

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Unkrautforschung, Braunschweig

Verhalten von Pflanzenschutzmitteln in Poren-Grundwasserleitern

Behaviour of plant protection products in porous aquifers

Von H. Nordmeyer und W. Pestemer

Zusammenfassung

Zur Beurteilung des Verhaltens von Pflanzenschutzmitteln (PSM) im Grundwasser wurden Sorptions- und Perkolationsversuche mit ausgewählten Pflanzenschutzmitteln (Atrazin, Simazin, Lindan) in verschiedenen Grundwasserleitermaterialien (Aquifersande) definierter Herkunft durchgeführt. Dadurch ist es möglich, Aussagen zum Ausbreitungsverhalten der Pflanzenschutzmittel und zu den Filter- und Puffereigenschaften der Aquifersande zu machen. So zeigte sich im gesättigten Fluß z. B. in den untersuchten schwach sorptiven Sanden ein höheres Rückhaltevermögen (Retardation) von Lindan (R_d -Wert um 2,0) als von Atrazin (R_d -Wert um 1,1). Damit breitet sich bei gleicher Fließgeschwindigkeit des Wassers Atrazin im Vergleich zu Lindan etwa doppelt so schnell aus. Das unterschiedliche Transportverhalten der beiden PSM konnte durch Sorptionsmessungen bestätigt werden. Höhere K_d -Werte von Lindan bewirkten bei den Transportversuchen eine stärkere Retardierung. Über eine Bilanzierung der zudotierten PSM konnten stärkere Verluste von Lindan gegenüber Atrazin nachgewiesen werden. Diese können auf Abbau und/oder Verdampfung zurückgeführt werden.

Abstract

To characterise the behaviour of selected pesticides (atrazine, simazine, lindane) in ground water, experiments in different aquifer sands with regard to retardation, sorption and percolation were done. Thereby it is possible to draw conclusions on the distribution and the filter and buffer capacity of sediments.

By sorption processes the distribution of the pesticides studied was retarded considering the flow distance of water. The experiments showed a higher retardation for lindane (R_d nearly 2.0) than for atrazine (R_d nearly 1.1). By the same water velocity the distribution of atrazine is twice faster than that of lindane. The differing transport behaviour of the pesticides in the sediment could be borne out by sorption experiments. Higher K_d -values of lindane showed a higher retardation in the sediment. By a balance of the added pesticides higher losses of lindane could be detected in contrast to atrazine. This can be explained by degradation and/or volatilization processes.

In der Bundesrepublik Deutschland werden Pflanzenschutzmittel (PSM) nach dem Pflanzenschutzgesetz (Anonym, 1986a) nur zugelassen, wenn sie u. a. keine schädlichen Auswirkungen auf das Grundwasser haben. Ergeben die Prüfungen im Zulassungsverfahren, daß ein Wirkstoff zur Versickerung neigt, so werden Anwendungsbeschränkungen z. B. in Form einer Wasserschutzgebietsauflage (W-Auflage) erteilt. Das Ziel dieser Anwendungsbeschränkungen ist es, die Grundwasserkontamination durch PSM zu verhindern, um eine gesicherte Trinkwasserversorgung aus Grundwasser entsprechend der novellierten Trinkwasserverordnung (Anonym,

1986b) gewährleisten zu können. Diese sieht vor, daß maximal 0,1 µg Pflanzenschutzmittel (Einzelwirkstoff) einschließlich der toxischen Hauptabbauprodukte pro Liter enthalten sein dürfen.

Pflanzenschutzmittel werden in der Landwirtschaft, im Gartenbau und auf Nichtkulturland hauptsächlich zur Unkrautbekämpfung großflächig eingesetzt. Bei der Anwendung gelangen die PSM je nach Anwendungszeitpunkt, Anwendungsgebiet und Applikationstechnik in unterschiedlichen Mengen auf und in den Boden. Hier unterliegen die Wirkstoffe vielfältigen Einflüssen und Wechselwirkungen mit der Bodenmatrix (PESTEMER, 1984). Im allgemeinen verbleiben die Wirkstoffe in der oberen Bodenschicht (Ackerkrume) und unterliegen dort Sorptions- sowie abiotischen und biotischen Abbauvorgängen.

Pflanzenschutzmittel können aber auch mit dem Sickerwasser in tiefere Bodenschichten verlagert werden. Die Höhe einer Kontamination ist abhängig von den chemisch-physikalischen Stoffeigenschaften, den Bodeneigenschaften sowie den Witterungseinflüssen. Grundsätzlich muß davon ausgegangen werden, daß die in ein aktives System (z. B. Bodenmatrix) eingebrachten Substanzen bei positiver klimatischer Wasserbilanz einer Tiefenverlagerung unterliegen. Eine Null-Verfrachtung ist, ebenso wie bei natürlich vorkommenden Substanzen, nicht zu erreichen. Die Verlagerung von PSM im Bodenprofil ist sehr eng mit dem Wasserhaushalt eines Standortes verknüpft. Abbildung 1 zeigt einen allgemeinen hydrologischen Kreislauf. Mit dem zirkulierenden Wasser können PSM z. B. über Oberflächenabfluß oder Grundwasserneubildung verfrachtet werden.

Die Frage einer möglichen Grundwasserkontamination durch flächenhaft eingesetzte PSM gewinnt zunehmend an Bedeutung. In den letzten Jahren sind aufgrund gezielter Probenahmen und einer verbesserten Analytik mit Nachweisgrenzen, die in vielen Fällen im ng/l-Bereich liegen, PSM im Grundwasser bzw. Trinkwasser nachgewiesen worden (z. B. COHEN et al., 1987; HURLE et al., 1987; FRIESEL et al., 1987; IPS, 1987; MILDE und FRIESEL, 1987; BGW, 1988, LWA, 1988). In der Bundesrepublik Deutschland wurden zunächst vorrangig Untersuchungen des Grundwassers auf Atrazin (Zulassung seit 1960), Simazin (Zulassung seit 1957), Dichlorpropan und Dichlorpropen durchgeführt. Es konnte besonders häufig das im Maisanbau eingesetzte Chlortriazin-Herbizid Atrazin im Grundwasser nachgewiesen werden. Dabei ist bisher in vielen Fällen nicht geklärt, unter welchen bodenkundlichen und hydrogeologischen Gegebenheiten es zu einer Grundwasserbelastung kommen kann.

Ist ein PSM aus einem sorptiven Oberboden (Ackerkrume) in tiefere Bodenschichten gelangt, so ist aufgrund der dort

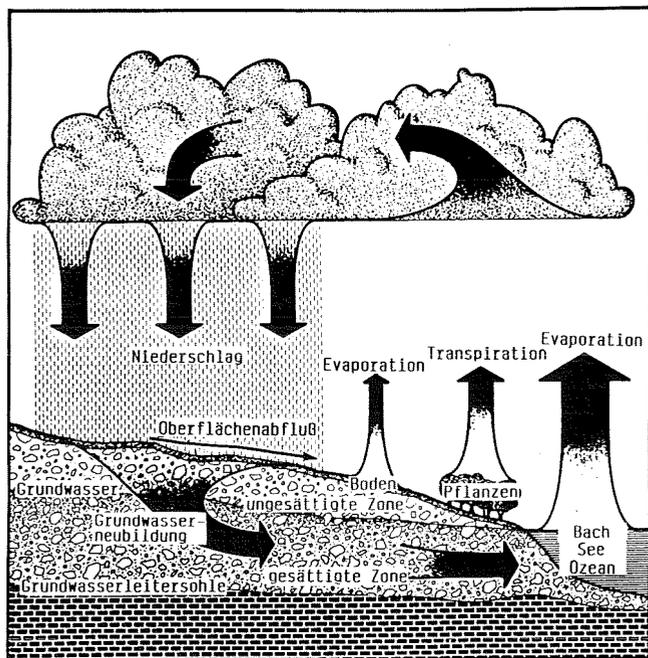
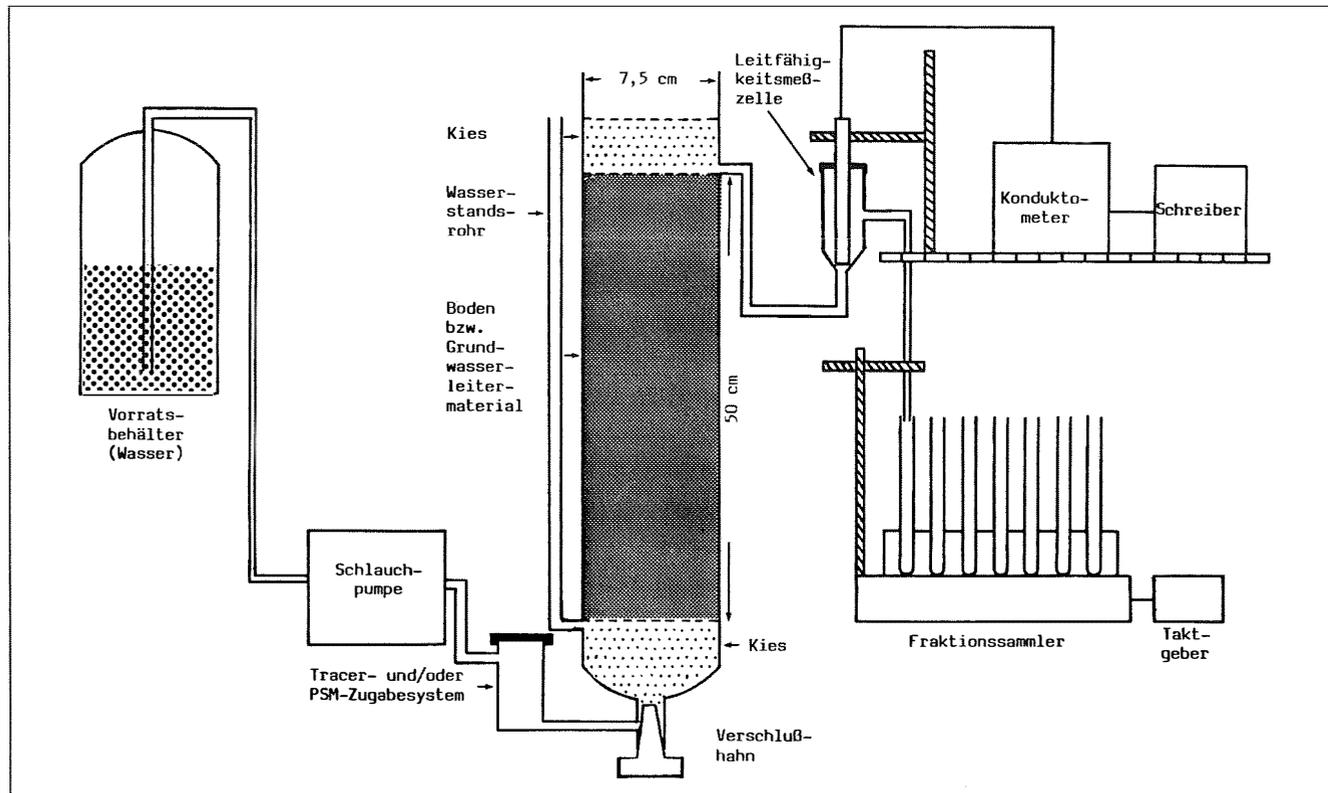


Abb. 1. Hydrologischer Kreislauf (nach Anonym, 1985).

vorliegenden Bodeneigenschaften und Milieubedingungen (z. B. geringer Humusgehalt, geringe mikrobielle Aktivität) ein Eintrag ins Grundwasser nicht auszuschließen. Während zum Verhalten von PSM in Oberböden umfangreiche Arbeiten vorliegen (z. B. MAAS et al., 1979; HANCE, 1980, 1984;

Abb. 2. Perkolationsapparatur zur Prüfung des Transportverhaltens von PSM im gesättigten Bereich.



PESTEMER, 1984; WALKER et al., 1984, CHENG et al., 1985), gibt es kaum Erkenntnisse zum Verhalten von PSM im Unterboden und Grundwasser (z. B. WEHTJE et al., 1983; NORDMEYER und PESTEMER, 1987; NORDMEYER und PESTEMER, 1989; PESTEMER et al., 1989). Mit dem Nachweis von PSM im Grundwasser stellt sich jedoch zunehmend die Frage nach dem Verhalten und Verbleib der PSM. Für den Transport der PSM im Grundwasser sind verschiedene Prozesse verantwortlich. Hierzu gehören Konvektion, Diffusion, Dispersion, Sorption, Lösungs- und Fällungsvorgänge sowie abiotische und biotische Abbauvorgänge. Die Konvektion, Diffusion und Dispersion bestimmen die Strömungsrichtung und die Verteilung von PSM in porösen Medien (Sand, Kies). alle anderen Prozesse führen in einer Aufweitung der „Belastungswolke“ (z. B. durch Sorption) und können unter dem Begriff Retardation zusammengefaßt werden; zudem kann eine Konzentrationsminderung (z. B. durch Abbau) eintreten. Bei ausreichend langer Fließstrecke kann es zu einer Verdünnung bis unterhalb der jeweils aktuellen Nachweisgrenze oder zu einer vollständigen Eliminierung der PSM kommen.

Methoden

Zur Charakterisierung des PSM-Verhaltens im Grundwasser wurden Sorptionsmessungen und Untersuchungen zur Ausbreitung ausgewählter PSM in Labormodellsäulen mit verschiedenen Aquifer-Sanden durchgeführt.

Für die Laborversuche wurden Aquifer-Sande aus dem Segeberger Forst (MATTHESS et al., 1985) und aus der Umgebung Braunschweigs verwendet. Die physikalischen und geochemischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Sorptionsstudien:

Mit den Aquifer-Sanden wurden Sorptionsversuche in Anlehnung an die Richtlinie der OECD (1981) durchgeführt. Je 20

Tab. 1. Charakteristische Eigenschaften der untersuchten Aquifer-Sande

Substrat	A	B	D	C
Herkunft	Segeberger Forst			Braunschweig
Körnung (%):				
Sand	97,0	97,6	91,7	97,9
Schluff	3,8	2,2	3,3	—
Ton	—	—	5,0	—
pH	4,4	8,0	2,9	7,3
C _{org.} (%)	0,07	0,06	5,96	0,03
Lagerung (d _B)	1,85	1,80	1,25	1,78

Tab. 2. Definition der Adsorptionskonstanten

$x/m = K_F \cdot C^{1/n}$
x/m = pro Gewichtseinheit Boden adsorbierte Stoffmenge bei der Gleichgewichtskonzentration C
$1/n$ = Konstante
K_F = FREUNDLICH-Konstante
$K_{oc} = \frac{K_F}{\% C_{org.}} \cdot 100$
K_{oc} = Adsorptionskonstante bezogen auf den Gehalt an organischer Substanz
$C_{org.}$ = Gehalt an organischer Substanz
$K_d = \frac{C_a (\mu\text{g/g})}{C_e (\mu\text{g/ml})}$
K_d = mittlerer Verteilungskoeffizient zwischen adsorbierter und in Lösung befindlicher Stoffmenge
C_a = $\mu\text{g PSM pro g Adsorbens}$
C_e = $\mu\text{g PSM pro ml Gleichgewichtslösung}$

ml PSM-Lösung wurden in 4 Konzentrationsstufen mit je 2 g Aquifer-Sand 16 Stunden bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt, anschließend zentrifugiert und ein aliquoter Teil der überstehenden klaren Lösung abpipettiert und auf PSM-Gehalte untersucht.

Die Beschreibung des Adsorptionsverhaltens der ausgewählten PSM (Atrazin, Simazin, Lindan) in dem untersuchten Konzentrationsbereich erfolgte durch Bestimmung der Konstanten K und 1/n aus der FREUNDLICH-Gleichung, der mittleren Adsorptionsrate sowie den mittleren Vergleichskoeffizienten (K_d -Wert) zwischen adsorbierter und in Lösung befindlicher PSM-Menge. Die Definition der verschiedenen Adsorptionskonstanten ist in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Transportversuche:

Zur Prüfung des Transportverhaltens von PSM im Grundwasser wurde die in Abbildung 2 dargestellte Perkolationsapparatur konstruiert. Die Apparatur besteht aus Ganzglas, so daß Fremdsorptionen der PSM (z. B. an Schlauchmaterialien) vermieden werden (PESTEMER und NORDMEYER, 1988).

Die Aquifer-Sande wurden entsprechend ihrer natürlichen Lagerungsdichte in die Säulenapparatur eingebaut. Der kontinuierliche Wasserstrom wurde mittels einer Schlauchpumpe erzeugt. Die PSM wurden punktuell zudosiert (Atrazin 200 μg , Lindan 100 μg). Zur Erfassung der Wasserbewegung wurde ein nahezu sorptionsinert Tracer (KCl) eingespeist. Die Bestimmung des Tracers im Perkolat erfolgte über die kontinuierliche Erfassung von Leitfähigkeitsänderungen mittels Sonde und Schreiber. Das Perkolat wurde über einen Fraktionssammler aufgefangen. Die mittlere Abstandsgeschwin-

digkeit des Wassers wurde auf 0,3 m/Tag eingestellt und entsprach damit den mittleren Fließgeschwindigkeiten in norddeutschen Porengrundwasserleitern (< 1 m/Tag). Weitere Einzelheiten zur Versuchsanordnung sind bei PESTEMER und NORDMEYER (1989) zu entnehmen. Für die Transportversuche wurden 2 PSM (Atrazin und Lindan) entsprechend ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften (PERKOW, 1983; BAIER et al., 1985) ausgewählt.

Um verschiedene Milieubedingungen des Grundwassers simulieren zu können, wurde zusätzlich mit pH-konditioniertem Wasser gearbeitet. Dazu wurde das Zuflußwasser mittels kontinuierlicher CO_2 -Zugabe auf pH 4,2 eingestellt.

Zur Beschreibung des Transportverhaltens der PSM in porösen Medien wurde aus den mittleren Abstandsgeschwindigkeiten des Wassers und der untersuchten PSM das Rückhaltevermögen (R_d -Wert) berechnet. Dabei ist die Retardierung ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der ein Stoff relativ zur Wasserbewegung transportiert wird.

Zu Versuchsende wurden die Säulen schichtweise beprobt und auf PSM-Rückstände am Feststoff untersucht. Über eine Bilanzierung (Perkolat, Feststoffwasser, Feststoff) wurden die Rückgewinne der zudosierten Wirkstoffmengen berechnet.

Probenaufbereitung und Analytik:

Die PSM-Rückstände wurden aus den Wasserproben der Sorptions- und Perkolationsversuche unter Verwendung eines BAKER-10-Extraktionssystems (Octadecyl-C18-Säulen) extrahiert. Zur Bestimmung der Gesamtrückstände im Sediment wurden 50 g Sediment mit einem Methanol-Wasser-Gemisch versetzt, geschüttelt, filtriert und anschließend mit Dichlormethan ausgerührt (Flüssig-flüssig-Verteilung). Die Bestimmung der PSM-Rückstände in den Extrakten erfolgte gaschromatographisch (Kapillarsäulen) mit den entsprechenden Detektoren (NFID oder ECD). Die Quantifizierung erfolgte über externe und interne Standards. Weitere Einzelheiten dazu sind bei PESTEMER (1989) beschrieben.

Ergebnisse

Sorptionsstudien:

Die Erfassung des Adsorptionsverhaltens der ausgewählten PSM gegenüber den verschiedenen Aquifer-Sanden erfolgte durch Bestimmung der K-Werte aus der Adsorptionsgleichung nach FREUNDLICH. Abbildung 3 zeigt beispielhaft die Adsorptionsisothermen von Simazin für die Substrate A und B sowie vergleichend für einen Oberboden (D). Zusätzlich wurde aus den K-Werten der verschiedenen Konzentrationsstufen ein mittlerer Verteilungskoeffizient (K_d) berechnet. In Tabelle 3

Tab. 3. Adsorptionsverhalten von Simazin an verschiedenen Substraten (A, B, D)

Substrat	A	B	D
FREUNDLICH-Konstanten			
K	0,39	0,25	15,17
1/n	0,67	0,60	0,85
Korrelationskoeffizient			
r	0,98	0,99	0,98
mittlere Adsorptionsrate			
%	7,28	4,70	70,02
s	1,78	1,27	3,98
mittlerer Verteilungskoeffizient			
K_d	0,80	0,50	23,87
s	0,23	0,14	3,98

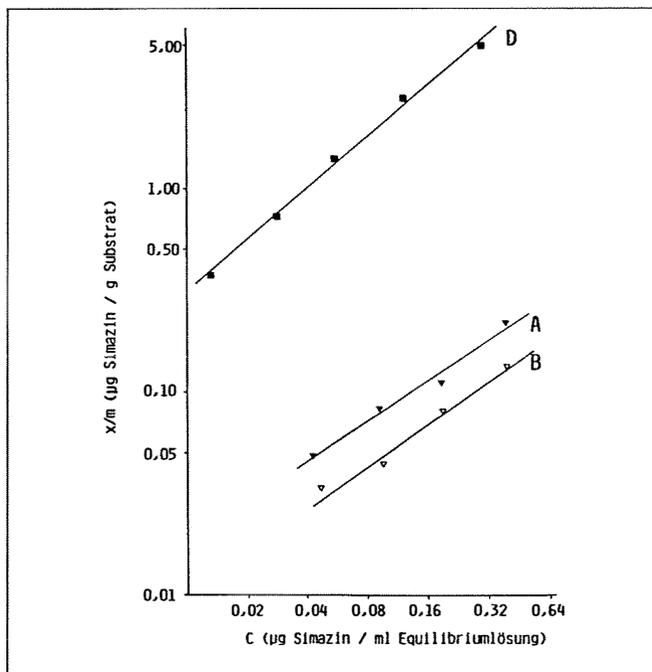


Abb. 3. Adsorptionsisothermen von Simazin an den Substraten A und B und einem Oberboden (D), siehe Tab. 1.

sind die FREUNDLICH-Konstanten K und $1/n$, die mittlere Adsorptionsrate sowie die mittleren Verteilungskoeffizienten aufgeführt. Im Vergleich zu dem Oberboden zeigte sich in den Substraten A und B eine deutlich geringere Adsorption (K -Werte 0,39 bzw. 0,25 gegenüber 15,17). In Abbildung 4 sind die Adsorptionskonstanten (K_d -Werte) von Atrazin, Simazin

und Lindan für die jeweiligen Aquifersande aufgeführt. Auch hier zeigten sich im Vergleich zu Untersuchungen mit Oberböden (PESTEMER, 1984) sehr niedrige K_d -Werte. Dies konnte auf sehr geringe Humusgehalte ($C_{org.}$ um 0,05 %) zurückgeführt werden. Das stärker lipophile Lindan zeigte gegenüber Atrazin eine stärkere Adsorption. Die K_d -Werte von Lindan lagen zwischen 0,7 und 1,2, die von Atrazin zwischen 0,1 und 0,6.

Transportversuche:

Zur Beurteilung des Transportverhaltens von PSM in fließenden Systemen (Grundwasser) wurden entsprechende Säulenversuche unter gesättigten Bedingungen durchgeführt.

Im Versuchszeitraum (8 Tage) wurde die Atrazinausbreitung gegenüber dem Tracer (= Wasserbewegung) kaum verzögert (Abb. 5), während es bei Lindan zu einer deutlichen Rückhaltewirkung (Retardation) kam. Auch das erste Auftreten von Atrazin im Perkolat verlief zeitlich parallel mit dem Tracer, dagegen trat bei Lindan eine Verzögerung von etwa 12 Stunden auf, die sich beim Durchgang der Maximalkonzentrationen noch verstärkte. Mit zunehmender Versuchsdauer war festzustellen, daß Lindan mit diesem sehr schwach sorptiven Substrat stärker sorbiert wurde als Atrazin. Es bildete sich ein ausgeprägter „Desorptions-Ast“, der zu einer lang andauernden Belastung des Perkolats führte.

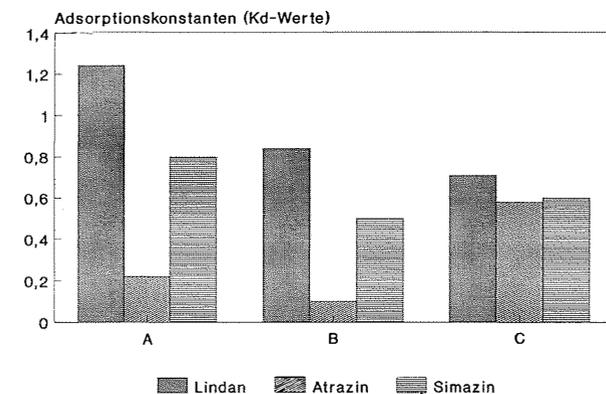
Aus dem Ausbreitungsverlauf von Atrazin und Lindan wurden die jeweiligen Retardierungsfaktoren berechnet, die für die drei untersuchten Sande in Abbildung 6 dargestellt sind.

Die Retardierung von Atrazin lag zwischen 1,1 und 1,2. Die Atrazinausbreitung erfolgte somit in diesen sorptionschwachen Substraten nahezu mit der Wasserbewegung. Eine stärkere Retardierung zeigte sich für Lindan (R_d -Werte von 1,8 bis 2,1). Damit breitete sich Lindan bei gleicher Fließge-

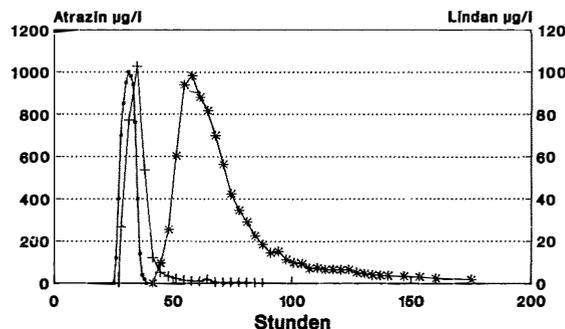
Abb. 4. Adsorptionsverhalten von Atrazin und Lindan an verschiedenen Substraten (A, B, C), siehe Tab. 1.

Abb. 5. Konzentrationsverlauf von Atrazin, Lindan und Tracer im Substrat B nach punktueller Zudosierung, siehe Tab. 1.

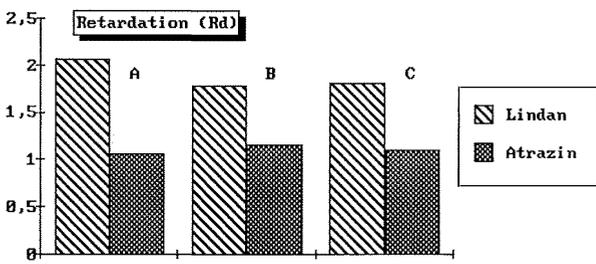
Abb. 6. Retardation von Atrazin und Lindan im Grundwasser (Substrate A, B, C), siehe Tab. 1.



④



⑤



⑥

Tab. 4. Bilanzierung von Atrazin und Lindan im Perkolationsversuch (Substrat A)

Wirkstoff		Lindan		Atrazin	
		1	2	1	2
Wasser:	µg AS/Perkolat	58,5	65,7	190,3	189,3
Feststoff:	µg AS/System	6,6	n. n.	1,7	n. n.
Summe:	µg AS	65,1	65,7	192,0	189,3
Zugabe:	µg AS	100,0	100,0	200,0	200,0
Verlust:	%	34,9	34,3	4,0	5,4

n. n.: nicht nachweisbar
AS: Aktivsubstanz

Tab. 5. Bilanzierung von Atrazin und Lindan im Perkolationsversuch (Substrat B, pH-konditioniert)

Substrat	pH-Wert Wasser	Verlust Lindan (%)	Verlust Atrazin (%)
B	6,0	26,4	7,0
B	4,2	16,9	7,2

schwindigkeit des Wassers z. T. nur halb so schnell entlang der Fließstrecke aus.

Zum Ende der Perkolationsversuche wurde der Feststoff in den Säulen schichtweise (10 cm) beprobt und auf PSM-Rückstände analysiert. Die im Perkolat, im Feststoffwasser und am Feststoff gemessenen Rückstände wurden bilanziert. Beispielhaft sind die Ergebnisse für das Substrat A in der Tabelle 4 zusammengefaßt. Dabei zeigten sich nur geringe Verluste für Atrazin (4,0 bzw. 5,4 %). Für Lindan wurden dagegen Verluste von 35 bzw. 34,3 % nachgewiesen. Die Ergebnisse der Untersuchungen mit dem Substrat B lagen in der gleichen Größenordnung.

Die Ergebnisse der Bilanzierung des Perkolationsversuchs mit pH-konditioniertem Wasser (Substrat B) sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die pH-Absenkung des Durchfließwassers von 6,0 auf 4,2 führte zu geringeren Lindanverlusten (26,4 und 16,9). Die Atrazinverluste blieben dagegen weitgehend unverändert (7,0 und 7,2). Eine statistische Absicherung war aufgrund der wenigen Wiederholungen nicht möglich.

Diskussion

Jedes Pflanzenschutzmittel weist charakteristische physikalisch-chemische Eigenschaften auf, die sein Verhalten im Boden und Grundwasser wesentlich mitbestimmen. Betrachtet man die jeweiligen Kenngrößen für Atrazin und Lindan, so zeigen sich deutliche Unterschiede (BAIER et al., 1985). Ferner sind für die Sorptionsstärke auch die Boden- bzw. Substrateneigenschaften von entscheidender Bedeutung (z. B. C_{org} -Gehalt oder Elektrolytkonzentration).

Das Ausbreitungsverhalten von PSM im Grundwasser ist von den spezifischen Milieubedingungen im Grundwasserleiter abhängig. Dabei wird die Stabilität der PSM sehr wesentlich vom pH-Wert beeinflusst (EDWARDS, 1966; EICHLER, 1983). So unterliegt z. B. Lindan im alkalischen Bereich einer zunehmenden Hydrolyse, während s-Triazine stärker im sauren Milieu hydrolysiert werden. Der mikrobielle Abbau von Atrazin ist bei pH-Werten < 6 gegenüber der chemischen Hydrolyse gering (BEST und WEBER, 1974; HILTBOLD und BUCHANAN, 1977).

Die Ergebnisse der Sorptions- und Transportversuche (Abb. 4 und 5) zeigen für Lindan im Vergleich zu Atrazin eine höhere Adsorption sowie Retardierung in den betrachteten Substraten. Daraus ist abzuleiten, daß die Verweilzeit von Lindan im Grundwasser bei vergleichbaren Fließgeschwindigkeiten höher ist als bei Atrazin. Im Vergleich zu Adsorptionsmessungen in humusreichen Oberböden (PESTEMER, 1984; HANCE, 1980; BRÜMMER et al., 1987) ist die Sorptivität der untersuchten Grundwasserleitermaterialien als gering einzustufen. Eine geringe Adsorption von PSM in Aquifer-Sanden konnte auch von WEHTJE et al. (1983) am Beispiel von Atrazin ermittelt werden.

Inwieweit jedoch die stationär ermittelten K_d -Werte für fließende Systeme (z. B. Grundwasser) allgemein gültig sind, kann erst in weiterführenden Untersuchungen geprüft werden. Grundsätzlich muß jedoch die Bewegung eines Stoffes bei K_d -Werten > 0 im Sediment gegenüber der Wasserbewegung verzögert sein.

Dies wird anhand von Ergebnissen der Transportversuche deutlich. In allen Fällen konnte eine Retardierung der Pflanzenschutzmittel ermittelt werden. Es kommt entlang der Fließstrecke durch Dispersions- und Sorptionsvorgänge in Abhängigkeit von den Stoffeigenschaften zur Aufweitung der „Kontaminationswolke“. Dieser bei einer Ausbreitung von PSM in fließenden Systemen festzustellende „Desorptions-Ast“ scheint als Beurteilungskriterium für eine mögliche langfristige Grundwasserkontamination daher von großer Bedeutung zu sein (PESTEMER und NORDMEYER, 1989).

Ob das Verhalten von Atrazin oder von Lindan im Grundwasser unter dem Gesichtspunkt einer Grundwassersanierung günstiger zu bewerten ist, bedarf weiterer Überlegungen. Ein gering retardierter Wirkstoff kann durch eine Grundwasserentnahme (z. B. mit Abwehrbrunnen) schnell aus dem Grundwasserkörper entfernt werden. Andererseits unterliegt ein stärker retardierter Wirkstoff über einen längeren Zeitraum den biotischen und abiotischen Abbaumechanismen im Grundwasserleiter, so daß eine höhere natürliche Eliminierung erfolgen kann.

Das Verhalten von PSM im Grundwasser wird neben den Stoffeigenschaften entscheidend von den spezifischen Milieubedingungen mitbestimmt (z. B. pH-Wert). Dies zeigte sich auch in den Perkolationsversuchen mit pH-konditioniertem Wasser. Während sich das Ausbreitungsverhalten von Atrazin nicht mit der pH-Verschiebung veränderte, zeigte sich bei Lindan eine stärkere Retardierung. Ob eventuell eine pH-abhängige Sorption für dieses unterschiedliche Retardierungsverhalten verantwortlich ist, kann aus den bisherigen Versuchen nicht abgeleitet werden. Nach Ergebnissen von BRÜMMER et al. (1987) besteht jedoch z. B. für Atrazin eine Abhängigkeit zwischen dem pH-Wert der Bodenlösung und den Adsorptionskonstanten (K_{oc}). Mit sinkenden pH-Werten erhöhen sich die Sorptionskonstanten, so daß mit einer zunehmenden Retardierung bei Transportvorgängen zu rechnen ist. Dies konnte jedoch in den Versuchen mit pH-konditioniertem Wasser für Atrazin nicht bestätigt werden.

Die Bilanzierung der zudotierten Wirkstoffmengen hat gezeigt, daß während der Transportvorgänge Wirkstoffverluste in unterschiedlicher Größenordnung auftreten. Ob es sich bei den Verlusten um Abbau und/oder Verdampfung handelte, konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. Erste Untersuchungen des Perkolatwassers auf Metaboliten deuten auf einen Abbau hin (PESTEMER et al., 1989). Aber auch Verluste durch Verdampfung können nicht ausgeschlossen werden. Dies zeigen Untersuchungen von MAAS et al. (1988) zur indirekten Abtrift.

Die Hauptgründe für eine Abnahme von PSM-Konzentrationen in Grundwassersedimenten sind in Adsorptions-, Dispersions- (longitudinale und transversale) und Abbauvorgängen zu sehen. WEHTJE et al. (1983) konnten für Atrazin einen geringen abiotischen Abbau zu Hydroxyatrazin feststellen. Ein mikrobieller Abbau konnte nicht nachgewiesen werden. Im allgemeinen verläuft ein Abbau unter den spezifischen Milieubedingungen eines Grundwasserleiters (niedrige Temperaturen, geringer Mikroorganismenbesatz, wenig organische Substanz) sehr langsam (PESTEMER et al., 1989). Erste Ergebnisse von Abbauprüfungen zeigten, daß Halbwertszeiten für Atrazin bei 10 °C von > 200 Tagen berechnet wurden (PESTEMER und NORDMEYER, 1989). Für Aldicarb und seine Hauptmetaboliten wurden in Modellversuchen Halbwertszeiten von > 2 Jahren ermittelt (MILES und DELFINO, 1985). Daraus wird deutlich, daß für eine natürliche Selbstreinigung eines Grundwasserleiters z. T. sehr lange Zeiträume angesetzt werden müssen. Es erscheint daher notwendig, Abbauprüfungen für die zur Versickerung neigenden PSM unter spezifischen Aquiferbedingungen zu bestimmen, um Aussagen über die zur Eliminierung notwendige Verweilzeit von PSM im Grundwasserkörper zu erhalten.

Insgesamt haben die Ergebnisse gezeigt, daß weitere umfangreiche Untersuchungen zum Transport- und Abbauverhalten von PSM im Grundwasser erforderlich sind, um Kontaminationsdauer und -höhe für verschiedene Wirkstoffe in definierten Grundwasserleitermaterialien beurteilen zu können. Grundsätzlich sollten jedoch zunächst die Vorgänge besser geklärt werden, die zum Eintrag der PSM in das Grundwasser führen.

Danksagung

Die Autoren danken dem Umweltbundesamt für die finanzielle Unterstützung der Untersuchungen. Ferner gilt der Dank Frau C. GLOTZ, Frau Chr. AHRENS und Frau I. LITTMANN für die sorgfältige Durchführung der Analysen.

Literatur

Anonym, 1985: Agriculture and groundwater quality. Council for Agricultural Science and Technology, Report 103.
 Anonym, 1986a: Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz - PflSchG), BGBl. I, 1505-1519.
 Anonym, 1986b: Trinkwasserversorgung (TrinkwV) vom 22. Mai 1986, BGBl. I, 760-773.
 BAIER, CH., K. HURLE und J. KIRCHHOFF, 1985: Datensammlung zur Abschätzung des Gefährdungspotentials von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen für Gewässer. DVWK Schriften 74.
 BEST, J. A., und J. B. WEBER, 1974: Disappearance of s-triazines as effected by soil pH using a balance-sheet approach. *Weed Sci.* **22**, 364-373.
 BGW, 1988: Vorkommen von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen in Brunnen-, Uferfiltrat-, Quellen- und Grundwasser. Bundesverband Gas Wasser.
 BRUMMER, G., und H. KUKOWSKI, 1987: Untersuchungen zur Ad- und Desorption von ausgewählten Chemikalien in Böden. UBA-Forschungsbericht 106 02 045/II.
 CHENG, H. H., und R. G. LEHMANN, 1985: Characterization of herbicide degradation under field conditions. *Weed Science* **33** (Suppl 2), 7-10.
 COHEN, S. Z., C. EIDEN und M. N. LORBER, 1986: Monitoring ground water for pesticides. ACS Symp. Ser. **315**, 170-196.
 COHN, S. Z., S. M. GREIFER, R. F. CARSLI und C. D. ENFIELD, 1984: Potential for Pesticide Contamination of Groundwater Resulting from Agricultural Uses. ACS Symp. Ser. **259**, 297-325.
 EDWARDS, C. A., 1966: Insecticide residues in soils. *Residue Rev.* **13**, 83-132.
 EICHLER, D., 1983: Physikochemische Eigenschaften, Verhalten und Analytik der HCH-Isomeren. In: Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. DFG-Forschungsbericht, Verlag Chemie, Weinheim.

FRIESEL, P., R. STOCK, B. AHLSDORF, J. KUNOWSKI, B. STEINER und G. MILDE, 1987: Untersuchung auf Grundwasserkontaminationen durch Pflanzenbehandlungsmittel - eine Bestandsaufnahme an ausgewählten Grundwasserlagerstätten. Umweltbundesamt, Materialien 3/87.
 HANCE, R. J. (ed.), 1980: Interactions between herbicides and the soil. Academic Press, London.
 HANCE, R. J., 1984: Herbicide residues in the soil: some aspects of their behaviour and agricultural significance. *Australian Weeds* **3**, 26-34.
 HILTBOLD, A. E., und G. A. BUCHANAN, 1977: Influence of soil pH on persistence of atrazine in the field. *Weed Sci.* **26**, 515-520.
 HURLE, K., H. GIESSL, und J. KIRCHHOFF, 1987: Über das Vorkommen einiger ausgewählter Pflanzenschutzmittel im Grundwasser. Schr.-Reihe Verein WaBoLu **68**, 169-190.
 IPS, 1987: Pflanzenschutzwirkstoffe und Trinkwasser. Ergebnisse einer Untersuchungsreihe der Pflanzenschutzindustrie.
 LOCH, J. P. G., und R. HOEKSTRA, 1987: Spuren von Pflanzenbehandlungsmitteln im Grundwasser - Konzeptionen und erste Ergebnisse von Labor- und Felduntersuchungen in Böden hoher Durchlässigkeit in den Niederlanden. Schr.-Reihe Verein WaBoLu **68**, 247-264.
 LWA, 1988: Pestizide im Gewässer. LWA-Materialien Nr. 2/88. Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen.
 MAAS, G., R. HÄNSCH und W. PESTEMER, 1979: Verfügbarkeit von Herbiziden für Kulturpflanzen (Rüben und Kartoffeln) und Herbizid-Rückstände im Boden. DFG-Abschlußbericht zum Schwerpunktprogramm „Verhalten und Nebenwirkungen von Herbiziden in Boden und Kulturpflanzen“, 82-89.
 MAAS, G., W. PESTEMER und G. KRASEL, 1988: Indirekte Abtrift (Verflüchtigung) von Herbiziden von Oberflächen. Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz, Sonderheft **XII**, 249-258.
 MATTHES, G., A. DAHMKE, M. FIC, M. ISENBECK, A. KÖLLING, A. PEKDEGER, J. SCHRÖTER und T. TAYLOR, 1985: Forschungsvorhaben zur Gruppierung und Definierung von Stoffen hinsichtlich ihres Transportes im Untergrund. UBA-Bericht Wasser 102 02 203/02. Teil A: Methoden-katalog.
 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.
 MILES, C. J., und J. J. DELFINO, 1985: Fate of aldicarb, aldicarb sulfoxide and aldicarb sulfun in Floridan Groundwater. *J. Agric. Food Chem.* **33**, 455-460.
 NORDMEYER, H., und W. PESTEMER, 1989: Untersuchungen an natürlichen Grundwassergerinnen und Laborsäulen für die Beurteilung der Grundwassergefährdung durch Pflanzenschutzmittel. Schr.-Reihe Verein WaBoLu **79**, 239-260.
 NORDMEYER, H., und W. PESTEMER, 1987: Charakterisierung verschiedener Bodenhorizonte im Hinblick auf das räumlich-zeitliche Ausbreitungsverhalten von Pflanzenschutzmitteln. Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. **55/1**, 403-408.
 OECD, 1981: OECD-Guideline for testing of chemicals (106), Adsorption/Desorption.
 PERKOW, W., 1979: Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Verlag Paul Parey.
 PESTEMER, W., 1984: Untersuchungen zum Verhalten und zu Nebenwirkungen von Herbiziden im Boden. Habilitationsschrift, Universität Hannover.
 PESTEMER, W., 1989: Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln (Triazine, Bromacil, Lindan) aus Boden und Wasser. Anwendungshinweise für das Baker-10-Extraktionssystem und Einmal-Trennsäulen. Fa. J. T. Baker Chemikalien, AN 234 (2/89).
 PESTEMER, W., und H. NORDMEYER, 1988: Sorption von ausgewählten Pflanzenschutzmitteln an unterschiedlichen Schlauchmaterialien. *Zbl. Bakt. Hyp.* **B 186**, 375-379.
 PESTEMER, W., und H. NORDMEYER, 1989: Modelluntersuchungen mit ausgewählten Pflanzenschutzmitteln im Boden und Grundwasser im Hinblick auf die Trinkwasserschutzproblematik. Umweltbundesamt, Forschungsbericht 102-0223/06, im Druck.
 PESTEMER, W., H. NORDMEYER und G. SCHOLZ, 1989: Abbauverhalten von Pflanzenschutzmitteln in Porengrundwasserleitern. Schr.-Reihe Verein WaBoLu **79**, 313-328.
 ROTH, M., 1987: Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel in Baden-Württemberg. Konzeption, Ergebnisse, Ausblick. Schr.-Reihe Verein WaBoLu **68**, 143-148.
 WALKER, A., und R. ALLEN, 1984: Influence of soil and environmental factors on pesticide persistence. British Crop Protection Council, Monograph No. 27, 89-100.
 WEHTJE, G. R., R. F. SPALDING, O. C. BURNSIDE, S. R. LOWRY und C. LEAVIT: Biological Significance and fate of atrazine under aquifer conditions. *Weed Science* **31**, 610-618.