummen im Lysimeterversuch mit Atrazin.

Monat	Lang-jähriges Mittel in mm	Niederschlag in mm	Berechnung in mm		
			Lys-P	Lys-S	Lys-Abbau
Januar 1989	51,1	15,7	-	-	-
Februar 1989	42,6	37,6	-	-	-
März 1989	58,0	62,4	-	-	-
April 1989	48,9	112,5	-	-	-
Mai 1989	68,7	33,7	12	12	
Juni 1989	71,2	57,5	6	18	
Juli 1989	71,8	47,7	31	31	
August 1989	63,0	52,9	50	50	25
September 1989	51,0	29,2	20	20	20
Oktober 1989	51,3	59,0	25	25	25
November 1989	59,6	17,8	-	-	-
Dezember 1989	58,2	94,1	25	25	25
<b>Jahr 1989</b>		<b>620,1</b>	<b>169</b>	<b>181</b>	<b>95</b>
<b>Insgesamt 1989</b>			<b>789,1</b>	<b>801,1</b>	<b>715,1</b>
Januar 1990	51,1	38,9	5	5	5
Februar 1990	42,6	102,4	10	10	-
März 1990	58,0	25,9	-	-	-
April 1990	48,9	39,8	-	-	-
Mai 1990	68,7	17,5	20	20	
Juni 1990	71,2	90,4	40	40	-
Juli 1990	71,8	23,9	40	40	-
August 1990	63,0	93,4	25	25	-
September 1990	51,0	83,1	-	-	-
Oktober 1990	51,3	29,6			-

**Tab. IV:** Durchschnittliche Lufttemperatur und durchschnittliche Bodentemperatur in 10 cm, 30 cm und 60 cm Bodentiefe. Lysimeterversuche mit Atrazin.

Monat	Luft-- tempe- ratur	Temperatur in 10 cm Bodentiefe		Temperatur in 30 cm Bodentiefe		Temperatur in 60 cm Bodentiefe
		Lys-P	Lys-S	Lys-P	Lys-S	Lys-Abbau
Januar 1989	4,4	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
Februar 1989	4,8	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
März 1989	8,8	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
April 1989	7,5	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
Mai 1989	14,8	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
Juni 1989	15,5	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
Juli 1989	18,2	18,7	18,8	17,9	18,2	n.g.
August 1989	17,4	18,9	18,3	18,2	18,1	18,9
September 1989	15,1	16,6	16,4	16,5	16,5	17,0
Oktober 1989	12,3	12,5	12,7	13,0	13,1	13,6
November 1989	5,2	5,9	n.g.	7,2	7,3	8,9
Dezember 1989	5,1	4,4	5,5	5,3	5,7	6,2
<b>Jahr 1989</b>	<b>10.8</b>					
Januar 1990	5,4	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	5,5
Februar 1990	7,8	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	6,8
März 1990	8,2	8,3	8,3	8,1	8,1	8,1
April 1990	8,3	9,1	9,3	8,8	9,3	8,8
Mai 1990	14,5	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	14,9
Juni 1990	15,4	14,4	14,8	14,2	14,5	n.g.
Juli 1990	17,1	16,2	16,8	16,3	16,9	n.g.
August 1990	19,0	19,7	20,2	19,5	20,1	n.g.
September 1990	12,4	13,2	13,2	13,5	13,5	n.g.
Oktober 1990	12,0	11,3	12,2	11,8	12,4	n.g.
n.g. = nicht gemessen.						

Die Daten der folgenden Tabellen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. P. Burauel zur Verfügung gestellt.

**Tab. V:** Lysimeterversuch mit [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin.  
Wiedergefundene  $^{14}\text{C}$ -Aktivitätsgehalte im Bodenprofil  
755 Tage (17. Juni 1991) nach der Applikation.  
Applizierte  $^{14}\text{C}$ -Menge = 100 %.  
(Daten von Herrn Dr. P. Burauel)

Bodentiefen	Lys-P		Lys-S	
	%	$\mu\text{g/g Boden}^1$	%	$\mu\text{g/g Boden}$
0-10 cm	13,53 %	0,11	11,39 %	0,10
10-20 cm	15,65 %	0,13	13,03 %	0,10
20-30 cm	6,53 %	0,005	5,26 %	0,04
30-40 cm	1,97 %	0,013	1,71 %	0,012
40-50 cm	0,69 %	0,005	0,72 %	0,005
50-60 cm	0,55 %	0,004	0,34 %	0,002
60-70 cm	0,43 %	0,003	0,32 %	0,002
70-80 cm	0,62 %	0,004	0,45 %	0,003
80-90 cm	0,78 %	0,005	0,15 %	0,001
90-100 cm	0,30 %	0,002	0,23 %	0,001
100-110 cm	0,31 %	0,002	0,21 %	0,001
110-115 cm	0,23 %	0,003	0,24 %	0,003
<b>Summe</b>	<b>41,07 %</b>		<b>33,57 %</b>	
<sup>1</sup> berechnet auf der Basis der spezifischen Aktivität des Atrazin				

**Tab. VI:** Lysimeterversuch mit [ $^{14}\text{C}$ ]Atrazin.  
 Relative Verteilung der  $^{14}\text{C}$ -Aktivität in 0-10 cm Bodentiefe nach Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und Humusfraktionierung. Probenahme 755 Tage nach der Applikation.  
 $^{14}\text{C}$ -Aktivität im Boden zu Extraktionsbeginn = 100 %.  
 (Daten von Herrn Dr. P. Burauel)

	<b>Lys-P</b>	<b>Lys-S</b>
<b>Methanol + Wasser</b>	20,8 %	16,9 %
<b>Soxhlet (MeOH)</b>	8,5 %	10,7 %
<b>Natriumpyrophosphat</b>	21,2 %	29,0 %
<b>Fulvosäuren</b>	14,0 %	14,2 %
<b>Huminsäuren</b>	7,2 %	17,3 %
<b>Humin</b>	42,3 %	41,2 %
<b>Extrahierbar (Summe MeOH/H<sub>2</sub>O + Soxhlet)</b>	29,3 %	27,6 %
<b>Gebunden (Summe Natriumpyrophosphat + Humin)</b>	63,5 %	70,2 %
<b>Summe</b>	92,8 %	97,8 %

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. F. Führ, danke ich herzlich für die Überlassung des Themas und die mir stets gewährte Unterstützung und die hilfreichen Anregungen bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. K. Sommer danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl. Ing. W. Mittelstaedt für seine Hilfsbereitschaft und für die vielen Anregungen und Diskussionen während der Untersuchungen.

Ebenso danke ich Herrn Dr. P. Burauel herzlich für seine Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bei der Durchführung der Versuche und für die Überlassung der Daten von der Endbilanz des Lysimeterversuches.

Für die Bereitstellung der  $^{14}\text{C}$ -markierten Verbindungen geht mein Dank an die Ciba-Geigy AG Basel und Frankfurt. Den Herren Dr. J.A. Guth und Dr. M. Schneider für die hilfreichen Anregungen während der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern des Institutes für Radioagronomie für ihre Hilfsbereitschaft und vielseitige Unterstützung.

**JüI-2683**  
**Oktober 1992**  
ISSN 0366-0885