

Institut für Radioagronomie

**Das Langzeitverhalten der Herbizid-
wirkstoffe Chloridazon und 2,4-DP-P
nach Praxisanwendung
in zwei verschiedenen Böden der
Bundesrepublik Deutschland**

Elmar Gatzweiler

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2900

ISSN 0944-2952

Institut für Radioagronomie Jül-2900

D 98 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 0 24 61 / 61 - 61 02 · Telefax : 0 24 61 / 61 - 61 03 · Telex : 8 33 556-70 kfa d

**Das Langzeitverhalten der Herbizid-
wirkstoffe Chloridazon und 2,4-DP-P
nach Praxisanwendung
in zwei verschiedenen Böden der
Bundesrepublik Deutschland**

Elmar Gatzweiler

The Long-Term Behaviour of the Herbicides Chloridazon and 2,4-DP-P After Application According to Good Agricultural Practice in Two Different Soils of the Federal Republic of Germany

SUMMARY

The long-term behaviour of the herbicides [4,5- ^{14}C]chloridazon and [phenyl-U- ^{14}C]2,4-DP-P was studied in lysimeters (profile depth 1.1 m) with a degraded loess soil (Parabraunerde - *CH1* and *DP1*) and a pseudogley brown soil (Pseudogley-Braunerde - *CH2* and *DP2*) over a two years period under field conditions. Chloridazon was applied by preemergence to sugar beets and 2,4-DP-P by postemergence to spring wheat. The crop husbandry was conducted in accordance with good agricultural practice in both crop rotations of sugar beets-winter wheat-winter barley (chloridazon for *CH1* and *CH2*) and spring wheat-winter barley-winter rape (2,4-DP-P for *DP1* and *DP2*). In addition, the degradation, metabolization and mineralization of the active ingredients (chloridazon for *CH3* and *CH4*; 2,4-DP-P for *DP3* and *DP4*) were studied in standardized experiments with both soils. Due to its particular significance as a chloridazon degradation product, [4,5- ^{14}C]metabolite B was observed in an 80-day degradation study (*MB1*, *MB2+S* and *MB2-S*) exclusively in the degraded loess soil. The most important results can be summarized as follows:

1. The ^{14}C -residues measured in the crops of the chloridazon-treated lysimeters (approx. 2 % of the applied radiocarbon for *CH1* and 3 % for *CH2*) were by a factor of 10 higher than those of the 2,4-DP-P-treated lysimeters (*DP1* and *DP2*). For both active ingredients the major part of the detected ^{14}C -activity was found in the treated crops (sugar beet and spring wheat) and also in the first subsequent crop (winter wheat) after chloridazon application. About one quarter of the radioactivity measured in the winter wheat straw (2.1 % of the applied radiocarbon, *CH2*) represented metabolite B.
2. The ^{14}C -residues 187 and 751 (*CH1*) or 748 (*CH2*) days after [^{14}C]chloridazon application amounted to 104.3 and 76.7 % respectively of the applied radiocarbon in the degraded loess soil (*CH1*) and 92.1 and 64.4 % respectively in the pseudogley brown soil (*CH2*). 103 and 776 days after [^{14}C]2,4-DP-P treatment, 39.9 and 19.2 % respectively (*DP1*) were still measured in the degraded loess soil and 51.2 and 27.4 % respectively (*DP2*) in the pseudogley brown soil.

During the 105-day degradation experiments, 6 % of the applied [^{14}C]chloridazon was mineralized to $^{14}\text{CO}_2$ in both soils (*CH3* and *CH4*). 62.4 % of the applied [^{14}C]2,4-DP-P was mineralized in the degraded loess soil (*DP3*) and 57.3 % in the pseudogley brown soil (*DP4*). The cumulative degradation curves of chloridazon do not display any significant

radioactivity in the degraded loess soil (*CH3*), and 33.7 % and 0.9 % respectively in the pseudogley brown soil (*CH4*).

6. 187 days after [^{14}C]chloridazon application the bound, unextracted residues were higher in the degraded loess soil (*CH1*) accounting for 67.8 % of the applied ^{14}C activity than in the pseudogley brown soil (*CH2*) accounting for 56.8 %. Upon completion of the lysimeter studies, 57.1 % and 41.0 % respectively of the applied radiocarbon were still bound. About half of the unextracted radioactivity was determined in the humic acid and in the humin fractions of both soils.

7.1 % (*CH1*) and 1.9 % (*CH2*) of the applied ^{14}C -activity were characterized as metabolite B using thin-layer chromatography by reextracting the radioactivity detected in the fulvic acids (0 - 30 cm soil depth, completion of the chloridazon lysimeter studies). Obviously the chloridazon degradation product was adsorbed or weakly bound to functional groups of the fulvic acids.

7. 18.8 % of the radiocarbon incorporated in the winter wheat straw (*CH2*) was mineralized in an 80-day degradation experiment with the degraded loess soil (*MB1*). The initial concentration of metabolite B was 0.017 μg per g of soil. 0.005 $\mu\text{g/g}$ metabolite B and 0.0005 $\mu\text{g/g}$ metabolite B-1 were found after an incubation of 80 days. This is equivalent to 28.2 and 2.7 % respectively of the ^{14}C -activity added to the soil as metabolite B. In further degradation studies, where 0.453 $\mu\text{g/g}$ [^{14}C]metabolite B was mixed into the degraded loess soil, 18.2 % of the applied radioactivity was released if unlabelled straw (*MB2 + S*) was added and 8.5 % if no straw (*MB2-S*) was added. At the end of the experiments, 34.0 % (*MB2 + S*) and 43.7 % (*MB2-S*) of the applied ^{14}C -activity was characterized as metabolite B, and 2.4 % and 1.6 % respectively as metabolite B-1. In the experiments with the addition of straw, more bound, unextracted residues were measured (56.8 % and 53.1 % of the applied radiocarbon, *MB1* and *MB2 + S*) than in the experiments without the addition of straw (45.7 %, *MB2-S*).

8. 103 and 776 days after [^{14}C]2,4-DP-P application approx. 0.5 (*DP1*) and 0.1 % of the applied radiocarbon (*DP2*) was determined as the active ingredient in soil. In the degradation experiments (*DP3* and *DP4*), 2,4-DP-P was not detectable after incubation for 105 days. 2,4-dichlorophenol as a degradation product of the active ingredient 2,4-DP-P was not measured by thin-layer chromatography in either the lysimeter (*DP1* and *DP2*) or the degradation experiments (*DP3* and *DP4*).

9. 103 and 776 days after [^{14}C]2,4-DP-P application, 31.1 % and 16.4 % respectively of the applied radiocarbon was detected in the degraded loess soil (*DP1*) as a non-extracted residue, and 44.3 % and 25.0 % respectively in the pseudogley brown soil

differences in $^{14}\text{CO}_2$ release between the soils. Due to the differing degradation rates of 2,4-DP-P, 12 days were required for a 50 % mineralization in the degraded loess soil and 32 days in the pseudogley brown soil.

3. The soils in the lysimeter studies were extracted with methanol (chloridazon) and acetonitrile/water (2,4-DP-P). Comparing the first soil samples (187 and 103 days respectively after application) with the samples taken after more than two years, the extractable radioactivity in the chloridazon-treated soils decreased from about one third to 13 (CH1) and 15 % (CH2) of the applied ^{14}C -activity and in the 2,4-DP-P-treated soils from 2.4 % (DP1) and 2.8 % (DP2) to approx. 0.6 %.

The extractability of radiocarbon of both chloridazon-treated soils (CH1 and CH2) was higher by a factor of 1.7 to 2.1 using a simulated soil solution (0.01 M CaCl_2) than a methanol extraction. The extraction of 2,4-DP-P-treated soils (DP1 and DP2) with a 0.01 M CaCl_2 -solution and acetonitrile/water showed only slight differences.

4. 187 days after chloridazon application, 0.7 % of the applied radioactivity was characterized as the active ingredient in the degraded loess soil (CH1) and 0.3 % in the pseudogley brown soil (CH2) using thin-layer chromatography. Upon completion of the study after two years, 0.3 % was measured as chloridazon in both soils.

Under controlled conditions, 4.3 % of the applied radiocarbon was characterized as chloridazon in the degraded loess soil (CH3) and 8.5 % in the pseudogley brown soil (CH4) after 105 days of incubation.

5. Apart from metabolite B known from the literature, a further degradation product of chloridazon was detected in the lysimeter and degradation experiments and identified with the aid of BASF AG: 5-amino-4-chloro-2-methyl pyridazin-3-one (metabolite B-1). Apparently a methyl group has been attached to the N(2)-position of metabolite B by microbial activity.

187 days after chloridazon treatment metabolite B and metabolite B-1 represented 43.2 and 1.3 % respectively of the applied radiocarbon in the degraded loess soil (CH1) and 46.6 and 1.2 % respectively in the pseudogley brown soil (CH2) (using a 0.01 M CaCl_2 extraction). The percentage of metabolite B was halved by the time of final sampling after 751 or 748 days, whereas the amount of metabolite B-1 increased to 2.0 % (CH1) and 1.6 % (CH2).

The quantities of metabolite B and metabolite B-1 extracted with methanol in the degradation experiments amounted to 27.4 % and 0.8 % respectively of the applied

(DP2). In both soils, three quarters of the non-extracted radioactivity was fixed in both the humic acid and humin fraction.

10. During the 2-year period of the lysimeter experiments 15 (CH1) and 28 % (DP1) of the annual precipitation (about 800 mm including irrigation) were collected as leachate from the degraded loess soil and 21 (CH2) and 38 % (DP2) from the pseudogley brown soil. The average dissolved carbon content was 46 (CH1) and 47 mg/l (DP1) in the leachates of the degraded loess soil and 27 (CH2) and 30 mg/l (DP2) in those of the pseudogley brown soil. The average inorganic carbon (TIC) content in the leachates of the degraded loess soil (42 and 44 mg/l) significantly exceeded the dissolved organic carbon (DOC) content (4 and 3 mg/l). In contrast, the leachates of the pseudogley brown soil contained more dissolved organic carbon (24 and 23 mg/l) than inorganic carbon (3 and 7 mg/l).

11. After [^{14}C]chloridazon application, 0.32 % of the applied radiocarbon was detected in all the collected leachates (239.4 mm) of the degraded loess soil (CH1) and 7.10 % in those (330.4 mm) of the pseudogley brown soil (CH2). Chloridazon was only characterized in the first collected leachate of the degraded loess soil (0.05 $\mu\text{g/l}$, 48 days after application). A maximum concentration of 3.0 $\mu\text{g/l}$ metabolite B (315 days after application) was measured in the leachates of the degraded loess soil (CH1), whereas 54.6 $\mu\text{g/l}$ metabolite B (687 days after application) was the maximum concentration in the leachates of the pseudogley brown soil (CH2). The highest metabolite B-1 concentration was 0.1 $\mu\text{g/l}$ (315 and 624 days after application for CH1) and 3.1 $\mu\text{g/l}$ (687 days after application for CH2). On the whole, 0.22 (CH1) and 5.50 % of the applied radiocarbon (CH2) represented metabolite B and 0.01 and 0.25 % respectively metabolite B-1.

12. After [^{14}C]2,4-DP-P application, the radioactivity measured in the leachates (483.9 mm) of the degraded loess soil (DP1) amounted to 0.14 % of the applied radioactivity and in those (654.0 mm) of the pseudogley brown soil (DP2) to 0.31 %. 2,4-DP-P and 2,4-dichlorophenol were not characterized in any leachate above the quantification limit of 0.007 and 0.005 $\mu\text{g/l}$ respectively using thin-layer chromatography.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	9
2	LITERATURÜBERSICHT	11
2.1	Verhalten des Herbizidwirkstoffs Chloridazon in der Umwelt	11
2.2	Verhalten des Herbizidwirkstoffs 2,4-DP-P in der Umwelt	16
3	MATERIAL UND METHODEN	22
3.1	Wirkstoffe	22
3.1.1	Chemisch-physikalische Eigenschaften des Wirkstoffs Chloridazon	22
3.1.2	Chemisch-physikalische Eigenschaften des Wirkstoffs 2,4-DP-P	23
3.2	Böden	24
3.2.1	Bodentypen	24
3.3	Versuchseinheiten	26
3.3.1	Lysimeterversuch	27
3.3.2	Abbauversuch	28
3.4	Durchführung der Lysimeterversuche	29
3.4.1	Applikationstechnik	29
3.4.2	Ackerbauliche Maßnahmen	30
3.4.3	Niederschlag und Zusatzberegung	33
3.4.4	Probenahme und Probenaufbereitung	33
3.4.4.1	Pflanzen	33
3.4.4.2	Boden	34
3.4.4.3	Sickerwasser	37
3.4.5	Extraktion	37
3.4.5.1	Pflanzen	38
3.4.5.2	Boden	38
3.4.5.3	Sickerwasser	41

3.5	Durchführung der Abbauprobungen	43
3.5.1	Applikation der ^{14}C -markierten Substanzen und Inkubation	43
3.5.2	CO_2 -Adsorption	44
3.5.3	Bodenextraktion	44
3.6	Bestimmung der Radioaktivität und der Wirkstoffe bzw. deren Metaboliten	45
3.6.1	Radioaktivitätsmessung	45
3.6.2	Radiodünnschichtchromatographischer Nachweis der Wirkstoffe und deren Metaboliten	46
3.7	Auswertung und Statistik	48
3.8	Zusätzliche Untersuchungen des Bodens und des Sickerwassers	49
3.8.1	Mikrobiologische Aktivität des Bodens	49
3.8.2	Bestimmung des gelösten Kohlenstoffs im Sickerwasser	49
4	ERGEBNISSE	51
4.1	Lysimeterversuche mit [^{14}C]Chloridazon	51
4.1.1	Ausbringung von [^{14}C]Chloridazon zu Zuckerrüben	51
4.1.2	Untersuchung der Pflanzen	51
4.1.2.1	Radioaktivität und Wirkstoffäquivalente im Pflanzenmaterial	51
4.1.3	Untersuchung des Bodens	55
4.1.3.1	Vertikale Verteilung der Radioaktivität im Bodenprofil	55
4.1.3.2	Methanol-Extraktion der ^{14}C -markierten Verbindungen und deren dünnschichtchromatographischer Nachweis	56
4.1.3.3	CaCl_2 -Extraktion der ^{14}C -markierten Verbindungen und deren dünnschichtchromatographischer Nachweis	62
4.1.3.4	Vergleich der Ergebnisse der Methanol- und CaCl_2 -Extraktion	66
4.1.3.5	Streuung der Radioaktivität in den Unterbodenschichten	68
4.1.3.6	^{14}C -markierte Verbindungen im wurzelnahen Boden und deren dünnschichtchromatographischer Nachweis	72

4.1.4	Untersuchung des Sickerwassers	73
4.1.4.1	Bildung von Sickerwasser und der Gehalt an gelöstem Kohlenstoff	73
4.1.4.2	Austrag von ^{14}C -markierten Verbindungen mit dem Sickerwasser und deren dünnschichtchromatographischer Nachweis	75
4.1.5	Bilanzierung der Radioaktivität in den [^{14}C]Chloridazon-behandelten Lysimetern	80
4.2	Abbauversuche mit [^{14}C]Chloridazon und [^{14}C]Metabolit B	82
4.2.1	Applikation	82
4.2.2	Mineralisation der ^{14}C -markierten Verbindungen	83
4.2.3	Umwandlung der ^{14}C -markierten Verbindungen im Boden	86
4.3	Lysimeterversuche mit [^{14}C]2,4-DP-P	89
4.3.1	Ausbringung von [^{14}C]2,4-DP-P zu Sommerweizen	89
4.3.2	Untersuchung der Pflanzen	89
4.3.2.1	Radioaktivität und Wirkstoffäquivalente im Pflanzenmaterial	89
4.3.3	Untersuchung des Bodens	92
4.3.3.1	Vertikale Verteilung der Radioaktivität im Bodenprofil	92
4.3.3.2	Acetonitril/Wasser-Extraktion der ^{14}C -markierten Verbindungen und deren dünnschichtchromatographischer Nachweis	94
4.3.3.3	CaCl_2 -Extraktion der ^{14}C -markierten Verbindungen	99
4.3.4	Untersuchung des Sickerwassers	101
4.3.4.1	Bildung von Sickerwasser und der Gehalt an gelöstem Kohlenstoff	101
4.3.4.2	Austrag von ^{14}C -markierten Verbindungen mit dem Sickerwasser und deren dünnschichtchromatographischer Nachweis	103
4.3.5	Bilanzierung der Radioaktivität in den [^{14}C]2,4-DP-P-behandelten Lysimetern	107
4.4	Abbauversuche mit [^{14}C]2,4-DP-P	109
4.4.1	Applikation	109
4.4.2	Mineralisation von [^{14}C]2,4-DP-P	109
4.4.3	Umwandlung von [^{14}C]2,4-DP-P im Boden	111
4.5	Mikrobiologische Aktivität der Böden	111

5	DISKUSSION	113
5.1	Verhalten von Chloridazon und 2,4-DP-P im Boden	113
5.1.1	Aufnahme der Radioaktivität durch die Pflanzen	113
5.1.1.1	Rückstände in Pflanzen nach [¹⁴ C]Chloridazon-Applikation	116
5.1.1.2	Rückstände in Pflanzen nach [¹⁴ C]2,4-DP-P-Applikation	118
5.1.2	Umwandlung- und Bindungsprozesse im Boden	120
5.1.2.1	Der Herbizidwirkstoff Chloridazon	121
5.1.2.2	Das Chloridazon-Abbauprodukt Metabolit B	129
5.1.2.3	Der Herbizidwirkstoff 2,4-DP-P	130
5.1.3	Verlagerung von ¹⁴ C-markierten Substanzen und Auswaschung mit dem Sickerwasser	134
5.1.3.1	Verlagerung der [¹⁴ C]Chloridazon-Rückstände im Boden	135
5.1.3.2	Verlagerung der [¹⁴ C]2,4-DP-P-Rückstände im Boden	138
5.2	Abschießende Gegenüberstellung und Beurteilung	139
6	ZUSAMMENFASSUNG	144
7	LITERATURVERZEICHNIS	148
8	ANHANG	173

1 EINLEITUNG

Ein wichtiger Baustein der durch hohe Intensität gekennzeichneten Landwirtschaft ist der chemische Pflanzenschutz. Im Vergleich der siebziger mit den achtziger Jahren war in der Bundesrepublik Deutschland eine deutliche Steigerung der ausgebrachten Wirkstoffmengen zu verzeichnen (*HILDEBRANDT et al.*, 1990). Aus ökologischen (*WIJNANDS und BAUMANN*, 1990; *WILDENHAYN und LEHRKE*, 1992) und ökonomischen Gründen (*CHAPPUIS und STEFFEN*, 1989) wurde in den vergangenen Jahren über Möglichkeiten nachgedacht, den chemischen Pflanzenschutz zu reduzieren. Der integrierte Pflanzenbau sieht eine Vielzahl von alternativ einsetzbaren, pflanzenbaulichen Maßnahmen vor, um eine ökologisch ausgerichtete Pflanzenproduktion unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Erfordernisse zu gewährleisten (*FÖRDERGEMEINSCHAFT INTEGRIERTER PFLANZENBAU*, 1991). Neben der Einsparung von Pflanzenschutzmitteln durch verminderte Aufwandsmengen, Teilflächen-, Saatgutbehandlung etc. (*HURLE*, 1989) können auch computergestützte Simulations- und Entscheidungsmodelle (*BLÖNNINGEN et al.*, 1990; *GARVERT et al.*, 1990; *KUHLMANN und MÜHE*, 1990; *PESTEMER et al.*, 1990; *RÖBLER und REINER*, 1990) durch eine genauere und umfassendere Planung der pflanzenbaulichen Maßnahmen zum gewünschten Ziel führen. Auch die Förderung des Abbaus von Pflanzenschutzmittel-Rückständen im Boden wie z.B. die Einarbeitung von Ernterückständen, Zwischenfruchtanbau etc. tragen zur Optimierung des chemischen Pflanzenschutzes bei (*FÜHR et al.*, 1992). Es steht jedoch außer Frage, daß trotz aller Bemühungen um Reduzierung auf den Einsatz von Pflanzenschutzmitteln zur Sicherung einer ausreichenden und qualitativ hochwertigen Nahrungsmittelerzeugung nicht verzichtet werden kann (*YOUNG*, 1987; *CLAUSEN*, 1991; *FINNEY*, 1991). Somit ist es wichtig, daß die mit der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln verbundenen Vorteile wie auch die Risiken realistisch bewertet werden (*MOHR*, 1991; *PFLÜGER*, 1991).

Nach *KORFF* (1992) wird die zunehmende Bedeutung ökologischer Fragen im Wandel des öffentlichen Bewußtseins, dem Ausbau des Umweltrechts und einem ökologischen Kurswechsel in der Industrie sichtbar. Die Reinheit des Trinkwassers, das zu über 70 % aus Grundwasser gewonnen wird (*MILDE und FRIESEL*, 1987), war nach Funden von Pflanzenschutzmittelspuren für die Öffentlichkeit von herausragendem Interesse (*ROBERTS*, 1991). Im Jahre 1986 wurde das Pflanzenschutzgesetz (*BUNDESREGIERUNG*, 1986) erlassen, das den Naturhaushalt und damit auch das Grundwasser zum Schutzgut erklärte. In der Trinkwasserverordnung (*BUNDESMINISTERIUM FÜR JUGEND, FAMILIE UND GESUNDHEIT*, 1986) wurden Grenzkonzentrationen für Pflanzenschutzmittel von 0.1 µg/l einer Einzelsubstanz und 0.5 µg/l als Summe verschiedener Verbindungen im Trinkwasser festgeschrieben. Die extrem niedrigen Gehalte machen deutlich, welche hohen Anforderungen

gen an die Sicherheit der Pflanzenschutzmittel gestellt werden müssen (KLEIN et al., 1992).

Die Kombination von Lysimeterstudien mit der ^{14}C -Tracertechnik hat sich als ein geeignetes Versuchssystem erwiesen, das eine langfristige Untersuchung des Verhaltens von Pflanzenschutzmitteln unter Freilandbedingungen zuläßt (FÜHR et al., 1991). Für die Registrierung von Pflanzenschutzmitteln sind von der Biologischen Bundesanstalt als Genehmigungsbehörde Lysimeterstudien vorgesehen, um die Verlagerung von Wirkstoffen in den Untergrund beurteilen zu können. Durch die BBA-Richtlinie, Teil IV 4-3 (BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, 1990) wird die Durchführung dieser Versuche standardisiert. Die vorliegenden Untersuchungen wurden gemäß dieser Richtlinie durchgeführt. Zusätzlich zum vorgeschriebenen Sandboden (Sandige Pseudogley-Braunerde) wurde auch eine Typische Parabraunerde eingesetzt.

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist es, das Langzeitverhalten der Herbizidwirkstoffe [^{14}C]Chloridazon und [^{14}C]2,4-DP-P in Lysimetern unter Freilandbedingungen zu untersuchen. Von besonderem Interesse sind neben der Aufnahme von ^{14}C -markierten Verbindungen durch die Pflanzen die Umwandlungs- und Bindungsprozesse im Boden sowie die Verlagerung in der Bodenlösung bis hin zur Auswaschung aus dem 1.1 m tiefen Bodenmonolithen. Die eingesetzten Bodentypen wurden durch die Bestimmung der mikrobiologischen Aktivität in unterschiedlichen Bodentiefen und durch Messung der Gehalte gelöster Kohlenstoffverbindungen in den Sickerwässern näher charakterisiert.

In standardisierten Abbaustudien wurde das Potential der Böden zur Umwandlung und Bindung der Herbizidwirkstoffe und besonders zu deren Mineralisierung unter konstanten Versuchsbedingungen überprüft.

Die besondere Bedeutung des Chloridazon-Abbauprodukts Metabolit B stellte sich im Verlauf der Lysimeterversuche heraus. Deshalb wurde das Verhalten dieser Substanz in verschiedenen Abbaustudien untersucht.

2 LITERATURÜBERSICHT

2.1 Verhalten des Herbizidwirkstoffs Chloridazon in der Umwelt

Der Wirkstoff Chloridazon (Tab. 1, Seite 22) wurde von *FISCHER* im Jahr 1962 als Rübenherbizid vorgestellt. Er gehört zur Wirkstoffgruppe der Diazine (*KOCH* und *HURLE*, 1978). Chloridazon wird in der landwirtschaftlichen Praxis unter dem Handelsnamen Pyramin WG ¹⁾ zur Bekämpfung von zweikeimblättrigen Unkräutern sowie flachkeimenden Ungräsern in Zucker- und Futterrüben im Vorsaats-, Vorauf- und Nachaufverfahren eingesetzt (*BASF*, 1986a). Der herbizide Wirkungsgrad wird nach *BEHRENDT* und *KLAABEN* (1975) durch Temperaturen über 15 °C sowie durch eine optimale Bodenfeuchte nach der Spritzung begünstigt. Die Selektivität des Herbizids Pyramin ist bei Anwendung im Voraufverfahren weitestgehend unabhängig von der Witterung und der Bodenart, wie *BEINHAEUER* et al. (1964) sowie *BEHRENDT* und *KLAABEN* (1975) in Feld- und Gewächshausversuchen feststellten. Allerdings folgerte *DOBROVICH* (1981 und 1983) aus Klimakammerversuchen, daß niedrige Temperaturen und hohe Luftfeuchte nach praxisüblicher Chloridazon-Spritzung zu erhöhten Ausfällen bei keimenden Zuckerrüben führen können.

Die Wirkstoffaufnahme kann sowohl über die Wurzel (*ESHEL* und *SOMPOLINSKI*, 1970) als auch über das Blatt erfolgen (*STEPHENSON* und *RIES*, 1967). Nach Absorption über die Wurzel wird der Wirkstoff mit dem Xylemsaft gleichmäßig im Sproß verteilt, bei der Aufnahme über das Blatt findet jedoch keine nennenswerte Verlagerung statt (*FRANK* und *SWITZER*, 1969a). Die phytotoxische Wirkung von Chloridazon resultiert aus der Hemmung der Hill-Reaktion und der Photosynthese (*HILTON* et al. 1969; *OORSCHOT*, 1970). Die Toleranz von Beta-Rüben gegenüber Chloridazon wird im Vergleich zu anderen Pflanzen durch Mechanismen hervorgerufen, die verhindern, daß der Wirkstoff im Sproß eine phytotoxische Konzentration erreicht (*STEPHENSON* und *RIES*, 1967). In der Literatur werden verschiedene Einflußfaktoren diskutiert: In den ersten Untersuchungen stellten *BURGER* (1967), *RIES* et al. (1968) sowie *STEPHENSON* und *RIES* (1969) übereinstimmend fest, daß Chloridazon in der Zuckerrübe rasch metabolisiert wird, indem das N-Glucosid des Wirkstoffs (Metabolit A) gebildet wird. Dies stellt nach *TRAUB* (1976) aber nicht den eigentlichen Grund für die Toleranz der Zuckerrübe dar, da steril aufgezogene Zuckerrüben Chloridazon nur geringfügig abbauen. Er macht die insgesamt langsamer verlaufende Aufnahme des Wirkstoffs durch Beta-Rüben und das gleichzeitig abnehmende Angebot infolge zunehmender Metabolisierung im Boden hierfür verantwortlich. Zudem fanden *KOREN* und *ASHTON* (1971) heraus, daß das Perikarp des

¹⁾ Eingetragenes Warenzeichen der BASF AG, Ludwigshafen/Rhein

Zuckerrübensamens die Aufnahme des Wirkstoffs in der Phase vor dem Keimen im Gegensatz zu Pflanzen, die nicht tolerant auf Chloridazon reagieren, verhindert.

Neben dem Wirkstoff und Metabolit A wurden im Sproß der Zuckerrüben der sogenannte Metabolit B - entstanden durch Abspaltung des Phenylrings vom Wirkstoffmolekül - sowie ein Metabolit B-Komplex nachgewiesen (STEPHENSON und RIES, 1969). Aufgrund der zeitlichen Abfolge im Auftreten der verschiedenen ¹⁴C-markierten Substanzen konnte mit diesem Gewächshausversuch belegt werden, daß Metabolit B nicht durch Umwandlung des Wirkstoffs in der Pflanze entsteht, sondern als Umwandlungsprodukt aus dem Boden durch die Wurzel aufgenommen und mit dem Transpirationsstrom in den Sproß verlagert wird. Im Sproß wurde 16 Wochen nach Applikation kein Wirkstoff, aber noch Metabolit A, Metabolit B sowie der Metabolit B-Komplex festgestellt. Im erntereifen Rübenkörper konnte nach Chloridazon-Spritzung im Vor- und Nachauflaufverfahren weder Chloridazon noch Metabolit A festgestellt werden (DRESCHER und SCHIWECK, 1971). Metabolit B wurde in diesem Versuch mit einer Konzentration von 0.04 mg je kg Frischmasse nachgewiesen. Bei der Verarbeitung der Zuckerrübe gelangte er jedoch nicht in das Endprodukt Zucker.

FISCHER (1962, 1964 und 1967) sowie DRESCHER (1964) konnten die Verbindung 5-Amino-4-chlorpyridazin-3-on (Metabolit B) als Abbauprodukt des Chloridazon im Boden nachweisen. Metabolit B besitzt jedoch keine herbizide Wirkung (FISCHER, 1964). Für die Metabolisierung sind nach ENGVILD und JENSEN (1969) sowie FRÖHNER et al. (1970) Mikroorganismen verantwortlich, die den Phenylring als C-Quelle nutzen und den Metabolit B zurücklassen. In beiden Veröffentlichungen werden Bakterienstämme beschrieben, die aus Bodenproben isoliert werden, und die mit Chloridazon als einziger Kohlenstoffquelle in einem Mineralsalzmedium wachsen können. EBERSPÄCHER und LINGENS (1981) berichten in einer zusammenfassenden Darstellung von über zwanzig bisher bekannten Bakterienstämmen mit der gleichen Eigenschaft.

Das Abbauverfahren von Chloridazon im Boden wurde unter Laborbedingungen mehrfach untersucht. Die Ergebnisse sind jedoch uneinheitlich: Nach Angaben der BASF AG (OTTO, 1990) liegen die DT₅₀-Werte (Disappearance Time für 50 % der Ausgangskonzentration) für Chloridazon in verschiedenen Böden zwischen 38 und 49 Tagen, für Metabolit B zwischen 64 und 97 Tagen. FAN DE FANG et al. (1983) ermittelten für eine 50 %ige Reduktion der Ausgangskonzentration von 3.8 µg Pyramin je g Trockenboden eine Zeitspanne von 12 Tagen in einem sandigen Lehm Boden mit 2.8 % organischem Kohlenstoff bei 20 °C. Eine fünffache Überdosierung oder die Kombination mit anderen im Rübenbau üblichen Pflanzenschutzmitteln zeigte keine Wirkung auf den Wirkstoffverlust im Boden. Auf der Grundlage der Versuche von HERZEL und SCHMIDT (1988), die nach der BBA-Richtlinie, Teil IV 4-1 (vgl. Kapitel 3.5) mit drei Böden mit hohem Sandanteil (63 bis 87 %) und

einem C_{org} -Gehalt von 0.8 bis 2.7 % durchgeführt wurden, wird eine Halbierung der Ausgangskonzentration (DT_{50} -Wert) nach 52 bis 112 Tagen erreicht. Die entsprechenden Daten für eine 90 %ige Verminderung (DT_{90} -Wert) variieren von 77 bis 133 Tagen. Dabei ist der Chloridazon-Verlust im Boden mit hohem Anteil an organischem Kohlenstoff am größten. Sowohl *FAN DE FANG* et al. (1983) als auch *HERZEL* und *SCHMIDT* (1988) betonen, daß nach einer lag-Phase, während der nur ein geringer Wirkstoffverlust zu verzeichnen ist, eine Phase der exponentiellen Reduktion des Wirkstoffs folgt. Dies ist ein Charakteristikum einer direkten Nutzung des Kohlenstoffs aus dem Wirkstoffmolekül durch Mikroorganismen. Durch wiederholte Anwendung von Chloridazon wird die lag-Phase und damit die Zeit für den vollständigen Wirkstoffabbau deutlich verkürzt, wie *DRESCHER* (1969) sowie *DRESCHER* und *OTTO* (1969) in Modellversuchen nachwiesen.

FRANK und *SWITZER* (1969b) sowie *PESTEMER* und *MALKOMES* (1983) ermittelten nach Ausbringung einer praxisüblichen Aufwandmenge von Chloridazon in Freilandversuchen eine Zeitspanne von 3 bis 8 Wochen für eine Halbierung der Ausgangskonzentration im Boden. Es konnte kein Unterschied im Rückstandsverhalten zwischen Vorauf- und Nachaufbehandlung festgestellt werden (*FRANK* und *SWITZER*, 1969b). In einem Gewächshausversuch von *FAN DE FANG* et al. (1983) konnte kein signifikanter Unterschied zwischen der Rückstandssituation von Chloridazon im Boden mit und ohne Pflanzenbewuchs (Spinat) beobachtet werden.

Die Mineralisation von Chloridazon, das im Phenylring radioaktiv markiert war, wurde von *SÜSS* (1970) in drei verschiedenen Böden (C_{org} : 1.5, 3.3 und 6.4 %) bei einer Temperatur von 15 und 30 °C bei wiederholter Anwendung überprüft. Im Verlauf eines Jahres wurden bei der niedrigeren Temperatur 33 bis 40 % als $^{14}CO_2$ freigesetzt. Bei einer Temperatur von 30 °C wurde insgesamt weniger mineralisiert und zwar 23.5, 14.6 und 5.5 % mit zunehmendem C_{org} -Gehalt. In einem sandigen Lehmboden mit 3.5 % organischer Substanz wurden nach Zugabe von 5 mg Chloridazon je g Trockenboden und nach einer Inkubationsdauer von 74 Tagen bei 21 °C ca. 43 % der eingesetzten Radioaktivität als Wirkstoff und ca. 4 % als dephenylierter Metabolit dünnschichtchromatographisch bestimmt (*SMITH* und *MEGGITT*, 1970a).

Unter dem Einfluß von Sonnenlicht wird ein Dimer sowie ein nicht näher charakterisiertes Polymer des Chloridazon in wässriger Lösung unter Abspaltung des Chlor-Atoms sowie Anlagerung an die Aminogruppe einer weiteren Verbindung gebildet (*ROSEN* und *SIEWIERSKI*, 1972). Die Halbwertszeit wurde mit einen Monat angegeben. Der photolytische Abbau wurde von *MANSOUR* et al. (1990) und *SCHIAVON* et al. (1990) auch für Bodensuspensionen und in mit Huminsäuren angereichertem Wasser bestätigt.

Adsorptions- und Desorptionsvorgänge von Pflanzenschutzmitteln an bzw. von Bestandteilen der Bodenmatrix haben eine herausragende Bedeutung für alle Abbau- und Verlagerungsprozesse. Die Neigung des Wirkstoffs Chloridazon, sich an Bodenbestandteile zu binden, wurde von *STREIBIG* (1980) an neun dänischen Böden mit einer organischen Substanz von 2.1 bis 23.4 % intensiv untersucht. Aus der Verteilung des Wirkstoffs zwischen Boden und Bodenlösung ergaben sich nach Equilibrierung K_d -Werte von 1.0 bis 23.3. *OSTROWSKI* (1969) kam bei verschiedenen polnischen Böden zu vergleichbaren Ergebnissen. Beide Autoren errechneten in einer Korrelationsanalyse eine Abhängigkeit der K_d -Werte von der organischen Substanz. Zudem hängt der K_d -Wert nach *STREIBIG* (1980) vom Gehalt an austauschbar gebundenem Calcium und nach *OSTROWSKI* (1969) vom pH-Wert des Bodens ab. *FUSI* et al. (1976) konnten in Sorptionsversuchen mit mineralischen und organischen Kolloiden, deren Sorptionsplätze mit verschiedenen Kationen besetzt waren, einen Einfluß des sättigenden Kations auf die Adsorption von Chloridazon feststellen. Dabei nahm die Adsorption des Wirkstoffs in der nachstehenden Reihenfolge der austauschbar gebundenen Kationen ab: Ca^{2+} - Mg^{2+} - K^{+} - Na^{+} . Eine nahezu vollständige Desorption des gebundenen Chloridazon fanden *FUSI* et al. (1976) für verschiedene mineralische und organische Materialien (Illit, Montmorillonit und Kaolinit sowie Humuskolloide und Austauschharze) und *STREIBIG* (1982) sowie *JAMET* und *PIEDALLU* (1975) für verschiedene Böden. *NEURURER* (1970) stellte in röntgenographischen Untersuchungen von Tonmineralen eine Vergrößerung des Netzebenenabstands infolge einer Einlagerung von Chloridazon in die Zwischenschichten von Montmorillonit fest.

In einem 'leaching-Versuch' von *LAUSS* (1975) wurde Chloridazon mit einer simulierten Niederschlagsmenge von 100 und 200 mm in einen Sandboden, einen Tschernosem und eine Feuchtschwarzerde eingewaschen. Nach Beregnung mit 100 mm konnte im Perkolationwasser kein Wirkstoff, nach Zugabe von 200 mm 85, 12 bzw. 1 % der applizierten Radioaktivität wiedergefunden werden. Das Einwaschverhalten wurde nach *LAUSS* (1975) durch den Gehalt an organischer Substanz, durch den Tongehalt und in geringem Maß durch den pH-Wert beeinflusst. Die Translokation von Chloridazon wurde von *LITZ* und *BLUME* (1981) bei geringer und hoher Wasserspannung in Bodensäulen verschiedener Horizonte einer Parabraunerde und einer Braunerde im Vergleich zu tritiiertem Wasser untersucht. Allgemein ließ sich als Auswirkung veränderter Wasserspannung feststellen, daß die Bewegung bei hoher Wasserspannung deutlich langsamer verlief als bei niedriger, daß aber gleichzeitig eine geringere Wassermenge zum Erreichen einer bestimmten Verlagerungstiefe benötigt wurde. Im B_v -Horizont der Braunerde wurden 70 bis 90 % der eingesetzten Chloridazon-Menge in gleicher Geschwindigkeit zum Tritium durch die Säule transportiert, im B_t -Horizont der Parabraunerde war die Herbizidverlagerung infolge zwischenzeitlicher Sorption (höherer Humus- und Tongehalt als im B_v -Horizont) verzögert. Im humosen A_p -Hori-

zont der Parabraunerde war die Verlagerung retardiert und die insgesamt durch die Bodensäule transportierte Chloridazon-Menge auf ca. 10 % der eingesetzten Menge vermindert. Die Mobilität von Chloridazon wurde von JAMET und THOISY-DUR (1988) mit Hilfe der Boden-Dünnschichtchromatographie an sieben französischen Lehm Böden (organische Substanz: 0.1 bis 6.0 %) anhand von R_f -Werten bestimmt. Nach einer Klassifikation von HELLING und TURNER (1968) ist der Wirkstoff mit einem gemittelten R_f -Wert von 0.18 als 'geringfügig mobil' einzustufen.

Unter Freilandbedingungen wurde eine Verlagerung bis maximal 7.5 bzw. 10 cm Bodentiefe festgestellt (DREWES und BLUME, 1976; KREUZIG et al., 1990). In einer Parabraunerde und einer Sandbraunerde des Berliner Raums konnte selbst eine Beregnung (keine Angaben zum Zeitpunkt, zur Höhe und Intensität der Beregnung) dieses Ergebnis nicht ändern (DREWES und BLUME, 1976). FRANK und SWITZER (1969b) sowie SMITH und MEGGITT (1970b) kamen im Freiland mit Hilfe von Biotestpflanzen zu vergleichbaren Resultaten.

Der Nachweis von Chloridazon im Grundwasser ist in der Literatur von SCHMITZ (1987) in einer Zusammenstellung des Bundesverbands der deutschen Gas- und Wasserwirtschaft (BGW) und von /WAN (1988) im Rahmen einer Untersuchungsreihe des Industrieverbands Pflanzenschutz belegt. Analysen des Niederschlags auf Rückstände von Pflanzenschutzmitteln in Baden-Württemberg ergaben trotz des Einsatzes von Chloridazon in der untersuchten Region keine positiven Befunde bei einer Bestimmungsgrenze von 0.24 µg/l (OBERWALDER et al., 1992).

Radioaktiv markiertes Chloridazon wurde von YU et al. (1975) in einem Modellökosystem eingesetzt, um so die Anreicherung des Wirkstoffs in der Nahrungskette zu überprüfen. Im Wasser zeigte sich der Wirkstoff relativ stabil, da nach einem Monat noch 66 % der applizierten ^{14}C -Aktivität als Ausgangssubstanz vorlag. Die verbleibende Radioaktivität bestand zu weniger als 1 % aus Metabolit B und zu 33 % aus nicht näher charakterisierten, wasserlöslichen Umwandlungsprodukten. Eine Anreicherung des Wirkstoffs in Krabben, die im Modellökosystem lebten, wurde nicht festgestellt.

Das Sickerwasser von 1 m tiefen Lysimetern der BASF AG enthielt nach praxisgerechter Applikation von Chloridazon auf verschiedene Böden weder den Wirkstoff noch die bekannten Metaboliten (DRESCHER, 1968; DRESCHER und WENCK, 1975).

Die Nebenwirkungen von Chloridazon wurden im Hinblick auf verschiedene Bodenparameter untersucht. Die Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefaßt werden: VERSTRAETE et al. (1979) stellten bei einer praxisüblichen Aufwandmenge eine Hemmung der mikrobiellen Biomasse, der Bodenatmung, der Nitrifikation sowie verschiedener Enzymaktivitäten fest, die allerdings nur kurzzeitig gemessen werden konnte. Das Wachstum und die Aktivität der Nitrogenase von Cyanobakterien (Bodenalgen) wurde durch eine pra-

xisübliche Aufwandmenge für 4 bis 6 Wochen fast vollständig unterbunden (ALDAG et al., 1986). Von DAVIES und MARCH (1977) sowie MARCH (1985) wurden selbst bei Überdosierung von 100 µg bzw. 1000 µg Chloridazon je g Trockenboden unter Laborbedingungen keine negativen Auswirkungen auf die Bodenatmung sowie auf die Stickstoff- und Phosphorumsetzung im Boden gefunden. Eine signifikante Verminderung des Strohabbaus unter Gewächshausbedingungen (18 °C) wurde bei einer praxisüblichen Aufwandmenge nicht nachgewiesen (MALKOMES, 1980). Die Umsetzung von ¹⁴C-markierter Glukose und Stroh wurde durch erhöhte Aufwandmengen stimuliert und durch praxisübliche leicht gehemmt (LAUSS und DANNEBERG, 1975).

Die Mortalität und das Fraßverhalten der Kleinarthropoden (*Blaniulus guttulatus* [Bosc.], *Onychiurus fimatus* Gisin, *Atomaria linearis* Steph. und *Hypoaspis aculeifer* Can.) wurde durch die Spritzung von Chloridazon auf den Boden bei normaler Aufwandmenge nicht verändert (WILBERT et al., 1986).

2.2 Verhalten des Herbizidwirkstoffs 2,4-DP-P in der Umwelt

2,4-DP-P (Tab. 2, Seite 23) ist ein systemisches Herbizid zur Bekämpfung von Galium aparine, Stellaria media, Polygonum ssp. und anderen dikotylen Unkräutern in Sommer- und Wintergetreide. Es wird in der Formulierung Duplosan DP²⁾ mit einer Aufwandmenge von 2 bis 2.5 l/ha - dies sind 1.2 bis 1.5 kg/ha Wirksubstanz - nach dem Auflaufen des Getreides von Beginn des 3-Blatt-Stadiums bis zum Schoßbeginn eingesetzt. Günstige Wachstumsbedingungen fördern die Wirkung des Herbizids (BASF, 1986b). Der zur Gruppe der Phenoxy-carbonsäuren gehörende Wirkstoff wird über den Sproß aufgenommen und in der ganzen Pflanze verteilt (BAIER et al., 1985). Die Selektivität läßt sich darauf zurückführen, daß die Retention der Spritzbrühe bei Getreide durch die aufrechte Blattstellung sowie eine schützende Wachsschicht gegenüber nicht toleranten Pflanzen vermindert ist. Zudem ist die Lage des Vegetationskegels bei monokotylen Arten geschützt (KOCH und HURLE, 1978).

Der Wirkstoff 2,4-DP-P besteht im Gegensatz zu 2,4-DP bzw. Dichlorprop, das ein Raze-mat darstellt, ausschließlich aus der rechtsdrehenden (R)-Form der optisch aktiven 2-(2,4-Dichlorphenoxy)propionsäure. Nur die (R)-Form besitzt auch eine herbizide Wirksamkeit. Durch Einsatz biotechnologischer Verfahren wurde diese Verbesserung (TOLL, 1987) im Vergleich zum Wirkstoff 2,4-DP erreicht. Dadurch konnte die Aufwandmenge bei vergleichbarer Wirkung um 40 bis 50 % auf 1.5 kg/ha Wirksubstanz (TOLL, 1987) reduziert werden. Die nachfolgend genannte Literatur bezieht sich zum überwiegenden Teil auf das ältere Produkt 2,4-DP, das schon im Jahr 1961 auf den Markt kam (KIRKWOOD, 1987).

2) Eingetragenes Warenzeichen der BASF AG, Ludwigshafen/Rhein

Der Metabolismus von 2,4-DP in der Pflanze wurde von *BÄRENWALD* et al. (1987) an Keimpflanzen der Wintergerste in Laborversuchen untersucht. Neben 2,4-DP wurden nach Ablauf von drei Tagen fünf Metaboliten festgestellt. Durch Hydroxylierung und Cl-Umlagerung im Phenylring entstand 4-Hydroxy-2,5-DP. Dieser Metabolit sowie der Wirkstoff traten in der Pflanze auch als Mono- und Diglukosekonjugat auf. Das Verhältnis von Wirkstoff/Metabolit betrug in den Keimpflanzen der Gerste nach dreitägigem Versuch 11/89. In Freilandversuchen von *BANASIAK* et al. (1985) sowie von *GOEDICKE* und *BANASIAK* (1988) wurde nach praxisgerechter Anwendung von 2,4-DP in verschiedenen Getreidearten neben dem Wirkstoff und den Glukosekonjugaten der Metabolit 2,4-Dichlorphenol in der Pflanze nachgewiesen. Dieser wurde in maximalen Konzentrationen von 0.25 mg/kg bei einer Bestimmungsgrenze von 0.01 mg/kg über einen Zeitraum von bis zu 28 Tagen nach Spritzung bestimmt. Zur Zeit der Ernte wurde im Pflanzenmaterial kein 2,4-Dichlorphenol, aber 2,4-DP in Konzentrationen von weniger als 0.1 mg/kg im Korn und bis zu 0.4 mg/kg im Stroh festgestellt.

Der Abbauweg der Phenoxy-carbonsäuren wurde am Beispiel des Wirkstoffs 2,4-D (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure) in reinen Mikroorganismenkulturen untersucht. Hier sind besonders die Bakterien der Gattung *Arthrobacter* (*LOOS* et al., 1967; *LOOS* et al., 1967a; *LOOS* et al., 1967b), *Pseudomonas* (*EVANS* et al., 1971) sowie der Schimmelpilz *Aspergillus niger* (*SHAILUBHAI* et al., 1983) zu nennen. Diesen Mikroorganismen ist gemeinsam, daß sie 2,4-D als alleinige C-Quelle nutzen können. Für die Gattung *Arthrobacter* ist der Abbauweg bis zum CO₂ beschrieben: Durch Abspaltung des Säurerestes entsteht der Metabolit 2,4-Dichlorphenol, der wiederum durch Ringhydroxylierung (*BOLLAG* et al., 1968a), Ringspaltung (*BOLLAG* et al., 1968b; *TIEDJE* et al., 1969), Abspaltung der Chloratome und weitere Abbauschritte (*DUXBURY* et al., 1970) metabolisiert wird.

SMITH (1978) bestimmte in einem Abbauversuch mit einem Tonboden sowie einem tonigen und sandigen Lehmboden 12, 11 bzw. 8 Tage für eine 50%ige Reduzierung der Ausgangskonzentration (DT₅₀-Wert) des Wirkstoffs 2,4-DP. Diese Versuche wurden bei 20 °C, 85 % der Feldkapazität und einem anfänglichen Wirkstoffgehalt von 2 mg/kg Boden durchgeführt. *ALTOM* und *STRITZKE* (1973) kamen zu übereinstimmenden Ergebnissen, allerdings verwendeten sie einen schluffigen Lehmboden unter Forst- und Grünlandnutzung bei 4,79 mg/kg Ausgangskonzentration und bei einem Tag-Nacht-Rhythmus von 16 Stunden bei 24 °C und 8 Stunden bei 8 °C. *HANCE* (1979) stellte bei Versuchen mit ackerbaulich genutzten Böden und künstlich variierten pH-Werten von 5 bis 8 bei niedrigem pH-Wert einen verminderten 2,4-DP-Abbau fest. Jedoch wird diese Aussage dadurch relativiert, daß nach 15 Tagen unter allen pH-Bedingungen nur noch geringfügige Mengen des Wirkstoffs von 0.06 µg/g bis < 0.01 µg/g - ausgehend von einer anfänglichen Konzentration von 5 µg/g - nachgewiesen werden konnten.

NOWAK und JORZIG (1989) variierten den C_{org} -Gehalt eines lehmigen Schluffes durch Zugabe von Komposterde von 1.0 bis 9.9 % und steigerten dadurch die mikrobielle Biomasse im Boden um das vierfache. Sie untersuchten die Mineralisation von [phenyl- ^{14}C]2,4-DP bei einer Ausgangskonzentration von 10 und 100 μg Wirkstoff je g Boden. Die Freisetzung von $^{14}CO_2$ steigerte sich mit zunehmendem C_{org} -Gehalt von 40 bis nahezu 100 % (10 $\mu g/g$) sowie von 20 bis ca. 60 % der applizierten Radioaktivität (100 $\mu g/g$) nach 28 Inkubationstagen. HELWEG (1987a) untersuchte die Mineralisation von 2,4-DP in Kombination mit Monochlorprop (24/1) in verschiedenen Sandböden unter N_2 -Atmosphäre bei 10 °C. Bei unterschiedlichen Konzentrationen von 2,4-DP (0.03 bzw. 4.8 μg je g Boden) wurde nach 447 Tagen Inkubationszeit eine $^{14}CO_2$ -Freisetzung von 2 bis 17 % des eingesetzten Radiokohlenstoffs gemessen.

Unter Freilandbedingungen konnten nach praxisüblicher Anwendung von 2,4-DP auf einem Ackerstandort DT_{50} -Werte von 3 Tagen in einem Tonboden und von 5 Tagen in einem Lehm Boden bestimmt werden (THOMPSON et al., 1984).

Der Metabolit 2,4-Dichlorphenol konnte in verschiedenen Abbaustudien als Abbauprodukt des Wirkstoffs 2,4-D im Boden nachgewiesen werden (OU et al., 1978; OU, 1984; SMITH, 1985; SMITH und AUBIN, 1991a). In der Studie von SMITH (1985) wurde bei einer Ausgangskonzentration von 1 μg radioaktiv markiertem 2,4-D je g Boden der Metabolit zu 2 bis 5 % der eingesetzten Radioaktivität nach 20 Tagen festgestellt. Zudem trat 2,4-Dichloranisol in einer vergleichbaren Größenordnung auf, das offenbar durch Methylierung aus 2,4-Dichlorphenol entstanden war. Für 2,4-DP ist die Metabolisierung zu 2,4-Dichlorphenol in der Literatur noch nicht belegt.

Für den Abbau von 2,4-Dichlorphenol im Boden sind neben der direkten Nutzung der Verbindung durch Mikroorganismen auch cometabolische Prozesse verantwortlich (BAKER und MAYFIELD, 1980; CHENG et al., 1983; SOMASUNDARAM et al., 1989). Nach Zugabe von 0.75 μg [^{14}C]2,4-Dichlorphenol je g Boden wurden nach zweiwöchiger Inkubationszeit in verschiedenen Ton- und Lehm Böden 5 bis 23 % als Ausgangssubstanz, 4 bis 8 % als 2,4-Dichloranisol, 12 bis 17 % als $^{14}CO_2$ und 44 bis 68 % der applizierten ^{14}C -Aktivität als nicht extrahierbare Rückstände bestimmt (SMITH und AUBIN, 1991b).

2,4-DP ist ein ionisches Molekül mit einer Gleichgewichtskonstante (pK_s -Wert) von 3 (HAMANN und KETTRUP, 1987). Das Wirkstoffmolekül liegt bei pH-Werten des Bodens im Neutralbereich - wie es bei landwirtschaftlicher Nutzung häufig der Fall ist - zum überwiegenden Anteil als Anion vor. Da die Sorptionsstellen des Bodens eine negative Ladung besitzen, ist eine Adsorption als Anion unwahrscheinlich (HANCE, 1988).

Das Adsorptionsverhalten von 2,4-DP wurde an einem sandigen und tonigen Lehm- sowie einem Tonboden (organische Substanz: 0 bis 4.8 %) in unterschiedlichen Horizonten nach dem 'batch-Verfahren' überprüft (GHORAYSHI und BERGSTRÖM, 1991). Die Adsorption von 2,4-DP an Boden erwies sich als relativ gering. Die ermittelten K_d -Werte variierten in 9 von 10 untersuchten Bodenhorizonten zwischen 0.4 und 1.0. In einem Horizont, der sich durch einen niedrigen pH-Wert von 3.7 und eine hohe Konzentration an austauschbarem und wasserlöslichem Eisen auszeichnete, wurde ein K_d -Wert von 3.0 errechnet. Als Erklärung werden verschiedene Möglichkeiten diskutiert: Durch das Auftreten von wasserlöslichem sowie austauschbarem Eisen wird die Zahl der positiven Ladungsstellen erhöht, die möglicherweise das Anion von 2,4-DP in Form einer Ionenbindung festlegen können. Dieses Phänomen wurde ebenfalls von KAVANAGH et al. (1980) für die Adsorption von 2,4-D an Goethit dokumentiert. GHORAYSHI und BERGSTRÖM (1991) führen als weiteren Erklärungsansatz die Bindung zwischen Tonmineralen/Proton/2,4-DP-Anion bei saurer Bodenreaktion an. Eine signifikant negative Korrelation der 2,4-DP-Adsorption war zum pH-Wert des Bodens feststellbar. Es konnte keine signifikante Korrelation zum Gehalt an organischer Substanz oder Ton bestimmt werden. In einer Adsorptionsuntersuchung von JERNLÅS (1990), in der verschiedene Pflanzenschutzmittel geprüft wurden, wurde die geringe Beeinflussung der ermittelten K_d -Werte für 2,4-DP durch den Gehalt an organischer Substanz des Bodens bestätigt.

Die Adsorption von 2,4-Dichlorphenol ist stärker ausgeprägt als die von 2,4-DP. Die K_d -Werte - ermittelt nach dem 'batch-Verfahren' - schwanken in verschiedenen Sandböden zwischen 1.5 und 8.7 (HELWEG, 1987a) sowie in Ton- und Lehmböden zwischen 4.6 und 5.0 (BOYD und KING, 1984).

In einem Versuch von JERNLÅS (1990) wurde das Rückhaltevermögen von mehreren Sandböden (organische Substanz: 0 - 3.7 %) gegenüber verschiedenen Pflanzenschutzmitteln, die in einem Flüssigkeitsstrom einer 0.01 M CaCl_2 -Lösung durch eine Bodensäule geleitet wurden, überprüft. Das Ergebnis wird mit dem Retardationsfaktor ausgedrückt, der die Verzögerung der Ausbreitung in der Bodensäule im Vergleich zu einem sorptionsinerten Tracer angibt. Dieser Faktor machte in dieser Untersuchung 1.01 bis 1.41 aus. Dies bedeutet, daß die zugegebene 2,4-DP-Menge mit einer nur geringfügigen Verzögerung gegenüber dem Flüssigkeitsstrom durch die 20 cm lange Bodensäule transportiert wurde. Als Begründung führt der Autor die geringe Neigung zur Adsorption sowie die hohe Wasserlöslichkeit des Wirkstoffs an. Die Einschlammtiefe von 2,4-DP wurde von NEURURER (1970) mit Hilfe von Biotestpflanzen in einem Gewächshausversuch untersucht. In verschiedenen Böden wurde nach einer simulierten Niederschlagsmenge von 30 mm eine Verlagerungstiefe von 8 cm ermittelt.

In Freiland-Lysimeterstudien in Schweden mit einem Ton- und Sandboden wurde das Auswaschverhalten von 2,4-DP über einen Zeitraum von 7 Monaten in jeweils zwei Wiederholungen mit (113 mm) und ohne Beregnung beobachtet (*BERGSTRÖM*, 1990). Zu diesem Zweck wurde das Sickerwasser in 105 cm Tiefe aufgefangen und analysiert. Die maximalen Rückstandskonzentrationen wurden schon zwei Wochen nach Applikation in den bewässerten Lysimetern mit 16.0 bzw. 0.7 µg/l im Tonboden sowie 26.0 bzw. < 0.1 µg/l im Sandboden erreicht. Bemerkenswert ist der deutliche Unterschied zwischen den Wiederholungen der bewässerten Varianten. In den nicht bewässerten Lysimetern wurden bei gleichzeitig verminderter Sickerwasserbildung Konzentrationen bis zu 1.2 µg/l gemessen. Der maximale Austrag an 2,4-DP machte beim Tonboden 0.01 % sowie beim Sandboden 0.13 % der ausgebrachten Wirkstoffmenge aus.

Vergleichbar zur Sickerwasserentnahme in Lysimetern ist die Gewinnung von Dränwasser. Auf einem als Lößlehm beschriebenen Boden in Deutschland wurde aus einer in 0.8 bis 1 m tief verlegten Dränage Sickerwasser gewonnen und auf die praxisgerecht eingesetzten Pflanzenschutzmittel u.a. 2,4-DP untersucht (*GIEBL*, 1988). Der Wirkstoff konnte einmalig im Dränwasser mit 0.15 µg/l nachgewiesen werden. In Freilanduntersuchungen von *KREUGER* und *BRINK* (1988) in Schweden wurde 2,4-DP zu verschiedenen Zeitpunkten im Herbst, Frühjahr und Sommer auf einen Ton- und zwei Sandböden ausgebracht. Im Dränwasser aller Varianten wurde der Wirkstoff festgestellt. Die höchsten Konzentrationen wurden bei der Herbstapplikation mit 23 µg/l auf Sandboden und mit 2.5 µg/l auf Tonboden gemessen. Bei der Frühjahrs- und Sommerapplikation wurden bis zu 0.6 µg 2,4-DP je l Dränwasser auf beiden Böden erreicht. Zusätzliche Entnahmen von Bodenproben ergaben schon einen Tag nach der Spritzung eine Verlagerungstiefe bis zu 60 cm beim Tonboden und bis zu 100 cm beim Sandboden. *KREUGER* (1985) stellte nach Herbstapplikation von 2,4-DP auf einen Sandboden 0.9 % der ausgebrachten Wirkstoffmenge im Dränwasser fest. Es ist wichtig anzumerken, daß unter schwedischen Klimaverhältnissen auch während der Vegetationsperiode Dränwasser anfiel, d.h., daß der Niederschlag den Wasserverbrauch der Pflanzenkulturen übertraf.

Positive Befunde von 2,4-DP in Oberflächen- und Grundwasser wurden auf der Grundlage einer Befragung von Wasserwerken durch den Deutschen Verein des Gas- und Wasserfachs e.V. (DVGW) in einer Zusammenstellung von *SCHMIDT* und *ZULLEI-SEIBERT* (1989) dokumentiert. In verschiedenen Untersuchungen des Grundwassers wurde sowohl von *IWAN* (1988) im Rahmen einer Untersuchungsreihe des Industrieverbands Pflanzenschutz als auch von *FRIMMEL* und *BRAUCH* (1989) der Nachweis des Wirkstoffs in einer Größenordnung von 0.05 bis 0.1 µg/l erbracht.

Analysen des Niederschlags auf Rückstände von Pflanzenschutzmitteln in Baden-Württemberg ergaben zum Zeitpunkt des Wirkstoffeinsatzes in der untersuchten Region

die höchsten Befunde mit ca. 6 µg/l (GIEBL, 1988) sowie mit 1 bis 2 µg/l (OBERWALDER et al., 1992). Nach der Hauptapplikationszeit von März bis Mai nahmen die Konzentrationen bis Juli in beiden Untersuchungen kontinuierlich bis zur Bestimmungsgrenze von 0.05 µg/l ab (OBERWALDER et al., 1992).

Die von einer 2,4-DP-Spritzung ausgehenden Nebenwirkungen auf den Boden werden wie folgt in der Literatur dargestellt: WHITESIDE und ALEXANDER (1960) stellten bei praxisüblicher Aufwandmenge keinen Effekt auf die Bodenatmung, gemessen durch den O₂-Verbrauch der Mikroorganismen, fest, während VAN SCHREVEN et al. (1970) eine starke Reduzierung der Respiration, gemessen als CO₂-Entwicklung, während der ersten Woche beobachtete. Die Nitrifikation war bei praxisüblicher Aufwandmenge nur leicht vermindert (VAN SCHREVEN et al., 1970). Bei einer Konzentration von 10 und 100 µg/g wurde sowohl die Nitrifikation als auch die mikrobielle Biomasse im Boden stark gehemmt (NOWAK und JORZIG, 1989). Der in dieser Untersuchung variierte C_{org}-Gehalt (1.0 bis 9.9 %) führte ab 3 % bei der Nitrifikation zu einer Aufhebung der negativen Wirkung und bei der mikrobiellen Biomasse zu einer verkürzten Phase der Hemmung. Diese Effekte sind - so die Autoren - durch den verstärkten Abbau (s.o.) sowie durch eine erhöhte Adsorption bei steigendem C_{org}-Gehalt zu erklären.

3 MATERIAL UND METHODEN

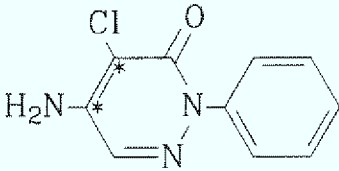
3.1 Wirkstoffe

In den vorliegenden Studien wurden die radioaktiv markierten Substanzen [4,5- ^{14}C]Chloridazon (Tab. 1, Seite 22), [phenyl-U- ^{14}C]2,4-DP-P (Tab. 2, Seite 23) und das Chloridazon-Abbauprodukt [4,5- ^{14}C]Metabolit B (Abb. 1, Seite 23) eingesetzt. Diese Schreibweise wird im nachfolgenden Text durch [^{14}C]Chloridazon, [^{14}C]2,4-DP-P bzw. [^{14}C]Metabolit B vereinfacht dargestellt.

3.1.1 Chemisch-physikalische Eigenschaften des Wirkstoffs Chloridazon

Die Angaben zur radiochemischen Reinheit beziehen sich auf den 'unverdünnten' radioaktiven Wirkstoff. Für die Lysimeter- und Abbauprobversuche wurden die ^{14}C -markierten Herbizide mit nicht radioaktiven Wirkstoffen versetzt. Die spezifische Radioaktivität des 'unverdünnten' [^{14}C]Chloridazon betrug 5340 kBq/mg. Nach Analysen der BASF AG lag die radiochemische Reinheit des Wirkstoffs bei 98 %.

Tab. 1: Chemisch-physikalische Eigenschaften des Herbizidwirkstoffs Chloridazon (BASF, 1986a; KIDD und JAMES, 1991).

Chemische Bezeichnung (IUPAC): Strukturformel und Markierungsposition (* 4,5 - ^{14}C):	5-Amino-4-chlor-2-phenylpyridazin-3(2H)-on 								
Summenformel:	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClN}_3\text{O}$								
Molare Masse:	221.6 g/mol								
Schmelzpunkt:	205 bis 206 °C								
Dampfdruck bei 20 °C:	< 0.01 mPa								
Löslichkeit bei 20 °C:	<table> <tr> <td>Wasser</td><td>0.34 g/l</td></tr> <tr> <td>Methanol</td><td>34 g/kg</td></tr> <tr> <td>Aceton</td><td>28 g/kg</td></tr> <tr> <td>Ethylacetat</td><td>6 g/kg</td></tr> </table>	Wasser	0.34 g/l	Methanol	34 g/kg	Aceton	28 g/kg	Ethylacetat	6 g/kg
Wasser	0.34 g/l								
Methanol	34 g/kg								
Aceton	28 g/kg								
Ethylacetat	6 g/kg								
Verteilungskoeffizient (Oktanol/Wasser):	158								
Hydrolysebeständigkeit (pH 5 bis 9):	stabil								
Lichtbeständigkeit:	rel. stabil								

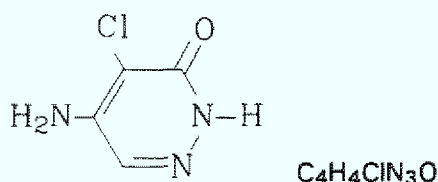


Abb. 1: Struktur- und Summenformel des Chloridazon-Abbauprodukts Metabolit B.

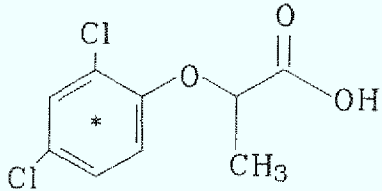
Der in Laborstudien eingesetzte Metabolit B (Abb. 1) ist ein Abbauprodukt des Chloridazon mit der chemischen Bezeichnung 5-Amino-4-chlorpyridazin-3-on (IUPAC). Die radioaktive Markierung erfolgte wie beim Chloridazon am C-Atom (4) und (5) des Pyridazinonrings.

Die Löslichkeit in Wasser beträgt 0.5 g/l bei 20 °C (DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, 1987). Die spezifische Radioaktivität betrug nach Angaben der BASF AG 1880 kBq/mg bei einer radiochemischen Reinheit von > 99 %. Die molare Masse ist mit 145.5 g/mol und der Schmelzpunkt mit 322 °C angegeben.

3.1.2 Chemisch-physikalische Eigenschaften des Wirkstoffs 2,4-DP-P

Bei einer spezifischen ^{14}C -Aktivität von 2340 kBq/mg ergaben die Analysen der BASF AG eine radiochemische Reinheit des [^{14}C]2,4-DP-P von > 99.5 %.

Tab. 2: Chemisch-physikalische Eigenschaften des Herbizidwirkstoffs 2,4-DP-P (KIDD und JAMES, 1991).

Chemische Bezeichnung (IUPAC): Strukturformel und Markierungsposition (* phenyl-U- ^{14}C):	(R)-2-(2,4-Dichlorphenoxy)propionsäure 
Summenformel:	$C_9H_8Cl_2O_3$
Molare Masse:	235.1 g/mol
Schmelzpunkt:	122 °C
Dampfdruck bei 20 °C:	0.062 mPa
Löslichkeit bei 20 °C:	Wasser 0.59 g/l (pH 7) Ethanol > 1000 g/kg Aceton > 1000 g/kg Ethylacetat 560 g/kg
Verteilungskoeffizient (Oktanol/Wasser):	89 (pH 4.6)
Hydrolysebeständigkeit (pH 3 bis 9):	stabil
Lichtbeständigkeit:	stabil

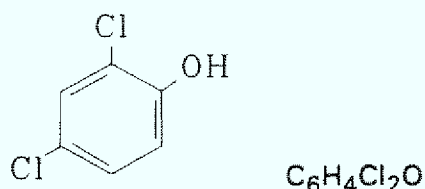


Abb. 2: Struktur- und Summenformel von 2,4-Dichlorphenol.

Der Wirkstoff 2,4-DP-P wurde von der BASF AG in den 80er Jahren aus dem seit 1961 eingesetzten Wirkstoff 2,4-DP bzw. Dichlorprop durch biotechnologische Methoden weiterentwickelt. Die Besonderheit des Wirkstoffs 2,4-DP-P im Vergleich zu 2,4-DP liegt

darin, daß er ausschließlich aus der rechtsdrehenden (R)-Form der optisch aktiven 2-(2,4-Dichlorphenoxy)propionsäure besteht. Nur diese Form besitzt eine herbizide Wirksamkeit.

2,4-Dichlorphenol (Abb. 2) wurde in die Untersuchungen einbezogen, weil der Abbauweg des 2,4-DP-P nach *CRIPPS* und *ROBERTS* (1978) - wie für den Wirkstoff 2,4-D beschrieben - über dieses Zwischenprodukt verläuft. Er stand zu Vergleichszwecken für die Co-chromatographie in nicht markierter Form zur Verfügung. Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 20 °C 4.5 g/l. Die molare Masse ist mit 163 g/mol und der Schmelzpunkt mit 43-45 °C angegeben.

3.2 Böden

3.2.1 Bodentypen

In der vorliegenden Untersuchung wurden zwei unterschiedliche Bodentypen eingesetzt: eine Typische Parabraunerde aus Schwemmlöß und eine Sandige Pseudogley-Braunerde aus Flugsanden über Löß. Entsprechend der FAO-Systematik sind sie als 'orthic luvisol' sowie 'gleyic cambisol' zu bezeichnen. Zur Vereinfachung werden im folgenden Text die Bodenbezeichnungen auf Parabraunerde und Pseudogley-Braunerde gekürzt.

Beide Böden stammen aus intensiver landwirtschaftlicher Nutzung. Nach *MÜCKENHAUSEN* (1977) stellt die Parabraunerde einen weit verbreiteten Bodentyp in der Bundesrepublik dar. Deshalb erscheint sie besonders geeignet für repräsentative Untersuchungen des Verhaltens von Pflanzenschutzmitteln im Boden. Die Auswahl der Pseudogley-Braunerde erfolgte aufgrund der Vorgaben für Lysimeterstudien in einem Vorläufer der BBA-Richtlinie, Teil IV 4-3 (*BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT*, 1990). Der Wortlaut der entsprechenden Textpassage ist wie folgt: '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 Bodenproben zur Bestimmung des mikrobiellen Kohlenstoffs wurden aus den entsprechenden Lysimetern am 22.04.89 - also kurz vor den Applikationsterminen - bis in eine Profiltiefe von 15 cm entnommen. Die Analysen wurden nach der SIR-Methode von *ANDERSON* und *DOMSCH* (1978) am Institut für Phytomedizin (Referat Ökochemie) der Landes-, Lehr- und Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Weinbau und Gartenbau in Neustadt/Weinstraße durchgeführt.

Tab. 3: Bodenparameter der Parabraunerde des Standorts 'Im Brühl', Jülich-Merzenhausen (PÜTZ et al., 1990).

Horizont Tiefe [cm]	A _p 0-39	A _i 39-55	B _{t1} 55-77	B _{t2} 77-98	B _{t3} 98-119
pH - Wert (KCl)	7.2	6.9	6.8	6.7	6.5
KAK [mmol/z/100 g]	11.4	12.2	12.2	10.5	11.0
S-Wert [mmol/z/100 g]	11.48	12.02	11.45	10.66	11.10
V-Wert [%]	100.7	98.5	93.9	101.5	100.9
C _{org} [%]	1.05	0.35	0.30	0.30	0.25
Mikrobieller C [mg/kg] ^{a)}	347.1	-	-	-	-
Gesamt - N [%]	0.11	0.06	0.05	0.04	0.04
Sand (63 - 2000 µm) [%]	6.4	1.0	0.1	0.8	0.7
Schluff (2 - 63 µm) [%]	78.2	77.1	73.4	74.1	72.7
Ton (< 2µm) [%]	15.4	21.9	26.5	25.1	26.6

^{a)} Die mikrobielle Biomasse wurde für die Bodenschicht von 0-15 cm ermittelt.

Aus den Tabellen 3 und 4 sollen einige wichtige Bodenparameter gegenübergestellt werden: Während die Parabraunerde über das beobachtete Bodenprofil einen geringfügig abfallenden pH-Wert aufweist, zeigt sich bei der Pseudogley-Braunerde ein deutlicher pH-Sprung vom S_w/B_v zum S_d/B_{t1}-Horizont. Obwohl der C_{org}-Gehalt beider Böden sich im A_p-Horizont kaum unterscheidet, besitzt die Parabraunerde einen höheren Gehalt an mikrobiellem Kohlenstoff. Unterhalb des A_p-Horizonts zeigen beide Böden einen stark verminderten Gehalt an organischem Kohlenstoff, jedoch sind die absoluten Werte bei der Pseudogley-Braunerde nur etwa halb so groß wie bei der Parabraunerde. Hinsichtlich der Korngrößenverteilung dominiert bei der Parabraunerde der Schluff (73 bis 78 %) sowie der Ton (15 bis 26 %). Bei der Pseudogley-Braunerde liegt der Schluffanteil bei 21 bis 22 % und der Ton bei 3 bis 4 % und unterhalb 70 cm weit darunter. Im S_d/B_{t1}-Horizont befindet sich jedoch mit 37 % Schluff und 14 % Ton ein höherer Anteil als in den übrigen Horizonten. Den Hauptbestandteil der Pseudogley-Braunerde bildet der Sand mit 50 bis 94 %. Die Kationen-Austauschkapazität (KAK) liegt aufgrund der Unterschiede im C_{org} -

sowie im Tongehalt (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1984) bei der Pseudogley-Braunerde deutlich niedriger.

Tab. 4: Bodenparameter der Pseudogley-Braunerde des Standorts 'Magerviel', Niederkrüchten-Overhetfeld (BILO, 1990).

Horizont Tiefe [cm]	A _p 0-30	B _v /A _h 30-41	S _w /B _v 41-52	S _d /B _{tt} 52-70	C _v /B _v 70-115
pH-Wert (CaCl ₂)	6.9	6.8	6.6	3.8	3.9
KAK [mmol/z/100 g]	5.46	2.24	1.74	6.04	1.38
S-Wert [mmol/z/100 g]	4.60	1.54	1.03	2.08	0.41
V-Wert [%]	84.25	68.75	59.20	34.44	29.71
C _{org} [%] ^{a)}	0.90	0.20	0.15	0.20	0.10
Mikrobieller C [mg/kg] ^{b)}	135.9	-	-	-	-
Gesamt - N [%] ^{c)}	0.06	0.02	0.01	0.02	0.004
Sand (63 - 2000 µm) [%]	74.1	75.6	76.2	49.5	93.7
Schluff (2 - 63 µm) [%]	21.7	21.5	21.2	36.7	4.6
Ton (< 2 µm) [%]	4.2	2.9	2.6	13.8	1.7

a) Bestimmung nach Lichterfelde

b) Die mikrobielle Biomasse wurde für die Bodenschicht von 0-15 cm ermittelt.

c) Bestimmung nach Kjeldahl

3.3 Versuchseinheiten

Beide Wirkstoffe wurden sowohl im Lysimeterversuch unter Freilandbedingungen als auch im Abbauersuch im Labormaßstab entsprechend den jeweiligen BBA-Richtlinien, Teil IV 4-

Tab. 5: Kurzbezeichnungen der Lysimeter- und Abbauersuche mit den ¹⁴C-markierten Substanzen Chloridazon, 2,4-DP-P und dem Chloridazon-Abbauprodukt Metabolit B.

	Lysimeterversuche gemäß BBA-Richtlinie, Teil IV 4-3 ^{a)}		Abbauersuche gemäß BBA-Richtlinie, Teil IV 4-1 ^{a)}		Abbauersuche ^{b)} Metabolit B in Stroh inkorporiert	
	Chloridazon	2,4-DP-P	Chloridazon	2,4-DP-P	Metabolit B	Metabolit B
Parabraunerde	CH1	DP1	CH3	DP3	MB1	MB2 + S, -S
Pseudogley- Braunerde	CH2	DP2	CH4	DP4	-	-

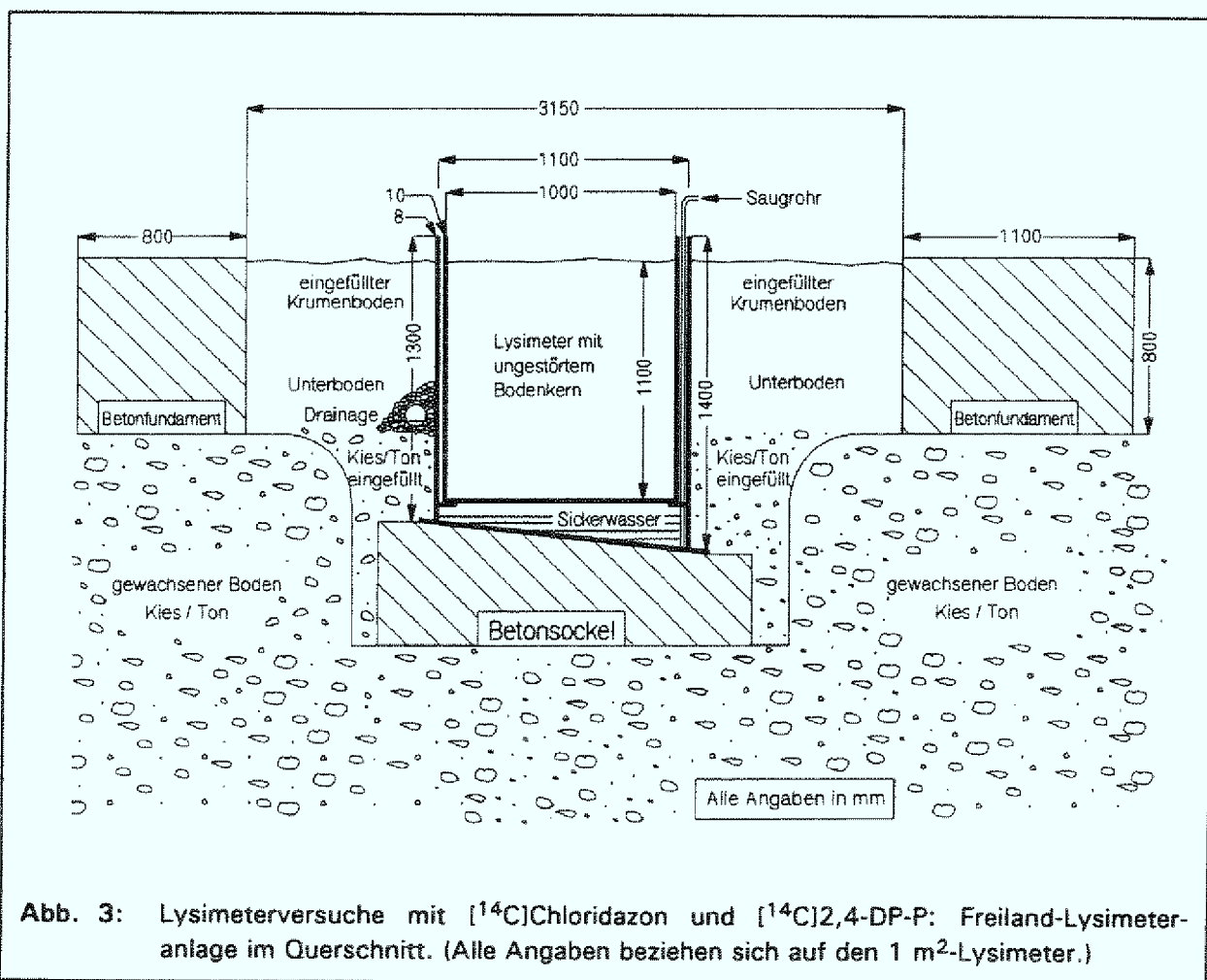
a) Die Lysimeter- und Abbauersuche wurden gemäß der entsprechenden BBA-Richtlinien durchgeführt.

b) Die Abbauersuche mit Metabolit B waren auf 80 Tage begrenzt. Die markierte Substanz wurde dem Boden als in Winterweizenstroh inkorporiert (MB1) bzw. dem Boden direkt (MB2) mit (+ S) und ohne Stroh (-S), das nicht radioaktiv markiert war, zugegeben (Kapitel 3.5.1).

3 sowie Teil IV 4-1 untersucht. Zudem wurde das Chloridazon-Abbauprodukt Metabolit B in einer 80tägigen Abbaustudie mit der Parabraunerde eingesetzt. In Tabelle 5 werden den verschiedenen Versuchen Kurzbezeichnungen zugeordnet, die im nachfolgenden Text Verwendung finden.

3.3.1 Lysimeterversuch

Der in Abbildung 3 dargestellte Lysimeter besitzt eine Versuchsfläche von 1 m^2 . Außerdem kommt ein 0.5 m^2 -Lysimeter gleicher Bauart zum Einsatz, dessen innere Kantenlänge 710 mm beträgt. Aus technischen Gründen wurde der 1 m^2 -Lysimeter mit der Parabraunerde und der 0.5 m^2 -Lysimeter mit der Pseudogley-Braunerde befüllt.

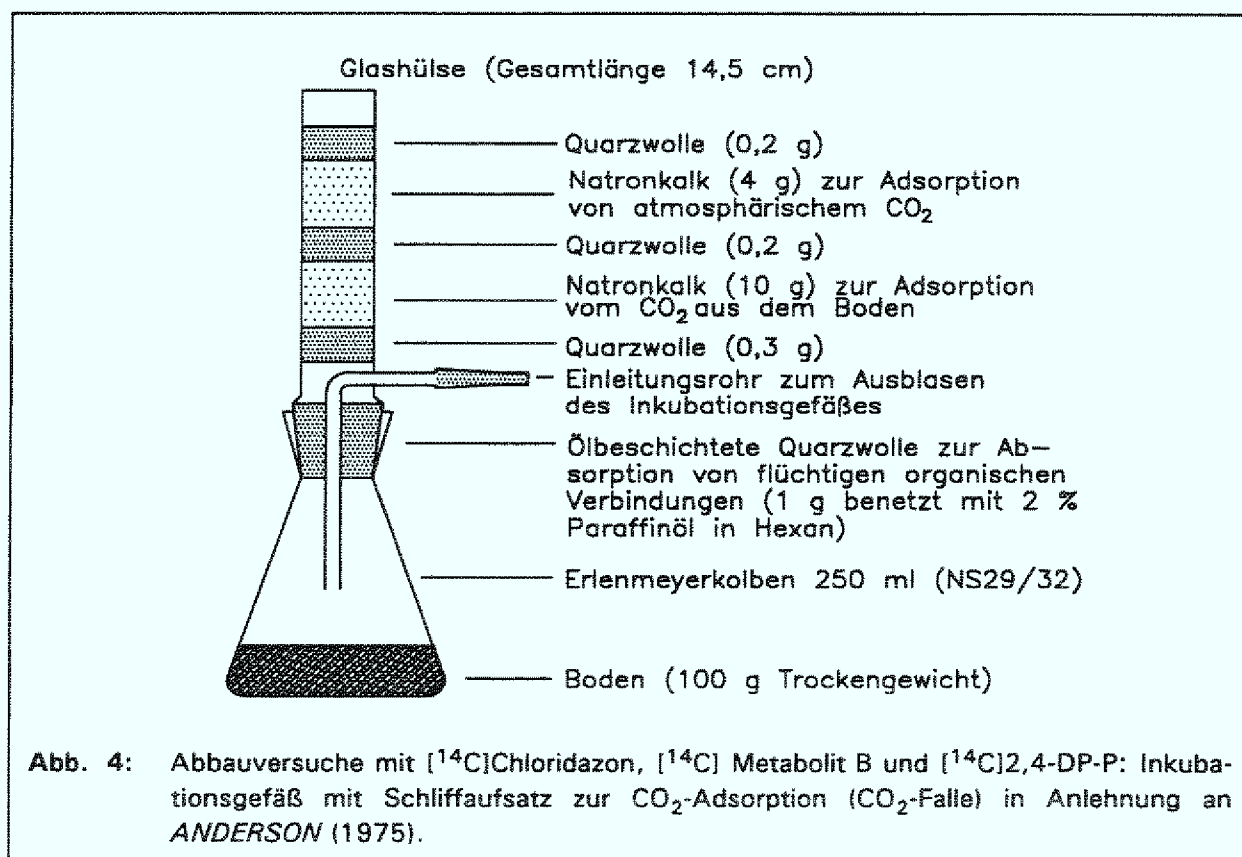


Der Lysimeter (Abb. 3) besteht nach FÜHR et al. (1991) und STEFFENS et al. (1992) aus einem ungestörten Bodenmonolithen, der seitlich von einem Edelstahlmantel umgeben und nach unten durch einen Siebboden begrenzt ist. Diese Einheit wird bis auf das Niveau der umgebenden Parzelle in einen Sicherheitsbehälter aus Edelstahl abgesenkt, der gleichzeitig das Auffanggefäß für Sickerwasser darstellt und über ein seitlich angebrachtes Saugrohr

entleert werden kann. Die Abdichtung des Hohlraums zwischen Sicherheitsbehälter und Lysimeterrand erfolgt durch Polyurethan-Hartschaum mit einer nach außen abschließenden und wasserabweisenden Silikonschicht. Die Versuchseinheit ist von einer ca. 9 m² -großen Kontrollparzelle umgeben, um für die Lysimeterpflanzen Wachstumsbedingungen zu schaffen, die einem Feldbestand vergleichbar sind.

3.3.2 Abbauversuch

Als Abbauegefäße (Abb. 4) dienen für die Varianten *CH3*, *CH4*, *DP3*, *DP4*, *MB2+S* und *MB2-S* 250 ml- sowie für die Variante *MB1* 500 ml-Erlenmeyerkolben, die mit Schliffaufsätzen für Sorbentien von CO₂ sowie flüchtigen organischen Verbindungen verbunden



waren. Durch die Verwendung eines größeren Inkubationsgefäßes konnte für die Variante *MB1*, bei der aus meßtechnischen Gründen (Kapitel 3.5 und 3.5.1) eine höhere Bodenmenge gewählt wurde, eine vergleichbare Füllhöhe wie in den kleineren Gefäßen gewährleistet werden.

3.4 Durchführung der Lysimeterversuche

3.4.1 Applikationstechnik

Aus zeitlichen und versuchstechnischen Gründen wurden für die Applikation der beiden Wirkstoffe unterschiedliche Verfahren eingesetzt: Die Chloridazon-Applikation (*CH1*, *CH2*) erfolgte mittels einer Handpumpenspritze. Um eine gleichmäßige Verteilung zu gewährleisten, wurde die Applikation auf einer Versuchsfläche, die mit Filterpapier ausgelegt war, mit Hilfe einer Farblösung simuliert. Aus den Vorversuchen ergab sich folgende Vorgehensweise: Der Bewegungsverlauf der Applikation über dem Lysimeter folgte nebeneinanderliegenden Bahnen, so daß eine flächendeckende Ausbringung erreicht werden konnte. Dabei wurde der Abstand zum Boden konstant gehalten und eine gleichbleibende Anzahl von Pumpvorgängen je Bahn ausgeführt. Dieses Vorgehen wurde in gleicher Weise, aber um 90° zur vorherigen Bewegungsrichtung versetzt, wiederholt.

Für die Applikation der ¹⁴C-markierten 2,4-DP-P-Lösung (*DP1*, *DP2*) wurde eine halb-automatische Applikationsapparatur verwendet, die am Lysimeterrand fest angebracht war. Bei konstanter pneumatisch gesteuerter Spritzgeschwindigkeit und einem geregeltem Spritzdruck wurde der Wirkstoff über zwei (*DP1*) bzw. eine Düse (*DP2*) gleichmäßig verteilt. Auch hier wurde - wie oben beschrieben - die Verteilung der Spritzlösung in Vorversuchen getestet sowie die optimale Einstellung für den jeweiligen Lysimeter ermittelt.

Die Verluste durch Abdrift und Überspritzen wurden über die Aufstellung eines mit Alufolie ausgekleideten Rahmens, der den Abmessungen des jeweiligen Lysimeters entsprach, erfaßt. Nach oben hin sorgte eine PVC-Folie für die nötige Abschirmung. Alle mit der Spritzbrühe in Kontakt gekommenen Teile wurden mit Ethanol abgespült und die so gelösten Wirkstoffmengen durch ¹⁴C-Aktivitätsmessung bestimmt. Die PVC-Folie wurde mit einem Flächenmonitor auf Radioaktivität überprüft.

Aufwandmengen von 2.6 kg/ha Chloridazon und 1.5 kg/ha 2,4-DP-P wurden angestrebt. Aufgrund von erwarteten Spritzverlusten wurde eine Überdosierung von 25 % in den Applikationslösungen vorgenommen. Diese waren von der BASF AG in den Formulierungen Pyramin WG ¹⁾ (Chloridazon) und Duplosan DP ¹⁾ (2,4-DP-P) vorbereitet worden. Die Spritzlösungen wurden in ein Applikationsgefäß überführt. Die hierbei entstandenen Verluste wurden bei Berechnung der Ausgangsmenge berücksichtigt. Um die Bildung von Niederschlag zu verhindern, wurden geringe Mengen Ethanol zugegeben. Die Applikationslösungen wurden mit Hilfe eines Ultraschallbads (Typ Sonorex RK 100)²⁾ homogenisiert. Das optimale Spritzvolumen lag für *CH1* bei 50 ml (= 500 l/ha), für *CH2*

1) Eingetragenes Warenzeichen der BASF AG, Ludwigshafen/Rhein

2) Fa. Bandelin electronic, Berlin

bei 35 ml (= 700 l/ha), für *DP1* bei 31 ml (= 310 l/ha) sowie für *DP2* bei 20 ml (= 400 l/ha). Eine gleichmäßige Verteilung der formulierten Wirkstoffe in der Applikationslösung wurde während des Spritzvorgangs durch ständiges Umschwenken (*CH1*, *CH2*) bzw. mit Hilfe eines Magnetrührers (*DP1*, *DP2*) erreicht.

3.4.2 Ackerbauliche Maßnahmen

Die landwirtschaftlichen Kultur-, Pflanzenschutz- und Düngungsmaßnahmen (Tab. 6, 7 und 8) wurden - soweit dies möglich war - in Übereinstimmung mit der landwirtschaftlichen Praxis durchgeführt. So wurden vor jeder Aussaat der Lysimeterboden ca. 25 cm tief mit einem Spaten umgegraben, rückverdichtet und das Saatbett für die folgende Kultur entsprechend vorbereitet. Nach der Ernte von Getreide wurden die Stoppelreste flach in den Boden eingearbeitet. Andere Erntereste wie Rübenblatt und Stroh wurden dem Boden nicht wieder zugeführt.

Um Fehlstellen im Zuckerrübenbestand zu vermeiden, wurden 4 Saatpillen je Ablagepunkt, d.h. 32 Pillen/m² ausgelegt. Nach dem Auflaufen wurden überzählige Pflanzen entfernt, um eine Bestandesdichte von 8 Zuckerrüben je m² (80000 Pflanzen/ha) herzustellen. Aufgrund der Abmessungen des 0.5 m²-Lysimeters wurden die Zuckerrüben - entgegen der landwirtschaftlichen Praxis - mit einem Reihenabstand von 40 cm sowie mit einem Abstand in der Reihe von 30 cm gesät.

Die Kulturen in der Freiland-Lysimeteranlage waren aufgrund der sie umgebenden Waldgebiete einem erhöhten Druck von pilzlichen Erkrankungen und tierischen Schädlingen ausgesetzt. Deshalb bestand die Notwendigkeit, durch Pflanzenschutzmaßnahmen, die

Tab. 6: Lysimeterversuche mit [¹⁴C]Chloridazon und [¹⁴C]2,4-DP-P: Fruchtfolge mit Angaben zur Aussaat und Ernte der Kulturpflanzen.

	Chloridazon			2,4-DP-P		
	Zucker- rüben 1989	Winter- weizen 1989/90	Winter- gerste 1990/91	Sommer- weizen 1989	Winter- gerste 1989/90	Winter- raps 1990/91
Aussaat	24.04.89	4.11.89	28.09.90	5.04.89	26.09.89	12.09.90
Ernte	26.10.89	6.08.90	10.05.91	17.08.89	2.08.90	24.06.91
Sorte	Sophie	Okapi	Tapir	Kadett	Danilo	Liberator
Saatstärke ^{a)}	32	480	400	520	350	80
Saattiefe ^{b)}	3-4	3	3	2-3	3-4	2-3

^{a)} Angabe in Pillen/m² bei Zuckerrüben bzw. in Körnern/m² bei Getreide und Raps

^{b)} Angabe in [cm]

über den in der landwirtschaftlichen Praxis üblichen Umfang hinausgingen, den Schaden zu begrenzen. Zudem wurden Schutznetze gegen Vogel- und Mäusefraß eingesetzt.

Tab. 7: Lysimeterversuche mit [^{14} C]Chloridazon: Pflanzenschutz- und Düngungsmaßnahmen.

Datum	Dünge- und Pflanzenschutzmittel	Aufwandmenge ^{a)} CH1 ; CH2	Art der Maßnahme
Zuckerrüben 1989			
18.04.89	KAS	554 ; 276 kg/ha	Grunddüngung mit Stickstoff,
	Tripelphosphat	174 ; 152 kg/ha	Phosphat und
	40er Kali	350 ; 850 kg/ha	Kalium
26.05.89	Goltix WG	2.0 kg/ha	Unkraut- und
	Metasystox R	1.0 l/ha	Insektizidbehandlung
5.07.89	KAS	0 ; 154 kg/ha	Stickstoffgabe
Winterweizen 1989/90			
20.02.90	Colt	1.0 l/ha	Fungizidbehandlung
21.02.90	KAS	270 kg/ha	Stickstoffgabe
8.03.90	Isoproturon	2.2 l/ha	Unkrautbehandlung
23.03.90	Derosal	350 g/ha	Fungizidbehandlung
30.03.90	Corbel	0.6 l/ha	Fungizid- und
	Metasystox	0.6 l/ha	Insektizidbehandlung
23.04.90	KAS	154 kg/ha	Stickstoffgabe
24.04.90	Corbel	0.5 l/ha	Fungizid- und
	Metasystox	0.8 l/ha	Insektizidbehandlung
	CCC	1.0 l/ha	Halmverkürzung
3.05.90	Desmel	0.5 l/ha	Fungizid-
	Colt	0.5 l/ha	behandlung
18.05.90	KAS	154 kg/ha	Stickstoffgabe
25.05.90	Corbel	0.5 l/ha	Fungizid- und
	Metasystox	0.5 l/ha	Insektizidbehandlung
6.06.90	Dyrene	4.0 l/ha	Fungizid-
	Bayfidan	0.5 l/ha	und
	E605 forte	0.8 l/ha	Insektizidbehandlung
Wintergerste 1990/91			
26.11.90	Baytroid	0.6 l/ha	Fungizidbehandlung
20.02.91	Volldünger (12x12x17x2)	400 kg/ha	NPK-Grunddüngung
18.03.91	Tolkan-Fox	2.2 l/ha	Unkrautbehandlung
15.04.91	Desmel	0.6 l/ha	Fungizidbehandlung und
	AHL	57 l/ha	Stickstoffgabe

^{a)} Bei Einzelangaben wurden beide Lysimeter mit gleicher Aufwandmenge behandelt.

Tab. 8: Lysimeterversuche mit [^{14}C]2,4-DP-P: Pflanzenschutz- und Düngungsmaßnahmen.

Datum	Dünge- und Pflanzenschutzmittel	Aufwandmenge ^{a)} DP1 ; DP2	Art der Maßnahme
Sommerweizen 1989			
18.04.89	KAS	230 ; 154 kg/ha	Grunddüngung mit Stickstoff,
	Tripelphosphat	117 ; 86 kg/ha	Phosphat und
	40er Kali	210 ; 426 kg/ha	Kalium
17.05.89	Corbel	0.5 kg/ha	Fungizid-
	Derosal	0.3 l/ha	behandlung
	CCC	1.0 l/ha	Halmverkürzung
29.05.89	Desmel	0.5 l/ha	Fungizid- und
	Metasystox R	0.5 l/ha	Insektizidbehandlung
30.05.89	KAS	115 kg/ha	Stickstoffgabe
16.06.89	Corbel	0.5 l/ha	Fungizid- und
	Desmel	0.3 l/ha	Insektizid-
	Metasystox R	1.0 l/ha	behandlung
19.06.89	KAS	154 kg/ha	Stickstoffgabe
Wintergerste 1989/90			
2.11.89	Tolkan Fox	4.5 l/ha	Unkraut- und
	Colt	0.8 l/ha	Fungizidbehandlung
20.02.90	Colt	1.0 l/ha	Fungizidbehandlung
21.02.90	KAS	270 kg/ha	Stickstoffgabe
23.03.90	Derosal	350 g/ha	Fungizidbehandlung
30.03.90	Corbel	0.6 l/ha	Fungizid- und
	Metasystox	0.6 l/ha	Insektizidbehandlung
23.04.90	KAS	192 kg/ha	Stickstoffgabe
24.04.90	Corbel	0.5 l/ha	Fungizid- und
	Metasystox	0.8 l/ha	Insektizidbehandlung
24.04.90	KAS	40 kg/ha	Stickstoffgabe
Winterraps 1990/91			
18.03.91	Volldünger (12x12x17x2)	800 kg/ha	NPK-Grunddüngung

^{a)} Bei Einzelangaben wurden beide Lysimeter mit gleicher Aufwandmenge behandelt.

Vor Beginn der Lysimeterstudie bestanden unterschiedliche Voraussetzungen in der Stickstoffdüngung der Böden. Die Pseudogley-Braunerde hatte kurz vor ihrer Entnahme am Standort Overhetfeld/Niederkrüchten eine Stickstoffdüngung von 62.4 kg N/ha in Form von Kalkammonsalpeter (KAS) zu Winterweizen erhalten. Deshalb wurde dieser Boden während der ersten Vegetationsperiode zu Zuckerrüben bzw. Sommerweizen reduziert mit

Stickstoff gedüngt. Auf der anderen Seite wurde mehr Kalium zugeführt, da eine Unterversorgung in einer Bodenuntersuchung festgestellt worden war.

3.4.3 Niederschlag und Zusatzberegung

Die Niederschläge während der Lysimeterstudien wurden kontinuierlich von der zentralen Meßstelle des Forschungszentrums Jülich aufgezeichnet und dokumentiert.

Die mittlere jährliche Niederschlagsmenge der Wetterstation der KFA Jülich GmbH betrug von 1961 bis 1985 695.4 mm (BERGS et al., 1986). Die BBA-Richtlinie, Teil IV 4-3 (BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, 1990) fordert eine Mindest-Niederschlagsmenge von 800 mm für Lysimeterstudien. Daher war eine Zusatzberegung notwendig. Gleich verteilt auf zwölf Monate, ergab sich ein Beregnungsbedarf von 13.1 % gegenüber dem langjährigen Monatsmittel des Standorts Jülich. Das Niederschlagsdefizit eines Monats wurde möglichst im darauffolgenden Monat ausgeglichen. Die Zusatzberegung wurde im Anschluß an natürliche Niederschläge oder in Ausnahmefällen zur Erhaltung der Vegetation in Trockenperioden mit einer handelsüblichen Gärtnergießkanne mit feiner Brause durchgeführt. Um Verschlämmung und Überstauung der Böden zu vermeiden, erfolgte die Beregung behutsam in Einzelgaben von 6 mm.

3.4.4 Probenahme und Probenaufbereitung

3.4.4.1 Pflanzen

Alle Pflanzen eines Lysimeters wurden gemeinsam geerntet, fraktioniert und für die Analysen aufbereitet. Aus den Kontrollparzellen wurden repräsentative Mischproben à 50 Getreidehalme bzw. 10 Rapspflanzen aus dem unmittelbar an die Lysimeter angrenzenden Bereich (Parzelle nah) sowie vom äußeren Rand (Parzelle fern) entnommen und in gleicher Weise wie die Lysimeterpflanzen bearbeitet. Im Fall der Zuckerrüben wurden keine Kontrollpflanzen genommen.

Die Zuckerrüben wurden vorsichtig aus dem Lysimeterboden herausgezogen, von anhaftender Erde befreit und anschließend gewaschen. Es folgte eine Unterteilung der Pflanzen in Rübenblatt, -kopf und -körper. Nach Bestimmung des Frischgewichts wurden die Proben zerkleinert und bis zur Weiterverarbeitung eingefroren. In diesem Zustand wurde das Pflanzenmaterial in der Gefriertrocknung (Typ Dura-Top und Dura-Dry)³⁾ getrocknet, das Trockengewicht bestimmt und in einer Schlagrotormühle (Typ SR3)⁴⁾ homogenisiert

3) Fa. FTS Systems, Stone Ridge, New York

4) Fa. Retsch, Haan

(<0.5 mm). Die Proben lagerten bis zur Bestimmung des ^{14}C -Aktivitätsgehalts in Polyethylen-Flaschen.

Die Ernte des Sommer- und Wintergetreides wurde wie folgt durchgeführt: Die ährentragenden Halme wurden ca. 7 bis 10 cm über dem Boden mit einer Schere abgeschnitten und luftgetrocknet. Anschließend wurden die Ähren abgetrennt und mit einer Dreschmaschine (Typ LD 180 ST4)⁵⁾ in Korn sowie Spreu und Spindeln separiert. Nach Bestimmung der Trockenmasse wurden Korn und Stroh mit der Schlagrotormühle (Typ SR3) sowie die Spreu zusammen mit den Spindeln (Bezeichnung der Pflanzenfraktion: Spreu) mit einer handelsüblichen Küchenmühle gemahlen und homogenisiert.

Da die Lysimeterstudien laut der BBA-Richtlinie, Teil IV 4-3 (*BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT*, 1990) nach zwei Jahren zu beenden sind, wurden sowohl die Wintergerste im Stadium 43-45 (Anschwellen des obersten Halmteils) als auch der Winterraps im Stadium 69 (Ende der Blüte) vor ihrer Reife geerntet. Bei der Wintergerste wurde das Frischgewicht der Grünmasse sowie beim Winterraps das der Blütenstände und der Stengel bestimmt. Die Wurzeln beider Kulturen wurden aus dem Lysimeterboden herausgezogen, soweit wie möglich von anhaftendem Boden befreit und gewaschen. Alle Fraktionen wurden bei 30 °C im Trockenschrank getrocknet, die Trockenmasse bestimmt und mit der Schlagrotormühle (Typ SR3) gemahlen. Die Messung der Radioaktivität erfolgte nach Veraschung von Aliquoten (500 mg) im Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer.

3.4.4.2 Boden

Die Entnahme von Mischproben wurde nach einem festgelegten Raster durchgeführt. Dadurch wurden jeweils eine gleichmäßige Verteilung der Einzelproben auf der Fläche erreicht sowie Überschneidungen bei nachfolgenden Probenahmen ausgeschlossen.

Die Entnahme von Bodenproben aus tieferen Bereichen des ungestörten Bodenmonolithen des Lysimeters bietet die Möglichkeit, während der Versuchsphase Informationen über die Verteilung der Radioaktivität und der sie repräsentierenden ^{14}C -markierten Verbindungen zu erhalten. Diese Gelegenheit sollte besonders bei der ersten Probenahme, die eine wichtige Phase der Verlagerung nach Applikation beschreibt, genutzt werden. Auf der anderen Seite besteht dabei das Risiko, daß Radioaktivität unbeabsichtigt in tiefere Bereiche des Profils gelangt, und die Ergebnisse verfälscht werden. Deshalb wurden folgende Vorichtsmaßnahmen bei der ersten Probenahme getroffen: Die Bodenprobenahmen der Chloridazon- und 2,4-DP-P-behandelten Lysimeter erfolgten zunächst bis in 30 cm Tiefe

⁵⁾ Fa. Walter und Wintersteiger, Ried Innkreis

mit einer Edelstahl-Handsonde (Typ Humax SH 300/35)⁶⁾, bei der der Boden in eine innenliegende Kunststoffhülse mit einem Durchmesser von 35 mm hineingepreßt wurde. Um zu verhindern, daß bei der weiteren Probenahme mit einem Pürkhauer-Bohrstock⁷⁾

Tab. 9: Lysimeterversuche mit [¹⁴C]Chloridazon und [¹⁴C]2,4-DP-P: Zeitpunkt, Tiefe und Technik der Bodenprobenahmen.

Datum	Tage nach Applikation	Tiefe und Technik der Bodenprobenahme
Chloridazon-behandelte Lysimeter		
30.10.89	187	Entnahme von 10 (CH1) bzw. 5 (CH2) Bohrstockproben bis in 60 cm Profiltiefe und Unterteilung in die Segmente 0-5 cm, 5-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, ..., 50-60 cm.
22.08.90	474	Entnahme von 10 (CH1) bzw. 5 (CH2) Bohrstockproben bis in 30 cm Profiltiefe und Unterteilung in 10 cm-Segmente.
14.05.91	748	Versuchsende CH2: Entnahme der gesamten Bodenschicht in 10 cm-Schritten bis 80 cm Profiltiefe, Probenahme von 80-110 cm Profiltiefe (7 Bodenproben) mit dem Humax-Bodenbohrer und Unterteilung in 10 cm-Segmente.
17.05.91	751	Versuchsende CH1: Bodenprobenahme mit dem Humax-Bodenbohrer bis 110 cm Profiltiefe und Unterteilung in 10 cm-Segmente.
2,4-DP-P-behandelte Lysimeter		
22.08.89	103	Entnahme von 10 (DP1) bzw. 5 (DP2) Bohrstockproben bis in 100 cm Profiltiefe und Unterteilung in 10 cm-Segmente.
13.08.90	460	Entnahme von 10 (DP1) bzw. 5 (DP2) Bohrstockproben bis in 30 cm Profiltiefe und Unterteilung in 10 cm-Segmente.
25.06.91	776	Versuchsende DP1 und DP2: Entnahme der gesamten Bodenschicht in 10 cm-Schritten bis in 30 cm (DP1) bzw. 40 cm (DP2) Profiltiefe, von dort bis in 110 cm Profiltiefe Bodenprobenahme mit dem Humax-Bodenbohrer und Unterteilung in 10 cm-Segmente.

(Durchmesser: 24 mm) bis in 60 bzw. 100 cm Tiefe Oberboden (Tab. 9) in das Bohrloch fällt, wurde eine leere Kunststoffhülse der Handsonde hineingestellt. Nach der Beprobung wurde das Bohrloch mit luftgetrocknetem Unterboden bis in 25 cm Profiltiefe wieder be-

6) Fa. Hug, Zürich

7) Fa. Josten, Deutschland

füllt. Dies geschah unter kontinuierlicher Rückverdichtung und -befeuchtung. Die verbleibende Vertiefung wurde bei der direkt anschließenden Bodenbearbeitung zugeschüttet und rückverfestigt.

Die zweite Probenahme wurde mit der Edelstahl-Handsonde (Typ Humax SH 300/35) bis in 30 cm Tiefe (Tab. 9) durchgeführt. Nach Befüllung der unteren 5 cm des Bohrlochs mit Unterboden erfolgte die Bodenbearbeitung wie im Jahr zuvor.

Bei der abschließenden Probenahme wurde der Boden entweder in 10 cm-Schichten vollständig aus dem Lysimeter herausgenommen oder mit dem Humax-Bohrer (Typ Humax HS 1000)⁸⁾ eine ausreichende Zahl an Einzelproben (Durchmesser: 10 cm) gewonnen (Tab. 9). Im ersten Fall wurde die gesamte Bodenmenge gewogen und durch einen Betonmischer (CH2) bzw. manuell in Plastikwannen (DP1 und DP2) intensiv durchmischt. Im anderen Fall wurden die Bodenkerne der 10 cm-Segmente vereinigt und im Rhönradmischer (Typ Elite 650)⁹⁾ homogenisiert.

Die gesamte Bodenprobe bzw. ein repräsentatives Aliquot (bei großen Mengen) wurde gesiebt (< 2 mm), der Feuchtegehalt bestimmt und nach DRESCHER (1965) sowie laut BASF-Methode Nr. 173 luftgetrocknet. Davon wurden Teilmengen für die ¹⁴C-Aktivitätsbestimmung, für Extraktionen und Archivierungszwecke entnommen. Nach einem zusätzlichen Feinmahlen in einer Planeten-Schnellmühle (Typ PM4)¹⁰⁾ folgte die Radioaktivitätsmessung nach Veraschung von Aliquoten (500 mg) im Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer.

Durch Entnahme und Auswiegen der oberen Bodenschichten und durch Dichtebestimmung des Oberbodens mit Stechringen (CH1) konnte das tatsächliche Bodengewicht der einzelnen 10 cm-Schichten ermittelt werden. Die zu Versuchsende ermittelten Bodengewichte (Tab. 44, Seite 173) wurden zur Berechnung aller ¹⁴C-Aktivitätsbilanzen herangezogen.

Aufgrund der relativ hohen Radioaktivitätskonzentrationen im Unterboden der [¹⁴C]Chloridazon-Lysimeter sollten Informationen über die Streuung der Radioaktivitätskonzentration in den einzelnen 10 cm-Unterbodensegmenten gewonnen werden. Daher wurde eine zusätzliche Bodenbeprobung mit Hilfe eines Hand-Bodenbohrers (Durchmesser: 18 mm) bei Beendigung der Lysimeterversuche in den Tiefenabschnitten von 30 bis 60 cm in der Parabraunerde (CH1) sowie von 30 bis 80 cm in der Pseudogley-Braunerde (CH2) durchgeführt.

8) Fa. Hug, Zürich

9) Fa. Engelsmann Apparatebau, Ludwigshafen

10) Fa. Retsch, Haan

Bei CH2 wurden 10 Proben je Schicht nach einem festgelegten Verteilungsmuster gewonnen. Bei CH1 wurde aus der Mitte der mit dem Humax-Bodenbohrer entnommenen Probe (Durchmesser: 10 cm) Boden mit dem Hand-Bodenbohrer entnommen. Diese Proben wurden einzeln luftgetrocknet, homogenisiert und verascht.

Die Metabolit B-Gehalte im Winterweizenstroh der Chloridazon-Lysimeter wiesen darauf hin, daß eine aktive Aufnahme über die Wurzel stattgefunden hatte. Deshalb wurde bei Studienende Boden aus dem wurzelnahen Bereich der Wintergerste entnommen, um Unterschiede zum wurzelfernen Boden, der durch die Bodenprobe der 0-10 cm-Schicht repräsentiert wird, feststellen zu können. Zu diesem Zweck wurden die Pflanzenwurzeln vorsichtig aus dem Boden gezogen und von groben Bodenteilchen befreit. Der wurzelnahe Boden wurde nach Antrocknen auf einem Sieb von den Wurzeln getrennt und die Mischprobe, wie oben beschrieben, aufbereitet. Bei CH2 konnte aufgrund geringer Wurzelmasse sowie geringer Haftfähigkeit des Bodens keine ausreichende Probemenge gewonnen werden.

3.4.4.3 Sickerwasser

Das Sickerwasser wurde im Abstand von 3-4 Wochen, sofern vorhanden, mit einer Membranpumpe in einen innen verzinkten Hartblech- bzw. Edelstahlbehälter abgesaugt. Ca. 5 l wurden über einen Membranfilter (Cellulose-Acetat, 0.45 μm) mit Vorfilter (Glasfaser)¹¹⁾ von nicht gelösten Bestandteilen befreit. Hiervon wurden 3 x 10 ml zur sofortigen Radioaktivitätsmessung benötigt, 3 l wurden bis zur Extraktion in Glasflaschen bei + 3 °C bis zu 4 Wochen im Kühlraum gelagert, 2 l in Polyethylen-Flaschen bei -20 °C eingefroren. Zur Bestimmung des Anteils an $^{14}\text{CO}_2$, $\text{H}^{14}\text{CO}_2^-$, $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ und sonstigen flüchtigen ^{14}C -markierten Verbindungen wurden 3 x 10 ml Sickerwasser entnommen, mit 6 N HCl auf pH 1.5 angesäuert und mit synthetischer Luft 45 Minuten durchspült. Die Radioaktivitätsdifferenz zur nicht angesäuerten Sickerwasserprobe, d.h. der Verlust an ^{14}C -Aktivität, stellt den säureflüchtigen Anteil der Radioaktivität dar.

3.4.5 Extraktion

Alle Extraktionen und dünnschichtchromatographischen Bestimmungen wurden in zwei Wiederholungen durchgeführt. Wurde bei den Extraktionen ein Variationskoeffizient von > 5 % festgestellt, wurde die Untersuchung wiederholt.

¹¹⁾ Fa. Sartorius, Göttingen (beide Filter)

3.4.5.1 Pflanzen

Es wurde ausschließlich Pflanzenmaterial der Chloridazon-Lysimeter aufgrund hoher ^{14}C -Rückstände analysiert. Bei 2,4-DP-P wurde hierauf verzichtet.

Die Extraktion von Chloridazon und dessen Metaboliten wurde in Anlehnung an die DFG-Methode 89-A (*DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT*, 1987) durchgeführt: 2 g der Pflanzenprobe wurden dreimal 5 Minuten mit je 15 ml Methanol mit Hilfe eines Zerkleinerungsgeräts (Typ Ultra Turrax TP18/10)¹²⁾ unter Wasserkühlung extrahiert. Das Homogenat wurde 15 Minuten in einer Kühlzentrifuge (Typ GPKR)¹³⁾ bei 1750 g zentrifugiert und der Überstand jeweils über ein Glasfaservorfilter filtriert. Bei der letzten Extraktion wurde das gesamte Homogenat auf den Filter gegeben und der Filterkuchen mit 10 ml Methanol nachgewaschen.

3.4.5.2 Boden

Die DFG-Methode 89-A (*DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT*, 1987) sieht vor, daß Chloridazon und Metabolit B durch eine einstündige Extraktion in siedendem Methanol unter Rückflußkühlung aus dem Boden herausgelöst werden. Zum einen ist dieses Verfahren durch einen hohen Lösungsmittelverbrauch und Zeitaufwand gekennzeichnet. Zum anderen wird die Bodenprobe einer hohen Energie ausgesetzt. Daher wurde zum Vergleich eine Schüttelextraktion in Aceton sowie in Methanol mit [^{14}C]Chloridazon-behandeltem Boden durchgeführt. Das Extraktionsmittel Methanol, das auch in der BASF-Methode Nr. 116 für Metabolit B vorgeschrieben ist, zeigte im Vergleich zu Aceton eine höhere Extraktionsausbeute. Diese war der der DFG-Methode vergleichbar, so daß für alle Analysen die Methanol-Schüttelextraktion eingesetzt wurde (Abb. 5).

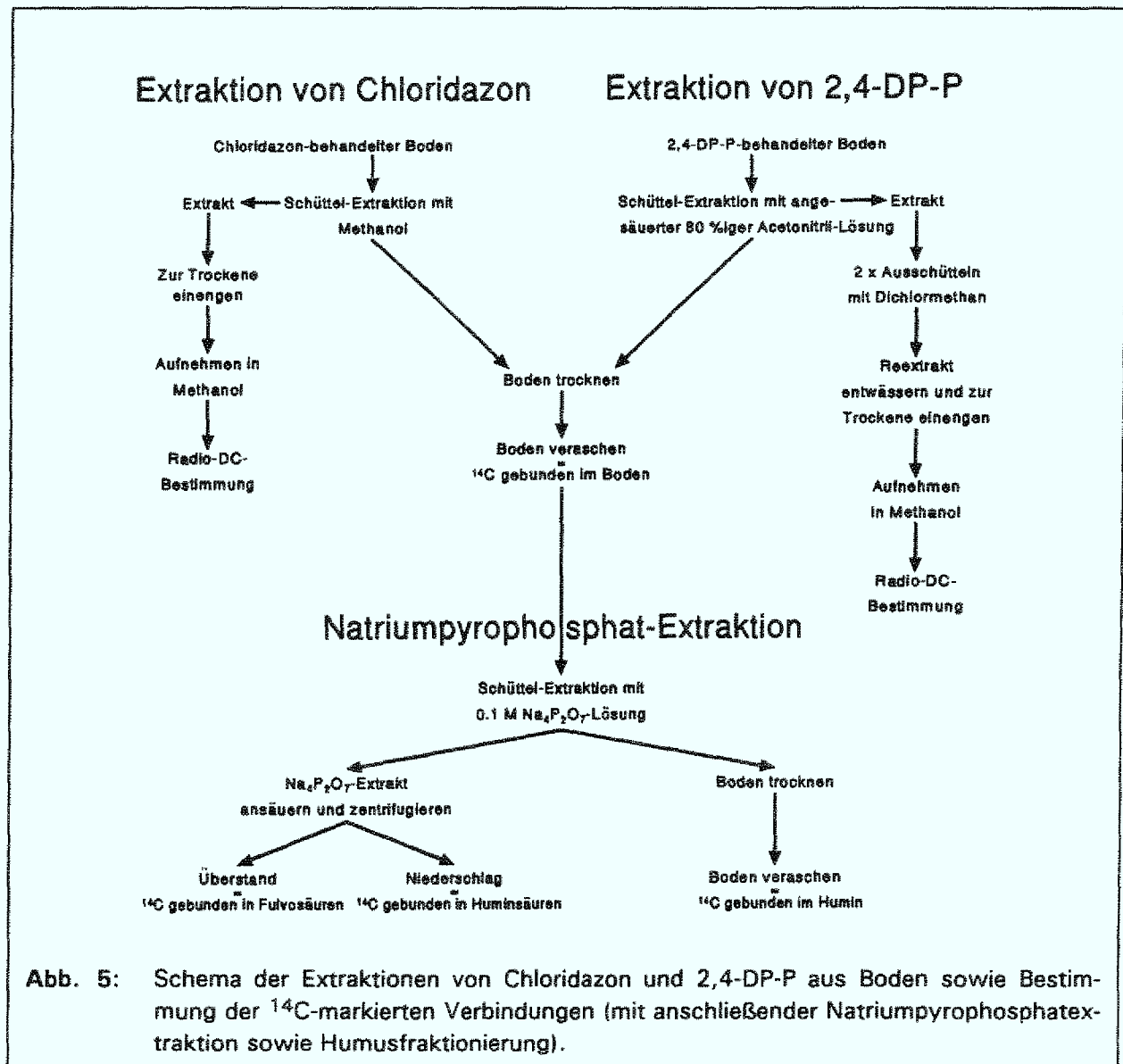
20 g des [^{14}C]Chloridazon-behandelten Bodens wurden mit 50 ml Methanol für 2 Stunden auf dem Horizontalschüttler (Typ A2 und SM 25)¹⁴⁾ bei 220 Upm extrahiert. Je nach ^{14}C -Konzentration im Probenmaterial variierte die für die Extraktion eingesetzte Bodenmenge bei gleichem Lösungsmittel/Boden-Verhältnis. Die Extraktion wurde solange fortgesetzt, bis die Nachweisgrenze von 0.7 Bq für die Radioaktivitätsmessung erreicht war. Nach dem Schüttelvorgang wurde das Lösungsmittel/Boden-Gemisch bei 1750 g zentrifugiert, je 3 Aliquote von 1 ml zur ^{14}C -Bestimmung entnommen, der Überstand dekantiert und zu einem Gesamtextrakt vereinigt. Davon wurde je nach ^{14}C -Konzentration ein Aliquot entnommen, unter einem N_2 -Strom oder am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft und mit Methanol auf ein Volumen von 1 ml gebracht. Dieser Extrakt wurde bis zur dünn-

12) Fa. Janke und Kunkel, Staufen i. Br.

13) Fa. Beckman Instruments, München

14) Fa. Bühler, Tübingen

schichtchromatographischen Bestimmung bei -20°C gelagert. Der Bodenrückstand wurde homogenisiert und Aliquote von 500 mg verascht.



Die 2,4-DP-P-Bodenextraktion wurde in Anlehnung an das von *SMITH* (1985) vorgeschlagene Verfahren (Abb. 5) durchgeführt. Diese Methode ist allerdings für die Extraktion von 2,4-D - einer dem 2,4-DP-P nah verwandten chemischen Verbindung - entwickelt worden. Zur Überprüfung der Methode wurde eine Testextraktion mit [^{14}C]2,4-DP-P durchgeführt, in der eine Wiederfindung von 94 bis 98 % erreicht werden konnte. Außerdem war es *SMITH* (1985) gelungen, den Metaboliten 2,4-Dichlorphenol zu extrahieren. Diese Möglichkeit sollte genutzt werden, da 2,4-D und 2,4-DP-P in ähnlicher Weise im Boden abgebaut werden (*CRIPPS* und *ROBERTS*, 1978).

20 g [^{14}C]2,4-DP-P-behandelter Boden wurde mit 50 ml einer Extraktionslösung von Acetonitril : bidestilliertem H_2O : Essigsäure (konz.) (80 : 20 : 2 v/v/v) versetzt und 1 Stunde auf dem Horizontalschüttler (Typ A2 und SM 25) intensiv bei 220 Upm geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren des Gemisches bei 1750 g für 15 bis 30 Minuten wurden aus dem Überstand 1 ml-Aliquote zur Radioaktivitätsmessung entnommen. Der Schüttelvorgang wurde so lange wiederholt (2 bis 5 mal), bis die ^{14}C -Aktivitätskonzentration von 1 ml Extrakt die Nachweisgrenze von 0.7 Bq unterschritten hatte. Aus dem vereinigten Extrakt wurde ein Aliquot von 60 ml in einen 500 ml-Scheidetrichter zusammen mit 240 ml einer angesäuerten NaCl-Lösung (5 %igen NaCl-Lösung : 1 N HCl-Lösung 98 : 2 v/v) zweimal intensiv mit 40 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Der vereinigte Acetonitril-Dichlormethan-Extrakt wurde über wasserfreiem Na_2SO_4 (ca. 8 g) entwässert, anschließend bis zur Trockene am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40 °C eingedampft, mit Methanol aufgenommen und auf ein Volumen von 1 ml gebracht. Davon wurden 3 mal 0.1 ml-Aliquote zur Radioaktivitätsmessung entnommen. Der verbleibende Extrakt lagerte bis zur dünnschichtchromatographischen Bestimmung bei -20 °C. Der Bodenrückstand wurde homogenisiert, und Aliquote von 500 mg wurden verascht.

Nach erschöpfender Extraktion bleibt ein 'gebundener' ^{14}C -Rückstand im Boden zurück. Die Kombination einer Methode von STEVENSON (1982) zur Humusextraktion und -fraktionierung mit der ^{14}C -Analytik ermöglicht die Zuordnung der Radioaktivität zu den Fraktionen der Fulvo- und Huminsäuren sowie des Humins.

Der Bodenrückstand (Abb. 5) aus den [^{14}C]Chloridazon und [^{14}C]2,4-DP-P-Extraktionen wurde bei Raumtemperatur getrocknet, homogenisiert und 10 g Aliquote mit 20 ml einer 0.1 M Natriumpyrophosphatlösung ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) unter N_2 -Atmosphäre extrahiert. Diese Schüttelextraktion wurde dreimal wiederholt. Nach Zentrifugation und Aliquotentnahme - wie für die vorangegangenen Extraktionen beschrieben - wurden die Huminsäuren durch Ansäuern der vereinigten Extrakte mit 1 N HCl auf pH 1.5 ausgefällt und nach Dekantieren der Fulvosäuren in 0.1 N NaOH gelöst. Die ^{14}C -Aktivität in Fulvo- und Huminsäurefraktionen wurde durch Messen von Aliquoten im Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer bestimmt. Der $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -extrahierte Boden wurde bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet, homogenisiert und verascht, um so die ^{14}C -Aktivität im Rückstand (= Humin) zu ermitteln.

Aufgrund hoher ^{14}C -Gehalte in der Fulvosäurefraktion des [^{14}C]Chloridazon-behandelten Bodens wurde eine Reextraktion durchgeführt: 2 bis 5 ml der wässrigen Fulvosäurelösung wurden nach Zugabe von Essigsäure (konz.), NaCl und bidestilliertem Wasser unter Verwendung einer Extrelutsäule¹⁵⁾ entsprechend der Methode für Sickerwasser (Kapitel

15) Fa. Merck, Darmstadt

3.4.5.3) extrahiert und dünnschichtchromatographisch analysiert. In gleicher Weise wurden auch die Huminsäuren untersucht.

Die Desorption der [^{14}C]Chloridazon- und [^{14}C]2,4-DP-P-behandelten Böden erfolgte mit 0.01 M CaCl_2 -Lösung. Nach *KERPEN* und *SCHLESER* (1980) simuliert dieses Extraktionsmittel die Konzentrationsbedingungen in einer Bodenlösung. Daher liefert eine CaCl_2 -Desorption Informationen über das Potential an ^{14}C -markierten Verbindungen, die über die Bodenlösung verfügbar für eine Wurzelaufnahme sowie Abbau- und Verlagerungsprozesse sind.

20 g Boden wurden mit 50 ml Desorptionslösung versetzt und 24 Stunden bei 160 Upm auf dem Horizontalschüttler (Typ A2 und SM 25) extrahiert. Die Anzahl der Desorptionsschritte hing in der Regel von der Nachweisgrenze der Radioaktivität für ein Aliquot ab. Nach dem Zentrifugieren und Aliquotentnahme wurde eine Teilmenge des vereinigten Extrakts auf Wirkstoff- und Metabolitenrückstände untersucht, und zwar entsprechend der Analysen der Sickerwasserproben (Kapitel 3.4.5.3).

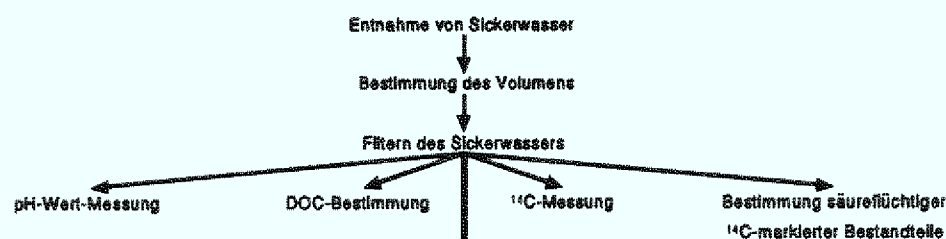
3.4.5.3 Sickerwasser

Die Extraktion von Chloridazon aus Sickerwasser (Abb. 6) wurde der BASF-Methode Nr. 273 entnommen: Es wurden 500 g des zu extrahierenden Sickerwassers in austarierte Rundkolben eingewogen und mit 0.5 ml Essigsäure (konz.) und 6.5 g NaCl versetzt. Die Proben wurden am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40 °C bis auf ein Restvolumen von ca. 15 ml eingeeengt und anschließend mit bidestilliertem Wasser auf ein Gewicht von genau 24.5 g eingestellt. Die konzentrierte Flüssigkeit wurde auf eine Extrelutsäule gegeben und 20 min bei Raumtemperatur stehengelassen, um eine Gleichverteilung in der Säule zu erreichen. Chloridazon, Metabolit B und Metabolit B-1 wurden durch dreimalige Elution mit je 20 ml eines Dichlormethan-Propanol-2-Gemisches (85/15 v/v), das jeweils vorher zum Ausspülen des Rundkolbens genutzt wurde, von der Extrelutsäule in 250 ml-Rundkolben gespült. Die Elution wurde durch kontinuierliche Zugabe von weiteren 140 ml Lösungsmittelgemisch fortgeführt. Die vereinigten Eluate wurden am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit viermal 1 ml Methanol aufgenommen und im N_2 -Strom auf 2 ml oder 1 ml eingeeengt. Vom Extrakt wurden Aliquote von 0.1 ml für eine Radioaktivitätsmessung entnommen. Bis zur Auftragung auf Dünnschichtfertigplatten lagerten die Extrakte bei -20 °C.

Die 2,4-DP-P-Extraktion (Abb. 6) wurde in Anlehnung an die BASF-Methode Nr. 246 durchgeführt: Es wurden 500 g des zu extrahierenden Sickerwassers in 1 l-Rundkolben eingewogen und mit 5 ml 10 N NaOH versetzt. Die Proben wurden am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40 °C auf ein Volumen von ca. 50 ml eingeeengt.

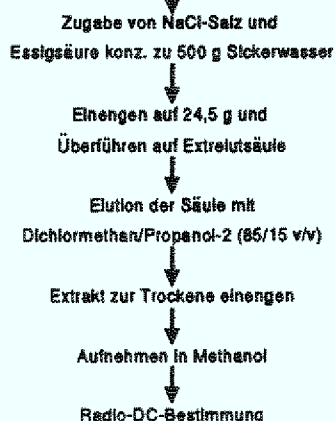
Das Konzentrat wurde mit 10 ml bidestilliertem Wasser in einen 100 ml-Scheidetrichter überführt und mit 20 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die Dichlormethanphase wurde abgetrennt und verworfen. Die Wasserphase wurde mit 10 ml 5 M Schwefelsäure angesäuert und mit zweimal 20 ml Dichlormethan extrahiert. Der Dichlormethanextrakt wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt, in Methanol aufgenommen und auf ein Volumen von 1 ml gebracht. Davon wurden 0.1 ml-Aliquote für die ^{14}C -Aktivitätsbestimmung entnommen und der Rest bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis zur Auftragung auf Dünnschichtplatten gelagert.

Sickerwasservorbereitung und durchgeführte Messungen



Sickerwasserextraktion von ...

... Chloridazon



... 2,4-DP-P

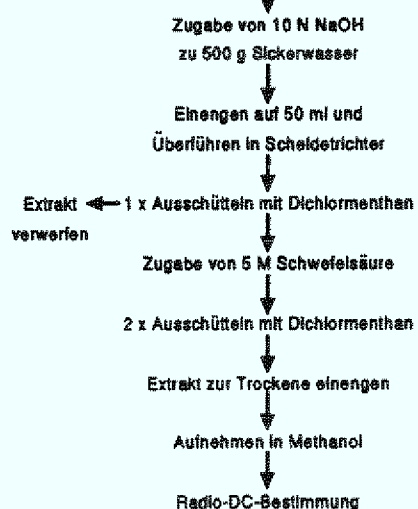


Abb. 6: Schema der Probenvorbereitung und Extraktionen von Chloridazon und 2,4-DP-P aus Sickerwasser sowie Bestimmung der ^{14}C -markierten Verbindungen.

3.5 Durchführung der Abbauprobungen

Die Abbauprobungen mit [^{14}C]Chloridazon und [^{14}C]2,4-DP-P (*CH4*, *CH4*, *DP3* und *DP4*) wurden sowohl in der Parabraunerde als auch in der Pseudogley-Braunerde entsprechend der BBA-Richtlinie, Teil IV 4-1 (*BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT*, 1986) durchgeführt. Die Studien mit dem Chloridazon-Abbauprodukt Metabolit B wurden ausschließlich in der Parabraunerde durchgeführt. In der Variante *MB1* wurde in den Boden Winterweizenstroh eingemischt. Dieses entstammte den Lysimeterpflanzen (*CH2*) des Jahres 1989/90, die den Metaboliten B in einer Konzentration von $0.838 \mu\text{g/g}$ enthielten (Kapitel 4.1.2.1). Zum anderen wurde dem Boden [^{14}C]Metabolit B direkt, entsprechend einer Konzentration von $0.465 \mu\text{g/g}$, die im Lysimeterversuch (*CH1*) bei der ersten Bodenprobenahme, 187 Tage nach Applikation, in der 0-5 cm-Bodenschicht (Tab. 14, Seite 57) analysiert wurde, mit (*MB2+S*) und ohne Zusatz (*MB2-S*) von nicht markiertem Winterweizenstroh zugegeben. In allen Versuchsvarianten wurde der Mineralisationsverlauf sowie der Gehalt der Ausgangssubstanz und der der Metaboliten im Boden zu Studienende ermittelt.

3.5.1 Applikation der ^{14}C -markierten Substanzen und Inkubation

Die Applikation der Radioaktivität erfolgte bei den Varianten *CH3*, *CH4*, *DP3*, *DP4*, *MB2+S* und *MB2-S* folgendermaßen: Der feldfrisch entnommene Boden wurde auf einen Wassergehalt von 7 bis 10 % luftgetrocknet und gesiebt ($< 2 \text{ mm}$). Davon wurde eine Bodenmenge von ca. 30 g bei 105°C getrocknet, fein gemörsert und für die Applikation in einer Porzellanschale ausgebreitet. Der ^{14}C -markierte Wirkstoff wurde nicht formuliert, gelöst in 1 bis 2 ml einer acetonischen bzw. methanolischen Lösung mit einer Meßpipette aufgebracht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Wirkstoff vorsichtig mit dem Boden vermischt und dem präparierten Feuchtboden zugegeben. Nach einstündigem intensivem Homogenisieren mit dem Rhönradmischer (Typ Mini 80)¹⁶⁾ wurde die 100 g Trockenboden entsprechende Menge in die Versuchsgefäße (Abb. 4, Seite 28) in 2 bis 4 Wiederholungen eingewogen und mit bidestilliertem Wasser auf eine WK_{max} von 40 % eingestellt. Nach dem Aufsetzen der CO_2 -Fallen erfolgte die Inkubation bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ in Dunkelheit. Wöchentlich bzw. bei Wechsel der CO_2 -Fallen wurde die verdunstete Wassermenge ausgeglichen.

Bei der Metabolit B-Variante *MB1* wurde die einzusetzende Menge an Winterweizenstroh auf der Grundlage eines Hektarertrags von 150 dt, eingearbeitet in die 0-5 cm-Krumschicht, berechnet. Zudem sollte die zugegebene Radioaktivitätsmenge, die durch den Ra-

¹⁶⁾ Fa. Engelsmann Apparatebau, Ludwigshafen

dioaktivitätsgehalt des Strohstrahs beschränkt war, auch bei niedrigen Mineralisationsraten eine sichere Bestimmung des aus dem Boden freigesetzten Radiokohlenstoffs ermöglichen. Deshalb wurde die Bodenmenge auf 200 g erhöht, der eine Menge von 4 g radioaktiv markiertem Winterweizenstroh zugegeben wurde. Das Stroh, das in homogenisierter Form (< 0.5 mm) vorlag, wurde manuell gleichmäßig in den Boden eingemischt.

In den Abbaustudien mit Metabolit B wurde dem Boden mineralischer Stickstoff in Höhe von 10 mg N je g Stroh, wie es ebenfalls in der landwirtschaftlichen Praxis als Stickstoffausgleich bei der Strohdüngung üblich ist, zugeführt.

3.5.2 CO₂-Adsorption

Mit Hilfe von CO₂-Fallen (Abb. 4, Seite 28) wurde das aus dem Boden freigesetzte CO₂ bzw. ¹⁴CO₂ an Natronkalk gebunden. Verdampfende Wirkstoffe sowie flüchtige Metaboliten sollten durch einen mit Paraffinöl getränkten Quarzwollstopfen (bei DP3 und DP4) erfaßt werden.

Vor jedem Wechsel der CO₂-Fallen bzw. Ausgleich des verdunsteten Wassers wurde das Versuchsgefäß über das Einleitungsrohr mit synthetischer Luft ausgeblasen. An folgenden Tagen nach Applikation wurden die CO₂-Fallen ausgetauscht:

CH3, CH4	5, 8, 16, 50, 76, 105
DP3, DP4	2, 7, 13, 20, 27, 34, 41, 48, 54, 66, 83, 105
MB1, MB2 + S, MB2-S	3, 6, 10, 14, 19, 24, 31, 45, 62, 80

Das an Natronkalk gebundene CO₂ wurde in einer speziellen Apparatur (in Anlehnung an ANDERSON, 1975) durch 6 N HCl-Lösung freigesetzt und in einem Ethanolamin-Methanol-Gemisch (3/7 v/v) bzw. in 1 N Natronlauge (auf 60 °C erwärmt) aufgefangen. Von diesen Lösungen wurde die Radioaktivität bestimmt. Die mit Paraffinöl getränkten Quarzwollstopfen wurden nicht analysiert, da in Testversuchen nur geringe ¹⁴C-Aktivitätsmengen nahe der Nachweisgrenze festzustellen waren.

3.5.3 Bodenextraktion

In den Abbaustudien DP3 und DP4 wurde die Bodenextraktion in Anlehnung an die BASF-Methode Nr. 173 mit 80 %iger Methanollösung durchgeführt. 20 g Feuchtboden wurden mit dem o.g. Gemisch auf dem Horizontalschüttler (Typ A2 und SM 25) für je 2 Stunden bei 180 Upm bis zu viermal extrahiert. Nach Zentrifugieren und Aliquotentnahme wurden die Extrakte vereinigt und nach Zugabe von 5 ml 10 N Natronlauge bis auf die wässrige Phase am Rotationsverdampfer eingengt. Die Reextraktion des Konzentrats sowie alle

nachfolgenden Schritte wurden gemäß der Sickerwasserextraktion (Kapitel 3.4.5.3) durchgeführt.

3.6 Bestimmung der Radioaktivität und der Wirkstoffe bzw. deren Metaboliten

3.6.1 Radioaktivitätsmessung

Die Radioaktivität wurde in den Flüssigkeits-Szintillationsspektrometern (Typ TRI-CARB 460 C, 4530 und 2500 TR) ¹⁷⁾ bestimmt. Aus den gemessenen Impulsen (cpm) werden über eine spezifische Eichkurve und externe Standardisierung die tatsächlichen Zerfälle (dpm) berechnet. Die Nachweisgrenze beträgt bei einem maximalen Probenvolumen von 10 ml und einer Untergrundstrahlung von 30 bis 50 cpm 0.7 Bq, durch längere Meßzeiten bis zu einer Stunde 0.3 Bq. Wird diese Nachweisgrenze unterschritten, wird die Radioaktivität der entsprechenden Probe als nicht detektierbar bezeichnet. Die flüssigen und festen Proben wurden für die ¹⁴C-Aktivitätsmessung in verschiedener Weise konditioniert.

Das Volumen wässriger Proben betrug 0.5 bis 5 bzw. 10 ml. Dabei wurde bei Volumina, die 5 ml unterschritten, der fehlende Anteil durch bidestilliertes Wasser ergänzt. Die Probe wurde mit 10 ml Instant Scintillation Gel bzw. Ultima Gold XR ¹⁸⁾ versetzt.

Bei Proben in organischer Phase wurde das Lösungsmittel abgedampft und mit 10 ml Toluolszintillator, der 0.3 g POPOP (2,2'-p-Phenylbis(4-methyl-5-phenyloxazol)) und 7 g PPO (2,5-Diphenyloxazol) je l Toluol enthielt, versetzt und gemessen. Eine Ausnahme bildeten die Ethanolamin-Methanol-Proben, die zu 5 bis 10 ml mit Instant Scintillation Gel gemessen wurden.

Das pflanzliche Material wurde in Aliquoten von 500 mg zusammen mit einem Cellulose-Tuch (ca. 300 mg) mit Hilfe einer Handpresse ¹⁹⁾ zu einer Pille geformt und im Verbrennungsautomat (TRI-CARB SAMPLE OXIDIZER 306) ²⁰⁾ verascht. Die gleiche Vorgehensweise gilt für Boden, der aber zusätzlich mit 200 bis 250 mg mikrokristalliner Cellulose (Typ Avicel) ²¹⁾ angereichert wurde, um den Verbrennungsvorgang zu intensivieren. Das Verbrennungsprodukt (¹⁴CO₂) wird in CARBOSORB (9 ml) aufgefangen und im Cocktail mit dem PERMAFLUOR-V-Szintillator ²²⁾ (12 ml) gemessen.

17) Fa. Canberra Packard, Frankfurt/M.

18) Fa. Canberra Packard, Frankfurt/M.

19) Fa. Kürner, Rosenheim

20) Fa. Canberra Packard, Frankfurt/M.

21) Fa. Merck, Darmstadt

22) Fa. Canberra Packard, Frankfurt/M.

3.6.2 Radiodünnschichtchromatographischer Nachweis der Wirkstoffe und deren Metaboliten

Die Extraktionsphasen mit den ^{14}C -markierten Substanzen wurden zu 0.1 bis 0.3 ml mit einem Auftragegerät (Typ Linomat IV)²³⁾ in 13 mm breiten Banden auf Dünnschicht-Fertigplatten (Typ Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke: 0.25 mm)²⁴⁾ aufgebracht. In die Extraktbanden wurden die Referenzsubstanzen (inaktive Wirkstoffe und deren Metaboliten) überlagernd (Cochromatographie) aufgetragen. Die Entwicklung der Fertigplatten fand in Laufmittelkammern bei einer Trennstrecke von 150 mm statt. Die Laufmittelsysteme waren folgendermaßen zusammengesetzt:

Chloridazon	I	Toluol/Ethanol (3 : 1 v/v)
	II	Benzol/Ethanol (3 : 1 v/v) (zweifach entwickelt)
2,4-DP-P	III	Diisopropylether/Essigsäure konz. (100 : 3 v/v)
	IV	n-Hexan/Aceton/Essigsäure konz. (70 : 30 : 3 v/v/v)

Die Bestimmung der qualitativen und quantitativen ^{14}C -Aktivitätsverteilung auf der Dünnschicht-Fertigplatte erfolgte mit dem Automatic TLC Linear Analyzer (Typ LB 2842) sowie dem PC-Programm Chroma²⁵⁾. Die Nachweisgrenze der ^{14}C -Aktivität betrug bei einem Peak/Rausch-Verhältnis von 2:1 und einer Meßzeit von 4 Stunden (Standardabweichung < 10 %) 0.67 Bq. Die Übereinstimmung der inaktiven Referenzsubstanzen unter dem UV-Licht (Typ Fluotest Universal)²⁶⁾ mit den gemessenen Radioaktivitätspeaks im Radiogramm wurde als Nachweis der entsprechenden Wirkstoffe bzw. deren Metaboliten genommen. Zudem wurden diese Befunde durch Trennung der ^{14}C -markierten Substanzen mit verschiedenen Laufmittelsystemen sowie durch die Entwicklung von Autoradiographien auf Röntgenfilm (Typ Hyperfilm β -max)²⁷⁾ abgesichert.

Die in Tabelle 10 dargestellten Nachweisgrenzen für die analysierten ^{14}C -markierten Substanzen werden durch Division der Nachweisgrenzen der ^{14}C -Aktivität im Radiogramm (0.67 Bq) durch die spezifische Radioaktivität (Bq/ μg) errechnet. Unter Einbeziehung der speziellen Vorgaben des Extraktionsverfahrens und der Probenaufbereitung ergeben sich daraus die Bestimmungsgrenzen für Pflanze, Boden und Sickerwasser.

23) Fa. Camag, Berlin

24) Fa. Merck, Darmstadt

25) Fa. Berthold, Wildbad

26) Fa. Orginal Hanau Quarzlampen, Hanau

27) Fa. Amersham Buchler, Braunschweig

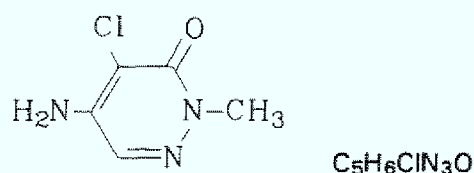


Abb. 7: Struktur- und Summenformel des Chloridazon-Abbauprodukts Metabolit B-1.

Das Chloridazon-Abbauprodukt Metabolit B-1 (Abb. 7) wurde erst im Verlauf der Studien mit Hilfe der BASF AG identifiziert und stand demzufolge nicht bei allen dünnschichtchromatographischen Analysen zur Verfügung. Es wurde deshalb mit repräsentativen

Extrakten der Lysimeterstudie (Sickerwasser verschiedener Entnahmetermine sowie Bodenproben der Krumenschicht aller Entnahmetermine) und der Abbaustudie ein cochromatographischer Nachweis durchgeführt. Die chemische Bezeichnung der Substanz lautet 5-Amino-4-chlor-2-methylpyridazin-3-on, und sie hat eine molare Masse von 159.6 g/mol.

Tab. 10: Lysimeter- und Abbauprobversuche mit $[^{14}C]$ Chloridazon, $[^{14}C]$ 2,4-DP-P und $[^{14}C]$ Metabolit B: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Wirkstoffe sowie deren Metaboliten.

	Spez. ¹⁴ C-Aktivität [Bq/μg]	Nachweis- grenze [μg]	Bestimmungsgrenze		
			Pflanze [μg/g]	Boden ^{a)} [μg/g]	Sickerwasser [μg/l]
Lysimeterversuche CH1, CH2, DP1, DP2 und MB1^{b)}					
[¹⁴ C]Chloridazon	284.6	0.0024	0.0012	0.0024	0.024
[¹⁴ C]Metabolit B	435.7	0.0015	0.0008	0.0015	0.015
[¹⁴ C]Metabolit B-1	397.4	0.0017	0.0008	0.0017	0.017
[¹⁴ C]2,4-DP-P	986.7	0.0007	-	0.0002	0.007
[¹⁴ C]2,4-Dichlorphenol	1422.9	0.0005	-	0.0001	0.005
Abbauversuche CH3, CH4, DP3 und DP4					
[¹⁴ C]Chloridazon	470.5	0.0014	-	0.0014	-
[¹⁴ C]Metabolit B	720.2	0.0009	-	0.0009	-
[¹⁴ C]Metabolit B-1	656.9	0.0010	-	0.0010	-
[¹⁴ C]2,4-DP-P	1264.0	0.0005	-	0.0001	-
[¹⁴ C]2,4-Dichlorphenol	1822.8	0.0004	-	0.0001	-
Abbauversuche MB2 + S und MB2 - S					
[¹⁴ C]Metabolit B	1880.0	0.0004	-	0.0004	-
[¹⁴ C]Metabolit B-1	1714.8	0.0004	-	0.0004	-

^{a)} In den Bodenschichten unterhalb von 40 cm liegt die Bestimmungsgrenze für die Chloridazon-Lysimeter um den Faktor 10^{-1} niedriger, da die Extrakte weniger organische Begleitstoffe enthielten.

^{b)} Da das Winterweizenstroh im Metabolit B-Versuch MB1 dem Lysimeterversuch CH2 entstammt, gelten die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der entsprechenden Lysimeterstudie.

Die Wirkstoffe bzw. deren Metaboliten gelten dann als nachgewiesen, wenn der Radioaktivitätspeak im Chromatogramm sich von der Untergrundstrahlung unterscheiden läßt, und die ^{14}C -Aktivität eindeutig mit der unter UV-Licht sichtbaren Zone der Referenzsubstanz übereinstimmt. Auch typische Veränderungen der radioaktiven Zonen im Bereich der co-chromatographierten Referenzsubstanzen wie z.B. Vergrößerung des Peaks oder die Schwanzbildung (tailing) werden als Nachweis gewertet. Der letztgenannte Aspekt erwies sich für das Chloridazon-Abbauprodukt Metabolit B als typisch. Dieses Verhalten wird von *DRESCHER* und *OTTO* (1969) auf die polaren Eigenschaften der Verbindung zurückgeführt.

3.7 Auswertung und Statistik

Die Ergebnisse aus den Lysimeterversuchen werden i.d.R. auf die applizierte Radioaktivität bezogen, die in den Tabellen 11 (Seite 51) und 31 (Seite 89) dargestellt ist. Die für die Umrechnung der Rohdaten verwendeten Formeln sind im Anhang von Seite 174 bis 177 aufgelistet.

Die ^{14}C -Aktivitätskonzentration im Pflanzenmaterial sowie die mit Hilfe der Desorption extrahierte ^{14}C -Aktivität bei den 2,4-DP-P-behandelten Lysimetern wurde in den Tabellen 13 (Seite 53), 33 (Seite 91) und 37 (Seite 99) mit Hilfe der spezifischen Radioaktivität der jeweiligen Herbizide in Wirkstoff-Äquivalente (CH = Chloridazon, DP = 2,4-DP-P) umgerechnet. Diese Angaben sind nicht mit analysierten Wirkstoffgehalten zu verwechseln. Unter der Annahme, daß der detektierte Radiokohlenstoff ausschließlich durch Wirkstoff repräsentiert wird, geben die Wirkstoff-Äquivalente lediglich ihre größtmögliche Konzentration an.

Bei der dünnschichtchromatographischen Analyse der Boden- und Sickerwasserextrakte wird der Teil der ^{14}C -Aktivität als nicht identifiziert bezeichnet, der sich nicht als Wirkstoff oder Metabolit charakterisieren läßt.

In den Abbaustudien werden die Ergebnisse der Mineralisation und die der Extraktion und dünnschichtchromatographischen Analysen in % der applizierten Radioaktivität ausgedrückt.

Für die Auswertung der Ergebnisse aus den Lysimeter- und Abbaupversuchen fand das Tabellenkalkulationsprogramm MultiPlan (Version 4.0)²⁸⁾ Anwendung.

Die Ergebnisse der Mineralisation in den Abbaustudien wurden durch einen Mittelwertsvergleich mit dem t-Test bei zwei und mit dem Duncan-Test bei mehr als zwei Mittelwerten statistisch ausgewertet. Die angegebenen Signifikanzen gelten bei einer Irrtumswahr-

28) Fa. Microsoft, Unterschleißheim

scheinlichkeit von $\alpha = 0.05$. Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe des Statistikprogramms CoStat (Version 4.0)²⁹⁾ auf einem Personal Computer.

3.8 Zusätzliche Untersuchungen des Bodens und des Sickerwassers

3.8.1 Mikrobiologische Aktivität des Bodens

Die mikrobiologische Aktivität des Bodens stellt einen entscheidenden Faktor beim Abbau von Pflanzenschutzmitteln dar. Um einen Vergleich der beiden Bodentypen zu ermöglichen, wurde zur Charakterisierung der mikrobiologischen Aktivität die Dimethylsulfoxid (DMSO)-Reduktions-Methode nach *ALEF* und *KLEINER* (1989) eingesetzt.

Die bei Beendigung der Lysimeterstudien entnommenen Bodenproben - unterteilt in 10 cm-Bodenschichten (Kapitel 3.4.4.2) - wurden mit Hilfe dieses Verfahrens untersucht.

Die Reduktion von wasserlöslichem Dimethylsulfoxid (DMSO) zu wasserunlöslichem und flüchtigem Dimethylsulfid (DMS) durch Mikroorganismen stellt ein qualitatives Maß für die Aktivität der Biomasse dar (*ALEF* und *KLEINER*, 1989; *ALEF*, 1990). Die Bestimmung wurde in Anlehnung an diese Methode (verändert auf der Basis eines VDLUFA-Ringversuchs nach *BECK*, 1990) folgendermaßen durchgeführt: 8 bzw. 10 g feuchter und auf 2 mm gesiebter Boden wurde in 3 bis 4 Wiederholungen in gasdicht verschließbare Glasgefäße eingewogen. Zur Einleitung der Inkubationsphase wurde der Boden auf eine $WK_{\max}$ von 50 bis 60 % gebracht und für 10 Minuten in einem Wasserbad bei 40 °C erwärmt. Je nach Bodenmenge wurden 1.5 bzw. 2.5 ml einer 10 %igen DMSO-Lösung dem so präparierten Boden zugegeben. Nach Ablauf einer dreistündigen Inkubation bei 40 °C wurde ein Aliquot von 250 μ l aus der Gasphase des Glasgefäßes mit einer gasdichten Spritze entnommen. Das Reduktionsprodukt DMS wurde gaschromatographisch (Typ HP 5890, Series II)³⁰⁾ über einen Flammen-Ionisationsdetektor bestimmt. In den Blindproben konnte - wie schon von *ALEF* (1990) beschrieben - kein DMS bestimmt werden. Die Aktivität der Biomasse wird in ng DMS je g Trockenboden und Stunde [ng DMS/g/h] ausgedrückt.

3.8.2 Bestimmung des gelösten Kohlenstoffs im Sickerwasser

Der Gehalt gelöster Kohlenstoffverbindungen im Sickerwasser der Lysimeter ist ein wichtiger Parameter, um das Potential der beiden Böden, organische Substanzen mit der Bodenlösung zu transportieren, zu beurteilen. Dabei ist es gleichgültig, ob der Kohlenstoff natürlichen oder anthropogenen Ursprungs ist. Darüber hinaus wurde die Bedeutung des gelö-

²⁹⁾ Fa. CoHort Software, Berkeley

³⁰⁾ Fa. Hewlett Packard, Bad Homburg

sten organischen Kohlenstoffs als 'Carrier' beim Transport und der Verlagerung von organischen Chemikalien u.a. in neueren Untersuchungen von *McCARTHY* und *ZACHARA* (1989), *KÖGEL-KNABNER* und *KNABNER* (1991) sowie *DESCHAUER* und *KÖGEL-KNABNER* (1992) herausgestellt.

Die festen Inhaltsstoffe des Sickerwassers wurden durch das Filtrieren über einen Membranfilter aus Cellulose-Acetat (Porengröße: $0.45\ \mu\text{m}$)³¹⁾ von den darin gelösten Bestandteilen abgetrennt (*WAGNER*, 1988). Nach dieser Vorbehandlung wurde das Sickerwasser auf den Gehalt gelöster Kohlenstoffverbindungen untersucht. Zudem wurde der pH-Wert mit dem pH-Meßgerät (Typ PHM80 PORTABLE)³²⁾ bestimmt.

Der Gehalt der gelösten Kohlenstoffverbindungen im Sickerwasser (Abb. 6, Seite 42) wurde mit dem DIMA TOC-100-Gerät³³⁾ bestimmt, in das ein Infrarotgasanalysator Binos-100³⁴⁾ integriert ist. Das Gerät mißt gleichzeitig den anorganischen (TIC = Total Inorganic Carbon) sowie den Gesamtkohlenstoff (TC = Total Carbon) in Form von CO_2 und errechnet aus der Differenz den organischen Kohlenstoff (TOC = Total Organic Carbon). Dieser ist nach vorheriger Filtration der Probe dem gelösten organischen Kohlenstoff (DOC = Dissolved Organic Carbon) gleichzusetzen. Die Umsetzung des anorganischen Kohlenstoffs (Hydrogencarbonate und Carbonate) erfolgt unter dem Einfluß von Phosphorsäure und Energie ($160\ ^\circ\text{C}$) durch Bildung von Kohlensäure und deren Zerfall zu CO_2 und H_2O . Der Gesamtkohlenstoff wird bei $800\ ^\circ\text{C}$ katalytisch verbrannt.

Vor Beginn der Messung wurde das DIMA TOC-100-Gerät jeweils mit einer TIC- (Natriumhydrogencarbonat) bzw. TC-Standard-Lösung (Kaliumhydrogenphthalat) mit einer Kohlenstoff-Konzentration von $100\ \text{mg/l}$ überprüft und im Bedarfsfall neu kalibriert. Die nach Kalibrierung ermittelten Standardabweichungen mit den Standardlösungen betrugen bei der TIC-Messung 0.05 bis $1.04\ \text{mg C/l}$ sowie bei der TC-Messung 0.14 bis $1.19\ \text{mg C/l}$.

31) Fa. Sartorius, Göttingen

32) Fa. Radiometer, Kopenhagen

33) Fa. Dimatec, Hamburg

34) Fa. Leybold, Hanau

4 ERGEBNISSE

4.1 Lysimeterversuche mit [^{14}C]Chloridazon

4.1.1 Ausbringung von [^{14}C]Chloridazon zu Zuckerrüben

Am 26.04.89 wurde [^{14}C]Chloridazon im Voraufverfahren zu Zuckerrüben mit einer Handpumpenspritze ausgebracht. Es war beabsichtigt, eine Aufwandmenge von 2.6 kg/ha Wirksubstanz zu erreichen. Mit 2.96 kg/ha bei CH1 wurde diese Vorgabe überschritten sowie mit 2.50 kg/ha bei CH2 leicht unterschritten (Tab. 11). Bei der Applikation entstan-

Tab. 11: Lysimeterversuche mit [^{14}C]Chloridazon und den Böden Parabraunerde (CH1) sowie Pseudogley-Braunerde (CH2): Bilanz der Applikation von [^{14}C]Chloridazon zu Zuckerrüben am 26.04.89.

Spezifische Radioaktivität des Wirkstoffs: 284.62 kBq/mg

	CH 1		CH 2	
	[MBq]	[mg]	[MBq]	[mg]
Ausgangsmenge	91.30	320.82	46.09	161.94
Applikationsverlust				
Applikationsgefäß	0.43	1.51	0.30	1.05
Handpumpenspritze	0.40	1.41	0.96	3.37
Alufolien-Spritzschutz	6.25	21.96	9.29	32.64
PVC-Folie	n.d.	-	n.d.	-
Applikationsmenge	84.22	295.94	35.54	124.88

n.d. = nicht detektierbar, d.h. eine Messung mit dem Flächenmonitor ergab keine Erhöhung des Untergrunds.

den durch Überspritzung auf die Alufolie die Hauptverluste, die beim 0.5 m²-Lysimeter auch aufgrund des in Relation zur Fläche größeren Randbereichs höher waren als beim 1 m²-Lysimeter. Die Verluste durch Anlagerung von ^{14}C -Aktivität an das Applikationsgefäß und an die Handpumpenspritze waren in beiden Fällen gering.

4.1.2 Untersuchung der Pflanzen

4.1.2.1 Radioaktivität und Wirkstoffäquivalente im Pflanzenmaterial

Die Erntemengen sind in Tabelle 12 als Lysimeter- und Hektarerträge dargestellt. Die Zuckerrübenenernte mit 400 bis 500 dt/ha sowie die Winterweizenernte mit 43 bis 53 dt/ha lagen jeweils unter den durchschnittlichen Erträgen in der Bundesrepublik Deutschland mit 542 dt/ha bzw. 66 dt/ha (BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT

UND FORSTEN, 1989 und 1990). Hierbei ist die Lage der Versuchsfläche, die den Befall der Kulturpflanzen mit Schädlingen begünstigt, zu berücksichtigen (vgl. Kapitel 3.4.2). Insgesamt wurde auf der Parabraunerde (CH1) bei allen Kulturen ein höherer Trockenmasseertrag erzielt als auf der Pseudogley-Braunerde (CH2).

Tab. 12: Lysimeterversuche mit [^{14}C]Chloridazon und den Böden Parabraunerde (CH1) sowie Pseudogley-Braunerde (CH2): Ernteerträge der Pflanzenkulturen auf der Lysimeterfläche und umgerechnet auf einen Hektar (ha).

	CH 1			CH 2		
	Ertrag/m ²		Ertrag/ha ^{a)}	Ertrag/0.5 m ²		Ertrag/ha ^{a)}
	FM [g]	TM [g]	FM, TM [dt]	FM [g]	TM [g]	FM, TM [dt]
Zuckerrüben 1989						
Rübenblatt	3944.2	426.0	394.4	832.8	112.4	166.6
Rübenkopf	402.8	64.4	40.3	183.2	29.5	36.6
Rübenkörper	5131.6	800.5	513.2	2012.3	315.9	402.5
Winterweizen 1989/90						
Korn	n.u.	425.8	42.6	n.u.	265.1	53.0
Spreu	n.u.	204.9	20.5	n.u.	74.4	14.9
Stroh	n.u.	942.0	94.2	n.u.	436.7	87.3
Wintergerste 1990/91						
Grünmasse	3478.0	808.0	80.8	900.0	231.0	46.2
Wurzeln	n.u.	43.3	4.3	n.u.	30.7	6.1

FM = Frischmasse, TM = Trockenmasse

n.u. = nicht untersucht

a) Der Ertrag/ha ist für Zuckerrüben als Frischmasse, für Winterweizen und -gerste als Trockenmasse angegeben.

Die Pflanzen wurden von der behandelten Lysimeterfläche und von der umgebenden Kontrollfläche geerntet. Die detektierte Radioaktivität konnte aus verschiedenen Quellen stammen: aus anhaftenden oder aufgenommenen ^{14}C -Rückständen einer Nachauflaufapplikation auf oberirdische Pflanzenteile (evtl. beim Sommerweizen der 2,4-DP-P-behandelten Lysimeter, Kapitel 4.3.1 und 4.3.2.1), aus der Aufnahme von ^{14}C -markierten Verbindungen über die Wurzel sowie aus der Assimilation von aus dem Boden freigesetzten $^{14}\text{CO}_2$ als Endprodukt des Wirkstoffabbaus. Für die Radioaktivität in den Lysimeterpflanzen sind alle Quellen denkbar, für die in den Kontrollpflanzen ergibt sich nur der letztgenannte Aufnahmeweg. Durch den Vergleich zwischen Lysimeter- und Kontrollpflanzen sind daher Rückschlüsse auf den Aufnahmeweg und auf die Quelle möglich.

Tab. 13: Lysimeterversuche mit [^{14}C]Chloridazon und den Böden Parabraunerde (CH1) und Pseudogley-Braunerde (CH2): Radioaktivität und Chloridazon(CH)-Äquivalente^{a)} in den Pflanzenkulturen sowie in den Kontrollpflanzen nah und fern der Lysimeter.

Applizierte Radioaktivität = 100

Pflanzen- fraktion	CH1				CH2			
	Lysimeterpflanzen		Kontrollpflanzen		Lysimeterpflanzen		Kontrollpflanzen	
	Radio- aktivität [%]	CH-Äquivalente [$\mu\text{g/g}$]	nah [$\mu\text{g/g}$]	fern [$\mu\text{g/g}$]	Radio- aktivität [%]	CH-Äquivalente [$\mu\text{g/g}$]	nah [$\mu\text{g/g}$]	fern [$\mu\text{g/g}$]
Zuckerrüben 1989								
Rübenblatt	0.91	6.289	n.u.	n.u.	0.70	7.730	n.u.	n.u.
Rübenkopf	0.01	0.422	n.u.	n.u.	0.01	0.562	n.u.	n.u.
Rübenkörper ^{b)}	0.07	0.246	n.u.	n.u.	0.08	0.316	n.u.	n.u.
Summe	0.98				0.79			
Winterweizen 1989/90								
Korn	0.04	0.241	0.046	0.002	0.11	0.515	0.002	0.002
Spreu	0.11	1.559	0.134	0.008	0.24	3.940	0.006	0.002
Stroh ^{c)}	0.62	1.935	0.502	0.027	1.70	4.863	0.111	0.003
Summe	0.76				2.05			
Wintergerste 1990/91								
Grünmasse	0.29	0.844	0.008	0.002	0.15	0.182	0.009	0.003
Wurzel ^{b)}	0.01	0.024	n.u.	n.u.	0.01	0.016	n.u.	n.u.
Summe	0.30				0.16			

n.u. = nicht untersucht

a) Die CH-Äquivalente wurden auf der Basis der spezifischen ^{14}C -Aktivität des Wirkstoffs (Tab. 10, Seite 47) errechnet und auf 1 g Trockenmasse bezogen.

b) Es ist nicht auszuschließen, daß trotz intensiver Reinigung des Rübenkörpers und der Wurzeln ^{14}C -behandelter Boden in der Pflanzenprobe miterfaßt wurde.

c) Das Stroh von CH2 wurde extrahiert und dünnstichtchromatographisch untersucht. Die Ergebnisse sind am Ende dieses Kapitels dokumentiert.

Über den gesamten Versuchszeitraum wurden in den geernteten Lysimeterpflanzen 2.04 % (*CH1*) sowie 3.00 % der eingesetzten Radioaktivität (*CH2*) wiedergefunden, die größtenteils den beiden ersten Kulturen zuzurechnen war (Tab. 13). Bei *CH2* war die Konzentration an *CH*-Äquivalenten im Winterweizen höher als bei *CH1*. Der Rückstand von 2.05 % der applizierten Radioaktivität im Winterweizen von *CH2* ist gegenüber den Werten der übrigen Beprobungen deutlich erhöht. Er stammt zum überwiegenden Teil aus dem Stroh. Im Vergleich zum Winterweizen von *CH1* ist die detektierte ^{14}C -Aktivität bei *CH2* um den Faktor 2.7 größer. Diese Relation gilt abgeschwächt für die Konzentration an *CH*-Äquivalenten in den Lysimeterpflanzen.

Der deutlich verminderte Gehalt an *CH*-Äquivalenten von Lysimeter- zu Kontrollpflanzen (Lysimeter nah) deutet darauf hin, daß ein relativ hoher Anteil der Radioaktivität in den Lysimeterpflanzen - besonders im Winterweizen bei *CH2* - auf Wurzelaufnahme zurückzuführen ist.

Die höchsten ^{14}C -Rückstände im Pflanzenmaterial wurden jeweils in den assimilierenden Organen (Rübenblatt, Stroh und Grünmasse) gefunden (Tab. 13), während in den Speicherorganen (Rübe und Korn) die Radioaktivitätsgehalte um das 10- bis 25fache niedriger lagen.

Aufgrund der hohen Rückstandsgehalte im Stroh des auf Pseudogley-Braunerde (*CH2*) gewachsenen Winterweizens (Tab. 13) wurde eine Extraktion sowie eine dünnschichtchromatographische Bestimmung der ^{14}C -markierten Verbindungen durchgeführt. Diese Analyse stellt die Grundlage für den Abbauersuch *MB1* dar, in dem die Mineralisation von in der Pflanze festgelegter ^{14}C -Aktivität im Boden während einer Inkubation untersucht wurde (Kapitel 4.2 mit Unterkapiteln). Etwa die Hälfte der im Winterweizenstroh vorhandenen Radioaktivität wurde mit Methanol herausgelöst, von der wiederum die Hälfte d.h. 0.45 % der applizierten Radioaktivität den Metaboliten B repräsentierte. Dies ist eine Konzentration von $0.838\ \mu\text{g/g}$, die 26.4 % der im Stroh vorhandenen ^{14}C -Aktivität ausmacht. Chloridazon und Metabolit B-1 wurden nicht oberhalb der Bestimmungsgrenzen von 0.0012 bzw. $0.0008\ \mu\text{g/g}$ (Tab. 10, Seite 47) festgestellt.

4.1.3 Untersuchung des Bodens

4.1.3.1 Vertikale Verteilung der Radioaktivität im Bodenprofil

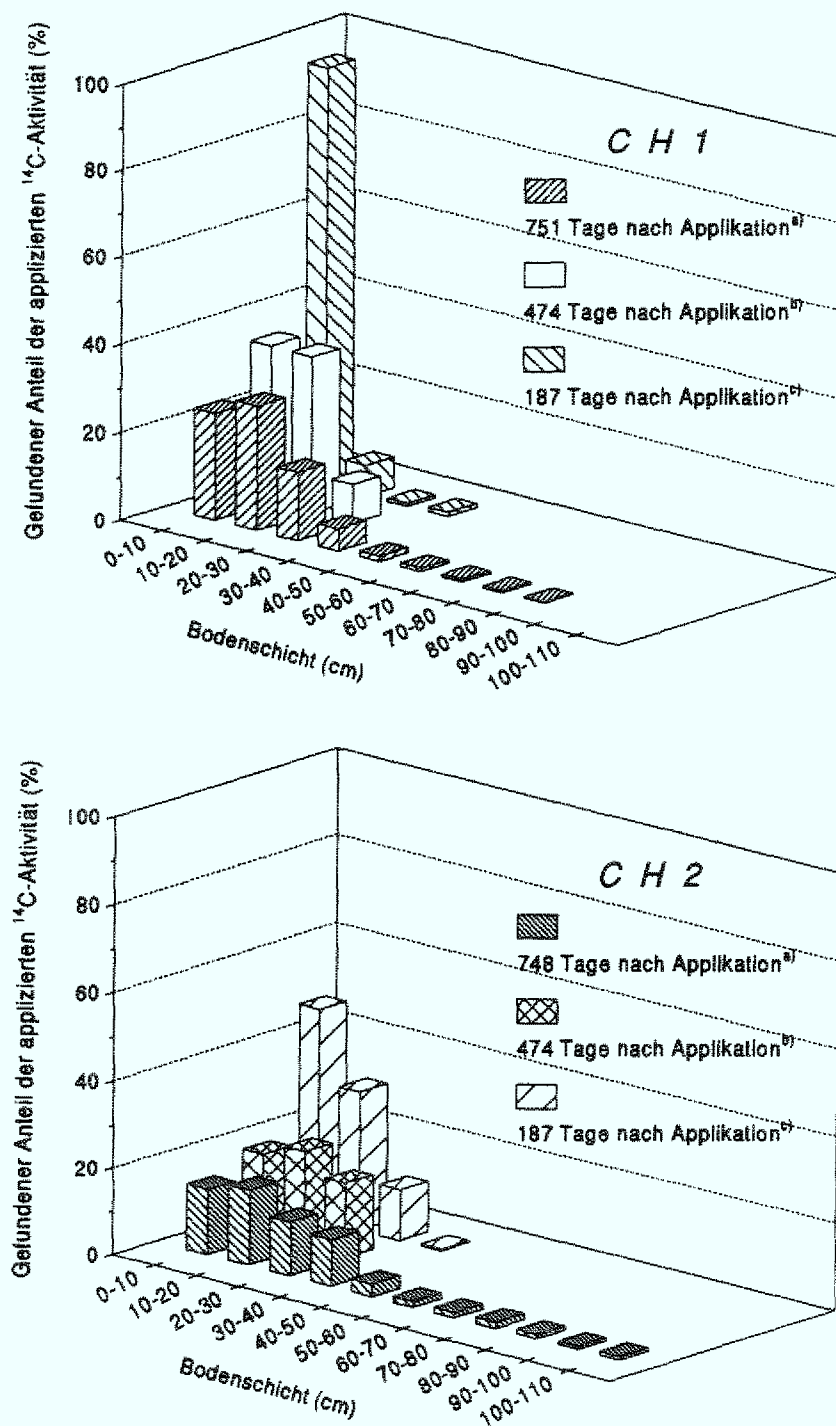


Abb. 8: Lysimeterversuche mit [^{14}C]Chloridazon: Verteilung der Radioaktivität im Profil der Parabraunerde (CH1) und der Pseudogley-Braunerde (CH2).

Applizierte Radioaktivität = 100

Tiefe der Bodenprobenahme: a) 110, b) 30, c) 60 cm

Die Radioaktivität im Boden der [^{14}C]Chloridazon-behandelten Lysimeter betrug 187 Tage nach Applikation in der Parabraunerde (*CH1*) 104.25 und in der Pseudogley-Braunerde (*CH2*) 92.10 % der eingesetzten ^{14}C -Aktivität (Tab. 14 und 15). Nach 474 Tagen wurden 80.09 bzw. 58.57 % und bei Studienende 76.67 bzw. 64.40 % des ausgebrachten Radiokohlenstoffs gemessen.

Bei der ersten Probenahme nach der Zuckerrübenernte, 187 Tage nach Applikation, zeigt sich, daß eine Verlagerung der Radioaktivität bei beiden Böden bis in 40 cm stattgefunden hat (Abb. 8). Allerdings ist bei *CH1* der überwiegende Anteil der ^{14}C -Aktivität in der 0-10 cm-Schicht verblieben, während bei *CH2* ein deutlicher Eintrag in die Krumenschicht von 0-30 cm festzustellen ist.

Die zweite Probenahme erfolgte 474 Tage nach Applikation bis in 30 cm Profiltiefe (Abb. 8). Die Radioaktivität ist in den drei Oberbodenschichten gleichmäßiger verteilt. Dies ist vor allem auf die Bodenbearbeitung nach der ersten Probenahme zurückzuführen.

Bei Studienende ist bei *CH1* die ^{14}C -Aktivität bis in 90 cm, bei *CH2* bis in 110 cm Tiefe nachweisbar (Abb. 8). Im Oberboden von 0 bis 30 cm weisen die Bodenschichten von *CH1* höhere ^{14}C -Anteile mit insgesamt 68.16 % der applizierten Radioaktivität im Vergleich zu *CH2* mit 44.36 % auf (vgl. Tab. 14 mit Tab. 15). Dies gilt jedoch nicht für die Profilschichten unterhalb von 30 cm Tiefe, die bei *CH1* 8.51 und bei *CH2* 20.04 % enthielten.

4.1.3.2 Methanol-Extraktion der ^{14}C -markierten Verbindungen und deren dünn-schichtchromatographischer Nachweis

Die Extrahierbarkeit der ^{14}C -Aktivität mit Methanol ging in der Parabraunerde (*CH1*) von 31.91 und in der Pseudogley-Braunerde (*CH2*) von 30.28 % des eingesetzten Radiokohlenstoffs bei der ersten Bodenentnahme auf weniger als die Hälfte dieser Werte zu Beendigung der Lysimeterversuche zurück (Tab. 14 und 15). In den oberen Bodenschichten von *CH1* läßt sich ein größerer Anteil an Radioaktivität im Vergleich zu *CH2* herauslösen, während sich dies in tiefer gelegenen Schichten umkehrt. Mit Hilfe von Abbildung 9 kann dies für die einzelnen Bodenschichten bei Versuchsende verdeutlicht werden: Die mit Methanol extrahierbare ^{14}C -Aktivität nimmt im Vergleich der 0-10 cm- und 30-40 cm-Schichten in der Parabraunerde von ca. 12 auf 30 % und in der Pseudogley-Braunerde von ca. 8 auf 38 % der ^{14}C -Aktivität in der jeweiligen Bodenschicht zu. Es wurden insgesamt bei den Probenahmen (187, 460 und 751 bzw. 748 Tage nach Applikation) 31, 20 und 17 % aus der Parabraunerde (*CH1*) bzw. 32, 27 und 23 % der im Boden vorhandenen ^{14}C -Aktivität aus der Pseudogley-Braunerde (*CH2*) herausgelöst.

Tab. 14: Lysimeterversuch mit [^{14}C]Chloridazon: Methanol(MeOH)-Extraktion der Parabraunerde (CH1) und dünnsschichtchromatographische Bestimmung der ^{14}C -markierten Verbindungen.

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus zwei Wiederholungen.
Applizierte Radioaktivität = 100

Boden- schicht (cm)	Radioaktivität		Dünnschichtchromatographie						Nicht identi- fiziert [%]
	Boden [%]	MeOH- Extrakt [%]	Chloridazon		Metabolit B		Metabolit B-1		
			[µg/g]	[%]	[µg/g]	[%]	[µg/g]	[%]	
187 Tage nach Applikation									
0 - 5	68.82	18.86	0.032	0.67	0.465	15.54	0.015	0.46	2.13
5 - 10	26.82	10.71	n.n.	-	0.273	9.11	0.015	0.47	1.13
10 - 20	6.88	2.34	n.n.	-	0.025	1.89	0.001	0.10	0.33
20 - 30	0.72	n.u.	-	-	-	-	-	-	-
30 - 40	1.01	n.u.	-	-	-	-	-	-	-
Summe	104.25	31.91	0.67		26.54		1.03		3.59
474 Tage nach Applikation									
0 - 10	35.62	5.21	0.008	0.33	0.062	4.12	0.006	0.38	0.38
10 - 20	35.44	8.31	n.n.	-	0.083	6.21	0.010	0.66	1.43
20 - 30	9.03	2.79	n.n.	-	0.030	2.38	0.004	0.27	0.15
Summe	80.09	16.31	0.33		12.71		1.31		1.96
751 Tage nach Applikation									
0 - 10	24.17	2.63	0.004	0.17	0.032	2.12	0.004	0.23	0.10
10 - 20	28.30	4.62	0.003	0.13	0.053	3.80	0.008	0.52	0.18
20 - 30	15.69	4.06	n.n.	-	0.043	3.42	0.007	0.50	0.14
30 - 40	5.21	1.37	n.n.	-	0.014	1.13	0.003	0.19	0.05
40 - 50	1.31	0.43	n.n.	-	0.004	0.32	0.001	0.07	0.04
50 - 60	0.75	0.17	n.n.	-	0.0015	0.13	0.0006	0.04	< 0.01
60 - 70	0.59	n.u.	-	-	-	-	-	-	-
70 - 80	0.39	n.u.	-	-	-	-	-	-	-
80 - 90	0.26	n.u.	-	-	-	-	-	-	-
Summe	76.67	13.28	0.30		10.92		1.55		0.51

n.n. = nicht nachweisbar (Kapitel 3.6.2)

n.u. = nicht untersucht

187 Tage nach Applikation zeigen die Bodenanalysen, daß Chloridazon mit 0.67 % der applizierten Radioaktivität (0.032 $\mu\text{g/g}$) bei CH1 und mit 0.27 % (0.012 $\mu\text{g/g}$) bei CH2 in der 0-5 cm-Schicht verblieben ist. Nach zweijähriger Versuchsdauer sind noch 0.30 %

(CH1) und 0.25 % (CH2) der eingesetzten ^{14}C -Aktivität, verteilt auf die 0-20 cm-Krumenschicht, als Wirkstoff festzustellen (Tab. 14 und 15).

Tab. 15: Lysimeterversuch mit [^{14}C]Chloridazon: Methanol(MeOH)-Extraktion der Pseudogley-Braunerde (CH2) und dünnschichtchromatographische Bestimmung der ^{14}C -markierten Verbindungen.

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus zwei Wiederholungen.

Applizierte Radioaktivität = 100

Boden- schicht (cm)	Radioaktivität		Dünnschichtchromatographie						Nicht identi- fiziert [%]
	Boden [%]	MeOH- Extrakt [%]	Chloridazon		Metabolit B		Metabolit B-1		
			[µg/g]	[%]	[µg/g]	[%]	[µg/g]	[%]	
187 Tage nach Applikation									
0 - 5	22.18	4.55	0.012	0.27	0.109	3.75	0.004	0.12	0.40
5 - 10	25.90	6.38	n.n.	-	0.174	6.01	0.005	0.17	0.20
10 - 20	31.94	13.20	n.n.	-	0.161	12.24	0.007	0.48	0.48
20 - 30	11.65	6.15	n.n.	-	0.066	5.87	n.n.	-	0.29
30 - 40	0.43	n.u.	-	-	-	-	-	-	-
Summe	92.10	30.28	0.27		27.87		0.77		1.37
474 Tage nach Applikation									
0 - 10	17.18	2.03	0.003	0.13	0.024	1.66	0.001	0.09	0.15
10 - 20	22.23	5.33	n.n.	-	0.057	4.31	0.006	0.39	0.56
20 - 30	19.16	8.36	n.n.	-	0.078	6.91	0.004	0.30	1.15
Summe	58.57	15.70	0.13		12.88		0.78		1.86
748 Tage nach Applikation									
0 - 10	14.97	1.20	0.003	0.14	0.013	0.92	0.001	0.07	0.07
10 - 20	17.15	2.21	0.002	0.11	0.024	1.80	0.002	0.16	0.14
20 - 30	12.24	3.74	n.n.	-	0.037	3.26	0.004	0.29	0.19
30 - 40	10.57	3.82	n.n.	-	0.032	3.12	0.003	0.27	0.44
40 - 50	2.93	0.97	n.n.	-	0.006	0.61	0.001	0.06	0.30
50 - 60	1.34	0.34	n.n.	-	0.003	0.27	0.0002	0.02	0.04
60 - 70	1.28	0.54	n.n.	-	0.004	0.44	0.0004	0.03	0.07
70 - 80	1.39	0.78	n.n.	-	0.005	0.57	0.0005	0.05	0.16
80 - 90	1.03	0.52	n.n.	-	0.004	0.39	0.0005	0.04	0.09
90 - 100	0.70	0.39	n.n.	-	0.003	0.30	0.0004	0.03	0.05
100 - 110	0.80	0.41	n.n.	-	0.004	0.36	0.0003	0.02	0.03
Summe	64.40	14.92	0.25		12.04		1.04		1.58

n.n. = nicht nachweisbar (Kapitel 3.6.2)

n.u. = nicht untersucht

Mit Hilfe der Methanol-Extraktion konnte zum Zeitpunkt der Zuckerrüben-ernte, 187 Tage nach Chloridazon-Applikation, im gesamten Bodenprofil der Parabraunerde (CH1) 26.54 % (Tab. 14) und in dem der Pseudogley-Braunerde (CH2) 27.87 % (Tab. 15) der applizierten ^{14}C -Aktivität als Metabolit B nachgewiesen werden. Dieser Anteil reduziert sich bis zur Beendigung der Lysimeterversuche, 751 bzw. 748 Tage nach Applikation, auf 10.92 bzw. 12.04 % des eingesetzten Radiokohlenstoffs. In allen untersuchten Bodenschichten wurde Metabolit B oberhalb der Bestimmungsgrenze festgestellt.

Tab. 16: Lysimeterversuche mit [^{14}C]Chloridazon: Verteilung der gebundenen ^{14}C -Rückstände im Krumboden der Parabraunerde (CH1) sowie der Pseudogley-Braunerde (CH2) in Fulvosäuren, Huminsäuren und in Humin.

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus zwei Wiederholungen.
Applizierte Radioaktivität = 100

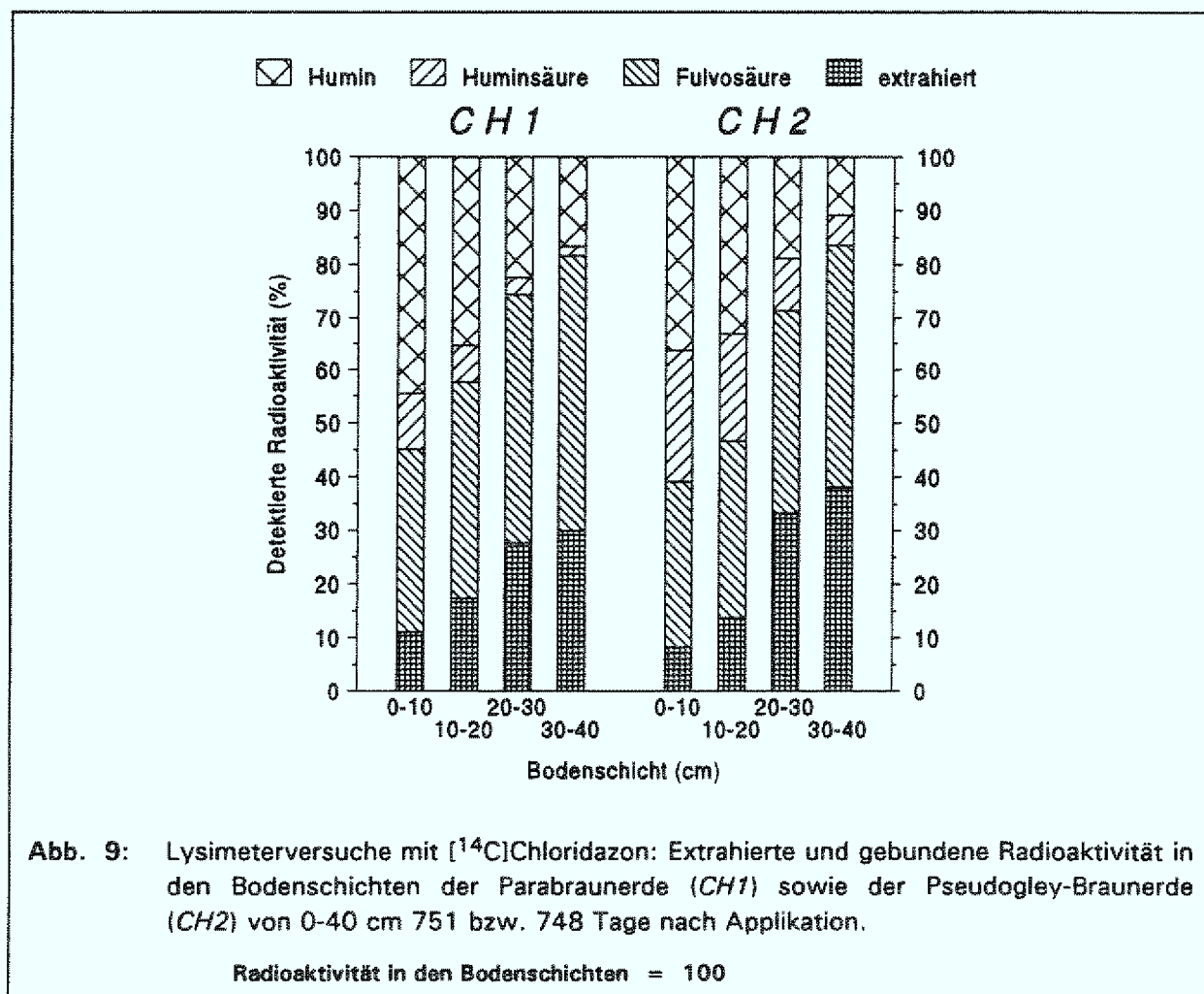
Boden- schicht (cm)	CH 1				CH 2			
	Fulvo- säure [%]	Humin- säure [%]	Humin [%]	Summe [%]	Fulvo- säure [%]	Humin- säure [%]	Humin [%]	Summe [%]
187 Tage nach Applikation								
0 - 5	18.60	6.04	22.36	47.00	6.58	4.30	6.22	17.11
5 - 10	9.57	1.06	5.42	16.06	11.07	1.71	5.85	18.63
10 - 20	3.13	0.10	1.46	4.69	11.13	1.73	3.71	16.56
20 - 30	n.u.	n.u.	n.u.	-	3.34	0.28	0.88	4.51
Summe	31.30	7.20	29.24	67.75	32.12	8.02	16.66	56.81
474 Tage nach Applikation								
0 - 10	11.01	1.98	12.19	25.18	4.98	2.18	5.11	12.27
10 - 20	14.14	1.53	10.52	26.19	6.80	1.53	4.71	13.05
20 - 30	4.23	0.17	2.50	6.90	7.43	0.51	2.19	10.12
Summe	29.38	3.68	25.21	58.27	19.21	4.22	12.01	35.44
751 bzw. 748 Tage nach Applikation								
0 - 10	8.11	2.46	10.59	21.17	4.49	3.58	5.27	13.33
10 - 20	10.79	1.87	9.44	22.10	5.33	3.27	5.36	13.96
20 - 30	6.88	0.45	3.31	10.64	4.30	1.10	2.12	7.52
30 - 40	2.36	0.08	0.76	3.19	4.57	0.56	1.09	6.22
Summe	28.14	4.86	24.10	57.10	18.69	8.51	13.84	41.03

n.u. = nicht untersucht

Metabolit B-1 wurde bisher als Abbauprodukt des Chloridazon in der Literatur nicht erwähnt. Im Verlauf der Lysimeterstudie konnte diese Verbindung in Zusammenarbeit mit der

BASF AG identifiziert werden. Ihr Anteil an der ausgebrachten Radioaktivität ist deutlich niedriger als der des Metaboliten B (Tab. 14 und 15) und beträgt - summiert über die analysierten Bodenschichten - 187 Tage nach Applikation in der Parabraunerde (CH1) 1.03 % sowie in der Pseudogley-Braunerde (CH2) 0.77 % der ausgebrachten ^{14}C -Aktivität. Die entsprechenden Werte sind bei Versuchsende 1.55 bzw. 1.04 % der applizierten Radioaktivität.

Unter nicht identifizierter Radioaktivität ist die ^{14}C -Aktivität in den Extrakten zu verstehen, die weder als Wirkstoff noch als dessen Metaboliten oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen nachgewiesen werden kann. Ihr Anteil variiert bei CH1 von 0.51 bis 3.59 % sowie bei CH2 von 1.37 bis 1.86 % des eingesetzten ^{14}C -Kohlenstoffs.



Die gebundene, nicht extrahierte Radioaktivität macht bei der ersten Probenahme in der Parabraunerde (CH1) 67.75 und in der Pseudogley-Braunerde (CH2) 56.81 % des applizierten Radiokohlenstoffs aus und vermindert sich bis zum Studienende auf 57.10 bzw. 41.03 % (Tab. 16). Bei einem vergleichbaren Niveau der in der Fulvo- und Huminsäure fi-

tierten Radioaktivität von 31.30 (CH1) und 32.12 % (CH2) bzw. 7.20 und 8.02 % des applizierten ^{14}C -Kohlenstoffs bei der ersten Probenahme ist der im Humin festgelegte Anteil in der Parabraunerde mit 29.24 % um mehr als 10 % höher als der in der Pseudogley-

Tab. 17: Lysimeterversuche mit [^{14}C]Chloridazon: Reextraktion der Fulvosäurefraktionen und dünnstichtchromatographische Bestimmung der ^{14}C -markierten Verbindungen in den Bodenschichten von 0-30 cm Tiefe der Parabraunerde (CH1) und der Pseudogley-Braunerde (CH2) 751 bzw. 748 Tage nach Applikation.

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus zwei Wiederholungen.
Applizierte Radioaktivität = 100

Boden- schicht (cm)	Radioaktivität		Dünnschichtchromatographie				Nicht identi- fiziert ^{a)} [%]
	Fulvo- säure [%]	reex- trahiert [%]	Chlori- dazon [$\mu\text{g/g}$]	Metabolit B		Metabolit B-1 [$\mu\text{g/g}$]	
				[$\mu\text{g/g}$]	[%]		
CH 1							
0 - 10	8.11	6.48	n.n.	0.031	2.09	n.n.	6.02
10 - 20	10.79	8.23	n.n.	0.043	3.08	n.n.	7.71
20 - 30	6.88	6.01	n.n.	0.024	1.95	n.n.	4.93
CH 2							
0 - 10	4.49	2.51	n.n.	0.006	0.39	n.n.	4.10
10 - 20	5.33	3.39	n.n.	0.008	0.65	n.n.	4.69
20 - 30	4.30	3.49	n.n.	0.010	0.87	n.n.	3.43

n.n. = nicht nachweisbar (Kapitel 3.6.2)

a) Die nicht identifizierte Radioaktivität wurde durch Subtraktion der über Dünnschichtchromatographie nachweisbaren von der in der Fraktion der Fulvosäuren vorhandenen ^{14}C -Aktivität ermittelt.

Braunerde. Dieser Unterschied konnte ebenfalls bei den folgenden Probenahmen festgestellt werden. Die in den Fraktionen gebundene Radioaktivität reduziert sich i.d.R. um maximal 5 % der eingesetzten ^{14}C -Aktivität bis zur abschließenden Bodenentnahme. Eine Ausnahme bildet die Fulvosäurefraktion bei CH2, die in dem beschriebenen Zeitraum um 13.43 % abnimmt.

In Abbildung 9 wird die extrahierte und gebundene ^{14}C -Aktivität in Prozent der in der jeweiligen Bodenschicht bestimmten Radioaktivität am Beispiel der Ackerkrumenschichten bei Versuchsende dargestellt. Beim Vergleich der 0-10 mit der 30-40 cm-Bodenschicht steigt der in der Fulvosäurefraktion fixierte Anteil von ca. 30 auf 50 % in beiden Böden an. In der Huminsäure- und Huminfraktion sind in der 0-10 cm-Schicht der Parabraunerde 10 bzw. 45 % sowie in der 30-40 cm-Bodenschicht 2 bzw. 17 % gebunden. Die entsprechenden Werte der Pseudogley-Braunerde liegen bei 24 bzw. 37 % und 5 bzw. 12 % der in den Bodenschichten detektierten Radioaktivität.

Bei der Reextraktion der Fulvo- und Huminsäuren, die bei den Bodenproben von 0 - 30 cm der dritten Probenahme am Ende des Versuchs nach der Methanol-Extraktion durchgeführt wurde, konnte nur aus dem Extrakt der Fulvosäuren eine ausreichende Radioaktivitätsmenge für eine dünnschichtchromatographische Trennung herausgelöst werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 aufgeführt: Ein Anteil von 56 bis 87 % der in der Fulvosäure erfaßten ^{14}C -Aktivität ließ sich reextrahieren bzw. von der Fulvosäurefraktion separieren. Chloridazon und Metabolit B-1 wurden nicht nachgewiesen, aber Metabolit B konnte in der Summe der Bodenschichten mit 7.12 % in der Fulvosäurefraktion der Parabraunerde (CH1) und mit 1.91 % der eingesetzten Radioaktivität in der Pseudogley-Braunerde (CH2) festgestellt werden.

4.1.3.3 CaCl_2 -Extraktion der ^{14}C -markierten Verbindungen und deren dünnschichtchromatographischer Nachweis

Aus der Parabraunerde (CH1) wurde in der Summe der Bodenschichten 54.04 % (Tab. 18) und aus der Pseudogley-Braunerde (CH2) 53.15 % (Tab. 19) der applizierten Radioaktivität nach 187 Versuchstagen mit CaCl_2 -Lösung extrahiert. Bei Studienende ging dieser Anteil jeweils auf die Hälfte zurück.

Die Muttersubstanz Chloridazon konnte nur zu einem geringen Anteil mit 0.01 M CaCl_2 -Lösung aus dem Boden extrahiert und bestimmt werden: 187 Tage nach Applikation sind in der Parabraunerde insgesamt 0.56 % sowie in der Pseudogley-Braunerde 0.18 % der ausgebrachten ^{14}C -Aktivität als Wirkstoff nachzuweisen (Tab. 18 und 19). Nach über zweijähriger Versuchsdauer liegt der Chloridazon repräsentierende Anteil bei 0.17 bzw. 0.05 %.

Metabolit B konnte aus allen analysierten Proben der Parabraunerde (CH1) wie auch der Pseudogley-Braunerde (CH2) mit Hilfe der Desorptionslösung extrahiert werden (Tab. 18 und 19). Bei der ersten Probenahme nach 187 Versuchstagen wird deutlich, daß eine Umwandlung der Muttersubstanz in Metabolit B zu 43.20 (CH1) und 46.61 % (CH2) der eingesetzten Radioaktivität stattgefunden hat. Wenn der Nachweis von ^{14}C -markierten Verbindungen unterhalb der 0-5 cm-Schicht bei der ersten Probenahme als Verlagerung genommen wird, so unterlag Metabolit B einem vertikalen Transport in der Parabraunerde von 17.90 und in der Pseudogley-Braunerde von 40.18 % des applizierten Radiokohlenstoffs (CH2). Zu Versuchsende ist Metabolit B noch zu ca. einem Fünftel der ausgebrachten ^{14}C -Aktivität im Bodenprofil beider Lysimeter vorhanden. Unterhalb der Ackerkrume von 0 bis 30 cm Profiltiefe, die nicht durch Bodenbearbeitung beeinflusst wurde, befindet sich in der Parabraunerde ein Anteil von 3.24 % (Tab. 18) und in der Pseudogley-Braunerde von 11.76 % (Tab. 19) der applizierten Radioaktivität.

Tab. 18: Lysimeterversuch mit [^{14}C]Chloridazon: CaCl_2 -Extraktion der Parabraunerde (CH1) und dünnschichtchromatographische Bestimmung der ^{14}C -markierten Verbindungen.

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus zwei Wiederholungen.

Applizierte Radioaktivität = 100

Boden- schicht (cm)	Radioaktivität		Dünnschichtchromatographie						Nicht identi- fiziert [%]
	Boden [%]	CaCl ₂ - Extrakt [%]	Chloridazon		Metabolit B		Metabolit B-1		
			[µg/g]	[%]	[µg/g]	[%]	[µg/g]	[%]	
187 Tage nach Applikation									
0 - 5	68.82	31.38	0.026	0.56	0.757	25.30	0.020	0.61	4.90
5 - 10	26.82	18.71	n.n.	-	0.454	15.16	0.021	0.64	2.90
10 - 20	6.88	3.95	n.n.	-	0.038	2.74	n.n.	-	1.22
20 - 30	0.72	n.u.	-	-	-	-	-	-	-
30 - 40	1.01	n.u.	-	-	-	-	-	-	-
Summe	104.25	54.04	0.56		43.20		1.25		9.02
474 Tage nach Applikation									
0 - 10	35.62	10.40	0.005	0.22	0.138	9.25	0.009	0.55	0.39
10 - 20	35.44	17.23	n.n.	-	0.211	15.08	0.016	1.06	1.10
20 - 30	9.03	5.46	n.n.	-	0.062	4.98	0.005	0.37	0.11
Summe	80.09	33.09	0.22		29.31		1.98		1.60
751 Tage nach Applikation									
0 - 10	24.17	5.71	0.002	0.09	0.067	4.46	0.006	0.35	0.81
10 - 20	28.30	9.00	0.002	0.08	0.100	7.11	0.010	0.64	1.17
20 - 30	15.69	7.69	n.n.	-	0.080	6.39	0.009	0.67	0.63
30 - 40	5.21	2.97	n.n.	-	0.030	2.49	0.003	0.26	0.22
40 - 50	1.31	0.97	n.n.	-	0.009	0.75	0.0007	0.05	0.16
50 - 60	0.75	n.u.	-	-	-	-	-	-	-
60 - 70	0.59	n.u.	-	-	-	-	-	-	-
70 - 80	0.39	n.u.	-	-	-	-	-	-	-
80 - 90	0.26	n.u.	-	-	-	-	-	-	-
Summe	76.67	26.34	0.17		21.20		1.97		2.99

n.n. = nicht nachweisbar (Kapitel 3.6.2)

n.u. = nicht untersucht

Nach 187 Versuchstagen wurden in der Parabraunerde (CH1) 1.25 und in der Pseudogley-Braunerde (CH2) 1.18 % der eingesetzten Radioaktivität dünnschichtchromatographisch als Metabolit B-1 bestimmt (Tab. 18 und 19). Davon befanden sich 0.64 bzw. 0.94 % unterhalb der 0-5 cm-Bodenschicht, d.h. sie unterlagen einer meßbaren Verlagerung. Bei Stu-

dienende betrug die als Metabolit B-1 nachweisbare ^{14}C -Aktivität 1.97 % bei CH1 und bei CH2 1.60 % des ausgebrachten Radiokohlenstoffs.

Tab. 19: Lysimeterversuch mit [^{14}C]Chloridazon: CaCl_2 -Extraktion der Pseudogley-Braunerde (CH2) und dünn-schichtchromatographische Bestimmung der ^{14}C -markierten Verbindungen.

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus zwei Wiederholungen.
Applizierte Radioaktivität = 100

Boden- schicht (cm)	Radioaktivität		Dünnschichtchromatographie						Nicht identi- fiziert [%]
	Boden [%]	CaCl ₂ - Extrakt [%]	Chloridazon		Metabolit B		Metabolit B-1		
			[µg/g]	[%]	[µg/g]	[%]	[µg/g]	[%]	
187 Tage nach Applikation									
0 - 5	22.18	8.18	0.008	0.18	0.187	6.43	0.008	0.24	1.32
5 - 10	25.90	12.80	n.n.	-	0.309	10.63	0.010	0.31	1.86
10 - 20	31.94	22.94	n.n.	-	0.278	21.16	0.009	0.63	1.15
20 - 30	11.65	9.23	n.n.	-	0.095	8.39	n.n.	-	0.84
30 - 40	0.43	n.u.	-	-	-	-	-	-	-
Summe	92.10	53.15	0.18		46.61		1.18		5.17
474 Tage nach Applikation									
0 - 10	17.18	3.67	0.002	0.08	0.048	3.33	0.002	0.13	0.13
10 - 20	22.23	9.24	n.n.	-	0.109	8.30	0.006	0.40	0.55
20 - 30	19.16	14.11	n.n.	-	0.143	12.69	0.007	0.59	0.84
Summe	58.57	27.02	0.08		24.32		1.12		1.52
748 Tage nach Applikation									
0 - 10	14.97	1.87	0.001	0.05	0.019	1.33	0.001	0.07	0.42
10 - 20	17.15	3.25	n.n.	-	0.037	2.85	0.003	0.21	0.19
20 - 30	12.24	6.26	n.n.	-	0.056	4.98	0.006	0.46	0.82
30 - 40	10.57	7.00	n.n.	-	0.059	5.76	0.006	0.50	0.74
40 - 50	2.93	2.47	n.n.	-	0.021	2.06	0.002	0.14	0.27
50 - 60	1.34	0.93	n.n.	-	0.008	0.86	0.0006	0.06	0.01
60 - 70	1.28	1.03	n.n.	-	0.009	0.95	0.0006	0.06	0.03
70 - 80	1.39	0.61	n.n.	-	0.005	0.56	0.0005	0.04	0.01
80 - 90	1.03	0.75	n.n.	-	0.006	0.61	0.0004	0.04	0.10
90 - 100	0.70	0.55	n.n.	-	0.004	0.45	0.0002	0.02	0.07
100 - 110	0.80	0.57	n.n.	-	0.005	0.51	n.n.	-	0.07
Summe	64.40	25.29	0.05		20.92		1.60		2.73

n.n. = nicht nachweisbar (Kapitel 3.6.2)

n.u. = nicht untersucht

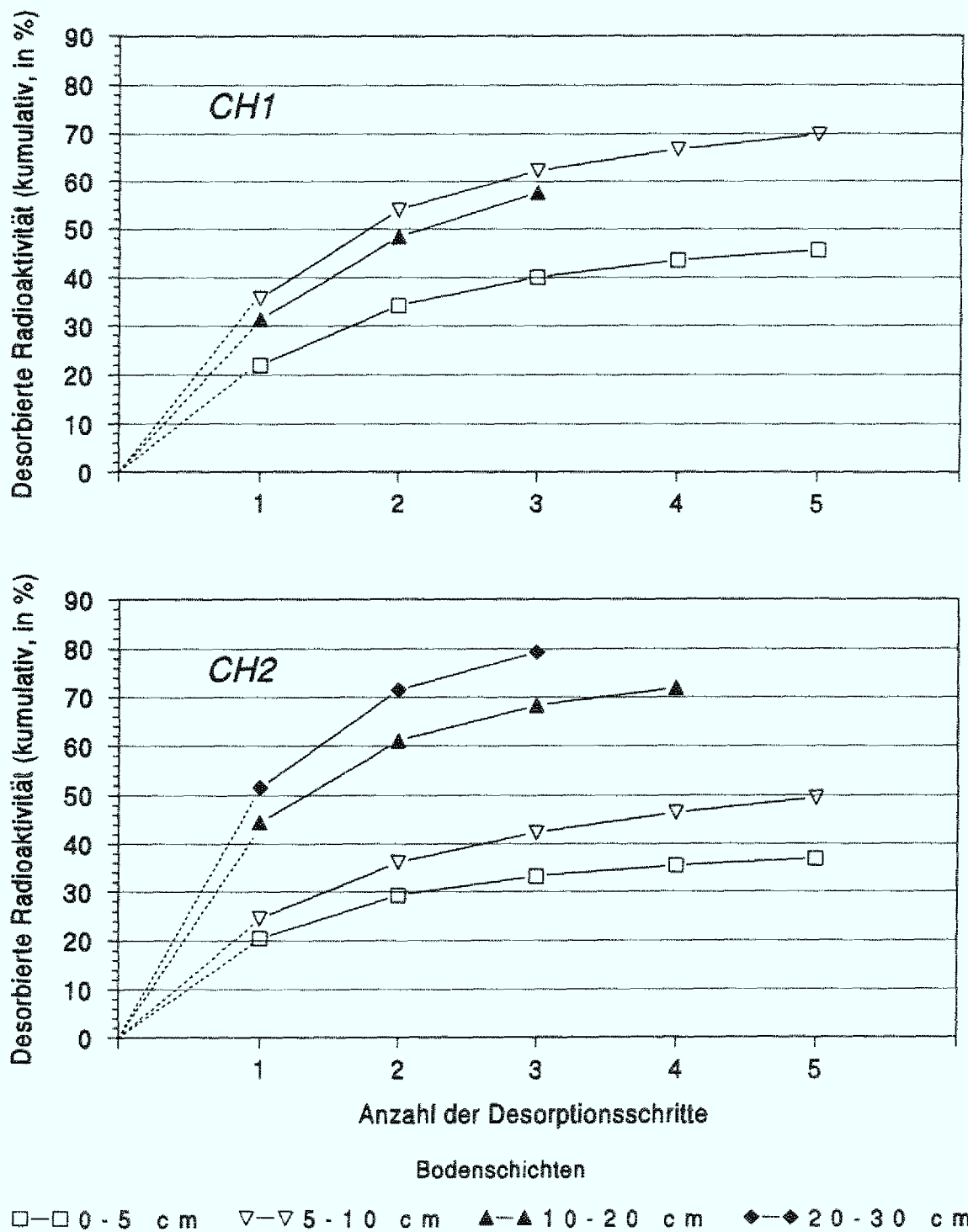


Abb. 10: Lysimeterversuch mit $[^{14}\text{C}]$ Chloridazon: CaCl_2 -Extraktion des Krumbodens der Parabraunerde (CH1) und der Pseudogley-Braunerde (CH2) 187 Tage nach Applikation. (Es wurden 3 bis 5 Wiederholungsextraktionen durchgeführt.)

Radioaktivität in den Bodenschichten = 100

Die nicht identifizierte Radioaktivität schwankt in der Parabraunerde bei den verschiedenen Probenahmeterminen zwischen 1.60 und 9.02 % (Tab. 18) der applizierten ^{14}C -Aktivität sowie in der Pseudogley-Braunerde zwischen 1.52 und 5.17 % (Tab. 19).

Die Extrahierbarkeit der Radioaktivität mit einer 0.01 M CaCl_2 -Lösung ist für die bei der ersten Bodenentnahme gewonnenen Proben in Abbildung 10 dargestellt. Es ist anzumerken, daß der Extraktionsvorgang nach dem Desorptionsschritt beendet wurde, bei dem die Nachweisgrenze für ^{14}C -Aktivität erreicht wurde (Kapitel 3.6.1). Die Extrahierbarkeit variiert in der Parabraunerde (CH1) zwischen 46 und 70 % der in den Schichten gemessenen ^{14}C -Aktivität. In der Pseudogley-Braunerde (CH2) steigt die desorbierte Radioaktivität in den analysierten Bodensegmenten - bezogen auf den vorhandenen Radiokohlenstoff - von der 0-5 cm Schicht mit 37 % auf nahezu 80 % im 20-30 cm-Bodensegment an.

4.1.3.4 Vergleich der Ergebnisse der Methanol- und CaCl_2 -Extraktion

In Abbildung 11 ist die mit CaCl_2 -Lösung bzw. mit Methanol extrahierbare Radioaktivität und die dünnschichtchromatographische Bestimmung der sie repräsentierenden ^{14}C -markierten Verbindungen im Vergleich der Bodenschichten der letzten Probenahme dargestellt. Die mit CaCl_2 -Lösung extrahierte Radioaktivität übersteigt die mit Methanol herauslösbare in allen Bodenschichten mit Ausnahme des 70-80 cm-Segments der Pseudogley-Braunerde (CH2). Bei Gegenüberstellung der Böden ist festzustellen, daß in den untersuchten Schichten der Parabraunerde (CH1) die Desorption mit 0.01 M CaCl_2 -Lösung etwa um den Faktor 2 höhere Extraktionsausbeuten brachte als die Methanol-Extraktion. Dies war in den 0-20 cm-Schichten der Pseudogley-Braunerde nicht so deutlich ausgeprägt. Es zeigt sich in den einzelnen Bodensegmenten beider Böden, daß höhere Metabolit B-Anteile mit der CaCl_2 -Lösung erfaßt wurden.

Die Extrahierbarkeit der ^{14}C -Aktivität mit einer 0.01 M CaCl_2 -Lösung ist - bezogen auf den insgesamt herauslösbaren Radiokohlenstoff je Probenahme - in der Parabraunerde (CH1) um den Faktor 1.7 bis 2.1 sowie in der Pseudogley-Braunerde (CH2) um den Faktor 1.7 bis 1.8 größer als die mit Methanol (vgl. Tab. 14 mit 18 und Tab. 15 mit 19).

Die Chloridazon repräsentierende Radioaktivität im Boden beträgt bei allen Probenahmen - bestimmt sowohl im CaCl_2 - als auch im Methanol-Extrakt - weniger als 1 % des ausgebrachten Wirkstoffs. Die Ergebnisse der Methanol-Extraktion liegen geringfügig höher als die der Desorption (vgl. Tab. 14 mit 18 und Tab. 15 mit 19).

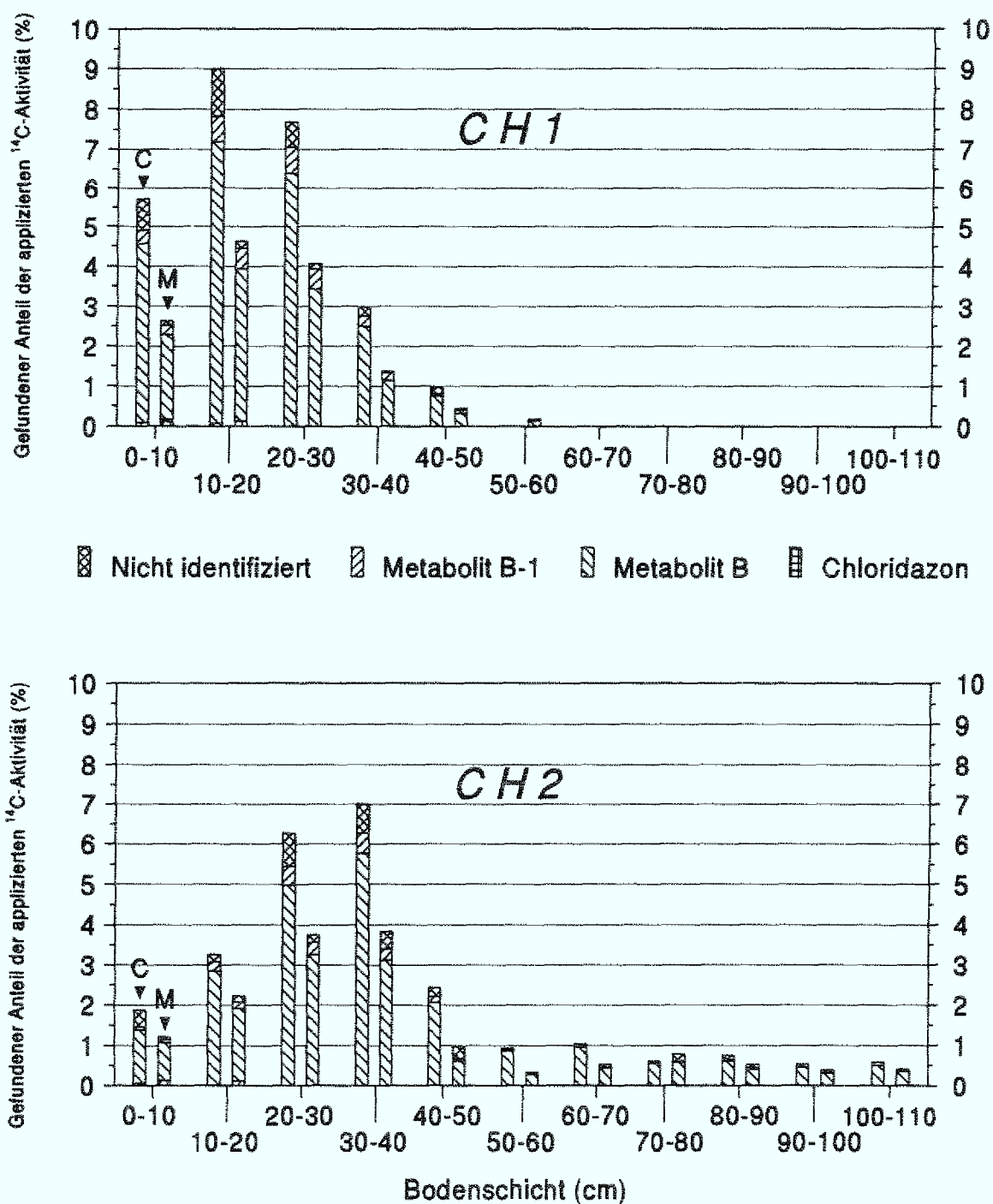


Abb. 11: Lysimeterversuche mit $[^{14}\text{C}]$ Chloridazon: Dünnschichtchromatographische Bestimmung der ^{14}C -markierten Verbindungen der CaCl_2 - und Methanol-extrahierten Parabraunerde (CH1) und Pseudogley-Braunerde (CH2) 751 bzw. 748 Tage nach Applikation.

Applizierte Radioaktivität = 100

C = CaCl_2 -Extraktion, M = Methanol-Extraktion

Die mit CaCl_2 -Lösung extrahierbare und als Metabolit B nachweisbare ^{14}C -Aktivität war insgesamt in der Parabraunerde (CH1) um den Faktor 1.6 bis 2.3 sowie in der Pseudogley-Braunerde (CH2) um den Faktor 1.7 bis 1.9 größer als die mit Methanol erfaßte und entsprechend charakterisierte Radioaktivität (vgl. Tab. 14 mit 18 und Tab. 15 mit 19). Diese Werte stimmen mit den Faktoren überein, die oben für die Relation der mit CaCl_2 -Lösung zu der mit Methanol extrahierbaren ^{14}C -Aktivität angegeben wurden.

Die Metabolit B-1 repräsentierende Radioaktivität, die mit 0.01 M CaCl_2 -Lösung bei der ersten und letzten Bodenprobenahme extrahiert wurde, ist in der Parabraunerde (CH1) um ca. 20 % und in der Pseudogley-Braunerde (CH2) um ca. 50 % größer als die mit der Methanol-Lösung als Metabolit B-1 erfaßte ^{14}C -Aktivität (vgl. Tab. 14 mit 18 und Tab. 15 mit 19).

Die Diskrepanz zwischen Methanol-Extraktion und Desorption stellte sich im Verlauf der Lysimeterstudie heraus, da die Methanol-Extraktion nach der Bodenentnahme und die Desorption erst zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt wurde. Offensichtlich ist die Wirkung von Methanol, das in der DFG-Methode 89-A für Chloridazon und Metabolit B sowie in der BASF-Methode Nr. 116 für Metabolit B als Standard angegeben ist, und die einer 0.01 M CaCl_2 -Lösung als Extraktionsmittel für gealterte Chloridazon-Rückstände unterschiedlich.

4.1.3.5 Streuung der Radioaktivität in den Unterbodenschichten

Bei der Bestimmung der Streuung der ^{14}C -Aktivität in den Unterbodenschichten wurde die Radioaktivitätskonzentration von 10 Einzelproben (Stichproben) bestimmt (Kapitel 3.4.4.2) und das arithmetische Mittel, die Spannweite, die Standardabweichung sowie der Variationskoeffizient errechnet (Tab. 20). In der Parabraunerde (CH1) wurde in der 30-40 cm-Bodenschicht ein Variationskoeffizient der ^{14}C -Aktivitätskonzentration von 47.0 % ermittelt, der mit zunehmender Profiltiefe und abnehmenden Radioaktivitätsgehalten Werte von 53.5 und 60.1 % erreicht. Im Gegensatz hierzu bewegen sich die Variationskoeffizienten, die für die Pseudogley-Braunerde (CH2) ermittelt wurden, auf einem niedrigeren Niveau und schwanken in den beprobten Bodenschichten von 30 bis 80 cm zwischen 13.6 und 35.3 %. Die Unterschiede werden auch durch die Spannweite, die die Differenz zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Wert angibt, verdeutlicht. Diese ist in den Bodenschichten von CH1 größer und in den von CH2 kleiner als das jeweilige arithmetische Mittel. In den Abbildungen 12 und 13 werden die ^{14}C -Aktivitätskonzentrationen räumlich dargestellt. Die Koordinate (0,0) gibt jeweils den Startpunkt der manuellen Applikation an, von dem die Spritzung zunächst entlang der mit 'Breite' bezeichneten Seite verlief. Hierbei ist darauf hinzuweisen, daß 10 Koordinatenpunkte Grundlage der Graphiken sind und die restlichen mit Hilfe des Computerprogramms CoHort errechnet wurden.

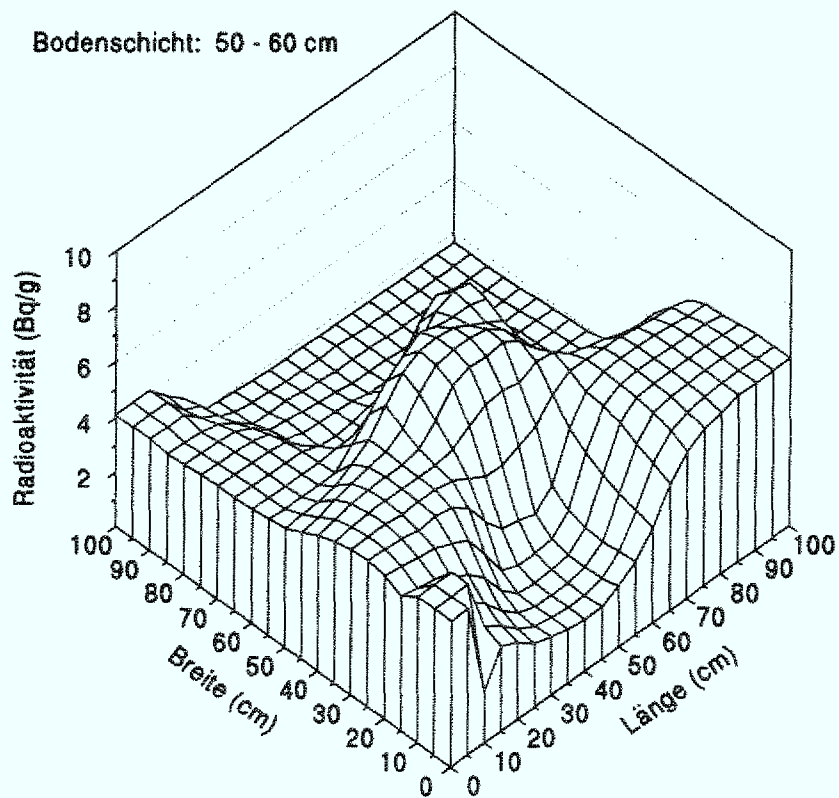
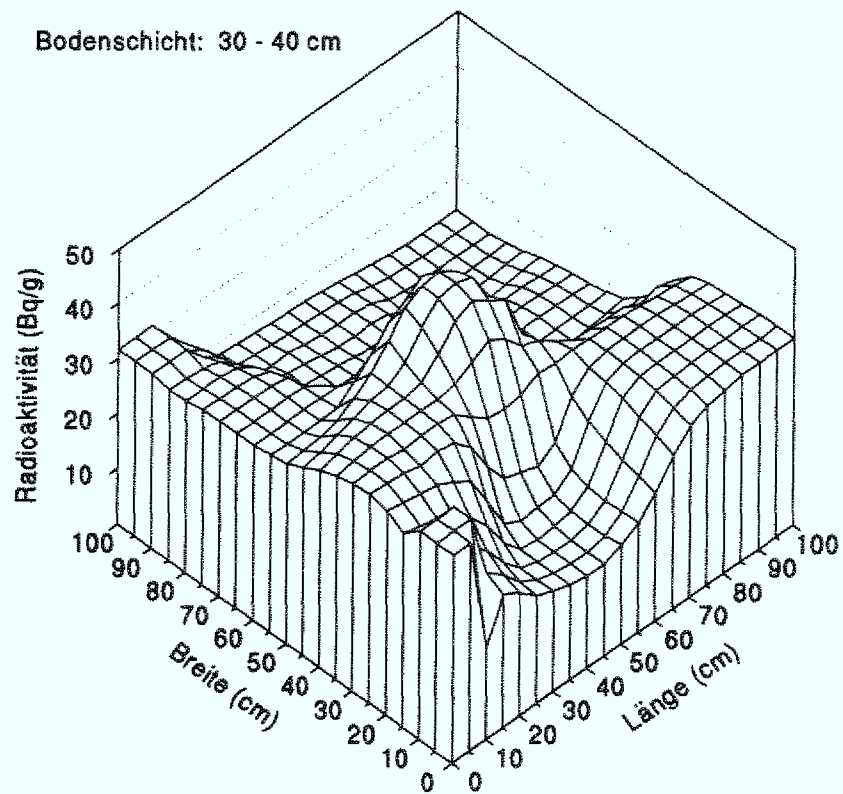


Abb. 12: Lysimeterversuch mit [^{14}C]Chloridazon: Streuung der Radioaktivitätskonzentration in Unterbodenschichten der Parabraunerde (CH1) 751 Tage nach Applikation.

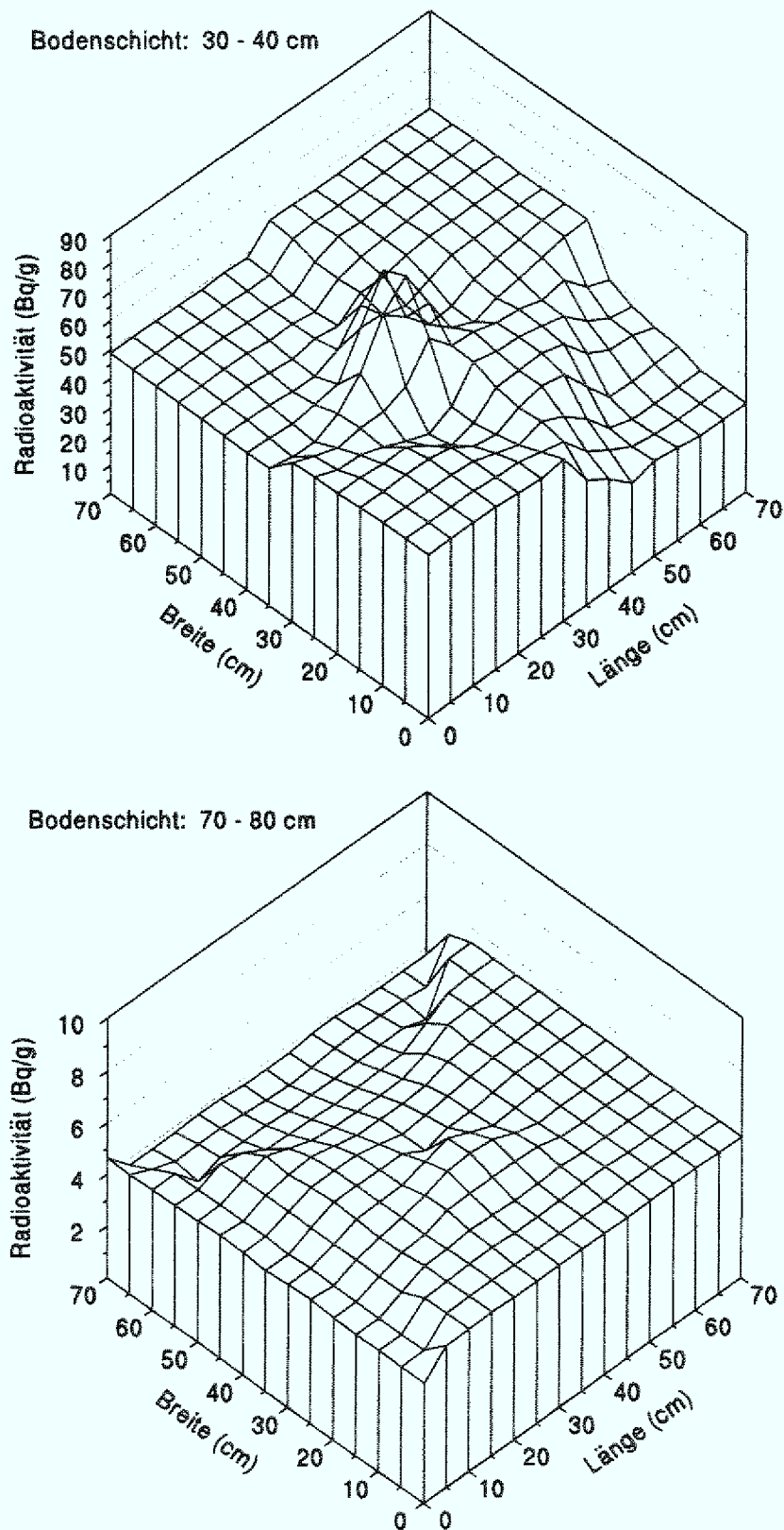


Abb. 13: Lysimeterversuch mit $[^{14}\text{C}]$ Chloridazon: Streuung der Radioaktivitätskonzentration in Unterbodenschichten der Pseudogley-Braunerde (CH2) 748 Tage nach Applikation.

Ein Vergleich des arithmetischen Mittels - errechnet aus den einzeln gemessenen Radioaktivitätskonzentrationen der Stichproben (Kapitel 3.4.4.2) - mit den Werten der homogenisierten Mischprobe, die als gesamte Bodenschicht (CH2) bzw. als ein Teil davon (CH1)

Tab. 20: Lysimeterversuche mit [^{14}C]Chloridazon: Streuung der Radioaktivitätskonzentration in den Unterbodenschichten der Parabraunerde (CH1) sowie der Pseudogley-Braunerde (CH2) bei Beendigung der Studien 751 bzw. 748 Tage nach Wirkstoffapplikation.

Boden- schicht (cm)	Stichprobenuntersuchung ^{a)}				Misch- probe ^{b)} [Bq/g]
	$\bar{x}$ [Bq/g]	SW [Bq/g]	s [Bq/g]	VK [%]	
CH 1					
30 - 40	25.14	34.37	11.81	47.0	27.60
40 - 50	6.06	7.99	3.24	53.5	6.94
50 - 60	3.88	5.70	2.33	60.1	3.89
CH 2					
30 - 40	51.98	49.97	12.78	24.8	46.96
40 - 50	10.99	8.55	2.84	25.9	13.05
50 - 60	5.18	3.04	1.06	20.4	5.48
60 - 70	6.42	6.75	2.26	35.3	5.58
70 - 80	5.04	2.33	0.68	13.6	5.72

a) Die Stichproben wurden in einer zusätzlichen Bodenbeprobung nach einem bestimmten Verteilungsmuster gewonnen und die Radioaktivitätskonzentrationen einzeln gemessen (Kapitel 3.4.4.2). Die statistischen Maßzahlen wie das arithmetische Mittel ($\bar{x}$), die Spannweite (SW), die Standardabweichung (s) und der Variationskoeffizient (VK) wurden aus 10 Stichproben errechnet.

b) Nach Entnahme der Stichproben wurde die gesamte Bodenschicht (CH2) bzw. ein Teil davon (CH1) entnommen und die ^{14}C -Aktivitätskonzentration der homogenisierten Mischprobe bestimmt (Kapitel 3.4.4.2).

entnommen wurde, läßt Rückschlüsse auf die Aussagefähigkeit der durchgeführten Stichprobenuntersuchung zu. Es treten Abweichungen des arithmetischen Mittels gegenüber der ^{14}C -Aktivitätskonzentration der Mischprobe in beide Richtungen auf (Tab. 20). Dies war aufgrund der relativ kleinen Probemenge, die für die Bestimmung der Streuung entnommen wurde, zu erwarten. Wenn das arithmetische Mittel anstelle der Radioaktivitätskonzentration der Mischprobe für die Bilanzierung eingesetzt wird, so würde sich eine Abweichung bei der Parabraunerde (CH1) von -0.6 % und bei der Pseudogley-Braunerde (CH2) von +0.6 % der applizierten ^{14}C -Aktivität von den in den Tabellen 14 und 15 dargestellten Daten bei Studienende ergeben.

4.1.3.6 ^{14}C -markierte Verbindungen im wurzelnahen Boden und deren dünnschichtchromatographischer Nachweis

Der Boden, der bei der Ernte der Wintergerste (Vegetationsstadium 43-45) an den Wurzeln anhaftete und über ein Sieb abgetrennt werden konnte, wird als wurzelnah bezeichnet (Kapitel 3.4.4.2). Dieser wird hier dem wurzelfernen Boden, der der 0-10 cm-Bodenschicht der Parabraunerde (Tab. 14, Seite 57) 751 Tage nach Applikation entspricht, gegenübergestellt.

Im wurzelnahen Boden ist eine geringere Radioaktivitätskonzentration festzustellen als im wurzelfernen Boden (Tab. 21). Die Unterschiede zwischen Methanol-Extraktion und Desorption bezüglich der Ausbeute und der herauslösbaren ^{14}C -markierten Verbindungen (Kapitel 4.1.3.4) werden auch in dieser Analyse bestätigt. Bei Gegenüberstellung des wurzelnahen und -fernen Bodens sind die Anteile der extrahierbaren Radioaktivität vergleichbar. Differenzen zeigt die dünnschichtchromatographische Trennung der Extrakte: Die Konzentrationen an Chloridazon (Methanol-Extraktion), Metabolit B sowie Metabolit B-1 (CaCl_2 -Extraktion) sind im wurzelnahen geringer als im wurzelfernen Boden. Diese Feststellung gilt in gleicher Weise für den jeweiligen Anteil der charakterisierten ^{14}C -Aktivität an der im Boden gemessenen Radioaktivität. Der Anteil des nicht identifizierten Radiokohlenstoffs ist im wurzelnahen Boden größer als im wurzelfernen.

Tab. 21: Lysimeterversuch mit [^{14}C]Chloridazon: Methanol- und CaCl_2 -Extraktion des wurzelnahen und -fernen Bodens (0-10 cm-Schicht) der Parabraunerde (CH1) 751 Tage nach Applikation und dünnschichtchromatographische Bestimmung der ^{14}C -markierten Verbindungen.

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus zwei Wiederholungen.
Radioaktivität im Boden = 100

Boden	Radioaktivität		Dünnschichtchromatographie						Nicht identi- fiziert
	bei Ent- nahme [Bq/g]	extra- hiiert [%]	Chloridazon		Metabolit B		Metabolit B-1		
			[µg/g]	[%]	[µg/g]	[%]	[µg/g]	[%]	
Methanol-Extraktion									
wurzelnah	136.9	10.56	0.002	0.35	0.028	8.78	0.002	0.53	0.90
wurzelfern	157.6	10.87	0.004	0.72	0.032	8.79	0.004	0.96	0.40
CaCl ₂ -Extraktion									
wurzelnah	136.9	22.22	0.001	0.24	0.050	15.95	0.003	1.01	5.02
wurzelfern	157.6	23.60	0.002	0.35	0.067	18.44	0.006	1.46	3.34

Die gebundene, nicht extrahierte Radioaktivität im wurzelnahen Boden verteilt sich mit 19.31 % der im Boden bestimmten ^{14}C -Aktivität auf die Fraktion der Fulvosäuren, mit 8.85 % auf die der Huminsäuren und mit 40.91 % auf die des Humins. Es ergeben sich keine Unterschiede zum wurzelfernen Boden (Tab. 16, Seite 59: 0-10 cm-Bodenschicht der Parabraunerde nach 751 Versuchstagen).

4.1.4 Untersuchung des Sickerwassers

4.1.4.1 Bildung von Sickerwasser und der Gehalt an gelöstem Kohlenstoff

Im gesamten Versuchszeitraum fielen 1233.2 mm Niederschlag (gemessen in der Wetterstation des Forschungszentrums Jülich GmbH), der durch 360 mm Zusatzberegnung auf das angestrebte jährliche Soll von 800 mm ergänzt wurde (Kapitel 3.4.3). Die Sickerwassermenge betrug im Versuchszeitraum bei der Parabraunerde ($CH1 = 1 \text{ m}^2$ Versuchsfläche) 239.4 l und bei der Pseudogley-Braunerde ($CH2 = 0.5 \text{ m}^2$ Versuchsfläche) 165.2 l (Tab. 22). Dies sind 15.0 % bzw. 20.7 % des Niederschlags einschließlich der Zusatzberegnung. Deutliche Unterschiede in den Sickerwässern beider Lysimeter zeigen sich in den pH-Werten, die bei $CH1$ zwischen 7.4 und 8.2 sowie bei $CH2$ zwischen 5.1 und 7.0 variieren. Gleiches gilt für die gelösten Kohlenstoffverbindungen. Der Gehalt an Gesamt-Kohlenstoff (TC), der bei der Parabraunerde zwischen 42.2 und 51.9 mg/l sowie bei der Pseudogley-Braunerde zwischen 20.3 und 52.1 mg/l schwankt, liegt im Mittel bei 46.3 bzw. 27.3 mg/l. Er setzt sich aus unterschiedlichen Anteilen an gelöstem organischem (DOC) und anorganischem Kohlenstoff (TIC) zusammen. In den Sickerwässern von $CH1$ überwiegt der Anteil des TIC (Mittelwert: 42.2 mg/l) gegenüber dem DOC (Mittelwert: 4.1 mg/l), während sich in denen von $CH2$ die Relation umgekehrt (Mittelwert des TIC: 3.1 bzw. des DOC: 24.3 mg/l) darstellt. Daraus ist zu folgern, daß der Kohlenstoff in der Parabraunerde vorwiegend in Form von anorganischen Kohlenstoffverbindungen (z.B. CO_2 , HCO_3^- oder CO_3^{2-}) und in der Pseudogley-Braunerde weitgehend als gelöste organische Verbindungen mit der Bodenlösung das 1.1 m-Bodenprofil verläßt. Weiterhin fällt auf, daß der pH-Wert sowie die Konzentrationen des organischen und anorganischen Kohlenstoffs in den Sickerwässern von $CH2$ größeren Schwankungen unterliegen als in den von $CH1$ (Tab. 22).

Tab. 22: Lysimeterversuche mit $[^{14}\text{C}]$ Chloridazon und den Böden Parabraunerde (CH1) und Pseudogley-Braunerde (CH2): Volumen, pH-Wert und Gehalt gelöster Kohlenstoffverbindungen der einzelnen Sickerwasserproben.

Datum	Tage nach Applikation	CH 1			CH 2		
		Volumen [l]	pH-Wert	Gelöste Kohlenstoffverbindungen ^{a)} DOC [mg/l] TIC [mg/l] TC [mg/l]	Volumen [l]	pH-Wert	Gelöste Kohlenstoffverbindungen ^{a)} DOC [mg/l] TIC [mg/l] TC [mg/l]
13.06.89	48	20.2	8.1	3.0 48.9 51.9	4.0	7.0	30.1 4.3 34.4
10.07.89	75	0.2	8.2	n.u. n.u. n.u.	2.9	6.4	30.6 1.9 32.5
3.01.90	252	0	-	- - -	8.5	5.5	26.9 1.4 28.3
16.02.90	296	27.0	7.8	5.5 42.4 47.9	13.8	5.3	22.6 1.7 24.3
7.03.90	315	61.0	7.6	5.2 40.0 45.2	34.8	5.1	19.1 1.2 20.3
28.03.90	336	4.1	7.7	4.9 40.7 45.6	1.1	6.9	18.1 2.7 20.8
13.11.90	566	0	-	- - -	10.6	6.0	33.8 2.1 35.9
7.12.90	590	0	-	- - -	21.4	6.3	24.7 2.7 27.4
19.12.90	602	22.4	7.6	1.7 48.7 50.4	12.0	6.4	25.9 3.3 29.2
10.01.91	624	63.8	7.4	2.6 42.6 45.2	32.0	6.5	19.2 5.3 24.5
31.01.91	645	17.0	7.5	4.0 41.9 45.9	7.2	6.7	18.4 5.6 24.0
14.03.91	687	7.7	7.6	4.8 37.4 42.2	4.1	6.8	30.9 5.0 35.9
4.04.91	708	16.0	7.5	8.5 34.7 43.2	7.8	6.6	48.4 3.7 52.1
10.05.91	744	0	-	- - -	5.0	5.9	25.4 6.4 28.8
Summe bzw. Mittelwert		239.4		4.1 42.2 46.3	165.2		24.3 3.1 27.3

n.u. = nicht untersucht

a) Gelöste Kohlenstoffverbindungen: DOC = Gelöster organischer Kohlenstoff; TIC = Gesamter anorganischer Kohlenstoff; TC = Gesamt-Kohlenstoff

4.1.4.2 Austrag von ^{14}C -markierten Verbindungen mit dem Sickerwasser und deren dünnschichtchromatographischer Nachweis

In der Abbildung 14 wird die Verteilung des Niederschlags einschließlich der Beregnung, die Sickerwasserbildung sowie der Radioaktivitätsaustrag über den Versuchszeitraum dargestellt. Das Datum der Applikation kennzeichnet jeweils den Startpunkt der Abbildungen. Es lassen sich drei Perioden der Sickerwasserbildung unterscheiden: Die ersten Sickerwasserereignisse im Juni und Juli 1989 sind vor dem Hintergrund zu sehen, daß die Niederschlagszufuhr den Wasserbedarf des jungen Zuckerrübenbestands zu diesem Zeitpunkt noch überstieg. Den beiden folgenden Perioden der Sickerwasserbildung im Herbst und Winter der Jahre 1990 und 1991 ging ein Zeitraum mit hohen Niederschlagsereignissen voraus. Allerdings war die Dauer und Ergiebigkeit der letzten Sickerwasserphase aufgrund entsprechend stärkerer Niederschläge höher. Es wirkt sich ebenfalls aus, daß die Zuckerrüben dem Boden zum Zeitpunkt der Ernte (Oktober 1989) viel Wasser entzogen hatten und daß nach der Ernte des Winterweizens (August 1990) ein längerer Zeitraum zum Auffüllen des Wasservorrats gegeben war. Das Niveau der Sickerwasserbildung beider Bodentypen war bei gleichen Entnahmetermen gleich hoch mit Ausnahme der ersten Ereignisse im Jahr 1989. 1990 und 1991 erstreckten sich die Phasen, in denen es zur Sickerwasserbildung kam, bei der Pseudogley-Braunerde (CH2) über einen längeren Zeitraum als bei der Parabraunerde (CH1).

Die Unterschiede zwischen beiden Böden in Bezug auf den Austrag an Radiokohlenstoff sind sehr deutlich (Abb. 14, 3. Graphik). In der ersten Phase ist die Menge an Radioaktivität im Sickerwasser im Vergleich zu den nachfolgenden so gering, daß sie in der Abbildung nicht mehr darstellbar ist. In der zweiten Periode der Sickerwasserbildung ab Januar 1990 steigen die Radiokohlenstoffausträge bei beiden Lysimetern an. Dies ist bei der Parabraunerde (CH1) wesentlich schwächer ausgeprägt als bei der Pseudogley-Braunerde (CH2). Diese Tendenz setzt sich bei CH2 in der dritten Phase fort, während bei CH1 die ^{14}C -Aktivitätsmengen auf einem ähnlich niedrigen Niveau wie zuvor liegen.

In den Tabellen 23 und 24 werden die Ergebnisse der Sickerwasseranalyse nach den o.g. Phasen eingeteilt und Zwischensummen errechnet. Da in der ersten Periode der Sickerwasserbildung der Radioaktivitätsaustrag sehr gering war, werden in der Abbildung 15 nur die beiden letzten Phasen berücksichtigt.

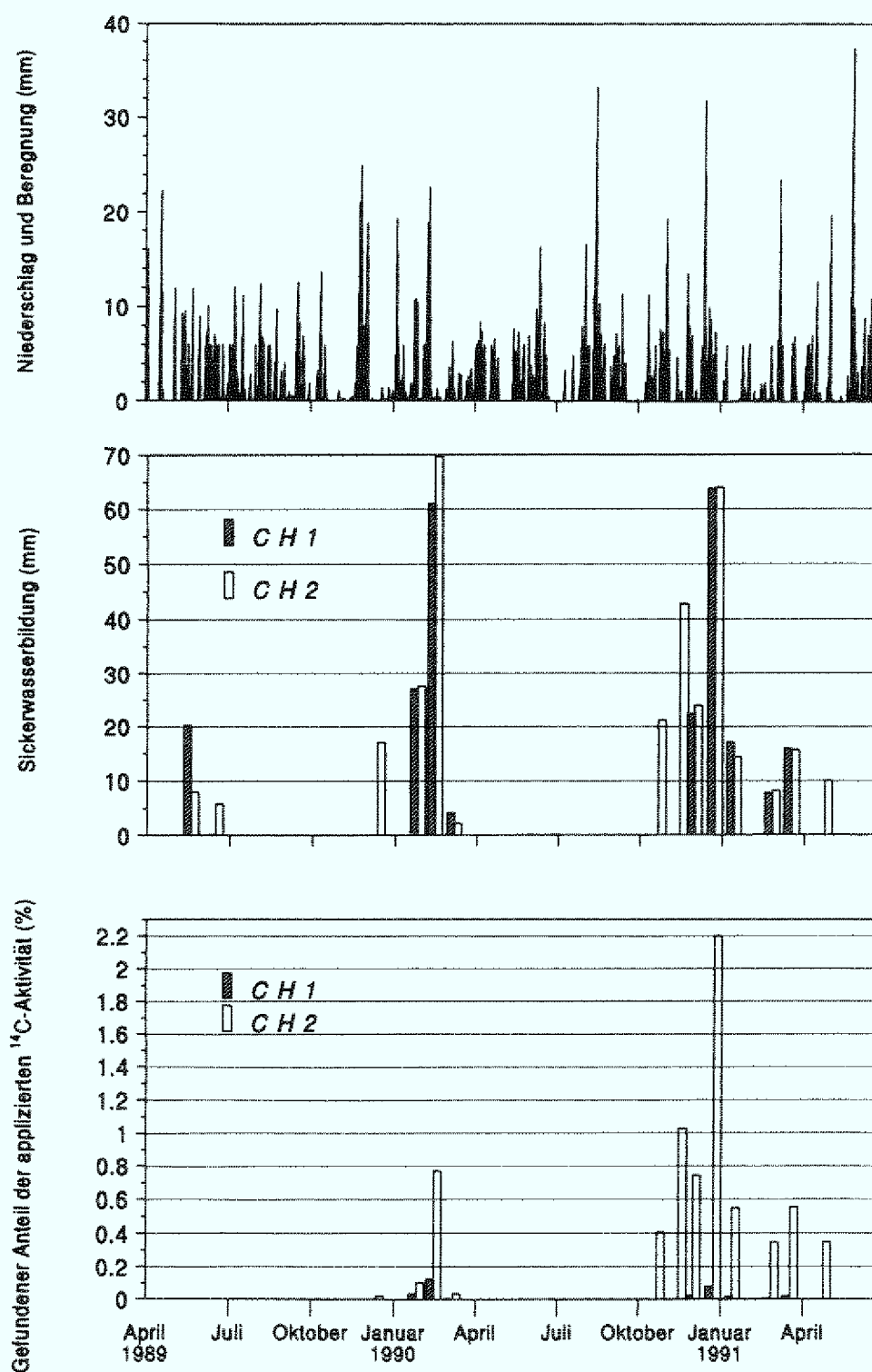


Abb. 14: Lysimeterversuche mit [^{14}C]Chloridazon: Zeitliche Verteilung der Niederschläge einschließlich der Beregnung sowie Sickerwasserbildung und Radioaktivitätsaustrag bei der Parabraunerde (CH1) und der Pseudogley-Braunerde (CH2).

Applizierte Radioaktivität = 100

Tab. 23: Lysimeterversuch mit [^{14}C]Chloridazon: Extraktion der Sickerwasserproben der Parabraunerde (CH1) und dünnsschichtchromatographische Bestimmung der ^{14}C -markierten Verbindungen.

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus zwei bzw. drei Wiederholungen.
Applizierte Radioaktivität = 100

Entnahme am	Tage nach Applikation	Austrag [%]	Flüchtig ^{a)} [%]	Dünnsschichtchromatographie				Nicht identifiziert ^{b)} [%]
				Chloridazon [$\mu\text{g/l}$]	Metabolit B [$\mu\text{g/l}$]	Metabolit B-1 [$\mu\text{g/l}$]	Metabolit B-1 [%]	
13.06.89	48	0.003	< 0.001	0.05	n.n.	n.n.	-	0.002
10.07.89	75	< 0.001	< 0.001	n.u.	n.u.	n.u.	-	-
Zwischensumme		0.003	< 0.001	< 0.001	0	0	0	0.002
16.02.90	296	0.036	< 0.001	n.n.	1.83	0.026	0.07	< 0.001
7.03.90	315	0.128	0.001	n.n.	3.00	0.095	0.11	0.003
28.03.90	336	0.006	< 0.001	n.n.	1.73	0.004	0.05	< 0.001
Zwischensumme		0.170	0.002	0	0.124	0.124	0.004	0.040
19.12.90	602	0.023	0.003	n.n.	1.11	0.013	0.06	< 0.001
10.01.91	624	0.079	0.011	n.n.	1.72	0.057	0.12	0.004
31.01.91	645	0.018	0.002	n.n.	1.38	0.012	0.08	< 0.001
14.03.91	687	0.010	< 0.001	n.n.	1.16	0.005	0.09	< 0.001
4.04.91	708	0.022	0.001	n.n.	1.25	0.010	0.08	< 0.001
Zwischensumme		0.152	0.017	0	0.097	0.097	0.006	0.031
Endsumme		0.324	0.019	< 0.001	0.220	0.220	0.010	0.073

n.n. = nicht nachweisbar (Kapitel 3.6.2)

n.u. = nicht untersucht

a) Dies entspricht dem säureflüchtigen Anteil der ausgetragenen Radioaktivität ($^{14}\text{CO}_2$, H^{14}CO_3 , $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ und sonstige flüchtige ^{14}C -markierte Verbindungen).

b) Dies entspricht dem Anteil der ausgetragenen Radioaktivität, der weder säureflüchtig noch als Wirkstoff bzw. als dessen Metaboliten nachweisbar ist.

Tab. 24: Lysimeterversuch mit $[^{14}\text{C}]\text{Chloridazon}$: Extraktion der Sickerwasserproben der Pseudogley-Braunerde (CH2) und dünnsschichtchromatographische Bestimmung der ^{14}C -markierten Verbindungen.

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus zwei bzw. drei Wiederholungen.
Applizierte Radioaktivität = 100

Entnahme am	Tage nach Applikation	Austrag [%]	Flüchtige ^{a)} [%]	Dünnsschichtchromatographie				Nicht identifiziert ^{b)} [%]
				Chloridazon [$\mu\text{g/l}$]	Metabolit B [$\mu\text{g/l}$]	Metabolit B-1 [$\mu\text{g/l}$]	Metabolit B-1 [%]	
13.06.89	48	< 0.001	< 0.001	n.u.	n.u.	n.u.	-	-
10.07.89	75	< 0.001	< 0.001	n.u.	n.u.	n.u.	-	-
Zwischensumme		< 0.001	< 0.001	0	0	0	0	0
3.01.90	252	0.022	< 0.001	n.n.	0.89	0.009	-	0.013
16.02.90	296	0.103	n.d.	n.n.	4.77	0.081	0.001	0.022
7.03.90	315	0.768	0.002	n.n.	9.52	0.406	0.008	0.352
28.03.90	336	0.037	< 0.001	n.n.	20.75	0.028	< 0.001	0.008
Zwischensumme		0.931	0.002	0	0.524	0.524	0.010	0.395
13.11.90	566	0.405	0.002	n.n.	22.92	0.298	0.014	0.090
7.12.90	590	1.027	0.006	n.n.	30.68	0.805	0.036	0.180
19.12.90	602	0.744	0.012	n.n.	40.81	0.600	0.026	0.105
10.01.91	624	2.202	0.002	n.n.	46.97	1.843	0.092	0.265
31.01.91	645	0.549	0.016	n.n.	51.31	0.453	0.022	0.057
14.03.91	687	0.347	n.d.	n.n.	54.57	0.274	0.014	0.058
4.04.91	708	0.556	n.d.	n.n.	48.84	0.438	0.022	0.096
10.05.91	744	0.344	0.004	n.n.	43.44	0.266	0.013	0.061
Zwischensumme		6.174	0.042	0	4.977	4.977	0.237	0.913
Endsumme		7.103	0.044	0	5.501	5.501	0.247	1.308

n.n. = nicht nachweisbar (Kapitel 3.6.2)

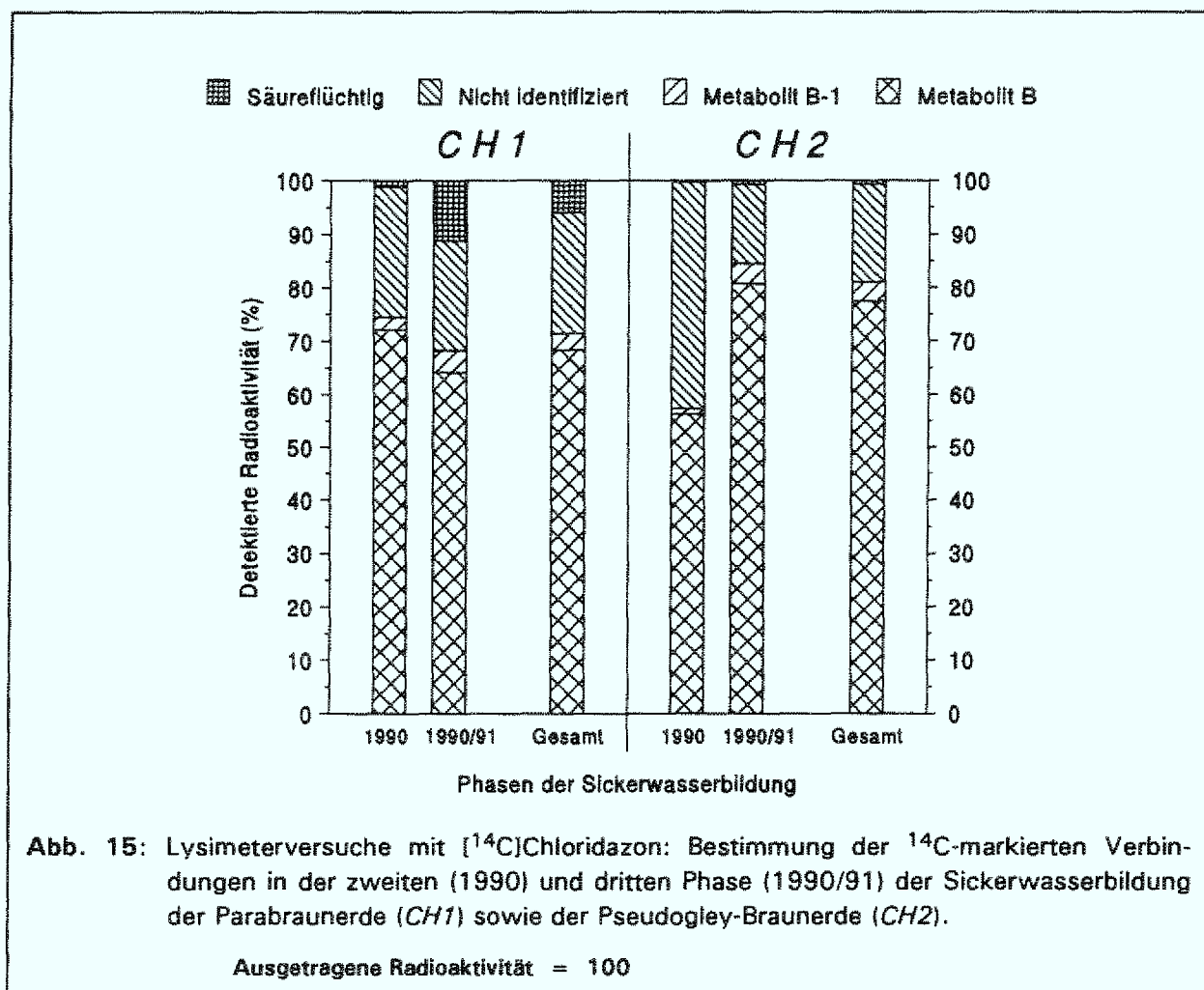
n.u. = nicht untersucht

n.d. = nicht detektierbar, d.h. die Nachweisgrenze von 0.7 Bq wird unterschritten (Kapitel 3.6.1).

^{a)} Dies entspricht dem säureflüchtigen Anteil der ausgetragenen Radioaktivität ($^{14}\text{CO}_2$, H^{14}CO_3 , $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ und sonstige flüchtige ^{14}C -markierte Verbindungen).

^{b)} Dies entspricht dem Anteil der ausgetragenen Radioaktivität, der weder säureflüchtig noch als Wirkstoff bzw. als dessen Metaboliten nachweisbar ist.

Der Austrag an Radioaktivität mit dem Sickerwasser betrug während der Versuchszeit bei der Parabraunerde (*CH1*) 0.324 % (Tab. 23) und bei der Pseudogley-Braunerde (*CH2*) 7.103 % der ausgebrachten ^{14}C -Aktivität (Tab. 24). Ein Anteil von 0.019 bzw. 0.044 % des ausgebrachten Radiokohlenstoffs wurde als säureflüchtige Verbindungen festgestellt. In Relation zur insgesamt ausgetragenen Radioaktivität ist jedoch der flüchtige Anteil bei *CH1* mit ca. 6 % größer als bei *CH2* mit ca. 0.6 % (Abb. 15).



Die dünnschichtchromatographische Bestimmung der ^{14}C -markierten Substanzen führte zu folgendem Ergebnis: Chloridazon konnte 48 Tage nach Applikation mit einer Konzentration von $0.05 \mu\text{g/l}$ im Sickerwasser der Parabraunerde charakterisiert werden (Tab. 23). Bei allen folgenden Analysen war das Ergebnis negativ. In den Sickerwasserproben der Pseudogley-Braunerde konnte der Wirkstoff nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze von $0.024 \mu\text{g/l}$ nachgewiesen werden (Tab. 24).

Metabolit B wurde mit Beginn der zweiten Sickerwasserperiode bei *CH1* 296 (Tab. 23) und bei *CH2* 252 Tage nach Applikation (Tab. 24) zum ersten Mal im Sickerwasser be-

stimmt. Der Austrag an Metabolit B repräsentierender Radioaktivität summierte sich bei der Parabraunerde auf 0.220 und bei der Pseudogley-Braunerde auf 5.501 % der applizierten ^{14}C -Aktivität. Davon wurde bei *CH1* in der zweiten Phase 0.124 und in der dritten 0.097 % des eingesetzten Radiokohlenstoffs sowie bei *CH2* 0.524 bzw. 4.977 % ermittelt. Das Maximum der Metabolit B-Konzentration wird bei *CH1* 315 Tage nach Applikation mit $3.00\ \mu\text{g/l}$ erreicht. Danach variiert der Gehalt zwischen 1 und $2\ \mu\text{g/l}$ (Tab. 23). Bei *CH2* wurden die höchsten Metabolit B-Konzentrationen von mehr als $50\ \mu\text{g/l}$ nach 645 Versuchstagen gefunden. Der Anteil an Metabolit B repräsentierender ^{14}C -Aktivität am Gesamtaustrag beträgt bei *CH1* ca. 68 sowie bei *CH2* ca. 77 % (Abb. 15).

Insgesamt können im Sickerwasser 0.010 (*CH1*) und 0.247 % (*CH2*) der applizierten Radioaktivität als Metabolit B-1 bestimmt werden (Tab. 23 und 24). Dies macht bei beiden Lysimetern einen Anteil von ca. 3 % des ^{14}C -Aktivitätsaustrags aus (Abb. 15). Der Verlauf der Metabolit B-1-Konzentrationen im Sickerwasser weist bei beiden Lysimetern eine Parallelität zur Metabolit B-Konzentration auf. Im Vergleich der die Metaboliten repräsentierenden Radioaktivität wird das Metabolit B/Metabolit B-1-Verhältnis mit zunehmender Versuchsdauer enger. So beträgt die Relation in der zweiten Sickerwasserphase bei der Parabraunerde 31/1 und in der dritten 16/1 sowie bei der Pseudogley-Braunerde 52/1 bzw. 21/1.

Die nicht identifizierte Radioaktivität macht bei *CH1* 0.073 % (Tab. 23) und bei *CH2* 1.308 % der applizierten ^{14}C -Aktivität (Tab. 24) aus. Das sind ca. 18 bzw. 22 % der ausgetragenen ^{14}C -Aktivität (Abb. 15).

4.1.5 Bilanzierung der Radioaktivität in den [^{14}C]Chloridazon-behandelten Lysimetern

Nach Beendigung der mit [^{14}C]Chloridazon durchgeführten Lysimeterstudien, 751 (*CH1*) und 748 (*CH2*) Tage nach Wirkstoffausbringung, ergibt eine abschließende Bilanz der applizierten Radioaktivität folgendes Resultat: Die ^{14}C -Aktivität in den verschiedenen Probenmaterialien summiert sich bei der Parabraunerde (*CH1*) auf 79.03 % sowie bei der Pseudogley-Braunerde (*CH2*) auf 74.50 % des ausgebrachten Radiokohlenstoffs (Tab. 25). Dabei enthalten die Böden mit 76.67 (*CH1*) und 64.40 % (*CH2*) jeweils den größten Teil der Radioaktivität. Im Vergleich der beiden Lysimeter ist bei *CH2* der im Boden detektierte Anteil der eingesetzten ^{14}C -Aktivität geringer, der in Pflanze und Sickerwasser festgestellte größer als bei *CH1*. Diese Aussagen können auf die dünnschichtchromatographisch bestimmten und nicht charakterisierten ^{14}C -markierten Verbindungen mit einer Ausnahme übertragen werden. Und zwar ist der Anteil der als Chloridazon, Metabolit B und Meta-

bolit B-1 charakterisierten Radioaktivität bei Gegenüberstellung der beiden Böden vergleichbar.

Tab. 25: Lysimeterversuche mit [^{14}C]Chloridazon und den Böden Parabraunerde (CH1) sowie Pseudogley-Braunerde (CH2): Bilanzierung der Radioaktivität sowie dünn-schicht-chromatographischer Nachweis ^{14}C -markierter Verbindungen im Probenmaterial bei Abschluß der Versuche, 751 bzw. 748 Tage nach Applikation.

Applizierte Radioaktivität = 100

	Gesamt [%]	Flüchtig ^{a)} [%]	Chloridazon [%]	Metabolit B [%]	Metabolit B-1 [%]	Nicht charak- terisiert ^{b)} [%]
CH 1						
Pflanzen	2.04	-	n.u.	n.u.	n.u.	-
Boden ^{c)}	76.67	-	0.30	21.20	1.97	47.40
Sickerwasser	0.32	0.02	< 0.01	0.22	0.01	0.07
Summe	79.03	0.02	0.30	21.42	1.98	47.47
CH 2						
Pflanzen ^{d)}	3.00	-	n.u.	0.45	n.u.	-
Boden ^{c)}	64.40	-	0.25	20.92	1.60	36.36
Sickerwasser	7.10	0.04	n.n.	5.50	0.25	1.31
Summe	74.50	0.04	0.25	26.87	1.85	37.67

n.u. = nicht untersucht

n.n. = nicht nachweisbar (Kapitel 3.6.2)

a) Dies entspricht der säureflüchtigen Radioaktivität im Sickerwasser.

b) Dies ist die nach CaCl_2 -Extraktion im Boden verbliebene Radioaktivität. Außerdem zählt hierzu die dünn-schichtchromatographisch weder als Wirkstoff noch als Metaboliten nachweisbare ^{14}C -Aktivität.

c) Die Ergebnisse entstammen der Bodenprobenahme bei Beendigung der Lysimeterstudien.

d) Es wurde nur die Strohfraktion des Winterweizens (2. Kultur) untersucht.

Die nicht charakterisierte Radioaktivität macht mehr als die Hälfte der insgesamt bilanzierten ^{14}C -Aktivität aus (Tab. 25). Dünn-schichtchromatographisch nachweisbar waren vor allem Metabolit B mit 21.42 (CH1) und 26.87 % (CH2) sowie Metabolit B-1 1.98 (CH1) und 1.85 % (CH2). Der Wirkstoff Chloridazon wurde nur in geringen Mengen von 0.30 (CH1) und 0.25 % (CH2) der applizierten ^{14}C -Aktivität gefunden.

4.2 Abbauprobungen mit [^{14}C]Chloridazon und [^{14}C]Metabolit B

4.2.1 Applikation

Die Abbauprobungen mit [^{14}C]Chloridazon (*CH3* und *CH4*) wurden entsprechend der BBA-Richtlinie, Teil VI 4-1 (*BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT*, 1986) durchgeführt. Es wurde eine Konzentration von 2,6 µg Wirkstoff je g Trockenboden angestrebt. In der Parabraunerde (*CH3*) wurden dem Boden 2,875 und in der Pseudogley-Braunerde (*CH4*) 2,716 µg/g zugesetzt (Tab. 26). In der Studie mit radioaktiv markiertem Stroh (*MB1*), in das Metabolit B zu 26,4 % der vorhandenen ^{14}C -Aktivität inkorporiert war, war die Konzentration dieser Verbindung im Boden durch deren

Tab. 26: Abbauprobungen mit [^{14}C]Chloridazon und [^{14}C]Metabolit B: Bilanz der Applikation der ^{14}C -markierten Verbindungen auf Parabraunerde (*CH3*, *MB1*, *MB2+S* und *MB2-S*)^{a)} sowie auf Pseudogley-Braunerde (*CH4*).

Abbauprobung	Spezifische ^{14}C -Aktivität [kBq/mg]	^{14}C -Aktivität im Boden [Bq/g]	Konzentration im Boden	
			Chloridazon [µg/g]	Metabolit B [µg/g]
<i>CH3</i>	470.5	1352.6	2.875	-
<i>CH4</i>	470.5	1277.8	2.716	-
<i>MB1</i> ^{b)}	435.7	25.4	-	0.017
<i>MB2+S, -S</i>	1880.0	851.1	-	0.453

^{a)} Erläuterung der Varianten: Chloridazon-Konzentration im Boden entsprechend der BBA-Richtlinie, IV 4-1 (*CH3* und *CH4*); 0,017 µg Metabolit B je g Boden zugegeben als in Stroh eingebundene Substanz (*MB1*), Metabolit B-Konzentration im Boden von 0,453 µg/g (*MB2*) mit (+ S) und ohne Zugabe (-S) von nicht ^{14}C -markiertem Stroh.

^{b)} Im Abbauprobung *MB1* wurde dem Boden Winterweizenstroh aus dem Lysimeterversuch *CH2* zugegeben, in dem 26,4 % der vorhandenen Radioaktivität als Metabolit B (0,838 µg/g) nachzuweisen war (vgl. Kapitel 4.1.2.1).

Gehalt im Pflanzenmaterial sowie durch eine kalkulierte Zufuhr von 150 dt/ha Ernteresten auf die 0-5 cm-Ackerkrume vorgegeben (Kapitel 3.5.1). Dies entspricht einer Konzentration von 0,017 µg Metabolit B je g Boden. In den Abbauprobungen *MB2+S* (mit Stroh) und *MB2-S* (ohne Stroh) wurde ein Metabolit B-Gehalt im Boden von 0,453 µg/g erreicht. Als Referenz diente die gemessene Konzentration von 0,465 µg/g in der 0-5 cm-Schicht der Parabraunerde (*CH1*) 187 Tage nach Applikation (Tab. 14, Seite 57).

4.2.2 Mineralisation der ^{14}C -markierten Verbindungen

Im Verlauf von 105 Versuchstagen wurde [^{14}C]Chloridazon in der Parabraunerde (CH3) zu 5.91 % und in der Pseudogley-Braunerde (CH4) zu 5.98 % des eingesetzten Radiokohlenstoffs mineralisiert (Tab. 27). Im t-Test ergibt sich kein signifikanter Unterschied in der $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung zwischen beiden Böden zu den verschiedenen Beprobungsterminen. Die tägliche $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung (in %/Tag) errechnet sich aus der Mineralisation in einem Probeintervall, bezogen auf die Dauer der CO_2 -Adsorption. Dieser Wert nimmt mit zunehmender Versuchsdauer ab. So sinkt die durchschnittliche, tägliche Mineralisation von 0.29 (CH3) sowie 0.23 % (CH4) der applizierten Radioaktivität im ersten Probenintervall im letzten auf 0.04 % für beide Böden ab. Dementsprechend wird der Verlauf der kumulativen Abbaukurven nach anfänglich hoher Mineralisation (keine lag-Phase) mit zunehmender Versuchsdauer flacher (Abb. 16).

Tab. 27: Abbauprobversuche mit [^{14}C]Chloridazon nach BBA-Richtlinie, IV 4-1: Mineralisation der ^{14}C -markierten Verbindungen in der Parabraunerde (CH3) und Pseudogley-Braunerde (CH4).

Applizierte Radioaktivität = 100

Das arithmetische Mittel ($\bar{x}$) und die Standardabweichung (s) wurden aus drei Wiederholungen errechnet.

Tage nach Applikation	CH3			CH4		
	$\bar{x}$ [%]	s [%]	[%/Tag] ^{a)}	$\bar{x}$ [%]	s [%]	[%/Tag] ^{a)}
5	1.44	0.07	0.29	1.15	0.06	0.23
8	0.33	0.02	0.11	0.29	0.02	0.10
16	0.48	0.08	0.06	0.61	0.07	0.08
50	1.67	0.36	0.05	2.00	0.19	0.06
76	0.85	0.13	0.03	0.77	0.11	0.03
105	1.14	0.07	0.04	1.16	0.03	0.04
Summe	5.91			5.98		

^{a)} Die tägliche $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung ist der Quotient aus der Mineralisation (arithmetisches Mittel) durch die Anzahl der Tage der CO_2 -Adsorption.

Die Abbaustudien mit zugesetztem Stroh (MB1 und MB2 + S) weisen in 80 Tagen mit 18.82 bzw. 18.20 % des eingesetzten ^{14}C -Kohlenstoffs eine höhere Mineralisation auf als die Variante ohne Stroh (MB2-S) mit 8.47 % (Tab. 28). Die $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung in der Variante MB1, bei der der [^{14}C]Metabolit B neben anderen ^{14}C -markierten Verbindungen in das dem Boden zugesetzte Stroh inkorporiert war, ist durch hohe Abbauraten zu Beginn und durch deren stetige Abnahme im Verlauf des Versuchs charakterisiert (Tab. 28). Dies bedeutet, daß keine lag-Phase vorlag (Abb. 16). Die Metabolisierung zu $^{14}\text{CO}_2$ weist zu An-

fang in den Versuchen *MB2+S* und *MB2-S* geringe Raten (lag-Phase) auf. Zwischen dem 20. und 45. Versuchstag erreicht die kumulative Abbaukurve von *MB2+S* ihre höchsten Abbauraten (Abb. 16). Die der Variante ohne Strohzusatz (*MB2-S*) sind im Vergleich hierzu - bis auf das erste Versuchsintervall - niedriger (Tab. 28). Dadurch hat die Abbaukurve einen flacheren Verlauf (Abb. 16). Die genannten Ergebnisse wurden statistisch mit dem t- und Duncan-Test geprüft und abgesichert.

Tab. 28: Abbauversuche mit [^{14}C]Metabolit B: Mineralisation der ^{14}C -markierten Verbindungen in der Parabraunerde (*MB1*, *MB2+S* und *MB2-S*)^{a)}.

Applizierte Radioaktivität = 100

Das arithmetische Mittel ($\bar{x}$) und die Standardabweichung (s) wurden aus drei bis vier Wiederholungen errechnet.

	<i>MB1</i>			<i>MB2+S</i>			<i>MB2-S</i>		
	$\bar{x}$ [%]	s [%]	[%/Tag] ^{b)}	$\bar{x}$ [%]	s [%]	[%/Tag] ^{b)}	$\bar{x}$ [%]	s [%]	[%/Tag] ^{b)}
3	2.54	0.13	0.85	0.06	< 0.01	0.02	0.13	0.01	0.04
6	1.91	0.13	0.64	0.34	0.05	0.11	0.22	0.02	0.07
10	1.56	0.10	0.39	0.71	0.07	0.18	0.25	0.01	0.06
14	1.26	0.09	0.32	0.82	0.03	0.21	0.57	0.10	0.14
19	1.42	0.07	0.28	1.20	0.25	0.24	0.79	0.07	0.16
24	1.44	0.28	0.29	1.44	0.07	0.29	0.80	0.02	0.16
31	1.70	0.04	0.24	2.15	0.04	0.31	0.94	0.03	0.13
45	2.49	0.03	0.18	4.11	0.38	0.29	1.65	0.05	0.12
62	2.39	0.18	0.14	3.94	0.20	0.23	1.64	0.07	0.10
80	2.11	0.31	0.12	3.43	0.07	0.19	1.48	0.06	0.08
Summe	18.82			18.20			8.47		

^{a)} Erläuterung der Varianten: 0.017 μg Metabolit B je g Boden, zugegeben als in Stroh eingebundene Substanz (*MB1*), Metabolit B-Konzentration im Boden von 0.453 $\mu\text{g/g}$ (*MB2*) mit (+ S) und ohne Zugabe (-S) von nicht ^{14}C -markiertem Stroh.

^{b)} Die tägliche $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung ist der Quotient aus der Mineralisation (arithmetisches Mittel) durch die Anzahl der Tage der CO_2 -Adsorption.

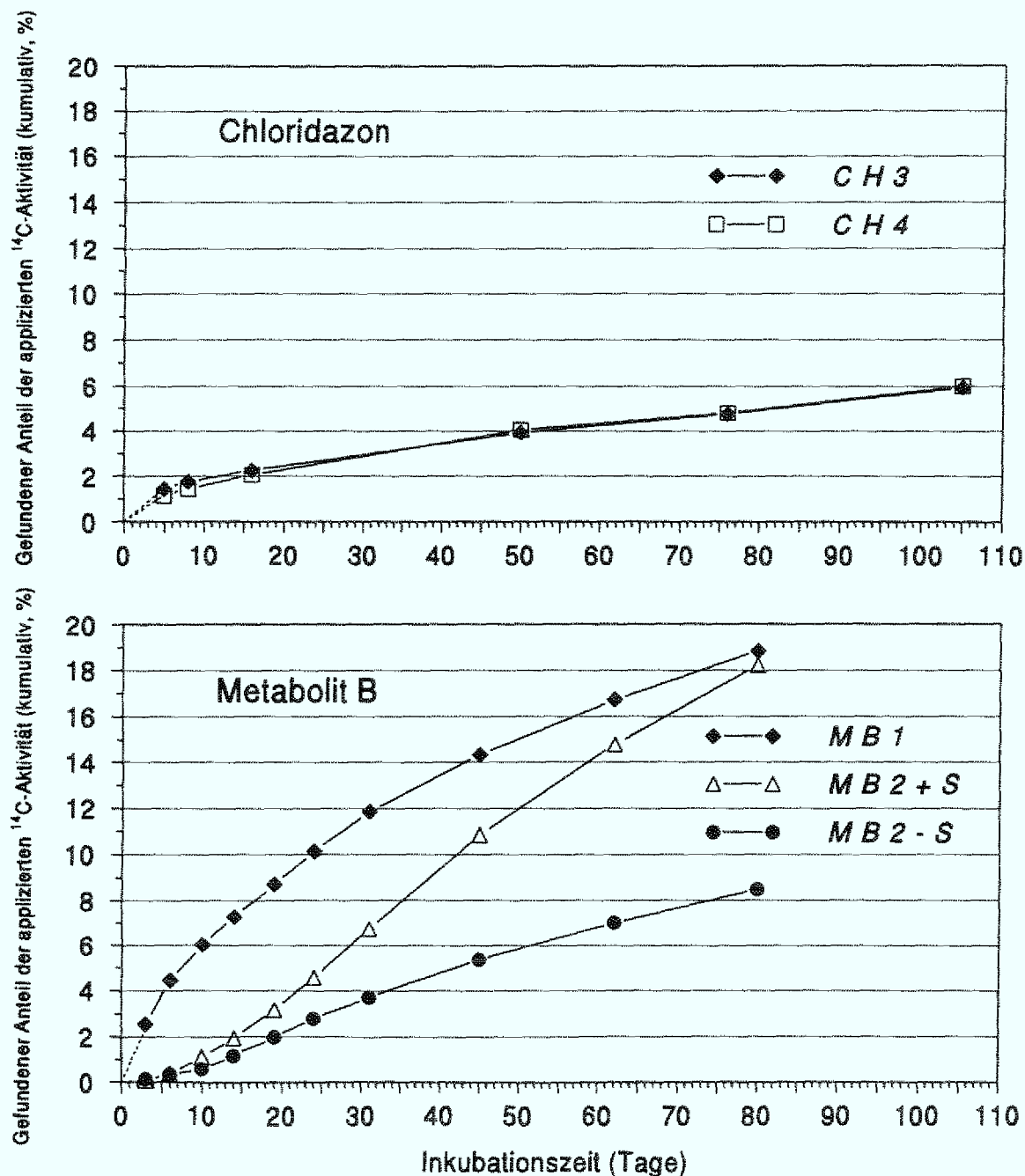


Abb. 16: Abbauprobe mit [¹⁴C]Chloridazon (105 Tage) und [¹⁴C]Metabolit B (80 Tage): Verlauf der Mineralisation der ¹⁴C-markierten Verbindungen in der Parabraunerde (CH3, MB1, MB2+S und MB2-S) und Pseudogley-Braunerde (CH4).

Applizierte Radioaktivität = 100

Chloridazon: Abbau in der Parabraunerde (CH3) und Pseudogley-Braunerde (CH4) entsprechend der BBA-Richtlinie, IV 4-1.

Metabolit B: Konzentration im Boden von 0.017 µg/g, in Stroh eingebunden (MB1) und von 0.453 µg/g (MB2) mit (+S) und ohne Zugabe (-S) von nicht markiertem Stroh.

4.2.3 Umwandlung der ^{14}C -markierten Verbindungen im Boden

Bei den Abbauprobungen mit Chloridazon konnten nach 105 Tagen bei Versuchsende 91.26 % des applizierten Radiokohlenstoffs in der Parabraunerde (*CH3*) und 92.59 % in

Tab. 29: Abbauprobungen mit [^{14}C]Chloridazon und [^{14}C]Metabolit B: Methanol(MeOH)-Extraktion der Parabraunerde (*CH3*, *MB1*, *MB2+S* und *MB2-S*)^{a)} wie der Pseudogley-Braunerde (*CH4*)^{a)} und dünnstichtchromatographische Bestimmung der ^{14}C -markierten Verbindungen.

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus drei bis vier Wiederholungen.

Die Werte in Klammern () geben die Standardabweichung an.

Applizierte Radioaktivität = 100

Abbau- versuch	Radioaktivität		Dünnschichtchromatographie						Nicht identi- fiziert
	Boden	MeOH- Extrakt	Chloridazon		Metabolit B		Metabolit B-1		
	[%]	[%]	µg/g	[%]	µg/g	[%]	µg/g	[%]	[%]
CHLORIDAZON									
CH3	91.26 (0.73)	40.02 (0.09)	0.124 (0.014)	4.33	0.515 (0.019)	27.42	0.015 (0.002)	0.75	7.52
CH4	92.59 (0.13)	51.61 (0.10)	0.231 (0.005)	8.50	0.598 (0.005)	33.70	0.017 (0.004)	0.86	8.55
METABOLIT B									
MB1	70.07 (5.05)	13.89 (3.05)	- -	-	0.005 (0.001)	8.23	0.0005 (0.0001)	0.78	4.88
MB2+S	89.52 (1.38)	40.02 (0.64)	- -	-	0.154 (0.004)	34.02	0.012 (0.001)	2.42	3.59
MB2-S	90.46 (1.01)	47.87 (0.53)	- -	-	0.198 (0.002)	43.74	0.008 (<0.001)	1.61	2.52

n.n. = nicht nachweisbar (Kapitel 3.6.2)

^{a)} Erläuterung der Varianten: Chloridazon-Konzentration im Boden entsprechend der BBA-Richtlinie, IV 4-1 (*CH3* und *CH4*); 0.017 μg Metabolit B je g Boden, zugegeben als in Stroh eingebundene Substanz (*MB1*); Metabolit B-Konzentration im Boden von 0.453 $\mu\text{g/g}$ (*MB2*) mit (+S) und ohne Zugabe (-S) von nicht ^{14}C -markiertem Stroh.

der Pseudogley-Braunerde (*CH4*) nachgewiesen werden (Tab. 29). 40.02 (*CH3*) bzw. 51.61 % (*CH4*) wurden mit Methanol aus dem Boden extrahiert. Anteile von 4.33 (*CH3*) sowie 8.50 % (*CH4*) repräsentierten nach 105 Tagen noch den Wirkstoff. Den Hauptteil der dünnstichtchromatographisch nachweisbaren Verbindungen bildete das Abbauprodukt Metabolit B mit 27.42 bzw. 33.70 %. Metabolit B-1 konnte nur zu 0.75 und 0.86 % des applizierten Radiokohlenstoffs charakterisiert werden.

Die extrahierte Radioaktivität lag bei den Abbauprobungen *MB2+S* und *MB2-S* auf einem vergleichbaren Niveau von 40.02 bzw. 47.87 % der applizierten ^{14}C -Aktivität (Tab. 29). Mit 13.89 % war der entsprechende Wert bei *MB1* deutlich niedriger. Die dünnfraktion-

Tab. 30: Abbauprobungen mit [^{14}C]Chloridazon und [^{14}C]Metabolit B: Trennung der gebundenen ^{14}C -Rückstände in der Parabraunerde (*CH3*, *MB1*, *MB2+S* und *MB2-S*)^{a)} sowie der Pseudogley-Braunerde (*CH4*)^{a)} in die Fulvosäure-, Huminsäure- und Huminfraction.

Applizierte Radioaktivität = 100

Das arithmetische Mittel ($\bar{x}$) und die Standardabweichung (s) wurden aus drei bis vier Wiederholungen errechnet.

Abbau- versuch	Fulvosäure [%]		Huminsäure [%]		Humin [%]		Summe [%]
	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$
CHLORIDAZON							
<i>CH3</i>	22.47	2.17	3.42	0.05	23.77	0.73	49.66
<i>CH4</i>	16.07	1.65	5.50	0.01	17.83	0.13	39.40
METABOLIT B							
<i>MB1</i>	18.74	0.65	7.35	0.56	30.75	2.85	56.84
<i>MB2+S</i>	21.97	0.63	4.10	0.19	26.98	0.71	53.05
<i>MB2-S</i>	22.10	1.44	2.00	0.06	21.57	0.13	45.67

a) Erläuterung der Varianten: Chloridazon-Konzentration im Boden entsprechend der BBA-Richtlinie, IV 4-1 (*CH3* und *CH4*); 0.017 μg Metabolit B je g Boden zugegeben als in Stroh eingebundene Substanz (*MB1*), Metabolit B-Konzentration im Boden von 0.453 $\mu\text{g/g}$ (*MB2*) mit (+S) und ohne Zugabe (-S) von nicht ^{14}C -markiertem Stroh.

chromatographische Charakterisierung der extrahierbaren Radioaktivität ergab eine Metabolit B-Konzentration von 0.005 $\mu\text{g/g}$ sowie eine Metabolit B-1-Konzentration von 0.0005 $\mu\text{g/g}$ Boden. Bezogen auf die applizierte ^{14}C -Aktivität sind dies 8.23 bzw. 0.78 %. Bei den Abbauprobungen *MB2+S* und *MB2-S* wurden 0.453 μg Metabolit B je g Boden zugesetzt. Nach 80 Versuchstagen konnten noch 0.154 bzw. 0.198 $\mu\text{g/g}$ festgestellt werden. Dies entspricht 34.02 (*MB2+S*) und 43.74 % der applizierten Radioaktivität (*MB2-S*). Eine Umwandlung von Metabolit B in Metabolit B-1 fand in der Variante mit Stroh (*MB2+S*) mit 2.42 % in einem höheren Maß statt als in der Variante ohne Strohzusatz (*MB2-S*) mit 1.61 % der bei Versuchsbeginn detektierten Radioaktivität. Legt man für die Variante *MB1* (Metabolit B in Stroh inkorporiert) die Radioaktivität zugrunde, die als Metabolit B dem Boden zu Studienbeginn zugesetzt wurde, so liegen nach 80 Tagen 28.2 % (*MB1*) in unveränderter Form vor. Eine Metabolisierung zu Metabolit B-1 hatte - unter der gleichen Voraussetzung gesehen - zu 2.7 % stattgefunden.

Die nicht identifizierte Radioaktivität beträgt in den Abbauprobungen mit [^{14}C]Chloridazon (*CH3* und *CH4*) 7.52 bzw. 8.55 % sowie in den Varianten mit [^{14}C]Metabolit B zwischen 2.52 und 4.88 % der im Boden bei Versuchsbeginn vorhandenen ^{14}C -Aktivität (Tab. 29).

Die gebundenen, nicht mit Methanol extrahierbaren Rückstände betrugen nach [^{14}C]Chloridazon-Applikation in der Parabraunerde (*CH3*) 49.66 und in der Pseudogley-Braunerde (*CH4*) 39.40 % des applizierten Radiokohlenstoffs (Tab. 30). Neben einem geringen Anteil von 3.42 bei *CH3* und 5.50 % bei *CH4*, der in der Huminsäurefraktion festgestellt wurde, verteilte sich die verbleibende Radioaktivität in beiden Böden zu vergleichbaren Teilen auf die Fulvosäure- und die Huminfraction.

Der nicht mit Methanol extrahierbare Radiokohlenstoff ist in den Metabolit B-Abbaustudien mit Strohzusatz (*MB1* und *MB2+S*) mit 56.84 und 53.05 % höher als in der Variante ohne Stroh (*MB2-S*) mit 45.67 % der im Boden wiedergefundenen Radioaktivität (Tab. 30). In der Fulvosäurefraktion ist im Vergleich der drei Varianten ein Anteil von 18.74 bis 22.10 % festgelegt. Die insgesamt höheren Anteile der gebundenen ^{14}C -Rückstände in den Abbauprobungen mit Strohzusatz (*MB1* und *MB2-S*) kommen dadurch zustande, daß mehr Radiokohlenstoff in der Fraktion des Humins festgelegt ist.

4.3 Lysimeterversuche mit [^{14}C]2,4-DP-P

4.3.1 Ausbringung von [^{14}C]2,4-DP-P zu Sommerweizen

In den [^{14}C]2,4-DP-P-Lysimeterversuchen wurde eine praxisübliche Aufwandmenge von 1.5 kg/ha Wirksubstanz angestrebt. Die Applikation erfolgte im Nachauflaufverfahren zu Sommerweizen (Stadium 25 - Hauptbestockung) mit Hilfe einer halbautomatischen Spritzapparatur (Kapitel 3.4.1). Wie bei der Chloridazon-Ausbringung (Kapitel 4.1.1) entstand

Tab. 31: Lysimeterversuche mit [^{14}C]2,4-DP-P und den Böden Parabraunerde (DP1) sowie Pseudogley-Braunerde (DP2): Bilanz der Applikation von [^{14}C]2,4-DP-P zu Sommerweizen am 10.05.89.

Spezifische Radioaktivität des Wirkstoffs: 986.67 kBq/mg

	DP 1		DP 2	
	[MBq]	[mg]	[MBq]	[mg]
Ausgangsmenge	183.45	185.93	91.13	92.36
Applikationsverlust				
Applikationsgefäß	0.07	0.07	0.09	0.09
Applikationsapparatur	2.01	2.04	0.65	0.66
Alufolien-Spritzschutz	14.28	14.47	6.96	7.05
PVC-Folie	n.d.	-	n.d.	-
Applikationsmenge	167.09	169.35	83.43	84.56

n.d. = nicht detektierbar, d.h. eine Messung mit dem Flächenmonitor ergab keine Erhöhung des Untergrunds.

der Hauptverlust durch Überspritzung auf die Alufolie. Nach Abzug der meßbaren Verluste errechnet sich eine Applikationsmenge von 169.35 sowie 84.56 mg je Lysimeter (Tab. 31). Dies entspricht 1.69 kg/ha 2,4-DP-P für DP1 und DP2.

4.3.2 Untersuchung der Pflanzen

4.3.2.1 Radioaktivität und Wirkstoffäquivalente im Pflanzenmaterial

Die Kornerträge des Sommerweizens sowie der Wintergerste stellen in der landwirtschaftlichen Praxis für beide Böden ein unterdurchschnittliches Ergebnis dar (Tab. 32). Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die erste Vegetation beider Lysimeter durch Mäusefraß und die zweite durch eine Infektion mit Gelbverzwergungsvirus erheblich beeinträchtigt wurden. Alle Kulturen erreichten auf der Parabraunerde einen höheren Trockenmasseertrag als auf der Pseudogley-Braunerde.

Tab. 32: Lysimeterversuche mit [^{14}C]2,4-DP-P und den Böden Parabraunerde (DP1) sowie Pseudogley-Braunerde (DP2): Ernteerträge der Pflanzenkulturen auf der Lysimeterfläche und umgerechnet auf einen Hektar (ha).

	DP 1			DP 2		
	Ertrag/m ²		Ertrag/ha	Ertrag/0.5 m ²		Ertrag/ha
	FM [g]	TM [g]	TM [dt]	FM [g]	TM [g]	TM [dt]
Sommerweizen 1989						
Korn	n.u.	249.3	24.9	n.u.	152.5	30.5
Spreu	n.u.	111.7	11.2	n.u.	61.9	12.4
Stroh	n.u.	440.9	44.1	n.u.	172.1	34.4
Wintergerste 1989/90						
Korn	n.u.	313.5	31.4	n.u.	30.7	6.2
Spreu	n.u.	69.4	6.9	n.u.	4.5	0.9
Stroh	n.u.	417.1	41.7	n.u.	14.7	2.9
Winterraps 1990/91						
Fruchtstand	4043	765	76.5	1437	235	47.0
Stengel	4093	632	63.2	1370	203	40.6
Wurzeln	n.u.	118	11.8	n.u.	12	2.4

FM = Frischmasse, TM = Trockenmasse

n.u. = nicht untersucht

Nach [^{14}C]2,4-DP-P-Applikation konnten im Pflanzenmaterial des Sommerweizens 0.18 (DP1) und 0.27 % (DP2) der eingesetzten ^{14}C -Aktivität nachgewiesen werden (Tab. 33). Der Anteil in den nachgebauten Kulturen Wintergerste und -raps ist mit 0.005 bzw. 0.001 % (DP1) sowie 0.004 bzw. 0.003 % (DP2) des applizierten Radiokohlenstoffs gering. Im Stroh des Sommerweizens und der Wintergerste ist jeweils der größte Anteil der applizierten Radioaktivität nachweisbar. Im Winterraps ist die ^{14}C -Aktivität relativ gleichmäßig auf die geernteten Pflanzenfraktionen verteilt.

Im Sommerweizen (Lysimeterpflanzen) ist die Konzentration an DP-Äquivalenten bei DP2 höher als bei DP1 (Tab. 33). Hingegen führt ein Vergleich der entsprechenden Werte der Kontrollpflanzen zu einem konträren Ergebnis. Daraus läßt sich für die Lysimeterpflanzen des Sommerweizens ableiten, daß neben den ^{14}C -markierten Rückständen, die der Nachauflaufapplikation auf die Pflanzenoberfläche oder der Aufnahme von aus dem Boden freigesetzten $^{14}\text{CO}_2$ entstammen können, auch solche aus der Aufnahme von Radiokohlenstoff durch die Pflanzenwurzel vorhanden sind. Die Wurzelaufnahme ist offensichtlich für Pflanzen, gewachsen auf der Pseudogley-Braunerde, höher als für Pflanzen auf der Para-

Tab. 33: Lysimeterversuche mit ^{14}C 12,4-DP-P und den Böden Parabraunerde (DP1) und Pseudogley-Braunerde (DP2); Radioaktivität und 2,4DP-P(DP)-Äquivalente^{a)} in den Pflanzenkulturen sowie in den Kontrollpflanzen nah und fern der Lysimeter.

Applizierte Radioaktivität = 100

Pflanzen- fraktion	DP 1				DP 2			
	Lysimeterpflanzen		Kontrollpflanzen		Lysimeterpflanzen		Kontrollpflanzen	
	Radio- aktivität [%]	DP-Äquivalente [$\mu\text{g/g}$]	DP-Äquivalente nah [$\mu\text{g/g}$]	DP-Äquivalente fern [$\mu\text{g/g}$]	Radio- aktivität [%]	DP-Äquivalente [$\mu\text{g/g}$]	DP-Äquivalente nah [$\mu\text{g/g}$]	DP-Äquivalente fern [$\mu\text{g/g}$]
Sommerweizen 1989								
Korn	0.02	0.152	0.016	0.009	0.03	0.193	0.027	0.005
Spreu	0.01	0.222	0.131	0.023	0.02	0.345	0.064	0.011
Stroh	0.15	0.618	0.344	0.028	0.22	1.166	0.136	0.013
Summe	0.18				0.27			
Wintergerste 1989/90								
Korn	0.002	0.011	0.003	0.001	< 0.001	0.015	0.002	n.d.
Spreu	< 0.001	0.008	0.004	0.001	< 0.001	0.013	0.002	n.d.
Stroh	0.003	0.011	0.005	0.002	0.001	0.030	0.003	n.d.
Summe	0.005				0.001			
Wintertraps 1990/91								
Fruchtstand	0.002	0.004	n.d.	n.d.	0.001	0.004	n.d.	n.d.
Stengel	0.001	0.004	n.d.	n.d.	0.001	0.005	n.d.	n.d.
Wurzel ^{b)}	0.001	0.002	n.u.	n.u.	0.001	0.049	n.u.	n.u.
Summe	0.004				0.003			

n.d. = nicht detektierbar (Kapitel 3.6.1)

n.u. = nicht untersucht

a) Die DP-Äquivalente wurden auf der Basis der spezifischen ^{14}C -Aktivität des Wirkstoffs (Tab. 10, Seite 47) errechnet und auf 1 g Pflanzenmaterial (TM) bezogen.

b) Es ist nicht auszuschließen, daß trotz intensiver Reinigung der Wurzeln ^{14}C -behandelter Boden in der Pflanzenprobe miterfaßt wurde.

braunerde. Die entsprechenden Werte der nachfolgenden Kulturen weisen nicht mehr auf eine unterschiedliche Verfügbarkeit der ^{14}C -markierten Rückstände für die Wurzelaufnahme auf beiden Böden hin. Sie sind insgesamt sehr niedrig.

Der dem Wirkstoff äquivalente Rückstandskohlenstoff in den Kontrollpflanzen der nachgebauten Kulturen nimmt im Vergleich zu dem des Sommerweizens bei beiden Böden stark ab (Tab. 33). Es konnte in den Kontrollpflanzen der Wintergerste (*DP2* fern) und generell in den Kontrollpflanzen des Winterraps keine Radioaktivität oberhalb der Nachweisgrenze detektiert werden.

4.3.3 Untersuchung des Bodens

4.3.3.1 Vertikale Verteilung der Radioaktivität im Bodenprofil

Bei der ersten Probenahme, 103 Tage nach Applikation, werden von der applizierten ^{14}C -Aktivität noch 39.85 % (Tab. 34) in der Parabraunerde (*DP1*) und 51.23 % (Tab. 35) in der Pseudogley-Braunerde (*DP2*) nachgewiesen. Nach 460 Versuchstagen waren 19.07 bzw. 35.37 % im Boden vorhanden. Bei Beendigung der Lysimeterversuche wurden noch 19.15 bzw. 27.39 % im gesamten Bodenprofil gemessen.

Die Verlagerung ^{14}C -markierter Verbindungen im Bodenprofil war zum Zeitpunkt der Sommerweizenernte, 103 Tage nach Applikation, in der Parabraunerde (*DP1*) bis 50 cm und in der Pseudogley-Braunerde (*DP2*) bis 40 cm Bodentiefe nachweisbar (Abb. 17). In beiden Bodentypen war der größte Teil der ^{14}C -Aktivität mit 32.99 (*DP1*) und 26.74 % (*DP2*) der applizierten Radioaktivität jedoch in der 0-10 cm-Bodenschicht feststellbar (Tab. 34 und 35). Allerdings ist bei *DP2* ein verstärkter Transport der Radioaktivität innerhalb der 0-30 cm-Krumenschicht zu beobachten.

Nach der ersten Probenahme wurde eine Bodenbearbeitung durchgeführt, die jedoch bei der Bodenentnahme 460 Tage nach Applikation (Ernte der Wintergerste) nicht zu einer gleichmäßigeren Verteilung der Radioaktivität im Oberboden führte (Abb. 17).

Nach 776 Tagen Studiendauer ist Radioaktivität bei *DP1* bis 40 cm und bei *DP2* bis 50 cm Profiltiefe festzustellen (Abb. 17). In den darunter liegenden Bodenschichten konnte keine ^{14}C -Aktivität detektiert werden. Es hat sich also keine stärkere Veränderung der Verlagerungstiefe von Radiokohlenstoff im Vergleich zur ersten Probenahme ergeben.

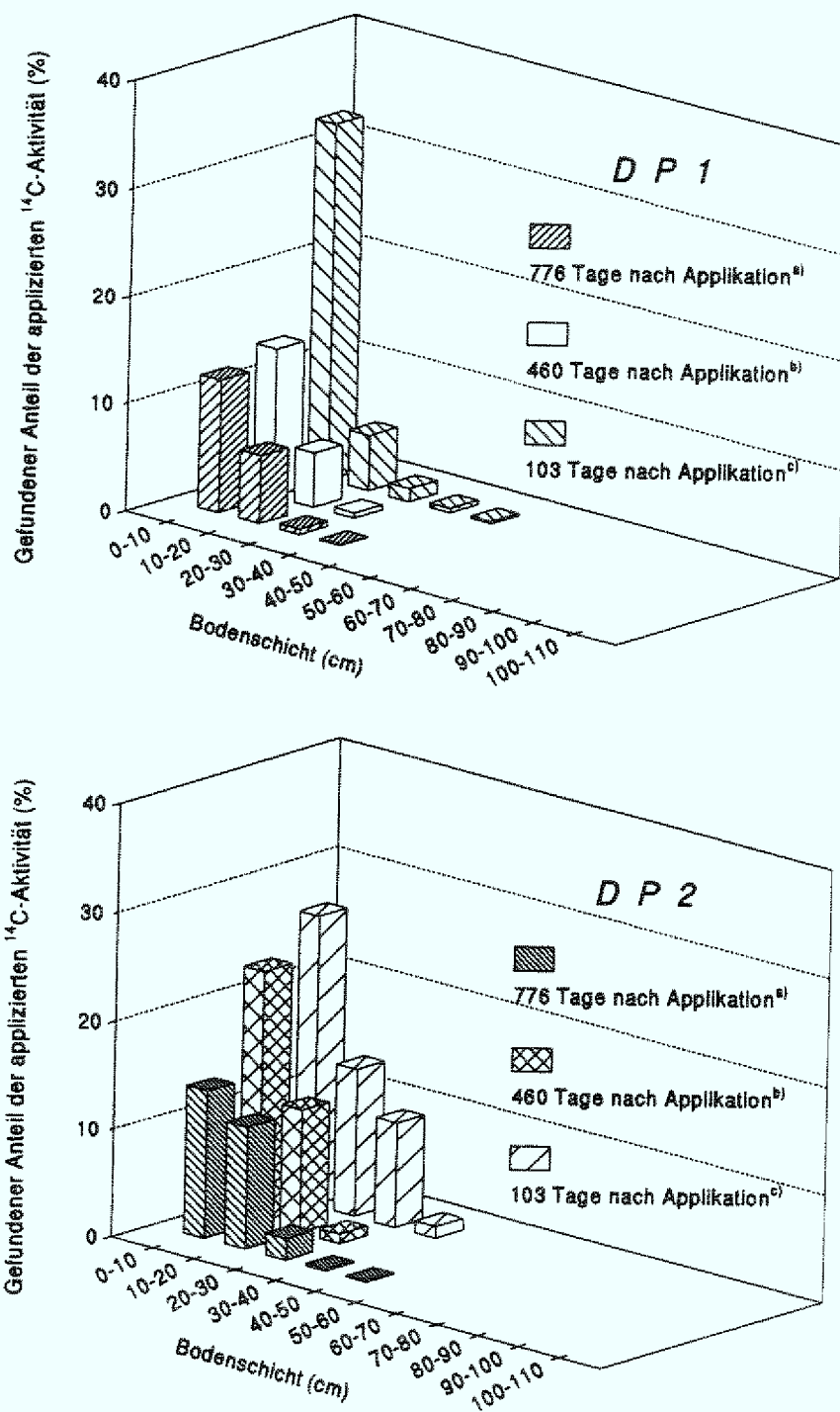


Abb. 17: Lysimeterversuche mit $[^{14}\text{C}]2,4\text{-DP-P}$: Verteilung der Radioaktivität im Profil der Parabraunerde (DP1) und der Pseudogley-Braunerde (DP2).

Applizierte Radioaktivität = 100

Tiefe der Bodenprobenahme: a) 110, b) 30, c) 100 cm

4.3.3.2 Acetonitril/Wasser-Extraktion der ^{14}C -markierten Verbindungen und deren dünnschichtchromatographischer Nachweis

Die mit einer wässrigen Acetonitril-Lösung extrahierbare Radioaktivität vermindert sich - bezogen auf die Summe der analysierten Bodenschichten - in der Parabraunerde (DP1) von 2.38 % (Tab. 34) und in der Pseudogley-Braunerde (DP2) von 2.82 % (Tab. 35) des applizierten Radiokohlenstoffs bei der ersten Bodenentnahme auf 0.64 bzw 0.67 % bei Studienende. Ausgedrückt in Relation zur ^{14}C -Aktivität in der Krumenschicht verringert sich die Extrahierbarkeit von 6.0 und 5.5 % auf 3.3 bzw. 2.4 % (Abb. 19). Vergleicht

Tab. 34: Lysimeterversuch mit [^{14}C]2,4-DP-P: Acetonitril-Wasser(AW)-Extraktion der Parabraunerde (DP1) und dünnschichtchromatographische Bestimmung der ^{14}C -markierten Verbindungen.

Applizierte Radioaktivität = 100

Boden- schicht (cm)	Radioaktivität		Dünnschichtchromatographie			Nicht identi- fiziert [%]
	Boden [%]	AW- Extrakt [%]	2,4-DP-P		2,4-Dichlor- phenol	
			[µg/g]	[%]	[µg/g]	[%]
103 Tage nach Applikation						
0 - 10	32.99	2.14	0.0063	0.524	n.n.	1.619
10 - 20	5.11	0.18	0.0002	0.016	n.n.	0.165
20 - 30	1.15	0.06	n.n.	-	n.n.	0.057
30 - 40	0.37	n.u.	-	-	-	-
40 - 50	0.23	n.u.	-	-	-	-
Summe	39.85	2.38	0.540			1.841
460 Tage nach Applikation						
0 - 10	13.55	0.55	0.0013	0.108	n.n.	0.441
10 - 20	5.00	0.17	0.0002	0.016	n.n.	0.153
20 - 30	0.52	0.03	n.n.	-	n.n.	0.030
Summe	19.07	0.75	0.124			0.624
776 Tage nach Applikation						
0 - 10	12.18	0.40	0.0010	0.078	n.n.	0.318
10 - 20	6.33	0.21	0.0004	0.038	n.n.	0.177
20 - 30	0.53	0.03	n.n.	-	n.n.	0.035
30 - 40	0.11	n.u.	-	-	-	-
Summe	19.15	0.64	0.116			0.530

n.n. = nicht nachweisbar (Kapitel 3.6.2)

n.u. = nicht untersucht

man die herauslösbare Radioaktivität in den verschiedenen Bodenschichten eines Entnahmetermins miteinander, so verringert sie sich mit zunehmender Profiltiefe entsprechend der Abnahme der ^{14}C -Aktivität (Tab. 34 und 35).

Tab. 35: Lysimeterversuch mit [^{14}C]2,4-DP-P: Acetonitril-Wasser(AW)-Extraktion der Pseudogley-Braunerde (DP2) und dünnschichtchromatographische Bestimmung der ^{14}C -markierten Verbindungen.

Applizierte Radioaktivität = 100

Boden- schicht (cm)	Radioaktivität		Dünnschichtchromatographie			Nicht identi- fiziert [%]
	Boden [%]	AW- Extrakt [%]	2,4-DP-P		2,4-Dichlor- phenol [$\mu\text{g/g}$]	
			[$\mu\text{g/g}$]	[%]	[$\mu\text{g/g}$]	
103 Tage nach Applikation						
0 - 10	26.74	1.51	0.0044	0.297	n.n.	1.209
10 - 20	13.73	0.57	0.0008	0.062	n.n.	0.507
20 - 30	9.69	0.68	0.0011	0.108	n.n.	0.569
30 - 40	1.07	0.06	n.n.	-	n.n.	0.062
Summe	51.23	2.82		0.467		2.347
460 Tage nach Applikation						
0 - 10	23.06	0.59	0.0008	0.054	n.n.	0.535
10 - 20	11.40	0.33	0.0006	0.048	n.n.	0.278
20 - 30	0.91	0.03	n.n.	-	n.n.	0.033
Summe	35.37	0.95		0.102		0.846
776 Tage nach Applikation						
0 - 10	13.73	0.33	0.0004	0.0029	n.n.	0.299
10 - 20	11.34	0.28	0.0004	0.0030	n.n.	0.254
20 - 30	2.00	0.06	n.n.	-	n.n.	0.060
30 - 40	0.21	n.u.	-	-	-	-
40 - 50	0.11	n.u.	-	-	-	-
Summe	27.39	0.67		0.059		0.613

n.n. = nicht nachweisbar (Kapitel 3.6.2)

n.u. = nicht untersucht

2,4-DP-P ist bei der Probenahme 103 Tage nach Applikation in der Parabraunerde (DP1) bis in 20 cm Profiltiefe sowie in der Pseudogley-Braunerde (DP2) bis 30 cm nachzuweisen (Tab. 34 und 35). Insgesamt werden 0.540 bzw. 0.467 % des ausgebrachten Radiokohlenstoffs als 2,4-DP-P dünnschichtchromatographisch bestimmt. Unterhalb der 0-10 cm-Schicht waren 0.016 bzw. 0.170 % der eingesetzten ^{14}C -Aktivität in Form des Wirkstoffs

vorhanden. Eine im Verlauf der Studien weitergehende Verlagerung von [^{14}C]2,4-DP-P ist nicht nachweisbar, da bei der zweiten und der letzten Probenahme der Wirkstoff nur bis in 20 cm Profiltiefe festzustellen war. Die 2,4-DP-P repräsentierende Radioaktivität vermindert sich bis zur zweiten Probenahme (460 Tage nach Applikation) in beiden Böden auf weniger als ein Viertel der bei der ersten Entnahme als Wirkstoff nachgewiesenen ^{14}C -Aktivität. Bei Studienende nach 776 Versuchstagen beträgt diese noch 0.116 (DP1) und 0.059 % (DP2) der applizierten ^{14}C -Wirkstoffmenge.

Der Metabolit 2,4-Dichlorphenol ist zu keinem Zeitpunkt der Lysimeterversuche in den Böden oberhalb der Bestimmungsgrenze von $0.0001\ \mu\text{g/g}$ nachweisbar (Tab. 34 und 35).

Der größte Teil der extrahierten ^{14}C -Aktivität entfällt auf die nicht identifizierte Radioaktivität (Tab. 34 und 35). Sie variiert in der Parabraunerde zwischen 77.4 und 83.2 % sowie in der Pseudogley-Braunerde zwischen 83.2 und 91.5 % der extrahierten ^{14}C -Aktivität.

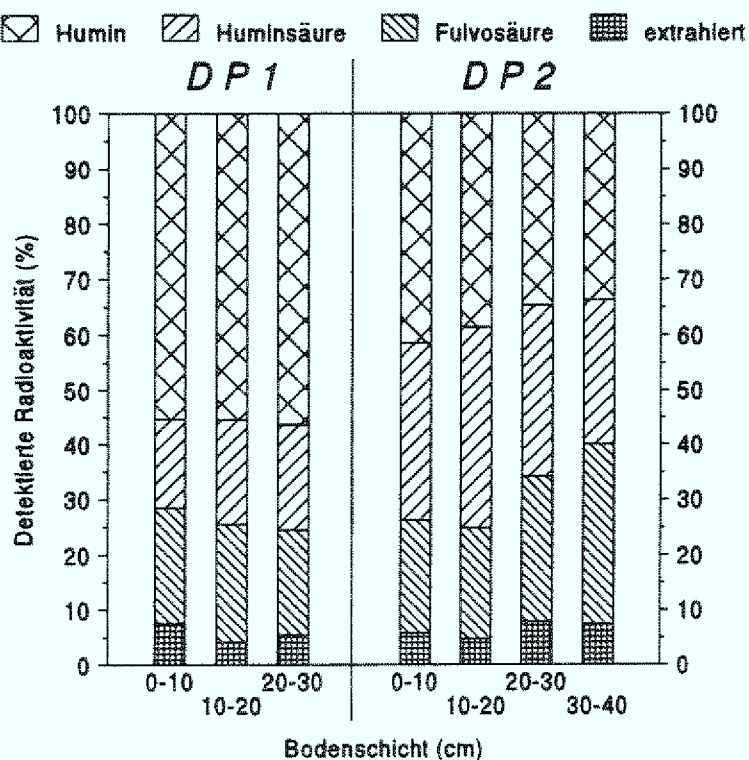


Abb. 18: Lysimeterversuche mit [^{14}C]2,4-DP-P: Extrahierte und gebundene Radioaktivität im Krumenboden der Parabraunerde (DP1: 0-30 cm) sowie der Pseudogley-Braunerde (DP2: 0-40 cm) 103 Tage nach Applikation.

Extrahierte und gebundene Radioaktivität in den Bodenschichten = 100

Tab. 36: Lysimeterversuche mit [^{14}C]2,4-DP-P: Trennung der gebundenen ^{14}C -Rückstände im Krumboden der Parabraunerde (DP1) sowie der Pseudogley-Braunerde (DP2) in die Fulvosäure-, Huminsäure- und Huminfraction.

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus zwei Wiederholungen.

Applizierte Radioaktivität = 100

Boden- schicht (cm)	DP 1				DP 2			
	Fulvo- säure [%]	Huminsäure [%]	Huminsäure [%]	Summe [%]	Fulvo- säure [%]	Huminsäure [%]	Huminsäure [%]	Summe [%]
103 Tage nach Applikation								
0 - 10	5.83	4.59	15.51	25.93	5.26	8.37	10.67	24.30
10 - 20	0.92	0.82	2.39	4.13	2.40	4.37	4.62	11.39
20 - 30	0.21	0.21	0.62	1.04	2.24	2.67	2.96	7.87
30 - 40	n.u.	n.u.	n.u.	-	0.26	0.21	0.27	0.74
Summe	6.96	5.62	18.52	31.10	10.16	15.62	18.52	44.30
460 Tage nach Applikation								
0 - 10	2.94	2.54	6.99	12.47	3.74	7.00	7.33	18.07
10 - 20	1.02	1.02	2.29	4.33	2.28	4.22	3.77	10.27
20 - 30	n.u.	n.u.	n.u.	-	0.25	0.27	0.23	0.75
Summe	3.69	3.56	9.28	16.80	6.27	11.49	11.33	29.09
776 Tage nach Applikation								
0 - 10	2.45	2.24	6.13	10.82	2.46	5.15	4.92	12.53
10 - 20	1.26	1.15	3.20	5.61	2.31	4.32	4.01	10.64
20 - 30	n.u.	n.u.	n.u.	-	0.50	0.69	0.60	1.79
Summe	3.71	3.39	9.33	16.43	5.27	10.16	9.53	24.96

n.u. = nicht untersucht

Der größte Teil der Radioaktivität in den Bodenschichten entfiel auf die gebundene, nicht extrahierte ^{14}C -Aktivität (Tab. 36). Sie nimmt in der Summe von der ersten (103 Tage nach Applikation) bis zur letzten Probenahme (776 Tage nach Applikation) von 31.10 auf 16.43 % in der Parabraunerde (DP1) sowie von 44.30 auf 24.96 % des applizierten Radiokohlenstoffs in der Pseudogley-Braunerde (DP2) ab. Diese Abnahme der gebundenen ^{14}C -markierten Rückstände spiegelt sich fast gleichmäßig in den Fraktionen der Fulvosäuren, der Huminsäuren und des Humins wider.

Die relative Verteilung der extrahierten und gebundenen ^{14}C -markierten Rückstände 103 Tage nach Applikation ist in Abbildung 18 dargestellt: In den Bodenschichten der Parabraunerde (DP1) beträgt der Anteil der Radioaktivität in der Huminfraction ca. 55 %

der gemessenen Radioaktivität sowie der in der Fulvo- und Huminsäurefraktion je 20 %. In der Pseudogley-Braunerde (DP2) sind von 0-40 cm Bodentiefe in der Huminfraction 35 bis 40 %, in der Huminsäurefraktion 25 bis 35 % und in der Fulvosäurefraktion 20 bis 35 % der gemessenen ^{14}C -Aktivität gebunden.

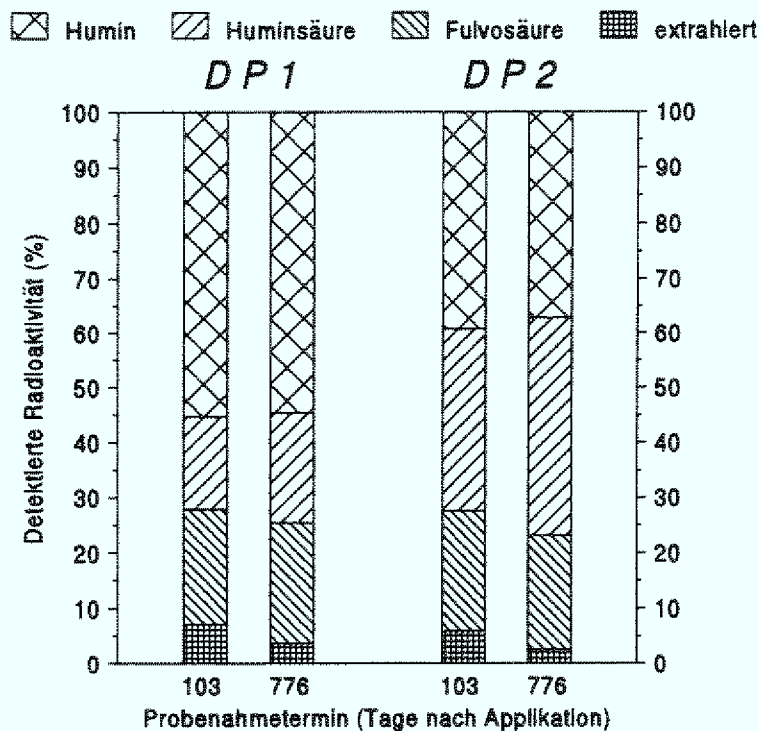


Abb. 19: Lysimeterversuche mit $[^{14}\text{C}]2,4\text{-DP-P}$: Extrahierte und gebundene Radioaktivität im Krumenboden der Parabraunerde (DP1) sowie der Pseudogley-Braunerde (DP2) 103 und 776 Tage nach Applikation.

Extrahierte und gebundene Radioaktivität in der Krumenschicht = 100

Im Vergleich der Probenahmeterminen eines Bodentyps (103 und 776 Tage nach Applikation) sind keine Änderungen in der relativen Verteilung der gebundenen Radioaktivität festzustellen (Abb. 19). Die beiden Böden können wie folgt beschrieben werden: Die Anteile des in den Fulvosäuren gebundenen Radiokohlenstoffs sowie die Summe der Radioaktivität, die in den Huminsäuren und im Humin festgelegt ist, sind in der Parabraunerde (DP1) und in der Pseudogley-Braunerde (DP2) gleich hoch. Allerdings ist der in den Huminsäuren fixierte Anteil bei DP2 um den Faktor 2 höher als bei DP1.

4.3.3.3 CaCl₂-Extraktion der ¹⁴C-markierten Verbindungen

Tab. 37: Lysimeterversuche mit [¹⁴C]2,4-DP-P: CaCl₂-Extraktion der Parabraunerde (DP1) sowie Pseudogley-Braunerde (DP2).

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus zwei Wiederholungen.
Applizierte Radioaktivität = 100

Boden- schicht (in cm)	Radioaktivität von DP1			Radioaktivität von DP2		
	Boden [%]	CaCl ₂ - Extrakt [%]	DP- Äquivalente ^{a)} [µg/g]	Boden [%]	CaCl ₂ - Extrakt [%]	DP- Äquivalente ^{a)} [µg/g]
103 Tage nach Applikation						
0 - 10	32.99	1.32	0.016	26.74	1.10	0.016
10 - 20	5.11	0.29	0.003	13.73	0.70	0.009
20 - 30	1.15	n.u.	-	9.69	0.67	0.007
30 - 40	0.37	n.u.	-	1.07	n.u.	-
40 - 50	0.23	n.u.	-	n.n.	-	-
Summe	38.85	1.61		51.23	2.47	
460 Tage nach Applikation						
0 - 10	13.55	0.78	0.009	23.06	0.63	0.009
10 - 20	5.00	0.20	0.002	11.40	0.44	0.006
20 - 30	0.52	n.u.	-	0.91	n.u.	-
Summe	19.07	0.98		35.37	1.07	
776 Tage nach Applikation						
0 - 10	12.81	0.43	0.005	13.73	0.29	0.004
10 - 20	6.33	0.30	0.004	11.34	0.29	0.004
20 - 30	0.53	n.u.	-	2.00	n.u.	-
30 - 40	0.11	n.u.	-	0.21	n.u.	-
40 - 50	n.n.	-	-	0.11	-	-
Summe	19.15	0.73		27.39	0.58	

n.n. = nicht nachweisbar (Kapitel 3.6.2)

n.u. = nicht untersucht

^{a)} Die DP-Äquivalente wurden auf der Basis der spezifischen ¹⁴C-Aktivität des Wirkstoffs (Tab. 10, Seite 47) errechnet.

In der Tabelle 37 sind die Ergebnisse der Desorption mit 0.01 M CaCl₂ dargestellt: Mit zunehmender Versuchsdauer nimmt der Anteil der insgesamt durch CaCl₂-Lösung extra-

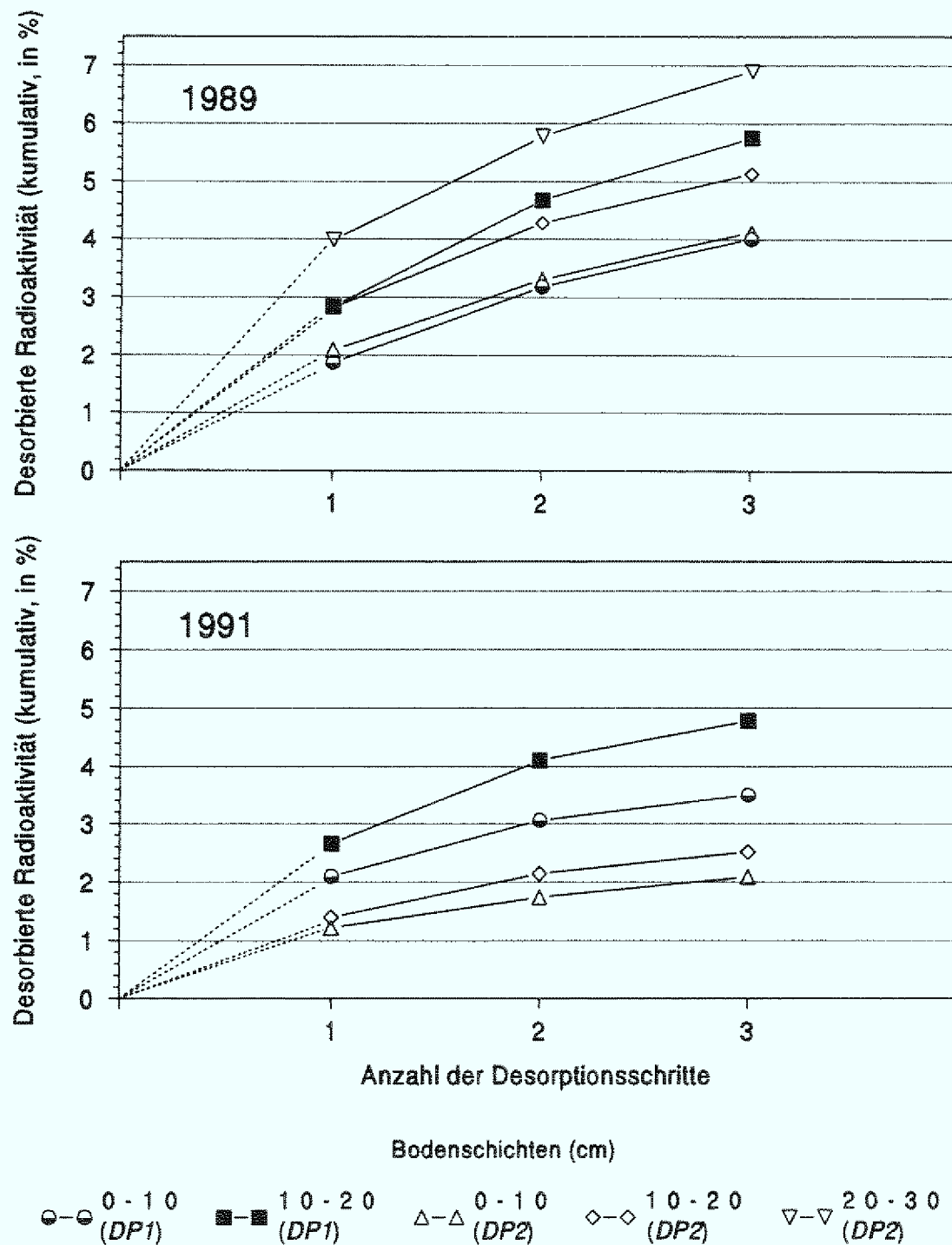


Abb. 20: Lysimeterversuche mit $[^{14}\text{C}]2,4\text{-DP-P}$: CaCl_2 -Extraktion des Krumbodens der Parabraunerde (DP1) und der Pseudogley-Braunerde (DP2) 103 (1989) sowie 776 (1991) Tage nach Applikation.

Radioaktivität in den Bodenschichten = 100

hierbaren ^{14}C -Aktivität von 1.61 in der Parabraunerde (DP1) und 2.47 % in der Pseudogley-Braunerde (DP2) auf 0.73 bzw. 0.58 % der applizierten Radioaktivität ab.

Bei der Desorption wurde auf die dünnschichtchromatographische Bestimmung der ^{14}C -markierten Verbindungen verzichtet, da schon mit Hilfe der Acetonitril/Wasser-Extraktion nur sehr geringe 2,4-DP-P-Rückstände aus dem Boden herausgelöst werden konnten (Tab. 34 und 35). Bei der ersten Probenahme konnte bei beiden Lysimetern mit einer 0.01 M CaCl_2 -Lösung in der Summe weniger Radioaktivität extrahiert werden als mit der wässrigen Acetonitril-Lösung (vgl. Tab. 34 und 35 mit Tab. 37). Der Anteil der desorbier-ten ^{14}C -Aktivität bei der zweiten und letzten Bodenentnahme ist dem der Acetonitril/Wasser-Extraktion vergleichbar.

Die Extrahierbarkeit der Radioaktivität mit 0.01 M CaCl_2 -Lösung wird - in Relation zur ^{14}C -Aktivität in der jeweiligen Bodenschicht gesetzt - bei der Probenahme 103 Tage nach Applikation mit zunehmender Profiltiefe größer (Abb. 20, Graphik oben). Sie beträgt zu diesem Zeitpunkt in den 0-10 cm-Bodenschichten 4.1 %, in der 10-20 cm-Schicht 5.4 % (DP1 und DP2) sowie in dem 20-30 cm-Segment 6.8 % (DP2). 776 Tage nach Applikation kann die Radioaktivität aus den entsprechenden Bodenschichten zu einem geringeren Anteil extrahiert werden (Abb. 20, Graphik unten). Die Werte der 0-10 und 10-20 cm-Schicht der Pseudogley-Braunerde liegen mit 2.2 bzw. 2.5 % unter denen der Parabraunerde mit 3.5 bzw. 4.7 % der Radioaktivität in den Bodenschichten.

4.3.4 Untersuchung des Sickerwassers

4.3.4.1 Bildung von Sickerwasser und der Gehalt an gelöstem Kohlenstoff

Während der Versuchsdauer der 2,4-DP-P-Lysimeterstudien fielen 1324.3 mm Niederschlag (gemessen in der Wetterstation des Forschungszentrums Jülich GmbH). Dieser wurde um 378 mm Zusatzberegnung auf 1702.3 mm ergänzt, um wie in den Lysimeterstudien mit Chloridazon das in der BBA-Richtlinie geforderte Soll von 800 mm jährlich zu erreichen (BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, 1990). Wie aus Tabelle 38 hervorgeht, konnten davon 483.9 l = 483.9 mm (DP1) und 327.0 l = 654.0 mm (DP2) als Sickerwasser gemessen werden. Dies sind 28.4 bzw. 38.4 % der gesamten Niederschlagsmenge einschließlich der Zusatzberegnung.

Die pH-Werte in den Sickerwässern beider Lysimeter schwanken in engen Grenzen von 7.7 bis 8.1 in der Parabraunerde und von 6.9 bis 8.0 in der Pseudogley-Braunerde (Tab. 38). Im Gehalt der gelösten Kohlenstoffverbindungen der Sickerwasserproben zeigen sich deut-

Tab. 38: Lysimeterversuche mit [¹⁴C]2,4-DP-P und den Böden Parabraunerde (DP1) und Pseudogley-Braunerde (DP2): Volumen, pH-Wert und Gehalt gelöster Kohlenstoffverbindungen der einzelnen Sickerwasserproben.

Datum	Tage nach Applikation	DP 1				DP 2			
		Volumen (l)	pH-Wert	Gelöste Kohlenstoffverbindungen ^{a)} DOC [mg/l]	TIC [mg/l]	pH-Wert	Gelöste Kohlenstoffverbindungen ^{a)} DOC [mg/l]	TIC [mg/l]	TC [mg/l]
13.06.89	34	3.0	8.1	9.6	46.7	56.3	n.u.	n.u.	n.u.
21.07.89	72	0.1	8.1	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
3.01.90	238	42.3	7.7	0.4	37.2	37.6	22.0	5.5	27.5
31.01.90	266	21.2	7.7	6.0	34.8	40.8	18.3	6.6	24.9
1.03.90	295	81.0	7.8	0.4	37.2	37.6	18.5	5.0	23.5
21.03.90	315	18.4	7.8	2.7	38.4	41.1	25.8	5.1	30.9
24.04.90	349	0	-	-	-	-	26.9	7.1	34.0
16.05.90	371	7.3	8.1	5.4	40.8	46.2	27.0	6.9	33.9
27.06.90	413	0.4	8.0	14.1	26.6	40.7	28.2	10.4	38.6
18.07.90	434	17.0	7.8	1.4	53.2	54.6	25.2	8.6	33.8
19.09.90	497	88.4	7.7	5.9	50.9	56.8	24.6	9.4	34.0
10.10.90	518	20.6	7.8	5.6	50.1	55.7	18.8	11.8	30.6
23.11.90	562	46.4	7.7	0.8	47.1	47.9	17.0	10.3	27.3
18.12.90	587	34.6	7.9	8.4	36.5	44.9	38.2	9.5	47.7
10.01.91	610	66.8	7.7	3.3	43.7	47.0	17.1	5.0	22.1
31.01.91	631	16.4	7.8	3.4	48.9	52.3	22.1	5.4	27.5
4.04.91	694	20.0	7.9	2.5	54.5	57.0	22.3	6.4	28.7
Summe bzw. Mittelwert		483.9		3.3	43.8	47.1	22.6	7.4	30.0

n.u. = nicht untersucht

a) Gelöste Kohlenstoffverbindungen: DOC = Gelöster organischer Kohlenstoff; TIC = Gesamter anorganischer Kohlenstoff; TC = Gesamt-Kohlenstoff

liche Unterschiede zwischen den beiden Böden: Die Gehalte des Gesamt-Kohlenstoffs (TC) bewegen sich bei *DP1* zwischen 37.6 und 57.0 mg/l sowie bei *DP2* zwischen 22.1 (*DP1*) und 47.7 mg/l (*DP2*). Als Mittelwerte errechneten sich 47.1 bzw. 30.0 mg/l. Im Mittel überwiegt in den Sickerwasserproben der Parabraunerde der Gehalt des anorganischen Kohlenstoffs (TIC) mit 43.8 mg/l gegenüber dem gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) mit 3.3 mg/l. Im Sickerwasser der Pseudogley-Braunerde liegt der DOC-Gehalt mit 22.6 mg/l deutlich höher als der TIC-Gehalt mit 7.4 mg/l.

4.3.4.2 Austrag von ^{14}C -markierten Verbindungen mit dem Sickerwasser und deren dünnschichtchromatographischer Nachweis

Die Sickerwasserbildung der 2,4-DP-P-Lysimeter weist eine andere Charakteristik auf als die der Chloridazon-Lysimeter (Kapitel 4.1.4.2). Auf eine zunächst geringe Sickerwasserbildung im Juni und Juli 1989 folgt eine zusammenhängende Phase von Januar 1990 bis April 1991, in der ohne größere Unterbrechungen Sickerwässer sowohl in der Parabraunerde (*DP1*) als auch in der Pseudogley-Braunerde (*DP2*) anfallen. Deshalb wird keine Einteilung in verschiedene Phasen der Sickerwasserbildung wie bei Chloridazon (Kapitel 4.1.4.2) vorgenommen. Einige Besonderheiten sind anzumerken: Größere Sickerwassermengen ergeben sich erst ab Januar 1990, und zwar kurz nach stärkeren Niederschlägen. Den folgenden Sickerwasserereignissen gehen erkennbar hohe Niederschlagsmengen voraus. Der Wasserverbrauch der Wintergerste, die durch den Gelbverzwergungsvirus geschwächt war, war offensichtlich so gering, daß die Wasservorräte des Bodens kaum genutzt wurden. So hatten Niederschlagsereignisse das Auftreten von Sickerwasser mit kurzer Verzögerung zur Folge. Die Sickerwassermenge von *DP2* ist im Januar und besonders im Zeitraum von April bis Juli 1990 größer als bei *DP1*. An den übrigen Terminen der Entnahme sind die Mengen vergleichbar.

Mit Beginn der starken Sickerwasserbildung ab Januar 1990 steigt auch der Austrag an ^{14}C -Aktivität an (Abb. 21). Dabei liegt die Radioaktivitätsmenge in den Sickerwasserproben der Pseudogley-Braunerde (*DP2*) höher als die im Sickerwasser der Parabraunerde (*DP1*), und zwar um das zwei- bis fünffache. Ab September 1990 erreichen die ausgetragenen Radioaktivitätsmengen bei beiden Lysimetern ein vergleichbar niedriges Niveau.

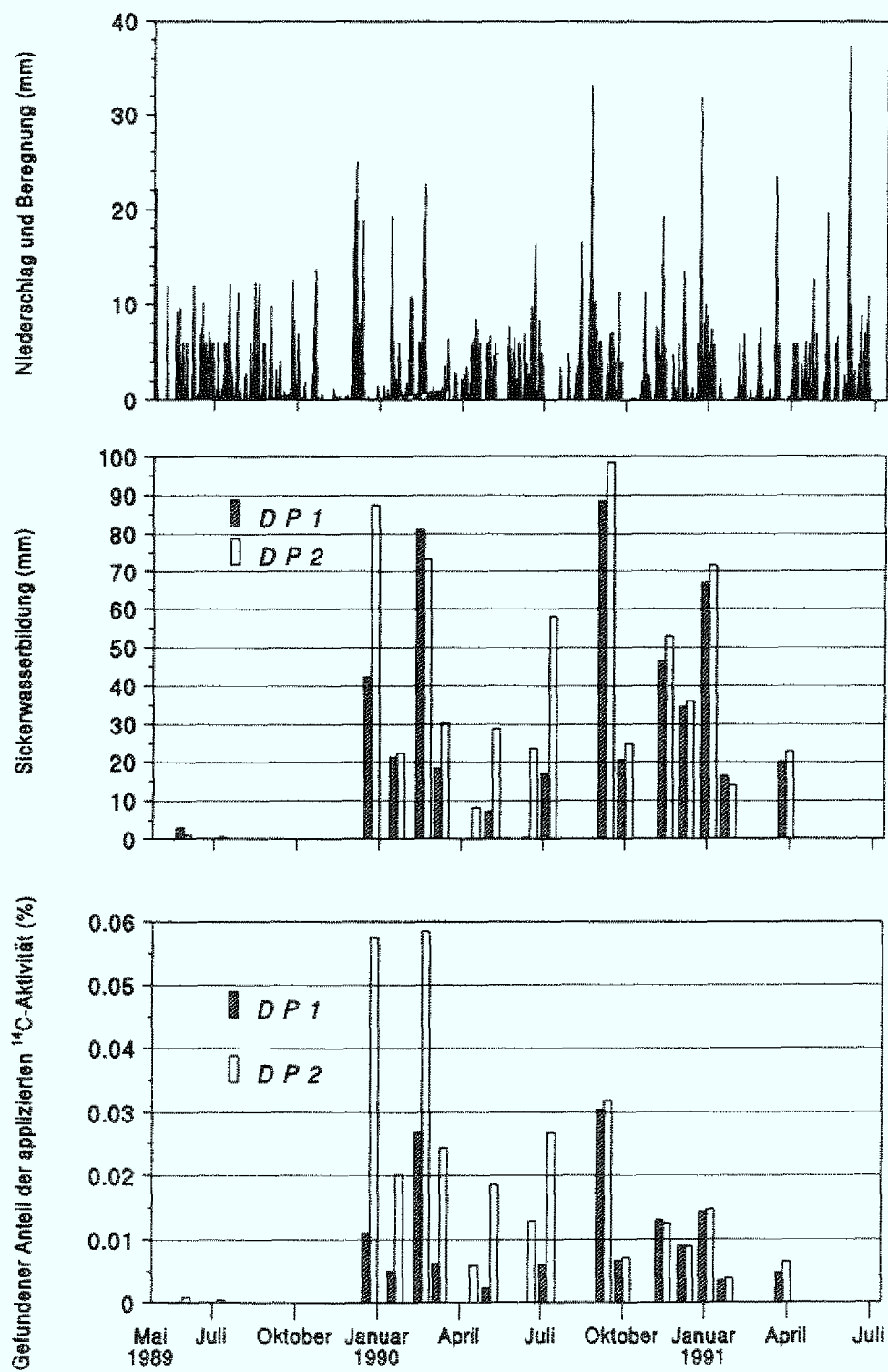


Abb. 21: Lysimeterversuche mit [^{14}C]2,4-DP-P: Zeitliche Verteilung der Niederschläge einschließlich der Beregnung sowie Sickerwasserbildung und Radioaktivitätsaustrag bei der Parabraunerde (DP1) und der Pseudogley-Braunerde (DP2).

Applizierte Radioaktivität = 100

Der Austrag an Radioaktivität mit dem Sickerwasser berechnet sich insgesamt bei *DP1* auf 0.139 (Tab. 39) und bei *DP2* auf 0.311 % (Tab. 40) des applizierten Radiokohlenstoffs. Von diesem Betrag wurden 0.108 bzw. 0.012 % als säureflüchtig bestimmt. In Relation

Tab. 39: Lysimeterversuch mit [^{14}C]2,4-DP-P: Extraktion der Sickerwasserproben der Parabraunerde (*DP1*) und dünnenschichtchromatographische Bestimmung (DC) der ^{14}C -markierten Verbindungen.

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus zwei bzw. drei Wiederholungen.
Applizierte Radioaktivität = 100

Entnahme am	Tage nach Appli- kation	Austrag an Radioaktivität				DC		Nicht identi- fiziert ^{b)} [%]
		Gesamt		Flüchtig ^{a)}		2,4-DP-P	Dichlor- phenol	
		[Bq/l]	[%]	[Bq/l]	[%]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	
13.06.89	34	58.9	< 0.001	8.9	< 0.001	n.n.	n.n.	< 0.001
21.07.89	72	269.2	< 0.001	213.8	< 0.001	n.u.	n.u.	< 0.001
3.01.90	238	435.1	0.011	330.4	0.008	n.n.	n.n.	0.003
31.01.90	266	393.3	0.005	294.8	0.004	n.n.	n.n.	0.001
1.03.90	295	550.5	0.027	427.3	0.021	n.n.	n.n.	0.006
21.03.90	315	563.7	0.006	398.4	0.004	n.n.	n.n.	0.002
16.05.90	371	557.3	0.002	417.3	0.002	n.n.	n.n.	0.001
27.06.90	413	300.5	< 0.001	207.9	< 0.001	n.u.	n.u.	< 0.001
18.07.90	434	585.6	0.006	494.1	0.005	n.n.	n.n.	0.001
19.09.90	497	574.4	0.030	474.1	0.025	n.n.	n.n.	0.005
10.10.90	518	236.3	0.007	449.0	0.006	n.n.	n.n.	0.001
23.11.90	562	470.6	0.013	396.3	0.011	n.n.	n.n.	0.002
18.12.90	587	433.9	0.009	356.3	0.007	n.n.	n.n.	0.002
10.01.91	610	357.6	0.014	275.6	0.011	n.n.	n.n.	0.003
31.01.91	631	364.0	0.004	63.9	0.001	n.n.	n.n.	0.003
4.04.91	694	398.0	0.005	310.4	0.004	n.n.	n.n.	0.001
Summe			0.139		0.108	0	0	0.031

n.n. = nicht nachweisbar (Kapitel 3.6.2)

n.u. = nicht untersucht

^{a)} Dies entspricht dem säureflüchtigen Anteil der ausgetragenen Radioaktivität ($^{14}\text{CO}_2$, $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$, $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ und sonstige flüchtige ^{14}C -markierte Verbindungen).

^{b)} Dies entspricht dem Anteil der ausgetragenen Radioaktivität, der weder säureflüchtig noch als Wirkstoff bzw. 2,4-Dichlorphenol nachweisbar ist.

zum Gesamtaustrag macht dies bei *DP1* einen Anteil von 77.7 und bei *DP2* von 3.9 % aus. Die nicht identifizierte Radioaktivität beträgt bei *DP1* 0.031 und bei *DP2* 0.299 % des applizierten Radiokohlenstoffs.

Tab. 40: Lysimeterversuch mit [^{14}C]2,4-DP-P: Extraktion der Sickerwasserproben der Pseudogley-Braunerde (DP2) und dünnschichtchromatographische Bestimmung (DC) der ^{14}C -markierten Verbindungen.

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus zwei bzw. drei Wiederholungen.

Applizierte Radioaktivität = 100

Entnahme am	Tage nach Appli- kation	Austrag an Radioaktivität				DC		Nicht identi- fiziert ^{b)} [%]
		Gesamt		Flüchtig ^{a)}		2,4-DP-P	Dichlor- phenol	
		[Bq/l]	[%]	[Bq/l]	[%]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	
13.06.89	34	1408.7	0.001	1357.2	0.001	n.u.	n.u.	< 0.001
21.07.89	72	1434.0	< 0.001	1320.5	< 0.001	n.u.	n.u.	< 0.001
3.01.90	238	1097.4	0.057	4.3	< 0.001	n.n.	n.n.	0.057
31.01.90	266	1491.5	0.020	n.d.	-	n.n.	n.n.	0.020
1.03.90	295	1331.9	0.058	66.0	0.003	n.n.	n.n.	0.056
21.03.90	315	1332.1	0.024	11.7	< 0.001	n.n.	n.n.	0.024
24.04.90	349	1201.3	0.006	42.4	< 0.001	n.n.	n.n.	0.006
16.05.90	371	1070.3	0.019	8.1	< 0.001	n.n.	n.n.	0.018
27.06.90	413	911.2	0.013	34.6	< 0.001	n.n.	n.n.	0.012
18.07.90	434	766.0	0.027	11.7	< 0.001	n.n.	n.n.	0.026
19.09.90	497	538.3	0.032	34.4	0.002	n.n.	n.n.	0.030
10.10.90	518	475.9	0.007	8.6	< 0.001	n.n.	n.n.	0.007
23.11.90	562	398.8	0.013	51.6	0.002	n.n.	n.n.	0.011
18.12.90	587	414.9	0.009	26.3	0.001	n.n.	n.n.	0.008
10.01.91	610	341.3	0.015	41.5	0.002	n.n.	n.n.	0.013
31.01.91	631	461.9	0.004	n.d.	-	n.n.	n.n.	0.004
4.04.91	694	471.5	0.006	29.4	< 0.001	n.n.	n.n.	0.006
Summe			0.311		0.012	0	0	0.299

n.u. = nicht untersucht

n.n. = nicht nachweisbar (Kapitel 3.6.2)

n.d. = nicht detektierbar, d.h. die Nachweisgrenze von 0.7 Bq wird unterschritten (Kapitel 3.6.1)

a) Dies entspricht dem säureflüchtigen Anteil der ausgetragenen Radioaktivität ($^{14}\text{CO}_2$, $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$, $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ und sonstige flüchtige ^{14}C -markierte Verbindungen).

b) Dies entspricht dem Anteil der ausgetragenen Radioaktivität, der weder säureflüchtig noch als Wirkstoff bzw. 2,4-Dichlorphenol nachweisbar ist.

Die Radioaktivitätskonzentration im Sickerwasser der Parabraunerde (DP1) steigt von 58.9 (34 Tage nach Applikation) auf 585.6 Bq/l 434 Tage nach Versuchsbeginn an und sinkt in den weiteren Proben unregelmäßig bis zum Studienende auf ca. 400 Bq/l (Tab. 39). Bei der Pseudogley-Braunerde (DP2) stellt sich die Situation anders dar (Tab. 40): Von einer relativ hohen Konzentration von 1408.7 Bq/l ausgehend wird die maximale ^{14}C -Aktivitätskonzentration mit 1491.5 Bq/l 266 Tage nach Applikation erreicht und fällt mit Schwankungen bis zur Beendigung der Studie auf ca. 450 Bq/l. Mit Ausnahme der Sickerwasser-

proben vom 13.06.89 und 31.01.91, bei denen die Konzentration an säureflüchtigen ^{14}C -markierten Verbindungen gering ist, variiert er bei *DP1* von 207.9 bis 494.1 Bq/l (Tab. 39). Im Gegensatz hierzu ist der Gehalt säureflüchtiger Verbindungen bei *DP2* gering und schwankt zwischen nicht detektierbar und 66.0 Bq/l (Tab. 40). Dies gilt, sofern von den ersten beiden Proben mit hohen Werten abgesehen wird, die mit geringen Sickerwassermengen verbunden waren.

In den Sickerwässern beider Lysimeter konnte zu keinem Zeitpunkt der Wirkstoff 2,4-DP-P oder 2,4-Dichlorphenol nachgewiesen werden (Tab. 39 und 40).

4.3.5 Bilanzierung der Radioaktivität in den [^{14}C]2,4-DP-P-behandelten Lysimetern

Nach Beendigung der Lysimeterstudien ergibt eine Bilanzierung der Radioaktivität in den verschiedenen Probenmaterialien folgendes Bild: In der Summe beträgt die detektierbare ^{14}C -Aktivität bei *DP1* 19.48 sowie bei *DP2* 27.97 % des applizierten Radiokohlenstoffs

Tab. 41: Lysimeterversuche mit [^{14}C]2,4-DP-P: Bilanzierung der Radioaktivität sowie dünn-schichtchromatographischer Nachweis ^{14}C -markierter Verbindungen im Probenmaterial.

Applizierte Radioaktivität = 100

	Gesamt [%]	Flüchtig ^{a)} [%]	2,4-DP-P [%]	2,4-Dichlor- phenol [%]	Nicht iden- tifiziert ^{b)} [%]
DP1					
Pflanze	0.19	-	n.u.	n.u.	-
Boden ^{c)}	19.15	-	0.12	n.n.	16.96
Sickerwasser	0.14	0.11	n.n.	n.n.	0.03
Summe	19.48	0.11	0.12		16.99
DP2					
Pflanze	0.27	-	n.u.	n.u.	-
Boden ^{c)}	27.39	-	0.06	n.n.	25.57
Sickerwasser	0.31	0.01	n.n.	n.n.	0.30
Summe	27.97	0.01	0.06		25.87

n.u. = nicht untersucht

n.n. = nicht nachweisbar (Kapitel 3.6.2)

^{a)} Dies entspricht der säureflüchtigen Radioaktivität im Sickerwasser.

^{b)} Hierunter ist die Radioaktivität zu verstehen, die in den Fraktionen der Fulvosäuren, der Huminsäuren und des Humins gemessen wurde. Außerdem zählt hierzu die dünn-schichtchromatographisch weder als Wirkstoff noch als Metabolit nachweisbare ^{14}C -Aktivität.

^{c)} Die Ergebnisse entstammen der Bodenprobenahme bei Beendigung der Lysimeterstudien.

(Tab. 41). Der höchste Rückstand an Radioaktivität wird im Boden bestimmt. Der Vergleich der beiden Lysimeter zeigt, daß bei *DP2* höhere Anteile des ausgebrachten Radiokohlenstoffs in allen untersuchten Probenmaterialien gemessen werden konnte.

Die Bestimmung des Wirkstoffs 2,4-DP-P war nur im Boden möglich. So konnte bei *DP1* 0.12 und bei *DP2* 0.06 % der applizierten ^{14}C -Aktivität bestimmt werden (Tab. 41). Der Nachweis des Metaboliten 2,4-Dichlorphenol konnte nicht geführt werden. Der höchste Anteil entfiel auf die nicht identifizierte Radioaktivität mit 16.99 und 25.87 % des ausgebrachten Radiokohlenstoffs.

4.4 Abbauprobungen mit [^{14}C]2,4-DP-P

4.4.1 Applikation

Die Abbauprobungen mit [^{14}C]2,4-DP-P in der Parabraunerde (DP3) und in der Pseudogley-Braunerde (DP4) wurden entsprechend der BBA-Richtlinie, IV 4-1 (BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, 1986) durchgeführt. Die angestrebte Applikationsmenge von 1.5 μg 2,4-DP-P je g Trockenboden wurde mit 1.852 $\mu\text{g/g}$ bei DP3 sowie 1.775 $\mu\text{g/g}$ bei DP4 überschritten. Bei der spezifischen Radioaktivität des Wirkstoffs von 1264.0 kBq/mg betrug die ^{14}C -Aktivitätskonzentration 2341.1 (DP3) sowie 2243.3 Bq (DP4) je g Trockenboden.

4.4.2 Mineralisation von [^{14}C]2,4-DP-P

In der folgenden Abbildung werden die kumulativen Abbaukurven von [^{14}C]2,4-DP-P in der Parabraunerde (DP3) und in der Pseudogley-Braunerde (DP4) dargestellt.

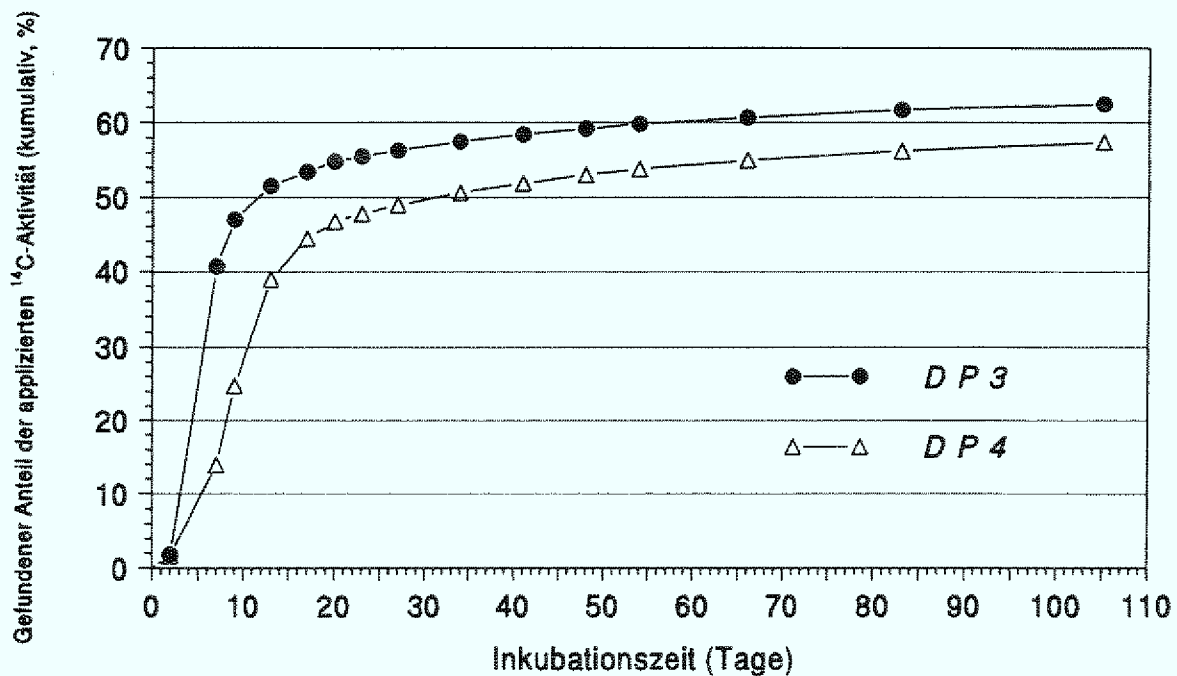


Abb. 22: Abbauprobungen mit [^{14}C]2,4-DP-P: Verlauf der Mineralisation des Radiokohlenstoffs in der Parabraunerde (DP3) und Pseudogley-Braunerde (DP4).

Applizierte Radioaktivität = 100

Tab. 42: Abbauprobe nach BBA-Richtlinie, IV 4-1 mit $[^{14}\text{C}]2,4\text{-DP-P}$: Mineralisation der ^{14}C -markierten Verbindung in der Parabraunerde (DP3) und in der Pseudogley-Braunerde (DP4).

Applizierte Radioaktivität = 100

Das arithmetische Mittel ($\bar{x}$) und die Standardabweichung (s) wurden aus drei bis vier Wiederholungen errechnet.

Tage nach Applikation	DP3			DP4		
	$\bar{x}$ [%]	s [%]	[%/Tag] ^{a)}	$\bar{x}$ [%]	s [%]	[%/Tag] ^{a)}
2	1.83	0.34	0.92	1.64	0.20	0.82
7	38.86	6.35	7.77	12.28	4.56	2.46
9	6.28	0.34	3.14	10.83	0.90	5.42
13	4.56	0.25	1.14	14.22	1.98	3.55
17	1.90	0.12	0.47	5.43	0.53	1.36
20	1.33	0.02	0.44	2.25	0.24	0.75
23	0.73	0.06	0.24	1.09	0.08	0.36
27	0.77	0.10	0.19	1.17	0.06	0.29
34	1.20	0.04	0.17	1.66	0.01	0.24
41	0.96	0.05	0.14	1.32	0.05	0.19
48	0.75	0.09	0.11	1.09	0.05	0.16
54	0.58	0.02	0.10	0.74	0.03	0.12
66	0.92	0.16	0.08	1.25	0.04	0.10
83	0.99	0.50	0.06	1.15	0.55	0.07
105	0.75	0.16	0.03	1.20	0.58	0.05
Summe	62.42			57.32		

^{a)} Die tägliche $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung ist der Quotient aus der Mineralisation (arithmetisches Mittel) durch den Zeitraum der CO_2 -Adsorption.

Im Verlauf der 105tägigen Inkubation wurden in der Parabraunerde 62.42 und in der Pseudogley-Braunerde 57.32 % der applizierten ^{14}C -Aktivität als $^{14}\text{CO}_2$ aus dem Boden freigesetzt (Tab. 42). Die kumulativen Abbaukurven beider Böden steigen nach kurzer lag-Phase exponentiell an und flachen sich nach 10 bis 20 Versuchstagen ab (Abb. 22). Allerdings weist die Parabraunerde (DP3) besonders in den ersten 7 Tagen signifikant höhere Abbauraten (Tab. 42) auf als die Pseudogley-Braunerde (DP4). Dieser Unterschied wird beim Vergleich der für eine 50 %ige Mineralisation der Muttersubstanz notwendige Versuchszeit deutlich. Sie beträgt bei DP3 12 sowie bei DP4 32 Tage (Abb. 22).

4.4.3 Umwandlung von [^{14}C]2,4-DP-P im Boden

Von der applizierten Radioaktivität konnten aus der Parabraunerde (*DP3*) 4.10 und aus der Pseudogley-Braunerde (*DP4*) 6.55 % extrahiert werden (Tab. 43). In beiden Böden wurde weder 2,4-DP-P noch 2,4-Dichlorphenol oberhalb der entsprechenden Bestimmungsgrenzen von jeweils 0.0001 $\mu\text{g/g}$ (Tab. 10, Seite 47) nachgewiesen. Die gebundene, nicht ex-

Tab. 43: Abbauprobversuche nach BBA-Richtlinie, IV 4-1 mit [^{14}C]2,4-DP-P: Extraktion und dünn-schichtchromatographische Bestimmung (DC) der ^{14}C -markierten Verbindungen (2,4-DCP = 2,4-Dichlorphenol) in der Parabraunerde (*DP3*) und Pseudogley-Braunerde (*DP4*) sowie Trennung der gebundenen ^{14}C -Rückstände in die Fulvosäure-, Huminsäure- und Huminfraction.

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus drei Wiederholungen.

Die Werte in Klammern () geben die Standardabweichung an.

Applizierte Radioaktivität = 100

Abbau- versuch	^{14}C -Aktivität		DC		Trennung der gebundenen ^{14}C -Aktivität			
	Boden [%]	Extrakt [%]	2,4-DP-P [$\mu\text{g/g}$]	2,4-DCP [$\mu\text{g/g}$]	Fulvo- säure [%]	Huminsäure [%]	Humin [%]	Summe [%]
<i>DP3</i>	35.47 (0.20)	4.10 (0.48)	n.n.	n.n.	8.41 (0.27)	6.09 (0.34)	16.14 (0.43)	30.64
<i>DP4</i>	39.36 (0.28)	6.55 (0.06)	n.n.	n.n.	7.49 (0.25)	12.00 (0.17)	13.09 (0.30)	32.58

n.n. = nicht nachweisbar (Kapitel 3.6.2)

trahierte ^{14}C -Aktivität macht bei *DP3* 30.64 sowie bei *DP4* 32.58 % des applizierten Radiokohlenstoffs aus. Davon ist ca. ein Viertel bei beiden Böden in der Fraktion der Fulvosäuren fixiert. Die in der Huminsäure und im Humin festgelegte Radioaktivität verteilt sich bei der Pseudogley-Braunerde zu vergleichbaren Anteilen auf beide Fraktionen. Bei der Parabraunerde ist ein größerer Teil im Humin im Vergleich zur Huminsäurefraktion gebunden.

4.5 Mikrobiologische Aktivität der Böden

Bei Beendigung der Studien wurde die mikrobiologische Aktivität der Böden - getrennt in 10 cm-Schichten - bestimmt. In der obersten Krumenschicht ist die DMSO-Reduktase-Aktivität bei allen 4 Lysimetern am größten und nimmt zunächst stark, mit zunehmender Profiltiefe nur noch geringfügig ab (Abb. 23). Unterhalb von 40 cm ist das Niveau der mikrobiologischen Aktivität niedrig. Die Relationen der mikrobiellen Aktivität zwischen der 0-40 cm- und 40-110 cm-Bodenschicht machen dies besonders deutlich: 2030/360 (*CH1*)

und 1360/330 ng DMS/g/h (*DP1*) in der Parabraunerde sowie 780/70 (*CH2*) und 1130/150 ng DMS/g/h (*DP2*) in der Pseudogley-Braunerde.

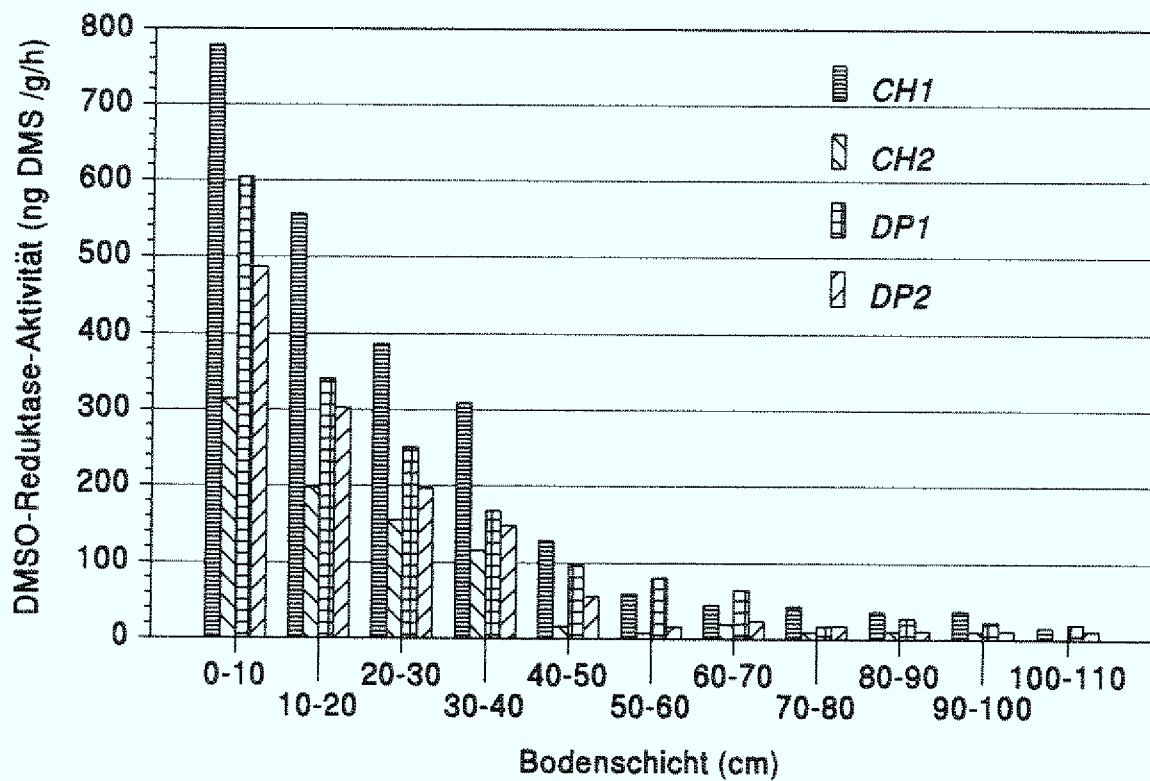


Abb. 23: DMSO-Reduktase-Aktivität in den Bodenschichten der Parabraunerde (*CH1*, *DP1*) und der Pseudogley-Braunerde (*CH2*, *DP2*) bei Beendigung der Lysimeterstudien.

Die DMSO-Reduktase-Aktivität ist insgesamt in der Parabraunerde mit 2390 (*CH1*) und 1690 ng DMS/h/g (*DP1*) höher als in der Pseudogley-Braunerde mit 850 (*CH2*) und 1280 ng DMS/h/g (*DP2*). Es bestehen also Unterschiede zwischen den Lysimetern eines Bodentyps. Dies stellt möglicherweise einen Einfluß der natürlichen Variation des Bodens oder eine Wirkung unterschiedlicher Pflanzen (Entwicklungsstadium und Trockenmasseproduktion) auf den Boden dar.

5 DISKUSSION

5.1 Verhalten von Chloridazon und 2,4-DP-P im Boden

Die Ergebnisse zum Verhalten der ^{14}C -markierten Herbizide Chloridazon und 2,4-DP-P im Boden entstammen Lysimeterversuchen unter Freilandbedingungen sowie standardisierten Abbauprobungen. In Abbaustudien kann bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen der Metabolismus eines Wirkstoffs im Boden bis zu $^{14}\text{CO}_2$ beobachtet werden. Die konstanten Parameter lassen Vergleiche zwischen verschiedenen chemischen Verbindungen zu, stellen jedoch eine Übertragung der Ergebnisse auf die Feldsituation in Frage (HANCE, 1985 und 1987; LOCH, 1991). Die Vorteile von Lysimeterversuchen liegen darin, daß Abbau und Verlagerung eines Wirkstoffs unter den Umweltbedingungen des Standorts über einen längeren Versuchszeitraum beobachtet werden können (FÜHR et al., 1991; HANCE und FÜHR, 1992). Zudem können landwirtschaftliche Kulturmaßnahmen durchgeführt werden. PÜTZ (1993) stellte eine weitgehende Übereinstimmung des Temperaturverlaufs zwischen Lysimeter- und Feldsituation fest, jedoch einen niedrigeren Wassergehalt des Bodens im Lysimeter. PÜTZ (1993) sowie ZAKOSEK und ZEPP (1988) führen dies auf eine fehlende Nachlieferung von Bodenwasser aus tieferen Bodenschichten im Lysimeter zurück. Nach KUBIAK et al. (1988) sind die im Lysimeterversuch erzielten Rückstandsergebnisse im Boden (Bearbeitungshorizont) und in den behandelten Pflanzen auf die Feldsituation übertragbar. Sie haben allerdings - wie auch Felduntersuchungen - den Nachteil, daß sie aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Abbau, Verlagerung und Umweltbedingungen schwieriger interpretierbar sind als Versuche unter konstanten Bedingungen (KUBIAK, 1986; KÖRDEL et al., 1991).

Das Verhalten der Herbizidwirkstoffe Chloridazon und 2,4-DP-P im Boden ist sehr unterschiedlich. Deshalb werden die Ergebnisse getrennt voneinander diskutiert und abschließend miteinander verglichen.

5.1.1 Aufnahme der Radioaktivität durch die Pflanzen

Die Aufnahme von organischen Chemikalien durch die Pflanzenwurzel ist ein vielschichtiger Prozeß im System Boden/Pflanze, der von verschiedenen und veränderlichen Umweltfaktoren wie Boden- und Lufttemperatur, Niederschlag, relative Luftfeuchte, Sonneneinstrahlung, Windgeschwindigkeit etc. (SCHMIDT und PESTEMER, 1980; DEVINE und VANDEN BORN, 1988; PATERSON et al., 1990) sowie von ackerbaulichen Maßnahmen (SOTIRIOU et al., 1980; MOSS, 1984; HANSER, 1986) beeinflußt wird. Dieses Wirkungsgeflecht läßt eine genaue Bestimmung der Faktoren nicht zu, die am Zustandekommen eines Rückstands unter Freilandbedingungen beteiligt sind. Nach RYAN et al. (1988) sind letztlich die

chemisch-physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen in einer gegebenen Situation für die Aufnahme über die Wurzel entscheidend. So konnten *BRIGGS* et al. (1982) sowie *TOPP* et al. (1986) eine positive Korrelation der Wurzelaufnahme zum Okta-nol/Wasser-Verteilungskoeffizienten verschiedener organischer Verbindungen feststellen.

Direkt nach Applikation eines Wirkstoffs auf den Boden liegt er in der obersten Krumschicht in hoher Konzentration vor. Diese Situation ist nur von kurzer Dauer, da verschiedene Vorgänge im Boden und in der Pflanze eine deutliche Verdünnung der anfänglichen Konzentration bewirken (*FÜHR*, 1990). Die Bindung eines Wirkstoffs an die organische Substanz und die Tonminerale der Bodenmatrix vermindert dessen Anteil in der Bodenlösung und damit die Verfügbarkeit für eine Aufnahme (*HANCE*, 1988). Die bei *TOPP* et al. (1986) belegte negative Korrelation zwischen dem K_{oc} -Wert ($= K_d\text{-Wert} \times 100/\% C_{org}$) und dem Biokonzentrationsfaktor verschiedener Verbindungen in der Wurzel von Keimpflanzen der Wintergerste ist Ausdruck dieses Zusammenhangs. Ein in der Bodenlösung verfügbarer Wirkstoff ist ebenfalls Abbauprozessen zugänglich. Wenn der DT_{50} -Wert einer Substanz kleiner ist als 14 Tage, so ist sie nach *GILLETT* (1983) für eine Anreicherung in der Pflanze unbedeutend. Diese Zeitspanne wird für Chloridazon nach *HERZEL* und *SCHMIDT* (1988) sowie *OTTO* (1990) deutlich überschritten und für 2,4-DP nach *ALTOM* und *STRITZKE* (1973) sowie *SMITH* (1978) unterschritten. Für den o.g. Verdünnungseffekt können ebenfalls Verlagerungs- sowie Verflüchtigungsprozesse verantwortlich sein.

Die ^{14}C -Tracertechnik erlaubt im Vergleich zu konventionellen Verfahren, die nicht extrahierbaren Pflanzenschutzmittel-Rückstände anhand des radioaktiv markierten Kohlenstoffs durch ^{14}C -Aktivitätsmessung zu quantifizieren und zu lokalisieren. Das Auftreten 'nicht extrahierbarer' bzw. 'gebundener' Rückstände in Böden und Pflanzen ist von *KAUFMAN* (1976), *LICHENSTEIN* (1980), *KHAN* (1982), *FÜHR* (1987) und *CALDERBANK* (1989) in Übersichtsartikeln dargestellt worden. Nach der IUPAC-Definition ist jedoch der Rückstand auszuschließen, der nur noch aus Fragmenten der Muttersubstanz besteht und somit den Charakter von natürlichen organischen Verbindungen angenommen hat (*ROBERTS*, 1984). Hierzu zählt z.B. das $^{14}\text{CO}_2$, das auch über die Wurzel (*KICK* et al., 1965) aufgenommen werden kann. In gleicher Weise wie Pflanzenschutzmittel-Rückstände werden natürliche Rotteprodukte von ^{14}C -markiertem Pflanzenmaterial über die Wurzel der Pflanze aufgenommen (*FÜHR* und *SAUERBECK*, 1965; *HAIDER* et al., 1989). Auch über den Sproß wird $^{14}\text{CO}_2$ - freigesetzt aus dem Boden - assimiliert. In den Lysimeterversuchen läßt sich dieser Beitrag durch die Bestimmung der Radioaktivität in den Kontrollpflanzen annähernd erfassen (*FÜHR*, 1984). In einem Lysimeterversuch, bei dem [^{14}C]Metamitron im Vorauf-laufverfahren zu Zuckerrüben appliziert wurde, war ein Drittel der in der Zuckerrübe detektierten ^{14}C -Aktivität in die Saccharose eingebaut worden (*MÜLLER* et al., 1983). Nach Angaben der Autoren stammte dieser Anteil aus der Assimilation von aus dem Boden frei-

gesetztem $^{14}\text{CO}_2$. Weiterhin unterliegen Wirkstoffe und Metaboliten auf ihrem Weg in der Wurzel und im Sproß der Pflanze Umwandlungen, die zu gebundenen Rückständen bzw. zu Fragmenten der Ausgangssubstanz führen können (HATZIOS, 1988). Die Charakterisierung der nicht extrahierbaren Rückstände in der Pflanze ist oft nur mit hohem technischen Aufwand möglich. KHAN et al. (1984), STRATTON und WHEELER (1986) sowie DUPOND und KHAN (1992) zeigten, daß durch Hydrolyse- und enzymatische Verfahren sowie Hochtemperatur-Destillation und superkritische Extraktion ein Teil der nicht extrahierbaren Rückstände als Wirkstoff bzw. deren Metaboliten freigesetzt wird. Dies weist darauf hin, daß Verbindungen z.T. auch unverändert in pflanzliche Strukturen (Zellwänden) eingelagert werden können.

Die Aufnahme von im Boden gebundenen Pflanzenschutzmittel-Rückständen durch die Pflanzenwurzeln ist in Laborsystemen für verschiedene Verbindungen untersucht worden: Bei HELLING und KRIVONAK (1978) für Dinitroanilin, KHAN (1980) für Prometrin, KLOSKOWSKI et al. (1987) für verschiedene Harnstoff- und Triazinherbizide sowie bei NELSON und KHAN (1990) für Fonophos. Es wurden durchschnittlich 0.1 bis 1.1 % der gebundenen Radioaktivität aufgenommen, die z.T. auch als Metaboliten der Ausgangssubstanz zu identifizieren war. SÜSS et al. (1972) konnte das Herbizid Monolinuron in Senfpflanzen feststellen, die auf verschiedenen Böden mit nicht extrahierbaren Wirkstoffrückständen gewachsen waren. FÜHR und MITTELSTAEDT (1983) sowie FÜHR (1989) wiesen anhand von Labor- und Freilanduntersuchungen nach, daß Versuche mit Laborsystemen die Aufnahme von Rückständen einer Pflanzenschutzmittelanwendung im Vergleich zur Situation im Freiland überschätzen. Möglicherweise führen schon die eingesetzten Lösungsmittel zu Veränderungen der Bodenmatrix sowie der gebundenen Rückstände und beeinflussen die Ergebnisse (KLOSKOWSKI und FÜHR, 1988). Dennoch ist es wahrscheinlich, daß gebundene Rückstände für Abbauprozesse und Pflanzenaufnahme z.T. verfügbar sind (RACKE und LICHTENSTEIN, 1985).

Die Radioaktivitätskonzentrationen in den Pflanzen werden in Rückstands-Äquivalenten ausgedrückt (Kapitel 3.7, 4.1.2.1 und 4.3.2.1). Diese Werte sollen unter der Annahme, daß die detektierte ^{14}C -Aktivität die Ausgangssubstanz repräsentiert, eine Vorstellung von der maximal möglichen Konzentration des Wirkstoffs geben. Sie sind nicht mit analysierten Ergebnissen zu verwechseln. Eine dünnschichtchromatographische Bestimmung des Radio-kohlenstoffs wurde beim Winterweizenstroh (erste Nachbaukultur im Jahr 1989/90) des Chloridazon-behandelten Lysimeters mit Pseudogley-Braunerde (CH2) durchgeführt. Hier konnte ein Teil des Rückstands genauer charakterisiert werden (Kapitel 4.1.2.1). Die diesbezügliche Diskussion folgt in einem späteren Abschnitt dieses Kapitels.

Die Verfügbarkeit der Radioaktivität für Wurzelaufnahme, Abbau- und Verlagerungsprozesse im Boden läßt sich nach *KERPEN* und *SCHLESER* (1980) sowie *FÜHR* (1989) durch eine Extraktion mit einer 0.01 M CaCl_2 -Lösung simulieren. Unter diesem Gesichtspunkt sollen die Ergebnisse der Desorption hinsichtlich der Aufnahme von ^{14}C -markierten Verbindungen durch die Pflanzen einbezogen werden (Kapitel 4.1.3.3 für Chloridazon und Kapitel 4.3.3.3 für 2,4-DP-P).

5.1.1.1 Rückstände in Pflanzen nach [^{14}C]Chloridazon-Applikation

Die Applikation von [^{14}C]Chloridazon erfolgte im Voraufverfahren zu Zuckerrüben direkt auf die Bodenoberfläche. Im Verlauf der Vegetationsperiode wurden 0.98 % der applizierten ^{14}C -Aktivität aus der Parabraunerde (*CH1*) sowie 0.79 % aus der Pseudogley-Braunerde (*CH2*) durch die Zuckerrüben aufgenommen (Tab. 13, Seite 53). Bei vergleichbaren Untersuchungen in Lysimetern bzw. lysimeterähnlichen Kulturgefäßen wurden unter Freilandbedingungen 0.1 % (*HANSPER*, 1986 für Metamitron), 0.2 % (*HERRCHEN* et al., 1990 für das experimentelle Insektizid BAS 263 I sowie *FREITAG* et al., 1984 für 4-Chloranilin), 0.4 % (*VISWANATHAN* et al., 1978 für 3,4-Dichloranilin), 0.8 % (*SOTIRIOU* und *KLEIN*, 1981 für Monolinuron) der auf den Boden applizierten Radioaktivitätsmenge in den Speicher- und Assimilationsorganen verschiedener Kulturen nach einer Voraufapplikation gefunden. Dies zeigt, daß - trotz der Unterschiede der eingesetzten Substanzen, der Kulturen, der Boden- und Umweltbedingungen - die von den Zuckerrüben aufgenommene Radioaktivität mit den Werten aus der Literatur in der Größenordnung übereinstimmt, daß allerdings auch eine hohe Verfügbarkeit des Radiokohlenstoffs im Boden angenommen werden kann. Als Bestätigung können die Ergebnisse der Desorption zum Zeitpunkt der Zuckerrübenernte - dargestellt in den Tabellen 18, Seite 63 und 19, Seite 64) - genommen werden: Der Radioaktivitätsverlust war 187 Tage nach Applikation gering, da noch mehr als 90 % der ausgebrachten ^{14}C -Aktivität in beiden Böden vorhanden war. Mit einer simulierten Bodenlösung konnten 54 % des applizierten Radiokohlenstoffs aus der Parabraunerde (*CH1*) und 53 % aus der Pseudogley-Braunerde (*CH2*) extrahiert werden.

Die Radioaktivität in der ersten Nachbaukultur Winterweizen erreichte mit 0.76 % der ausgebrachten ^{14}C -Aktivität auf der Parabraunerde einen nur geringfügig kleineren und mit 2.05 % auf der Pseudogley-Braunerde einen mehr als doppelt so hohen Wert im Vergleich zu den behandelten Zuckerrüben (Tab. 13, Seite 53). Die Ergebnisse sind deshalb bemerkenswert, weil sie im Widerspruch zu vergleichbaren Untersuchungen mit verschiedenen anderen Wirkstoffen stehen: Die Aufnahme ist in der Nachbaukultur um den Faktor 4 (*VISWANATHAN* et al., 1978 für 3,4-Dichloranilin) bis maximal 40 (*SOTIRIOU* und *KLEIN*, 1981 für Monolinuron) kleiner als in der behandelten Kultur. Angaben anderer Autoren wie *KUBIAK* et al. (1988) für Methabenzthiazuron und Metamitron, *FREITAG* et al. (1984) für

4-Chloranilin sowie MITTELSTAEDT und FÜHR (1981) für Metamitron liegen zwischen diesen Extremwerten. Die Aufnahme von [^{14}C]Aldrin-Rückständen (KLEIN und SCHEUNERT, 1978) unterscheidet sich von den zitierten und eigenen Ergebnissen insofern, als über einen Versuchszeitraum von fünf Jahren eine konstante Aufnahmerate von 0.1 bis 0.2 % der applizierten Radioaktivität festzustellen war.

Die außergewöhnlich hohen Rückstandswerte in der ersten Nachbaukultur nach der Chlordazon-Applikation (Tab. 13, Seite 53) können wie folgt interpretiert werden: Die Aufnahme von $^{14}\text{CO}_2$ durch oberirdische Pflanzenteile infolge einer Mineralisation von Wirkstoffrückständen aus dem Boden läßt sich durch die Kontrollpflanzen in direkter Nähe der Lysimeter abschätzen. Sie enthalten auf der Parabraunerde ca. 1/5 und die auf der Pseudogley-Braunerde nur 1/78 der Radioaktivität der Lysimeterpflanzen (Tab. 13, Seite 53). Der Hauptteil dürfte also über eine Wurzelaufnahme in die Pflanze gelangt sein. Die Annahme einer abnehmenden Verfügbarkeit infolge von Wirkstoffalterung im Boden, die nach KLOSKOWSKI et al. (1988) für eine reduzierte Aufnahme durch die Nachbaukulturen verantwortlich ist, scheint hier nicht zur Wirkung zu kommen. Eine Verminderung der absoluten Verfügbarkeit - gemessen an der Menge des durch Desorption extrahierten Radiokohlenstoffs - von 54 % zur Zeit der Zuckerrübenenernte auf 33 % der applizierten ^{14}C -Aktivität bei der Winterweizenernte (Tab. 18, Seite 63) in der Parabraunerde (CH1) bzw. von 53 auf 27 % (Tab. 19, Seite 64) in der Pseudogley-Braunerde (CH2) ist zwar feststellbar, aber offenbar zu gering ausgeprägt. Die Verfügbarkeit, die durch eine Extraktion mit einer 0.01 M CaCl_2 -Lösung bestimmt wird, ist nur dann für die Pflanzenaufnahme von Bedeutung, wenn sich die Wurzeln in direkter Nähe der ^{14}C -markierten Verbindungen befinden. In diesem Zusammenhang ist es denkbar, daß die unterschiedliche Verteilung der verfügbaren ^{14}C -Aktivität die Wurzelaufnahme der behandelten sowie der Nachbaukultur beeinflusst hat. Die Rückstandssituation ist zu Beginn der Studien durch eine starke Konzentrierung der ^{14}C -Aktivität auf die oberste Bodenschicht gekennzeichnet (FÜHR, 1990). Dies kann nach HANSPER (1986) dazu führen, daß ein Teil der Wurzeln sich nicht am Ort der verfügbaren Radioaktivität befindet. WALKER (1973) konnte bei Weizenkeimlingen für die Wirkstoffe Atrazin und Linuron eine Abhängigkeit der Herbizidaufnahme von der vertikalen Verteilung im Boden bestimmen. Das Umgraben der Böden bis 25 cm Tiefe und die Saattbettbereitung bewirken eine gleichmäßigere Verteilung der Radioaktivität im Oberboden, wie bei der Bodenprobenahme zur Ernte des Winterweizens (474 Tage nach Applikation) deutlich zu erkennen ist (Abb. 8, Seite 55). Offensichtlich hat in der vorliegenden Lysimeterstudie die homogenere Verteilung der verfügbaren Radioaktivität die Wirkung einer Wirkstoffalterung aufgehoben. Zudem sind Besonderheiten der angebauten Kulturen zu berücksichtigen: Die Vegetationszeit, in der ^{14}C -markierte Verbindungen aus dem Boden aufgenommen werden können, ist für den Winterweizen länger als für die Zuckerrüben

(Tab. 6, Seite 30). Außerdem ist die Wurzelmasse eines Winterweizenbestands nach *BOGUSLAWSKI* (1981) durchschnittlich um den Faktor 2.5 größer als die eines Zuckerrübenbestands. Damit ist durch Getreide eine intensivere Durchwurzelung des Bodens gegeben. Die Wurzelmasse beider Kulturen konzentriert sich in der Ackerkrume von 0 bis 30 cm (*BROUWER*, 1972; *BROUWER* et al., 1976).

Nach der ersten Vegetationsperiode (187 Tage nach Applikation) repräsentierte die Radioaktivität im Boden zu ca. 45 % der ausgebrachten ^{14}C -Aktivität den Metaboliten B und zu ca. 1.2 % den Metaboliten B-1 in verfügbarer Form (mit 0.01 M CaCl_2 -Lösung extrahierbar). Chloridazon wurde zu weniger als 1 % extrahiert (Tab. 18 und 19, Seite 63 und 64). Dies bedeutet, daß spätestens nach der ersten Bodenprobenahme das Verhalten des Chloridazon-Abbauprodukts Metabolit B im Boden für eine Wurzelaufnahme durch die Nachbaukulturen entscheidend wurde. Auch für die behandelte Kultur kann die Präsenz des Chloridazon-Abbauprodukts angenommen werden: Die Ergebnisse der Abbauprobe lassen schon nach 105tägiger Inkubation mit 30 bis 36 % der im Boden vorhandenen Radioaktivität einen hohen Grad der Metabolisierung (Tab. 29, Seite 86) erkennen.

Durch die dünnschichtchromatographische Analyse des Strohs der Nachbaukultur Winterweizen (Kapitel 4.1.2.1), der auf der Pseudogley-Braunerde gewachsen war, ergab, daß ca. ein Viertel der im Stroh detektierten Radioaktivität als Metabolit B zu charakterisieren war. Die Aufnahme erfolgte als Metabolit B über die Wurzel. *STEPHENSON* und *RIES* (1969) führen das Auftreten von Metabolit B in der Pflanze ebenfalls auf eine Wurzelaufnahme und nicht auf eine Metabolisierung von Chloridazon in pflanzlichem Gewebe zurück. Etwa die Hälfte der aufgenommenen ^{14}C -Aktivität wurde durch die Extraktion nicht erfaßt. Dies bedeutet, daß ein großer Teil in pflanzliche Strukturen eingebaut wurde.

Die Radioaktivität im Ernteertrag der zweiten Nachbaukultur Wintergerste nimmt im Vergleich zu der im Winterweizen auf 0.3 (*CH1*) und 0.2 % (*CH2*) des applizierten Radiokohlenstoffs ab. In Relation zu anderen Freilanduntersuchungen sind die Werte als relativ hoch einzuschätzen, da dort eine Aufnahme von < 0.1 % der applizierten Radioaktivität durch die zweite Nachbaukultur zu verzeichnen war (*SOTIRIOU* und *KLEIN*, 1981; *FREITAG* et al., 1984; *HANSPER*, 1986).

5.1.1.2 Rückstände in Pflanzen nach [^{14}C]2,4-DP-P-Applikation

Die Applikation von [^{14}C]2,4-DP-P wurde im Nachaufverfahren im Stadium der Hauptbestockung des Sommerweizens durchgeführt. Es ist davon auszugehen, daß die überwiegende Mehrheit der ^{14}C -Aktivität den Boden direkt erreichte, da die Blattfläche aufgrund des frühen Entwicklungsstadiums des Sommerweizens gering war. Außerdem folgten mit

eintägiger Verzögerung nach der Herbizidspritzung Niederschläge, die möglicherweise - wie z.B. bei STEFFENS und WIENEKE (1975) für das Insektizid Azinphos-methyl belegt - zum Abwaschen des Wirkstoffs von der Pflanze in den Boden führte.

Die ^{14}C -Aktivität im Pflanzenmaterial des mit 2,4-DP-P-behandelten Sommerweizens betrug bei der Ernte 0.2 (Parabraunerde - DP1) und 0.3 % (Pseudogley-Braunerde - DP2) der applizierten Radioaktivität (Tab. 33, Seite 91). Ergebnisse aus Versuchen mit verschiedenen Wirkstoffen - gleichfalls appliziert im Nachauflaufverfahren - lassen eine weite Spannbreite der Rückstandswerte der behandelten Kultur (in % der applizierten Radioaktivität) erkennen: 0.1 bis 0.2 % für einen nicht näher beschriebenen Wirkstoff in einer Getreidekultur (YON, 1992), 1.0 % für Buturon in Winterweizen (CONSTENLA et al., 1984), 2.0 % für Methabenzthiazuron in Winterweizen (HANSPER, 1986) und 5.4 bis 6.7 % für Atrazin in Mais (HEITMANN-WEBER, 1992). Obwohl dieser Vergleich aufgrund unterschiedlicher Pflanzenschutzmittel und Kulturen nur eingeschränkt möglich ist, läßt sich veranschaulichen, daß der Rückstand des behandelten Sommerweizens nach 2,4-DP-P-Applikation als niedrig einzustufen ist. In den ersten 103 Versuchstagen zwischen der Applikation und der Ernte des Sommerweizens waren hohe Radioaktivitätsverluste von 50 bis 60 % der applizierten Menge zu verzeichnen (Tab. 37, Seite 99). Aus Abbauversuchen geht hervor, daß diese Verluste hauptsächlich auf Mineralisation des ^{14}C -markierten Moleküls zurückzuführen sind (Tab. 42, Seite 110). Neben den Umwandlungen im Boden können ähnliche Vorgänge in der Pflanze (BÄRENWALD et al., 1987) zu den geringen Rückständen im Sommerweizen beigetragen haben. In Rückstandsuntersuchungen im Freiland wurden von GOEDICKE und BANASIAK (1988) nach praxisgerechter Applikation von 2 kg nicht radioaktiv markiertem Wirkstoff je Hektar in Sommergerste 2,4-DP-Konzentrationen von 0.1 $\mu\text{g/g}$ im Korn und 0.4 $\mu\text{g/g}$ im Stroh gemessen. Die in der vorliegenden Studie anhand der detektierten ^{14}C -Aktivität errechneten Konzentrationen an 2,4-DP-P-(DP)-Äquivalenten (Tab. 33, Seite 91) erreichen für die Parabraunerde (DP1) sowie für die Pseudogley-Braunerde (DP2) nach Abzug der aus dem Boden freigesetzten und assimilierten Radioaktivität (DP-Äquivalente der lysimeternahen Kontrollpflanzen) Werte in vergleichbarer Größenordnung im Korn des Sommerweizens. Beim Rückstand in der Strohfraktion kann keine Übereinstimmung gefunden werden. Es sei nochmals betont, daß DP-Äquivalente hypothetische Werte sind, die die maximal mögliche Konzentration angeben. Sie dürfen nicht mit analysierten 2,4-DP-Gehalten gleichgesetzt werden.

Die ^{14}C -markierten Verbindungen waren offensichtlich in der Pseudogley-Braunerde (DP2) für eine Wurzelaufnahme durch den Sommerweizen in höherem Maß verfügbar als die in der Parabraunerde (DP1) (Kapitel 4.3.2.1). Dieser Unterschied ist ebenfalls in den Ergebnissen der Desorption zu erkennen, bei der aus dem Boden zum Zeitpunkt der Sommerwei-

zenernte von *DP2* mit 2.5 % mehr herausgelöst werden konnte als aus dem von *DP1* mit 1.6 % der applizierten ^{14}C -Aktivität (Tab. 37, Seite 99).

Die Rückstände an Radiokohlenstoff variieren in den beiden nachgebauten Kulturen Wintergerste und -raps von 0.001 bis 0.005 % der applizierten Radioaktivität (Tab. 33, Seite 91). Unterschiede in der Verfügbarkeit zwischen den Bodentypen sind nicht mehr erkennbar. Auch die ^{14}C -Aktivität in den Kontrollpflanzen ist niedrig und liegt z.T. unterhalb der Nachweisgrenze. Die Verfügbarkeit für eine Wurzelaufnahme ist in der ersten Nachbaukultur deutlich gesunken und bleibt in der zweiten Kultur auf diesem niedrigen Niveau. Auch die Ergebnisse der Desorption zeigen eine abnehmende Verfügbarkeit an (Kapitel 4.3.3.3).

Es ist erstaunlich, daß die Radioaktivität, die auf eine Aufnahme von aus dem Boden freigesetztem $^{14}\text{CO}_2$ zurückzuführen ist, relativ niedrig ist (Tab. 33, Seite 91), obwohl ein ^{14}C -Aktivitätsverlust von 50 bis 60 % des ausgebrachten Radiokohlenstoffs (Tab. 37, Seite 99) während der Vegetation des Sommerweizens festgestellt wurde. Eine Erklärung könnte die Geschwindigkeit der Mineralisation des Wirkstoffs bieten. Der Zeitraum für eine 50 %ige Mineralisation betrug in den Abbauprobungen 12 Tage in der Parabraunerde (*DP3*) sowie 32 Tage in der Pseudogley-Braunerde (*DP4*) (Kapitel 4.4.2). Übertragen auf die Lysimetersituation ist also mit dem Hauptverlust zu einem Zeitpunkt zu rechnen, an dem die Blattmasse noch nicht voll entwickelt war.

5.1.2 Umwandlung- und Bindungsprozesse im Boden

Das Schicksal von Chloridazon und 2,4-DP-P im Boden wird entscheidend von Mikroorganismen bestimmt, die in der Lage sind, Strukturen der Pflanzenschutzmittel als Kohlenstoffquelle zu nutzen. Bei Chloridazon ist dies nach *EBERSPÄCHER* und *LINGENS* (1980) nur für den Phenylring der Fall. Für 2,4-DP-P gilt der Wirkstoff 2,4-D als Referenzsubstanz aufgrund der nahen chemischen Verwandtschaft. Für diese Verbindung ist die mikrobielle Nutzung sowohl der Seitenkette als auch des chlorierten Phenylrings belegt (*CRIPPS* und *ROBERTS*, 1978). Die Endprodukte dieser Prozesse sind CO_2 und anorganische Bestandteile. Ist eine direkte Nutzung des Kohlenstoffs nicht möglich, wie z.B. beim Chloridazon-Abbauprodukt Metabolit B (heterocyclischer Pyridazinonring), so sind Mikroorganismen doch in der Lage, Umformungen herbeizuführen, die letztlich auch zum vollständigen Abbau führen können (*BOLLAG* und *LIU*, 1990). Neben cometabolischen Umwandlungen werden Konjugationen und Polymerisationen organischer Verbindungen durch die Tätigkeit von Mikroorganismen bewirkt.

Die Bedeutung der Mikroorganismen für den Abbau und die Umwandlung von Chloridazon und 2,4-DP-P in den vorliegenden Untersuchungen ist offensichtlich. Deshalb wurden verschiedene Methoden eingesetzt, um die beiden Bodentypen in dieser Hinsicht zu charakterisieren: Die Bestimmung der mikrobiellen Biomasse (SIR-Methode nach *ANDERSON* und *DOMSCH*, 1978) hatte vor Beginn der Lysimeterstudien gezeigt, daß die Parabraunerde (Tab. 3, Seite 25) eine mehr als doppelt so hohe Menge an mikrobiellem Kohlenstoff in der 0-15 cm-Bodenschicht aufwies als die Pseudogley-Braunerde (Tab. 4, Seite 26). Die diesbezügliche Überlegenheit der Parabraunerde wurde durch die Bestimmung der mikrobiologischen Aktivität (DMSO-Reduktions-Methode nach *ALEF* und *KLEINER*, 1989) mit Beendigung der Lysimeterstudien - besonders für die Ackerkrume - bestätigt (Abb. 23, Seite 112). Unterhalb der Ackerkrume ist die mikrobiologische Aktivität in beiden Bodentypen gering. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit Untersuchungen von *BURAUER* und *BRUMHARD* (1991) an einer Parabraunerde eines 6 Jahre alten Lysimeterversuchs und mit Beobachtungen von *FEDERLE* et al. (1986) und *SCHWEISFURTH* (1989), die verschiedene Verfahren zur Charakterisierung der Biomasse sowie der mikrobiologischen Aktivität einsetzten. Welche Bedeutung den Unterschieden in Form von differierenden Abbau- und Umwandlungsraten im Abbau- und Lysimeterversuch zukommt, wird später diskutiert.

5.1.2.1 Der Herbizidwirkstoff Chloridazon

Unter konstanten Umweltbedingungen wird im Verlauf von 105 Versuchstagen der Radio-kohlenstoff des Pyridazinonrings des Chloridazon ohne Unterschied zwischen den Böden zu 6 % der applizierten Radioaktivität zu $^{14}\text{CO}_2$ mineralisiert (Tab. 27, Seite 83). In Abbauversuchen von *SÜSS* (1970) mit dem im Phenylring radioaktiv markierten Wirkstoff wurde im gleichen Zeitraum eine geringere Mineralisation von ca. 3 % bei 15 °C sowie 1 bis 2 % der Ausgangsaktivität bei 30 °C gemessen. In zweifacher Hinsicht sind die Ergebnisse von *SÜSS* (1970) im Vergleich zu den eigenen unerwartet: Der Pyridazinonring besitzt eine höhere Beständigkeit gegenüber einem mikrobiellen Angriff als der Phenylring (*EBERSPÄCHER* und *LINGENS*, 1980). Des weiteren wurde bei *SÜSS* (1970) Chloridazon-vorbehandelter Boden eingesetzt, der sich infolge der Adaption von Mikroorganismen nach *DRESCHER* (1969) sowie *DRESCHER* und *OTTO* (1969) durch eine rasche Umsetzung des Phenylrings auszeichnet. Möglicherweise sind die niedrigen Mineralisationsraten bei *SÜSS* (1970) durch die niedrige Bodenfeuchte von 30 % der WK_{max} beeinflusst.

Die kumulativen Abbaukurven beider Böden (Abb. 16, Seite 85) sind durch eine hohe Anfangsmineralisation (keine lag-Phase) charakterisiert, die nach Abflachung relativ linear verlaufen. Dies ist eine Parallele zu den Abbaustudien von *BIERTH* (1993). Hier wurde bei einer Anfangskonzentration von $0.46 \mu\text{g}$ $[4,5\text{-}^{14}\text{C}]$ Chloridazon je g Boden in der

Parabraunerde (Standort Jülich-Merzenhausen) eine Mineralisation von 3 % der applizierten Radioaktivität nach 80tägiger Inkubation gemessen.

Die im Boden der Lysimeterversuche detektierte Radioaktivität betrug 187 Tage nach Applikation in der Parabraunerde 104.3 (Tab. 14, Seite 57) und in der Pseudogley-Braunerde 92.1 % (Tab. 15, Seite 58) des ausgebrachten Radiokohlenstoffs. Eine höhere Wiederfindung als die ausgebrachte ^{14}C -Aktivität in der Parabraunerde (*CH1*) kann verschiedene Ursachen haben: Möglicherweise wurde das Bodengewicht der 0-5 cm-Bodenschicht überschätzt, die zu dem Zeitpunkt eine sehr hohe Radioaktivitätskonzentration (Tab. 14, Seite 57) aufwies. Das Gewicht der einzelnen Bodenschichten wurde in 10 cm-Schritten bei Studienende durch Wägung (Kapitel 3.4.4.2) bestimmt. Diese Daten (Tab. 44, Seite 173) wurden allen Bilanzierungen zugrunde gelegt, so auch der 0-5 cm-Schicht der ersten Probenahme. Weiterhin ist anzunehmen, daß die Wirkstoffverteilung bei der Applikation mit der Handpumpenspritze nicht exakt gleichmäßig verlief. Dies kann bei der ersten Probenahme eine hohe Streuung der Radioaktivitätskonzentrationen bei den einzelnen Bohrstockproben bewirken. Trotz der Unsicherheit bei der ersten Bilanzierung kann festgestellt werden, daß der Verlust an Radiokohlenstoff in beiden Böden nach 187 Versuchstagen im Lysimeter gering war.

Die Ergebnisse der standardisierten Abbauprobe mit beiden Bodentypen (*CH3* und *CH4*) wiesen einen Rückstand von 91 bis 93 % der applizierten ^{14}C -Aktivität (Tab. 29, Seite 86) nach 105 Inkubationstagen auf. Im Vergleich hierzu hätte in den Lysimeterstudien (*CH1* und *CH2*) aufgrund der längeren Verweilzeit des [^{14}C]Chloridazon im Boden und unter Berücksichtigung der durch die Zuckerrüben aufgenommenen Radioaktivität ein geringerer Rückstand erwartet werden können. Es ist also davon auszugehen, daß die Bedingungen für einen vollständigen Abbau zu $^{14}\text{CO}_2$ im Lysimeterversuch ungünstiger als im Abbauprobe waren. Dies mag zum einen daran liegen, daß die vertikale Verteilung der Radioaktivität im Lysimeterboden infolge von Verlagerungsprozessen nach der Applikation sehr heterogen im Vergleich zu der uniformen Einmischung im Abbauprobe war. *KUBIAK* (1986) zeigte an einem Abbauprobe mit Methabenzthiazuron, daß ein höherer Rückstand an Radiokohlenstoff im Boden verblieb, wenn nach der Applikation des Wirkstoffs auf die Bodenoberfläche kein gleichmäßiges Einmischen erfolgte. Zum anderen ist die Beschattung des Bodens durch Zuckerrüben in den ersten Monaten nach dem Auflaufen gering, so daß der mikrobiologische Abbau durch Austrocknung des Oberbodens dort vermindert sein konnte.

In der Parabraunerde wurden 76.7 und in der Pseudogley-Braunerde 64.4 % der applizierten ^{14}C -Aktivität sowie unter Einbeziehung der mit dem Sickerwasser ausgetragenen Radioaktivität 77.0 bzw. 71.5 % wiedergefunden (Tab. 25, Seite 81). Der Rückstand in der

Parabraunerde liegt nur geringfügig höher als der in der Pseudogley-Braunerde. In anderen Lysimeterstudien mit ^{14}C -markierten Pflanzenschutzmitteln wurden in den meisten Fällen deutlich geringere Rückstände von 10 bis 50 % der applizierten Radioaktivität im Boden nach zweijähriger Versuchsdauer beobachtet: *PRESTEL* et al. (1976) für Metribuzin, *SOTIRIOU* und *KLEIN* (1981) für Monolinuron, *SCHEUNERT* (1981) für p-Chloranilin und Aldrin, *FREITAG* et al. (1984) für 4-Chloranilin, *KUBIAK* (1986) für Metamitron und Methabenzthiazuron, *CONSTENLA* et al. (1984) für Buturon, *BRUMHARD* et al. (1992) für Clopyralid und Fluroxypyr sowie *HEITMANN-WEBER* (1992) für Atrazin. Ein höherer oder vergleichbarer Rückstand im Boden wurde nur bei 3,4-Dichloranilin (*VISWANATHAN* et al., 1978) und bei Kepone (*SCHEUNERT*, 1981) festgestellt. Die aufgeführte Literatur kann keinen vollständigen Überblick bieten, sie ermöglicht aber trotz unterschiedlicher Wirkstoffe und Versuchsbedingungen eine Einordnung der Rückstände im Boden nach [^{14}C]Chloridazon-Applikation. *SCHEUNERT* (1991) nimmt für die Rückstandsentwicklung allgemein einen zwei- bis dreiphasigen Verlauf im Boden an: In einer ein- bis dreijährigen Phase erfolgt ein schneller linearer Rückgang der applizierten Radioaktivität. Nach Erreichen einer Grenzkonzentration schließen sich Phasen einer deutlich langsameren Reduzierung an. Vorhersagen des Langzeitverhaltens lassen sich daraus jedoch nicht ableiten, da die steuernden Vorgänge im Boden nicht quantifiziert werden können.

In den Lysimeterstudien wurde der Boden mit verschiedenen Extraktionsmitteln (Methanol und 0.01 M CaCl_2) behandelt, die unterschiedliche Mengen an Radioaktivität aus den Böden herauslösten (Kapitel 4.1.3.4). Die Relation der mit CaCl_2 -Lösung extrahierten zu der mit Methanol extrahierten ^{14}C -Aktivität betrug in der Parabraunerde 1.7 bis 2.1/1 und in der Pseudogley-Braunerde 1.7 bis 1.9/1, wenn die Ergebnisse der verschiedenen Probenahmen miteinander verglichen werden (vgl. Tab. 14, Seite 57 mit Tab. 18, Seite 63 und Tab. 15, Seite 58 mit Tab. 19, Seite 64). Ohne Unterschied des Extraktionsverfahrens wurden jeweils 0.3 bis 2.0 % des erfaßten Radiokohlenstoff als Chloridazon, 78 bis 92 % als Metabolit B und 2 bis 12 % als Metabolit B-1 nachgewiesen. Ein Einfluß der Probenvorbereitung und Lagerung auf die unterschiedlichen Extraktionsergebnisse kann ausgeschlossen werden, da der Boden vor den jeweiligen Extraktionen gesiebt und luftgetrocknet worden war. Offensichtlich ist eine 0.01 M CaCl_2 -Lösung mehr als Methanol in der Lage, ^{14}C -markierte Verbindungen aus dem Boden, möglicherweise auch aus reversiblen Bindungen, herauszulösen.

Nach der Methanol-Extraktion wurden die nicht extrahierten Rückstände einer Natriumpyrophosphat-Extraktion unterworfen, durch die die im Boden verbliebene Radioaktivität in die Kohlenstofffraktionen der Fulvo- und Huminsäuren sowie des Humins separiert werden kann. Aufgrund der o.g. Ergebnisse wurden die Rückstände in den alkalilöslichen Fraktionen der Fulvo- und Huminsäuren auf Chloridazon und seine Metaboliten am Beispiel des

Bodens aus der abschließenden Beprobung, 751 Tage nach Applikation, untersucht. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie konnte Metabolit B nur in der Fulvosäurefraktion bestimmt werden (Tab. 17, Seite 61). Dies bedeutet, daß eine Bindung zwischen Metabolit B und den funktionellen Gruppen der Fulvosäuren vorlag, die offensichtlich durch eine Methanol-Extraktion nicht gelöst wurde. Insgesamt konnten aus den Fraktionen der Fulvosäuren der 0-30 cm-Krumenschicht der abschließenden Beprobung 7.1 % des applizierten Radiokohlenstoffs bei der Parabraunerde (CH1) und 1.9 % bei der Pseudogley-Braunerde (CH2) als Metabolit B charakterisiert werden (Tab. 17, Seite 61). Daraus ist für die weitere Diskussion zu folgern, daß die Ergebnisse aus der Methanol-Extraktion mit anschließender $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Extraktion und Humusfraktionierung die Menge an Metabolit B unterschätzen und die der ^{14}C -markierten Rückstände in der Fulvosäurefraktion überschätzen. Es werden die Resultate der Methanol-Extraktion verwendet, wenn ein Vergleich der Lysimeter- mit den Abbaubersuchen durchgeführt wird.

Der Herbizidwirkstoff Chloridazon wurde im Abbaubersuch nach 105 Versuchstagen in der Parabraunerde (CH3) zu 4.3 und in der Pseudogley-Braunerde (CH4) zu 8.5 % des applizierten Radiokohlenstoffs nachgewiesen. Wird eine lineare Abnahme der Chloridazon-Konzentration angenommen, so würde sich ein DT_{50} -Wert von 55 bzw. 57 Tagen und ein DT_{90} -Wert von 99 bzw. 103 Tagen ergeben. Allerdings führt die Annahme einer linearen Konzentrationsabnahme zu einer Überschätzung des DT_{50} -Werts, da aus Abbaubersuchen von *FAN DE FANG* et al. (1983) sowie *HERZEL* und *SCHMIDT* (1988) bekannt ist, daß nach einer Phase der geringen Abnahme eine des exponentiellen Wirkstoffabbaus folgt. Deshalb wird der DT_{90} -Wert eher dem tatsächlichen Umwandlungsvorgang gerecht. Die ermittelten Zeitspannen liegen in Übereinstimmung mit Ergebnissen von *OTTO* (1990) und *HERZEL* und *SCHMIDT* (1988), zeigen aber eine Abweichung zu denen von *FAN DE FANG* et al. (1983), der für eine 50 %ige Reduzierung der Ausgangskonzentration 12 Tage angibt. In Modelluntersuchungen von *DRESCHER* (1969) sowie *DRESCHER* und *OTTO* (1969) wurden nach Vorbehandlung des Bodens mit dem gleichen Herbizid ebenfalls niedrige Werte von 2 bis 10 Tagen bestimmt.

Im Lysimeterversuch wurden nach 187 Tagen noch 0.7 % der applizierten Radioaktivität in der Parabraunerde (CH1) und 0.3 % in der Pseudogley-Braunerde (CH2) als Ausgangssubstanz charakterisiert (Tab. 14, Seite 57 und Tab. 15, Seite 58). Freilanduntersuchungen von *FRANK* und *SWITZER* (1969b) sowie *PESTEMER* und *MALKOMES* (1983) mit Chloridazon bestätigen die hier gefundenen Ergebnisse insofern, als nach ca. 140 bzw. 80, 130 und 150 Tagen (verschiedene Versuchsjahre von 1979 bis 1981) die im Boden wiedergefundene Chloridazon-Menge kleiner als 10 % der Ausgangsmenge war. Auf der Grundlage der in den Abbaubersuchen ermittelten DT_{90} -Werte hätten noch ca. 1 % des ausgebrachten Radiokohlenstoffs als Chloridazon in beiden Böden erwartet werden dürfen. Der DT_{90} -

Wert liefert also in der vorliegenden Untersuchung eine gute Prognose des Chloridazon-Rückstands in Freilanduntersuchungen für den beobachteten Zeitraum.

Die Menge an Chloridazon, die im Vergleich der ersten mit den beiden letzten Beprobungen dünnsschichtchromatographisch nachgewiesen werden kann, änderte sich nur wenig und betrug nach 751 Versuchstagen in beiden Böden 0.3 % der applizierten ^{14}C -Aktivität (Tab. 14, Seite 57 und Tab. 15, Seite 58). Es wird deutlich, daß die DT_{50} - oder DT_{90} -Werte nicht ausreichen, um die Rückstandssituation über einen Zeitraum von zwei Jahren zu beschreiben. Denn die Bestimmungsgrenze für Chloridazon im Boden würde theoretisch unter der Vorgabe der o.g. DT_{90} -Werte von 99 und 103 Tagen und unter Beschränkung auf eine Bodenschicht schon im Verlauf der Studie nach ca. 450 Tagen unterschritten. Das von *SCHEUNERT* (1991) ermittelte Konzept einer Wirkstoffreduktion im Boden in zwei bis drei sich verlangsamenden Phasen (gezeigt am Beispiel des Aldrin) scheint auch für Chloridazon Gültigkeit zu besitzen.

Die Umwandlung des Chloridazon zu 5-Amino-4-chlorpyridazin-3-on (Metabolit B) wurde schon in frühen Metabolismusstudien von *FISCHER* (1962) und *DRESCHER* (1964) entdeckt. In der vorliegenden Studie wurde ein weiteres Abbauprodukt des Chloridazon beobachtet, das in Zusammenarbeit mit der BASF AG als 5-Amino-4-chlor-2-methylpyridazin-3-on (Metabolit B-1) identifiziert werden konnte. Metabolit B-1 entsteht durch Anlagerung einer Methylgruppe an der N(2)-Position des Pyridazinonrings des Metaboliten B. Dieser Vorgang wird als Konjugation bezeichnet und wird von Mikroorganismen ausgelöst (*BOLLAG* und *LIU*, 1990). Ursache für Methylierungsvorgänge im Boden können sowohl Bodenbakterien als auch -pilze sein, wie es von *LAMAR* und *DIETRICH* (1990), *MIDDELDROP* et al. (1990), *HÄGGBLÖM* et al. (1989), *NEILSON* et al., (1988) sowie *SUZUKI* (1983) für verschiedene zyklische Kohlenstoffverbindungen beschrieben wurde. Die Demethylierung wird ebenfalls durch Mikroorganismen bewirkt, wie *WALLNÖFER* et al. (1973) für verschiedene Phenylharnstoffe feststellte. Für das Fungizid Chloroneb wurde dokumentiert, daß nach Demethylierung des Wirkstoffs durch Methylierung des zuvor entstandenen Abbauprodukts die Ausgangssituation wieder hergestellt wurde (*WIESE* und *VARGAS*, 1973).

Leider sind nur wenige Quellen verfügbar, die die Umwandlung zu Metabolit B quantitativ beschreiben. *SMITH* und *MEGGITT* (1970a) stellten bei einer sehr hohen Ausgangskonzentration von 5 mg Wirkstoff je g Boden nach Ablauf von 74 Tagen ca. 43 % der applizierten Radioaktivität als Muttersubstanz und ca. 4 % als Metabolit B fest. Die Umwandlung zu Metabolit B verläuft in den Abbauprobeversuchen in der Parabraunerde (CH3) und in der Pseudogley-Braunerde (CH4) schneller, da nach 105 Inkubationstagen 27.4 bzw. 33.7 % des applizierten Radiokohlenstoffs als Metabolit B und zudem 0.8 bzw. 0.9 % als Metabolit B-1 vorlagen (Tab. 29, Seite 86). Die Unterschiede zu *SMITH* und *MEGGITT* (1970a)

können in der Wahl einer wesentlich geringeren Ausgangskonzentration von 2.88 (CH3) und 2.72 µg/g (CH4) (Tab. 26, Seite 82) gegenüber 5000 µg/g liegen. Denkbar ist aber auch, daß eine unterschiedliche Vorgeschichte der in den verschiedenen Untersuchungen verwendeten Böden bezüglich der Menge und Häufigkeit der vorherigen Chloridazon-Anwendung besteht. DRESCHER (1969) sowie DRESCHER und OTTO (1969) demonstrierten den rascheren Abbau direkt nach vorangegangener Applikation von Chloridazon. Es ist jedoch ungeklärt, wie lange eine Vorbehandlung einen fördernden Einfluß auf die Wirkstoffumwandlung hat. Neuere Übersichtsartikel von SMITH und LAFOND (1990), SOMASUNDARAM und COATS (1990) sowie KAUFMAN et al. (1985) belegen die zunehmende Bedeutung des beschleunigten Abbaus nach mehrfacher Wirkstoffapplikation für das Rückstandsverhalten von Pflanzenschutzmitteln.

Bezüglich der Umwandlung von Chloridazon bestehen zwischen den Ergebnissen der Abbau- und der Lysimeterversuche keine wesentlichen Unterschiede. Metabolit B wurde 187 Tage nach Applikation in der Parabraunerde zu 26.5 (CH1) und in der Pseudogley-Braunerde zu 27.9 % (CH2) sowie Metabolit B-1 zu 1.0 bzw. 0.8 % der applizierten ¹⁴C-Aktivität dünnenschichtchromatographisch bestimmt (Tab. 14, Seite 57 und Tab. 15, Seite 58, Methanol-Extraktion). Die an den Abbauprozessen beteiligten Mikroorganismen besitzen offenkundig in den beiden Böden vergleichbare Eigenschaften, die auch bei den unterschiedlichen Versuchsbedingungen in den Abbau- und Lysimeterstudien zur Ausprägung kommen.

Insgesamt kann im Vergleich der ersten (187 Tage nach Applikation) mit der letzten Bodenprobenahme nach mehr als zweijähriger Versuchsdauer eine Halbierung der als Metabolit B zu charakterisierenden ¹⁴C-Aktivität von über 40 % auf ca. 21 % des applizierten Radiokohlenstoffs (Tab. 18, Seite 63 und Tab. 19, Seite 64, CaCl₂-Extraktion) in beiden Böden nachgewiesen werden. Die entsprechenden Werte für Metabolit B-1 steigen im gleichen Zeitraum in der Parabraunerde von 1.3 auf 2.0 % und in der Pseudogley-Braunerde von 1.2 auf 1.6 % der applizierten Radioaktivität. Das relativ hohe Rückstandsniveau von Metabolit B im Vergleich zum deutlich geringeren von Metabolit B-1 zeigt, daß der Umbau von Chloridazon zu Metabolit B intensiv verläuft. Daran schließen sich für den Metaboliten B langsamere Prozesse des Abbaus, der Festlegung in die organische Bodensubstanz sowie auch der Umwandlung zu Metabolit B-1 an. Allerdings vergrößert sich mit zunehmender Versuchsdauer der als Metabolit B-1 zu charakterisierende Radioaktivitätsanteil in beiden Böden. Die Umwandlung zu Metabolit B-1 verläuft wahrscheinlich schneller als dessen Abbau, Demethylierung oder Einbau in die organische Kohlenstofffraktion des Bodens.

Die Umwandlungsprozesse in einem Lysimetersystem können während einer zweijährigen Versuchsdauer nicht ohne die Einbeziehung der Verlagerung betrachtet werden.

NORDMEYER et al. (1991), *BAUMEISTER* (1978) und *LADLIE* et al. (1976) stellten für verschiedene Herbizide verminderte Abbauprozesse im Unterboden im Vergleich zur Ackerkrume fest. Es ist wahrscheinlich, daß die ^{14}C -markierten Verbindungen unterhalb der Ackerkrume aufgrund der niedrigen mikrobiologischen Aktivität (Abb. 23, Seite 112) in einem geringerem Maß umgewandelt werden können. Einschließlich der mit dem Sickerwasser ausgetragenen ^{14}C -Aktivität beziffert sich der Anteil in den mikrobiologisch weniger aktiven Unterbodenschichten bei Studienende auf 3.6 % des ausgebrachten Radiokohlenstoffs in der Parabraunerde und 16.6 % in der Pseudogley-Braunerde (Tab. 18, Seite 63, Tab. 19, Seite 64 und Tab. 25, Seite 81). Metabolit B macht einen Betrag von 1.0 bzw. 11.5 % sowie Metabolit B-1 von 0.1 bzw. 0.7 % der applizierten ^{14}C -Aktivität aus. Die Wahrscheinlichkeit eines mikrobiellen Abbaus der ^{14}C -markierten Substanzen ist also in der Pseudogley-Braunerde durch die ungünstigere Verteilung zwischen Ober- und Unterboden geringer als die in der Parabraunerde.

Die beiden Abbauprodukte Metabolit B und Metabolit B-1 besitzen eine deutlich höhere Persistenz im Boden als die Ausgangssubstanz. Dies wurde für Metabolit B von *OTTO* (1990) anhand von DT_{50} -Werten belegt. Die Ursache der großen Widerstandsfähigkeit gegenüber einem mikrobiellen Abbau scheint in der Konstitution des Moleküls zu liegen. Nach *KNACKMUSS* (1975; 1976) werden aromatische Verbindungen, die eine Aminogruppe in Nachbarschaft zu einem Chlorsubstituenten aufweisen, mikrobiell nicht oder nur wenig abgebaut. Diese Beobachtung trifft für den Pyridazinonring des Chloridazonmoleküls zu.

In den Abbauprobungen mit Chloridazon (*CH3* und *CH4*) wurden nach 105 Versuchstagen in der Parabraunerde mit 49.7 % in höherem Maß nicht extrahierte Rückstände gefunden als in der Pseudogley-Braunerde mit 39.4 % der applizierten ^{14}C -Aktivität (Tab. 30, Seite 87). Jeweils vergleichbare Anteile sind in den Fulvosäuren und im Humin festgelegt und nur ein kleiner Teil in den Huminsäuren. Ca. 60 % der nicht extrahierten ^{14}C -Aktivität befinden sich in den Fraktionen der höhermolekularen organischen Substanz, den Huminsäuren und dem Humin. Auch in den Lysimeterversuchen - 187 Tage nach Applikation - ist die nicht extrahierte Radioaktivität (Summe der analysierten Bodenschichten) in der Parabraunerde höher als in der Pseudogley-Braunerde (Tab. 16, Seite 59), allerdings ist das Niveau um 17 % des applizierten Radiokohlenstoffs höher als in den Abbauprobungen. Hierfür können die längere Verweilzeit im Lysimeterboden oder die unterschiedlichen Umweltbedingungen verantwortlich sein. Die Verteilung der nicht extrahierten ^{14}C -Aktivität zwischen den Fraktionen der organischen Substanz entspricht nur in der 0-5 cm-Krumschicht der in den Abbauprobungen geschilderten Situation. Mit zunehmender Tiefe der Bodenschicht verschiebt sich die Relation zugunsten der in den Fulvosäuren gebundenen sowie zu Lasten der in den Huminsäuren und im Humin festgelegten Radioaktivität. Dies ist übertragbar auf alle Beprobungen beider Böden und ist exemplarisch für die letzte Pro-

benahme in Abbildung 9 auf Seite 60 dargestellt. Die Verlagerung des Radiokohlenstoffs mit der Bodenlösung ist scheinbar eng an die der Fulvosäuren gekoppelt. Dies bedeutet, daß die Verlagerung der ^{14}C -markierten Verbindungen zwar nicht die Menge der nicht extrahierten Rückstände, aber deren Zusammensetzung beeinflusst. Offensichtlich findet vor allem in der obersten Schicht der Ackerkrume eine intensive Einbindung der applizierten ^{14}C -markierten Verbindungen in die organische Bodensubstanz, vor allem in die stabileren Fraktionen der Huminsäuren und des Humins statt. Durch Untersuchungen von *SOMASUNDARAM* et al. (1987) und *HAIDER* (1985) ist bekannt, daß infolge erhöhter mikrobieller Tätigkeit (z.B. oberste Schicht der Ackerkrume) mehr gebundene Rückstände gebildet werden können.

Die nicht extrahierte Radioaktivität ist bei der abschließenden Bodenentnahme in der Parabraunerde um 10 % sowie in der Pseudogley-Braunerde um 15 % der applizierten Radioaktivität niedriger als zum Zeitpunkt der Zuckerrübenernte nach 187 Versuchstagen (Tab. 16, Seite 59). Die Ergebnisse sind bei der Pseudogley-Braunerde durch ^{14}C -Aktivitätsverlagerung beeinflusst. Dies zeigt sich an der überproportionalen Abnahme des in den Fulvosäuren gebundenen Radiokohlenstoffs. In der Parabraunerde ändert sich die Relation der Fraktionen des gebundenen Rückstands nicht.

Die insgesamt hohen gebundenen, nicht extrahierten Rückstände weisen darauf hin, daß den Bindungsprozessen im Boden eine herausragende Bedeutung zukommt. In Sorptionsversuchen von *FUSI* et al. (1976) und *STREIBIG* (1982) konnte die adsorbierte Wirkstoffmenge zwar vollständig desorbiert werden, aber bei längerer Verweilzeit ist durchaus eine stärkere Bindung denkbar. Neben Fragmenten des Chloridazon (z.B. $^{14}\text{CO}_2$) können auch die Metaboliten in die organische Bodensubstanz eingebunden wurden. Der Aminogruppe, die Bestandteil des Chloridazon sowie seiner Metaboliten ist, könnte eine besondere Bedeutung zukommen. So wurde von verschiedenen Autoren (*HSU* und *BARTHA*, 1976; *GERSTL* und *HELLING*, 1985; *CALVET*, 1989) die Fähigkeit dieser funktionellen Gruppe beschrieben, kovalente Bindungen mit Strukturen der organischen Substanz einzugehen. Eine Ionenbindung, wie sie von *HANCE* (1969), *STEVENSON* (1972) und *KHAN* (1978) als Adsorptionsursache für s-Triazine und Amitrol infolge einer Protonierung der Aminogruppe diskutiert wurde, ist ebenfalls möglich. Sie ist aber unter den Bedingungen eines neutralen pH-Werts des Bodens eher unwahrscheinlich. Allerdings könnte das Vorhandensein von Mikrobezirken mit niedrigem pH-Wert diesem Bindungsmechanismus eine gewisse Bedeutung zukommen lassen. Nach *HAIDER* (1985) sind dies kleine räumlich begrenzte Einheiten z.B. der innere Bereich von Bodenaggregaten, in dem vollkommen andere Bedingungen vorherrschen als im umgebenden Boden.

5.1.2.2 Das Chloridazon-Abbauprodukt Metabolit B

In den Abbauprobeversuchen mit [^{14}C]Metabolit B in der Parabraunerde sind der Verlauf und die Höhe der Mineralisation der verschiedenen Varianten sehr unterschiedlich: Die Radioaktivität, die in Winterweizenstroh eingebunden (Variante *MB1*) und zu ca. einem Viertel (Kapitel 4.1.2.1) als Metabolit B charakterisiert werden konnte, wird aus dem Boden zunächst in hohen, dann in kontinuierlich abnehmenden Raten als $^{14}\text{CO}_2$ bis zur Endsumme von 18.8 % der applizierten ^{14}C -Aktivität nach 80 Inkubationstagen freigesetzt (Tab. 28, Seite 84 und Abb. 16, Seite 85). Die Mineralisation der Variante *MB2+S* (Metabolit B-Abbau nach Einmischen von Stroh) erreicht mit 18.2 % ein vergleichbares Niveau, jedoch treten die höchsten Abbauraten nach ca. 20 Tagen auf. Der Metabolit B-Abbau ohne Stroh (*MB1-S*) weist eine ähnliche Charakteristik wie *MB2+S* auf, allerdings sind die maximalen Mineralisationsraten deutlich schwächer ausgeprägt und die $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung beträgt in der Summe nur 8.5 % des applizierten Radiokohlenstoffs. Die Zugabe von Stroh (*MB1* und *MB2+S*) führt zu einer Verdopplung der Mineralisation im Vergleich zur Variante ohne Stroh (*MB1-S*). Dieser Effekt ist auf eine dreifach erhöhte mikrobielle Tätigkeit durch das Stroh zurückzuführen, die für diesen Versuch in Parallelansätzen mit Hilfe der DMSO-Reduktions-Methode von *BIERTH* (1993) bestimmt wurde. Auch *DOMSCH* (1992) zeigte anhand verschiedener Beispiele (Diallat, Triallat, Chlorsulfuron, Metamitron und Metsulfuron) eine positive Korrelation zwischen Biomasse und verschiedenen Abbauparametern auf.

Die im Stroh inkorporierte ^{14}C -Aktivität (*MB1*) ist für einen mikrobiellen Abbau sehr schnell verfügbar. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit Untersuchungen von *BURAUER* und *FÜHR* (1988) mit in Mais eingelagerten Rückständen von Simazin und Bentazon. Die Zugabe von Stroh beschleunigt ebenfalls die Mineralisierung des Metabolit B (*MB2+S*) im Vergleich zur Variante ohne Stroh (*MB2-S*). Dieser Effekt wird von *AZAM* et al. (1988) für Methabenzthiazuron bestätigt, während er von *BURAUER* und *FÜHR* (1988) für Simazin und Bentazon sowie von *GERSTL* und *HELLING* (1985) für Parathion nicht festgestellt wird. Offenbar liegt eine unterschiedliche Verfügbarkeit der ^{14}C -markierten Verbindungen für eine Mineralisierung vor, so daß die Wirkung einer Strohdüngung auf die $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung aus dem Boden bei verschiedenen Wirkstoffen sowie Markierungspositionen nicht einheitlich ist.

Wenn die Metabolit B repräsentierende Radioaktivitätsmenge zugrunde gelegt wird, dann kann bei den Varianten mit Strohzusatz (*MB1* und *MB2+S*) ca. ein Drittel davon als Metabolit B nach 80 Inkubationstagen dünnschichtchromatographisch bestimmt werden (Tab. 29, Seite 86). Es besteht also kein Unterschied hinsichtlich der Wiederfindung der Ausgangssubstanz zwischen der inkorporierten (*MB1*) und der in den Boden direkt einge-

gemischten Form (*MB2 + S*). Gleiches gilt für die Umwandlung in Metabolit B-1 auf der Basis der als Metabolit B applizierten ^{14}C -Aktivität, die ca. 2.4 % beträgt. In der Variante ohne Strohzusatz ist noch ein höherer Anteil der Ausgangsverbindung, und zwar 43.7 % des applizierten Radiokohlenstoffs (Tab. 29, Seite 86), vorhanden, und der Anteil von Metabolit B-1 ist mit 1.6 % geringer als in den Varianten mit Strohzusatz. Auch hier wird der Einfluß einer durch Strohdüngung verstärkten mikrobiellen Tätigkeit deutlich, von dem auch *HURLE* (1982), *CHENG* et al. (1975), *WOLF* und *MARTIN* (1975) sowie *HANCE* (1973) für verschiedene Wirkstoffe berichten. Diese Wirkung einer Strohdüngung wird auch als 'priming effect' bezeichnet.

Der nicht extrahierbare Rückstand der [^{14}C]Metabolit B-Applikation ist in den Varianten mit Strohzusatz (*MB1* und *MB2 + S*) mit 53 bis 57 % der applizierten Radioaktivität höher als in der Variante ohne Stroh (*MB2-S*) mit 46 % (Tab. 30, Seite 87). Die Einbindung der Radioaktivität in das Pflanzenmaterial (*MB1*) bewirkt eine stärkere Einlagerung des Radiokohlenstoff in die stabileren Kohlenstofffraktionen der Huminsäuren und des Humins. Dies war zu erwarten, da ca. die Hälfte der im Stroh detektierten Radioaktivität als nicht extrahierter Rückstand bestimmt wurde.

In den Abbauprobungen mit Chloridazon ist die Mineralisation geringer als in den mit Metabolit B ohne Strohzusatz (Tab. 27, Seite 83 und Tab. 28, Seite 84). Beide Moleküle waren in der gleichen Position des Pyridazinonrings radioaktiv markiert (Kapitel 3.1.1), d.h. für eine Freisetzung als $^{14}\text{CO}_2$ mußte der Heterozyklus gespalten werden. Die langsamere Mineralisation des Chloridazon läßt sich dadurch erklären, daß vor der Mineralisation des Pyridazinonrings erst die Abspaltung des Phenylrings erfolgen muß. Hingegen konnte Metabolit B direkt mikrobiell angegriffen werden. Der geringere Rückstand an Metabolit B-1 im Chloridazon-Abbauprobung (*CH3*) nach 105tägiger Inkubation mit 0.8 % im Vergleich zur entsprechenden Metabolit B-Studie (*MB2-S*) mit 1.6 % der applizierten Radioaktivität 80 Tage nach Applikation (Tab. 29, Seite 86) ist auf die gleiche Ursache zurückzuführen, und zwar auf die Anwesenheit des Metabolit B im Boden.

5.1.2.3 Der Herbizidwirkstoff 2,4-DP-P

Die Mineralisation des Herbizidwirkstoffs 2,4-DP-P erreicht nach 105 Inkubationstagen in der Parabraunerde (*DP3*) 62.4 % und in der Pseudogley-Braunerde (*DP4*) 57.3 % der applizierten Radioaktivität (Tab. 42, Seite 110). Die $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung ist in der Parabraunerde in den ersten sieben Tagen größer als in der Pseudogley-Braunerde (Abb. 22, Seite 109). Danach ist die Relation umgekehrt. Die höhere mikrobielle Biomasse der Parabraunerde im Vergleich zur Pseudogley-Braunerde (Tab. 3, Seite 25 und Tab. 4, Seite 26) scheint verantwortlich für den unterschiedlichen Verlauf und die Höhe der Umsetzung des Wirkstoffs

zu sein. Die Bedeutung der Biomasse für die Mineralisation von 2,4-DP wurde eindrucksvoll von *NOWAK* und *JORZIG* (1989) demonstriert. Durch Zumischung von Komposterde zu einem lehmigen Schluffboden wurde die mikrobielle Biomasse um das vierfache gesteigert. Dadurch wurde bei einer Ausgangskonzentration von $10 \mu\text{g/g}$ eine Zunahme der $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung von ca. 40 % im Referenzboden auf nahezu 100 % der applizierten ^{14}C -Aktivität im Boden mit der höchsten Beimischung von Komposterde in 28 Versuchstagen erzielt. Für die chemisch nah verwandte Verbindung 2,4-D konnten ähnlich hohe Mineralisierungsraten wie in den eigenen Untersuchungen mit 2,4-DP-P festgestellt werden. In Abbauprobversuchen mit verschiedenen Böden wurde von *WILSON* und *CHENG* (1978), *MOREALE* und *VAN BLADEL* (1980), *McCALL* et al. (1981), *FOURNIER* et al. (1981), *SEIBERT* et al. (1982) sowie von *SOULAS* et al. (1983) eine $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung von 60 bis 95 % der applizierten Radioaktivität in 50 bis 100 Versuchstagen beobachtet.

In den Lysimeterversuchen wurden 103 Tage nach Applikation in der Parabraunerde (*DP1*) 39.9 % (Tab. 34, Seite 94) und in der Pseudogley-Braunerde (*DP2*) 51.2 % (Tab. 35, Seite 95) des ausgebrachten Radiokohlenstoffs detektiert. Der Radioaktivitätsrückstand in den standardisierten Abbauprobversuchen betrug in der Parabraunerde 35.5 % und in der Pseudogley-Braunerde 39.4 % der applizierten ^{14}C -Aktivität (Tab. 43, Seite 111). Eine Übereinstimmung ist für die Parabraunerde gegeben, jedoch ist der Rückstand in der Pseudogley-Braunerde unter den optimalen Bedingungen des Abbauprobversuchs geringer als unter den Freilandbedingungen der Lysimeterstudie. Auch nach der zweiten Vegetationsperiode, 460 Tage nach Applikation, ist der Radioaktivitätsverlust in beiden Böden unterschiedlich. In der Parabraunerde nimmt die zuvor gemessene ^{14}C -Aktivität um die Hälfte auf 19.1 % (Tab. 34, Seite 94) und in der Pseudogley-Braunerde um ein Drittel auf 35.4 % (Tab. 35, Seite 95) des ausgebrachten Radiokohlenstoffs ab. Im folgenden Zeitabschnitt zwischen der zweiten und der abschließenden Probenahme, also zwischen dem Tag 460 und 776 nach Applikation, vermindert sich die Radioaktivität in der Parabraunerde nicht mehr, und in der Pseudogley-Braunerde sinkt sie auf 27.4 % der applizierten ^{14}C -Aktivität. Der ^{14}C -Aktivitätsverlust vollzieht sich nicht nur in der Zeit direkt nach der Applikation, sondern auch nach einer Phase der Wirkstoffalterung in der Parabraunerde schneller als in der Pseudogley-Braunerde. In der Parabraunerde stagniert der Abbau gealterter Rückstände nach 460 Versuchstagen auf einem niedrigen Niveau, während in der Pseudogley-Braunerde eine weitere Vegetationsperiode benötigt wird, um auf einen annähernd vergleichbaren Radioaktivitätsrückstand zu gelangen. Dies ist als Parallele zu den Abbauprobversuchen zu verstehen und beruht offenbar auf differierenden mikrobiologischen Aktivitäten der Böden. Möglicherweise hatten Umwelteinflüsse eine verstärkende Wirkung: Da sandige Böden nur in geringem Umfang verfügbares Bodenwasser speichern können (*SCHEFFER* und

SCHACHTSCHABL, 1984), ist es denkbar, daß die Bedingungen für die abbauenden Mikroorganismen - besonders im Anwendungsjahr in der 0-10 cm-Krumenschicht - nicht optimal waren. Die negative Wirkung einer erhöhten Wasserspannung wurde von PARKER und DOXTADER (1983) für die 2,4-D-abbauenden Bakterien gezeigt. Der Einfluß der Bodenfeuchte auf die Abbaugeschwindigkeit und Persistenz wurde von WALKER und ALLEN (1984) sowie von WALKER (1987) ausführlich beschrieben.

In den Abbauprobversuchen DP3 und DP4 konnte nach 105 Inkubationstagen 2,4-DP-P im Boden bei einer Bestimmungsgrenze von 0.0001 µg/g (Tab. 10, Seite 47) nicht mehr festgestellt werden (Tab. 43, Seite 111). Die Rückstandsgehalte von 2,4-DP im Boden wurden von HANCE (1979), SMITH (1978) sowie ALTOM und STRITZKE (1973) in Abbauprobversuchen über einen Zeitraum von maximal 40 Tagen beobachtet. Nach 15 Versuchstagen wurden von 5 µg/g Anfangskonzentration 0.06 bis < 0.01 µg/g (HANCE, 1979), nach 35 Tagen von 2 µg/g nur in einem von drei Böden 11 % als Ausgangssubstanz (SMITH, 1978) und nach 40 Tagen von mehr als 3 µg/g Anfangskonzentration 0.1 bis 0.3 µg/g (ALTOM und STRITZKE, 1973) wiedergefunden. Unter der Voraussetzung, daß die Bestimmungsgrenze von 0.0001 µg/g bei Beendigung der Abbaustudien überschritten wurde, kann ein DT₅₀-Wert von ca. 8 Tagen kalkuliert werden. Diese Überlegung ermöglicht die Aussage, daß die eigenen Ergebnisse zumindest theoretisch mit den von SMITH (1978) sowie ALTOM und STRITZKE (1973) errechneten DT₅₀-Werten von 8 bis 12 Tagen in Einklang zu bringen sind. In den Lysimeterversuchen konnte der Wirkstoff 2,4-DP-P dünn-schichtchromatographisch mit 0.54 % der applizierten Radioaktivität in der Parabraunerde (Tab. 34, Seite 94) und 0.47 % in der Pseudogley-Braunerde (Tab. 35, Seite 95) charakterisiert werden. Dies stellt trotz des äußerst niedrigen Niveaus der Rückstände einen Gegensatz zu den Abbauprobversuchen dar. Auch bei den Bodenprobenahmen 460 sowie 776 Tage nach Applikation werden positive Befunde des Wirkstoffs in beiden Böden erzielt (Tab. 34, Seite 94 und Tab. 35, Seite 95). Im Vergleich zur ersten Probenahme, 103 Tage nach Applikation, nimmt die 2,4-DP-P repräsentierende ¹⁴C-Aktivität in der Parabraunerde um den Faktor 5 auf 0.12 % und in der Pseudogley-Braunerde um den Faktor 8 auf 0.06 % des ausgebrachten Radiokohlenstoffs bei der abschließenden Beprobung ab. Eine eingehendere Diskussion zum Auftreten von geringfügigen Rückständen der Ausgangssubstanz erfolgt im Kapitel 5.2 zusammen mit ähnlichen Befunden beim Wirkstoff Chloridazon.

Sowohl in den Abbauprob- als auch in den Lysimeterstudien war der Nachweis von 2,4-Dichlorphenol nicht möglich (Tab. 43, Seite 111, Tab. 34, Seite 94 und Tab. 35, Seite 95). Auch in der Literatur ist das Auftreten von 2,4-Dichlorphenol als Abbauprodukt des 2,4-DP oder des 2,4-DP-P im Boden noch nicht beschrieben worden. Andererseits wurde schon mehrfach die Metabolisierung des 2,4-D zu 2,4-Dichlorphenol im Boden beobachtet (OU et al., 1978; OU, 1984; SMITH, 1985; SMITH und AUBIN, 1991a). SMITH (1985) führt den

Befund auf die spezifischen Bedingungen des Gefäßversuchs zurück und hält ein Auftreten unter Freilandbedingungen für unwahrscheinlich. Wenn 2,4-Dichlorphenol dem Boden direkt zugeführt wird, ist nach *BAKER* et al. (1980) selbst bei Temperaturen von 0 und 4 °C nach 14 Tagen nur noch ein Fünftel der Ausgangskonzentration festzustellen.

Die im Boden verbliebene ^{14}C -Aktivität lag zu 85 bis 90 % (Abbauversuche *DP3* und *DP4* nach 105 Inkubationstagen: Tab. 43, Seite 111) bzw. zu ca. 95 % (Lysimeterversuche *DP1* und *DP2* 103 Tage nach Applikation: Abb. 18, Seite 96) in Form gebundener, nicht extrahierbarer Rückstände vor. Sie betrug ca. ein Drittel des applizierten Radiokohlenstoffs mit Ausnahme von 44.3 % im Lysimeterversuch mit der Pseudogley-Braunerde (Tab. 43, Seite 111 und Tab. 36, Seite 97). Das Niveau der Rückstände ist vergleichbar mit Ergebnissen von *SEIBERT* et al. (1982) für 2,4-D. In der Parabraunerde wurde mehr Radioaktivität in die stabile Huminfraction eingebunden als in der Pseudogley-Braunerde, während die Relation bei dem in den Huminsäuren festgelegten Radiokohlenstoff umgekehrt ist. Unter den Bedingungen des Lysimeterversuchs wurde in der Pseudogley-Braunerde (*DP2*) ein höherer Rückstand gebundener Radioaktivität von ca. 12 % der applizierten ^{14}C -Aktivität (vgl. Tab. 36, Seite 97 mit Tab. 43, Seite 111) festgestellt als unter denen des Abbaupversuchs (*DP4*). Diese Differenz führt allerdings nicht dazu, daß der relative Anteil der einzelnen Fraktionen verschoben wird.

Im Vergleich der Bodenprobenahmen 103 und 460 Tage nach Applikation vermindert sich im Lysimeterversuch die gebundene, nicht extrahierte Radioaktivität in beiden Böden um 15 % des ausgebrachten Radiokohlenstoffs (Tab. 36, Seite 97). Die relative Abnahme ist in der Pseudogley-Braunerde aufgrund des höheren Ausgangsniveaus geringer. In der Parabraunerde verändert sich der gebundene Rückstand sowie dessen Zusammensetzung im Vergleich der Probenahmen 460 und 776 Tage nach Applikation nicht mehr, während er in der Pseudogley-Braunerde um 4 % der applizierten ^{14}C -Aktivität kleiner wird. Es ist erstaunlich, daß die relative Verteilung der nicht extrahierten Radioaktivität auf die einzelnen Fraktionen sich in beiden Böden kaum ändert. Dies bedeutet, daß mit zunehmender Alterung auch die Reduzierung des gebundenen Rückstands durch Mineralisierung in allen Fraktionen erfolgt. Hierfür ist Voraussetzung, daß ein bestimmter Teil des Radiokohlenstoffs - gebunden in den unterschiedlich stabilen Fraktionen der organischen Substanz - mikrobiellen Angriffen in vergleichbarer Weise zugänglich ist. Aus der Literatur sind verschiedene Bindungsmechanismen - auch für 2,4-Dichlorphenol - bekannt: Nach *GHORAYSHI* und *BERGSTRÖM* (1991) ist die Sorption von 2,4-DP an die organische Substanz des Bodens gering. *KHAN* (1973) schloß aus seinen Versuchen mit dem Wirkstoff 2,4-D und Huminsäuren, daß organische Komplexe durch Anlagerung oder durch Einlagerung in Zwischenräume der Huminsäuren gebildet werden können. Von *KHAN* (1974) wurde ebenfalls die Adsorption von 2,4-D an organomineralische Komplexe, gebildet aus

bodenbürtigen Fulvosäuren und Montmorillonit, beobachtet. 2,4-Dichlorphenol wird von *HELWEG* (1987a) sowie *BOYD* und *KING* (1984) eine höhere Neigung zur Sorption an organische Bodenbestandteile zugesprochen. Möglicherweise findet mit der Nutzung der Seitenkette der Phenoxycarbonsäuren durch Mikroorganismen schon eine Festlegung an die organische Substanz statt, an die sich weitere Umwandlungsprozesse anschließen. Nach *BOYD* et al. (1989) kann 2,4-Dichlorphenol über die ionisierbare Hydroxylgruppe an die organische Substanz sorbiert oder durch eine enzymatisch induzierte Bindung mit Bestandteilen der organischen Substanz polymerisiert werden. Der Vorgang der Polymerisierung von 2,4-Dichlorphenol wurde ausführlich von *BOLLAG* und *BOLLAG* (1990), *DEC* et al. (1990) sowie *DEC* und *BOLLAG* (1988) untersucht. *POGANY* et al. (1990) erzeugten zellwandgebundene Rückstände von [^{14}C]2,4-Dichlorphenol durch Inkubation der chemischen Substanz mit lebenden Zellen in einer Flüssigkultur. Ein anschließender Abbauprobeversuch von 200 Tagen zeigte, daß die zellwandgebundene ^{14}C -Aktivität bis zu 16 % im Boden mineralisiert wurde, bis zu 7 % aus dem Boden extrahierbar war und zu 77 bis 83 % noch als gebundener Rückstand vorlag. *STOTT* et al. (1983) sowie *SMITH* und *MUIR* (1980) leiten aus ihren Untersuchungen von gebundenen Rückständen einer 2,4-D-Applikation ab, daß in erster Linie Fragmente der Ausgangssubstanz wie z.B. $^{14}\text{CO}_2$ eingebunden werden. Es sind sicherlich mehrere der beschriebenen Vorgänge an der Ausprägung der Rückstandssituation nach [^{14}C]2,4-DP-P-Applikation im Abbau- wie im Lysimeterversuch beteiligt. Welcher Vorgang letztendlich für die Rückstandssituation und deren Veränderung mit zunehmender Alterung verantwortlich ist, läßt sich aus den vorliegenden Untersuchungen nicht beantworten.

5.1.3 Verlagerung von ^{14}C -markierten Substanzen und Auswaschung mit dem Sickerwasser

In den Lysimeterstudien mit Chloridazon und 2,4-DP-P wurde das Sickerwasser auf den Gehalt gelöster Kohlenstoffverbindungen untersucht. Es wurden die Konzentrationen des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) und des gesamten anorganischen Kohlenstoffs (TIC) bestimmt. Beide ergeben in der Summe den Gehalt an Gesamt-Kohlenstoff (TC). Dabei traten Unterschiede im Niveau und in der Zusammensetzung des Austrags zwischen den Bodentypen (Tab. 22, Seite 74 und Tab. 38, Seite 102) auf: Der Austrag an TC mit dem Sickerwasser war in der Parabraunerde mit durchschnittlich 46 (*CH1*) und 47 mg/l (*DP1*) höher als in der Pseudogley-Braunerde mit 27 (*CH2*) und 30 mg/l (*DP2*). In der Parabraunerde machte der TIC durchschnittlich mehr als 90 % des Kohlenstoffaustrags aus, in der Pseudogley-Braunerde nur 11 (*CH2*) bis 25 % (*DP2*). Es ist offensichtlich, daß in der Parabraunerde mehr Kohlenstoff mit dem Bodenwasser bis in 1.1 m Tiefe des Lysimeters transportiert wird, dies jedoch in anorganischer Form, d.h. als Endprodukt der Um-

setzung der organischen Bodensubstanz sowie abgestorbener Pflanzen. In der Pseudogley-Braunerde erfolgt die Verlagerung überwiegend als gelöster organischer Kohlenstoff (DOC). Nach THURMAN (1985) wird der DOC-Gehalt der Bodenlösung vor allem durch mikrobiellen Abbau und Sorption während der Translokation vermindert. Damit ist nach PRINTZ (1991) eine relative Abnahme der hochmolekularen und eine relative Zunahme der niedermolekularen Verbindungen am gelösten Kohlenstoff verbunden. Bei der Passage des Bodenwassers wird offenbar in der Parabraunerde der DOC in höherem Maß als in der Pseudogley-Braunerde abgebaut bzw. fixiert. Als bestimmende Bodenparameter sind u.a. die mikrobielle Aktivität (Kapitel 4.5), der Gehalt der organischen Substanz (besonders im Unterboden) sowie die Kationen-Austauschkapazität zu nennen (Kapitel 3.2.1). Der Einfluß des Bodens auf Menge und Zusammensetzung der nativen Kohlenstoffverbindungen im Bodenwasser bzw. Sickerwasser ist übertragbar auf gelöste organische Fremdstoffe, wie dies von MATTHESS (1984) beschrieben wurde.

5.1.3.1 Verlagerung der [^{14}C]Chloridazon-Rückstände im Boden

Während der Studiendauer von 2 Jahren läßt sich die Muttersubstanz Chloridazon nur in geringen Mengen ($< 1\%$ des ausgebrachten ^{14}C -Kohlenstoffs) in den Bodenproben beider Lysimeter nachweisen (Tab. 14, Seite 57 und Tab. 15, Seite 58). Bei der ersten Probenahme, 187 Tage nach Applikation, wurde Chloridazon nur in den oberen 5 cm der Krumschicht gemessen. Bei Studienende waren 0.3% der applizierten ^{14}C -Aktivität als Wirkstoff, bedingt durch Bodenbearbeitungsmaßnahmen, in den oberen 20 cm detektierbar. Ein Transport mit der Bodenlösung scheint hierbei vernachlässigbar, da Chloridazon in Freilandstudien eine geringe Mobilität aufweist (SMITH und MEGGITT, 1970b; DREWES und BLUME, 1976 sowie PESTEMER und MALKOMES, 1983). Entscheidenden Einfluß auf die Festlegung von Chloridazon hat der Humusgehalt des Bodens (DOHERTY und WARREN, 1969; LAUSS, 1975), der Gehalt an austauschbarem Calcium (STREIBIG, 1980) sowie die Bodenazidität (OSTROWSKI, 1969). Der Tongehalt spielt eher eine untergeordnete Rolle. Die unterschiedlichen Parameter der Böden (z.B. Kationenaustauschkapazität und Basensättigung - Tab. 3, Seite 25 und Tab. 4, Seite 26) scheinen unter den Bedingungen des Lysimeterversuchs keinen Einfluß auf die Mobilität des Wirkstoffs im Boden zu haben.

Ein Austrag des Wirkstoffs mit dem Sickerwasser war nur in der Parabraunerde, und zwar bei der ersten Sickerwasserentnahme am 13.06.89 (48 Tage nach Applikation) mit einer Konzentration von $0.05\text{ }\mu\text{g/l}$ (Tab. 23, Seite 77), zu verzeichnen. Die Chloridazon repräsentierende ^{14}C -Aktivität macht $< 0.001\%$ des ausgebrachten Radiokohlenstoffs aus. In den Sickerwässern der Pseudogley-Braunerde wurde kein positiver Befund von Chloridazon registriert (Tab. 24, Seite 78). Das einmalige Auftreten direkt nach der Applikation im

Sickerwasser der Parabraunerde legt den Schluß nahe, daß der Wirkstoff mit dem Bodenwasser in einer sogenannten Makropore verlagert wurde, da Chloridazon bei der ersten Bodenprobenahme nur in der 0-5 cm-Krumenschicht (Tab. 14, Seite 57) vorhanden war. Bei einer schnellen Tiefenverlagerung finden keine nennenswerten Sorption- oder Abbauprozesse der gelösten Substanzen im Boden statt, so daß diese Verbindungen unverändert in den Unterboden gelangen können (BECHER, 1985). Nach BEVEN und GERMANN (1982) sind Makroporen Regenwurmröhren, Wurzelgänge oder Bodenrisse (besonders in tonigen Böden) und können nach EDWARDS et al. (1988) eine Tiefe von mehreren Metern erreichen. Dieses Phänomen des 'preferential flow' oder 'bypass flow' wurde für verschiedene gelöste Substanzen von SEYFRIED und RAO (1987), PRIEBE und BLACKMER (1989), EVERTS et al. (1989), SINGH und KANWAR (1991) sowie CZAPAR et al. (1992) beschrieben.

Ein vollkommen anderes Bild ergibt sich bei der Betrachtung des Verlagerungsverhaltens des Metaboliten B. Da Chloridazon in den ersten 187 Versuchstagen in der 0-5 cm-Bodenschicht verblieb, ist daraus zu schließen, daß sich der Umbau zu Metabolit B in der obersten Krumenschicht vollzogen hatte. Mit der Umwandlung ging eine Änderung der Mobilität einher, die dazu führte, daß bei der ersten Bodenprobenahme, 187 Tage nach Applikation, in der Parabraunerde (CH1) 17.9 % (Tab. 18, Seite 63) und in der Pseudogley-Braunerde (CH2) 40.2 % (Tab. 19, Seite 64) des ausgebrachten Radiokohlenstoffs als Metabolit B unterhalb der 0-5 cm-Bodenschicht festgestellt werden konnte. Metabolit B wurde in höherem Maß in der obersten Bodenschicht der Parabraunerde festgehalten als in der Pseudogley-Braunerde. Bei der abschließenden Bodenprobenahme, 751 Tage nach Applikation, ist eine Reduktion der Metabolit B-Konzentrationen in den Schichten des Oberbodens festzustellen, die auf Abbau-, Bindungs- und vor allem Verlagerungsprozesse zurückzuführen ist. In besonderer Deutlichkeit ist das Phänomen an der Verteilung der Metabolit B-repräsentierenden Radioaktivität zwischen Oberboden (0-40 cm) und Unterboden (40-110 cm) zu erkennen (Tab. 18, Seite 63 und Tab. 19, Seite 64): Das Verhältnis ist in der Parabraunerde mit 20 zu 1 % weiter als in der Pseudogley-Braunerde mit 15 zu 6 % des applizierten Radiokohlenstoffs.

Wie lassen sich die Unterschiede in der Mobilität zwischen Ausgangssubstanz und Abbauprodukt erklären? Nach OTTO (1990) unterscheiden sich die K_{oc} -Werte von Chloridazon mit 38 und Metabolit B mit 25 nur wenig voneinander. Daher ist für beide Substanzen nach einer Einteilung des DVWK (DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU, 1989) eine 'sehr geringe' Sorption an organischen Bodenbestandteilen zu erwarten. Die Verfügbarkeit für eine Verlagerung im Boden ist natürlich für Metabolit B aufgrund seiner deutlich höheren Persistenz größer als für Chloridazon. Außerdem scheint es im Boden zu einer Bindung des Metaboliten B an Fulvosäuren zu kommen (Tab. 17,

Seite 61). Dies wurde für Chloridazon nicht festgestellt. Möglicherweise wird Metabolit B, gebunden an Fulvosäuren, im Boden verlagert. Ein Indiz hierfür ist der zunehmende Anteil der in den Fulvosäuren gebundenen Radioaktivität im Vergleich zu dem in den Huminsäuren und Humin festgelegten Radiokohlenstoff, der in den Schichten des Oberbodens mit zunehmender Profiltiefe zu beobachten ist (Tab. 16, Seite 59 und Abb. 9, Seite 60). Ein beschleunigter Transport von Fremdstoffen im Unterboden zusammen mit gelöster organischer Bodensubstanz wurde von *CARON* und *SUFFET* (1989), *McCARTHY* und *ZACHARA* (1989) sowie *BENGTSOON* et al. (1987) mit hydrophoben Testsubstanzen festgestellt. Am Beispiel des Herbizids Quinmerac wurde der Transport auch für eine hydrophilere Substanz nachgewiesen (*KÖGEL-KNABNER* und *KNABNER*, 1991; *DESCHAUER* und *KÖGEL-KNABNER*, 1992). Für 2,4-D wurde eine herabgesetzte Toxizität infolge einer Bindung an gelöste organische Bodensubstanz festgestellt (*WELP*, 1989). Andererseits können gelöste Fulvo- und Huminsäuren auf ihrem Transport an mineralische Oberflächen gebunden werden und dienen ihrerseits als Sorptionsplätze für Fremdstoffe (*KEOLEIAN* und *CURL*, 1989; *MURPHY* et al., 1992).

Nach 296 Tagen (*CH1*) bzw. 252 (*CH2*) kann der erste Nachweis von Metabolit B im Sickerwasser geführt werden (Tab. 23, Seite 77 und Tab. 24, Seite 78). Insgesamt wird der Metabolit B aus der Pseudogley-Braunerde mit 5.50 % der applizierten ¹⁴C-Aktivität stärker ausgetragen als aus der Parabraunerde mit 0.22 %. Dies ist Ausdruck der unterschiedlichen Verlagerungsgeschwindigkeit in den Böden. Kombiniert man die mit den Fulvosäuren assoziierte Verlagerung des Metaboliten B mit einem sechsfach höheren Austrag an gelöstem organischen Kohlenstoff in der Pseudogley-Braunerde im Vergleich zur Parabraunerde (Tab. 22, Seite 74), so kann damit ein Teil des Unterschieds im Verlagerungs- und Auswaschungsverhalten erklärt werden. Weiterhin kann ein im Unterboden höherer Humusgehalt auf die Mobilität des Metaboliten B in der Parabraunerde retardierend wirken.

Anders als bei Metabolit B, bei dem der Ort der Bildung mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die 0-5 cm-Bodenschicht (keine nachweisbare Verlagerung von Chloridazon) festgelegt werden kann, ist die Methylierung zu Metabolit B-1 überall dort zu erwarten, wo Metabolit B vorhanden ist. Deshalb sind die Prozesse der Umwandlung und der Verlagerung beim Metaboliten B-1 nicht genau voneinander zu trennen. Die Bilanzierung des Rückstands an Metabolit B-1 zeigt, daß in Boden und Sickerwasser ein vergleichbares Niveau von 2.0 % in der Parabraunerde und 1.9 % des ausgebrachten Radiokohlenstoffs in der Pseudogley-Braunerde besteht (Tab. 25, Seite 81). Die Verlagerung und Auswaschung des Metaboliten B-1 weist Parallelen zu der des Metaboliten B auf: Die Verlagerung ist in der Pseudogley-Braunerde stärker ausgeprägt als in der Parabraunerde (vgl. Tab. 18, Seite 63 mit Tab. 19, Seite 64). Dadurch ist auch im Sickerwasser der Pseudogley-Braunerde ein

höherer Rückstand an Metabolit B-1 von insgesamt 0.25 % (Tab. 24, Seite 78) als in dem der Parabraunerde mit nur 0.01 % (Tab. 23, Seite 77) der applizierten ^{14}C -Aktivität zu verzeichnen. Die Relation der Radioaktivität, die auf der einen Seite Metabolit B und auf der anderen Seite Metabolit B-1 repräsentiert, beträgt sowohl im Boden als auch im Sickerwasser 10 bis 30/1. Demnach ist die Mobilität des Metaboliten B-1 der von Metabolit B vergleichbar.

Der Anteil säureflüchtiger Verbindungen im Sickerwasser ist bei beiden Böden gering: 0.02 % des applizierten Radiokohlenstoffs in der Parabraunerde (*CH1*) und 0.04 % in der Pseudogley-Braunerde (*CH2*) (Tab. 23, Seite 77 und Tab. 24, Seite 78). In Relation zum Gesamtaustrag an Radioaktivität bedeutet dies 6.0 % für *CH1* und 0.6 % für *CH2* (Abb. 15, Seite 79). Auch die Bestimmung der gelösten Kohlenstoffverbindungen im Sickerwasser ergab in der Parabraunerde mehr anorganischen Kohlenstoff als in der Pseudogley-Braunerde (Tab. 22, Seite 74).

5.1.3.2 Verlagerung der [^{14}C]2,4-DP-P-Rückstände im Boden

Die Umwandlung des 2,4-DP-P im Boden verlief sehr intensiv. Unterhalb der Bodenschicht von 0-10 cm konnten nach 103 Versuchstagen in der Parabraunerde (*DP1*) 0.02 % der applizierten ^{14}C -Aktivität sowie in der Pseudogley-Braunerde (*DP2*) 0.17 % dünnstschichtchromatographisch bestimmt werden (Tab. 34, Seite 94 und Tab. 35, Seite 95). Auf der Grundlage der Literatur, die dem Wirkstoff 2,4-DP anhand von Laborstudien (*JERNLÅS*, 1990), Lysimeterversuchen (*BERGSTRÖM*, 1990; *BERGSTRÖM*, 1992) und Untersuchungen im Feld mit Drainage (*GIEBL*, 1988; *KREUGER* und *BRINK*, 1988) eine hohe Mobilität zuschreibt, hätte eine stärkere Verlagerung des Wirkstoffs 2,4-DP-P in beiden Böden erwartet werden können. Den Versuchsbedingungen zu Beginn der Studie kommt hierbei eine besondere Bedeutung zu: Die Applikation erfolgte in einer Zeit geringer Niederschläge und eines heranwachsenden Pflanzenbestands mit hohem Wasserverbrauch, so daß in diesem Zeitraum eine Wasserbewegung und damit auch ein Wirkstofftransport in tiefere Bodenschichten zumindest gering war. Die niedrigen Sickerwassermengen der ersten Versuchsmonate belegen diese Annahme (Tab. 38, Seite 102 und Abb. 21, Seite 104). Allerdings ist es auch denkbar, daß zwar aufgrund der Niederschläge zu Studienbeginn eine Verlagerung stattgefunden hatte, daß aber intensive Abbau-, Umwandlungs- und Bindungsprozesse in der gesamten Ackerkrume eine Verlagerung in den Unterboden verhinderten. Es zeigt sich, daß offenbar der Zeitpunkt der Applikation in hohem Maß entscheidend für die Verlagerung von mobilen, aber wenig persistenten Verbindungen im Boden ist. Die Bedeutung des Zeitpunkts der Spritzung wurde für andere Pflanzenschutzmittel in Frei-

landuntersuchungen von *YON* (1992), *BLAIR* et al. (1989) und *WALKER* (1983) dargelegt, obwohl die Ergebnisse infolge differierender Umweltbedingungen nicht eindeutig sind.

Eine Verlagerung der Ausgangssubstanz ist auch nach 460 und 776 Versuchstagen in beiden Böden nicht festzustellen (Tab. 34, Seite 94 und Tab. 35, Seite 95). Dies konnte auf der Grundlage der äußerst geringen Rückstände bei der ersten Bodenbeprobung nach 103 Tagen erwartet werden.

In der mit dem Sickerwasser ausgetragenen ^{14}C -Aktivität von 0.14 % in der Parabraunerde (*DP1*) und 0.31 % der applizierten Radioaktivität in der Pseudogley-Braunerde (*DP2*) konnte weder der Wirkstoff noch 2,4-Dichlorphenol nachgewiesen werden (Tab. 39, Seite 105 und Tab. 40, Seite 106). Die intensiven Abbau-, Metabolisierungs- und Fixierungsvorgänge im Boden sowie die spezifischen Versuchsbedingungen können hierfür eine Erklärung liefern. Folgender Versuch von *DEC* et al. (1990) sowie *BOLLAG* und *DEC* (1988) könnte einen Mechanismus beschreiben, der zum Auftreten wasserlöslicher Abbauprodukte von 2,4-DP-P im Sickerwasser beiträgt: Mit Hilfe eines Peroxidaseenzyms wurde in die organische Substanz inkorporiertes und an die organische Substanz oberflächennah gebundenes 2,4-Dichlorphenol hergestellt. Ein Versuch, in einem Flüssigmedium durch Zugabe einer Bakterienmischkultur das gebundene 2,4-Dichlorphenol freizusetzen, war für beide Bindungsformen erfolglos. Allerdings konnte durch die ^{14}C -Markierung des 2,4-Dichlorphenols gezeigt werden, daß ein Anteil von 10-40 % der eingesetzten ^{14}C -Aktivität bzw. des gebundenen 2,4-Dichlorphenols nach einer Inkubationsdauer von 10 bis 12 Wochen in wasserlöslicher Form vorlag. Diese Ergebnisse können zwar nicht direkt auf die Vorgänge im Boden übertragen werden, aber dennoch liefern sie einen Erklärungsansatz für die Verlagerung von wasserlöslichen Bestandteilen mit dem Bodenwasser sowie für das Auftreten von nicht identifizierbarer Radioaktivität im Sickerwasser der Lysimeterversuche. Nicht nur die Menge an Radiokohlenstoff im Sickerwasser, sondern auch die Gehalte an säureflüchtigem Kohlenstoff mit 0,11 % der Applikation bei *DP1* und 0,01 % bei *DP2* weisen darauf hin, daß in der Parabraunerde eine intensivere Umsetzung und Mineralisierung von 2,4-DP-P stattgefunden hat als in der Pseudogley-Braunerde.

5.2 Abschießende Gegenüberstellung und Beurteilung

Die insgesamt durch die Pflanzenkulturen aufgenommene Radioaktivität war bei Chloridazon mit ca. 2 % des applizierten Radiokohlenstoffs in der Parabraunerde (*CH1*) und 3 % in der Pseudogley-Braunerde (*CH2*) um den Faktor 10 höher als die ^{14}C -Aktivität in der Fruchtfolge der 2,4-DP-P-behandelten Lysimeter mit 0.2 (*DP1*) und 0.3 % (*DP2*) (vgl. Tab. 13, Seite 53 mit Tab. 33, Seite 91). Der Unterschied wird in der vorliegenden Untersuchung nicht durch Vor- oder Nachauflaufverfahren oder durch die differierende

Verweilzeit der Kulturen auf dem Lysimeterboden bewirkt, sondern in dominierender Weise durch das Abbau- und Umwandlungsverhalten der Wirkstoffe im Boden. Die Relation zwischen beiden Wirkstoffen bei der Radioaktivitätsaufnahme durch die Pflanze gilt mit umgekehrten Vorzeichen für die Mineralisation - gemessen in den Abbauversuchen mit Parabraunerde (*CH3* und *DP3*) und mit Pseudogley-Braunerde (*CH4* und *DP4*). So ist die Mineralisation um den Faktor 10 bei 2,4-DP-P größer als bei Chloridazon (vgl. Tab. 27, Seite 83 mit Tab. 42, Seite 110). Neben dem vollständigen Abbau zu $^{14}\text{CO}_2$ sind Prozesse der Metabolisierung für die Wurzel Aufnahme von Bedeutung. In der vorliegenden Studie ist es besonders das Chloridazon-Abbauprodukt Metabolit B, das durch seine hohe Persistenz über einen langen Zeitraum verfügbar ist.

Die Summe der Rückstände in den angebauten Kulturen legt den Schluß nahe, daß die Radioaktivität in der Pseudogley-Braunerde für die Pflanzen in höherem Maße verfügbar war als die in der Parabraunerde (Tab. 25, Seite 81 und Tab. 41, Seite 107). Diese Sichtweise täuscht, da nur die erste Nachbaukultur Winterweizen auf den Chloridazon-behandelten Lysimetern sowie der 2,4-DP-P-behandelte Sommerweizen auf der Pseudogley-Braunerde höhere Rückstände zeigen. Die in den übrigen Kulturen detektierte Radioaktivität läßt keine eindeutige Unterscheidung in Bezug auf die Bodentypen zu.

Die Abbau- und Umwandlungsprozesse können nicht direkt miteinander verglichen werden, da sie sehr spezifisch sind. Beiden Wirkstoffen ist jedoch gemeinsam, daß sie von Mikroorganismen als Kohlenstoffquelle genutzt werden können. Bei Chloridazon dient nur ein Teil des Wirkstoffmoleküls dem Energiegewinn für Mikroorganismen, während der Kohlenstoff des 2,4-DP-P-Moleküls vollständig verwertbar ist. Eine nicht zu unterschätzende Bedeutung kommt bei den Phenoxycarbonsäuren dem cometabolischen Abbau zu (SANDMANN et al., 1988). Aufgrund der mikrobiellen Beteiligung am Abbau verdient ein Aspekt besondere Erwähnung, und zwar die fördernde Wirkung einer wiederholten Anwendung auf die Geschwindigkeit des mikrobiellen Abbaus im Boden. Für Chloridazon wurde ein rascherer Abbau in Laborversuchen nach Vorbehandlung erzielt (DRESCHER, 1969 sowie DRESCHER und OTTO, 1969). Für 2,4-DP-P oder 2,4-DP ist der Effekt nicht belegt, doch für die chemisch nah verwandte Verbindung 2,4-D ist die geringere Persistenz im Boden durch mehrmalige Ausbringung von TORSTENSSON et al. (1975), KUNC und RYBAROVA (1983), SMITH et al. (1989) sowie SMITH und AUBIN (1991c) nachgewiesen. Allerdings ist die Wirkung einer Vorbehandlung auf den Abbau unter Freilandbedingungen ungewiß und nicht quantifizierbar (HARVEY, 1987; WALKER und WELCH, 1991).

Das Niveau des gebundenen Rückstands ist nach über zweijähriger Versuchsdauer bei Chloridazon mit 57.1 % der applizierten Radioaktivität in der Parabraunerde und 41.0 % (Tab. 16, Seite 59) in der Pseudogley-Braunerde höher als bei 2,4-DP-P mit 16.4 bzw.

25.0 % (Tab. 36, Seite 97). Es ist anzunehmen, daß besonders die Abbauvorgänge (WALLNÖFER et al. 1980; BOLLAG und LIU, 1990) sowie die Bindung an die organische Substanz (BARTHA, 1980; BOLLAG und LOLL, 1983) der Ausgangssubstanzen wie der Metaboliten die unterschiedliche Größenordnung beeinflussen. Am Beispiel des Chloridazon läßt sich die Bedeutung des Extraktionsverfahrens aufzeigen, da sich nach Methanol- und 0.01 M CaCl_2 -Extraktion ein unterschiedlicher nicht extrahierter Rückstand einstellte. Zudem ist die Markierungsposition (SMITH und MUIR, 1980) als mögliche Einflußgröße zu nennen. Die Wirkung des Bodentyps scheint in der vorliegenden Untersuchungen nicht einheitlich zu sein. Offensichtlich sind unterschiedliche Eigenschaften der Böden für die Rückstandsbildung verantwortlich: Bei Chloridazon liegt in der Parabraunerde ein höheres Bindungsvermögen der organischen Substanz für die Ausgangssubstanz und/oder die Metaboliten vor, die sich durch eine hohe Persistenz des radioaktiv markierten Pyridazinonrings auszeichnen. Bei 2,4-DP-P ist die höhere mikrobiologische Aktivität der Parabraunerde der entscheidende Faktor für eine stärkere Reduktion des rasch abbaubaren Wirkstoffs. Daraus folgt, daß dem Bodentyp nur hinsichtlich seiner abbau- und bindungsbestimmenden Eigenschaften, aber nicht generell ein Einfluß zugesprochen werden kann. Die Bedeutung gebundener Rückstände im Agrarökosystem wurde von KLEIN und SCHEUNERT (1982), FÜHR et al. (1985) sowie FÜHR (1987) ausführlich dargestellt.

Bei beiden Wirkstoffen wird die Radioaktivität in der Pseudogley-Braunerde in höherem Umfang im Bodenprofil verlagert (Abb. 8, Seite 55 und Abb. 17, Seite 93) sowie mit dem Sickerwasser ausgetragen (Tab. 25, Seite 81 und Tab. 41, Seite 107) als in der Parabraunerde. Verlagerungsprozesse von gelösten Verbindungen im Boden sind eng verbunden mit der Wasserbewegung im Boden (CHENG und KOSKINEN, 1986; NIELSEN et al., 1986), die unter anderem von der Wasserleitfähigkeit abhängig ist (SCHEFFER und SCHACHTSCHABL, 1984). Dieses Bodenmerkmal ist nach HELLING und GISH (1986) neben dem Gehalt an organischem Kohlenstoff in erster Linie für die Geschwindigkeit des Transports in der Bodenlösung verantwortlich. Da ein Boden mit hohem Sandanteil - wie die Pseudogley-Braunerde - eine höhere Wasserleitfähigkeit besitzt als ein Boden mit hohem Schluffanteil - wie die Parabraunerde - ist eine langsamere Verlagerung in der Parabraunerde zu erwarten. Auch der höhere Gehalt an organischem Kohlenstoff im Unterboden der Parabraunerde wirkt retardierend. Die von HELLING und GISH (1986) genannten Bodenparameter lassen also eine Einordnung der Böden hinsichtlich Verlagerung und Austrag an Radiokohlenstoff zu. Das Niveau dieser Vorgänge wird natürlich in hohem Maß von der Verfügbarkeit bestimmt, die in den Chloridazon-behandelten Lysimetern um den Faktor 36 bis 44 (mit 0.01 M CaCl_2 -extrahierbare ^{14}C -Aktivität bei Beendigung der Studien) höher ist als in den 2,4-DP-P-behandelten Lysimetern (vgl. Tab. 18, Seite 63 und Tab. 19, Seite 64 mit Tab. 37, Seite 99).

Ein Nachteil des Lysimeterversuchs besteht darin, daß bei der Bilanzierung der applizierten ^{14}C -Aktivität bei den ersten Probenahmen die vorhandene Bodenmenge zu diesem Zeitpunkt nicht bestimmt werden kann. Dies kann zu Schwankungen der Ergebnisse führen und somit auch den Vergleich zu den Abbauprobungen, in denen eine genaue Bilanzierung möglich ist, erschweren. Die Erfassung der gasförmigen Verluste durch eine Windkanalanlage, wie sie z.Z. von *STORK* (1993) am Institut für Radioagronomie des Forschungszentrums Jülich für eine Nutzung im Lysimeterversuch entwickelt wird, dürfte eine sichere Bilanzierung der ausgebrachten ^{14}C -Aktivität auch unter Freilandbedingungen ermöglichen.

In allen Lysimeterversuchen konnten nach über zweijähriger Versuchsdauer äußerst geringe Mengen der Ausgangssubstanzen im Boden gefunden werden. Es gibt nur wenige Untersuchungen, die sich mit Abbauprozessen von Pflanzenschutzmitteln in einem Konzentrationsbereich von wenigen Nanogramm je g Boden beschäftigen. *BOETHLING* und *ALEXANDER* (1979a; 1979b) untersuchten die Mineralisationsvorgänge in diesem Konzentrationsbereich in Wasser mit natürlichen Mikroorganismenkulturen. Mit abnehmender Anfangskonzentration nahm auch der prozentuale Abbau ab. Bei dem Herbizid 2,4-D blieb ab einer bestimmten Konzentration der typische exponentielle Abbau aus. Die Autoren vermuten, daß der Energiegewinn durch die Nutzung der angebotenen Kohlenstoffquelle für die Mikroorganismen zu gering war, um sich in stärkerem Maß zu vermehren. Die Mineralisation gleicht dann einem linearen cometabolischen Abbau. *HELWEG* (1987b) führt den verminderten Abbau von $0.05\text{ }\mu\text{g MCPA je g Boden}$ im Vergleich zu $5\text{ }\mu\text{g}$ auf die gleiche Ursache zurück. *PARKER* und *DOXTADER* (1982) sowie *MARTIN* und *HAIDER* (1979) kommen zu vergleichbaren Ergebnissen für den Wirkstoff 2,4-D bzw. für verschiedene Phenolverbindungen. Es läßt sich festhalten, daß die äußerst geringen Konzentrationen den Abbau vermindern, aber nicht zum Stillstand bringen.

BRUMHARD (1991) stellt im Boden Metamitron zu 0.2 % der applizierten Radioaktivität nach zweijähriger Lysimeterstudie und Methabenzthiazuron zu 3 % nach über dreijährigem Versuch fest. Der Autor nimmt an, daß die Rückstände unverändert und unzugänglich für Mikroorganismen in die organische Substanz eingelagert wurden, aber durch den Einsatz von Lösungsmitteln freigesetzt und somit analytisch erfaßbar wurden. Auf der Grundlage der eigenen Ergebnisse kann diese Annahme um einige Aspekte erweitert werden: Die Extraktion von äußerst geringen Wirkstoffmengen aus dem Boden ist nicht nur auf den Einsatz von Lösungsmitteln zu beschränken, sondern ist auch für eine Desorption mit einer simulierten Bodenlösung (0.01 M CaCl_2) gültig (Abb. 11, Seite 67). Dies ist insofern bemerkenswert, da mit einer 0.01 M CaCl_2 -Lösung nur die bioverfügbaren Verbindungen erfaßt werden sollen (*KERPEN* und *SCHLESER*, 1980; *FÜHR*, 1989). Dabei ist jedoch zu beachten, daß die eingesetzten Verfahren einen künstlichen Eingriff in die Struktur des Bodens darstellen. So werden schon durch die Probenvorbereitung (Sieben $< 2\text{ mm}$) wie

auch durch die Extraktion die größeren Aggregate des Bodens zerstört. Offensichtlich werden aufgrund der mechanischen Veränderung der Bodenstruktur geringe Wirkstoffmengen durch die Desorption erfaßt, die nicht als bioverfügbar anzusehen sind. Ihre Bedeutung für eine Verlagerung ist also zu vernachlässigen.

Das Auftreten geringer Wirkstoffmengen in den Böden der Lysimeterversuche scheint nicht auf die Situation der Abbaustudien übertragbar zu sein, wie am Beispiel des 2,4-DP-P gezeigt werden konnte. Es ist denkbar, daß neben möglichen Einflüssen der Temperatur, Bodenfeuchte, Applikation etc. die unterschiedliche Vorbereitung der Böden vor Applikation der ^{14}C -markierten Substanzen dieses Ergebnis bewirkten. Denn im Abbauersuch wurde durch Sieben ($< 2\text{ mm}$) die Struktur der Böden in höherem Maß verändert und homogenisiert als im Lysimeterversuch durch Umgraben und Saatbettbereitung. Unter den standardisierten Bedingungen des Abbauersuchs konnte wahrscheinlich keine derart stabile Einbindung der Herbizidwirkstoffe in die Bodenstrukturen erfolgen wie unter den wechselnden Bedingungen des Freiland-Lysimeterversuchs. Es wird deutlich, daß den spezifischen Versuchsbedingungen bei der Beurteilung der Ergebnisse eine entscheidende Rolle zukommt.

Die durchgeführten Untersuchungen zum Langzeitverhalten der Herbizidwirkstoffe Chlordazon und 2,4-DP-P konnten viele Fragen hinsichtlich der Umwandlung, Bindung und Verlagerung der Ausgangssubstanzen wie der Abbauprodukte unter den klimatischen Bedingungen des Versuchsstandorts beantworten. Eine eindeutige Interpretation war jedoch nicht immer möglich. Es bleiben nach wie vor Wissenslücken bestehen, die durch gezielte Laboruntersuchungen geschlossen werden müssen.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Das Langzeitverhalten der Herbizidwirkstoffe [4,5- ^{14} C]Chloridazon und [phenyl- ^{14} C]2,4-DP-P wurde in Lysimetern (1.1 m Profiltiefe) mit einer Parabraunerde (*CH1* und *DP1*) sowie einer Pseudogley-Braunerde (*CH2* und *DP2*) über einen Zeitraum von zwei Jahren unter Freilandbedingungen untersucht. Die Applikation erfolgte bei Chloridazon im Voraufbau zu Zuckerrüben und bei 2,4-DP-P im Nachaufbau zu Sommerweizen. Die notwendigen Kulturmaßnahmen wurden in den verschiedenen Fruchtfolgen Zuckerrüben-Winterweizen-Wintergerste (Chloridazon für *CH1* und *CH2*) und Sommerweizen-Wintergerste-Winterraps (2,4-DP-P für *DP1* und *DP2*) gemäß der landwirtschaftlichen Praxis durchgeführt. Zusätzlich wurden in standardisierten Versuchen Abbau, Metabolisierung und Mineralisierung der Ausgangssubstanzen in beiden Böden (Chloridazon für *CH3* und *CH4*; 2,4-DP-P für *DP3* und *DP4*) verfolgt. [4,5- ^{14} C]Metabolit B wurde aufgrund seiner besonderen Bedeutung als Chloridazon-Abbauprodukt in einer 80tägigen Abbaustudie (*MB1*, *MB2 + S* und *MB1-S*) ausschließlich in der Parabraunerde beobachtet. Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Der Rückstand an Radioaktivität in den Pflanzenkulturen war insgesamt bei den Chloridazon-behandelten Lysimetern in der Parabraunerde (*CH1*) mit ca. 2 % des applizierten Radiokohlenstoffs und in der Pseudogley-Braunerde (*CH2*) mit ca. 3 % um den Faktor 10 höher als bei den 2,4-DP-P-behandelten Lysimetern (*DP1* und *DP2*). Der Hauptteil der detektierten ^{14} C-Aktivität war bei beiden Wirkstoffen in der behandelten Kultur (Zuckerrüben bzw. Sommerweizen) und bei Chloridazon-Anwendung auch in der ersten Nachbaukultur (Winterweizen) feststellbar. Ca. ein Viertel der im Winterweizenstroh - geerntet auf der Pseudogley-Braunerde (*CH2*) - gemessenen Radioaktivität von 2.1 % des applizierten Radiokohlenstoffs repräsentierte den Metaboliten B.

2. Im Lysimeterversuch betrugen die Radioaktivitätsrückstände 187 und 751 (*CH1*) bzw. 748 (*CH2*) Tage nach [^{14} C]Chloridazon-Anwendung in der Parabraunerde (*CH1*) 104.3 bzw. 76.7 % des applizierten Radiokohlenstoffs und in der Pseudogley-Braunerde (*CH2*) 92.1 bzw. 64.4 %. Nach [^{14} C]2,4-DP-P-Behandlung wurden nach 103 und 776 Tagen in der Parabraunerde noch 39.9 bzw. 19.2 % (*DP1*) und in der Pseudogley-Braunerde 51.2 bzw. 27.4 % (*DP2*) im Boden gemessen.

In den 105tägigen Abbauprobeversuchen wurden Chloridazon in beiden Böden (*CH3* und *CH4*) zu 6 % des applizierten Radiokohlenstoffs und 2,4-DP-P zu 62.4 in der Parabraunerde (*DP3*) und 57.3 % in der Pseudogley-Braunerde (*DP4*) zu ^{14} CO₂ mineralisiert. Der Verlauf der kumulativen Abbaukurven von Chloridazon wies keine signifikanten Unterschiede der ^{14} CO₂-Freisetzung zwischen den Böden auf. Aufgrund differierender Abbaugeschwindig-

keiten des 2,4-DP-P wurden in der Parabraunerde 12 Tage und in der Pseudogley-Braunerde 32 Tage für eine 50 %ige Mineralisation benötigt.

3. Die Böden der Lysimeterstudien wurden mit Methanol (Chloridazon) und Acetonitril/Wasser (2,4-DP-P) extrahiert. Im Vergleich der ersten (187 bzw. 103 Tage nach Applikation) mit der abschließenden Probenahme nach über zwei Jahren nahm bei den Chloridazon-behandelten Lysimetern die extrahierbare Radioaktivität von ca. einem Drittel auf 13 (CH1) und 15 % (CH2) und bei den 2,4-DP-P-behandelten Lysimetern von 2.4 (DP1) und 2.8 % (DP2) auf ca. 0.6 % der applizierten ^{14}C -Aktivität ab.

Die Desorption mit einer simulierten Bodenlösung (0.01 M CaCl_2) ergab bei den Böden der Chloridazon-behandelten Lysimeter (CH1 und CH2) eine um den Faktor 1.7 bis 2.1 höhere Extrahierbarkeit der Radioaktivität als mit der Methanol-Extraktion. Bei den 2,4-DP-P-behandelten Lysimetern (DP1 und DP2) wurden nur geringfügige Unterschiede zwischen der Desorption (0.01 M CaCl_2) und der Acetonitril/Wasser-Extraktion festgestellt.

4. In den Lysimeterversuchen waren bei der ersten Probenahme (187 Tage nach Applikation) in der Parabraunerde (CH1) 0.7 % der applizierten Radioaktivität und in der Pseudogley-Braunerde (CH2) 0.3 % als Chloridazon dünnschichtchromatographisch nachweisbar. Bei Beendigung der Studien nach zwei Jahren ließen sich in beiden Böden 0.3 % als unverändertes Chloridazon bestimmen.

Unter kontrollierten Abbaubedingungen wurden nach 105 Versuchstagen in der Parabraunerde (CH3) 4.3 und in der Pseudogley-Braunerde (CH4) 8.5 % des applizierten Radiokohlenstoffs als Chloridazon charakterisiert.

5. Neben dem aus der Literatur bekannten Metaboliten B konnte ein weiteres Abbauprodukt des Chloridazon im Lysimeter- und im Abbaubersuch festgestellt und mit Hilfe der BASF AG identifiziert werden: 5-Amino-4-chlor-2-methylpyridazin-3-on (Metabolit B-1). Offenbar wird eine Methylgruppe durch mikrobielle Tätigkeit an die N(2)-Position des Metabolit B angelagert.

Metabolit B und Metabolit B-1 wurden zu 43.2 bzw. 1.3 % in der Parabraunerde (CH1) und zu 46.6 bzw. 1.2 % des applizierten Radiokohlenstoffs in der Pseudogley-Braunerde (CH2) nach 187 Versuchstagen durch eine 0.01 M CaCl_2 -Lösung erfaßt. Der Anteil des Metaboliten B an der ausgebrachten ^{14}C -Aktivität halbierte sich bis zur abschließenden Probenahme nach 751 bzw. 748 Tagen, während der des Metaboliten B-1 auf 2.0 (CH1) und 1.6 % (CH2) anstieg.

Die mit Methanol extrahierten Mengen an Metabolit B und Metabolit B-1 betrugen in den Abbaubersuchen 27.4 bzw. 0.8 % der applizierten Radioaktivität in der Parabraunerde (CH3) und 33.7 bzw. 0.9 % in der Pseudogley-Braunerde (CH4).

6. Die gebundenen, nicht extrahierten Rückstände waren 187 Tage nach [^{14}C]Chloridazon-Applikation in der Parabraunerde (*CH1*) mit 67.8 % der ausgebrachten ^{14}C -Aktivität höher als in der Pseudogley-Braunerde (*CH2*) mit 56.8 %. Bei Beendigung der Lysimeterstudien wurden noch 57.1 bzw. 41.0 % des applizierten Radiokohlenstoffs festgestellt. In den höhermolekularen Fraktionen der Huminsäuren und des Humins sind in beiden Böden ca. die Hälfte der nicht extrahierten Radioaktivität festgelegt.

Durch Reextraktion der in den Fulvosäuren erfaßten Radioaktivität (Bodenschichten von 0-30 cm Tiefe bei Beendigung der Chloridazon-Lysimeterstudien) wurden 7.1 (*CH1*) und 1.9 % (*CH2*) der applizierten ^{14}C -Aktivität als Metabolit B dünnschichtchromatographisch charakterisiert. Dies läßt auf Sorption oder eine schwache Bindung des Chloridazon-Abbauprodukts an funktionelle Gruppen der Fulvosäuren schließen.

7. Der in das Winterweizenstroh (*CH2*) inkorporierte Radiokohlenstoff wurde in einem 80tägigen Abbaubersuch mit der Parabraunerde (*MB1*) zu 18.8 % mineralisiert. Bei einer Konzentration von 0.017 μg Metabolit B je g Boden zu Studienbeginn wurden nach Inkubation 0.005 $\mu\text{g/g}$ als Ausgangssubstanz und 0.0005 $\mu\text{g/g}$ als Metabolit B-1 wiedergefunden. In Relation zu der als Metabolit B dem Boden zugegebenen ^{14}C -Aktivität sind dies 28.2 bzw. 2.7 %. In weiteren Abbaustudien, bei denen [^{14}C]Metabolit B mit 0.453 $\mu\text{g/g}$ in die Parabraunerde eingemischt wurde, wurde mit Zugabe von nicht markiertem Stroh (*MB2 + S*) eine $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung von 18.2 % sowie ohne Strohzugabe (*MB2-S*) eine von 8.5 % der applizierten Radioaktivität gemessen. Am Ende des Versuchs wurden Metabolit B zu 34.0 (*MB2 + S*) und 43.7 % (*MB2-S*) der applizierten ^{14}C -Aktivität und Metabolit B-1 zu 2.4 und 1.6 % charakterisiert. Die gebundenen, nicht extrahierten Rückstände waren in den Varianten mit Strohzugabe (*MB1* und *MB2 + S*) mit 56.8 und 53.1 % höher als in der Variante ohne Strohzufuhr (*MB2-S*) mit 45.7 % des applizierten Radiokohlenstoffs.

8. In den Lysimeterstudien wurden in beiden Böden 103 bzw. 776 Tage nach [^{14}C]2,4-DP-P-Applikation ca. 0.5 bzw. 0.1 % des applizierten Radiokohlenstoffs als Ausgangssubstanz bestimmt. In den Abbaubersuchen (*DP3* und *DP4*) war 2,4-DP-P nach 105tägiger Inkubation nicht mehr nachweisbar. 2,4-Dichlorphenol wurde weder in den Lysimeter- (*DP1* und *DP2*) noch in den Abbaubersuchen (*DP3* und *DP4*) als Abbauprodukt des Wirkstoffs 2,4-DP-P dünnschichtchromatographisch bestimmt.

9. 103 und 776 Tage nach [^{14}C]2,4-DP-P-Anwendung war ein nicht extrahierter Rückstand in der Parabraunerde (*DP1*) mit 31.1 bzw. 16.4 % und in der Pseudogley-Braunerde (*DP2*) mit 44.3 bzw. 25.0 % des applizierten Radiokohlenstoffs detektierbar. In beiden Böden sind drei Viertel der nicht extrahierten Radioaktivität in den höhermolekularen Fraktionen der Huminsäuren und des Humins fixiert.

10. In Relation zu den jährlichen Niederschlagsmengen von ca. 800 mm (einschließlich Beregnung) traten während des zweijährigen Versuchszeitraums aus der Parabraunerde 15 (CH1) und 28 % (DP1) sowie aus der Pseudogley-Braunerde 21 (CH2) und 38 % (DP2) als Sickerwasser aus. Die Gehalte an gelöstem Kohlenstoff lagen in den Sickerwässern der Parabraunerde durchschnittlich bei 46 (CH1) und 47 mg/l (DP1) sowie bei der Pseudogley-Braunerde bei 27 (CH2) und 30 mg/l (DP2). Dabei überwog in den Sickerwässern der Parabraunerde der anorganische Kohlenstoff (TIC) mit 42 bzw. 44 mg/l deutlich gegenüber dem gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) mit 4 bzw. 3 mg/l. Die Sickerwässer der Pseudogley-Braunerde enthielten dagegen mit 24 bzw. 23 mg/l mehr an gelöstem organischen als an anorganischem Kohlenstoff mit 3 bzw. 7 mg/l.

11. Nach [^{14}C]Chloridazon-Anwendung wurden aus dem Bodenprofil der Parabraunerde (CH1) insgesamt 0.32 % mit 239.4 mm und aus dem der Pseudogley-Braunerde (CH2) 7.10 % des applizierten Radiokohlenstoffs mit 330.4 mm Sickerwasser ausgewaschen. Chloridazon wurde nur bei der ersten Entnahme, 48 Tage nach Applikation, im Sickerwasser der Parabraunerde mit einer Konzentration von 0.05 $\mu\text{g/l}$ festgestellt. Metabolit B erreichte im Sickerwasser der Parabraunerde (CH1) eine maximale Konzentration von 3.0 $\mu\text{g/l}$ nach 315 Versuchstagen, während der höchste Gehalt in der Pseudogley-Braunerde (CH2) mit 54.6 $\mu\text{g/l}$ nach 687 Tagen festgestellt wurde. Die höchsten Gehalte an Metabolit B-1 im Sickerwasser wurden mit 0.1 $\mu\text{g/l}$ (315 und 624 Tage nach Applikation für CH1) bzw. 3.1 $\mu\text{g/l}$ (687 Tage nach Applikation für CH2) dünnschichtchromatographisch bestimmt. Insgesamt wurden 0.22 (CH1) und 5.50 % (CH2) als Metabolit B sowie 0.01 bzw 0.25 % des applizierten Radiokohlenstoffs als Metabolit B-1 aus den Bodenprofilen ausgewaschen.

12. Nach [^{14}C]2,4-DP-P-Anwendung betrug der Austrag an Radioaktivität in der Parabraunerde (DP1) 0.14 % der applizierten Radioaktivität bei 483.9 mm und in der Pseudogley-Braunerde (DP2) 0.31 % bei 654.0 mm Sickerwasserbildung. 2,4-DP-P und 2,4-Dichlorphenol wurden in keiner Sickerwasserprobe oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0.007 bzw. 0.005 $\mu\text{g/l}$ dünnschichtchromatographisch charakterisiert.

7 LITERATURVERZEICHNIS

- ALDAG, R.; LAMPE, B.; MEYER, B.; WEGENER, E. (1986):** Zur Wirkung von Herbiziden auf die Aktivität der Enzyme Urease und Nitrogenase in Böden. In: Herbizide II. Abschlußbericht zum Schwerpunktprogramm "Verhalten und Nebenwirkungen von Herbiziden unter besonderer Berücksichtigung der ökologischen Zusammenhänge". DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (Hrsg.), Verlag Chemie, Weinheim, 247-257.
- ALEF, K. (1990):** Bestimmung mikrobieller Aktivität und Biomasse in Boden und Kompost mit der Dimethylsulfoxid-Reduktion. Z. Umweltchem. Ökotox. 2 (2), 76-78.
- ALEF, K.; KLEINER, D. (1989):** Rapid and sensitive determination of microbial activity in soils and in soil aggregates by dimethylsulfoxide reduction. Biol. Fertil. Soils 8, 349-355.
- ALTOM, J.D.; STRITZKE, J.F. (1973):** Degradation of dicamba, picloram, and four phenoxy herbicides in soils. Weed Sci. 21 (6), 556-560.
- ANDERSON, J.P.E. (1975):** Einfluß von Temperatur und Feuchte auf Verdampfung, Abbau und Festlegung von Diallat im Boden. Z. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz, Sonderheft VII, 141-146.
- ANDERSON, J.P.E.; DOMSCH, K.H. (1978):** A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soil. Soil Biol. Biochem. 10, 215-221.
- AZAM, F.; FOHR, F.; MITTELSTAEDT, W. (1988):** Fate of [carbonyl-¹⁴C]methabenzthiazuron in an arid region soil - effect of organic amendement, soil disturbance and fumigation. Plant and Soil 107, 149-158.
- BAIER, C.; HURLE, K.; KIRCHHOFF, J. (1985):** Datensammlung zur Abschätzung des Gefährdungspotentials von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen für Gewässer. Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (DVWK) (Hrsg.), P. Parey, Hamburg-Berlin.
- BAKER, M.D.; MAYFIELD, C.I. (1980):** Microbial and non-biological decomposition of chlorophenols and phenol in soil. Water, Air, and Soil Pollut. 13, 411-424.
- BAKER, M.D.; MAYFIELD, C.I.; INNISS, W.E. (1980):** Degradation of chlorophenols in soil, sediment and water at low temperature. Water Res. 14, 1765-1771.
- BANASIAK, U.; BINNER, R.; FRANKE, G.; GOEDICKE, H.J.; GRÜNDEL, D.; SCHÜTTE, H.R. (1985):** Zum Rückstandsverhalten und Metabolismus von Dichlorprop in Getreide. Die Nahrung 29 (4), 357-367.
- BÄRENWALD, G.; SCHNEIDER, B.; SCHÜTTE, H.R. (1987):** Metabolism of the herbicide 2-(2,4-dichlorophenoxy)-propionic acid (dichlorprop) in barley (*Hordeum vulgare*). Z. Naturforsch. 42 (4), 486-490.

- BARTHA, R. (1980): Pesticide residues in humus. *ASM News* 46 (7), 356-360.
- BASF (Hrsg.) (1986a): Pyramin DF (BAS 119 33 H). Technisches Merkblatt der BASF AG. Limburgerhof.
- BASF (Hrsg.) (1986b): Duplosan DP (BAS 044 18 H). Technisches Merkblatt der BASF AG. Limburgerhof.
- BAUMEISTER, P. (1978): Freiland- und Laborversuche zum zeitlichen Verlauf des Abbaus einiger Herbizide in verschiedenen Böden und Bodentiefen. Dissertation Univ. Hohenheim.
- BECHER, H.H. (1985): Mögliche Auswirkungen einer schnellen Wasserbewegung in Böden mit Makroporen auf den Stofftransport. *Z. dt. geol. Ges.* 136, 303-309.
- BECK, T. (1990): Kurzanleitung der DMSO-Reduktions-Methode (verändert auf der Basis eines VDLUFA-Ringversuchs).
- BEHREND, S.; KLAABEN, H. (1975): Die Selektivität und Wirkung von Pyramin nach Anwendung im Voraufverfahren unter besonderer Berücksichtigung der Witterung und der Bodenarten. *Mitteilungen für den Landbau* 9, 1-12.
- BEINHAUER, H.; FISCHER, A.; HANF, N.; JUNG, J. (1964): Some factors involved in the selectivity of pyrazon on sugar beets. *Proceedings of the 7th British Weed Control Conference*, 635-642.
- BENGTSOON, G.; ENFIELD, C.G.; LINDQVIST, R. (1987): Macromolecules facilitate the transport of trace organics. *Sci. Total Environ.* 67, 159-164.
- BERGS, W.; GEIS, H.; POLSTER, G. (1986): Klimawerte der meteorologischen Station der Kernforschungsanlage Jülich 1961 - 1985. *Jül-Spez*-351.
- BERGSTRÖM, L. (1990): Leaching of dichlorprop in sand and clay soils measured in field lysimeters. *Swedish J. agric. Res.* 20, 115-119.
- BERGSTRÖM, L. (1992): Leaching studies of pesticides in Swedish soils measured in field lysimeters. In: *Lysimeter Studies of the Fate of Pesticides in the Soil*. BCPC Monograph No. 53. F. FÜHR; R.J. HANCE (Hrsg.), Lavenham Press, 153-161.
- BEVEN, K.; GERMANN, P. (1982): Macropores and water flow in soils. *Water Resour. Res.* 18 (5), 1311-1325.
- BIERTH, A. (1993): Mineralisierung des Pflanzenschutzmittels ¹⁴C-Chloridazon und dessen Hauptmetaboliten in Bodenproben unterschiedlicher mikrobieller Aktivität. Diplomarbeit Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich.

- BILO, M. (1990):** Profilbeschreibung und Analysenergebnisse des Standortes Niederkrüchten-Overhetfeld. Interner Bericht IRA 6/89, Institut für Radioagronomie, Forschungszentrum Jülich GmbH.
- BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT (Hrsg.) (1986):** Verbleib von Pflanzenschutzmitteln im Boden - Abbau, Umwandlung und Metabolismus -. Richtlinie für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, Teil IV 4-1. Braunschweig.
- BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT (Hrsg.) (1990):** Lysimeteruntersuchungen zur Verlagerung von Pflanzenschutzmitteln in den Untergrund. Richtlinie für die Prüfung von Pflanzenschutzmitteln im Zulassungsverfahren, Teil IV 4-3. Braunschweig.
- BLAIR, A.M.; MARTIN, T.D.; WALKER, A.; WELCH, S.J. (1989):** Measurement and prediction of chlorsulfuron persistence in soil following autumn and spring application. Brighton Crop Protection Conference - Weeds, 1121-1126.
- BLÖNNINGEN, P.; SCHMIDT, H.; DROSSERT-STELTGES, M.; STEFFEN, G. (1990):** Die Weiterentwicklung des Schadensschwellenkonzeptes für die Unkrautbekämpfung in einer Fruchtfolge auf der Basis von Systemsimulationsmodellen. In: Integrierte Pflanzenproduktion. Bericht zum Schwerpunktprogramm "Entwicklung eines Integrierten Systems der Pflanzenproduktion unter Beachtung Ökonomischer und Ökologischer Aspekte des Pflanzenschutzes im Weizen". DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (Hrsg.), Verlag Chemie, Weinheim-Basel-Cambridge-New York, 263-279.
- BOETHLING, R.S.; ALEXANDER, M. (1979a):** Effect of concentration of organic chemicals on their biodegradation by natural microbial communities. *Appl. Environ. Microbiol.* 37 (6), 1211-1216.
- BOETHLING, R.S.; ALEXANDER, M. (1979b):** Microbial degradation of organic compounds at trace level. *Environ. Sci. Technol.* 13 (8), 989-991.
- BOGUSLAWSKI, E. von (1981):** Ackerbau. Grundlagen der Pflanzenproduktion. DLG-Verlag, Frankfurt/Main.
- BOLLAG, J.M.; BOLLAG, W.B. (1990):** A model for enzymatic binding of pollutants in the soil. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 39, 147-157.
- BOLLAG, J.M.; HELLING, C.S.; ALEXANDER, M. (1968a):** 2,4-D metabolism. Enzymatic hydroxylation of chlorinated phenols. *J. Agric. Food Chem.* 16 (5), 826-828.
- BOLLAG, J.M.; BRIGGS, G.G.; DAWSON, J.E.; ALEXANDER, M. (1968b):** 2,4-D metabolism. Enzymatic degradation of chlorocatechols. *J. Agric. Food Chem.* 16 (5), 829-833.

- BOLLAG, J.M.; LIU, S.Y. (1990): Biological transformation processes of pesticides. In: Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling. H.H. CHENG (Hrsg.), Madison, Wisconsin, 169-211.
- BOLLAG, J.M.; LOLL, M.J. (1983): Incorporation of xenobiotics into soil humus. *Experientia* **39**, 1221-1231.
- BOYD, S.A.; KING, R. (1984): Adsorption of labile organic compounds by soil. *Soil Sci.* **137**, 115-119.
- BOYD, S.A.; MIKESSELL, M.D.; LEE, J.F. (1989): Chlorophenols in soils. In: Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils. SSSA Special Publication No. 22. B.L. SAWHNEY; K. BROWN (Hrsg.), Madison, Wisconsin, 209-228.
- BRIGGS, G.G.; BROMILOW, R.H.; EVANS, A.A. (1982): Relationship between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionized chemicals by barley. *Pestic. Sci.* **13**, 495-504.
- BROUWER, W. (1972): Der Weizen (*Triticum* L.). In: Handbuch des speziellen Pflanzenbaues (Bd. I). Verlag P. Parey, Berlin-Hamburg, 4-202.
- BROUWER, W.; STÄHLIN, L.; CAESAR, K. (1976): Die Beta-Rüben: Futter- und Zuckerrübe. In: Handbuch des speziellen Pflanzenbaues (Bd. II). Verlag P. Parey, Berlin-Hamburg, 188-387.
- BRUMHARD, B. (1991): Lysimeterversuche zum Langzeitverhalten der Herbizide Metamitron (Goltix[®]) und Methabenzthiazuron (Tribuni[®]) in einer Parabraunerde mit besonderer Berücksichtigung der Transport- und Verlagerungsprozesse unter Einbeziehung von Detailstudien. Dissertation Univ. Bonn.
- BRUMHARD, B.; FÜHR, F.; SNEL, M.; BALOCH, R.I. (1992): Characterisation of the environmental fate of the pyridine derivatives clopyralid and fluroxypyr based on lysimeter experiments. In: Lysimeter Studies of the Fate of Pesticides in the Soil. BCPC Monograph No. 53. F. FÜHR; R.J. HANCE (Hrsg.), Lavenham Press, 103-114.
- BUNDESMINISTER FÜR JUGEND, FAMILIE UND GESUNDHEIT (1986): Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung - TrinkwV). Bundesgesetzblatt, Teil I, Nr. 22.
- BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT UND FORSTEN (Hrsg.) (1989 und 1990): Statistisches Jahrbuch über Ernährung, Landwirtschaft und Forsten in der Bundesrepublik Deutschland. Landwirtschaftsverlag, Münster-Hiltrup.
- BUNDESREGIERUNG (1986): Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz - PflSCHG). Bundesgesetzblatt, Teil I, Nr. 49, 1505-1519.

- BURAUDEL, B.; FÜHR, F. (1988): The enhanced mineralization of simazine and bentazon in soil after plant uptake. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 151, 311-314.
- BURAUDEL, P.; BRUMHARD, B. (1991): Charakterisierung der Biomasse in unterschiedlichen Horizonten eines Bodenmonolithen einer Parabraunerde nach einem 6-jährigen Lysimeterversuch. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 66 (1), 471-474.
- BURGER, T. (1967): Untersuchungen über den Abbau von ^{14}C -markiertem Pyrazon in Zuckerrüben. *International Congress of Plant Protection. Proceedings*, 431-432.
- CALDERBANK, A. (1989): The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 108, 71-103.
- CALVET, R. (1989): Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives* 83, 145-177.
- CARON, G.; SUFFET, I.H. (1989): Binding of nonpolar pollutants to dissolved organic carbon. In: *Aquatic Humic Substances. Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. ACS Symposium Series 219. I.H. SUFFET; P. MacCARTHY (Hrsg.), Washington, 117-130.
- CHAPPUIS, A. VON; STEFFEN, G. (1989): Sinkende Produktpreise, weniger rentabler Pflanzenschutz? *Pflanzenschutz-Praxis* 3/89, 5-6.
- CHENG, H.H.; FÜHR, F.; MITTELSTAEDT, W. (1975): Fate of methabenzthiazuron in the plant-soil-system. In: *Environmental Quality and Safety (Vol. III)*. F. COULSTON; F. KORTE (Hrsg.), 271-276.
- CHENG, H.H.; HAIDER, K.; HARPER, S. (1983): Catechol and chlorocatechols in soil: Degradation and extractability. *Soil Biol. Biochem.* 15, 311-317.
- CHENG, H.H.; KOSKINEN, B.C. (1986): Processes and factors affecting transport of pesticides to ground water. In: *Evaluation of Pesticides in Ground Water*. ACS-Symposium Series 315. W.Y. GARNER; R.C. HONEYCUTT; H.N. NIGG (Hrsg.), Washington, 2-13.
- CLAUSEN, N.-E. (1991): Anwendung von Pflanzenschutzmitteln: Ökonomische Begründung. *Z. Umweltchem. Ökotox.* 3 (3), 155-166.
- CONSTENLA, M.A.; MOZA, P.; SCHEUNERT, I.; HAQUE, A.; KLEIN, W. (1984): Fate of buturon- ^{14}C in soil during seven seasons of exposure under outdoor conditions. *J. Agric. Food Chem.* 32 (2), 208-211.
- CRIPPS, R.E.; ROBERTS, T.R. (1978): Microbial degradation of herbicides. In: *Pesticide Microbiology. Microbiological Aspects of Pesticide Behavior in the Environment*. I.R. HILL; S.J.L. WRIGHT (Hrsg.), Academic Press, London-New York-San Francisco, 669-730.

- CZAPAR, G.F.; HORTON, R.; FAWCETT, R.S. (1992): Herbicide and tracer movement in soil columns containing an artificial macropore. *J. Environ. Qual.* 21, 110-115.
- DAVIES, H.A.; MARSH, J.A.P. (1977): The effect of herbicides on respiration and transformation of nitrogen in two soils II. Dalapon, pyrazone and trifluralin. *Weed Res.* 17, 373-378.
- DEC, J.; BOLLAG, J.M. (1988): Microbial release and degradation of catechol and chlorophenols bound to synthetic humic acid. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 1366-1371.
- DEC, J.; SHUTTLEWORTH, K.L.; BOLLAG, J.M. (1990): Microbial release of 2,4-dichlorophenol bound to humic acid or incorporated during humification. *J. Environ. Qual.* 19, 546-551.
- DESCHAUER, H.; KÖGEL-KNABNER, I. (1992): Binding of a herbicide to water-soluble humic substances. *Sci. Total Environ.* 117/118, 393-401.
- DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (Hrsg.) (1987): Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmittel (9. Lfg.). Verlag Chemie, Weinheim.
- DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU (Hrsg.) (1989): Filtereigenschaften des Bodens. Teil II Abschätzen des Verhaltens organischer Chemikalien in Böden. Merkblätter zur Wasserwirtschaft. Bonn.
- DEVINE, M.D.; VANDEN BORN, W.H. (1988): Absorption and transport in plants. In: *Environmental Chemistry of Herbicides* (Vol. II). R. GROVER; A.J. CESSNA (Hrsg.), CRC Press, Boca Raton, Florida, 119-140.
- DOBROVICH, L. (1981): Influence of temperature on effect of chloridazon on sugarbeet plants. *Weeds and weed control. Proceedings of the Swedish weed conference* 22, 148-152.
- DOBROVICH, L. (1983): Effect of pyramin at two levels of relative humidity. *Weeds and weed control. Proceedings of the Swedish weed conference* 24, 355-356.
- DOHERTY, P.J.; WARREN, G.F. (1969): The adsorption of four herbicides by different types of organic matter and a bentonite clay. *Weed Res.* 9, 20-26.
- DOMSCH, K.H. (1992): Pestizide im Boden. Mikrobieller Abbau und Nebenwirkungen auf Mikroorganismen. Verlag Chemie, Weinheim.
- DRESCHER, N. (1964): Bestimmung der Rückstände von Pyramin in Pflanze und Boden. In: *Vorträge anlässlich der Wissenschaftlichen Aussprache über chemische Unkrautbekämpfung in Zuckerrüben mit Pyramin*. BASF AG (Hrsg.), Ludwigshafen/Rhein, 78-84.

- DRESCHER, N. (1965): Nachweis und Bestimmung des Herbizids Pyramin in Pflanzenmaterial und Böden. In: 100 Jahre BASF. Aus der Forschung. BASF AG (Hrsg.), Ludwigshafen/Rhein, 317-326.
- DRESCHER, N. (1968): Nachweis und Bestimmung von Pflanzenschutzmitteln im Wasser. Vom Wasser 34, 224-234.
- DRESCHER, N. (1969): Über den Abbau von 1-Phenyl-4-amino-5-chlor-pyridazinon-6 (Pyrazon) im Boden. Mitt. Biol. Bundesanst. 132, 73-78.
- DRESCHER, N.; OTTO, S. (1969): Über den Abbau von 1-Penyl-4-amino-5-chlor-pyridazon-6 (Pyrazon) im Boden. Z. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz 76, 27-33.
- DRESCHER, N.; SCHIWEK, H. (1971): Das Verhalten von Pyrazon und seinen Metaboliten während der Vegetation und Verarbeitung von Zuckerrüben. Zucker 24 (16), 500-503.
- DRESCHER, N.; WENCK, B.-H. (1975): Verhalten von Pyrazon im Boden und Einfluß auf Folgekulturen. Mitteilungen für den Landbau 9, 142-144.
- DREWES, H.; BLUME, H.-P. (1976): Abbau, Bewegung und Sorption von Herbiciden in Böden. Landwirtschaftliche Forschung, Sonderheft 33, 104-113.
- DUPONT, S.; KHAN, S.U. (1992): Bound (nonextractable) ¹⁴C residues in soybean treated with [¹⁴C]metribuzin. J. Agric. Food Chem. 40, 890-893.
- DUXBURY, J.M.; TIEDJE, J.M.; ALEXANDER, M.; DAWSON, J.E. (1970): 2,4-D metabolism: Enzymatic conversion of chloromaleylacetic acid to succinic acid. J. Agric. Food Chem. 18 (2), 199-201.
- EBERSPÄCHER, J.; LINGENS, F. (1980): Degradation microbienne de l'herbicide Pyramin. Bulletin de la Societe Chimique de France 2 (1-2), 71-75.
- EBERSPÄCHER, J.; LINGENS, F. (1981): Microbial degradation of the herbicide chloridazon. In: Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds. FEMS Symposium No. 12. T. LEISINGER; R. HÜTTER; A.M. COOK; J. NÜESCH (Hrsg.), 271-285.
- EDWARDS, W.M.; NORTON, L.D.; REDMOND, C.E. (1988): Characterizing macropores that affect infiltration into nontilled soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 52, 483-487.
- ENGVILD, K.C.; JENSEN, H.L. (1969): Mikrobiological decomposition of the herbicide pyrazon. Soil Biol. Biochem. 1, 295-300.
- ESHEL, Y.; SOMPOLINSKI, D. (1970): Selectivity of pyrazon and benzthiazuron in sugar beet. Weed Res. 10, 196-203.

- EVANS, W.C.; FERNLEY, H.N.; DAVIES, J.I. (1971): Bacterial metabolism of 2,4-dichlorophenoxyacetate. *Biochem. J.* 122, 543-551.
- EVERTS, C.J.; KANWAR, R.S.; ALEXANDER, E.C.; ALEXANDER, S.C. (1989): Comparison of tracer mobilities under laboratory and field conditions. *J. Environ. Qual.* 18, 491-498.
- FAN DE FANG; PESTEMER, W.; MALKOMES, H.-P. (1983): Einfluss von Pflanzenschutzmitteln einer Zuckerrüben-Spritzfolge auf biologische Aktivitäten und auf den Abbau von Chloridazon im Boden. II. Gefäß- und Laborversuche. *Weed Res.* 23, 293-304.
- FEDERLE, T.W.; DOBBINS, D.C.; THORNTON-MANNING, J.R.; JONES, D.D. (1986): Microbial biomass, activity, and community structure in subsurface soils. *Ground Water* 24 (3), 365-374.
- FINNEY, R.J. (1991): Where do we stand - Where do we go?. In: *Pesticide Chemistry. Advances in International Research, Development, and Legislation*. H. FREHSE (Hrsg.), Verlag Chemie, Weinheim-New York-Basel-Cambridge, 555-576.
- FISCHER, A. (1962): 1-Phenyl-4-amino-5-chlor-pyridazinon-6 (PCA) als ein neues Rübenherbizid. *Weed Res.* 2, 177-184.
- FISCHER, A. (1964): Die Wirkungsweise von Pyramin. In: *Vorträge anlässlich der Wissenschaftlichen Aussprache über chemische Unkrautbekämpfung in Zuckerrüben mit Pyramin*. BASF AG (Hrsg.), Ludwigshafen/Rhein, 19-24.
- FISCHER, A. (1967): Untersuchungen über den Abbau von 1-Phenyl-4-amino-5-chlor-pyridazinon-(6) (PCA) im Boden und Pflanze. *Journées Internationales d'Etudes sur le Desherbage Selectif en Cultures Betteraves*, Paris, Boursin, 213-219.
- FÖRDERGEMEINSCHAFT INTEGRIERTER PFLANZENBAU (Hrsg.) (1991): *Integrierter Pflanzenbau. Inhalt und Ziele*. Bonn.
- FOURNIER, J.C.; CODACCIONI, P.; SOULAS, G. (1981): Soil adaption to 2,4-D in relation to the application rates and the metabolic behavior of the degrading microflora. *Chemosphere* 10 (8), 977-984.
- FRANK, R.; SWITZER, C.M. (1969a): Adsorption and translocation of pyrazon by plants. *Weed Sci.* 17, 365-370.
- FRANK, R.; SWITZER, C.M. (1969b): Behavior of pyrazon in soil. *Weed Sci.* 17, 323-328.
- FREITAG, D.; SCHEUNERT, I.; KLEIN, W.; KORTE, F. (1984): Long-term fate of 4-chloroaniline-¹⁴C in soil and plants under outdoor conditions. A contribution of terrestrial ecotoxicology of chemicals. *J. Agric. Food Chem.* 32 (2), 203-207.
- FRIMMEL, F.H.; BRAUCH, H.-J. (1989): Verhalten ausgewählter Pflanzenschutzmittel im Grund- und Trinkwasser. *SchrReihe Ver. Wass.- Boden- Lufthyg.* 79, 481-500.

- FRÖHNER, C.; OLTMANN, O.; LINGENS, F. (1970): Isolierung und Charakterisierung Pyrazonabbauender Bakterien. Arch. Mikrobiol. 74, 82-89.
- FÜHR, F. (1984): Praxisnahe Tracerversuche zum Verbleib von Pflanzenschutzwirkstoffen im Agrarökosystem. In: Vorträge N 326. RHEINISCH-WESTFÄLISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN (Hrsg.), Westdeutscher Verlag, Opladen, 5-35.
- FÜHR, F. (1987): Non-extractable pesticide residues in soil. In: Pesticide Science and Biotechnology. R. GREENHALGH; T.R. ROBERTS (Hrsg.), Oxford, 381-389.
- FÜHR, F. (1989): Bildung und Bioverfügbarkeit von gebundenen Herbizidrückständen im Boden. In: Organische Schadstoffe im System Boden/Pflanze. Forschung und Beratung, Reihe C, Heft 46, Landwirtschaftsverlag, Münster, 142-154.
- FÜHR, F. (1990): Changes of residues in soil and plant surfaces following pesticide application; Bioaccumulation in plants. In: Pesticide Effects on Terrestrial Wildlife. L. SOMMERVILLE; C.H. WALKER (Hrsg.), Taylor & Francis, London, 65-79.
- FÜHR, F.; KLOSKOWSKI, R.; BURAUER, P. (1985): Bedeutung gebundener Rückstände. In: Pflanzenschutzmittel und Boden. Berichte über Landwirtschaft, 198. Sonderheft. BUNDESMINISTER FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT UND FORSTEN (Hrsg.), Verlag P. Parey, Hamburg-Berlin, 106-116.
- FÜHR, F.; MITTELSTAEDT, W. (1983): Influence of experimental and certain environmental factors on the uptake of soil-applied herbicides. In: Pesticide Chemistry: Human Welfare and the Environment. Proc. 5th IUPAC-Congress of Pesticide Chemistry. J. MIYAMOTO; P.C. KEARNEY (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford-New York-Toronto, 183-188.
- FÜHR, F.; MITTELSTAEDT, W.; BRUMHARD, B. (1992): Belastungen von Boden und Wasser mit Rückständen aus der Pflanzenschutzmittelanwendung: Situationsanalyse, Kontrollmethoden, Vermeidungsstrategien. In: Vorträge der 44. Hochschultagung der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Bonn. Landwirtschaftsverlag, Münster, 69-82.
- FÜHR, F.; SAUERBECK, D. (1965): Die räumliche und chemische Verteilung durch die Wurzel aufgenommener organischer Rotteprodukte bei *Daucus carota*. Landwirtschaftliche Forschung, Sonderheft 19, 153-165.
- FÜHR, F.; STEFFENS, W.; MITTELSTAEDT, W.; BRUMHARD, B. (1991): Lysimeter experiments with ¹⁴C-labelled pesticides - an agroecosystem approach. In: Pesticide Chemistry. Advances in International Research, Development, and Legislation. H. FREHSE (Hrsg.), Verlag Chemie, Weinheim, 37-48.
- FUSI, P.; CECCONI, S.; FRANCI, M.; VAZZANA, C. (1976): Adsorption et désorption de la pyrazone par quelques colloïdes organique et minéraux. Weed Res. 16, 101-109.

- GARVERT, U.; WAGNER, J.; KOCHS, H.J.; HEYLAND, K.U.; STEETS, R. (1990): HERBEXPERT - ein computergestütztes System zur schlagspezifischen Herbizidberatung im Getreidebau. Z. Pflanzenkr. Pflanzenschutz, Sonderheft XII, 191-195.
- GERSTL, Z.; HELLING, C.S. (1985): Fate of bound methyl parathion residues in soils as affected by agronomic practices. Soil Biol. Biochem. 17 (5), 667-673.
- GHORAYSHI, M.; BERGSTRÖM, L. (1991): Equilibrium studies of the adsorption of dichlorprop on three Swedish soil profiles. Swedish J. agric. Res. 21 (4), 157-163.
- GIEßL, H. (1988): Über das Vorkommen ausgewählter Pflanzenschutzmittel in Wasser unter besonderer Berücksichtigung des Grundwassers. Dissertation Univ. Hohenheim.
- GILLET, J.W. (1983): A comprehensive prebiological screen for ecotoxicologic effects. Environ. Toxic. Chem. 2, 463-476.
- GOEDICKE, H.J.; BANASIAK, U. (1988): Fate and metabolism of dichlorprop in cereals and field grass. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 17, 81-85.
- HÄGGBLOM, M.M.; JANKE, D.; MIDDELDROP, P.J.M.; SALKINOJA-SALONEN, M.S. (1989): O-methylation of chlorinated phenols in the genus *Rhodococcus*. Arch. Microbiol. 152 (1), 6-9.
- HAIDER, K. (1985): Der Einfluß von Bodenparametern auf den Abbau von Pflanzenschutzmitteln. In: Pflanzenschutzmittel und Boden. Berichte über Landwirtschaft, 198. Sonderheft. BUNDESMINISTER FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT UND FORSTEN (Hrsg.), Verlag P. Parey, Hamburg-Berlin, 81-92.
- HAIDER, K.; HEINEMEYER, O.; MOSIER, A.R. (1989): Effects of growing plants on humus and plant residue decomposition in soil; uptake of decomposition products by plants. Sci. Total Environ. 81/82, 661-670.
- HAMANN, R.; KETTRUP, A. (1987): Determination of phenoxy acid herbicides in water samples. Chemosphere 16 (2/3), 527-536.
- HANCE, R.J. (1969): Influence of pH, exchangeable cation and the presence of organic matter on the adsorption of some herbicides by montmorillonite. Can. J. Soil Sci. 49, 357-364.
- HANCE, R.J. (1973): The effect of nutrients on the decomposition of the herbicides atrazine and linuron incubated with soil. Pestic. Sci. 4, 817-822.
- HANCE, R.J. (1979): Effect of pH on the degradation of atrazine, dichlorprop, linuron and propyzamide in soil. Pestic. Sci. 10, 83-86.

- HANCE, R.J. (1985): Variations in observations of pesticide behavior between laboratory and long-term field studies. In: Comportement et effets secondaires des pesticides dans le sol. Les Colloques de l'IRNA, Nr. 31, 57-65.
- HANCE, R.J. (1987): Some continuing uncertainties in knowledge of herbicide behavior in the soil. *Ann. Appl. Biol.* 110, 195-202.
- HANCE, R.J. (1988): Adsorption and bioavailability. In: Environmental Chemistry of Herbicides. Volume I. R. GROVER (Hrsg.), CRC Press, Boca Raton, Florida, 1-19.
- HANCE, R.J.; FÜHR, F. (1992): Methods to study fate and behavior of pesticides in the soil. In: Lysimeter Studies of the Fate of Pesticides in the Soil. BCPC Monograph No. 53. F. FÜHR; R.J. HANCE (Hrsg.), Lavenham Press, 9-18.
- HANSER, 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.
- HARVEY, R.G. (1987): Herbicide dissipation from soils with different herbicide use histories. *Weed Sci.* 35, 583-589.
- HATZIOS K.K. (1988): Biotransformations of herbicides in higher plants. In: Environmental Chemistry of Herbicides (Vol. II). R. GROVER; A.J. CESSNA (Hrsg.), CRC Press, Boca Raton, Florida, 141-185.
- HEITMANN-WEBER, B. (1992): 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. Berichte des Forschungszentrums Jülich-Nr. 2683.
- HELLING, C.S.; GISH, T.J. (1986): Soil characteristics affecting pesticide movement into ground water. In: Evaluation of Pesticides in Ground Water. ACS Symposium Series 315. W.Y. GARNER; R.C. HONEYCUTT; H.N. NIGG (Hrsg.), Washington, 14-38.
- HELLING, C.S.; KRIVONAK, A.E. (1978): Biological characteristics of bound dinitroaniline herbicides in soils. *J. Agric. Food Chem.* 26, 1164-1172.
- HELLING, C.S.; TURNER, B.C. (1968): Pesticide mobility: Determination by soil thin-layer chromatography. *Science* 162, 562-563.
- HELWEG, A. (1987a): Nedbrydning og adsorption af pesticidkemikalier i jordlag under rodzonen og jordluftens sammensætning ned til 2 meters dybde. (MCPA, dichlorprop, monochlorprop, 2,4-dichlorphenol, TCA og parathion). Tidsskrift for Planteavl's Specialserie. Beretning nr. S 1881. København.

- HELWEG, A. (1987b): Degradation and adsorption of ^{14}C -MCPA in soil - influence of concentration, temperature and moisture content on degradation. *Weed Res.* 27, 287-296.
- HERRCHEN, M.; KÖRDEL, W.; KLEIN, W.; HAMM, R.T. (1990): Lysimeter studies of the experimental insecticide BAS 263 I. *J. Environ. Sci. Health, Part B* 25 (1), 31-53.
- HERZEL, F.; SCHMIDT, G. (1988): Zum Einfluß der Bodeneigenschaften auf das Abbauverhalten von Pflanzenschutzmitteln. *Wasser und Boden* 40, 174-177.
- HILDEBRANDT, A.; SCHÖN, H.; HAMMER, W.; HILLE, M. (1990): Vergleichende Untersuchung über Art und Umfang des chemischen Pflanzenschutzes im Ackerbau 1977 bis 1979 und 1987. *Landbauforschung Völkenrode* 40 (2), 160-178.
- HILTON, J.L.; SCHAREN, A.L.; JOHN, J.B.S.; MORELAND, D.E.; NORRIS, K.H. (1969): Modes of action of pyridazinone herbicides. *Weed Sci.* 17, 541-547.
- HSU, T.S.; BARTHA, R. (1976): Hydrolyzable and nonhydrolyzable 3,4-dichloroaniline-humus complexes and their respective rates of biodegradation. *J. Agric. Food Chem.* 24 (1), 118-122.
- HURLE, K. (1982): Untersuchung zum Abbau von Herbiziden in Böden. *Acta Phytomedica* (Beiheft der Phytopathologischen Zeitschrift Nr. 8). J. COLHOUN; R. HEITEFUSS; H. KERN (Hrsg.), Verlag P. Parey, Berlin-Hamburg, 1-120.
- HURLE, K. (1989): Pflanzenschutz und Grundwasser. *SchrReihe Ver. Wass.- Boden-Lufthyg.* 79, 129-135.
- IWAN, J. (1988): Pflanzenschutzmittel in Grund- und Trinkwasser - Ergebnisse einer Untersuchung in der Bundesrepublik Deutschland. *Gesunde Pflanze* 40 (5), 208-213.
- JAMET, P.; PIEDALLU, M.A. (1975): Etude de l'adsorption et de la désorption de la pyrazone (amino-5 chloro-4 phényl-2 H pyridazinono-3) par différents types de sols. *Weed Res.* 15, 113-121.
- JAMET, P.; THOISY-DUR, J.-C. (1988): Pesticide mobility in soils: Assessment of the movement of isoxaben by Soil Thin-Layer Chromatography. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 41, 135-142.
- JERNLÅS, R. (1990): Mobility in sandy soils of four pesticides with different water solubility. *Acta Agric. Scand.* 40 (4), 325-340.
- KAUFMAN, D.D. (1976): Bound and conjugated pesticide residues. In: *Bound and Conjugated Pesticide Residues*. ACS-Symposium Series 29. D.D. KAUFMAN; G.G. STILL; G.D. PAULSON; S.K. BANDAL (Hrsg.), Washington, 1-10.

- KAUFMAN, D.D.; KATAN, Y.; EDWARDS, D.F.; JORDAN, E.G. (1985): Microbial adaption and metabolism of pesticides. In: Agricultural Chemicals of the Future. J.L. HILTON (Hrsg.), Totowa, 437-451.
- KAVANAGH, B.V.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. (1980): Effect of adsorption of phenoxyacetic acid herbicides on the surface charge of goethite. *J. Soil Sci.* 31, 33-37.
- KEOLEIAN, G.A.; CURL, R.L. (1989): Effects of humic acid on the adsorption of tetrachlorobiphenyl by kaolinite. In: Aquatic Humic Substances. Influence on Fate and Treatment of Pollutants. ACS Symposium Series 219. I.H. SUFFET; P. MacCARTHY (Hrsg.), Washington, 231-250.
- KERPEN, W.; SCHLESER, G. (1980): Adsorption and desorption of methabenzthiazuron, metamitron, and metribuzin in soils. In: Agrochemicals in Soils. A. BANIN; U. KAFKAFI (Hrsg.), Oxford, 141-148.
- KHAN, S.U. (1973): Interaction of humic acid with phenoxyacetic and benzoic acids. *Environmental Letters* 4 (2), 141-148.
- KHAN, S.U. (1974): Adsorption of 2,4-D from aqueous solution by fulvic acid-clay complex. *Environ. Sci. Technol.* 8, 236-238.
- KHAN, S.U. (1978): The interaction of organic matter with pesticides. In: Soil Organic Matter. M. SCHNITZER; S.U. KHAN (Hrsg.), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 137-171.
- KHAN, S.U. (1980): Plant uptake of unextracted (bound) residues from an organic soil treated with prometryn. *J. Agric. Food Chem.* 28, 1096-1098.
- KHAN, S.U. (1982): Bound pesticide residues in soil and plants. *Residue Rev.* 84, 1-25.
- KHAN, S.U.; STRATTON, G.D.; WHEELER, W.B. (1984): Characterization of bound (nonextractable) residues of dieldrin, permethrin, and carbofuran. *J. Agric. Food Chem.* 32, 1189-1191.
- KICK, H.; SAUERBECK, D.; FÜHR, F. (1965): Die Aufnahme von Kohlendioxid durch die Pflanzenwurzeln. III. Untersuchungen über die mengenmäßige Bedeutung. *Plant and Soil* 23 (2), 181-191.
- KIDD, H.; JAMES, D.R. (Hrsg.) 1991: The Agrochemicals Handbook (3. Aufl.). Unwin Brothers, Old Woking, Surrey.
- KIRKWOOD, R.C. (1987): Herbicides and plant growth regulators. In: Herbicides. Progress in Pesticide Biochemistry and Toxicology. D.H. HUTSON; T.R. ROBERTS (Hrsg.), John Wiley & Sons, Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore, 1-55.
- KLEIN, A.W.; APEL, P.; GOEDICKE, J. (1992): UBA-principles on criteria and procedures for environmental assessment of pesticides. *Chemosphere* 24 (6), 793-815.

- KLEIN, W.; SCHEUNERT, I. (1978): Fate of chlorinated pesticides in the soil/plant system. Berichte der Kernforschungsanlage Jülich-Nr. 1534, 50-70.
- KLEIN, W.; SCHEUNERT, I. (1982): Bound pesticide residues in soil, plants and food with particular emphasis on the application of nuclear techniques. In: Agrochemicals: Fate in Food and Environment. IAEA-SM-263/38, 177-205.
- KLOSKOWSKI, R.; FÜHR, F. (1988): Charakterisierung und Bioverfügbarkeit von gebundenen Pflanzenschutzmittelrückständen im Boden. Wissenschaft und Umwelt 2, 112-121.
- KLOSKOWSKI, R.; FÜHR, F.; MITTELSTAEDT, W. (1987): The uptake of non-extractable soil-bound pesticides by roots - standardized experiments with four pesticides. In: Pesticide Science and Biotechnology. R. GREENHALGH; T.R. ROBERTS (Hrsg.), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 405-410.
- KNACKMUSS, H.J. (1975): Über den Mechanismus der biologischen Persistenz von halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen. Chemiker-Ztg. 99, 213-217.
- KNACKMUSS, H.J. (1976): Über den Mechanismus der biologischen Persistenz von halogenierten und sulfonierten Kohlenwasserstoffen. Zbl. Bakt. Hyg., Abt. Orig. B 162, 127-132.
- KOCH, W.; HURLE, K. (1978): Grundlagen der Unkrautbekämpfung. Ulmer Verlag, Stuttgart.
- KÖGEL-KNABNER, I.; KNABNER, P. (1991): Einfluss von gelöstem Kohlenstoff auf die Verlagerung organischer Umweltchemikalien. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 63, 119-122.
- KÖRDEL, W.; HERRCHEN, M.; KLEIN, W. (1991): Experimental assessment of pesticide leaching using undisturbed lysimeters. Pestic. Sci. 31, 337-348.
- KOREN, E.; ASHTON, F.M. (1971): Effect of environmental factors on pyrazon action in sugar beets. Weed Sci. 19 (5), 587-592.
- KORFF, W. (1992): Defizite einer Umweltethik. FÖRDERGEMEINSCHAFT INTEGRIERTER PFLANZENBAU (Hrsg.), Bonn.
- KREUGER, J.K. (1985): Mobility of MCPA and Dichlorprop. Ekohydrologi 19, 55-64.
- KREUGER, J.K.; BRINK, N. (1988): Losses of pesticides from agricultural land. In: International Symposium on Changing Perspectives in Agrochemicals, IAEA-SM-297/21, 101-112.
- KREUZIG, G.; GOTTESBÜREN, B.; EBING, W.; PESTEMER, W. (1990): The residue behaviour of pesticides in soil at different types of agricultural management systems. In: Book of Abstracts. Seventh International Congress of Pesticide Chemistry (Vol. III). H. FREHSE; E. KESSELER-SCHMITZ; S. CONWAY (Hrsg.), 61.

- KUBIAK, R. (1986): Vergleichende Untersuchungen zur Übertragbarkeit von Ergebnissen aus standardisierten Laborversuchen und Agrarökosystemausschnitten auf die reale Feldsituation am Beispiel des Abbau- und Verlagerungsverhaltens der Herbizidwirkstoffe Metamitron und Methabenzthiazuron in einer Parabraunerde. Berichte der Kernforschungsanlage Jülich-Nr. 2055.
- KUBIAK, R.; FÜHR, F.; MITTELSTAEDT, W.; HANSER, M.; STEFFENS, W. (1988): Transferability of lysimeter results to actual field situation. *Weed Sci.* 36, 514-518.
- KUHLMANN, F.; MÜHE, C. (1990): Computergestützte Entscheidungsmodelle zur Bestandesführung im Winterweizen. In: Integrierte Pflanzenproduktion. Bericht zum Schwerpunktprogramm "Entwicklung eines Integrierten Systems der Pflanzenproduktion unter Beachtung Ökonomischer und Ökologischer Aspekte des Pflanzenschutzes im Weizen". DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (Hrsg.), Verlag Chemie, Weinheim-Basel-Cambridge-New York, 249-262.
- KUNC, F.; RYBAROVA, J. (1983): Mineralization of carbon atoms of ^{14}C -2,4-D side chain and degradation ability of bacteria in soil. *Soil. Biol. Biochem.* 15 (2), 141-144.
- LADLIE, J.S.; MEGGITT, W.F.; PENNER, D. (1976): Role of pH on metribuzin dissipation in field soils. *Weed Sci.* 24, 508-511.
- LAMAR, R.T.; DIETRICH, D.M. (1990): In situ depletion of pentachlorophenol from contaminated soil by *Phanerochaete* spp. *Appl. Environ. Microbiol.* 56 (10), 3093-3100.
- LAUSS, F. (1975): Untersuchungen über das Adsorptions- und Einwaschverhalten des Herbizides Pyramin in verschiedenen Böden. *Bodenkultur* 26, 261-271.
- LAUSS, F.; DANNEBERG, O.H. (1975): Der Einfluß des Herbizides Pyramin auf die biologische Aktivität der Bodenmikroflora. *Bodenkultur* 26, 22-30.
- LICHTENSTEIN, E.P. (1980): "Bound" residues in soils and transfer of soil residues in crops. *Residue Rev.* 76, 147-153.
- LITZ, N.; BLUME, H.-P. (1981): Herbizidbewegung in Bodensäulen bei unterschiedlicher Wasserspannung. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 30, 123-130.
- LOCH, J.P.G. (1991): Effect of soil type on pesticide threat to the soil/groundwater environment. In: *Chemistry, Agriculture and the Environment*. M.L. RICHARDSON (Hrsg.), Bookcraft, Cambridge, 291-307.
- LOOS, M.A.; BOLLAG, J.M.; ALEXANDER, M. (1967): Phenoxyacetate herbicide detoxication by bacterial enzymes. *J. Agric. Food Chem.* 15, 858-860.

- LOOS, M.A.; ROBERTS, R.N.; ALEXANDER, M. (1967a): Formation of 2,4-dichlorophenol and 2,4-dichloroanisole from 2,4-dichlorophenoxyacetate by *Arthrobacter* sp. *Can. J. Microbiol.* 13, 691-699.
- LOOS, M.A.; ROBERTS, R.N.; ALEXANDER, M. (1967b): Phenols as intermediates in the decomposition of phenoxyacetates by an *Arthrobacter* species. *Can. J. Microbiol.* 13, 679-699.
- MALKOMES, H.-P. (1980): Strohrotteversuche zur Erfassung von Herbizid-Nebenwirkungen auf den Strohumsatz im Boden. *Pedobiologia* 20, 417-427.
- MANSOUR, M.; MEALLIER, P.; KORTE, F. (1990): Abiotic degradation of pesticides in water and soil. In: Book of Abstracts. Seventh International Congress of Pesticide Chemistry (Vol. III). H. FREHSE; E. KESSELER-SCHMITZ; S. CONWAY (Hrsg.), 111.
- MARSH, J.A.P. (1985): Effects of herbicide-fertiliser interactions on nitrogen and phosphorus transformations and herbicide persistence in soil. *Pestic. Sci.* 16, 93-100.
- MARTIN, J.P.; HAIDER, K. (1979): Effect of concentration on decomposition of some ^{14}C -labeled phenolic compounds, benzoic acid, glucose, cellulose, wheat straw, and *Chlorella* protein in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 917-920.
- MATHESS, G. (1984): Transportverhalten von Schadstoffen im Boden. *Gewässerschutz, Wasser, Abwasser* 65, 413-437.
- MCCALL, P.J.; VRONA, S.A.; KELLEY, S.S. (1981): Fate of uniformly carbon-14 ring labeled 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *J. Agric. Food Chem.* 29, 100-107.
- MCCARTHY, J.F.; ZACHARA, J.M. (1989): Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 23 (5), 496-502.
- MIDDELDROP, P.J.M.; BRIGLIA, M.; SALKINOJA-SALONEN, M.S. (1990): Biodegradation of pentachlorophenol in natural soil by inoculated *Rhodococcus chlorophenolicus*. *Microb. Ecol.* 20, 123-139.
- MILDE, G.; FRIESEL, P. (1987): Grundwasserqualitätsbeeinflussung durch Anwendung von Pflanzenschutzmitteln. *SchrReihe Ver. Wass.-Boden- Lufthyg.* 68, 11-43.
- MITTELSTAEDT, W.; FÖHR, F. (1981): [^{14}C] Metamitron-Voraufspritzung zu Zuckerrüben im Freiland-Lysimeterversuch. Radioaktivitätsbilanz in Zuckerrüben, Folgekulturen und Boden. *Landwirtschaftliche Forschung, Sonderheft* 37, 666-676.

- MOHR, H. (1991): Risk and benefit - The acceptance of progress. In: Pesticide Chemistry. Advances in International Research, Development, and Legislation. H. FREHSE (Hrsg.), Verlag Chemie, Weinheim-New York-Basel-Cambridge, 21-33.
- MOREALE, A.; BLADEL, R. VAN (1980): Behavior of 2,4-D in Belgian Soils. *J. Environ. Qual.* 9 (4), 627-633.
- MOSS, S.R. (1984): The influence of cultural practices on the activity of soil-acting herbicides. In: Soils and Crop Protection Chemicals. BCPC Monograph No. 27. R.J. HANCE (Hrsg.), Lavenham Press, 77-86.
- MÜCKENHAUSEN, E. (1977): Entstehung, Eigenschaften, Systematik der Böden der Bundesrepublik Deutschland. DLG-Verlag, Frankfurt/Main.
- MÜLLER, L.; MITTELSTAEDT, W.; PFITZNER, J.; FÜHR, F.; JARCZYK, H.J. (1983): The fate of [3-¹⁴C]metamitron in sugar beets after preemergence application in a lysimeter study. *Pesticide Biochem. Physiol.* 19, 254-261.
- MURPHY, E.M.; ZACHARA, J.M.; SMITH, S.C.; PHILLIPS, J.L. (1992): The sorption of humic acids to mineral surfaces and their role in contaminant binding. *Sci. Total Environ.* 117/118, 413-423.
- NEILSON, A.H.; LINDGREN, C.; HYNNING, P.A.; REMBERGER, M. (1988): Methylation of halogenated phenols and thiophenols by cell extracts of gram-positive and gram-negative bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 54 (2), 524-530.
- NELSON, S.D.; KHAN, S.U. (1990): Effect of endomycorrhizae on the bioavailability of bound ¹⁴C residues to onion plants from an organic soil treated with [¹⁴C]fonofos. *J. Agric. Food Chem.* 38 (3), 894-898.
- NEURURER, H. (1970): Untersuchungen über das Verhalten von Herbiziden im Boden. I. Teil. *Bodenkultur* 23, 43-73.
- NIELSEN, D.R.; GENUCHTEN, M.T. VAN; BIGGAR, J.W. (1986): Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. *Water Resour. Res.* 22 (9), 89-108.
- NORDMEYER, H.; HAAS, E.; PESTEMER, W. (1991): Abbau von Pflanzenschutzmitteln im Unterboden verschiedener Bodentypen. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 63, 143-146.
- NOWAK, A.; JORZIG, E.-B. (1989): Mineralisierung und Nebeneffekte des Herbizids Dichlorprop in Abhängigkeit vom organischen C-Gehalt im Boden. *Chemosphere* 18 (7-8), 1447-1455.
- OBERWALDER, C.; KIRCHHOFF, J.; HURLE, K. (1992): Vorkommen von Pflanzenschutzmitteln im Niederschlag Baden-Württembergs. *Z. Pflanzenkr. Pflanzenschutz, Sonderheft XIII*, 363-376.

- OORSCHOT, J.L.P. VAN (1970): Influence of herbicides on photosynthetic activity and transpiration rate of intact plants. *Pestic. Sci.* 1, 33-37.
- OSTROWSKI, J. (1969): Studies on the adsorption and availability of pyrazon. *Roczniki gleboznawcze* 20 (2), 277-288.
- OTTO, S. (1990): Persönliche Mitteilungen. Arbeitsbesprechung vom 20.03.90 am Institut für Radioagronomie des Forschungszentrums Jülich.
- OU, L.T. (1984): 2,4-D degradation and 2,4-D degrading microorganisms in soil. *Soil Sci.* 137, 100-107.
- OU, L.T.; ROTHWELL, D.F.; WHEELER, W.B.; DAVIDSON, J.M. (1978): The effect of high 2,4-D concentrations on degradation and carbon dioxide evolution in soils. *J. Environ. Qual.* 7 (2), 241-246.
- PARKER, L.W.; DOXTADER, K.G. (1982): Kinetics of microbial decomposition of 2,4-D in soil: Effects of herbicide concentration. *J. Environ. Qual.* 11 (4), 679-684.
- PARKER, L.W.; DOXTADER, K.G. (1983): Kinetics of the microbial degradation of 2,4-D in soil: Effects of temperature and moisture. *J. Environ. Qual.* 12 (4), 553-558.
- PATERSON, S.; MACKAY, D.; TAM, D.; SHIU, W.Y. (1990): Uptake of organic chemicals by plants: A review of processes, correlations and models. *Chemosphere* 21 (3), 297-331.
- PESTEMER, W.; GOTTESBÜREN, B.; WANG, K.; WISCHNEWSKI, M.-B.; ZHAO, J. (1990): Anwendungsmöglichkeiten des Expertensystems HERBASYS (Herbizid-Beratungssystem). *Z. Pflanzenkr. Pflanzenschutz, Sonderheft XII*, 179-190.
- PESTEMER, W.; MALKOMES, H.-P. (1983): Einfluss von Pflanzenschutzmitteln einer Zuckerrüben-Spritzfolge auf biologische Aktivitäten und auf den Abbau von Chloridazon im Boden. I. Freilandversuche. *Weed Res.* 23, 283-291.
- PFLÜGER, W. (1991): Anwendung von Pflanzenschutzmitteln. Teil II: Ökologische Bewertung. *Z. Umweltchem. Ökotox.* 3 (3), 159-166.
- POGANY, E.; PAWLIZKI, K.-H.; WALLNÖFER, P.R. (1990): Formation, distribution and bioavailability of cell wall bound residues of 4-chloroaniline and 2,4-dichlorophenol. *Chemosphere* 21 (3), 349-358.
- PRESTEL, D.; WEISGERBER, I.; KLEIN, W.; KORTE, F. (1976): Bilanz der Verteilung und Umwandlung von Metribuzin-¹⁴C (Sencor) in Kartoffeln, Möhren und Boden unter Freilandbedingungen. *Chemosphere* 2, 137-144.
- PRIEBE, D.L.; BLACKMER, A.M. (1989): Preferential movement of oxygen-18-labeled water and nitrogen-15-labeled urea through macropores in a Nicollet soil. *J. Environ. Qual.* 18, 66-72.

- PRINTZ, H. (1991): Austrag von löslichem organischen Kohlenstoff (DOC) in Sickerwässern aus Lysimetern in Abhängigkeit von Bewuchs und Bodentyp einschließlich des Versuchs einer qualitativen Charakterisierung des DOC mittels Gelchromatographie. Diplomarbeit Univ. Bonn.
- PÖTZ, T. (1993): Lysimeterversuche zum Verlagerungsverhalten von Methabenzthiazuron und gelöstem organischem Kohlenstoff in einer Parabraunerde, Aufbau von zwei Klimameßstationen und Untersuchungen zur Validierung des Lysimetersystems. Dissertation Univ. Bonn.
- PÖTZ, T.; MITTELSTAEDT, W.; FÜHR, F. (1990): Langzeitversuche zur Wasserbewegung in einem landwirtschaftlich genutzten Boden (Parabraunerde) in Kombination mit einer Voraufspritzung von Methabenzthiazuron zu Winterweizen - 1. Vegetationsperiode. Interner Bericht IRA 1/90, Institut für Radioagronomie, Forschungszentrum Jülich GmbH.
- RACKE, K.D.; LICHTENSTEIN, E.P. (1985): Effects of soil microorganisms on the release of bound ^{14}C residues from soils previously treated with [^{14}C]parathion. J. Agric. Food Chem. 33 (5), 938-943.
- RIES, S.K.; ZABIK, M.J.; STEPHENSON, G.R.; CHEN, T.M. (1968): N-glucosyl metabolite of pyrazon in red beets. Weed Sci. 16, 40-41.
- ROBERTS, T.R. (1984): Non-extractable pesticide residues in soils and plants. Pure & Appl. Chem. 56 (7), 946-956.
- ROBERTS, T.R. (1991): Pesticides in water - human health, agricultural and environmental aspects. In: Chemistry, Agriculture and the Environment. M.L. RICHARDSON (Hrsg.), Bookcraft, Cambridge, 429-443.
- ROSEN, J.D.; SIEWIERSKI, M. (1972): Photolysis of 5-amino-4-chloro-2-phenyl-3(2H)-pyridazinone. J. Agric. Food Chem. 20, 434-437.
- RÖBLER, S.; REINER, L. (1990): Krankheitsprognose und -bekämpfung beim Winterweizen mit Hilfe von Dialogprogrammen in Bildschirmtext. In: Integrierte Pflanzenproduktion. Bericht zum Schwerpunktprogramm "Entwicklung eines Integrierten Systems der Pflanzenproduktion unter Beachtung Ökonomischer und Ökologischer Aspekte des Pflanzenschutzes im Weizen". DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (Hrsg.), Verlag Chemie, Weinheim-Basel-Cambridge-New York, 280-289.
- RYAN, J.A.; BELL, R.M.; DAVIDSON, J.M.; O'CONNOR, G.A. (1988): Plant uptake of non-ionic chemicals from soils. Chemosphere 17 (12), 2299-2323.
- SANDMANN, E.R.I.C.; LOOS, M.A.; DYK, L.P. VAN (1988): The microbial degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in soil. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 101, 2-53.

- SCHEFFER, F.; SCHACHTSCHABEL, P. (1984): Lehrbuch der Bodenkunde (11. Aufl.). Enke Verlag, Stuttgart.
- SCHEUNERT, I. (1981): Ergebnisse von Langzeit-Untersuchungen über das Verhalten von Fremdstoffen im System Pflanze-Boden. GSF-Bericht Ö-599, München-Neuherberg, 85-93.
- SCHEUNERT, I. (1991): Langzeitverhalten von Chemikalien im Boden. Z. Umweltchem. Ökotox. 3 (1), 28-32.
- SCHIAVON, M.; MAMOUNI, A.; MEALLIER, P.; MANSOUR, M. (1990): Photolysis of chloridazon and desmetryne in water and soil. In: Book of Abstracts. Seventh International Congress of Pesticide Chemistry (Vol. III). H. FREHSE; E. KESSELER-SCHMITZ; S. CONWAY (Hrsg.), 112.
- SCHMIDT, K.; ZULLEI-SEIBERT, N. (1989): Auftreten von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln in Gewässern. Schriftenreihe des Vereins des Gas- und Wasserfachs 65, 33-48.
- SCHMIDT, R.R.; PESTEMER, W. (1980): Plant availability and uptake from soil. In: Interactions between Herbicides and the Soil. R.J. HANCE (Hrsg.), Academic Press, London-New York-Toronto-Sidney-San Francisco, 179-201.
- SCHMITZ, M. (1987): Vorkommen von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in Brunnen, Uferfiltrat, Quellen, Grund- und Trinkwasser. Bundesverband der Deutschen Gas- und Wasserwirtschaft (BGV), Bonn.
- SCHREVEN, D.A. VAN; LINDENBERGH, D.J.; KORIDON, A. (1970): Effect of several herbicides on bacterial populations and activity and the persistence of these herbicides in soil. Plant and Soil 33, 515-532.
- SCHWEISFURTH, R. (1989): Mikrobieller Abbau von Kohlenwasserstoffen im Untergrund - Möglichkeiten und Grenzen. DVGW-Schriftenreihe Nr. 58, 301-314.
- SEIBERT, K.; FÜHR, F.; MITTELSTAEDT, W. (1982): Experiments on the influence of roots and soils on 2,4-D degradation. Landwirtschaftliche Forschung 35, 5-13.
- SEYFRIED, M.S.; RAO, P.S.C. (1987): Solute transport in undisturbed columns of an aggregated tropical soil: Preferential flow effects. Soil Sci. Soc. Am. J. 51, 1434-1444.
- SHAILUBHAI, K.; SAHASRABUDHE, S.R.; VORA, K.A.; MODI, V.V. (1983): Degradation of chlorinated derivatives of phenoxyacetic acid and benzoic acid by *Aspergillus niger*. FEMS Microbiology Letters 18, 279-282.
- SINGH, P.; KANWAR, R.S. (1991): Preferential solute transport through macropores in large undisturbed saturated soil columns. J. Environ. Qual. 20, 295-300.

- SMITH, A.E. (1978): Relative persistence of di- and tri-chlorophenoxyacetic acid herbicides in Saskatchewan soils. *Weed Res.* 18, 275-279.
- SMITH, A.E. (1985): Identification of 2,4-dichloroanisole and 2,4-dichlorophenol as soil degradation products of ring-labelled [^{14}C] 2,4-D. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 34, 150-157.
- SMITH, A.E.; AUBIN, A.J. (1991a): Metabolites of [^{14}C]-2,4-dichlorophenoxyacetic acid in Saskatchewan soils. *J. Agric. Food Chem.* 39 (11), 2019-2021.
- SMITH, A.E.; AUBIN, A.J. (1991b): Transformation of [^{14}C]-2,4-dichlorophenol in Saskatchewan soils. *J. Agric. Food Chem.* 39, 801-804.
- SMITH, A.E.; AUBIN, A.J. (1991c): Effects of long-term 2,4-D and MCPA field application on the soil breakdown of 2,4-D, MCPA, mecoprop, and 2,4,5-T. *J. Environ. Qual.* 20 (2), 436-438.
- SMITH, A.E.; AUBIN, A.J.; BIEDERBECK, V.O. (1989): Effects of long-term 2,4-D and MCPA field application on soil residues and their rates of breakdown. *J. Environ. Qual.* 18, 299-302.
- SMITH, A.E.; LAFOND, G.P. (1990): Effects of long-term phenoxyalkanoic acid herbicide field applications on the rate of microbial degradation. In: *Enhanced Biodegradation of Pesticides in the Environment*. ACS Symposium Series 426. K.D. RACKE; J.R. COATS (Hrsg.), Washington, 14-22.
- SMITH, A.E.; MUIR, D.C.G. (1980): Determination of extractable and non-extractable radioactivity from prairie soils treated with carboxyl- and ring-labelled [^{14}C]2,4-D. *Weed Res.* 20, 123-129.
- SMITH, D.T.; MEGGITT, W.F. (1970a): Persistence and degradation of pyrazon in soil. *Weed Sci.* 18, 260-264.
- SMITH, D.T.; MEGGITT, W.F. (1970b): Movement and distribution of pyrazon in soil. *Weed Sci.* 18, 255-259.
- SOMASUNDARAM, L.; COATS, J.R. (1990): Influence of pesticide metabolites on the development of enhanced biodegradation. In: *Enhanced Biodegradation of Pesticides in the Environment*. ACS Symposium Series 426. K.D. RACKE; J.R. COATS (Hrsg.), Washington, 128-140.
- SOMASUNDARAM, L.; COATS, J.R.; RACKE, K.D. (1989): Degradation of pesticides in soil as influenced by the presence of hydrolysis metabolites. *J. Environ. Sci. Health, Part B* 24 (5), 457-478.

- SOMASUNDARAM, L.; RACKE, K.D.; COATS, J.R. (1987): Effects of manuring on the persistence and degradation of soil insecticides. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **39**, 579-586.
- SOTIRIOU, N.; KLEIN, W. (1981): Ein Langzeitversuch mit Monolinuron-[phenyl- ^{14}C] unter Freilandbedingungen. *Chemosphere* **10** (2), 147-152.
- SOTIRIOU, N.; KLEIN, W.; KORTE, F. (1980): Einfluß von Stickstoffdüngung auf die Umwandlung von Monolinuron-[Phenyl- ^{14}C] im Boden und seine Aufnahme durch höhere Pflanzen unter Freilandbedingungen. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **143**, 200-207.
- SOULAS, G.; CODACCIONI, P.; FOURNIER, J.C. (1983): Effect of cross-treatment on the subsequent breakdown of 2,4-D and 2,4,5-T in the soil. Behavior of the degrading microbial population. *Chemosphere* **12** (7/8), 1101-1106.
- STEFFENS, W.; WIENEKE, J. (1975): Influence of humidity and rain on uptake and metabolism of ^{14}C -azinphos-methyl in bean plants. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **3**, 364-370.
- STEFFENS, W.; MITTELSTAEDT, W.; STORK, A.; FÜHR, F. (1992): Experimental approaches to lysimeter studies: description of systems. The lysimeter station at the Institute of Radioagronomy of the Research Centre Jülich GMBH (KFA), Germany. In: *Lysimeter Studies of the Fate of Pesticides in the Soil*, BCPC Monograph No. 53. F. FÜHR; R.J. HANCE (Hrsg.), Lavenham Press, 21-34.
- STEPHENSON, G.R.; RIES, S.K. (1967): The movement and metabolism of pyrazon in tolerant and susceptible species. *Weed Res.* **7**, 51-60.
- STEPHENSON, G.R.; RIES, S.K. (1969): Metabolism of pyrazon in sugar beets and soil. *Weed Sci.* **17**, 327-331.
- STEVENSON, F.J. (1972): Organic matter reactions involving herbicides in soil. *J. Environ. Qual.* **1**, 333-343.
- STEVENSON, F.J. (1982): *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore.
- STORK, A. (1993): Untersuchungen zur Erfassung der gasförmigen Verluste und zum Langzeitverhalten eines neuen Herbizidwirkstoffs nach praxisgerechter Applikation in einem Lysimeterversuch. Dissertation Univ. Bonn (in Vorbereitung).
- STOTT, D.E.; MARTIN, J.P.; FOCHT, D.D.; HAIDER, K. (1983): Biodegradation, stabilization in humus, and incorporation into soil biomass of 2,4-D and chlorocatechol carbons. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **47**, 66-70.

- STRATTON, G.D.; WHEELER, W.B. (1986): Characterization of bound residues in plants. In: Quantification, Nature and Bioavailability of Bound ^{14}C -Pesticide Residues in Soil, Plant and Food. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (Hrsg.), Wien, 71-81.
- STREIBIG, J.C. (1980): Phytotoxicity and adsorption of TCA and chloridazon in nine danish soils. *Acta Agriculturae Scandinavica* 30, 364-368.
- STREIBIG, J.C. (1982): Relationship between soil-applied pyrazon and content in soil solution. *Weed Sci.* 30, 527-531.
- SÜSS, A. (1970): Über den Abbau von Bodenherbiziden in verschiedenen Böden bei wiederholter und kombinierter Anwendung. *Bayerisches Landwirtschaftliches Jahrbuch* 47, 425-445.
- SÜSS, A.; EBEN, C.; SIEGMUND, H. (1972): Verhalten von adsorbierten Herbiziden im Boden und deren Verfügbarkeit für die Pflanze. *Z. Pflanzenkr. Pflanzenschutz, Sonderheft VI*, 65-74.
- SUZUKI, T. (1983): Methylation and hydroxylation of pentachlorophenol by *Mycobacterium* sp. isolated from soil. *J. Pestic. Sci.* 8, 419-428.
- THOMPSON, D.G.; STEPHENSON, G.R.; SOLOMON, G.R.; SKEPASTS, A.V. (1984): Persistence of (2,4-dichlorophenoxy)acetic acid and 2-(2,4-dichlorophenoxy)propionic acid in agricultural and forest soils of northern and southern Ontario. *J. Agric. Food Chem.* 32 (3), 578-581.
- THURMAN, E.M. (1985): Humic substances in groundwater. In: Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization. G.R. AIKIN; D.M. McKNIGHT; R.L. WERSHAW; P. MacCARTHY (Hrsg.), John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore, 87-104.
- TIEDJE, J.M.; DUXBURY, J.M.; ALEXANDER, M.; DAWSON, J.E. (1969): 2,4-D metabolism: Pathway of degradation of chlorocatechol by *Arthrobacter* sp. *J. Agric. Food Chem.* 17 (5), 1021-1026.
- TOLL, J. (1987): Duplosan - new phenoxy-propionic acids with biotechnology. Weeds and weed control. Proceedings of the Swedish weed conference 1&2, 100-108.
- TOPP, E.; SCHEUNERT, I.; ATTAR, A.; KORTE, F. (1986): Factors affecting the uptake of ^{14}C -labeled organic chemicals by plants from soil. *Ecotox. Environ. Safety* 11, 219-228.
- TORSTENSSON, N.T.L.; STARK, J.; GÖRANSSON, B. (1975): The effect of repeated applications of 2,4-D and MCPA on their breakdown in soil. *Weed Res.* 15, 159-164.

- TRAUB, A. (1976): Versuche zur Aufklärung von Wirkort und Wirkmechanismus des Herbizids Pyrazon. Dissertation Univ. Hohenheim.
- VERSTRAETE, W.; STRYCKERS, J.; CADRON, J.; HIMME, M. VAN; BULCKE, R. (1979): Side-effects of herbicides on the soil microbiota in beet crops-evaluation of the 1977 results. Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent 44 (2), 669-674.
- VISWANATHAN, R.; SCHEUNERT, I.; KOHLI, J.; KLEIN, W.; KORTE, F. (1978): Long-term studies on the fate of 3,4-dichloroaniline-¹⁴C in a plant-soil-system under outdoor conditions. J. Environ. Sci. Health, Part B 13 (3), 243-259.
- WAGNER, R. (Hrsg.) 1988: Methoden zur Prüfung der biochemischen Abbaubarkeit chemischer Substanzen. Verlag Chemie, Weinheim-Basel-Cambridge-New York.
- WALKER, A. (1973): Vertical distribution of herbicides in soil and their availability to plants: Treatment of different proportions of the total root system. Weed Res. 13, 416-421.
- WALKER, A. (1983): The fate and significance of herbicide residues in soil. Sci. Hortic. 34, 35-47.
- WALKER, A. (1987): Herbicide persistence in soil. Rev. Weed Sci. 3, 1-17.
- WALKER, A.; ALLEN, R. (1984): Influence of soil and environmental factors on pesticide persistence. In: BCPC Monograph No. 27: Soils and Crop Protection Chemicals. R.J. HANCE (Hrsg.), Lavenham Press, 87-100.
- WALKER, A.; WELCH, S.J. (1991): Enhanced degradation of some soil-applied herbicides. Weed Res. 31, 49-57.
- WALLNÖFER, P.; ENGELHARDT, G.; ZIEGLER, W. (1980): Gebundene Rückstände chemischer Pflanzenschutzmittel in Boden und Pflanze. Gesunde Pflanze 30, 112-118.
- WALLNÖFER, P.R.; SAFE, S.; HUTZINGER, O. (1973): Microbial demethylation and debutylation of four phenylurea herbicides. Pesticide Biochem. Physiol. 3, 253-258.
- WELP, G. (1989): Löslichkeit und Bioverfügbarkeit von Umweltchemikalien in Böden unterschiedlichen Stoffbestandes. Mitteiln. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 59, 43-52.
- WHITESIDE, J.S.; ALEXANDER, M. (1960): Measurements of microbial effects of herbicides. Weeds 8, 204-213.
- WIESE, M.V.; VARGAS, J.M. (1973): Interconversion of chloroneb and 2,5-dichloro-4-methoxyphenol by soil microorganisms. Pesticide Biochem. Physiol. 3 (2), 214-222.

- WIJNANDS, F.G.; BAUMANN, D.T. (1990): Integrierte Unkrautbekämpfung: Strategie für Betrieb und Umwelt. Pflanzenschutz-Praxis 2/90, 18-21.
- WILBERT, H.; ULBER, B.; LAMPE, C. (1986): Effekte ausgewählter Herbizide auf bodengebundene Kleinarthropoden in Zuckerrübenbeständen. In: Herbizide II. Abschlußbericht zum Schwerpunktprogramm "Verhalten und Nebenwirkungen von Herbiziden unter besonderer Berücksichtigung der ökologischen Zusammenhänge". DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (Hrsg.), Verlag Chemie, Weinheim, 12-25.
- WILDENHAYN, M.; LEHRKE, U. (1992): Extensiver Pflanzenschutz - bald Kernstück des Getreidebaus? Pflanzenschutz-Praxis 1/92, 10-12.
- WILSON, R.; CHENG, H.H. (1978): Fate of 2,4-D in a Naff silt loam soil. J. Environ. Qual. 7 (2), 281-286.
- WOLF, D.C.; MARTIN, J.P. (1975): Microbial decomposition of ring-¹⁴C atrazine, cyanuric acid, and 2-chloro-4,6-diamino-s-triazine. J. Environ. Qual. 4, 134-139.
- YON, D.A. (1992): The use of lysimeters to study the fate of an experimental pesticide following autumn and spring application to winter cereals. In: Lysimeter Studies of the Fate of Pesticides in the Soil. BCPC Monograph No. 53. F. FÜHR; R.J. HANCE (Hrsg.), Lavenham Press, 145-151.
- YOUNG, A.L. (1987): Minimizing the risk associated with pesticide use: An overview. In: Pesticides. Minimizing the Risk. ACS Symposium Series 336. N.N. RAGSDALE; R.J. KUHR (Hrsg.), Washington, 1-11.
- YU, C.C.; BOOTH, G.M.; HANSEN, D.J.; LARSEN, J.R. (1975): Fate of pyrazon in a model ecosystem. J. Agric. Food Chem. 23, 309-311.
- ZAKOSEK, H.; ZEPP, H. (1988): Wasser- und Stoffbewegung in Boden und Untergrund. Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver. 70, 335-352.

8 ANHANG

Tab. 44: Lysimeterversuche mit [^{14}C]Chloridazon und [^{14}C]2,4-DP-P: Gewicht der Bodenschichten (in kg) der Parabraunerde (*CH1* und *DP1*) sowie der Pseudogley-Braunerde (*CH2* und *DP2*) als Grundlage der Radioaktivitätsbilanzierung.

Bodenschicht (cm)	<i>CH1</i> ^{a)}	<i>DP1</i> ^{a)}	<i>CH2</i> ^{b)}	<i>DP2</i> ^{b)}
0-10	129.2	140.1	56.1	59.5
10-20	138.0	144.5	62.0	66.9
20-30	154.4	161.1	72.3	77.7
30-40	159.0	159	80.0	79.9
40-50	159	159	79.9	82.9
50-60	163	163	86.7	82.9
60-70	166	166	81.4	82.9
70-80	166	166	86.3	82.9
80-90	168	168	82.9	82.9
90-100	168	168	82.9	82.9
100-110	169	169	82.9	82.9

^{a)} Die Bodendichten der Parabraunerde wurden von 0-40 cm Tiefe durch die Entnahme von Stechringen (*CH1*) bzw. durch Auswiegen der Bodenschichten von 0-30 cm (*DP1*) ermittelt. Die restlichen Bodendichten wurden von PÜTZ et al. (1990) bei Entnahme der Lysimeter bestimmt.

^{b)} Die Bodendichten der Pseudogley-Braunerde wurden von 0 bis 80 cm (*CH2*) und von 0-40 cm Profiltiefe (*DP2*) durch Auswiegen der Bodenschichten ermittelt. Die restlichen Bodendichten wurden von BILO (1990) bei Entnahme der Lysimeter bestimmt.

Berechnungsformeln

Die Rohwerte der Radioaktivitätsbestimmungen und dünnschichtchromatographischen Analysen wurden für die Darstellung in den Tabellen umgeformt. Die verwendeten Berechnungsformeln von a) bis g) werden nachfolgend kurz erläutert, und die Tabellen, in denen sie eingesetzt wurden, bezeichnet:

a) Radioaktivitätskonzentrationen im Boden, in den Pflanzen (in Bq/g) und im Sickerwasser (in Bq/l)

$$\frac{\text{Bq}}{\text{g}} \text{ bzw. } \frac{\text{Bq}}{\text{l}} = \frac{\text{dpm}}{\text{Y} \cdot 60}$$

dpm = Zerfälle pro Minute, gemessen im Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer (Kapitel 3.6.1)

Y = für die Messung eingesetzte Boden- oder Pflanzenmenge (in g) bzw. Volumen (in l)

Verwendung in den Tabellen: 20, Seite 71; 21, Seite 72; 26, Seite 82; 39, Seite 105 und 40, Seite 106 sowie als Ausgangswert (abgekürzt RK) für weitere Berechnungen.

b) Gehalt an Wirkstoff-Äquivalenten in den Pflanzen (in µg/g)

$$\frac{\mu\text{g}}{\text{g}} = \frac{\text{RK}}{\text{Spez. RA}}$$

RK = Radioaktivitätskonzentration im Probenmaterial (in Bq/g)

Spez. RA = Spezifische Radioaktivität der ¹⁴C-markierten Substanz (in Bq/µg) (Tab. 10, Seite 47)

Verwendung in den Tabellen: 13, Seite 53 und 33, Seite 91.

c) Radioaktivität in der Pflanze, im Boden bzw. im Sickerwasser (in % der applizierten Radioaktivität)

$$\% = \frac{RK * G * 100}{\text{Appl. RA}}$$

RK = Radioaktivitätskonzentration im Probenmaterial (in Bq/g bzw. Bq/l)

G = Gesamtmenge der geernteten Pflanzen, Gesamtmenge der Bodenschicht (in g) bzw. Gesamtvolumen des entnommenen Sickerwassers (in l)

Appl. RA = Applizierte Radioaktivität (in Bq) (Tab. 11, Seite 51 und Tab. 31, Seite 89)

Verwendung in den Tabellen: 13, Seite 53; 14, Seite 57; 15, Seite 58; 16, Seite 59; 18, Seite 63; 19, Seite 64; 23, Seite 77; 24, Seite 78; 25, Seite 81; 29, Seite 86; 30, Seite 87; 33, Seite 91; 34, Seite 94; 35, Seite 95; 36, Seite 97; 37, Seite 99; 39, Seite 105; 40, Seite 106; 41, Seite 107; 43, Seite 111.

d) Extrahierte Radioaktivität in den Pflanzen, im Boden (in Bq/g) bzw. im Sickerwasser (in Bq/l)

$$\frac{\text{Bq}}{\text{g}} \text{ bzw. } \frac{\text{Bq}}{\text{l}} = \frac{\text{Extr. RA}}{Z}$$

Extr. RA = Extrahierte Radioaktivität (in Bq)

Z = Boden- bzw. Pflanzenmenge (in g) bzw. Sickerwasservolumen (in l) für die Extraktion

Verwendung als Ausgangswert (abgekürzt **ER**) für weitere Berechnungen.

e) Extrahierte Radioaktivität in den Pflanzen, im Boden bzw. im Sickerwasser (in % der applizierten Radioaktivität)

$$\% = \frac{ER * G * 100}{\text{Appl. RA}}$$

ER = Extrahierte Radioaktivität im Probenmaterial (in Bq/g bzw. Bq/l)

G = Gesamtmenge der geernteten Pflanzen, Gesamtmenge der Bodenschicht (in g) bzw. Gesamtvolumen des entnommenen Sickerwassers (in l)

Appl. RA = Applizierte Radioaktivität (in Bq)

Verwendung in den Tabellen: 14, Seite 57; 15, Seite 58; 16, Seite 59; 17, Seite 61; 18, Seite 63; 19, Seite 64; 21, Seite 72; 29, Seite 86; 30, Seite 87; 34, Seite 94; 35, Seite 95; 36, Seite 97; 43, Seite 111.

f) Wirkstoff- und Metabolitenkonzentrationen in den Pflanzen, im Boden (in µg/g) und im Sickerwasser (in µg/l)

$$\frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \text{ bzw. } \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} = \frac{ER * X}{100 * \text{Spez. RA}}$$

ER = Extrahierte Radioaktivität im Probenmaterial (in Bq/g bzw. Bq/l)

X = Prozentualer Anteil der Radioaktivität im Extrakt, der dem Wirkstoff oder den Metaboliten zugeordnet werden kann, gemessen mit dem Automatic TLC Linear Analyzer

Spez. RA = Spezifische Radioaktivität der ¹⁴C-markierten Substanz (in Bq/µg)

Verwendung in den Tabellen: 14, Seite 57; 15, Seite 58; 17, Seite 61; 18, Seite 63; 19, Seite 64; 21, Seite 72; 23, Seite 77; 24, Seite 78; 29, Seite 86; 34, Seite 94 und 35, Seite 95.

g) Nicht identifizierte Radioaktivität in den Pflanzen, im Boden und im Sickerwasser
(in % der applizierten Radioaktivität)

$$\% = \frac{(ER - RA.W - RA.M) * G * 100}{Appl. RA}$$

ER = Extrahierte Radioaktivität im Probenmaterial (in Bq/g bzw. Bq/l)

RA.W = Wirkstoff repräsentierende Radioaktivität (in Bq/g bzw. Bq/l)

RA.M = Metaboliten repräsentierende Radioaktivität (in Bq/g bzw. Bq/l)

G = Gesamtmenge der geernteten Pflanzen, Gesamtmenge der Bodenschicht
(in g) bzw. Gesamtvolumen des entnommenen Sickerwassers (in l)

Appl. RA = Applizierte Radioaktivität (in Bq)

Verwendung in den Tabellen: 14, Seite 57; 15, Seite 58; 17, Seite 61; 18, Seite 63; 19, Seite 64; 21, Seite 72; 23, Seite 77; 24, Seite 78; 29, Seite 86; 34, Seite 94; 35, Seite 95; 39, Seite 105 und 40, Seite 106.

JüI - 2900

April 1994

ISSN 0944-2952