

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Unkrautforschung, Braunschweig¹), und Institut Fresenius, Tausenstein²)

Modellversuche zur Simulation des Einwaschungsverhaltens von Herbiziden in ungestörten Labor-Säulen und im Freiland

Leaching behaviour of herbicides in undisturbed soil columns and under field conditions – Model experiments and simulation

Von Dorothea Bunte¹), Stefanie Pekrun¹), J. Utermann²), H. Nordmeyer¹) und W. Pestemer¹)

Zusammenfassung

In einem Laborversuch mit ungestörten Bodensäulen aus 0–30 (Oberboden) bzw. 30–60 cm Tiefe (Unterboden) einer sandigen Braunerde wurde bei kontinuierlicher Beregnung und ungesättigtem Wasserfluß das Einwaschungsverhalten der Herbizid-Wirkstoffe Metamitron, Simazin und Methabenzthiazuron untersucht. Die größte Mobilität ergab sich für Metamitron, die geringste für Methabenzthiazuron. Der Unterboden wies im Vergleich zum Oberboden für alle Herbizide ein wesentlich geringeres Rückhaltevermögen auf. Zur Simulation des Einwaschungsverhaltens wurden am Beispiel von Simazin verschiedene mathematische Modelle verwendet, die auf unterschiedlichen Ansätzen zur Beschreibung des Sorptions- und Transportverhaltens basieren. Durch die Verwendung eines Zwei-Seiten-Modells, bei dem eine teilweise dynamische Sorption angenommen wird, konnte die Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen Werten verbessert werden. Auf dem Standort der Säuleneinnahme wurde auch das Einwaschungsverhalten von Simazin unter Freilandbedingungen untersucht. Der Hauptanteil der Simazinrückstände war zum Ende der Vegetationsperiode in der 0–9-cm-Bodenschicht nachweisbar. Die Simazinverlagerung im Freiland konnte durch das getestete Kaskadenmodell relativ gut wiedergegeben werden.

Abstract

The leaching behaviour of herbicides (metamitron, simazine and methabenzthiazuron) was investigated in a laboratory experiment under unsaturated flow conditions using undisturbed soil columns by watering the surface continuously. The columns were taken from 0–30 cm (topsoil) and 30–60 cm (subsoil) depth. Metamitron was found to be most mobile, methabenzthiazuron least. All herbicides showed a lower retardation in subsoils than in topsoils. For modelling the leaching of simazine, different mathematical models based on various descriptions of sorption and transport were used. A two-site-model with assumption of partly dynamic sorption showed the best agreement between simulated and measured values.

Leaching behaviour of simazine was investigated under field conditions at the location of soil column sampling. Most of the herbicide was found in the upper 0–9 cm soil layer at the end of vegetation period. This movement of simazine was well described with the selected cascade model.

Einleitung

Beim Einsatz von Pflanzenschutzmitteln (PSM) kann es auch bei sachgerechter und bestimmungsgemäßer Anwendung unter bestimmten Standortgegebenheiten zu einer Verlage-

rung in tiefere Bodenschichten kommen, die letztlich zu einer Kontamination des Grundwassers führen kann. Die Problematik der Grundwasserbeeinflussung durch PSM wurde umfassend bei MILDE und FRIESEL (1987) sowie MILDE und MÜLLER-WEGENER (1989) beschrieben.

Zur Vorhersage einer potentiellen Grundwasserkontamination durch PSM ist es notwendig, das Einwaschungsrisiko abschätzen zu können. Da der Einsatz von PSM nicht in allen Situationen analytisch begleitet werden kann, ist es sinnvoll, zur Beurteilung des Einwaschungsrisikos Simulationsmodelle einzusetzen, die zuvor anhand von Verlagerungsversuchen mit bestimmten Boden-Wirkstoff-Kombinationen kalibriert und validiert werden müssen (z. B. A. DISCOTT und WAGENET, 1985). In der vorliegenden Arbeit wurde das Verlagerungsverhalten von Herbiziden in einem Labor-Säulenversuch mit ungestörten Bodensäulen bei stationärem, ungesättigtem Wasserfluß sowie unter Freilandbedingungen untersucht. Anhand der Ergebnisse wurden bestehende Verlagerungsmodelle überprüft.

Material und Methoden

Im Labor-Säulenversuch wurde das Einwaschungsverhalten der Herbizid-Wirkstoffe Metamitron, Simazin und Methabenzthiazuron in Form der Handelspräparate Goltix (70% Aktivsubstanz – AS –), Simazin 50 (50% AS) und Tribunil (70% AS) getestet. Der Freilandversuch wurde exemplarisch nur mit Simazin durchgeführt.

Die Bodensäulen wurden auf einem Ackerstandort im Raum Uelzen entnommen, auf dem auch der Freilandversuch angelegt wurde. Die Versuchsfläche ist als skelettreiche, sandige Braunerde mit schluffigem Sand in der Ackerkrume anzusprechen, wobei sich der Sand- und Steinanteil mit zunehmender Tiefe des Bodenprofils erhöhen. Zur Charakterisierung der Sorptivität des Bodens wurden Verteilungskoeffizienten (K_d -Werte) für Simazin ermittelt (BUNTE, 1991). In Abbildung 1 sind die K_d -Werte sowie weitere Kenngrößen (pH-Wert (2N CaCl₂), Gehalt an organischem Kohlenstoff und Tongehalt) über das Bodenprofil dargestellt. Der mittlere Grundwasserflurabstand liegt bei 1,5–2 m Tiefe. Im Versuchsjahr wurde auf dem Schlag Winterweizen angebaut.

Labor-Säulenversuch

Im April 1989 wurden jeweils 2 ungestörte Bodensäulen aus 0–30 cm (Oberboden) bzw. 30–60 cm (Unterboden) Boden-

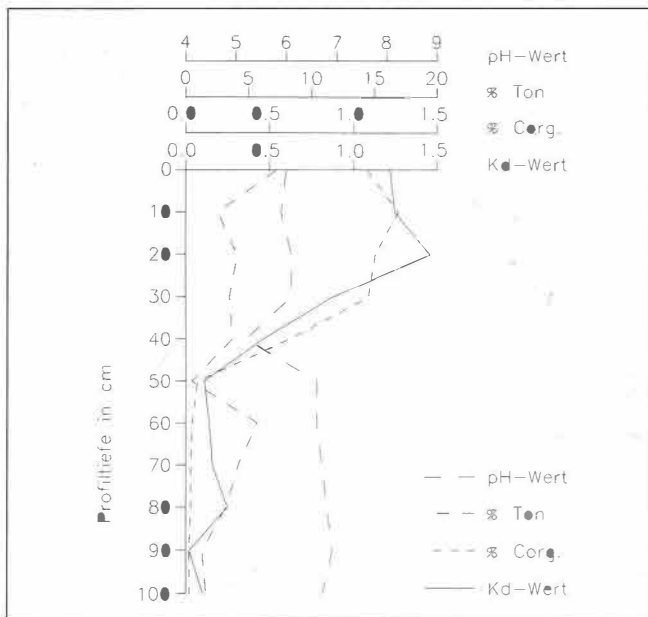


Abb. 1. Charakteristische Eigenschaften des Versuchsbodens und Verteilungskoeffizienten (K_d-Werte) für Simazin im Profil (0–100 cm).

tiefe entnommen und in einer Versuchsanlage installiert, welche durch eine konstante Beregnungsrate und einen Unterdruck am unteren Säulenende einen stationären, ungesättigten Wasserfluß ermöglichte (Abb. 2). Die Beregnung wurde mit einer „Hintergrundlösung“ (0,25 mmol/l MgSO₄·7 H₂O, 0,3 mmol/l K₂SO₄, 0,5 mmol/l CaCl₂·2 H₂O, 0,5 mmol/l NaCl) mittels Schlauchpumpe bei einer Beregnungsrate von 12,3 mm/d durchgeführt. Die Hintergrundlösung entsprach in ihrer Zusammensetzung der Bodenlösung.

Den unteren Abschluß der Säulen bildete eine mit einer Mischung aus Quarzsand und Quarzschluff (2,2:1) gefüllte Standplatte, die in ihrer Funktion einer keramischen Platte

entsprach und das Anlegen eines Unterdruckes ermöglichte. Der Unterdruck wurde durch eine Vakuumpumpe erzeugt und mit Hilfe eines Wassermanometers auf 30 cm WS reguliert (Abb. 2).

Nach einer 20tägigen Einlaufphase zur Einstellung eines Fließgleichgewichtes wurden die Herbizide zusammen mit einem nahezu sorptionsinerten Tracer (Lithiumchlorid, LiCl) entsprechend der Angaben in Tabelle 1 in Hintergrundlösung gelöst und über einen Zeitraum von 39 h mit Hilfe der Beregnungsanlage auf die Säulenoberfläche aufgebracht. Die Herbizidmengen pro Säulenoberfläche lagen im Bereich der praxisüblichen Aufwandmengen.

Tab. 1. Applizierte Wirkstoff- und Tracermengen bzw. -konzentrationen im Labor-Säulenversuch

	kg/ha	mg/Säule	mg/l Hintergrundlösung
Metamitron	7,0	12,71	34,34
Simazin	1,0	1,82	4,91
Methabenzthiazuron	2,8	5,08	13,73
Tracer (LiCl)	432,1	784,00	2118,90

In regelmäßigen Abständen (12, 24 bzw. 48 h) wurden Perkolat-Proben entnommen und auf Wirkstoff- und Tracergehalt analysiert. Die Erfassung des Tracers erfolgte durch Messung der Cl⁻-Konzentration mit einem Flow Injection Analyser der Fa. TECATOR durch photometrische Messung bei einer Wellenlänge von 462 nm. Nach 73 d (Unterboden) bzw. 76 d (Oberboden) wurde der Versuch abgebrochen. Die Säulen wurden in 5-cm-Schichten fraktioniert, die auf die Herbizid-Rückstände (Gesamtrückstände und deren wasserextrahierbare Anteile) sowie auf organischen Kohlenstoff analysiert wurden. Die Analyse der Wirkstoffe im Perkolat und in den Bodenproben erfolgte nach laborinternen Methoden (PESTERMER und NORDMEYER, 1990).

Die PSM-Verlagerung in den Bodensäulen wurde mit Verlagerungsmodellen simuliert (VAN GENUCHTEN und ALVES,

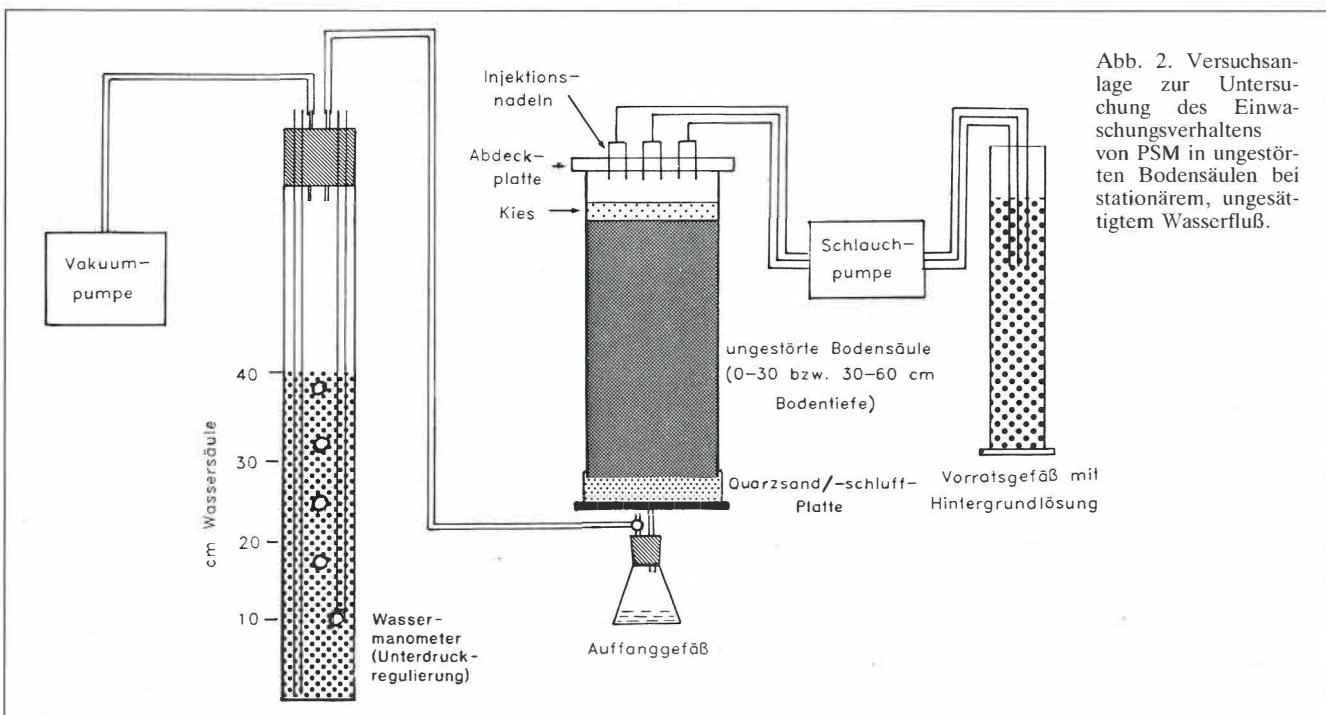


Abb. 2. Versuchsanlage zur Untersuchung des Einwaschungsverhaltens von PSM in ungestörten Bodensäulen bei stationärem, ungesättigtem Wasserfluß.

1982, VAN GENUCHTEN und WAGENET, 1989). Dabei werden die Transportvorgänge mit der Konvektions-Dispersions-Gleichung unter Annahme einer linearen Gleichgewichtsadsorption und der Abbau mit Reaktion 1. Ordnung beschrieben.

Freilandversuch

Auf einer 36 m² großen Parzelle wurde im April 1989 Simazin mit einer Aufwandmenge von 2,5 kg AS/ha appliziert. Der zu diesem Zeitpunkt vorhandene Winterweizenbestand wurde vor der Applikation 5 cm tief eingearbeitet und nach der Ausbringung ein weiteres Mal auf 5 cm Tiefe gefräst. Zur Bestimmung der Ausgangskonzentration erfolgte 1 h nach der Spritzung die erste Bodenprobenahme aus 0–10 cm Tiefe. Eine Woche nach der Spritzung und danach in etwa 3wöchigen Abständen wurden Bodenproben aus 0–30 cm Tiefe mit einem HUMAX-Bohrgerät (PVC-Hülse, 30 cm Länge, 5 cm ID) entnommen. Nach Lagerung bei –20°C wurden die Bodenproben in 3-cm-Segmente fraktioniert und nach laborinternen Methoden auf Simazin (Gesamtrückstände und deren wasserextrahierbare Anteile) analysiert.

Die PSM-Verlagerung unter Freilandbedingungen wurde mit einem Verlagerungsmodell von WALKER (1987) simuliert. Die Wasserbewegung wird dabei durch ein Kaskadenmodell beschrieben. Der lineare Gleichgewichtssorptionsansatz erlaubt die Berücksichtigung einer Veränderung der Sorptionsstärke mit der Zeit. Der Abbau wird auch hier nach Reaktionskinetik 1. Ordnung berechnet.

Ergebnisse und Diskussion

Meßergebnisse

Labor-Säulenversuch

In Abbildung 3 sind exemplarisch die Durchbruchkurven für eine Ober- und eine Unterbodensäule dargestellt. Aus dem Zeitpunkt des ersten Auftretens von Wirkstoff im Perkolat sowie des Durchgangs und der Höhe der Konzentrationsmaxima ergibt sich die größte Mobilität für Metamitron und die geringste für Methabenzthiazuron. Beim Unterboden lagen die im Perkolat gemessenen Konzentrationen erheblich über denen des Oberbodens, und zwar um das 5fache bei Metamitron und etwa um das 34fache bei Simazin. Methabenzthiazuron trat im Perkolat der Oberbodensäulen nicht auf. Bei Metamitron und Simazin erfolgte der Durchbruch bei den Unterbodensäulen deutlich früher als bei den Oberbodensäulen. Der Unterboden besitzt also im Vergleich zum Oberboden ein wesentlich geringeres Rückhaltevermögen für die untersuchten Herbizide.

Durch Adsorption wird die Konzentration in der Bodenlösung herabgesetzt, so daß eine geringere Wirkstoffmenge dem Transport „zur Verfügung“ steht. Durch Desorption wird ein Teil des adsorbierten Wirkstoffes jedoch wieder freigesetzt und damit verzögert dem Transport zugeführt. Die Sorption bewirkt somit eine Retardierung des Wirkstoffes gegenüber der Wasserbewegung, die durch den Tracer beschrieben wird.

Die Verteilung der Gesamtrückstände in den Bodensäulen zu Versuchsende sowie der Kohlenstoffgehalt (% C_{org.}), der im allgemeinen als wichtigste Einflußgröße für die Sorption gilt (HANCE et al., 1980), werden in Abbildung 4 dargestellt. Metamitron war zu Versuchsende in keinem Fall aus den Bodenproben extrahierbar. Simazin war mit durchschnittlich 0,11 µg/g relativ gleichmäßig über die Tiefe der Ober- und Unterbodensäulen verteilt. Es ist kein Zusammenhang zum Gehalt an organischem Kohlenstoff erkennbar. Wasserextrahierbare Rückstände lagen unterhalb der Nachweisgrenze von

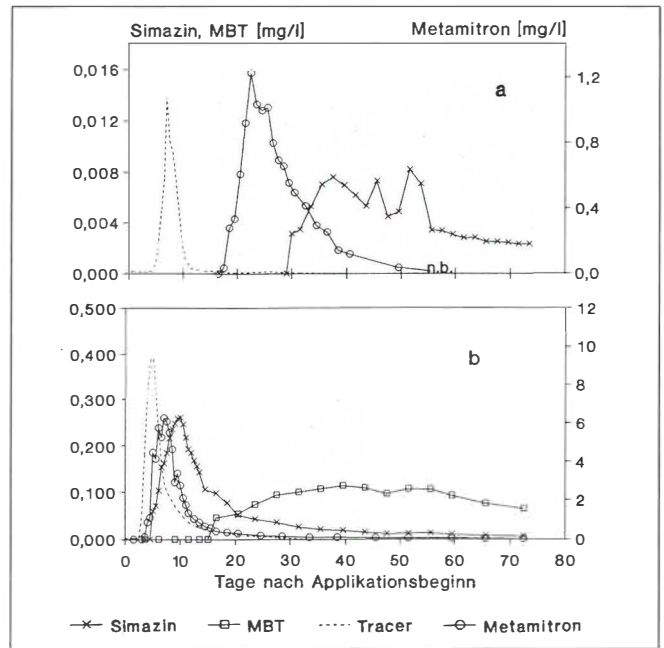


Abb. 3. Gemessene Konzentrationen von Metamitron, Simazin und Methabenzthiazuron (MBT) im Perkolat ungestörter Bodensäulen (a: 0–30, b: 30–60 cm Tiefe; Tracer qualitativ, ohne Maßstab).

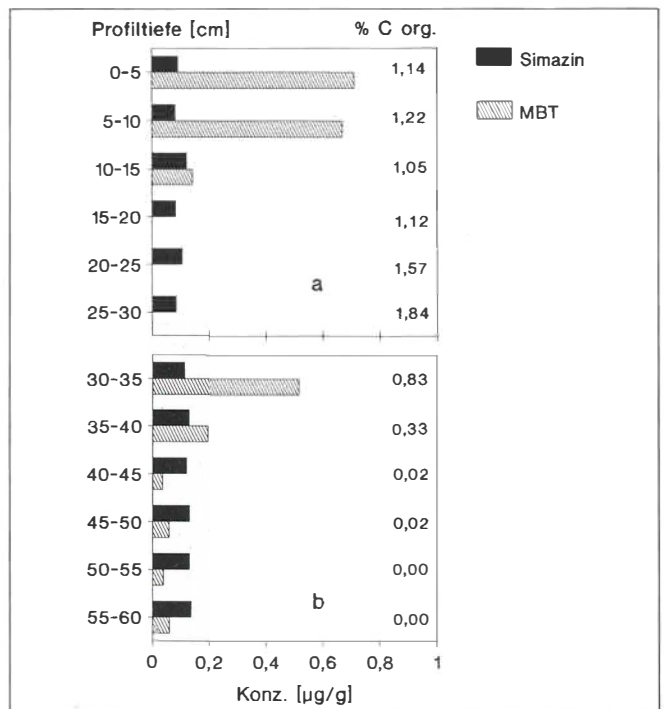


Abb. 4. Rückstandsgehalte von Simazin und Methabenzthiazuron (MBT) sowie Gehalte an organischem Kohlenstoff (% C_{org.}) in den Bodensäulen zu Versuchsende (a: 0–30, b: 30–60 cm Tiefe).

1 µg/kg. Methabenzthiazuron war im Oberboden bis zu einer Tiefe von 15 cm nachweisbar, der Hauptanteil befand sich in den oberen 10 cm (Abb. 4a). Im Unterboden trat entsprechend den C_{org.}-Gehalten eine abweichende Verteilung auf, und es konnte Methabenzthiazuron im Perkolat nachgewiesen werden (Abb. 4b, 3b). Aus den Gesamtrückständen und den wasserextrahierbaren Rückständen wurden als Maß für die Sorption Verteilungskoeffizienten (K_d-Werte) bestimmt.

Diese für ein fließendes System ermittelten Sorptionskonstanten unterscheiden sich prinzipiell von den aus Batch-Versuchen abgeleiteten Verteilungskoeffizienten. Für den Oberboden ergaben sich in Abhängigkeit von der Tiefe K_d -Werte für Methabenzthiazuron zwischen 21,5 und 29,4, für den Unterboden zwischen 2,2 und 16,6. Die erheblich höheren K_d -Werte im Oberboden weisen auf dessen größere Sorptionsfähigkeit hin und können auf die höheren Kohlenstoffgehalte zurückgeführt werden.

Bei den Ergebnissen des Säulenversuchs ist zu berücksichtigen, daß eine Bodensäule einen punktuellen Ausschnitt aus einer Fläche darstellt und damit nur bedingt repräsentativ für die Fläche ist. Auf die Problematik der Flächenvariabilität (z. B. C_{org} -Gehalte bzw. Sorptivität) wird an anderer Stelle eingegangen (BUNTE und PESTEMER, 1991).

Freilandversuch

Die Rückstandsgehalte für Simazin in der Ackerkrume an den einzelnen Probenahmeterminen sind in Abbildung 5 dargestellt. Trotz Einarbeitung war der Hauptanteil der Rückstände in 0–9 cm Bodentiefe lokalisiert. Spuren konnten bis zu einer Tiefe von 27 cm nachgewiesen werden, wobei eine Verschleppung bei der Probenahme nicht auszuschließen ist.

Zur Ermittlung der Verlustrate wurde für jeden Termin der Rückstandsgehalt als Summe für 0–30 cm Tiefe ermittelt und nach logarithmischer Transformation der Werte unter Annahme eines Abbaus nach Reaktion 1. Ordnung eine exponentielle Regressionsanalyse durchgeführt. Die daraus ermittelte DT-50 (disappearance time) beträgt 37 d und die DT-90 122 d. Aus den Gesamtrückständen und den wasserextrahierbaren Rückständen wurden K_d -Werte zwischen 0,8 und 2,9 berechnet, die für die oberen 9 cm in Abbildung 6 dargestellt sind. In allen drei Schichten zeigt sich eine Zunahme mit der Zeit. Auf der gleichen Fläche beobachtete BUNTE (1991) eine Zunahme der K_d -Werte für Simazin von 1,9 (4 d nach

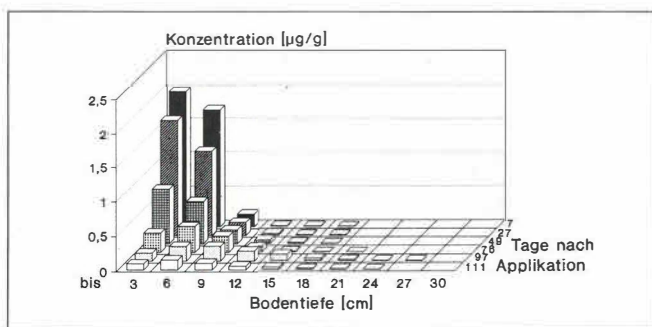
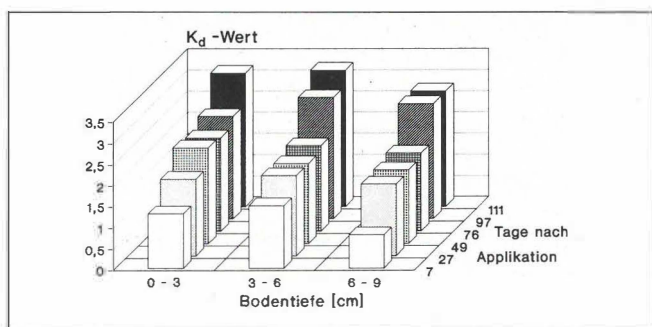


Abb. 5. Rückstandsgehalte von Simazin im Freilandversuch.

Abb. 6. Verteilungskoeffizienten (K_d -Werte) für Simazin in 3 Bodenschichten.



Applikation) auf 3,0 (105 d nach Applikation). In Labor-Sorptionsversuchen von PESTEMER (1984) mit vergleichbarem Boden stieg der K_d -Wert von Simazin bei einer Temperatur von 10 °C innerhalb von 120 Tagen von 1,3 auf 1,8.

Modell-Simulationen

Labor-Säulenversuch

Die Verlagerungsversuche dienten u. a. einer Überprüfung bestehender Simulationsmodelle zur Beschreibung der Verlagerungsvorgänge von PSM. Die üblicherweise eingesetzten Punktmodelle basieren zumeist auf der klassischen Konvektions-Dispersions-Gleichung unter Annahme einer linearen Gleichgewichtsadsorption sowie eines Abbaus nach Reaktion 1. Ordnung (z. B. CARSEL et al., 1985, WAGENET und HUTSON, 1987).

Die Berechnung der PSM-Verlagerung in Bodenmonolithen unter stationären Fließbedingungen wurde mit derartigen linearen „Chromatographie“-Modellen exemplarisch am Beispiel von Simazin für je eine Ober- und eine Unterbodenvariante durchgeführt. Zunächst wurden für die Konvektions-Dispersions-Gleichung die bestimmenden Transportparameter (Porenwasserfließgeschwindigkeit „ V “, Dispersionskoeffizient „ D_b “) anhand der Cl^- -Konzentrationsverläufe im Eluat mit Hilfe der zentralen Momente (ARIS, 1958) bestimmt. Im skelettreichen Unterboden weist die Cl^- -Durchbruchskurve (Abb. 8) eine für duales Fließverhalten (WILD und BABIKER, 1976) charakteristische Asymmetrie auf. Derartige Fließphänomene lassen sich mit einer Modifikation der Konvektions-Dispersions-Gleichung, dem sog. „Zwei-Regionen-Modell“ nach VAN GENUCHTEN und WIERENGA (1976), darstellen, in welchem das bodenwasserführende Porenvolumen „ Θ “ in eine mobile und eine immobile Region eingeteilt wird. Die mobile Fraktion „ Θ_m “ bezeichnet den Anteil des Porenwassers, der im Gegensatz zur immobilen, stagnierenden Region „ Θ_{im} “ direkt an der vertikalen Wasserbewegung teilhat. Die Transportparameter für das Zwei-Regionen-Modell wurden mit der Methode der kleinsten quadratischen Abweichung ermittelt. Die für eine Berechnung der Wirkstoff-Verlagerung notwendigen horizontspezifischen Sorptions- und zontspezifischen Sorptions- und Abbauparameter (K_d -Wert, Halbwertszeit „ τ “) entstammen unabhängig durchgeführten Batch- und Laborabbauversuchen (BUNTE, 1991). In Tabelle 2 sind die wesentlichen Modellparameter zur Berechnung der Cl^- - und Simazinverlagerung zusammengestellt.

Tab. 2. Modellparameter für die Simulation der Cl^- - und Simazinverlagerung in ungestörten Bodensäulen

		Oberboden (0–30 cm)	Unterboden (30–60 cm)
wasserführendes Porenvolumen	Θ [cm^3/cm^3]	0,27	0,25
	Θ_m/Θ	1,00	0,65
	Θ_{im}/Θ	0,00	0,35
Massentransferkoeffizient	α [d^{-1}]	0,00	0,02
Porenwasserfließgeschwindigkeit	V & V_m [cm/d]	4,56	7,63
Dispersionskoeffizient	D_b [cm^2/d]	2,59	7,00
Bodendichte	δ [g/cm^3]	1,32	1,58
Verteilungskoeffizient	K_d [cm^3/g]	1,22	0,48
Halbwertszeit	τ [d]	35,00	*

* = kein Abbau berücksichtigt

Die Abbildungen 7 und 8 zeigen den Vergleich zwischen den gemessenen und den simulierten Cl^- - und Simazingehalten im Perkolat („flußbezogene Konzentrationen“) des Ober- und Unterbodens als Funktion der Zeit. In beiden Monolithen werden die gemessenen Simazinausträge durch die linearen Chromatographie-Modelle unter den gegebenen hydraulischen und physiko-chemischen Bedingungen erheblich überschätzt. Zu sehr ähnlichen Ergebnissen kommen u. a. NORDMEYER et al. (1989) bei Verlagerungsversuchen mit Atrazin in ungestörten, 100 cm langen Löß-Bodensäulen. Auch hier werden Wirkstoffausträge mit einem vergleichbaren Modellansatz (Pesticide Root Zone Model – PRZM –, CARSEL et al., 1985) quantitativ erheblich überschätzt. Diese Diskrepanz wird u. a. auf eine Veränderung des K_d -Wertes mit der Zeit zurückgeführt. Allerdings führte die Berücksichtigung einer Zunahme des K_d -Wertes nicht zu einer wesentlichen Verbesserung der Übereinstimmung von gemessener und simulierter Wirkstoff-Durchbruchskurve. Die Ursache dieser systematischen Abweichung zwischen Messung und Simulation dürfte vielmehr in einer grundsätzlich fehlerhaften oder unvollständigen mathematischen Formulierung der bestimmenden Ad-/Desorptionsprozesse zu suchen sein.

Allgemein liegt den Chromatographie-Modellen die Annahme zugrunde, daß sich der Wirkstoff in seiner Geschwindigkeit um den Retardationskoeffizienten gegenüber dem Tracer verzögert durch das poröse Medium bewegt. Die Verteilung des Wirkstoffes auf die feste und flüssige Phase wird dabei durch den jeweiligen K_d -Wert bestimmt, der üblicherweise unter Gleichgewichtsbedingungen in Schüttelversuchen ermittelt wird. Die Annahme einer K_d -Wertspezifischen, linearen Verteilung des Wirkstoffes auf die feste und flüssige Phase impliziert, daß bei praktisch vollständiger Auswaschung der gelösten Phase, wie sie in den vorliegenden Verlagerungsversuchen erzielt wurde, auch die sorbierten Wirkstoffgehalte gegen Null streben. Tatsächlich wurden aber zu Versuchsende ca. 40 % (Oberboden) bzw. 60 % (Unterboden) des applizierten Wirkstoffgehaltes relativ gleichmäßig über die Tiefe verteilt als nicht wasserextrahierbare sorbierte Rückstände in den Monolithen nachgewiesen.

Dies legt die Vermutung nahe, daß sich die sorptive Matrix in mindestens zwei Fraktionen mit unterschiedlichen Austauschereigenschaften unterteilen läßt:

- eine Gleichgewichtsphase, in der Simazin wasserextrahierbar gebunden wird,
- eine gleichgewichtsferne, dynamische Phase mit deutlich verzögerter Gleichgewichtseinstellung und höherer Bindungsenergie (Extraktion mit organischen Lösungsmitteln).

Bei dieser Einteilung bleiben evtl. nicht extrahierbare Rückstände unberücksichtigt. Eine derartige Fraktionierung der sorptiven Matrix wurde bereits von anderen Autoren (z. B. BOESTEN und VAN DER PAS, 1987, VAN GENUCHTEN und WAGENET, 1989) in Form der „Zwei- bzw. Drei-Seiten-Modelle“ vorgeschlagen und z. T. erfolgreich in Freilandversuchen getestet (BOESTEN, 1987). In dieser Arbeit sollte die aufgestellte Sorptionshypothese mit dem Zwei-Seiten-Modell nach VAN GENUCHTEN und WAGENET (1989) überprüft werden. Für die Berechnung der Simazin-Verlagerung im Unterboden wurde dieser Modellansatz mit dem Zwei-Regionen-Modell (VAN GENUCHTEN und WIERENGA, 1976) gekoppelt und numerisch gelöst. Nach entsprechender Parameteroptimierung ergeben sich die in Abbildung 9 für beide Bodensäulen dargestellten Kurvenverläufe. Das Zwei-Seiten-Modell kann die im Perkolat gemessenen Simazingehalte in ihrem zeitlichen Verlauf quantitativ recht gut wiedergeben. Dies gilt auch für die hier nicht dargestellten Methanol-extrahierbaren

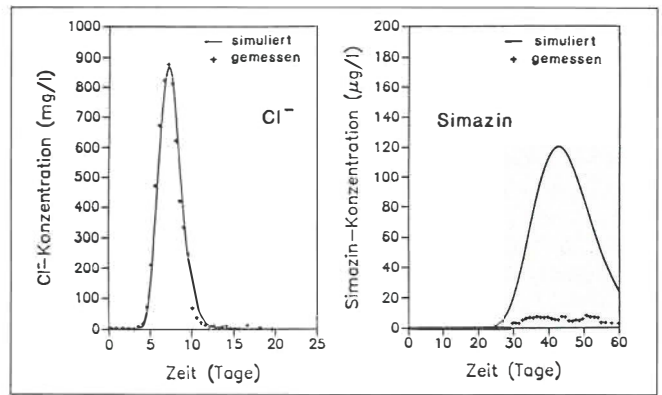


Abb. 7. Gemessene und simulierte Cl^- - und Simazingehalte im Perkolat einer ungestörten Bodensäule (0–30 cm Tiefe; lineares Chromatographiemodell).

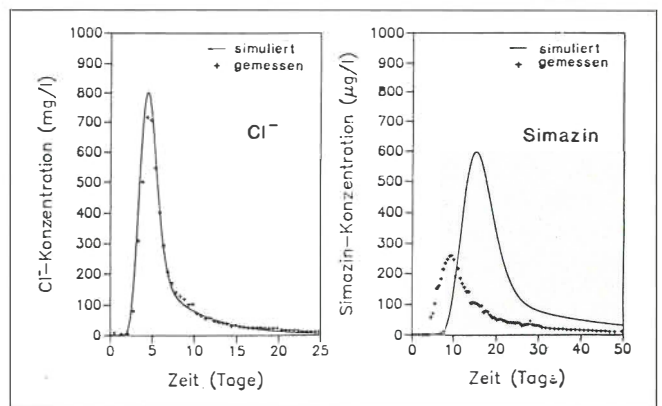


Abb. 8. Gemessene und simulierte Cl^- - und Simazingehalte im Perkolat einer ungestörten Bodensäule (30–60 cm Tiefe; lineares Chromatographiemodell).

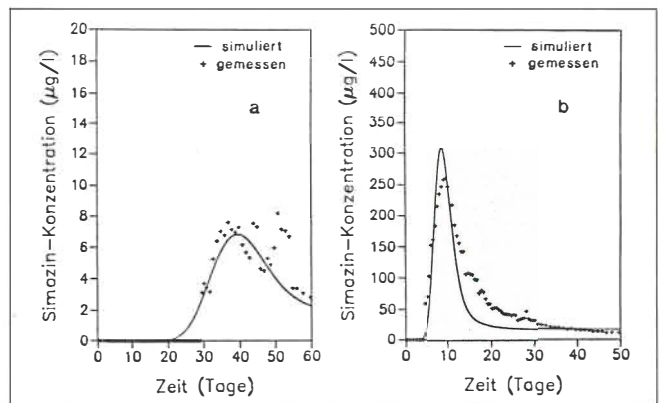


Abb. 9. Gemessene und simulierte Simazingehalte im Perkolat ungestörter, kontinuierlich berechneter Bodensäulen (a: 0–30, b: 30–60 cm Tiefe; teilweise dynamisches Transportmodell).

Simazin-Gehalte über die Tiefe zu Versuchsende. Aus der überwiegenden Bindung von Simazin in der nicht wasserextrahierbaren Form v. a. im Unterboden läßt sich schließen, daß die zweite Austauscherfraktion offenbar weniger mit der Humus- und/oder Ton-Komponente, sondern möglicherweise mit amorphen Fe-Oxiden und Hydroxiden korreliert.

Hinsichtlich der deutlich besseren Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation muß einschränkend erwähnt

werden, daß diese prinzipiell auch auf die größere Anzahl von zur Zeit nur durch Anpassung bestimmbarer Modellparameter zurückzuführen sein kann. Aufgrund der bis heute unsicheren Parameterbestimmung bei komplexeren Simulationsmodellen dürften auch die teilweise dynamischen Rechenmodelle derzeit nur eingeschränkt zu Prognosezwecken unter Freilandbedingungen geeignet sein. Die vorgestellten Verlagerungsstudien zielten jedoch weniger auf die Entwicklung praxisgerechter Simulationsmodelle als primär auf die Überprüfung der grundlegenden physikalischen Annahme häufig eingesetzter Modelle unter kontrollierten Laborbedingungen. In dieser Hinsicht ist festzuhalten, daß der lineare Gleichgewichtssorptionsansatz der klassischen Chromatographie-Modelle aus bodenphysikalischer Sicht die Prozesse der Ad-/Desorption von PSM an der Bodenmatrix unzulässig stark vereinfacht.

Trotz dieser Vereinfachung werden mit Hilfe derartiger Rechenansätze unter Praxisbedingungen im Feld häufig zufriedenstellende Simulationsergebnisse erzielt. Dies dürfte einerseits auf die meist nur geringe Einwaschungstiefe der PSM unter Freilandbedingungen zurückzuführen sein, so daß der wasserlösliche Anteil räumlich kaum von der festen gebundenen, Methanol-extrahierbaren Fraktion getrennt wird. Zum anderen erfaßt die Beprobung ausschließlich den Gesamtückstand im Boden; es erfolgt keine experimentelle Trennung zwischen der sorbierten und der sehr viel empfindlicheren gelösten Phase. So erzielten NORDMEYER et al. (1989) in ihren Verlagerungsversuchen mit Atrazin nach einer Korrektur der Sorptionskonstanten mit dem PRZM zwar eine befriedigende Wiedergabe der Gesamtwirkstoffgehalte über die Tiefe, nicht aber der Durchbruchkurven im Perkolat.

Freilandversuch

Das für die Simulation der PSM-Verlagerung im Freilandversuch eingesetzte Verlagerungsmodell von WALKER (1987), bei dem die Wasserbewegung durch ein Kaskadenmodell beschrieben wird, ist in der Handhabung einfacher als die für den Säulenversuch beschriebenen, auf der Konvektions-Dispersions-Gleichung beruhenden Modelle, da es keine Anpassung von Transportparametern erfordert.

Abbildung 10 zeigt einen Vergleich zwischen simulierten und gemessenen Werten für Simazin als Verteilung der Rück-

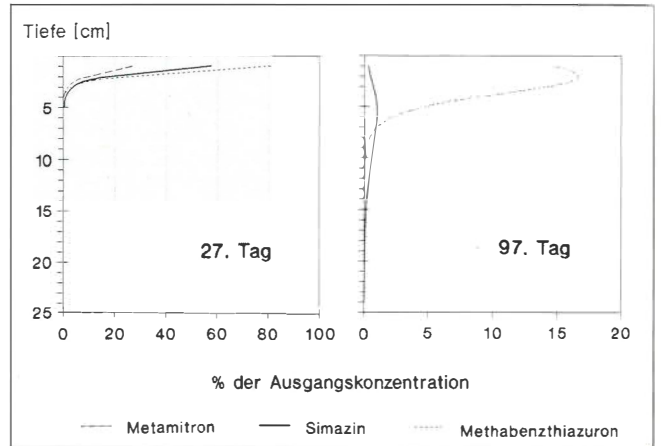


Abb. 11. Simulierte Rückstandsgehalte von Metamitron, Simazin und Methabenzthiazuron im Freiland (Verlagerungsmodell von WALKER, 1987).

standsgehalte in der Ackerkrume. Die effektive Sickerwassermenge betrug für den Versuchszeitraum von 111 Tagen 159 mm, wobei die Beregnung von 168 mm berücksichtigt wurde. 27 Tage nach der Applikation wird der Simazingehalt in den oberen 3 cm des Bodens durch die Simulation erheblich überschätzt, in den darunter liegenden Schichten dagegen unterschätzt. Diese Diskrepanz ist auf die Bodenbearbeitung nach der Applikation zurückzuführen, die in dem Modell nicht berücksichtigt werden kann. Am 97. Tag besteht hinsichtlich der Verteilung über die Tiefe eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Werten, wobei allerdings in allen Schichten der Simazingehalt durch die Simulation unterschätzt wird. Als mögliche Ursache kann eine Überschätzung der Abbaugeschwindigkeit unter Freilandbedingungen angenommen werden.

Abbildung 11 zeigt die Simulationsergebnisse für die drei Wirkstoffe im Vergleich. 27 Tage nach der Applikation zeigt sich bereits deutlich die unterschiedliche Persistenz der Wirkstoffe: Metamitron ist bereits zu 68 % abgebaut worden, während Methabenzthiazuron noch zu 92 % im Profil vorhanden ist. Nach 97 Tagen ist Metamitron vollständig abgebaut. Sima-

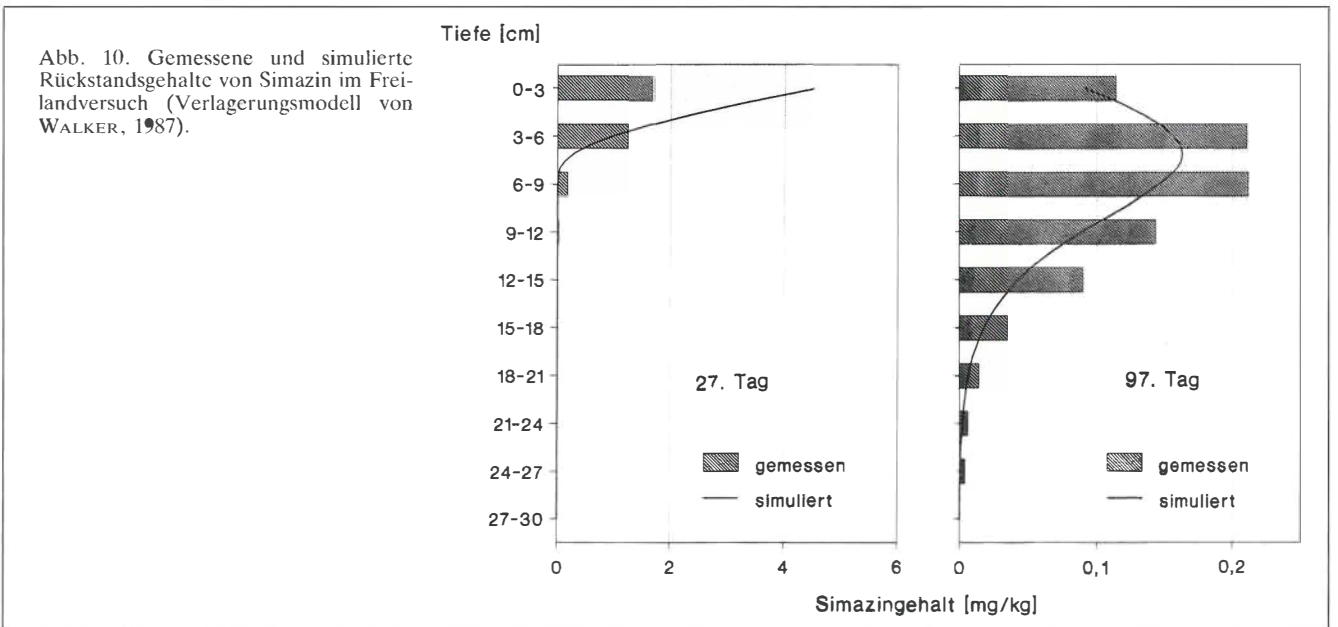


Abb. 10. Gemessene und simulierte Rückstandsgehalte von Simazin im Freilandversuch (Verlagerungsmodell von WALKER, 1987).

zin ist noch zu 9% vorhanden und in Spuren (0,006% der Ausgangskonzentration) bis in 24 cm Tiefe verlagert worden, während Methabenzthiazuron noch zu 64% vorliegt und in geringen Konzentrationen bis in 12 cm Tiefe verlagert worden ist. Die Simulationsergebnisse unterstreichen die Bedeutung des Abbaus für die Verlagerung (HERZEL, 1987). Trotz der im Säulenversuch nachgewiesenen großen Mobilität von Metamitron wird dieses aufgrund seiner geringen Persistenz nur bis in 4 cm Tiefe verlagert.

Für die Modellierung der PSM-Verlagerung unter Freilandbedingungen als praktische Entscheidungshilfe ist grundsätzlich zu fordern, daß die eingesetzten Rechenmodelle hinsichtlich ihrer Parameteranzahl und -bestimmung möglichst einfach gehalten werden. Die Frage nach dem zulässigen Grad der Vereinfachung hängt entscheidend von der Fragestellung ab.

In Abhängigkeit von der räumlichen Variabilität von Bodeneigenschaften ist die flächenhafte Beschreibung des PSM-Verhaltens häufig problematisch. Daher sollten künftig Modellansätze verwendet werden, die diese Heterogenität berücksichtigen. Entsprechende Modelle können dann als zusätzliches Instrument zur Prognose und Bewertung des PSM-Verhaltens in Boden und Grundwasser eingesetzt werden.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanzierten Sonderforschungsbereiches 179 „Wasser- und Stoffdynamik in Agrarökosystemen“ durchgeführt.

Literatur

- ADDISCOTT, T. M., and R. J. WAGENET, 1985: Concepts of solute leaching in soils: a review of modelling approaches. *J. Soil Sci.* **36**, 411–424.
- ARIS, R., 1958: On the dispersion of kinetic waves. *Proc. Royal Soc. London A* **245**, 268–277.
- BOESTEN, J. J. T. I., 1987: Modelling pesticide transport with a three site sorption model: a field test. *Netherlands J. Agric. Sci.* **35**, 315–324.
- BOESTEN, J. J. T. I., and L. J. T. VAN DER PAS, 1987: Modelling adsorption/desorption kinetics of pesticides in a soil suspension. *Soil Sci.* **146**, 221–231.
- BUNTE, D., 1991: Dynamik unterschiedlich persistenter Herbizide in Abhängigkeit von Bodeneigenschaften und Alter der Rückstände. Dissertation, Universität Hannover (in Vorbereitung).
- BUNTE, D., and W. PESTEMER, 1991: Vertikale und horizontale Variabilität bodenkundlicher Kenndaten und deren Einfluß auf das Verhalten von Herbiziden auf landwirtschaftlich genutzten Flächen (in Vorbereitung).
- CARSEL, R. F., L. A. MULKEY, M. N. LORBER, and L. B. BASKIN, 1985: The Pesticide Root Zone Model: a procedure for evaluating pesticide leaching threats to ground water. *Ecol. Modelling* **30**, 49–69.
- ELABD, H., and W. A. JURY, 1986: Spatial variability of pesticide adsorption parameters. *Environ. Sci. Technol.* **20** (3), 256–260.
- HANCE, R. J. (ed.), 1980: Interactions between herbicides and the soil. Academic Press, London.
- HERZEL, F., 1987: Einstufung von Pflanzenschutzmitteln aus der Sicht des Trinkwasserschutzes. *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd.* **39**, 97–104.
- MILDE, G., und P. FRIESEL (Hrsg.), 1987: Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel. – 5. Fachgespräch „Gewässer und Pflanzenschutzmittel“, Schr.-Reihe Verein WaBoLu **68**, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart/New York.
- MILDE, G., und U. MÜLLER-WEGENER (Hrsg.), 1989: Pflanzenschutzmittel und Grundwasser. Bestandsaufnahme, Verhinderungs- und Sanierungsstrategien. – 6. Fachgespräch „Gewässer und Pflanzenschutzmittel“, Schr.-Reihe Verein WaBoLu **79**, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart/New York.
- NORDMEYER, H., H. DIBBERN und W. PESTEMER, 1989: Tiefenverlagerung von Pflanzenschutzmitteln in Böden – Experimente und Modellansätze zur Simulation. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **59**, 447–452.
- PESTEMER, W., 1984: Untersuchungen zum Verhalten und zu Nebenwirkungen von Herbiziden im Boden. Habilitationsschrift, Universität Hannover.
- PESTEMER, W., and H. NORDMEYER, 1990: Modelluntersuchungen mit ausgewählten Pflanzenschutzmitteln im Bodenprofil im Hinblick auf die Beurteilung einer Grundwasserbelastung. *Mitt. Biol. Bundesanstalt Land- Forstwirtschaft. Berl.-Dahlem* **259**, 80 S.
- VAN GENUCHTEN, M. TH., and P. J. WIERENGA, 1976: Mass transfer studies in sorbing porous media: I. Analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **40**, 473–480.
- VAN GENUCHTEN, M. TH., and W. J. ALVES, 1982: Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation. *US Dep. Agric., Tech. Bull.* 1661. US Gov. Print Office, Washington, D.C.
- VAN GENUCHTEN, M. TH., and R. J. WAGENET, 1989: Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **53**, 1303–1310.
- WAGENET, R. J., and J. L. HUTSON, 1987: LEACHM: a model for simulating the leaching and chemistry of solutes in the plant root zone. *Water Resources Institute, NY (Continuum vol. 2)*.
- WALKER, A., 1987: Evaluation of a simulation model for prediction of herbicide movement and persistence in the soil. *Weed Res.* **27**, 143–152.
- WILD, A., and J. BABIKER, 1976: The asymmetric leaching pattern of nitrate and chloride in a loamy sand under field conditions. *J. Soil Sci.* **27**, 460–466.