



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
Arbeitsgruppe Radioagronomie

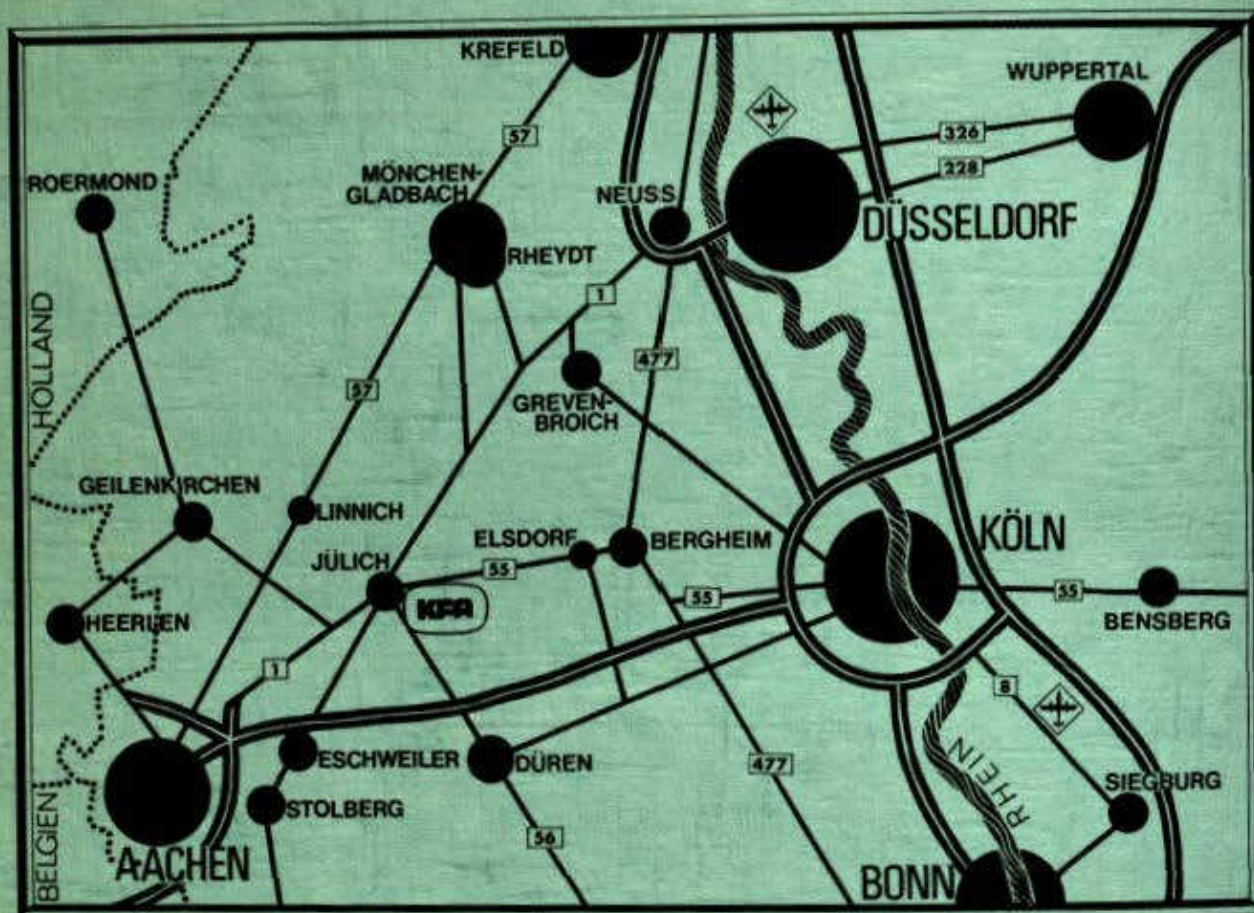
**Bilanz und Stoffwechsel von Herbiziden
im System Boden/Pflanze am Beispiel
des Wirkstoffs Methabenzthiazuron**

von

F. Föhr

Jül - 1234
August 1975

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1234

Arbeitsgruppe Radioagronomie Jül – 1234

Dok.: Herbizide
Methabenzthiazuron
Degradation
Plant Uptake
Metabolism

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	5
1.1 <u>Verbrauch und Anwendung von Herbiziden in der Bundesrepublik</u>	6
1.2 <u>Herbizide im System Boden/Pflanze</u>	8
1.3 <u>Bilanzversuche - Einsatz von Tracern</u>	13
 2. <u>Experimenteller Teil: Methabenzthiazuron im System Boden/Pflanze</u>	 15
2.1 <u>Material und Methoden</u>	15
2.11 Methabenzthiazuron	15
2.12 ¹⁴ C-Markierung und Vergleichssubstanzen	16
2.13 Versuchsaufbau - Lysimeter	18
2.14 Böden und Pflanzen	20
2.15 Inkubationstechnik	21
2.16 Analysen und Meßmethoden	22
 2.2 <u>Bilanzversuch im Freiland mit Sommerweizen</u>	 24
2.21 Applikation und Ausgangswerte	24
2.22 Aufnahme durch Sommerweizen	26
2.23 Verlagerung und Stabilität im Boden	30
2.24 Bilanz nach einer Vegetationsperiode	36
 2.3 <u>Aufnahme und Verlagerung von Rest-¹⁴C im Nachbau</u>	 37
2.31 Aufnahme durch Roggen und Mohrrüben	39
2.32 Verlagerung und Stabilität im Boden	42
2.33 ¹⁴ C-Gesamt-Bilanz	48

	<u>Seite</u>
2.4 <u>Der Abbau von Methabenzthiazuron im Boden</u>	50
2.41 Inkubationsversuche unter kontrollierten Temperatur- und Feuchtebedingungen	50
2.42 Abbauverhalten unter dem Einfluß der Bewurzelung	52
2.43 Abbauverhalten unter dem Einfluß zusätzlicher organischer Düngung	54
 3. <u>Auswertung und Diskussion</u>	 60
3.1 <u>Applikation und Reaktion der Pflanzen</u>	60
3.2 <u>Aufnahme durch Pflanzen</u>	62
3.3 <u>Verlagerung im Boden</u>	65
3.4 <u>Abbau im Boden</u>	67
 4. <u>Zusammenfassung</u>	 72
 5. <u>Literaturnachweis</u>	 75

1. Einleitung und Problemstellung

Der größte Teil eines Pflanzenschutzmittels gelangt je nach Applikationsart und -ziel unmittelbar oder nach Einwirkung von Niederschlägen entsprechend später auf bzw. in die Ackerkrume. Das weitere Schicksal des Pflanzenschutzmittels - Aufnahme durch Pflanzen, Verlagerung im Boden und Umwandlung - wird neben klimatischen, chemischen, physikalischen und biologischen Faktoren mitbestimmt von den Wechselwirkungen zwischen Boden und Pflanze. Tracerversuche unter Laborbedingungen erlauben zwar detaillierte, jedoch nur begrenzte Angaben zum Ablauf von Teilprozessen. Eine Bilanzstudie unter praxisnahen Freilandbedingungen dagegen schließt die genannten Faktoren weitgehend ein und ermöglicht somit eine Aussage über die Größenordnung der Aufnahme und Verteilung in Pflanzen, der Verlagerung im Boden und der Auswaschung aus dem Wurzelhorizont in Abhängigkeit von Niederschlag und Bewurzelung sowie über Mineralisierung und Stoffwechsel. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse lassen sich gezielt Versuche zum Studium von Teilschritten definieren.

In der vorliegenden Arbeit werden am Beispiel des Herbizidwirkstoffs "Methabenzthiazuron" (Wirkstoff im Tribunil^R) Aufbau, Durchführung und Aussage derartiger Bilanzversuche vorgestellt.

^R Eingetragenes Warenzeichen

1.1 Verbrauch und Anwendung von Herbiziden in der Bundesrepublik

Eine moderne Landwirtschaft mit hohen und sicheren Erträgen erfordert den gezielten Einsatz von Mineraldüngern und Pflanzenschutzmitteln. Nach CRAMER (1967) betrugen allein die Verluste durch Unkräuter an den Gesamternten der verschiedenen geographischen Bereiche zwischen 7 und 16 % der potentiellen Ernteerträge. Neuere Ertragsmessungen (NEURURER, 1975) geben bei "mittlerer Verunkrautungsstärke" in intensiven Anbaugebieten Ertragsausfälle zwischen 10 und 30 % an. Je intensiver die Nutzung der Ackerfläche, um so stärker erfolgt die Anwendung von Herbiziden. An die Stelle der mechanischen ist die chemische Unkrautbekämpfung getreten, und sie ist damit ein wesentlicher Faktor bei der Ertragsicherung und Rationalisierung der landwirtschaftlichen Betriebe. Forciert wird der Einsatz von Herbiziden durch die Lohnkostensteigerung bei gleichzeitiger Verknappung der Arbeitskräfte.

So ist es nicht verwunderlich, daß sich die größten Anstrengungen der Herbizidforschung im letzten Jahrzehnt auf eine arbeitsintensive Kulturpflanze wie die Zuckerrübe konzentrierten. Dank der erfolgreichen Entwicklung von selektiven Wirkstoffen wurden in der Bundesrepublik 1973 bereits über 90 % der Zuckerrübenanbaufläche mit Herbiziden behandelt (Tab. 1) und 70 bis 80 % der Getreideanbaufläche (DREES, 1972; LATZKO und JUNG, 1973). Mit der Entwicklung der über die Wurzelaufnahme wirkenden sog. "Bodenherbizide" mit Wuchsstoffcharakter, die unmittelbar bei der Saat oder im 3-4-Blattstadium gespritzt werden, ist die Bekämpfung der Unkräuter und Ungräser bei Keimung und Auflauf und damit die optimale Ausschaltung der Unkrautkonkurrenz erreicht (KOLBE 1974).

Von 1964 bis 1971 stieg der Anteil der mit Herbiziden gespritzten landwirtschaftlichen Nutzfläche von 21 % auf 36% (HANF, 1972), und aufgrund der Absatzzahlen wird dieser

Anteil für 1974 auf über 50 % geschätzt. Der Gesamtverbrauch an Herbiziden in der BRD stieg von 8.808 t im Jahr 1969 auf 14.964 t im Jahr 1973 (Tab. 1). Am Gesamtabatz an Pflanzenschutz- und Haushaltshygienemitteln waren 1973 die Herbizide mit ca. 60 % beteiligt, dabei überwiegen unter den Produktgruppen die Wachstumsstoffe sowie Triazine und Harnstoffe.

Tabelle 1: Verbrauch und Anwendung von Herbiziden in der Bundesrepublik (BASF-Informationen über Agrarchemikalien, 1974)

Kulturen	Umfang der Herbizidanwendung in % der Anbaufläche	
Getreide	70	- 80
Zuckerrüben	> 90	
Kartoffeln	10	- 40
Weinbau	35	- 40
Erwerbsobstbau	40	- 50
Forst	1	- 2
Grünland	< 1	
Absatz von Herbiziden		
in t Wirkstoff/Jahr	8.808 (1969)	14.964 (1973)

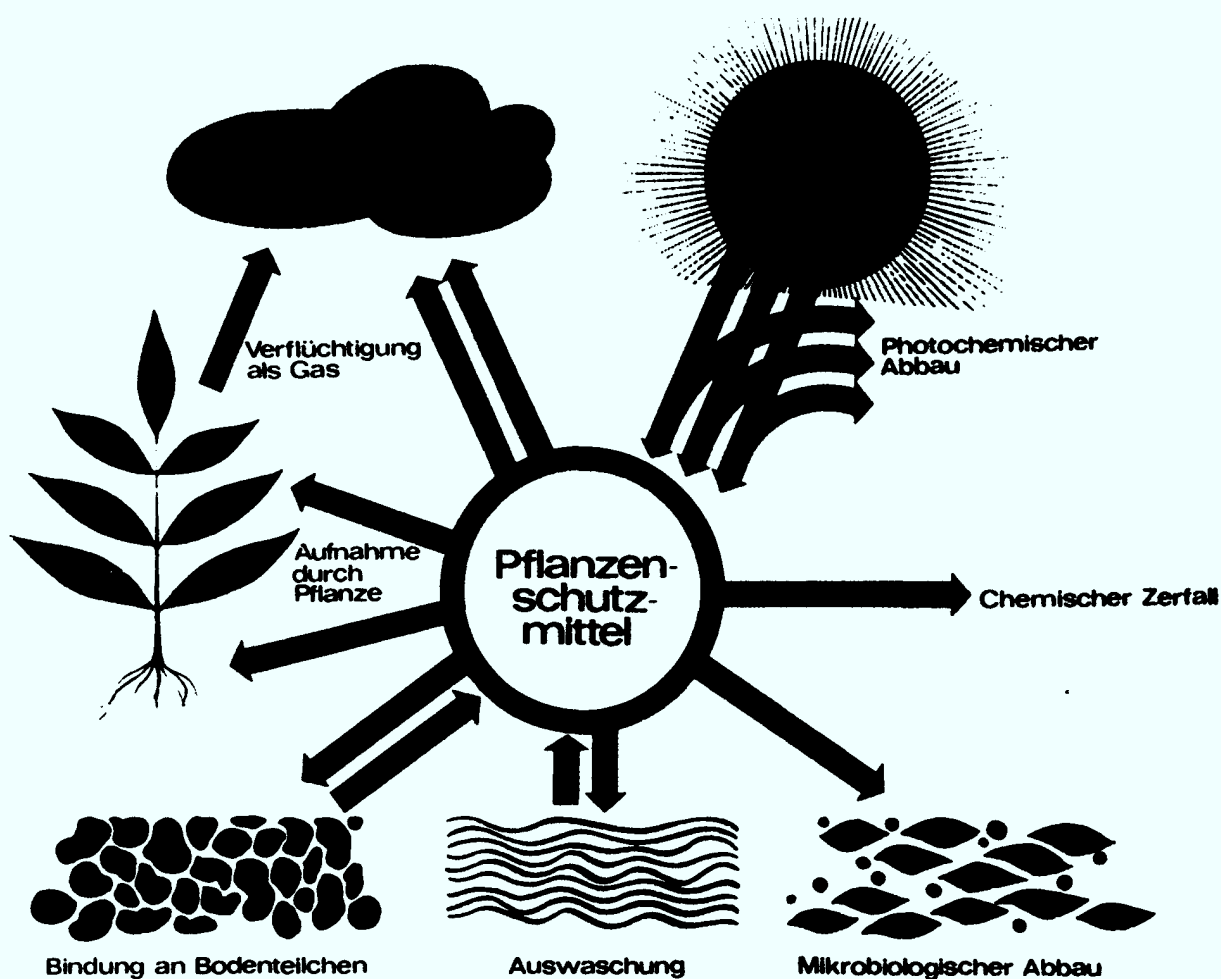
1.2 Herbizide im System Boden/Pflanze

Beim Einsatz von Herbiziden geht es um die Verhinderung bzw. um die Unterdrückung der Konkurrenz durch Unkraut um Nährstoffe, Wasser, Licht und teilweise CO_2 . Unkraut wächst normalerweise gerade im frühen Entwicklungsstadium der Kulturpflanzen, die zum Teil im Vergleich zu vielen schnellwüchsigen Unkrautarten in ihrer Anfangsentwicklung sehr langsam sind. Eine zusätzliche Stickstoffdüngung kann deshalb bei Mais durch eine gezielte Förderung der Anfangsentwicklung die Ertragsreduktion durch Unkräuter herabsetzen (STANIFORTH, 1957).

Bisher gibt es in der Literatur zwar genügend Hinweise auf Ertragssteigerung^{en} durch Herbizideinsatz, jedoch kaum exakte Angaben über den Nährstoffentzug durch Unkräuter. BECKER und PLÜGHAHN (1969) schätzten aufgrund der Auswertung von 114 Freilandversuchen, daß nach einer Vorauf-
laufbehandlung mit Tribunil durch die frühe Ausschaltung der Unkrautkonkurrenz dem Nutzgetreide (Gerste und Roggen) bis zu 25 % mehr Nährstoffe zur Verfügung standen. Damit wurde eine höhere Bestandesdichte möglich (Zahl der ährentragenden Halme), und es wurden Mehrererträge von 10 % erreicht (KOLBE, 1974). Nach KIESSLING (1963) betrug der Stickstoffentzug durch Unkräuter im Winterweizen ca. 20 kg N/ha. KULANDAIVELU et al. (1974) berichten, daß sich der Verbrauch der Unkräuter an N, P und K durch den Einsatz von Herbiziden im Vergleich zu "unbehandelt" auf 1/5 reduzierte. Insgesamt gesehen fehlen aber noch detaillierte Informationen über die Beeinflussung der Nährstoffdynamik in regelmäßigen mit Herbiziden behandelten Ackerböden wie auch über die Beeinflussung des Humusspiegels als Folge der extensiven Bodenbearbeitung (HEYLAND, 1975). Auf die biologische Aktivität des Bodens hat eine Herbizidapplikation nach bisherigen Erkenntnissen keinen Einfluß, da weder ein gesteigerter noch reduzierter Kohlenstoffumsatz beobachtet werden konnte (WALTER, 1970; BOJKO et al., 1970; GROSSBARD, 1971; JOHNEN, 1974).

Eine intensive Betrachtung erfuhren dagegen die Herbizidwirkstoffe selbst und ihr weiterer Verbleib nach ihrer Anwendung als Kontaktherbizide oder in Form von Bodenherbiziden. Stand zunächst nur die Frage nach dem Rückstand der eingesetzten Wirkstoffe in den behandelten Pflanzen und speziell den Ernteprodukten sowie die Persistenz des Ausgangswirkstoffs im Vordergrund des Interesses, gilt es jetzt verstärkt, auch das weitere Schicksal bis hin zu vollständiger Mineralisierung oder Einbau in bodeneigene Verbindungen sowie "gebundene Rückstände" ("bound residues"⁺) zu verfolgen. Dabei laufen eine ganze Reihe von Prozessen gleichzeitig und ineinandergreifend ab, wie es in Abbildung 1 schematisch dargestellt wird.

Abbildung 1: Reaktionswege der Pflanzenschutzmittel
(JARCZYK, 1972a)



⁺Environmental Protection Agency/USA: Guidelines for Registering Pesticides, 1972

Im Mittelpunkt steht die Aufnahme durch die Pflanze (Sproß, Blatt, Frucht, Wurzel) und die in der Pflanze ablaufenden Prozesse: Translokation und Akkumulation, Einschleusung in den pflanzlichen Stoffwechsel und eventuelle Ausscheidung über Sproß oder Wurzel. Die Intensität dieser Vorgänge ist jedoch weitgehend beeinflußt durch eine Reihe standortgebundener Prozesse: photochemischer Abbau, Verdampfung, chemischer Zerfall, mikrobiologischer Abbau, Translokation im Boden, Adsorption an Bodenkolloide und Desorption. Selten ist einer dieser Prozesse allein wirksam, und in der Regel werden sie durch klimatische Faktoren verstärkt.

Der ultraviolette Anteil des Sonnenlichts wird von vielen chemischen Verbindungen stark absorbiert und liefert damit die notwendige Energie für photochemische Reaktionen. Diese werden jedoch weniger durch Temperaturschwankungen beeinflußt (CROSBY und LI, 1969). Auch kann Licht nur selten tiefer in ein kristallin abgelagertes Herbizid eindringen. In einer Lösung bedingen die Dicke der Flüssigkeitsschicht und die Konzentration den Wirkungsgrad der Lichtenergie und damit die Höhe der Photolyse. Chemische Zerfallsreaktionen auf Pflanzen und im Boden (Oxidation, Reduktion und Hydrolyse) werden begünstigt durch hohe Temperaturen und sind abhängig vom pH der Lösung.

Ähnliche Zerfallsreaktionen laufen auch ab bei biologischen bzw. biochemischen Veränderungen unter Beteiligung von Mikroorganismen, der Pflanzenwurzeln und der Bodentiere. Speziell der breiten Bodenmikroflora kommt eine bedeutende Rolle beim Abbau der Wirkstoffe zu. Stimuliert wird dieser Abbau durch Faktoren, die allgemein das Wachstum der Mikroorganismen begünstigen: Temperatur, Feuchtigkeit, organische Pflanzenrückstände als zusätzliche Energiequelle.

Neben Abbaureaktionen hat der Prozess der Adsorption/Desorption den größten Effekt auf die phytotoxische Wirkung eines Herbizids im Boden. Dabei handelt es sich im wesentlichen um chemisch-physikalische Reaktionen zwischen den Wirkstoffmolekülen

und verschiedenen Bodenkomponenten, speziell den organischen Bodenbestandteilen und den Tonfraktionen. Ausmaß und Intensität werden unterschiedlich stark beeinflusst durch die Struktur des Wirkstoffs, Humus, Ton, pH, Ionenkonzentration in der Bodenlösung, Feuchtigkeit und Temperatur (HAMAKER und THOMPSON, 1972).

Einen wesentlichen Einfluß auf die Konzentration eines Herbizids in der Bodenlösung und damit auf die Aufnahme durch Pflanzen besitzt die Bodenfeuchtigkeit. Dabei werden Interaktionen zwischen mehreren Faktoren beobachtet (WALKER, 1971): a) Genügend Feuchtigkeit bewirkt das In-Lösung-Gehen des als Emulsion oder Suspension applizierten Wirkstoffs sowie eine Desorption von adsorbierten Wirkstoffmolekülen. b) Mit dem Wassertransport erfolgt eine Verteilung des Wirkstoffs in der Krume zur aufnahmefähigen Wurzeloberfläche (Massenfluß und Diffusion). c) Die Bodenfeuchtigkeit ist mitbestimmend für die Wasseraufnahme der Pflanzen. Der Einfluß dieser Faktoren auf die Phytotoxizität nimmt in der Regel mit steigenden Temperaturen zu (CHU-HUANG et al., 1974) und ist abhängig von der Sorptionskapazität eines Bodens bzw. der Gesamt-Sorption eines Wirkstoffs.

Bei der Applikation von Herbiziden kann man davon ausgehen, daß Bodenherbizide maximal zu 100 % direkt, Kontaktherbizide (Blattherbizide) je nach Entwicklungsstand der Kulturpflanzen bis zu 90 % entweder unmittelbar oder nach Einwirkung von Tau und Niederschlag auf die Bodenoberfläche gelangen. Die aktive Konzentration im Boden ist nach den eben geschilderten Prozessen abhängig von der Wurzelaufnahme und Translokation innerhalb der Pflanze, Adsorption an Bodenkolloide und Desorption, vom mikrobiellen und chemischen Abbau und Einbau, Verdampfung, Photodegradation und von der Zeit. Von der genauen Kenntnis dieser Prozesse hängt sehr wesentlich die mögliche Empfehlung für die Anwendung in der Praxis ab: Formulierung, Dosis, Platzierung und Applikationszeitpunkt.

Bei den Bodenherbiziden wird die Wirkung nicht nur von den Bodeneigenschaften und den im Boden ablaufenden Prozessen bestimmt, sondern sie wird auch von der Pflanze selbst sehr wesentlich beeinflusst. Nach den bisherigen Kenntnissen über die Aufnahme organischer Verbindungen differenziert die Wurzel nicht zwischen verschiedenen organischen Verbindungen, sondern nimmt niedermolekulare Verbindungen ziemlich wahllos auf. Für die Höhe der Aufnahme ist dabei mit entscheidend, in welchen Konzentrationen die Wirkstoffe in der Bodenlösung an der Wurzeloberfläche vorliegen. Von daher ist es wichtig, die Funktion der Wurzel im Boden zu studieren, da nur dort auch die spezifischen Abhängigkeiten der Wirkung von der Adsorption der betreffenden Verbindungen bzw. der Verfügbarkeit vorhanden sind (RUSSEL und SHONE, 1972). Der Einfluß der Pflanze auf die Aufnahme ist besonders ausgeprägt bei zunehmender Wassersättigung des Bodens und wird verstärkt durch steigende Temperaturen und niedrige relative Luftfeuchte, Faktoren, die die Stoffwechselaktivität einer Pflanze erhöhen.

Nährlösungsversuche, bei denen die spezifischen Wechselwirkungen zwischen Wurzel/Boden entfallen, sind deshalb nach den geschilderten vielfältigen Reaktionen ^{nur} gerechtfertigt, wenn für spezielle Stoffwechselfragen eine Wirkstoffakkumulation in der Pflanze erzielt werden soll. Aber selbst dann können Ergebnisse aus solchen Versuchen nur mit Einschränkungen diskutiert werden, da die spezifischen mikrobiellen Aktivitäten der Wurzel im Boden nicht erreicht werden.

Das im Rahmen dieser Einführung nur kurz dargestellte Verhalten von Herbiziden im System Boden/Pflanze ist in zahlreichen Veröffentlichungen ausführlich behandelt. Stellvertretend sei auf einige zusammenfassende Arbeiten hingewiesen: GORING und HAMAKER (1972), KEARNEY und KAUFMANN (1969), MAIER-BODE (1971).

1.3 Bilanzversuche - Einsatz von Tracern

Nach den unter 1.2 geschilderten und in Abbildung 1 dargestellten Reaktionen geht es nicht nur darum, den Ausgangswirkstoff als solchen zu verfolgen, sondern vielmehr, alle Veränderungen bis hin zur Inaktivierung im Boden oder Mineralisierung zu CO_2 mit zu erfassen. Dies ist nur möglich, wenn an bestimmten Positionen des Wirkstoffmoleküls mit Radioisotopen markiert wird. Dank der hohen Nachweisempfindlichkeit der eingesetzten Tracer konnten bereits für eine Reihe von Herbizidwirkstoffen wertvolle Informationen über ihren Abbau erarbeitet werden.

In der Regel wurden jedoch derartige Versuche unter konstanten Labor- bzw. Klimabedingungen durchgeführt. Bilanzversuche unter Freilandbedingungen jedoch, deren Ziel es ist, die oben geschilderten Vorgänge (siehe 1.2) soweit wie möglich in ihrem Einfluß auf Aufnahme von Herbiziden durch die Pflanze, Verlagerung im Boden und Auswaschung aus dem Wurzelhorizont sowie Abbau und Mineralisierung größenordnungsmäßig zu erfassen, sind bisher aus verschiedenen Gründen nur im Kleinstmaßstab ohne Standardisierung durchgeführt worden.

Aus Strahlenschutzgründen können im Freiland nur geringe Mengen an Radioaktivität eingesetzt werden. Diese Beschränkung entfällt innerhalb der Kernforschungsanlage Jülich GmbH. Auf einem Versuchsgelände (Überwachungsbereich), unmittelbar angrenzend an die Aktivlaboratorien, können unter besonderen Sicherheitsvorkehrungen z.B. ^{14}C -markierte Verbindungen im mCi-Bereich appliziert werden. Dies sind ideale Voraussetzungen für standardisierte Lysimeterversuche mit Versuchsflächen bis zu 1 qm. Seit 3 Jahren laufen Bilanzversuche mit Herbizid- und Fungizidwirkstoffen sowohl in Lysimetern mit eingefüllten Böden bzw. auch in ungestört entnommenen Bodensäulen (0,25 qm) (FÜHR et al., 1975). Dabei kann man davon ausgehen, daß nach den bisherigen Erfahrungen die eben geschilderten

Prozesse sich fast ausschließlich in der Ackerkrume abspielen, so daß Bodentiefen bis zu 60 cm voll ausreichen.

Derartige Bilanzversuche erlauben exakte Aussagen zu Aufnahme und Translokation/Akkumulation in Pflanzen, Verlagerung in Boden, Auswaschung aus dem Krumenhorizont und Verlust der eingesetzten Wirkstoffe. Sehr wesentlich erscheint, daß - eine genügend hohe Ausgangsmarkierung vorausgesetzt - auch Angaben über die nach einer Vegetationsperiode noch im Boden verbliebenen Wirkstoffrückstände und deren weitere Verfügbarkeit für Folgepflanzen möglich sind. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse lassen sich dann gezielt Versuche zum Studium von Teilschritten anlegen.

Im Folgenden wird ein derartiger Bilanzversuch mit Methabenzthiazuron als einem Wirkstoff aus der Gruppe der Harnstoffderivate geschildert. Methabenzthiazuron erfuhr im Laufe der letzten Jahre zunehmend stärkere Anwendung entweder in Verbindung mit Dichlorprop oder als alleiniger Wirkstoff im Tribünil. Nach einer Umfrage von EBING (1974) wurden in der Bundesrepublik 1972 über 276 000 ha Getreide damit behandelt. Die ausgebrachten Mengen liegen bei ca. 890 t/Jahr. Damit gehört der Wirkstoff in die Kategorie "Herbizide mit großer Bedeutung" (EBING, 1974).

Korrektur

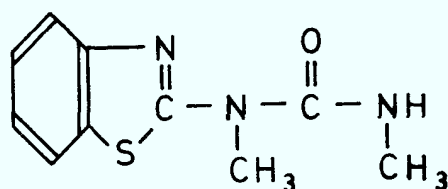
Bei dem im Freilandversuch (s. Abschnitte 2.2 und 2.3) eingesetzten Methabenzthiazuron handelt es sich nach Auskunft der Herstellerfirma (Bayer AG) nicht um Benzthiazolyl-2- ^{14}C -markiertes Methabenzthiazuron, sondern um Benzolkern-U- ^{14}C -markiertes Methabenzthiazuron. Aufgrund der Abbauergebnisse der beiden unterschiedlichen Markierungspositionen (s. Abb. 11) ergeben sich keine grundsätzlichen Veränderungen in der Aussage dieses Freilandversuchs.

2. Experimenteller Teil: Methabenzthiazuron im System Boden/Pflanze

2.1 Material und Methoden

2.11 Methabenzthiazuron

Chemische und physikalische Eigenschaften des Wirkstoffs Methabenzthiazuron: N,N'-Dimethyl-N'-(2-benzthiazolyl)-harnstoff (Bayer AG (JARCZYK 1969))



Summenformel: $C_{10}H_{11}N_3OS$

Molekulargewicht: 221,29

Dampfdruck: 10^{-6} mm Hg bei 20°C

Löslichkeit: bei 5°C in Wasser 0,0045 g/100 ml

bei 20°C in Wasser 0,0059 g/100 ml

in Methanol 6,59 g/100 ml

in Aceton 11,59 g/100 ml

Schmelzpunkt: ca. 119 bis 120°C.

Nach den toxischen Daten handelt es sich um einen Wirkstoff mit geringer Giftigkeit (HACK, 1968). Methabenzthiazuron ist ein Photosynthesehemmer (TREBST ^{H. HARTH} 1974) und ist als Wirkstoff im Tribunil (70 %) und zusätzlich noch in geringeren Anteilen im Ustinex Z enthalten.

Methabenzthiazuron hat ein sehr breites Wirkungsspektrum (HACK, 1968, 1969) und vernichtet die im Getreide auftretenden Samenunkräuter und -ungräser selektiv (HACK, 1968, 1969 und 1974, AMMON 1970, KOLBE 1974). Dabei wird es sowohl im Voraufbauverfahren mit Wirkung über die Wurzel eingesetzt als auch im Nachlaufverfahren (3- bis 4-Blattstadium) mit Wirkung über Wurzel und Blatt.

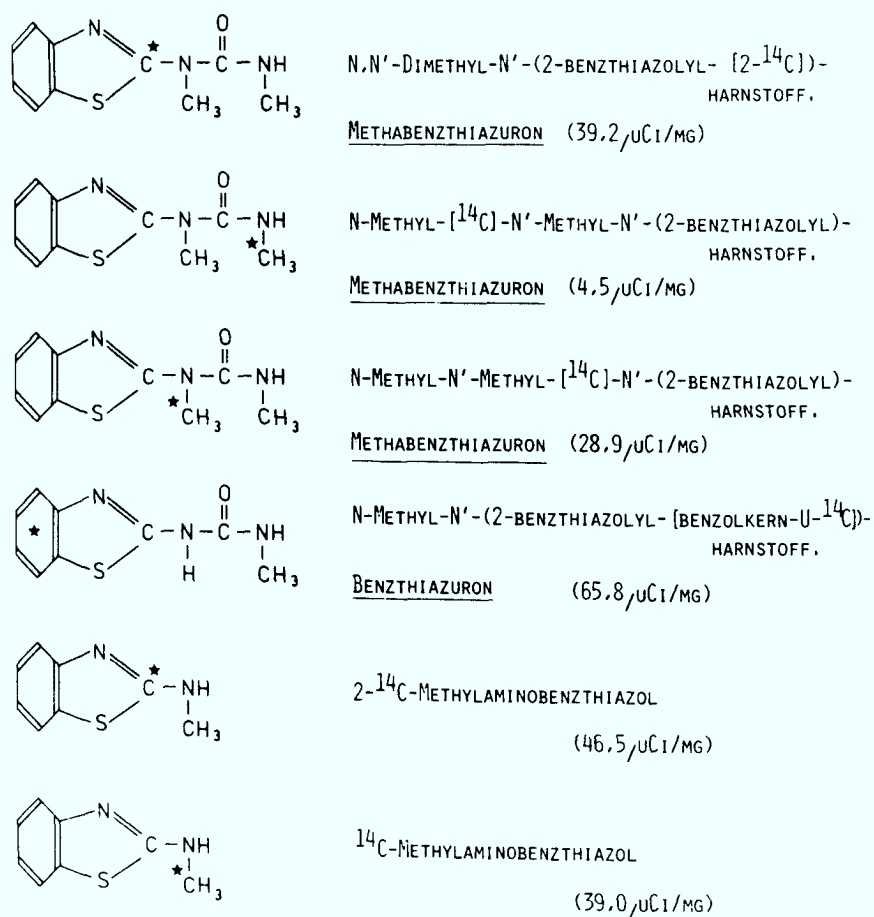
In den folgenden Abschnitten dieser Arbeit wird für Metha-

benzthiazuron die Abkürzung MBT eingesetzt.

2.12 ^{14}C -Markierung und Vergleichssubstanzen⁺

In Bilanzversuchen unter Freilandbedingungen wurde Benzthiazolyl- 2- ^{14}C -markiertes MBT (2- ^{14}C -MBT) mit einer spezifischen Aktivität von 39,2 $\mu\text{Ci}/\text{mg}$ MBT eingesetzt. Für Abbauversuche (siehe Abschnitt 2.4) unter kontrollierten Temperatur- und Feuchtebedingungen war MBT an 3 verschiedenen Positionen des Moleküls ^{14}C -markiert (Abb. 2). Zusätzlich standen mit Benzthiazuron und Methylaminobenzthiazol 2 ^{hypothetische} Metabolite ^{14}C -markiert zur Verfügung. Die Markierungspositionen sowie die spezifischen Aktivitäten sind der Abbildung zu entnehmen.

Abbildung 2. ^{14}C -markierte Verbindungen



+ Die ^{14}C -markierten Substanzen sowie die Vergleichsverbindungen wurden von der Bayer AG Leverkusen, Pflanzenschutz Anwendungstechnik, Biologische Forschung und Isotopeninstitut im Rahmen eines Zusammenarbeitsvertrages mit der KFA Jülich GmbH zur Verfügung gestellt.

Die folgend (Tabelle 2) aufgelisteten Verbindungen konnten in dünn-schichtchromatographischen Untersuchungen als Vergleichs-substanz^{en} eingesetzt werden.

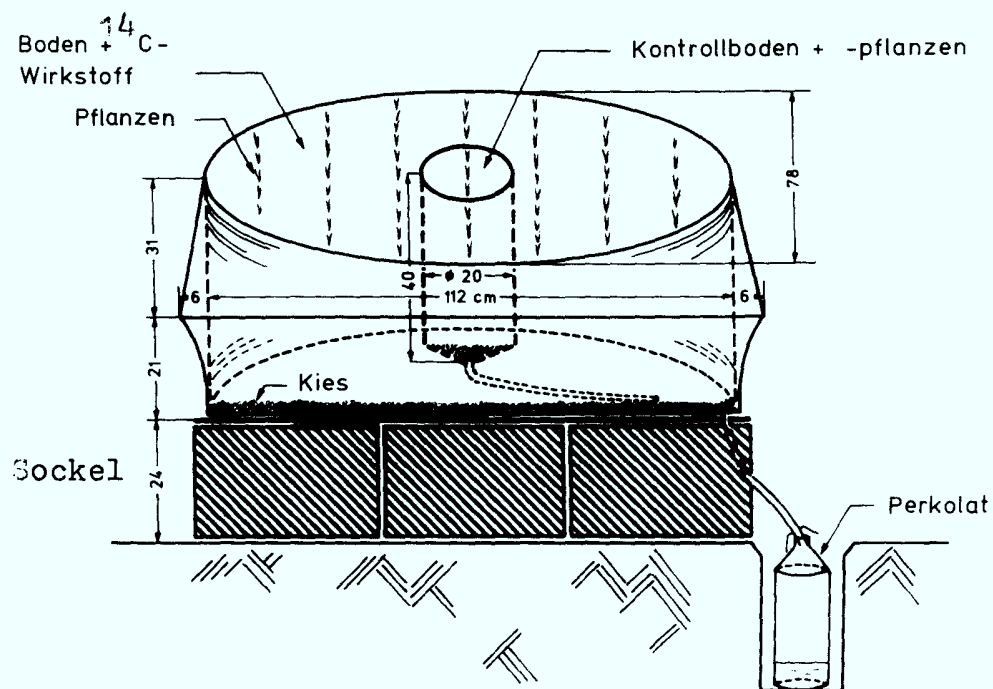
Tab. 2: MBT-Vergleichssubstanzen, inaktiv

Nr.	Name
1	MBT-N,N'-Dimethyl-N'-(2-benzthiazolyl)-harnstoff 97,8 %
2	(MBT) Tribunil 70 %iges w.p.
3	o-Aminophenol (1-Hydroxy-2-amino-benzol)
4	o-Aminothiophenol
5	Orthanilsäure (o-Aminobenzol-sulfonsäure)
6	o,o'-Diaminodiphenyldisulfid
7	o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid
8	S-(2-Aminophenyl)-N-methyl monothio carbamat
9	N-Hydroxymethyl-N'-methyl-(2-benzthiazolyl)- harnstoff
10	N-Methyl-N'-(2-benzthiazolyl)-harnstoff
11	2-Benzthiazolyl-harnstoff
12	N-Hydroxy-N'-methyl-N'-(2-benzthiazolyl)- harnstoff
13	Aminobenzthiazol
14	Benzthiazolon
15	N'-Methyl-N'-(2-benzthiazolyl)-harnstoff
16	N-Hydroxymethyl-N'-(2-benzthiazolyl)-harnstoff

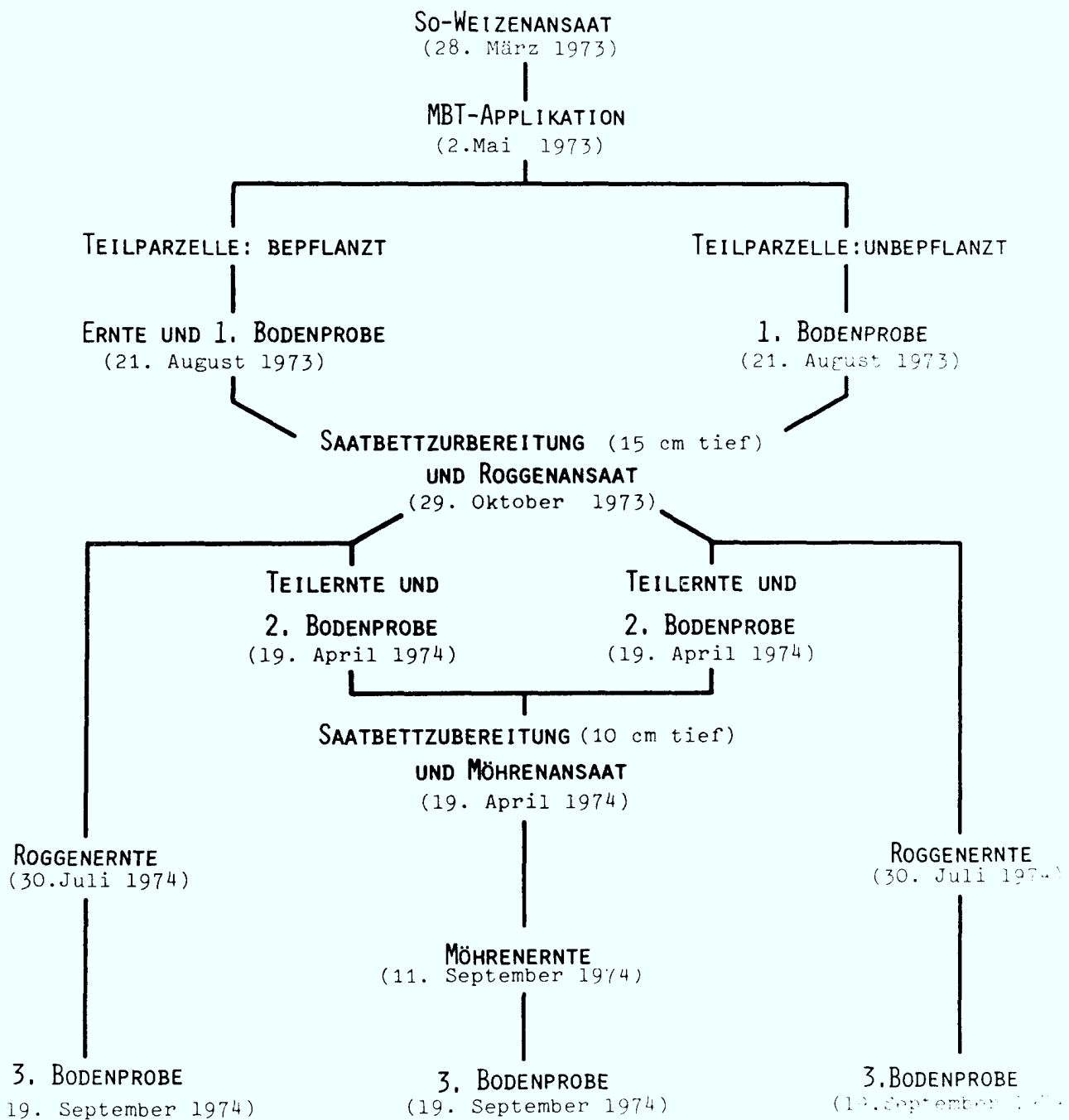
2.13 Versuchsaufbau - Lysimeter

Der Lysimeter (Abb. 3) mit einer Höhe von 50 cm und einem Durchmesser von 112 bzw. 78 cm besteht aus PVC mit einer Wanddicke von 6 mm. Aus strahlenschutz-technischen Gründen war es nicht möglich, den Lysimeter in den Boden einzulassen.

Abbildung 3: MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland
Lysimeteraufbau



Um eine starke Erwärmung des Bodens zu verhindern, wurde die Außenfläche weiß beschichtet. In der Mitte des Lysimeters befindet sich ein abgegrenztes Kontrollgefäß ($\varnothing$: 20 cm, Füllhöhe 35 cm, ca. 10 kg Boden) mit unbehandelten Pflanzen. Die Versuchsfläche betrug 0,76 qm. Zur Vermeidung eines Perkolationsstaus wurde der Boden des Lysimeters mit einer 5 cm Schicht gewaschenem Grobkies bedeckt. Der Boden (Eschweiler B) wurde 2 Monate vor der Ansaat ca. 45 cm hoch eingefüllt und auf ca. 90 % der maximalen Wasserkapazität gebracht. Bis zur Sommerweizen-ansaat hatte sich der Boden auf ca. 40 cm gesetzt. Zu Sommerweizen bzw. Roggen wurde jeweils eine Grunddüngung von 150 g Mehrnährstoffdünger (15 g N, 5,25 g P, 9 g K)

Abbildung 4: MBT-Bilanzversuch 1973/74 im FreilandLYSIMETERVERSUCH-DURCHFÜHRUNG

eingearbeitet sowie kurz vor dem Ährenschieben eine Zusatzdüngung von 50 g des gleichen Mehrnährstoffdüngers gegeben. Die einzelnen Schritte des Versuchsablaufs sind in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

Vor der Applikation des MBT (3- bis 4-Blattstadium) wurden die Sommerweizenpflanzen auf 350 Sprosse ausgedünnt. Die Applikation des 2-¹⁴C-MBT erfolgte am 2. Mai 1973 mit einem abgewinkelten Chromatographiesprüngerät bei 0,8 Atü (Stickstoff). Die Applikationsmenge wurde mit 140 mg MBT/0,76 qm praxisnah gewählt, entsprechend 2,5 kg Präparat/ha (70 % Wirkstoff). Diese Wirkstoffmenge wurde wie folgt formuliert: 10 % ^{Emulgator W,} 20 % Chlorbenzol, 65 % Aceton, 5 % Wirkstoff mit Aqua dest. auf 30 ml aufgefüllt. Während des Spritzvorgangs wurde das Kontrollgefäß mit Filterpapier abgedeckt sowie der gesamte Lysimeter mit Filterpapier 60 cm hoch umstellt, so daß Außeneinflüsse wie Wind weitgehend ausgeschaltet wurden und die applikationsbedingte Abdrift erfaßt werden konnte.

2.14 Böden und Pflanzen

Im Lysimeterversuch unter Freilandbedingungen wurde ein C-armer Lößboden (B-Horizont) aus dem Braunkohlentagebau bei Eschweiler/Rheinland eingesetzt. Für die Folgeversuche unter teilklimatisierten oder kontrollierten Klimabedingungen im Isotopengewächshaus wurde ein Sandboden (Walbeck) benutzt. Die Kenndaten der Böden sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Als Versuchspflanzen dienten im Lysimeterversuch Sommerweizen (*Triticum sativum* L.) der Sorte "Kolibri" und im Nachbau Roggen (*Secale cereale* L.) der Sorte "Karstens Kurzstroh" sowie Mohrrüben (*Daucus carota* L.) "Sperlings Zino". Der Einfluß der Wurzel auf die Abbauintensität des Wirkstoffs wurden mit Mais (*Zea Mays* L.) untersucht. Im Freilandversuch wurde Sommerweizen und Mohrrüben mit Metasystox^R und Roggen mit Metasystox^R und Imugan^R behandelt.
^REingetragenes Warenzeichen.

Tabelle 3: Die verwendeten Böden

Bezeichnung	Eschweiler B	Walbeck ⁺
pH	7,3	6,5
% C	0,25	1,15
% Ton	19	6
% Schluff	23	5
% Feinsand	57	50
S-Wert	9,0	2,3
T-Wert	9,0	4,3
V-Wert	100	54
% CaCO ₃	5,5	-

⁺ Versuchsboden Bayer Pflanzenschutz Anwendungstechnik, Biologische
2.15 Inkubationstechnik Forschung

Die Inkubationsversuche wurden in Anlehnung an die Empfehlung der Biologischen Bundesanstalt durchgeführt (Merkblatt Nr. 36, WEINMANN und SCHINKEL, 1973): 200 g gesiebter (1 mm) Boden, Zusatz der ¹⁴C-markierten Verbindungen in organischer Lösung (Aceton), gleichmäßige Durchmischung nach Abdampfen des Lösungsmittels, Impfung mit einem zentrifugierten Gartenerdeextrakt. Der Abbau erfolgte in abgedunkelten 500 ml Erlenmeyerkolben mit Normschliff bei 22°C und 65 % der maximalen Wasserkapazität. Die Temperatur wurde kontinuierlich über einen Thermostaten (Wasserbad) reguliert, die Feuchtigkeit periodisch kontrolliert. CO₂-freie, feuchte Luft wurde in einer Rate von ca. 2 l/h über den Boden geleitet und anschließend das CO₂ aus Bodenatmung und Abbau der zugesetzten markierten Verbindungen in 1 NaOH absorbiert.

Der Einfluß der Wurzeln auf den Abbau von MBT wurde in 1 l Spezialkulturgefäßen aus Polypropylen studiert, die eine gasdichte Trennung von Wurzel- und Sproßatmosphäre ermöglichen (FÜHR und SAUERBECK, 1965, 1966): 700 g Boden, 5 bzw. 10 ppm MBT entsprechend 4 bzw. 8 μCi $2\text{-}^{14}\text{C}$ MBT, 4 Maispflanzen/Gefäß. Gegossen wurde täglich mit aqua dest. auf zunächst 65 %, in den letzten 2 Wochen des Versuchs auf 80 % der maximalen Wasserkapazität. CO_2 -freie Luft (5 l/h) wurde durch den Boden gesaugt und anschließend das CO_2 aus Bodenatmung, Wurzelrespiration bzw. das $^{14}\text{CO}_2$ aus Wirkstoffabbau in 1 n NaOH absorbiert. Nach der Ernte der Pflanzen blieben die Wurzeln ungestört im Boden und der weitere Abbauverlauf wurde bei 65 % der maximalen Wasserkapazität verfolgt. Dieser Versuch fand in einem teilklimatisierten Isotopengewächshaus mit Zusatzbeleuchtung (12000 Lux) statt.

2.16 Analysen- und Meßmethoden

Die Bodenproben wurden mit einem Bodenbohrer entnommen (16 mm $\emptyset$) ohne wesentliche Verschiebungen des Bohrkerns. Der Bohrkern wurde von oben nach unten in 4 Fraktionen unterteilt: 0 - 5 cm, 5 - 15 cm, 15 - 25 cm, 25 - 40 cm. Die Fraktionen von jeweils 5 Bohrkernen wurden vereinigt. Die Bodenproben wurden bei 30°C im Umlufttrockenschrank getrocknet, die Pflanzenproben in der Gefriertrocknung. Die ^{14}C -Bestimmung erfolgte nach Veraschung im "Sample Oxidizer" (Packard) im Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer (Packard 3375).

Der Extraktionsgang für pflanzliche Substanzen ist im Abschnitt 2.43 in Tabelle 20 angegeben. Der angefeuchtete Boden (10 g Boden + 5 ml H_2O) wurden mit Aceton und ^{an-} und FÜHR anschließend mit Chloroform erschöpfend extrahiert (CHENG 1975, JARCZYK 1969 und 1972b). Die vereinigten Extrakte wurden in organische und H_2O -Phase getrennt und Aliquots im Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer gemessen. Die säulenchromatographische Reinigung der organischen Phase wurde nach JARCZYK (1972b) durchgeführt. Zur dünnschichtchromatographischen Auftrennung wurden teils Fertigplatten

der Firma Merck, Kieselgel 60 F 254, tei der Fa. Macherey, Nagel & Co, Sil G 100 UV₂₅₄, benutzt.

Folgende Laufmittel wurden eingesetzt:

1-dimensional: Chloroform: Wasser:Methanol (75:2:23)

2-dimensional: 1. Richtung: Benzol:Äthylacetat:Methanol(70:20:10)

2. Richtung: Chloroform:Wasser:Methanol (75:2:23)

Neben Fluotest Universal (Lampe 254 nm) zum visuellen Nachweis von MBT und einigen Derivaten wurde die ¹⁴C-Verteilung auf der Platte durch Scanning (Berthold/Frieseke) und/oder Autoradiographie (Kodak Regulix BB 14) registriert. Die Schwärzungszonen wurden ausgekratzt und der ¹⁴C-Anteil ebenfalls im Flüssigkeits-Scintillationsspektrometer bestimmt.

2.2 Bilanzversuch im Freiland mit Sommerweizen

2.21 Applikation und Ausgangswerte

Bei den ppm-Angaben in den folgenden Tabellen handelt es sich um MBT-Äquivalente, berechnet auf der Grundlage der spezifischen ^{14}C -Aktivität des applizierten MBT. Nach den Angaben in Tabelle 4 betrug die spezifische Aktivität des formulierten MBT 7,85 $\mu\text{Ci}/\text{mg}$.

Tabelle 4: MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland
Applikation von 2- ^{14}C -MBT zu Sommerweizen
Versuchsbeginn: 2. Mai 1973

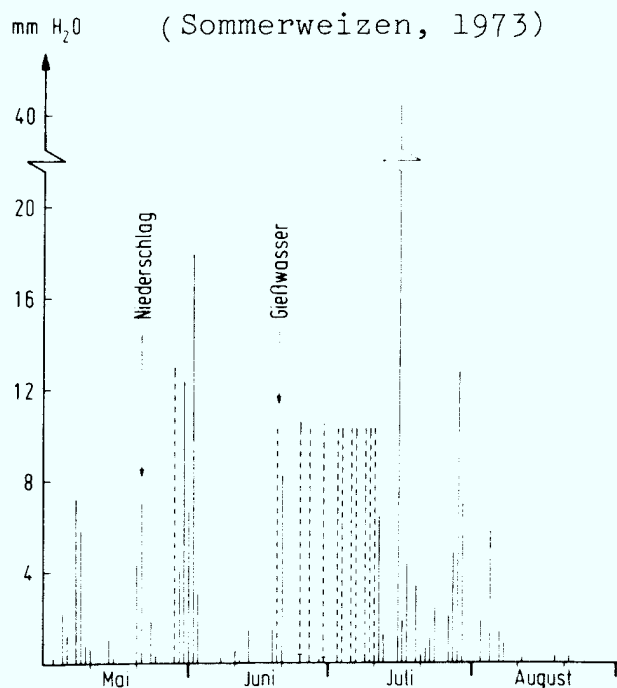
	μCi	%
Formuliert (+111,9 mg inaktives MBT) und appliziert, spez. Akt. = 7,85 $\mu\text{Ci}/\text{mg}$ MBT	1100	100,0
Abdrift an die Umgebung	12	1,1
^{14}C -MBT auf Pflanzen	107	9,7
Boden	981	89,2

Die Applikation - 2-fach nachgespült und wiederholt mit 10 ml aqua dest. - erfolgte quantitativ, da keine nennenswerten ^{14}C -Rückstände im Sprühgerät festgestellt werden konnten. Aus den Werten in Tabelle 4 ist zu entnehmen, daß 1,1 % des applizierten 2- ^{14}C -MBT an die Umgebung abdriftete, 9,7 % blieben auf den Pflanzensprossen haften und 89,2 % erreichten die Bodenoberfläche. Bereits 4 Tage nach der Applikation traten Spritzschäden (Nekrose der Blattrandzonen) auf wahrscheinlich als Folge der relativ späten MBT-Anwendung. Aufgrund der Tatsache, daß auf der Nordwestseite der Versuchsfläche (2/5 der Gesamtfläche) die Versuchspflanzen abstarben, muß angenommen

werden, daß die Applikation nicht einheitlich erfolgte. Sie lag in diesem Bereich der Versuchsparzelle etwa um den Faktor 1,4 über der errechneten Gesamtkonzentration (s. Tab.4) Auf der anderen Seite ergab sich so aber die Möglichkeit, das Verhalten von MBT im Boden unter Bepflanzung im Vergleich zu "unbepflanzt" zu verfolgen. Die restlichen Pflanzen erholten sich im Laufe der folgenden 4 Wochen, zeigten gegenüber der Kontrolle jedoch eine Entwicklungsverzögerung von ca. 10 Tagen.

Während der Monate Juni und Juli war es ausgesprochen warm und trocken so daß 96 Liter - entsprechend ca 132 mm Niederschlag - zusätzlich gleichmäßig in Gaben von 8 l/Lysimeter gegossen wurden. Die Gesamtniederschlagssumme für die Zeit von der Applikation des MBT bis zur Sommerweizenernte betrug somit 320 mm. Die Niederschlagsverteilung ist in Abb. 5 dargestellt.

Abbildung 5: MBT-Bilanzversuch 1974/74 im Freiland
Niederschlagsverteilung und zusätzliche Wassergaben während der 1. Vegetationsperiode
(Sommerweizen, 1973)



2.22 Aufnahme durch Sommerweizen

Neben den Vorgängen im Boden richtete sich das Hauptinteresse auf die Aufnahme von ^{14}C -markierten Verbindungen durch die Pflanzenwurzel und deren Verlagerung innerhalb der Pflanze. Bezieht man die ^{14}C -Aktivität in den Pflanzenteilen auf die Trockensubstanz, so wurden die höchsten spezifischen Aktivitäten im Weizenstroh gefunden (Tabelle 5), gefolgt von Stoppeln. Wesentlich niedriger lag die spezifische Aktivität dagegen in den Spelzen und Ährenspindeln, und nur eine geringe spezifische Aktivität wiesen die Körner auf. Das Verhältnis der spezifischen Aktivitäten von Korn zu Spelzen/Ährenspindeln zu Stroh beträgt 1 : 20 : 200.

Die Pflanzen im unbehandelten Kontrollring enthielten keine nachweisbare ^{14}C -Aktivität in ihren Körnern, jedoch in Stroh und Stoppeln im Vergleich zu den Versuchspflanzen ca. 1/100 der ^{14}C -Aktivität. Der radioaktive Kohlenstoff kann in Form von $^{14}\text{CO}_2$ aus der Mineralisierung des MBT über die Sprosse der Kontrollpflanzen assimiliert worden sein oder einer Aufnahme an flüchtigen organischen Verbindungen entstammen. Ganz auszuschließen ist außerdem nicht, daß auch noch eine gewisse Aufnahme unmittelbar aus dem Boden erfolgte, denn wie aus Tabelle 8 zu ersehen ist, enthält die Bodenschicht 0 - 10 cm immerhin $0,4 \mu\text{Ci } ^{14}\text{C}$ (s.2.23).

Aufgrund der ^{14}C -Gehalte in den Vergleichspflanzen läßt sich jedenfalls abschätzen, daß nur ein relativ kleiner Anteil (unter 5 %) des markierten Kohlenstoffs der Versuchspflanzen einer $^{14}\text{CO}_2$ -Assimilation entstammen kann. Die ppm-Angaben in Tabelle 6 wurden um diese Werte korrigiert. Die ppm-Werte repräsentieren MBT-Äquivalente, errechnet auf der Basis der spezifischen Aktivität des applizierten 2- ^{14}C -MBT. Dabei ist also nicht berücksichtigt, daß neben MBT auch MBT-Metabolite über die Wurzel aufgenommen wurden, wie auch später innerhalb der Pflanze solche gebildet werden konnten (COLLET und PONT). Aufgrund dieser Berechnung enthalten die Körner nur 0,07 ppm MBT Äquivalent, die Spelzen 1,3 und das Stroh 15,5 ppm.

Tabelle 5: MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland

¹⁴C-Aktivität in Sommerweizen (Erntewerte)

Pflanzenteil	Trocken- masse g	Spez. ¹⁴ C-Akt. 10 ³ dpm/g Trockenmasse	¹⁴ C /uCi	ppm MBT ⁺ in	
				Fr.M.	Tr.M.
<u>Versuchspflanzen</u>					
Körner	162,3	1,2	0,09		0,07
Spelzen und Ährenspindeln	47,4	24	0,52		1,4
Stroh	113,3	280	14,45	12,0	16,1
Stoppeln	60,0	235	6,35	7,2	13,5
Unkraut (Kohl-Gänsedistel)	9,8	181	<u>0,80</u>	2,1	10,4
		Ges.: 22,21			
<u>Kontrolle</u>					
Körner	13,5	n.n.			n.n.
Spelzen und Ährenspindeln	5,0	1	0,002		0,06
Stroh	13,4	10	0,06	0,4	0,6
Stoppeln	7,4	21	0,07	0,6	1,2

⁺ Berechnet auf der Grundlage der spezifischen Aktivität des applizierten MBT: 1 µg MBT $\hat{=}$ 17443 dpm

Tabelle 6: MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland

MBT-Äquivalente⁺ in Sommerweizen (Erntewerte)
korrigiert um die Kontrollwerte

Pflanzenteil	ppm MBT ⁺ in	
	Frisch- masse	Trocken- masse
Körner		0,07
Spelzen+ Ährenspindeln		1,34
Stroh	11,6	15,5
Stoppeln	6,6	12,3

⁺Berechnet auf der Grundlage der spezifischen
Aktivität des applizierten MBT: 1,ug MBT $\hat{=}$ 17443

Die niedrigen Radioaktivitätsgehalte in den Körnern ließen nur bedingt weitere Untersuchungen über die Art der ¹⁴C-markierten Verbindungen zu. Diese Arbeiten laufen zur Zeit noch im Institut für Rückstandsanalytik der Bayer AG. Das Stroh mit seiner wesentlich höheren spezifischen Aktivität wurde einer fraktionierten Extraktion unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Zwar lassen sich 48 % der ¹⁴C-Aktivität mit Aceton/Wasser extrahieren, aber nur 7 % gingen in die Chloroformphase. Nach der Säulentrennung mit Kieselgel ließen sich Spuren an MBT nachweisen. Insgesamt aber verhinderten Verunreinigungen eine klare

dünnschichtchromatographische Auftrennung der Metabolitenfraktion. Auch im Hydrolyseextrakt ergaben sich keine Übereinstimmungen mit vorhandenen Metaboliten.

Tabelle 7: MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland

Die Verteilung der ^{14}C -Aktivität des Weizenstrohs in verschiedenen Stoffgruppen nach Aufnahme von 2- ^{14}C -MBT

Arbeitsgang	^{14}C -Verteilung %
1) Extraktion mit Aceton/ H_2O (9:1) Davon: Löslich in H_2O " " CHCl_3	48 41 7
2) Säulentrennung ⁺⁺ der CHCl_3 -Fraktion (a) $\text{CCl}_4 + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{MBT}$ (b) $\text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{Metaboliten}$	< 1 4
3) Rückstand: Hydrolyse mit 6 n HCl Davon: Löslich in CHCl_3 " " H_2O	18 2 11

+ ^{14}C -Aktivität im Stroh = 100

⁺⁺ Kieselgel 60, Korngröße 0,063 - 0,2 mm

Eine Kohl-Gänse-distel (*Sonchus oleraceus* L.) aus der Versuchsparzelle¹ zeigte ^{14}C -Gehalte und MBT-Äquivalentwerte in gleichen Größenordnungen wie die Sommerweizenstoppeln (Tabelle 5). Die Kohlgänse-distel entwickelte sich erst gegen Ende der Vegetationsperiode und die ^{14}C -Werte zeigen, daß im Laufe der Vegetationsperiode ständig noch markierte organische Verbindungen aus dem applizierten MBT oder MBT selbst im Boden verfügbar sein müssen und kontinuierlich von den Wurzeln aufgenommen werden.

2.23 Verlagerung und Stabilität im Boden

Wie aus Labor- und Freilandversuchen mit Hilfe der Rückstandsanalytik festgestellt werden konnte (JARCZYK, 1972 a) wird MBT relativ stark in den oberen Bodenschichten festgehalten.

Abbildung 6: MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland

Relative Verteilung der ^{14}C -Restaktivität in den Bodenschichten zum Zeitpunkt der Sommerweizenernte = 111 Tage nach der Applikation von 2,5 kg Tribunil/ha = 1,75 kg MBT/ha (Gesamt- ^{14}C noch vorhanden im Boden = 100).

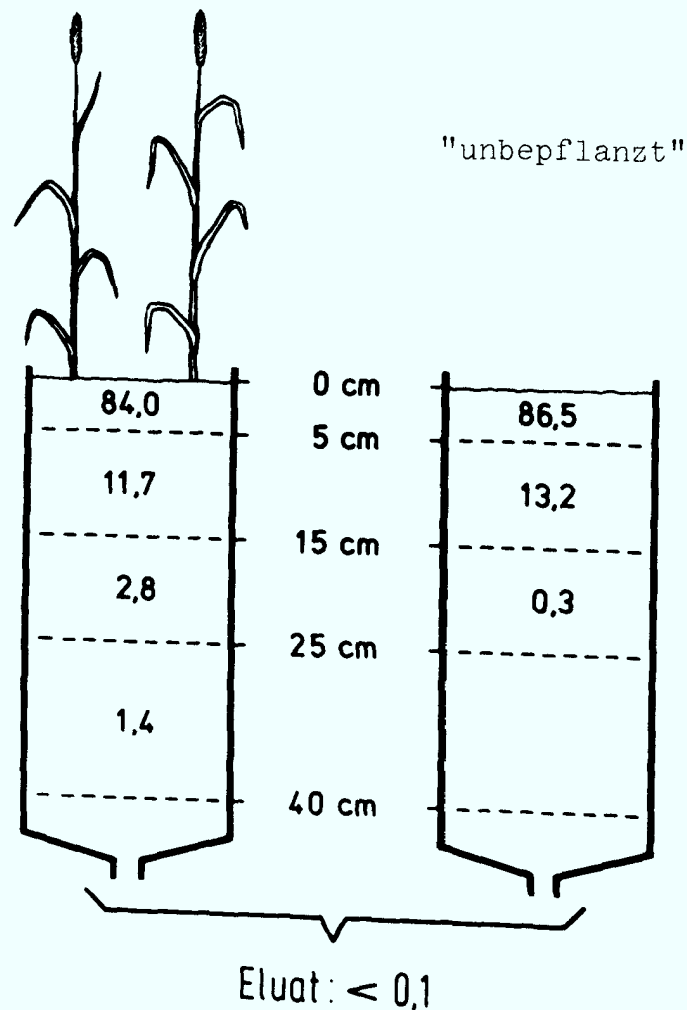


Tabelle 8: MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland

^{14}C -Aktivität in Bodenschichten zum Zeitpunkt der Sommerweizenernte 111 Tage nach der Applikation

Bodenschicht cm	Gesamt- ^{14}C in der Bodenschicht	
	μCi	% ⁺
<u>Bepflanzt</u>		
(3/5 der Gesamtfläche)		
0 - 5	362,4	33,8
5 - 15	50,7	4,7
15 - 25	12,1	1,1
25 - 40	6,3	0,6
<u>Unbepflanzt</u>		
(2/5 der Gesamtfläche)		
0 - 5	396,3	36,9
5 - 15	60,3	5,6
15 - 25	1,5	0,1
25 - 40	n.n.	
<u>Kontrolle</u>		
0 - 10	0,4	0,04
10 - 35		

⁺Applizierte ^{14}C -Aktivität = 100

Dies zeigte sich auch in diesem Versuch (Tab. 8 und Abb. 6): Über 84 % des noch im Boden festgestellten ^{14}C befinden sich zum Zeitpunkt der Sommerweizenernte, 111 Tage nach der Applikation, in den oberen 5 cm. In der unbepflanzten Teilparzelle enthielten die oberen 15 cm fast den gesamten radioaktiven Kohlenstoff. Dagegen wurde unter Bepflanzung eine Verlagerung von ca. 3 % in die Schicht 15 - 25 cm und von 1,4 % unter 25 cm Krumentiefe beobachtet. Zwar wurden zusätzlich zu den natürlichen Niederschlägen in Höhe von 290 mm noch 96 Liter Wasser = 132 mm in Einzelgaben von jeweils 11 mm gleichmäßig auf beide Parzellen gegossen. Unter Bepflanzung wurden jedoch in Bodenproben geringere Feuchtigkeitsgehalte gemessen als Folge der Transpiration der Weizenpflanzen. Die tiefere Verlagerung des MBT- ^{14}C deutet demnach auf einen Einfluß der Wurzel auf die Verlagerungsvorgänge im Krumenprofil hin. Im Perkolationwasser des gesamten Lysimeters zeigten sich nur Spuren an Radioaktivität (ca. 0,02 %).

Im Abgegrenzten Kontrollgefäß wurden $0,4\text{ }\mu\text{Ci} = 0,04\text{ \%}$ des applizierten ^{14}C in der Bodenschicht 0 - 10 cm festgestellt (Tabelle 8). Dabei ist nicht auszuschließen, daß bei starken Niederschlägen Bodenpartikel aus der Versuchsfläche in den Kontrollring getragen wurden.

Von dem applizierten 2- ^{14}C -MBT befanden sich noch ca. 71 % in der oberen 5 cm-Bodenschicht (Tabelle 8). Aufgrund des Adsorptionsverhaltens von MBT im Boden (JARCZYK 1972a) KERPEN 1974, 1975) ist anzunehmen, daß davon wiederum der größere Anteil sogar noch in der Schicht 0 - 2,5 cm festgehalten wurde. Im Durchschnitt repräsentieren die μCi -Werte der 0 - 5 cm-Schicht der Teilparzelle "bepflanzt" ca. 1,6 ppm MBT-Äquivalent und in der Teilparzelle "unbepflanzt" 2,6 ppm. Eine fraktionierte Extraktion mit anschließender dünnenschichtchromatographischer Auftrennung der Chloroformfraktion lieferte Hinweise auf die Art der markierten Verbindungen.

Tabelle 9: MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland

Anteil an extrahierbarem ^{14}C in verschiedenen Bodenschichten zum Zeitpunkt der Sommerweizenernte 111 Tage nach der MBT-Applikation (^{14}C in der Bodenschicht = 100).

Bodenschicht cm	Chloroform- Fraktion %	H ₂ O Fraktion %
<u>Bepflanzt</u>		
0 - 5	50 (16,9) ⁺	0,3
5 - 15	36 (1,7) ⁺	0,7
<u>Unbepflanzt</u>		
0 - 5	60 (22,1) ⁺	0,4
5 - 15	48 (2,7) ⁺ (43,4) ⁺	0,4

⁺ Applizierte ^{14}C -Aktivität = 100

Die Untersuchungen konzentrierten sich ausschließlich auf die Bodenschicht 0 - 15 cm. Dabei ließen sich mit Aceton und Chloroform maximal 60 % der in den oberen 5 cm festgestellten ^{14}C -Restaktivität extrahieren (Tabelle 9), die fast ausschließlich in organisch-löslichen Verbindungen vorlag. Die H₂O-Fraktion enthielt stets unter 1 %. Bei den Extraktionswerten zeigte sich ein Einfluß der Bepflanzung, da dort die Extraktionsausbeute stets um 10 % niedriger lag als in der unbepflanzten Teilparzelle. Dabei muß berücksichtigt werden, daß ein Teil des applizierten MBT noch in der Wurzelmasse gebunden oder adsorbiert war und somit einer Extraktion mit Aceton/Chloroform nicht im gleichen Umfange zugänglich war. Bezogen auf die applizierte ^{14}C -Aktivität addieren sich die Werte der Chloroformfraktionen der Bodenschichten 0 - 15 cm auf 43,4 %.

Nach der zweidimensionalen dünnschichtchromatographischen Auftrennung (Tabelle 10) ließen sich 5 bzw. 4 markierte Substanzen isolieren. Aufgrund der R_f-Werte und der Ergebnisse der Co-chromatographie ergab sich für den Metaboliten Nr. 1 eine Über-

Tabelle 10: MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland

Relative Verteilung des ^{14}C auf Verbindungen der Chloroformfraktion des Bodens nach zweidimensionaler Dünnschichtchromatographie.

(111 Tage nach der MBT-Applikation).

Bodenschicht	Markierte Substanzen	^{14}C -Aktivität in % der Applikation				
		Substanz Nr. 1	2	3	4	5
0 - 5 cm		(MBT)				
bepflanzt	5	15,9	0,3	0,5	0,1	0,2
unbepflanzt	4	20,8	0,3	0,7	0,2	-

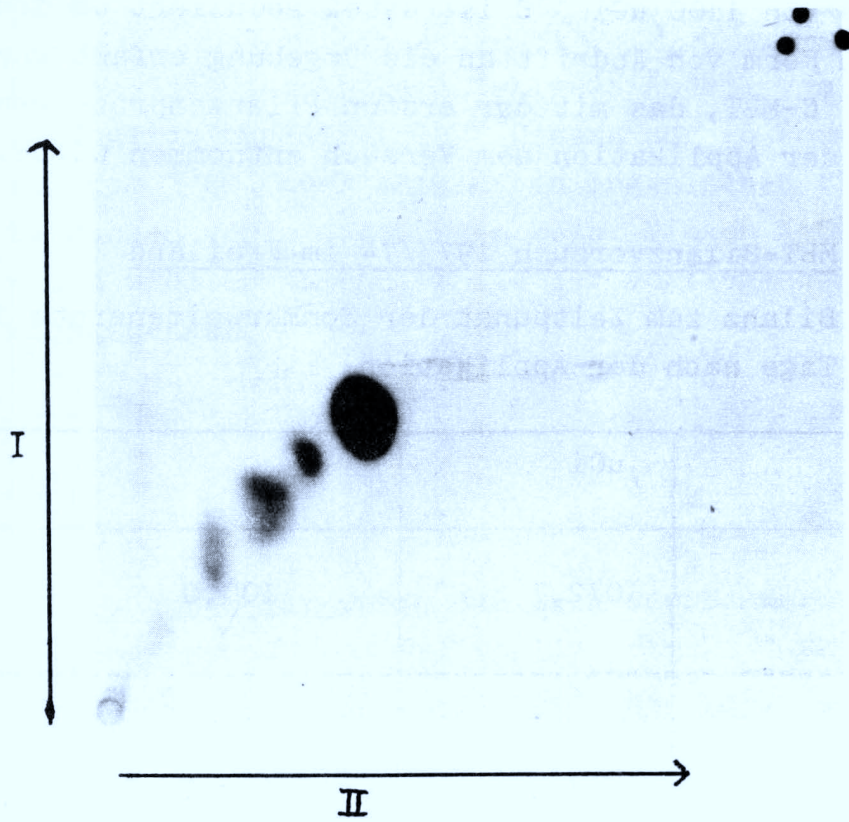
einstimmung mit MBT, während die anderen 4 Metaboliten nicht eindeutig den zur Verfügung stehenden Vergleichssubstanzen (s. Tabelle 2) zugeordnet werden konnten.

Allerdings repräsentieren diese stets unter 1 % der applizierten ^{14}C -Aktivität, wie auch visuell aus der Aktivitätsverteilung auf der Dünnschichtplatte hervorgeht (Abb. 7). Über 9/10 der Aktivität dieser Fraktion konzentrieren sich auf MBT.

Allein in der 0 - 5 cm-Schicht lagen demnach zum Zeitpunkt der Weizenernte noch fast 37 % der applizierten Aktivität in Form von extrahierbarem MBT vor.

Abb.7: MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland

Autoradiogramm nach zweidimensionaler DC-Auftrennung des Chloroformextraktes (0 - 5 cm, unbepflanzt).



2.24 Bilanz nach einer Vegetationsperiode

In Tabelle 11 sind die Bilanzwerte nach Abschluß der ersten Vegetationsperiode zusammengestellt. Die ursprünglich applizierte Menge von 1100 μCi ^{14}C ist dabei reduziert um den Anteil, der in Form von Abdrift an die Umgebung erfaßt wurde sowie um $2\text{-}^{14}\text{C-MBT}$, das mit der ersten Pflanzenprobe unmittelbar nach der Applikation dem Versuch entnommen wurde.

Tabelle 11: MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland

Bilanz zum Zeitpunkt der Sommerweizenernte 111 Tage nach der Applikation

Fraktion	μCi	%
Appliziert (2.5.73)	1072,7	100,0
<u>Bepflanzt</u>		
Boden	431,5	40,2
Pflanzen	21,2	2,0
Sonst. ⁺	1,5	0,1
<u>Unbepflanzt</u>		
Boden	458,1	42,7
Gesamt (21.8.73)	912,3	85,0

⁺ Stoppelrückstände, Unkraut, Kontrolle, Perkolat

Im Boden der Teilparzelle "bepflanzt" (3/5 der Versuchsfläche) befinden sich noch 40,2 % des applizierten ^{14}C . In der Teilparzelle "unbepflanzt" addieren sich die ^{14}C -Werte in den Bodenschichten auf 42,7 %. Die Pflanzen enthalten bezogen auf die Gesamtapplikation 2,0 % und im Unkraut, in den Stoppelrückständen und der Kontrolle ließen sich noch 0,1 % nachweisen. Berücksichtigt man, daß die bepflanzte Fläche nur 3/5 der gesamten Versuchsfläche

ausmacht, und daß die noch im Boden gefundenen ^{14}C -Mengen ca. 80 % des ursprünglich auf diese Teilparzelle applizierten $2\text{-}^{14}\text{C}$ -MBT repräsentieren, so liegt die ^{14}C -Aufnahme durch die Versuchspflanzen bei ca. 4 % der applizierten Menge.

Der in der Gesamtbilanz fehlende Anteil von 15 % des ursprünglich applizierten ^{14}C kann nur in Form von mineralisiertem $^{14}\text{CO}_2$ oder markierten organischen flüchtigen Verbindungen verlorengegangen sein. Diesen Abbauvorgängen im Boden wird in Abschnitt 2.4 der vorliegenden Arbeit weiter nachgegangen.

2.3 Aufnahme und Verlagerung von Rest- ^{14}C im Nachbau

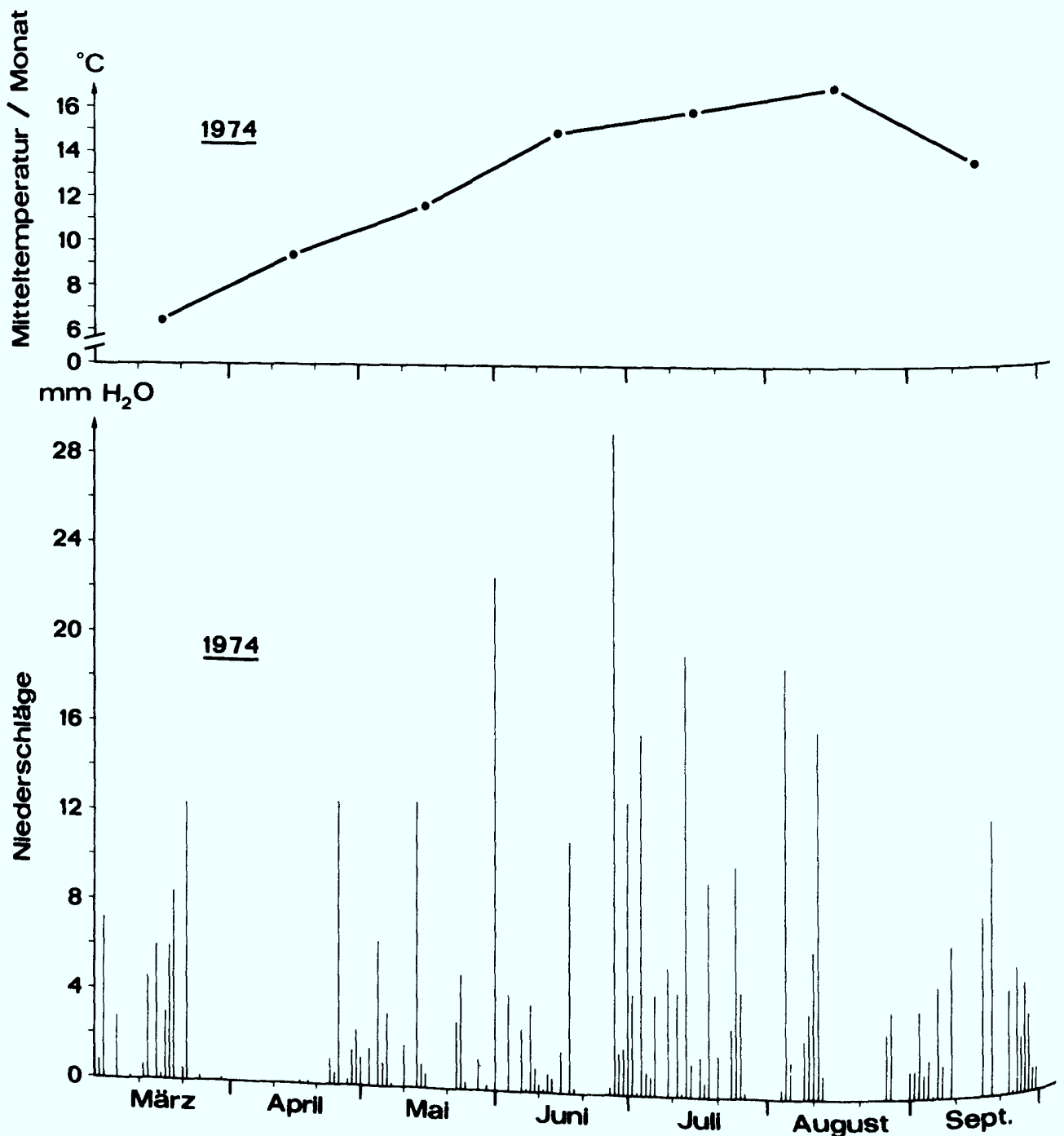
Aufgrund der Tatsache, daß nach der Sommerweizenernte noch ca. 83 % der Anfang Mai applizierten ^{14}C -Aktivität im Boden verblieben, war die Möglichkeit gegeben, das weitere Schicksal der MBT-Rückstände zu verfolgen. Mit Roggen und Mohrrüben wurde dabei eine Fruchtfolge simuliert.

Tabelle 12 MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland
Monatliche Niederschläge und Mitteltemperatur

	Niederschläge mm	Mitteltemperatur °C
<u>1973</u>		
September	22	14,6
Oktober	69	8,1
November	50	5,5
Dezember	64	2,3
<u>1974</u>		
Januar	45	5,3
Februar	35	4,4

Die Niederschlagsverteilung und der Verlauf der monatlichen Mitteltemperatur sind in Tabelle 12 und Abbildung 8 dargestellt. Nach einer relativ trockenen und warmen Herbst- und Winterperiode gab es ab Ende April regelmäßige und z.T. starke Niederschläge. Nur am 21., 23. und 24. Juni wurden zusätzlich jeweils 10 l Wasser (= 13,5 mm) gegossen.

Abbildung 8 MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland
Mitteltemperatur und Niederschlagverteilung
im Frühjahr und Sommer 1974



2.31 Aufnahme durch Roggen und Mohrrüben

Tabelle 13. MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland

Gesamtaufnahme an ^{14}C durch Folgefrüchte
(ohne Berücksichtigung der ^{14}C -Gehalte der Wurzeln)

Pflanzen	Trockenmasse g	Aufgenommene ^{14}C -Menge / μCi % ⁺
Roggen 1. Teilernte	62,9	0,50 0,05
Einzelproben	38,3	0,20 0,02
2. Teilernte	690,7	5,65 0,52
Gesamt	791,9	6,35 0,59
Möhren	142,7	1,34 0,13
Unkraut	24,1	0,29 0,03
Gesamtaufnahme im Nachbaujahr		7,98 0,75

⁺ Applizierte ^{14}C -Aktivität = 100

Insgesamt nahmen die Folgefrüchte von dem ursprünglich applizierten MBT- ^{14}C im ersten Nachbaujahr 0,75 % auf (Tabelle 13). Dabei befindet sich mit 0,59 % der überwiegende Anteil im Roggen, der bis zum April auf der gesamten Versuchsfläche wuchs. Bei der ersten Teilernte am 19. April enthielt der Grünroggen allerdings nur 0,05 %. Bis zur Reife hat sich der ^{14}C -Gehalt verzehnfacht. Auf die Trockenmasse bezogen hat sich jedoch der Anteil an ^{14}C im Roggen dabei nicht verändert. Dies deutet auf eine kontinuierliche Aufnahme und Verlagerung

von MBT-Rückständen innerhalb der Pflanze hin. Diese werden dann aber vorwiegend in den Halm (Stroh und Stoppeln) transloziert, wie die errechneten MBT-Äquivalente in Tabelle 14 zeigen. Dabei repräsentieren die dpm-Werte bezogen auf die Trockenmasse im Stroh maximal 2 ppm. Wesentlich niedriger sind die Werte in den Ährenspindeln (0,1 bis 0,3 ppm), und im Korn lassen sich nur noch Spuren nachweisen (0,02 ppm). Es ergibt sich somit ein Verhältnis der spezifischen Aktivitäten von Korn zu Spindeln zu Stroh wie 1:10:100 und damit die gleiche Verteilungstendenz wie beim direkt mit MBT behandelten Sommerweizen (s. Tab. 6, S. 28). Gegenüber dem Sommerweizen hat sich allerdings der Rückstandsanteil im Durchschnitt um den Faktor 0,1 verringert.

Vergleicht man die Werte in den beiden Teilparzellen (Tabelle 14), so kommt deutlich zum Ausdruck, daß sich die eingangs (s. S. 25) erwähnte applikationsbedingte höhere MBT-Konzentration in der Teilparzelle "unbepflanzt" im Folgejahr auch zu deutlich höheren MBT-Rückstandswerten in den Pflanzen führt.

Auch in den nach Grünroggen folgenden Mohrrüben liegen die MBT-Rückstände auf der Teilparzelle "unbepflanzt" im Durchschnitt 2 1/2-fach über den Werten der Teilparzelle "bepflanzt" (Tabelle 15). Allerdings zeigten die Mohrrüben auf der Teilparzelle "unbepflanzt" ab Ende Juni eine starke Wachstumsdepression. Offenbar wurden aufgrund der hohen Wassersättigung im Boden als Folge der Niederschläge in diesem Zeitraum vorher adsorbierte MBT-Rückstände desorbiert bzw. freigesetzt und somit pflanzenverfügbar. Dies spiegelt sich deutlich in den Rückstandswerten der Rüben (Juli-Probenahme) und den stark reduzierten Erntemengen (Septemberprobenahme) wieder. Die sich normal entwickelnden Mohrrüben auf der Teilparzelle "bepflanzt" enthalten zum Erntezeitpunkt nur 0,03 ppm MBT-Rückstände in der Rübenfrischmasse, dagegen ca. 10-fach höhere Rückstandswerte im Sproß. Offensichtlich ist die Mohrrübe kein Speicherorgan für MBT-Rückstände, die bevorzugt in die Sprosse transloziert werden. In den Kontrollpflanzen ließ sich keine ¹⁴C-Aktivität mehr nachweisen.

Tab. 14. MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland¹⁴C-Aktivität im Roggen (1. Folgefrucht)

Teilparzelle	Probe- nahme 1974	Pflanzen- zen- teil	Tr.M. g	ppm MBT ⁺ in	
				Frisch- masse	Trocken- masse
<u>Vorbehandlung: "Bepflanzt"</u>					
SÜD	22.1.	Sproß	0,3	0,1	0,4
	26.3.	"	1,3	0,1	0,6
SÜD-OST 1. Teilernte	19.4.	"	35,9	0,1	0,9
SÜD-WEST	20.5.	Ähre	1,4		
		Sproß	7,8	0,2	0,7
SÜD-WEST	5.6	Ähre	1,0	0,01	0,02
		Sproß	7,4	0,1	0,4
SÜD-WEST	30.7.	Korn	155,6	0,01	0,01
2. Teilernte		Spindel	24,0	0,08	0,1
		Stroh	139,7	0,5	1,1
		Stoppel	56,8	0,7	2,7
<u>Vorbehandlung: "Unbepflanzt"</u>					
NORD	22.1.	Sproß	0,3	0,1	0,6
"	26.3.	"	1,4	0,2	1,4
NORD-WEST 1. Teilernte	19.4.	"	27,0	0,2	1,1
NORD-OST	20.5.	Ähre	1,4	0,01	0,02
		Sproß	8,2	0,3	1,0
NORD-OST	5.6.	Ähre	0,9	0,01	0,03
		Sproß	6,3	0,3	1,0
NORD-OST	30.7	Korn	135,0	0,01	0,02
		Spindel	19,6	0,2	0,3
		Stroh	117,4	0,8	2,0
		Stoppel	42,6	0,8	3,9
<u>Kontrolle</u>	30.7.	Ähren	45,0	n.n.	n.n.
		Stroh	50,0	n.n.	n.n.

⁺ Berechnet auf der Grundlage der spezifischen Aktivität des applizierten MBT:

1, μ g MBT $\hat{=}$ 17443 dpm

Tab. 15. MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland

¹⁴C-Aktivität in Mohrrüben (2. Folgefrucht)

Teilparzelle	Probe- nahme 1974	Pflan- zen- teil	Tr.M. g	ppm MBT ⁺ in	
				Frisch- masse	Trocken- masse
<u>Vorbehandlung: "Bepflanzt"</u>					
SÜD-OST					
Mohrrüben	31.7.	Sproß Rüben	20,8	0,2	1,2
			13,5	0,2	0,5
Mohrrüben	11.9.	Sproß Rüben	22,7	0,4	2,2
			62,3	0,03	0,3
<u>Vorbehandlung: "Unbepflanzt"</u>					
NORD-WEST					
Mohrrüben	31.7.	Sproß Rüben	7,4	0,9	4,0
			3,9	0,4	2,6
Mohrrüben	11.9.	Sproß Rüben	4,7	1,0	5,3
			7,3	0,1	0,9

⁺Berechnet auf der Grundlage der spezifischen Aktivität des applizierten MBT: 1 µg MBT $\hat{=}$ 17443 dpm

2.32 Verlagerung und Stabilität im Boden

Die relative Verteilung der noch im Boden verbliebenen ¹⁴C-Aktivität hat sich nach der Saatbettbereitung für Roggen - 15 cm tiefes Umgraben - gegenüber der Verteilung nach der Weizenernte entsprechend verändert (Abb. 9):

Die nach der ersten Vegetationsperiode in den oberen 5 cm verbliebenen hohen MBT-Rückstände sind nun weitgehend in der Bodenschicht 5 bis 15 cm zu finden. Nach der teilweise erneuten Bearbeitung der oberen 10 cm für die nach der Teilernte des Grünroggens folgende Mohrrübenansaat ergab sich keine wesentliche Verschiebung mehr. Auch die vorher bestehenden Unterschiede in der Krumenverteilung

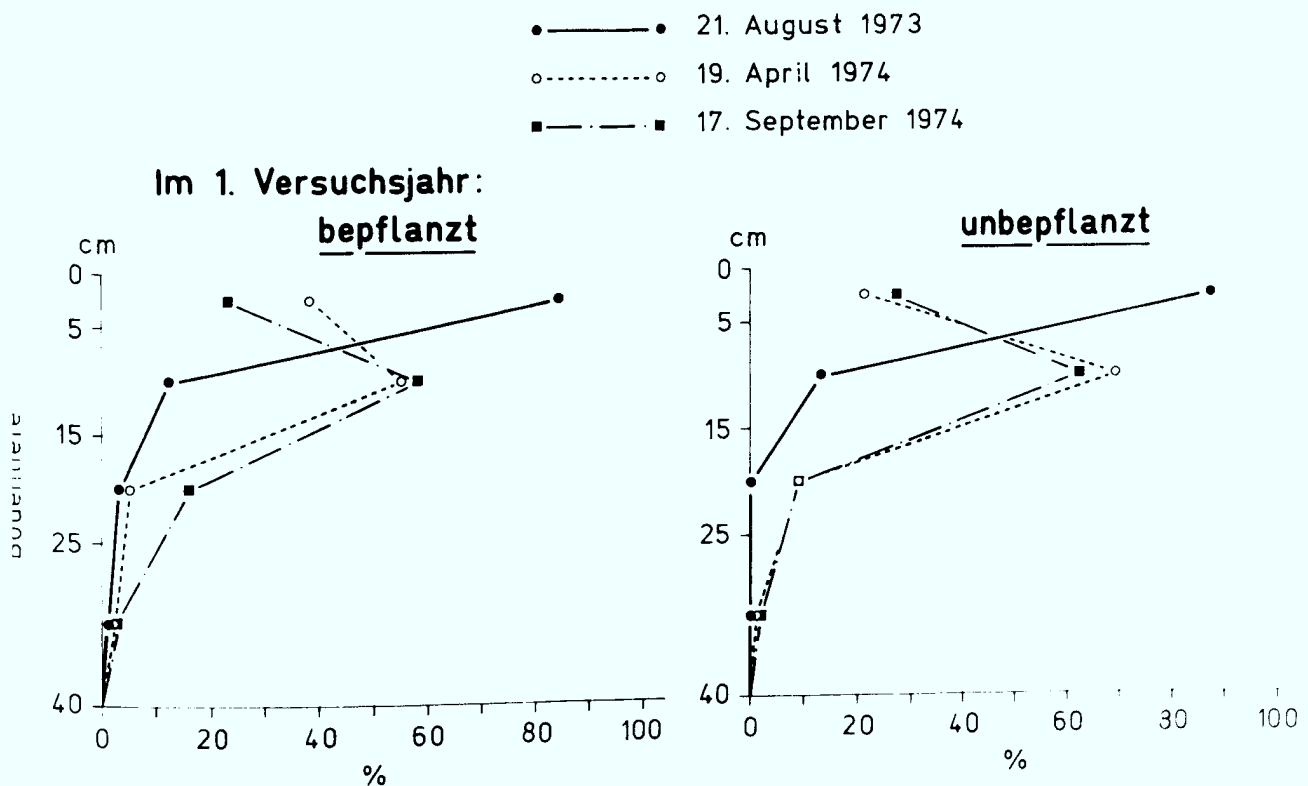
zwischen "bepflanzt^{er}" und "unbepflanzt^{er}" Teilparzelle sind nun nach der einheitlichen Bepflanzung im Folgejahr weitgehend ausgeglichen. Insgesamt gesehen ist aus den Ergebnissen zu schließen, daß MBT-Rückstände bzw. entstandene Metabolite offensichtlich sehr stark im Boden adsorbiert oder in die organische Masse eingebaut werden, so daß vorwiegend aufgrund der Bearbeitung eine Verteilung innerhalb der Krumenschicht erfolgt und eine weitere Verlagerung in darunter liegende Bodenschichten nur sehr langsam stattfindet.

Abbildung 9: MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland

Relative Verteilung der im Boden verbliebenen ^{14}C -Rückstände nach einer Applikation von $2\text{-}^{14}\text{C-MBT} = 1,75 \text{ kg MBT/ha}$.

(Zeitpunkt der Applikation: 2. Mai 1973.

Gesamt- ^{14}C im Boden zum Zeitpunkt der Probenahme = 100).



Tab. 16: MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland

^{14}C -Aktivität in Bodenschichten nach Abschluß der
2. Vegetationsperiode 16 1/2 Monate nach der
Applikation (17.9.74)

Bodenschicht	Gesamt- ^{14}C in der Bodenschicht	
	μCi	% ⁺
<u>Vorbehandlung: "Bepflanzt"</u>		
0 - 5	59,0	5,5
5 - 15	144,7	13,5
15 - 25	40,6	3,8
25 - 40	<u>8,0</u>	<u>0,7</u>
Ges.: 0 - 40	252,3	23,5
<u>Vorbehandlung: "Unbepflanzt"</u>		
0 - 5	51,7	4,8
5 - 15	116,7	10,9
15 - 25	17,4	1,6
25 - 40	<u>3,3</u>	<u>0,3</u>
Ges.: 0 - 40	189,1	17,6

⁺ Applizierte ^{14}C -Aktivität = 100

Insgesamt wurden nach Abschluß der 2. Vegetationsperiode, 16 1/2 Monate nach der MBT-Applikation, 41 % der Ausgangsaktivität im Boden festgestellt. Davon befanden sich in beiden Teilparzellen insgesamt 10 % noch in der 0 - 5 cm Bodenschicht (Tabelle 16). Der Hauptanteil mit ca. 24 % lag 5 - 15 cm tief. Die bei der Saatbettbereitung unberührt gebliebenen darunter liegenden Bodenschichten enthielten 5,4 % (15 - 25 cm) bzw. 1% (25 - 40 cm). Hier ergab sich demnach gegenüber dem Vorjahr (s. Tab. 8, S. 31) eine Anreicherung. Es bleibt zu untersuchen, ob dies auf eine Verlagerung von leichter translozierbaren MBT-Metaboliten zurückzuführen ist. In gewissem Umfang könnten auch die Wurzeln der Folgefrüchte mit an der Verlagerung beteiligt sein.

Tabelle 17: MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland

Anteil an extrahierbarem ^{14}C in verschiedenen Bodenschichten 16 1/2 Monate nach der MBT-Applikation (^{14}C in der Bodenschicht = 100).

Bodenschicht cm	Chloroform- Fraktion %	H ₂ O Fraktion %
Im 1. Versuchsjahr:		
<u>bepflanzt</u>		
0 - 5	21 (1,1) ⁺	0,4
5 - 15	24 (3,2) ⁺	0,6
<u>unbepflanzt</u>		
0 - 5	32 (1,5) ⁺	0,7
5 - 15	34 $\frac{(3,7)^+}{(9,5)^+}$	0,8

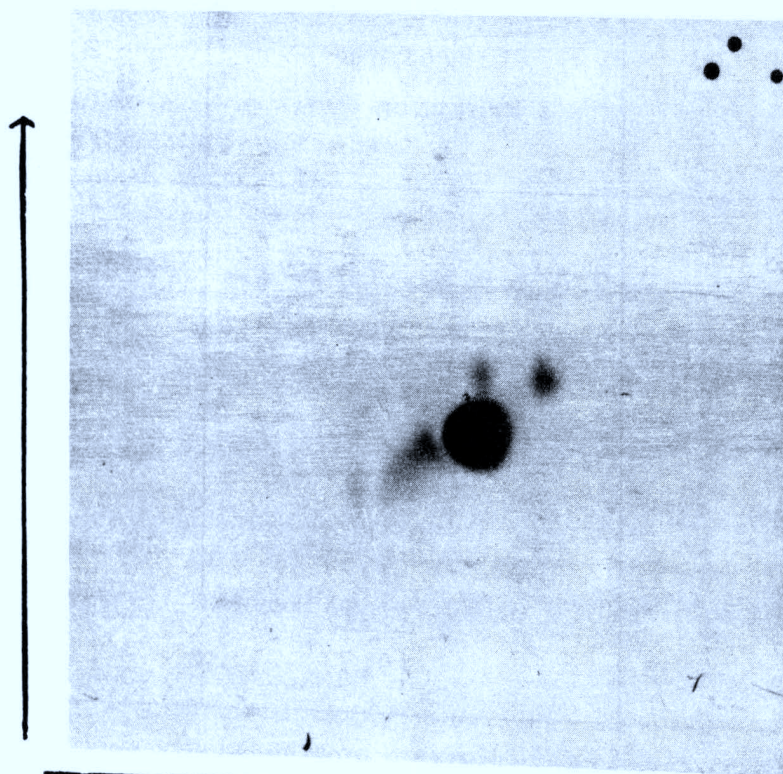
⁺Applizierte ^{14}C -Aktivität = 100

Die fraktionierte Extraktion und dünnschichtchromatographische Auftrennung der ^{14}C -Rückstände in den Schichten 0 - 15 cm lieferte Informationen über den weiteren Abbau der MBT-Rück-

stände im Verlaufe des Nachbaus (Tabelle 17). Gegenüber dem Erntezeitpunkt im Applikationsjahr (siehe 2.23, Tabelle 9) war die Extraktionsausbeute von 50 bis 60 % auf 21 bis 34 % des noch im Boden vorhandenen ^{14}C gefallen. Auch 16 1/2 Monate nach der Applikation betrug der Anteil in der H_2O -Fraktion weiterhin unter 1 %. Aufgrund des verstärkten Gesamtabbaues repräsentierten die in der Chloroform-Fraktion gefundenen Rückstandsmengen zusammen nur noch 9,5 % des ursprünglich applizierten ^{14}C -MBT. Die dünnschichtchromatographische Auswertung dieser Fraktion mit Hilfe der Autoradiographie und der Vermessung im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer ist aufgrund der geringen Aktivitäten noch nicht abgeschlossen.

Abbildung 9 a: MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland

Verteilung der ^{14}C -Restaktivität auf Verbindungen der Chloroformfraktion in der 0 - 5 cm Bodenschicht 12 Monate nach der Applikation von 2- ^{14}C -MBT. Autoradiogramm nach zweidimensionaler DC-Auftrennung.



Zum Zeitpunkt der Mohrrübenansaat im April 1974 hatte sich die Anzahl an Metaboliten in den Bodenschichten 0 - 15 cm gegenüber der Sommerweizenernte (August 1973, Tab. 10, Abbildung 7) nicht verändert, jedoch ergaben sich Verschiebungen hinsicht-

lich der Löslichkeit der Metaboliten (Tabelle 18). Autoradiographisch ließen sich maximal 5 markierte Verbindungen nachweisen (Abb. 9 a), von denen sich 2 auch im UV-Licht deutlich zeigten. 4/5 der Aktivität dieser Fraktion entfiel auf die Substanz Nr. 3, die aufgrund des Rf-Wertes und der Ergebnisse der Cochromatographie mit MBT übereinstimmte. Der Anteil an extrahierbarem MBT hat sich demnach innerhalb 1 Jahres auf ca. 15 % des applizierten MBT reduziert.

Tabelle 18. MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland

Relative Verteilung des Rest- ^{14}C im Boden auf Verbindungen der Chloroformfraktion nach zweidimensionaler Dünnschichtchromatographie (12 Monate nach der MBT-Applikation).

Bodenschicht	Markierte Substanzen	^{14}C -Aktivität in % der Applikation Substanz Nr.				
		1	2	3	4	5
				(MBT)		
0 - 5 cm	5	0,7	0,4	15,6	1,9	0,4

2.33 ^{14}C -Gesamtbilanz

Nach Abschluß der 2. Vegetationsperiode (1. Nachbaujahr) wurden noch 41,9 % des ursprünglich applizierten ^{14}C wiedergefunden (Tabelle 19), und zwar sind in den verschiedenen Bodenschichten noch 41,1 %, während die Folgepflanzen Roggen und Mohrrüben insgesamt nur 0,8 % aufnahmen und in die geernteten Pflanzenteile (s. Tab. 13, S. 39) verlagerten. Im ersten Versuchsjahr 1973 nahm der

Tab. 19.: MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland

^{14}C -Bilanz nach 2 Vegetationsperioden
(Versuchsdauer: 16 $\frac{1}{2}$ Monate)

Fraktion	μCi	%
Appliziert (2.5.73)	1072,7	100,0
1. Vegetationsperiode (Sommerweizen, 21.8.73)		
Pflanzen ⁺	22,2	2,0
Boden	<u>890,1</u>	<u>83,0</u>
Boden + Pflanzen	912,3	85,0
2. Vegetationsperiode (Roggen, Mohrrüben : 17.9.74)		
Pflanzen ⁺	8,3	0,8
Boden	<u>441,3</u>	<u>41,1</u>
Boden + Pflanzen	449,6	41,9

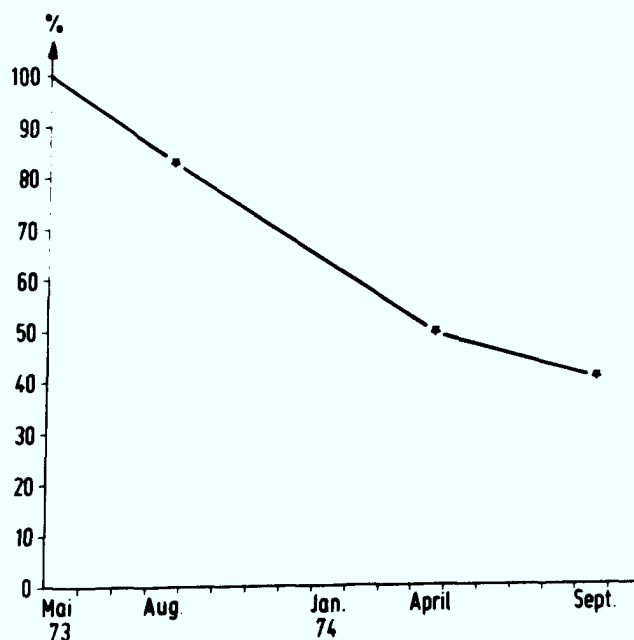
⁺Einschließlich Unkraut und Kontrollpflanzen

Sommerweizen während einer wesentlich kürzeren Vegetationsperiode (111 Tage) aus 3/5 der Versuchsfläche 2 % des applizierten ^{14}C auf, so daß hier im Vergleich zum noch im Boden verbliebenen ^{14}C -Anteil eine beträchtliche Reduzierung der Rückstände zu verzeichnen war.

Der ^{14}C -Anteil im Boden ging innerhalb eines Jahres von 83 % auf 41 % des applizierten ^{14}C zurück. Daraus ergibt sich eine Halbwertszeit von ca. 1 Jahr. Der Gesamtverlust an ^{14}C im Versuchszeitraum (16 1/2 Monate) beläuft sich damit auf ca. 56 %, wenn man zu dem noch im Boden verbliebenen Anteil die Pflanzenaufnahme hinzurechnet. Die wenigen Bodenproben erlauben keine konkreten Aussagen über den Abbauverlauf. Aus den Werten (Abb. 10) ist aber zu ersehen, daß der Abbau im wesentlichen kontinuierlich zu verlaufen scheint mit einer konzentrationsbedingten Abnahme gegen Ende des Versuchs.

Abbildung 10.: MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland

^{14}C -Rückstände im Boden (0-40 cm) nach Applikation von 2- ^{14}C -MBT $\hat{=}$ 1,75 kg MBT/ha zu Sommerweizen (2. Mai 1973).



Aufgrund dieser Bilanzergebnisse und der Hinweise aus den dünnschichtchromatographischen Untersuchungen der Bodenextrakte lassen sich nun eine ganze Reihe von Teilzielen formulieren. Im einzelnen wird darauf in der Auswertung und Diskussion eingegangen (s.3). Neben den Rückstandswerten in den Pflanzen richtet sich das Hauptinteresse auf die Abbauvorgänge im Boden, um Informationen über die Mineralisierung von MBT zu erarbeiten.

2.4 Der Abbau von Methabenzthiazuron im Boden

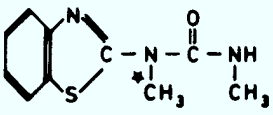
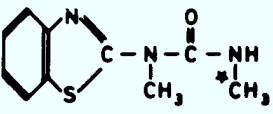
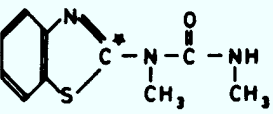
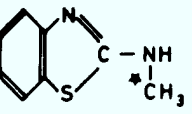
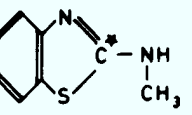
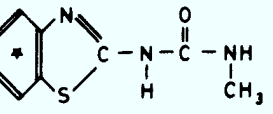
In 3 Inkubationsversuchen wurde deshalb die Mineralisierung von MBT unter kontrollierten Temperatur- und Feuchtebedingungen sowie in Gegenwart von wachsenden oder verrottenden Wurzeln bzw. anderen pflanzlichen Substanzen verfolgt.

2.41 Inkubationsversuche unter kontrollierten Temperatur- und Feuchtebedingungen

In diesem Inkubationsversuch wurde MBT ^{14}C -markiert in den 2-Benzthiazolyl-Stellung, der N-Methylgruppe oder der N'-Methylgruppe eingesetzt. Zusätzlich standen mit Methylaminobenzthiazol und Benzthiazuron zwei dem MBT verwandte Substanzen ^{14}C -markiert zur Verfügung. So war es möglich, in einem Versuch Informationen über die Stabilität der Methylgruppen an der Seitenkette sowie des Heterozyklus des MBT zu erhalten (Abb. 11). Dabei erwies sich die N'-Methylgruppe als wesentlich instabiler als die N-Methylgruppe, von der nach 18 Wochen Umsetzung unter konstanten Temperaturbedingungen nur 3,8 % in Form von CO_2 freigesetzt wurden. Auch scheint es nach diesen Ergebnissen ausgeschlossen, daß Methylaminobenzthiazol als stabiler Metabolit beim MBT-Abbau vorliegen dürfte, da die Methylgruppe sehr schnell als CO_2 abgespalten wird. Dagegen wird der Heterozyklus nur zu einem sehr geringen Anteil aufgespalten, und zwar sowohl im MBT als auch im Methylaminobenzthiazol: So wurden vom Benzthiazolyl-C nur 1,1 bzw. 1.2 % zu CO_2 mineralisiert. Entsprechend ist der

Abbildung 11. Der Abbau von MBT im Boden

Der Abbau von MBT, ^{14}C -markiert an verschiedenen Positionen des Moleküls, unter konstanten Bedingungen: 200 g Sandboden (Walbeck; 22°C , 65 % m.WK, 30 ppm Wirkstoff, 18 Wochen.

<u>Verbindung</u>	^{14}C als CO_2 in %
	6,6
	3,8
⊛ 	1,1
	22,2
	1,2
	0,5

⊛ 10 ppm

Benzolring noch weniger einem mikrobiellen Abbau zugänglich, wie der Abbau des Ring-markierten Benzthiazurons zeigt. Über weitere Einzelheiten zum Stoffwechsel des MBT im Boden wird getrennt berichtet werden (CHENG und FÜHR, 1975 b und 1975 c)

Diese Ergebnisse erklären nicht die wesentlich höheren ^{14}C -Verluste im Freiland und deuten darauf hin, daß neben möglichen photochemischen Reaktionen noch andere Prozesse im Boden zusätzlich den Abbau beeinflussen.

2.42 Abbauverhalten unter dem Einfluß der Bewurzelung

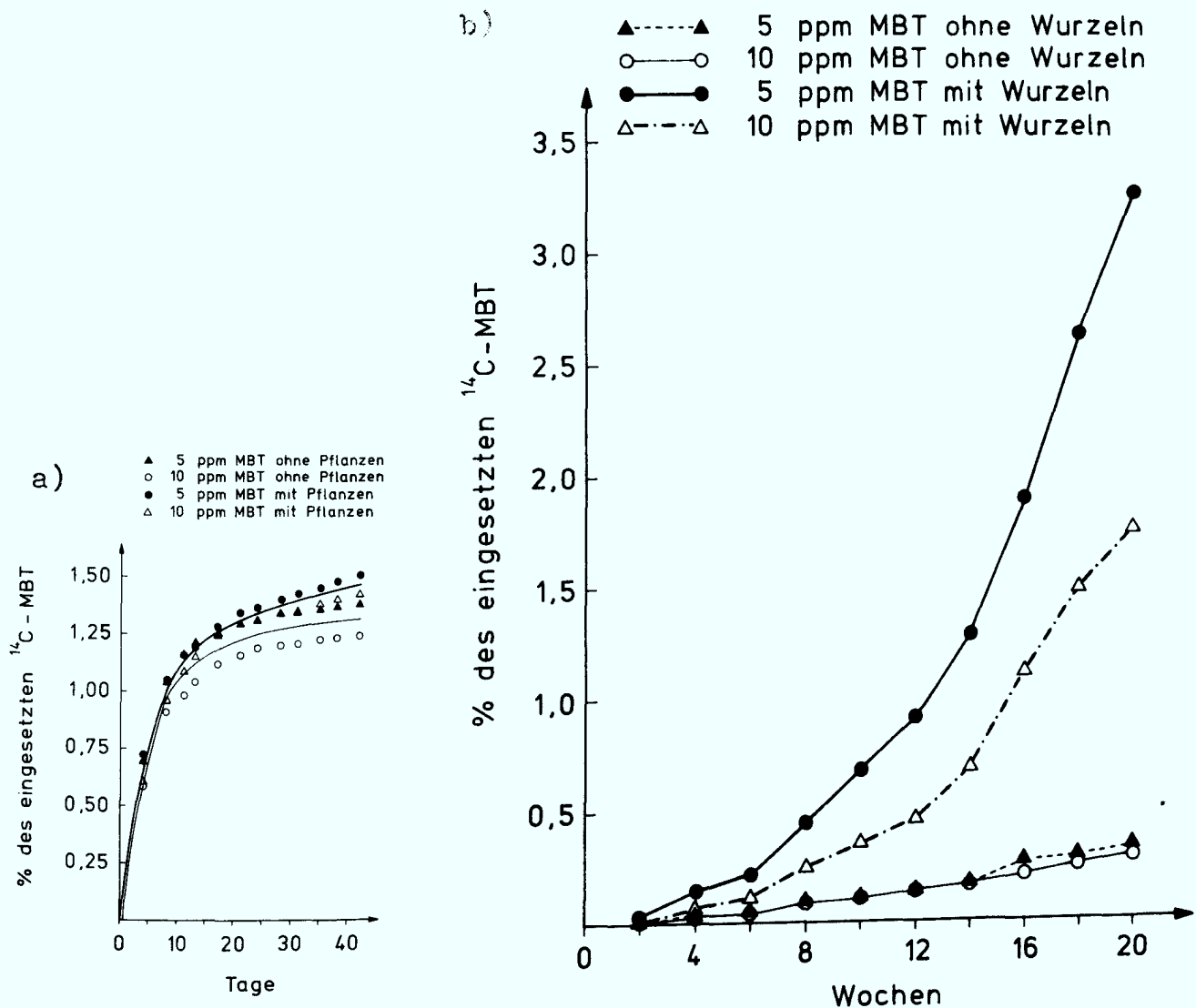
Die Abbauprobversuche unter Standardbedingungen nach dem Merkblatt Nr. 36 der Biologischen Bundesanstalt (WEINMANN und SCHINKEL, 1973) berücksichtigen u.a. zum Beispiel nicht, daß im normalen Ackerboden auch die Pflanzenwurzel einen Einfluß auf Abbauprozesse haben kann. In einem Versuch mit Maispflanzen in Spezialkulturgefäßen konnte allerdings während eines intensiven Wurzelwachstums nur eine sehr schwache Stimulierung der 2- ^{14}C -MBT-Degradation zu CO_2 festgestellt werden (Abb. 12 a). Die Gesamtmineralisierung lag nach 42 Tagen zwischen 1,2 und 1,4 % und die MBT-Konzentration im Boden scheint ebenfalls nur einen untergeordneten Einfluß auszuüben. Der Kurvenverlauf bestätigt für 2- ^{14}C -MBT die Ergebnisse aus dem vorhergegangenen Versuch (Abb. 11).

Nach 6 Wochen wurden die Maissprosse geerntet. Im Durchschnitt von 4 Gefäßen lag die Trockenmasse bei 9,4 g/Gefäß. Die Sprosse enthielten 11,4 % der zugesetzten ^{14}C -Aktivität. Die Wurzeln verblieben ungestört im Boden und der weitere Abbauprozess des 2- ^{14}C -MBT ist in Abb. 12 b dargestellt. Während im unbepflanzten Boden innerhalb von 20 Wochen nur noch eine geringe Gesamtmineralisierung von ca. 0,3 % des 2-Benzthiazolyl-Kohlenstoffs zu verzeichnen war, stiegen die Abbauraten in den Gefäßen mit Wurzeln nach 6 Wochen beträchtlich an und nahmen im Verlauf des Versuchs ständig zu. Nach 10 Wochen lagen die Abbauraten ca. 10-fach höher als im Boden ohne Wurzeln. Am Ende des Versuchs wurden 3,26 % des

Abbildung 12.: Der Abbau von MBT im Boden

Der Einfluß von Maiswurzeln auf den Abbau von $2\text{-}^{14}\text{C-MBT}$

- a) Abbauverlauf während der Wachstumsphase
 b) Abbauverlauf nach der Sproßernte bzw. während der Umsetzung der ungestört im Boden verbliebenen Maiswurzeln.



markierten C der niedrigen MBT-Gabe (5 ppm) und 1,77 % der hohen MBT-Gabe (10 ppm) in Form von CO_2 freigesetzt. Die absolut mineralisierten MBT-Mengen sind damit fast gleich, so daß offensichtlich der MBT-Abbau im Boden unabhängig von der MBT-Konzentration zu verlaufen scheint (CHENG, FÜHR und MITTELSTAEDT, 1975).

2.43 Abbauverlauf unter dem Einfluß zusätzlicher organischer Düngung

Die im vorangegangenen Abbauversuch während der Wurzelrotte beobachteten höheren Abbauraten könnten z.B. auf einem Stimulierungseffekt beruhen, hervorgerufen durch die leicht zersetzbaren Maiswurzeln als zusätzliche Energiequelle für die abbauenden Mikroorganismen. Man kennt diesen Effekt unter dem Begriff "Priming" in Zusammenhang mit dem Abbau der organischen Masse des Bodens (SAUERBECK, 1966, 1968). Aus diesem Grunde wurde im gleichen humosen Sandboden (Walbeck) ein Umsetzungsversuch mit $2\text{-}^{14}\text{C}$ -MBT (10 ppm) unter Zusatz von Weizenstroh, Glukose, Maisgrünmasse (Abb. 13) und Maiswurzeln (Abb. 14) durchgeführt. Die zugesetzten Mengen entsprechen einer organischen Düngung in Höhe von ca. 150 dt/ha. Die Maispflanzen wurden unter gleichen Bedingungen (Isotopengewächshaus) angezogen wie im Abbauversuch unter 2.42 (s.S. 52) und ebenfalls etwa bei einem gleichen Entwicklungsstand geerntet, so daß angenommen werden kann, daß der MBT-markierte Mais (Maissprosse I in Abb. 14) und die hier eingesetzte inaktive Maisgrünmasse in ihrer stofflichen Zusammensetzung weitgehend identisch sind.

Der Zusatz von organischer Masse bewirkte offensichtlich eine Belebung der Bodenflora, die sich auch deutlich und signifikant in der Abbauintensität während der Anfangsphase zeigt (Abb. 13). Sie war am geringsten bei Strohzusatz, setzte verzögert bei Glukose ein und lag bei Maisgrünmasse doppelt so hoch wie bei Glukose. Diese Stimulierung hielt jedoch vor allem für die leicht zersetzbaren organischen Substanzen nur 2 bis 3 Wochen an, während für das stärker lignifizierte Stroh auch noch nach 6 Wochen leicht erhöhte

Abbildung 13: Der Abbau von MBT im Boden

Der Einfluß von zugesetztem Stroh, Maisgrünmasse und Glucose auf den Abbau von $2\text{-}^{14}\text{C-MBT}$:
 200 g Sandboden (Walbeck), 22°C , 65 % m.WK, 10 ppm MBT, 1 g organische Masse

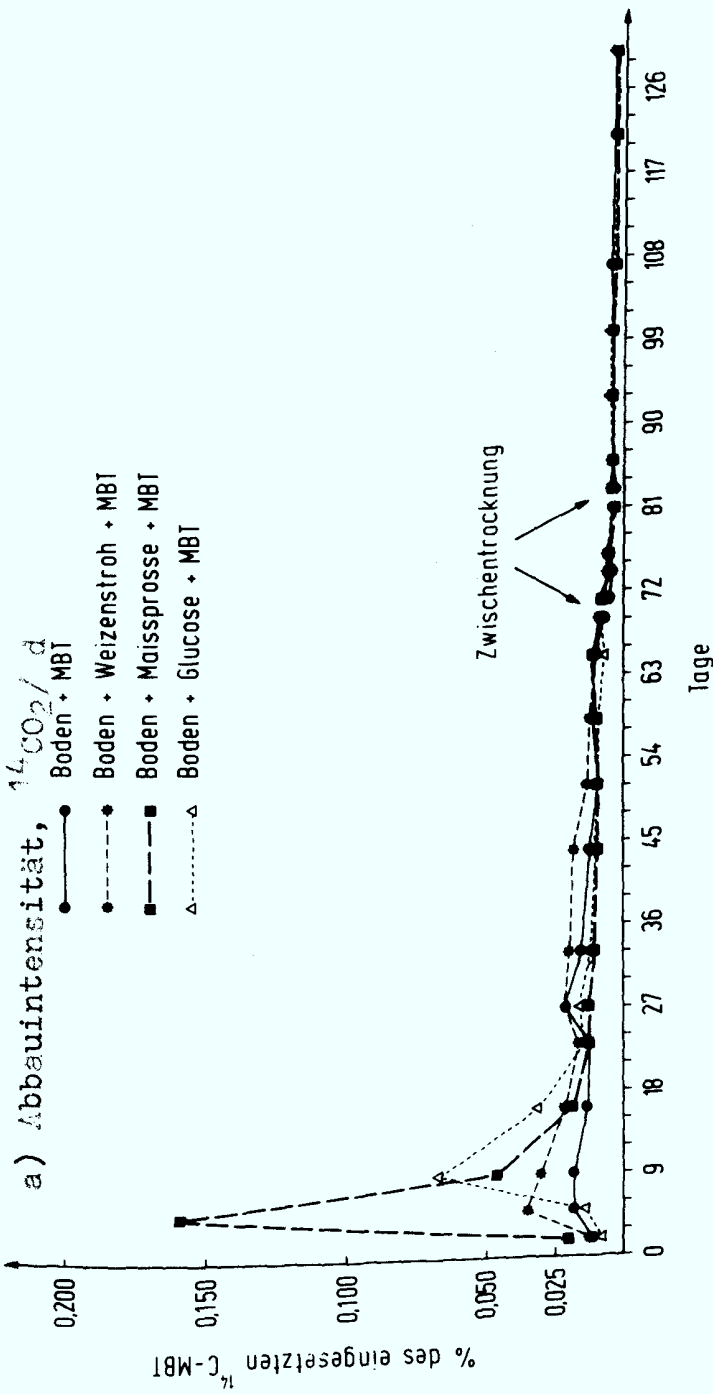
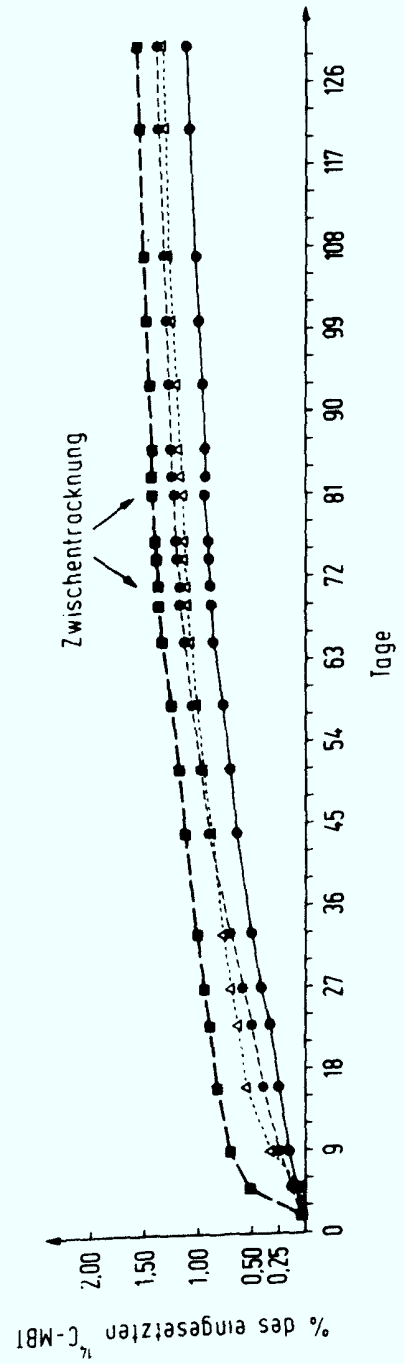
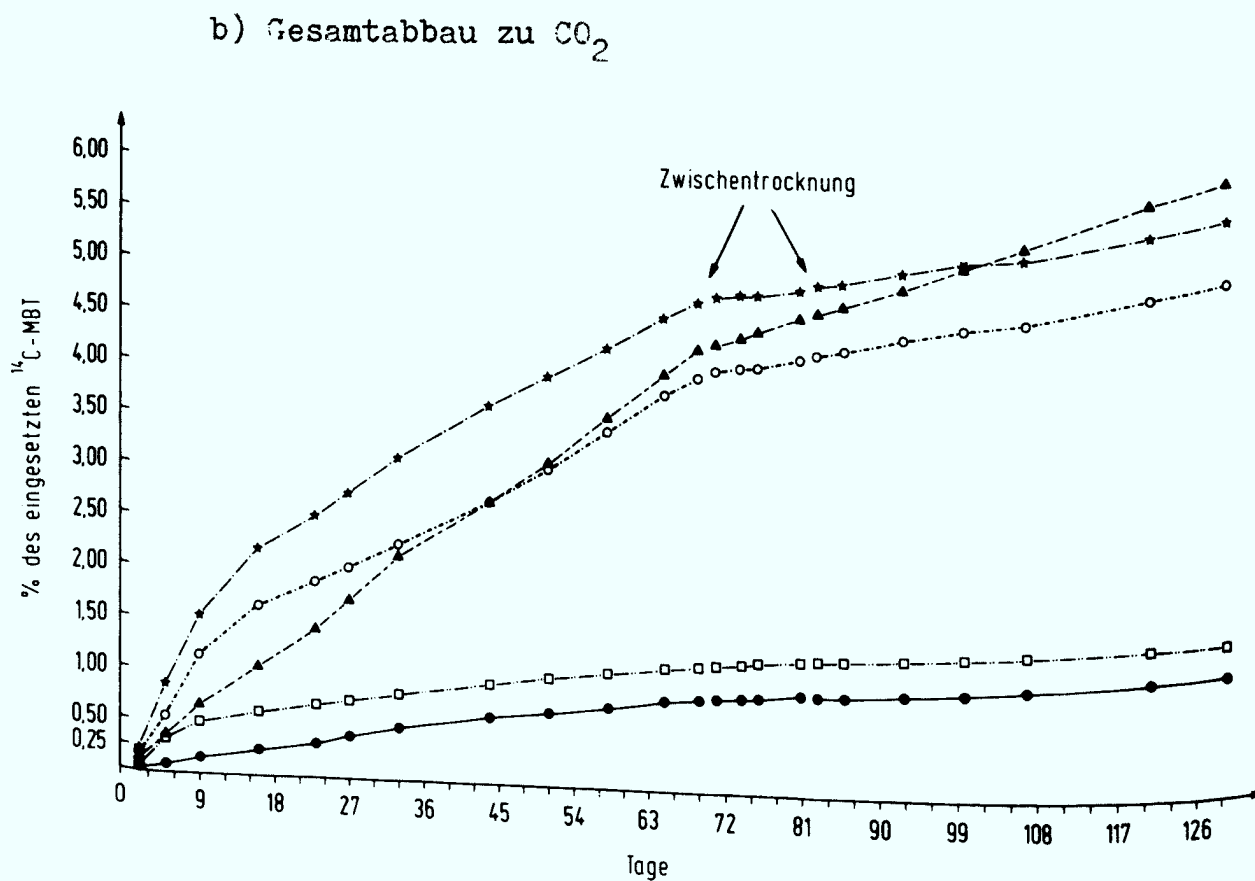
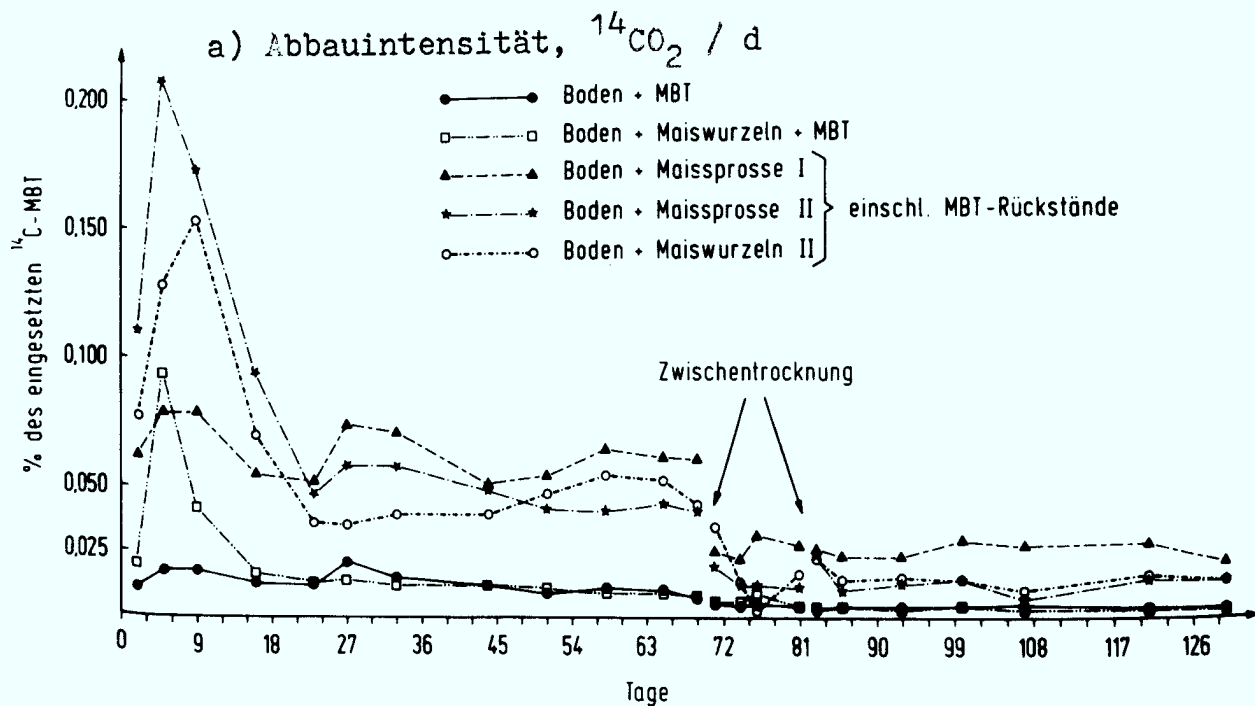
b) Gesamtabbau zu CO_2 

Abbildung 14: Der Abbau von MBT im Boden

Der Abbau von $2\text{-}^{14}\text{C}$ -MBT-Rückständen in Maisgrünmasse und -wurzeln:

200 g Sandboden (Walbeck); 22°C , 65 % m.WK,

1 g organische Masse.



Abbauraten zu verzeichnen waren. Danach verlief der Abbau in allen Versuchsgliedern parallel zur Mineralisierung im Boden ohne organische Zusätze, so daß dieser anfangserzielte größere MBT-Umsatz auch noch nach 130 Tagen in gleicher absoluter Höhe bestand. Dieser betrug jedoch max. nur 0,5 % des eingesetzten $2\text{-}^{14}\text{C}$ -MBT.

Der gleiche Kurvenverlauf - Abbauintensität und Gesamtabbau - ergibt sich auch bei Zusatz von Maiswurzeln (Abb. 14). Dieser Stimulierungseffekt reicht demnach bei weitem nicht aus, die nach der Ernte der Maissprosse im bewurzelten Boden beobachtete steigende MBT-Mineralisierung zu erklären (s. 2.42, S. 52). Offensichtlich muß das $^{14}\text{CO}_2$ aus MBT oder MBT-Metaboliten herrühren, die während der Maisentwicklung aufgenommen, in der Pflanze abgelagert oder eingebaut und somit einem Abbau leichter zugänglich wurden.

Dies konnte an $2\text{-}^{14}\text{C}$ -MBT-markierten Maissprossen und -wurzeln überprüft werden (Abb. 14). Die Maissprosse I stammen aus dem Abbauversuch "Einfluß der Bewurzelung" (s. 2.42, Seite 52), die Maissprosse II sowie die Maiswurzeln wurden unter den gleichen Bedingungen später angezogen. Der Verlauf der Abbauintensitätskurven deckt sich mit der Abbauintensität von leicht zersetzlicher Grünmasse wie z.B. Raps (SAUERBECK, 1966, 1968). Sie erreicht mit maximal 0,2 %/Tag jedoch nie auch nur annähernd die dort beobachteten hohen Abbauraten von bis zu 5 %/Tag. Man kann davon ausgehen, daß nach 130 Tagen ca. 50 % des Kohlenstoffs der Maisgrünmasse unter den vorliegenden optimalen Bedingungen zu CO_2 abgebaut wurden. Der Gesamtabbau an ^{14}C nach Einbau von $2\text{-}^{14}\text{C}$ -MBT oder dessen Metaboliten in Maispflanzen dagegen beläuft sich in diesem Zeitraum nur auf knapp 6 % (Maissprosse I), wobei der Anteil an $^{14}\text{CO}_2$ aus den Maiswurzeln noch um ca. 1 % darunter liegt. Dies deutet darauf hin, daß der radioaktive Kohlenstoff auch in der Pflanze noch in Bindungen vorliegt, die nicht in gleicher Weise wie Zucker, organische Säuren und Proteine von den Mikroorganismen angegriffen und genutzt werden können und damit eher den schwerer abbaubaren Fraktionen zuzurechnen sind (Cellulose, Lignin (FÜHR 1969)).

Hinweise über die Art der über die Wurzel aufgenommenen und in die Maissprosse verlagerten ^{14}C -markierten Substanzen konnten mit Hilfe einer Extraktion und Hydrolyse der Maissprosse I erhalten werden (Tabelle 20). Danach befinden sich im Aceton/Wasser-Extrakt ca. 2/3 der Aktivität und zwar überwiegend in wasserlöslichen Substanzen. In die Chloroformphase gingen 24 %, in der nach Säulentrennung und dünnschichtchromatographischer Aufarbeitung aufgrund der RF-Werte Übereinstimmungen mit MBT und den Metaboliten 13 und 14 (Aminobenzthiazol und Benzthiazolon auftraten.

Tab. 20: Verteilung der ^{14}C -Aktivität der Maissprosse I in verschiedenen Stoffgruppen nach Aufnahme von 2- ^{14}C -MBT aus Boden

Arbeitsgang	^{14}C -Verteilung % ⁺
1) Extraktion mit Aceton:H ₂ O (9:1) Davon:Löslich in H ₂ O " " CHCl ₃	65 37 24
2) Säulentrennung ⁺⁺ der CHCl ₃ -Fraktion (a) CCl ₄ +CH ₃ CN $\longrightarrow$ MBT (b) CH ₃ CN $\longrightarrow$ Metaboliten	13 9
3) Rückstand:Hydrolyse mit 6 n HCl Danach:Löslich in CHCl ₃ " " H ₂ O	32 3 29

+ ^{14}C -Aktivität in der Pflanzenmasse = 100

++ Kieselgel

Im neutralisierten Hydrolyseextrakt konnten 32 % der ^{14}C -Aktivität festgestellt werden, und nur 1/10 davon repräsentierte noch MBT- oder MBT-Metabolite.

Die geringen Abbauraten der Maissprosse I deuten darauf hin, daß auch in den H_2O -löslichen Fraktionen überwiegend die Benzthiazolylstruktur (Heterozyklus) erhalten blieb, die sich auch bei der raschen Umsetzung der Pflanzensubstanz im Boden gegenüber einem mikrobiellen Abbau weiterhin als äußerst stabil erweist. Zur Zeit laufen Untersuchungen über einen Einbau dieser markierten Substanzen in die organische Masse des Bodens (HAIDER, FÜHR, MITTELSTAEDT, 1975).

3. Auswertung und Diskussion

3.1 Applikation und Reaktion der Pflanzen

Nach den Verteilungswerten in Tabelle 4 (s. 2.21) erreichten im Bilanzversuch 1973/74 9,7 % des eingesetzten $2\text{-}^{14}\text{C}$ -MBT unmittelbar die Oberfläche der Sommerweizenpflanzen im 3 bis 4-Blattstadium. Schon 4 Tage nach der Applikation zeigten sich Blattrandnekrosen. Nach HACK (1969) kann es selbst bei relativ niedrigen Applikationsmengen von 2 kg Tribunil/ha (1,4 kg MBT/ha) bei Temperaturen über 20°C zu einer Ätzwirkung kommen, wie sie auch hier auf einem Teil der Versuchsfläche verstärkt als Folge der relativ späten Anwendung Anfang Mai beobachtet wurde. Die Tagesmitteltemperaturen lagen in den ersten 3 Tagen nach der Applikation bei $16,5^{\circ}\text{C}$ und die Maximaltemperatur stieg auf 25°C . Mit der Temperaturzunahme ist normalerweise eine Steigerung der Stoffwechselaktivität, Transpiration und Wasseraufnahme gekoppelt, so daß auch mit einer erhöhten Wirkstoffkonzentration in der Pflanze zu rechnen ist. Nach TREBST und HARTH (1974) hemmt bereits eine MBT-Konzentration von $0,08\text{ }\mu\text{g/ml}$ ($\text{pI}_{50} = 6,44$) in isolierter Spinatchloroplasten die photosynthetische O_2 -Entwicklung (Hill-Reaktion) im Photosystem II zu 50 %. So zeigte sich als Folge der herabgesetzten Photosyntheseraten eine Konzentrationserniedrigung der reduzierenden Zucker (FEDTKE, 1972; 1973, 1974). Dabei ergaben sich Hinweise auf eine Erholungsphase nach 3 Wochen MBT-Einwirkung vergleichbar mit der natürlichen Adaptationsreaktion der Pflanzen auf niedrige Lichtintensitäten (FEDTKE, 1973).

Bei hohen Temperaturen wurde auch an Gerstenkeimpflanzen durch MBT eine Wuchshemmung beobachtet (LAERMANN, 1972; LAERMANN und HEITEFUSS, 1974 b). Dabei können nach Untersuchungen von BAILEY und WHITE (1970) hohe Temperaturen durch ihren Effekt auf Löslichkeit und Dampfdruck zu einer Desorption einiger Herbizide und damit einer gesteigerten Pflanzenverfügbarkeit im Boden führen. Im vorliegenden Versuch wurde ein C-arme Lößboden eingesetzt, so daß auch

im Vergleich zu C-reichen Böden, bei denen die Herbizidwirkung von MBT durch verstärkte Adsorption an die organische Masse des Bodens herabgesetzt wird (LAERMANN und HEITEFUSS, 1974 a; Schmidt, 1972), ein geringer^{er} Anteil an MBT adsorbiert wurde (KERPEN, 1974). Diese Abhängigkeit der biologischen Verfügbarkeit eines Herbizidwirkstoffs von dem Gehalt an Huminsäuren konnten SCHMIDT und HOYER (1975) in Modellversuchen mit Metribuzin demonstrieren.

Schäden zeigten sich auch noch im Folgejahr (13 Monate nach der Applikation) an Mohrrüben (s. 2.31, Tabelle 15) und zwar speziell auf der im Applikationsjahr unbepflanzten Teilparzelle. Nach den Bodenwerten (s. 2.32) lagen zum Zeitpunkt der Mohrrübenansaat Ende April noch ca. 40 % der im Boden verbliebenen Restaktivität in Form von extrahierbarem MBT vor. Dies entsprach ca. 15 % des applizierten MBT. Ende Juni sowie im Juli 1974 fielen relativ hohe Niederschläge (Abbildung 8), so daß als Folge der Wassersättigung im Boden eine Desorption des MBT eintreten konnte (KERPEN 1974, 1975) und mit dem verstärkten Wasserverbrauch der Pflanzen eine erhöhte Aufnahme und Translokation von MBT oder MBT-Metaboliten möglich wurde. Dies schlägt sich auch in den MBT-Äquivalentwerten der Mohrrüben nieder (Tabelle 15) und deckt sich mit Angaben von LAERMANN (1972) sowie LAERMANN und HEITEFUSS (1974 b), die in einem Kleingefäßversuch mit Wintergerste beobachteten, daß mit steigender Wassersättigung die phytotoxische Wirkung von MBT zunimmt. Auch in Freilandversuchen zeigten sich bei Winterweizen nach langen Trockenperioden beim Einsetzen von hohen Niederschlägen sortenspezifische Ertragsminderungen bis max. 10 % nach Tribunilbehandlung (4 kg/ha) im Frühjahr (KEES, 1975). Ähnliche Beobachtungen werden von GREEN und OBIEN (1969) und WALKER (1971) für Atrazin berichtet. Nach ihren Angaben steigt die Wirkstoffaufnahme mit der Zunahme der Gesamttranspiration bzw. Wasseraufnahme an und ist proportional zur Wirkstoffkonzentration in der Bodenlösung. So erklären sich auch Wachstumsdepressionen, die für eine ganze Reihe anderer Herbizidwirkstoffe berichtet wurden (EBING, 1974). Der Tatsache, daß MBT im Boden offenbar mehrere Monate phytotoxisch wirksam bleibt, verdankt es auch seinen Einsatz zur Vorauflaufbehandlung von Winterweizen im Herbst (HACK, 1969). Die relative

Stabilität des Wirkstoffs im Boden gewährleistet dabei unter anderem auch noch Bekämpfungserfolge des im Frühjahr neu keimenden Acker-Fuchsschwanzgrases (*Alopecurus myosuroides*).

3.2 Aufnahme_durch_Pflanzen

Die ^{14}C -Werte im Sommerweizen (ohne Wurzeln) des Bilanzversuches repräsentieren ca. 4 % des auf die bewachsene Teilparzelle applizierten radioaktiven Kohlenstoffs (2.24). Insgesamt kann man davon ausgehen, daß die markierten Verbindungen fast ausschließlich über die Wurzel aufgenommen wurden, da die behandelten Weizensprosse bzw. Blätter relativ früh, und zwar innerhalb der ersten Wochen nach der Applikation abstarben. Eine Blattaufnahme und akropetale Translokation von ^{14}C -MBT im behandelten Pflanzenteil wird zwar von COLLET und PONT (1974) berichtet, allerdings konnte nur ein geringer Retransport in junge, unbehandelte Pflanzenteile beobachtet werden. Dabei scheint es sich vorwiegend um Metaboliten zu handeln, da MBT fast ausschließlich im Xylem transportiert wird.

Der Mais im Versuch mit Spezialkulturgefäßen nahm innerhalb von 6 Wochen sogar 11,4 % des zugesetzten MBT- ^{14}C aus dem Boden auf und translozierte die markierten Verbindungen in die Sprosse. Neben dem Entwicklungsstand und einer möglichen Spezies-unterschiedlichen Aufnahme muß berücksichtigt werden, daß für 4 sich optimal entwickelnde Maispflanzen nur ein sehr begrenzter Wurzelraum (700 g Boden) zur Verfügung stand, so daß es zu einer intensiven Durchwurzelung kam. Weiterhin wurde das MBT (5 bzw. 10 ppm) im gesamten Boden gleichmäßig verteilt eingebracht. Als Folge der hohen Transpiration der Pflanzen und der erforderlichen täglichen Wassergabe ^{kam es zu} starken Feuchtigkeitschwankungen, die auch zu wiederholten Desorptions- und Adsorptionsprozessen und damit einem erhöhten Wirkstoffangebot im Boden führten (GREEN und OBIEN, 1969; LAERMANN, 1972; LAERMANN und Heitefuss, 1974 b). Anhand dieser im Vergleich zum Freiland überhöhten Aufnahmeergebnisse läßt sich demonstrieren, daß Laborergebnisse sehr leicht zu Fehlinterpretationen führen können.

Es läßt sich aufgrund der Analysenergebnisse des Langzeit-Bilanzversuchs nicht genau definieren, welche Verbindungen die in Pflanzen oder Boden gemessene ^{14}C -Aktivität repräsentiert. Als Ausdruck der Berechnung und als Anhaltspunkt ergeben sich MBT-Äquivalente, die - das sei noch einmal betont - auf der Basis der spezifischen Aktivität des applizierten MBT errechnet wurden. Im Sommerweizen enthalten die Körner 0,07 ppm-Äquivalent, die Spelzen 1,4 und das Stroh 16 (2.22, Tabelle 5). Die unterschiedliche Verteilung des radioaktiven Kohlenstoffs in Körnern, Spelzen/Ährenspindeln und im Stroh hat sicher eine stark physiologische Ursache. Geht man davon aus, daß die Pflanzen während der Vegetationsperiode kontinuierlich über die Wurzel organische Verbindungen aufnahmen und diese mit dem Xylemstrom innerhalb der Pflanze verlagert wurden, so muß andererseits berücksichtigt werden, daß die verschiedenen Attraktionszentren unterschiedlich mit organischen Verbindungen von der Wurzel versorgt wurden. In der Ausbildungsphase der Getreidepflanze stellt die Ähre zweifellos das stärkste Attraktionszentrum für die in diesem Entwicklungsabschnitt jedoch fast ausschließlich im oberen Teil eines Triebes produzierten Assimilate dar (STOY, 1966; SOLANSKI, 1973). Aufgrund dieser Tatsache erfolgt eine starke Verdünnung der von der Wurzel gelieferten organischen Verbindungen im Korn, so daß es dort nicht zu einer Akkumulation an ^{14}C -markiertem MBT oder Metaboliten kommen konnte. So lassen sich jedenfalls die unterschiedlichen spezifischen Aktivitäten der Körner im Vergleich zu den Spelzen und Ährenspindeln und gar zu Stroh erklären.

In den Weizenkörnern konnten sowohl MBT als auch MBT-verwandte Verbindungen mit den bisher eingesetzten Extraktionsverfahren nicht abgelöst werden.

Auch das Stroh (s. 2.22, Tabelle 7) enthielt nur Spuren an MBT, und der weitaus überwiegende ^{14}C -Anteil befand sich in Verbindungen, die nicht mit möglichen MBT-Metaboliten übereinstimmten. Insgesamt fällt der hohe Anteil an wasserlöslichen Metaboliten auf, was bereits von COLLET (1973), COLLET und PONT (1974) und PONT et al. (1974) nach kurzfristiger Aufnahme von MBT aus Nährlösung und anschließender Kultivierung von Weizen in unbehandeltem Boden beobachtet wurde. Nach ihren Angaben tritt als erstes Abbauprodukt in Pflanzen N-Hydroxy-methyl-N'(2-benzthiazolyl)-harnstoff (Metabolit Nr. 9, Tabelle 2) auf,

der dann überwiegend durch Kondensation mit Glukose physiologisch neutralisiert wird. In weitaus geringerem Umfang wird dieser Metabolit nach Verlust seiner Hydroxymethylgruppe über N'-Methyl-N'-(2-benzthiazolyl)-harnstoff (Metabolit Nr. 15, Tabelle 2) als N'-Hydroxymethyl-N' (2-benzthiazolyl)-harnstoff glykosidisch gebunden. Diese Aussagen stammen aus kurzfristigen Nährlösungsversuchen. Im vorliegenden Freilandversuch mit einer insgesamt wesentlich geringeren MBT-Aufnahme und -Translokation war das MBT über Monate dem pflanzlichen Stoffwechsel ausgesetzt und wurde in stärkerem Maße offensichtlich in diesen eingezogen. Insgesamt repräsentierten nach der Stoffgruppenauftrennung (2.22, Tabelle 7) zwar 6 % der ^{14}C -Aktivität im Stroh MBT-Metaboliten, doch gelang wohl auch aufgrund der im Vergleich zu dem Nährlösungsversuch erheblich niedrigeren spezifischen ^{14}C -Aktivität - geringere Aufnahme und stärkere Verdünnung im reifen Stroh - keine befriedigende Auftrennung und Zuordnung, wie dies später im Laborversuch mit Mais (Tabelle 20) möglich war. Die Maissprosse enthielten neben MBT noch weitere, allerdings bisher unbekannte Verbindungen in nachweisbaren Mengen.

Die geringe Aktivität in den Folgefrüchten (Roggen und Mohrrüben) des Bilanzversuches erlaubt nur noch eine mengenmäßige Angabe über die insgesamt aufgenommenen markierten Verbindungen. Trotz der bei Roggenansaat relativ hohen MBT-Rückstände im Boden (83 % des applizierten ^{14}C) hat sich die Aufnahme durch die Pflanzen selbst gegenüber dem Sommerweizen wesentlich verringert. Offensichtlich ist der Anteil an wurzelverfügbaren bzw. aufnehmbaren MBT-Rückständen infolge starker Adsorption und größerer Verteilung in den Bodenschichte erheblich reduziert. Die bei Mohrrüben beobachtete größere Desorption von MBT-Rückständen während Zeiten hoher Wassersättigung im Boden kam für den Roggen nicht mehr zum Tragen, da zu diesem Zeitpunkt der Massenzuwachs bereits abgeschlossen war. Die ^{14}C -Gehalte in den verschiedenen Pflanzenteilen zeigten ähnliche Verteilungstendenzen an, wie sie beim direkt mit MBT-behandelten Sommerweizen registriert wurden, erreichten jedoch nur noch 0,02 ppm MBT-Äquivalent in der Korntrockenmasse. Nach LAERMANN (1972), LAERMANN und HEITEFUSS (1974 a) und SCHMIDT (1972) haben der Ton- und Humusgehalt einen signifikanten Einfluß auf die herbizide Wirkung von MBT.

Daraus kann gefolgert werden, daß in Ackerböden mit Humusgehalten über 1 % aufgrund der stärkeren Adsorption (KERPEN, 1974, 1975) die Aufnahme von MBT-Rückständen durch Folgefrüchte noch geringer ist als im vorliegenden Bilanzversuch.

Die nach Grünroggen folgenden Mohrrüben enthielten in der Rübenfrischmasse zum Erntezeitpunkt ebenfalls nur Rückstände um 0,03 ppm MBT-Äquivalent. Trotz der relativ hohen MBT-Rückstände im Boden (ca. 50 % der applizierten Menge) ist die Mohrrübe offensichtlich kein Speicherorgan für MBT-Rückstände, wie dies speziell für lipidlösliche Wirkstoffe gefunden wurde (LICHTENSTEIN et al., 1965; ENGST, 1967; SCHUPHAN, 1960).

3.3 Verlagerung im Boden

Nach bisherigen Erkenntnissen erfolgt die Verlagerung von MBT und ähnlichen Verbindungen, die eine gewisse Wasserlöslichkeit aufweisen, hauptsächlich mit dem Bodenwasser. Bei Herbiziden mit einem niedrigen Dampfdruck dürfte der Transport in der Dampfphase nur eine untergeordnete Rolle spielen. So erreichte JARCZYK (1972) bei einem Boden mit ähnlicher Korngrößenfraktion im Laborversuch mit einem simulierten Dauerregen von 200 mm innerhalb von 48 h nur eine Verlagerung des oberflächlich applizierten MBT in die obere 5 cm-Schicht. Offenbar verhindert eine starke Adsorption an Humus und Tonminerale eine Translokation mit dem Bodenwasser. Nach KERPEN und SCHLESER (1974, 1975) werden bei einer MBT-Applikation von 5 ppm ca. 36 % von dem in diesem Bilanzversuch eingesetzten Boden "Eschweiler B" adsorbiert und nach 5 Desorptionsgängen mit Bodenlösung oder H_2O verblieben noch insgesamt 14 % am Bodenkomplex.

Zum Zeitpunkt der Weizenernte, 111 Tage nach der MBT-Applikation, befanden sich noch ca. 85 % der MBT-Rückstände in den oberen 5 cm der Krume (Abbildung 6). Im unbepflanzten Boden verblieben die gesamten MBT-Rückstände in den oberen 15 cm, während in der bepflanzten Teilparzelle eine geringe Verlagerung sogar unterhalb der 25 cm-Schicht festzustellen war. Dabei ist anzunehmen, daß unter Bepflanzung als Folge der Wasseraufnahme der Wurzeln eher eine aufwärts gerichtete Diffusion stattfand. Dieses Ergebnis deutet auf eine Rolle der Wurzel bei den Verlagerungsvorgängen in der Krume hin. Sie könnte darin bestehen, daß z.B. ^{14}C -MBT oder Metabolite nach einer Aufnahme in oberen Wurzelzonen in basipetaler Richtung verlagert wurden und somit in tiefere Bodenschichten gelangten. Auf der anderen Seite ist die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß aufgrund der in die Tiefe wachsenden Wurzeln nach deren Absterben Kanäle entstehen, in denen Translokationsprozesse schneller als im Boden selbst ablaufen. Diesen Fragen wird zur Zeit nachgegangen.

Im weiteren Verlauf des Versuchs wurde die Verteilung der MBT-Rückstände in der Krume stärker durch mechanische Maßnahmen der Saatbettbereitung (Umgraben) für die Folgefrüchte beeinflusst (Abb. 9). Eine weitere Verlagerung in ungestörte, tiefer liegende Bodenschichten (B-Horizont) geht dann offenbar nur sehr langsam vor sich. Nach den Ergebnissen von JARCZYK (1972a) und KERPEN (1974, 1975) ist zu erwarten, daß in normalen Ackerböden mit Humusgehalten zwischen 2 und 4 % MBT noch stärker und im größeren Ausmaß (bis zu 70 %) adsorbiert wird. So ist es nach diesen Befunden sehr unwahrscheinlich, daß MBT-Rückstände aus dem Krumenprofil eines Lößbodens in den B-Horizont gelangen. Auf der anderen Seite kann durch die Wahl der Bodenbearbeitung die Verteilung von MBT-Rückständen in der Krume so gesteuert werden, daß die höchste Rückstandskonzentration nicht in den Hauptwurzelbereich der Folgefrucht fällt, um eine mögliche Wurzelaufnahme in Zeiten feuchter und warmer Witterung weitgehend herabzusetzen (ZANDVOORT und REISLER, 1975).

3.4 Abbau im Boden

Aufgrund der in der Praxis beobachteten Langzeitwirkung von MBT (HACK, 1969) konnte bereits auf eine relativ hohe Stabilität des Wirkstoffs im Boden geschlossen werden. Dies wurde im Bilanzversuch weitgehend bestätigt. Zum Zeitpunkt der Weizenernte, 111 Tage nach der Applikation, befanden sich noch 83 % des applizierten ^{14}C im Boden. Insgesamt 37 % (= 51 mg) lagen noch in Form von extrahierbarem MBT vor (Tabelle 21) und standen somit der Zweitfrucht (Roggen) zur Aufnahme zur Verfügung. Allerdings wurden als Folge der Bearbeitung bei der Saatbettzubereitung die ursprünglich in den oberen 5 cm konzentrierten MBT-Rückstände in einem größeren Bodenvolumen verteilt (Abbildung 5) und somit einer stärkeren Adsorption ausgesetzt (KERPEN, 1974). Trotzdem verlief der weitere Abbau von MBT bzw. der Verlust an MBT- ^{14}C aus dem Boden nahezu linear (Abbildung 10). Der Anteil an extrahierbarem MBT nahm stark ab, so daß nach ca. 1 Jahr von den ursprünglich applizierten 140 mg MBT nur noch 21 mg (ca. 15 %) in den oberen 15 cm festgestellt werden konnten. Nach vorläufigen Ergebnissen von CHENG und FÜHR (1975 a) scheint der nicht-extrahierbare ^{14}C nicht mehr als MBT, sondern in Form von Metaboliten im Boden vorzuliegen, die stark adsorbiert und damit inaktiviert werden. Weitere Ergebnisse deuten eher auf eine Adsorption als auf einen Einbau in die organische Masse hin (HAIDER et al., 1975). Inwieweit diese gebundenen Rückstände pflanzenverfügbar sind, wird z.Z. in einem Gefäßversuch überprüft.

Der Abbau bzw. Verlust an MBT- ^{14}C im Freiland verlief insgesamt kontinuierlich. Berücksichtigt man die mit den geernteten Pflanzenmassen entnommenen ^{14}C -Mengen, so fehlen innerhalb des 1. Versuchsjahres ca. 47 % und im gesamten Versuchszeitraum von 16 1/2 Monaten ca. 56 % in der Bilanz des Lysimeterversuchs. Nach wie vor ist nicht geklärt, ob und in welchem Umfang vor allem unter dem Einfluß der UV-Strahlung im Freiland gasförmige Verluste auftreten, zumal MBT vor allem nach der Applikation in der oberen Bodenschicht bzw. an der Bodenoberfläche relativ konzentriert vorliegt. Bisher gibt es nur Hinweise auf eine schwache

Photolyse von MBT in Lösungen (JARCZYK, 1975). In den parallel oder anschließend an den Bilanzversuch durchgeführten Abbauprozessen konnte unter Ausschluß der UV-Bestrahlung außer Mineralisation zu $^{14}\text{CO}_2$ kein Verlust in Form anderer gasförmiger Verbindungen beobachtet werden.

Für den Abbau nach der Sommerweizenernte scheiden photochemische Abbauprozesse weitgehend aus, da durch die Bodenbearbeitung das MBT in die tiefer liegenden Schichten verteilt wurde. Auf der anderen Seite zeigte sich im Laborversuch innerhalb von 3 Monaten nur eine Mineralisierung von 1 % (Abb. 13). Weder eine Zwischentrocknung noch eine zusätzliche Stickstoffdüngung bewirkten eine Erhöhung der Abbauraten. Im Gegensatz zu den konstanten Umsetzungsbedingungen haben offenbar die ständigen Wechselwirkungen der Klimafaktoren Licht, Feuchtigkeit und Temperatur sowie die Einflüsse der Boden- und Pflanzenfaktoren - z.B. Wurzelaktivität, Umsetzungen der organischen Masse des Bodens und gleichzeitiger Abbau der Pflanzenwurzel, pH, mikrobielle und enzymatische Aktivitäten im Boden, Sauerstoffzufuhr - einen bedeutenden Einfluß auf den Abbau dieses relativ stabilen Wirkstoffmoleküls. So zeigte sich in humusreicheren Böden neben einer stärkeren Adsorption auch ein erhöhter Abbau von MBT (CHENG und FÜHR 1975 b). Für die relativ hohen Verluste im Freiland liefern demnach die Ergebnisse der Abbaustudien unter definierten Bedingungen (s. 2.4) keine Erklärung. Allerdings wird MBT nach einer Aufnahme in Pflanzen zusammen mit diesen etwa 10-fach schneller mineralisiert (Abb. 14). Zur Zeit laufen deshalb im Rahmen einer Dissertation Versuche, die Aufschluß geben sollen über die Adsorption, Aufnahme und Akkumulation sowie Abbau von MBT in Wurzeln.

Über die ^{14}C -Werte der einzelnen Bodenschichten in Verbindung mit den dünnschichtchromatographischen Ergebnissen (Tab. 10 u. 18) lassen sich die Konzentrationen an MBT-Äquivalenten bzw. an intaktem MBT errechnen (Tab. 21). Zum Zeitpunkt der Sommerweizenernte enthielt die 0 - 5 cm-Schicht MBT-Rückstände von maximal 2,6 ppm MBT-Äquivalenten. Nach der Bodenbearbeitung hatte sich bis zum April 1974 in der Schicht 0 - 15 cm ein Durchschnitts-

Tabelle 21: MBT-Bilanzversuch 1973/74 im Freiland

Die Konzentration an MBT in der bearbeiteten Krumenschicht (0 - 15 cm) im Laufe des Bilanzversuchs (Gesamtapplikation am 2. Mai 1973 = 137,5 mg MBT)

Bodenschicht	^{14}C Rückstand	MBT-Äquivalent		Als MBT identifiziert:	
cm	% ⁺	mg	ppm	mg	ppm
<u>21.8.1973 (bepflanzt)</u>					
0 - 5	33,8	46,1	1,6	21,7	0,7
5 - 15	4,7	6,4	0,1	n.b.	
<u>(unbepflanzt)</u>					
0 - 5	36,9	50,4	2,5	28,5	1,4
5 - 15	5,6	7,6	0,2	n.b.	

<u>19.4.1974 (Gesamtfläche)</u>					
0 - 5	14,3	19,5	0,4	6,0	0,1
5 - 15	31,2	42,6	0,4	14,9	0,15

<u>17.9.1974 (Gesamtfläche)</u>					
0 - 5	10,3	14,1	0,3		
5 - 15	24,4	33,3	0,3		

⁺ Applizierte ^{14}C -Menge = 100

wert von 0,4 ppm eingestellt, der bis zum Abschluß des Versuchs auf 0,3 ppm abnahm. Die Konzentration an reinem MBT betrug im August 1973 0,7 bzw. 1,5 ppm in der 0 - 5 cm Bodenschicht und fiel bis April 1974 auf 0,1 ppm. Diese Werte liegen über den Rückstandsangaben von JARCZYK (1972a), der in einem Freilandversuch mit einer 1,6-fachen MBT-Gabe gaschromatographisch nach einem Anfangswert von 8 ppm in den oberen 5 cm nach 120 Tagen

nur noch 0,2 ppm Wirkstoff nachweisen konnte. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß mit der hier eingesetzten veränderten Extraktionsmethode (CHENG und FÜHR 1975 a) größere ^{14}C -Rückstände nach Applikation von ^{14}C -MBT aus dem Boden erfaßt wurden.

Aufgrund der ^{14}C -Verluste aus dem Boden (Abb. 10) betrug die Halbwertszeit für den Kohlenstoff in der Benzthiazolyl-2-Stellung des MBT ca. 1 Jahr. Schließt man die nicht-extrahierbaren MBT-Rückstände im Boden von dieser Betrachtung aus, so erhält man für das reine MBT im vorliegenden Freilandversuch eine Halbwertszeit von nur ca. 4 Monaten. Bei der fraktionierten Extraktion zeigte sich stets eine um ca. 10 % geringere Extraktionsausbeute in der Teilparzelle, die im Applikationsjahr mit Sommerweizen bepflanzt war. Ähnliche Beobachtungen machten CHENG und FÜHR (1975 a) in einem Abbauversuch unter kontrollierten Bedingungen mit Mais. Dies könnte darin seine Ursache haben, daß MBT in der bepflanzteten Teilparzelle teilweise durch die Wurzeln aufgenommen und in den pflanzlichen Stoffwechsel einbezogen bzw. an der Wurzel adsorbiert wurde und somit nicht mehr in gleichem Umfang extrahierbar ist. Allerdings unterliegt dieser Anteil, wie die Abbauversuche mit verrottenden Maiswurzeln zeigten (2.42), einer bis zu 10-fach höheren Mineralisierung. Offenbar ist der Heterozyklus des MBT nach Aufnahme und Einschleusung in den pflanzlichen Stoffwechsel einem Abbau leichter zugänglich, wenn auch die Abbauraten im Vergleich zur Mineralisierung der Pflanzensubstanz selbst sehr niedrig sind. Der Versuch über den Einfluß einer organischen Düngung als zusätzliche Energiequelle für die abbauenden Mikroorganismen (2.43) hat eindeutig gezeigt, daß außer einem eng begrenzten Stimulierungseffekt in der Anfangsphase keine Intensivierung des MBT-Abbaus zu erwarten ist.

Die Ergebnisse der dünnschichtchromatographischen Untersuchungen ließen klar erkennen, daß unter Freilandbedingungen MBT offenbar doch in erheblich stärkerem Maße Veränderungen unterworfen ist, als die ^{14}C -Mineralisierungsraten vermuten lassen. Diese Veränderungen betreffen offenbar vorwiegend die Methylgruppen des Moleküls (Abb. 11), von denen unter konstanten Abbaube-

dingungen die N'-Methylgruppe fast doppelt so schnell abgespalten und in Form von CO_2 freigesetzt wurde wie die N-Methylgruppe, während speziell der Phenolring des Heterozyklus im Vergleich zur Seitenkette einem Abbau besonders schwer zugänglich ist. Dabei bleibt zu klären, ob speziell der Heterozyklus nicht durch chemische oder mikrobielle Reaktionen nach einer Ablagerung oder Einbeziehung in die organische Masse des Bodens noch besonders stabilisiert wird. Zum Stoffwechsel des MBT im Boden laufen z.Z. noch einige zusätzliche Versuche, über die getrennt berichtet werden wird (CHENG und FÜHR, 1975 b,c HAIDER, FÜHR und MITTELSTAEDT, 1975).

4. Zusammenfassung

In einer Bilanzstudie unter Freilandbedingungen wurden im Lysimeter Aufnahme und Translokation von Benzthiazolyl-2-¹⁴C-markiertem Methabenzthiazuron (MBT) in Pflanzen, dessen Verlagerung in einem C-armen Lößboden sowie Auswaschung und Verlust aus der Krumenschicht in 2 aufeinanderfolgenden Vegetationsperioden untersucht. MBT wurde in einer praxisnahen Konzentration von 1,75 kg/ha zu Sommerweizen im 3 - 4-Blattstadium appliziert. Nach Sommerweizen wurde Roggen und nach einer Teilernte des Grünroggens Mohrrüben angebaut. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Ca. 1/10 des MBT wurden unmittelbar nach der Applikation auf den Pflanzen festgestellt, 9/10 erreichten die Bodenoberfläche.
2. Zum Zeitpunkt der Sommerweizenernte, 111 Tage nach der Applikation, konnten noch 83 % des applizierten ¹⁴C im Boden festgestellt werden und 37 % lagen noch in Form von extrahierbarem MBT vor. Der weitere Verlust von MBT-Rückständen im Boden verlief annähernd kontinuierlich über den gesamten Versuchszeitraum von 16 1/2 Monaten. Für den Kohlenstoff in der Benzthiazolyl-2-Stellung des MBT ergab sich eine Halbwertszeit von ca. 1 Jahr. Schließt man die nicht-extrahierbaren MBT-Rückstände im Boden von dieser Betrachtung aus, so erhält man für MBT selbst eine Halbwertszeit von ca. 4 Monaten. Nach einem Jahr lagen noch ca. 15 % der ¹⁴C-Aktivität in Form von MBT vor.
3. Innerhalb der Krumenschicht fand bis zur Sommerweizenernte nur eine schwache vertikale Verlagerung statt. Im unbepflanzten Boden verblieben die gesamten MBT-Rückstände in den oberen 15 cm - bis zu 86 % sogar in der 0 - 5 cm-Schicht -, während in der bepflanzten Teilparzelle eine geringe Verlagerung an MBT-Rückständen bis in die Schicht 25 - 40 cm zu verzeichnen war.

Die weitere Verlagerung von MBT-Rückständen in der Krume wurde dann bestimmt durch die mechanischen Maßnahmen der Saatbettbereitung für die Folgefrüchte. Eine Verlagerung in ungestörte, tiefer liegende Bodenschichten konnte nur in geringem Umfange beobachtet werden. Somit läßt sich durch die Wahl der Bodenbearbeitung die Verteilung von MBT-Rückständen in der Krume beeinflussen. Mit dem Perkolationwasser des Lysimeters wurden nur Spuren an Radioaktivität aus der 40 cm-Bodenschicht aufgefangen.

4. Die ^{14}C -Werte in Stroh, Spelzen/Ährenspindeln und Korn des Sommerweizens repräsentieren zusammen ca. 4 % des applizierten MBT. Auf der Grundlage der spezifischen Aktivität des applizierten MBT errechnen sich folgende ppm-Äquivalent-Werte: Stroh = 16, Spelzen/Ährenspindeln = 1,4 und Korn = 0,07 ppm. Nur im Stroh ließen sich Spuren an MBT nachweisen. Der weitaus überwiegende ^{14}C -Anteil befand sich in wasserlöslichen Verbindungen, die nicht mit bekannten MBT-Metaboliten übereinstimmten.
5. Trotz der bei Roggenansaat relativ hohen MBT-Rückstände im Boden hat sich deren Gesamtaufnahme und -translokation bei Roggen gegenüber dem Sommerweizen auf ca. 1/10 verringert. Aufgrund der Adsorptionsergebnisse anderer Autoren kann gefolgert werden, daß in Ackerböden mit C-Gehalten über 1 % die Pflanzenverfügbarkeit von MBT im Boden und damit die Aufnahme von MBT-Rückständen durch Folgekulturen noch geringer ist als im vorliegenden Bilanzversuch. Die ^{14}C -Aktivitäten repräsentieren im Korn nur noch max. 0,02 ppm MBT-Äquivalent. Die Mohrrüben enthielten in der Rübenfrischmasse zum Erntezeitpunkt 0,03 ppm. Offensichtlich ist die Mohrrübe keine Speicherorgan für MBT-Rückstände, die bevorzugt in die Sprosse transloziert wurden. MBT selbst ließ sich in keinem Fall in den unbehandelten Folgefrüchten nachweisen.
6. Unter konstanten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen zeigten sich im Vergleich zum Freilandversuch wesentlich geringere Verluste an 2- ^{14}C -MBT mit einer Gesamtmineralisation von 1,1 % innerhalb von 18 Wochen. Eine organische

Düngung als zusätzliche Energiequelle für die abbauenden Mikroorganismen bewirkte außer einer eng begrenzten Stimulierung in der Anfangsphase keine Intensivierung des MBT-Abbaus im Boden. Nach einer MBT-Aufnahme durch Maispflanzen wurden dagegen bis zu 10-fache Mineralisierungsraten registriert. Im Vergleich zur Gesamtmineralisation der Mais-Grünmasse sind jedoch die MBT-Rückstände in den Pflanzen eher den schwerer abbaubaren Fraktionen wie Zellulose und Lignin zuzuordnen.

7. Zum Zeitpunkt der Weizenernte ließen sich maximal 60 % der MBT-Rückstände mit Aceton/Chloroform aus dem Boden extrahieren. Ca. 9/10 der Aktivität dieser Fraktion repräsentierten noch MBT, der Rest verteilte sich gleichmäßig auf 3 Metabolite. Auch nach einem Jahr hat sich dieses Stoffwechselbild nicht wesentlich verändert. Nach 16 1/2 Monaten ging der extrahierbare Anteil auf max. 33 % des Rest-¹⁴C zurück. Die Untersuchungen zum Stoffwechsel von MBT im Boden sind noch nicht abgeschlossen. Die Teilstudien mit MBT, markiert in verschiedenen Positionen des Moleküls, ließen erkennen, daß speziell die Methylgruppen - und zwar besonders die N'-Methylgruppe - bis zu 6-fach schneller mineralisiert werden als der Kohlenstoff in der Benzthiazolyl-2-Stellung.
8. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurden in der Diskussion eine Reihe von Teilzielen formuliert, deren intensive Bearbeitung im Rahmen eines Forschungsvorhabens in Jülich sowie in Zusammenarbeit mit externen Laboratorien betrieben wird.

5. Literaturnachweis

- Ammon, H.W. Untersuchungen über die Verträglichkeit einiger Herbizide mit den schweizerischen Winterweizensorten.
Mitt. Schweiz. Landw. 1, 1 - 8, 1970
- Anonym BASF-Informationen über Agrarchemikalien.
Dezember 1974
- Bailey, G.W. and White, J.L. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil.
Residue Reviews 32, 29 - 93, 1970
- Becker, G. und Plüghan, A. Zweijährige Erfahrungen mit Tribunil zur Unkrautbekämpfung im Herbst in Norddeutschland.
Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 22, 415- 426, 1969.
- Bojko , V.S., Degtjareva, M.G. und Kazakova, J. Der Einfluß von 2,4-D und Simazin auf die Mikroflora und den Nährstoffhaushalt Grauer Waldböden.
Ref. Landw. Zbl. Abt. II, 04-1109, 1970
- Cheng, H.H. und Führ, F. Extraction of methabenzthiazuron from the soil.
J. Agric. Food. Chem. (eingereicht), 1975 a
- Cheng, H.H. und Führ, F. Degradation of methabenzthiazuron in the soil.
Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 1975 b (in Vorbereitung).
- Cheng, H.H. und Führ, F. Pathways of methabenzthiazuron degradation and metabolite formation in soil.
Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 1975c (in Vorbereitung)
- Cheng, H.H., Führ, F. und Mittelstaedt, W. Fate of methabenzthiazuron in the soil/ plant system.
In: Environmental Quality and Safety: Pesticides. Eds.: F. Korte und F.Coulston (im Druck), 1975
- Chu-Huang, W., Santelmann, P.W. und Davidson, J.M. Influence of soil temperature and moisture on terbutryn activity and persistence.
Weed Sci. 22, 571 - 574, 1974
- Collet, G.F. Capacité de détoxication et sensibilité aux urées substituées, selon l'espèce végétale.
C.R.Acad.Sc.Paris, t. 276, 1425 - 1428, 1973.



- Collet, G.F.
und Pont, V. Distribution et métabolisme du méthabenzthiazuron chez des espèces végétales.
Weed. Res. 14, 151 - 165, 1974
- Cramer, H.H. Pflanzenschutz und Welternte
Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer
1 - 523, 1967
- Crosby, D.G.
und Li, M-Y Herbicide photodecomposition.
In: Degradation of herbicides. Eds:
P.C. Kearney und D.D. Kaufman, M.Dekker
Inc. New York, 1969
- Drees, H. Organische Herbizide im Ackerbau.
Gesunde Pflanzen 24, 152 - 158, 1972
- Ebing, W. Belastung des Areals der Bundesrepublik
Deutschland einschließlich Westberlin
durch tatsächlich ausgebrachte Herbizid-
mengen sowie Erfassung der beobachteten
unerwünschten Nebenwirkungen.
Ber. Landw. 51, 742 - 755, 1974
- Engst, R. Aufnahme und Speicherung von Schädlings-
bekämpfungsmitteln in Möhren.
Qualitas Plant. Materiae Veget. 14, 305 -
316, 1967
- Fedtke, C. Influence of photosynthesis-inhibiting
herbicides on the regulation of crop
plant metabolism.
Pestic. Biochem. Physiol. 2, 312 - 323,
1972
- Fedtke, C. Effects of the herbicide methabenzthia-
zuron on the physiology of wheat plants.
Pestic. Sci. 4, 653 - 664, 1973
- Fedtke, C. Changed physiology in wheat plants tre-
ated with the herbicide methabenzthia-
zuron.
Naturwiss. 61, H 6, 272 - 273, 1974
- Führ, F. Die Aufnahme von Ligninkohlenstoff durch
Sonnenblumenwurzeln aus dem Boden.
Z. Pflanzenern. u. Bodenkde. 122, 43 -
52, 1969
- Führ, F. und
Sauerbeck, D. Die räumliche und chemische Verteilung
durch die Wurzel aufgenommener organi-
scher Rotteprodukte bei *Daucus carota*.
Landw. Forsch. SH 19, 153 - 165, 1965

- Führ, F., Cheng, H.H. und Mittelstaedt, W. Herbicide balance studies in the soil/plant system under field conditions with particular reference to methabenzthiazuron.
Weed Sci. (in Vorbereitung)
- Goring, C.A.I. und Hamaker, J.W. Organic Chemicals in the Soil Environment. I und II
Marcel Dekker, New York, 1972
- Green, R.E. and Obien, S.R. Herbicide equilibrium in soils in relation to soil water content.
Weed Sci. 17, 514 - 519, 1969
- Grossbard, E. The effect of repeated field applications of four herbicides on the evolution of carbon dioxide and mineralization of nitrogen in soil.
Weed Res. 11, 263 - 271, 1971
- Hack, H. Der Einsatz von Methabenzthiazuron zur frühzeitigen Unkrautbekämpfung in Weizen.
Z. Pflanzenkr. u. Pflanzenschutz SH IV, 251 - 255, 1968
- Hack, H. Tribunil, ein neues breit wirksames Herbizid für den Getreidebau.
Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 22, 341 - 360, 1969
- Hack, H. Wie groß ist der zeitliche Spielraum für die Anwendung von Tribunil zur Bekämpfung annueller Ungräser und Unkräuter im Wintergetreide.
Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 27, 167 - 178, 1974
- Haider, K., Führ, F. und Mittelstaedt, W. Investigation on the non-extractable methabenzthiazuron residues in the soil.
Weed. Sci. (in Vorbereitung), 1975
- Hamaker, J.W. und Thompson, J.M. In: Organic Chemicals in the Soil Environment. Eds.: Goring und Hamaker, 51 - 143, Marcel Dekker, New York, 1972
- Hanf, M. Pflanzenschutzentwicklung in Deutschland 1946 - 1971.
BASF-Mitteilungen für den Landbau, Pflanzenschutz, März 1972
- Heyland, K.U. Über die Bedeutung des Herbizideinsatzes für die Entwicklung von Anbauverfahren.
Z. Pflkrankh. Pflschutz, SH 7 21 - 28, 1975

- Jarczyk, H.J. Kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Rückständen des Getreideherbizids Tribunil in Boden und Pflanzenmaterial. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer 22, 305 - 310, 1969
- Jarczyk, H.J. Über die Migration von Herbiziden in verschiedenen Bodenarten. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer 25, 3 - 20, 1972a
- Jarczyk, H.J. Gaschromatographische Methode zur Bestimmung von Tribunil-Rückständen in Boden, Wasser und Pflanzenmaterial. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer 25, 21 - 31, 1972b
- Jarczyk, H.J. Zur Fotolyse von Methabenzthiazuron. Unveröffentlicht (persönliche Mitteilung). 1975.
- Johnen, B.G. Bildung, Menge und Umsetzung von Pflanzenwurzeln im Boden. Diss. Univ. Bonn, 1974
- Kearney, P.C. und Kaufmann, D.D. Degradation of Herbicides. Marcel Dekker, New York, 1969
- Kees, H. Über den sortenspezifischen Einfluß von Herbiziden auf die Ertragsbildung bei Winter- und Sommerweizen, Wintergerste und Hafer (Feldversuche Puch/Obb., 1972 - 1974
Z. Pflkrankh. Pflschutz, SH 7, 255 - 272, 1975
- Kerpen, W. Adsorption und Desorption von Methabenzthiazuron im Boden. Interner Bericht 1974
- Kerpen, W. und Schleser, G. Darstellung von Adsorption und Desorption an verschiedenen Böden mit einem Computerprogramm am Beispiel des Tribunil-Wirkstoffs Methabenzthiazuron. JÜL-Bericht (im Druck), 1975
- Kiessling, L. Untersuchungen über den Nährstoffgehalt von Ackerunkräutern und Getreidepflanzen in verschiedenen Entwicklungsstadien. Zit. bei Koch, W.: 'Unkrautbekämpfung', Verl. Ulmer/Stuttgart, 1970
- Kolbe, W. Untersuchungen über Sortenverträglichkeit, Ertragsbeeinflussung und Unkrautwirkung von Tribunil im Wintergerstenbau unter Berücksichtigung der Anbauentwicklung. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer 27, 91 - 112 1974

- Kulandaivelu, R.,
Thangavelu, S.
und Sankaran, S.
Effect of herbicides on nutrient removal by weeds in safflower (*Carthamus tinctorius* L.) and its impact on seed production.
Pesticides, 8, 38 - 39, 1974
- Latzko, E. und
Jung, J.
Hormonale Regulation von Wachstum und Entwicklung der Pflanzen.
Bayerisches Landw. Jahrbuch 50, SH 2, 37 - 56, 1973
- Laermann, H.-T.
Die Wirkung von Terbutryn und Methabenzthiazuron auf Wintergerste in Abhängigkeit von verschiedenen Bodeneigenschaften und Umweltbedingungen.
Diss. Univ. Göttingen, 1972
- Laermann, H.-T.
und Heitefuss, R.
Die Wirkung von Terbutryn und Methabenzthiazuron in Abhängigkeit von verschiedenen Bodeneigenschaften.
Z. PflKrankh. PflSchutz 81, 177 - 195, 1974 a
- Laermann, H.-T.
und Heitefuss, R.
Die Wirkung von Terbutryn und Methabenzthiazuron in Abhängigkeit von Feuchtigkeit und Temperatur auf verschiedenen Böden.
Z. PflKrankh. PflSchutz. 81, 479 - 489, 1974 b
- Lichtenstein, E.P.,
Myrdal, G.R. and
Schulz, K.R.
Absorption of insecticidal residues from contaminated soils into five carrot varieties.
J. agric. Food Chem. 13, 126, 1965
- Maier-Bode, H.
Herbizide und ihre Rückstände.
Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, 1971
- Neururer, H.
Weitere Erfahrungen in der Beurteilung der tolerierbaren Verunkrautungsstärke.
Z. PflKrankh. PflSchutz, SH 7, 63 - 69, 1975
- Pont, V.,
Jarczyk, H.J.,
Collet, G.F. und
Thomas, R.
Identification de metabolites du demethyl-1,3-(benzthiazolyl-2)-3-uree et etude de sa stabilite in vitro.
Phytochem. 13, 785 - 792, 1974
- Russel, R.S. und
Shone, M.G.T.
Root function and the soil.
Proc. 11th Br. Weed Control Conf., 1183 - 1192, 1972

- Sauerbeck, D. Über den Abbau ^{14}C -markierter organischer Substanzen im Boden und ihren Einfluß auf den Humusgehalt.
Habil-Schrift, Univ. Bonn, 1966
- Sauerbeck, D. Die Umsetzung markierter organischer Substanzen im Boden in Abhängigkeit von Art, Menge und Rottegrad.
Landw. Forsch. 21, 197 - 215, 1968
- Sauerbeck, D. und Führ, F. The interference of $^{14}\text{CO}_2$ in studies on the uptake of organic substances by plant roots.
In: The Use of Isotopes in Soil Organic Matter Studies, 61 - 72, Pergamon Press, Oxford, 1966
- Schmidt, R.R. Einfluß des C-Gehaltes und der Ionenaustauschkapazität des Bodens auf die Wirksamkeit von Herbiziden.
Z. Pflkrankh. Pflschutz 79, 59 - 64, 1972
- Schmidt, R.R. und Hoyer, H. Untersuchungen zur biologischen Verfügbarkeit von metribuzin.
Z. Pflkrankh. Pflschutz, SH 7, 109 - 115, 1975
- Schuphan, W. Rückstände von Aldrin und Dieldrin in Wurzeln von Möhren (*Daucus carota* L.) und ihr Einfluß auf den biologischen Wert.
Z. Pflkrankh. Pflschutz 67, 340, 1960
- Solanski, S. Untersuchungen zur Physiologie der Ertragsbildung bei Sommergerste unter dem Einfluß von Chlorcholinchlorid (CCC) mit Hilfe von $^{14}\text{CO}_2$.
Diss. Bonn 1973
- Staniforth, D.W. Effects of annual grass weeds on the yield of corn.
Agronomy J. 49, 551 - 555, 1957
- Stoy, W. Funktion von Blatt, Halm und Ähre bei der Ertragsbildung von Getreide.
Ber. Arbeitstagg., Gumpenstein, 29 - 49, 1966
- Trebst, A. und Harth, E. Herbicidal N-alkylated-ureas and ringclosed N-acylamides as inhibitors of photosystem II.
Z. Naturforsch. 29c, 232 - 235, 1974
- Walker, A. Effects of soil moisture content on the availability of soil-applied herbicides to plants.
Pestic. Sci., 2, 56 - 59, 1971

- Walter, B. Einfluß verschiedener Herbizide auf
Struktur und Mikrobiologie des Bodens.
Z. Pflkrankh., Path., Pflschutz 5, 29,
1970
- Weinmann, W.
und Schinkel, K. Unterlagen zum Verhalten von Pflanzen-
schutzmitteln im Boden im Rahmen des Zu-
lassungsverfahrens.
Biol. Bundesanstalt f. Land- und Forst-
wirtsch., Merkblatt Nr. 36, Febr. 1973
- Zandvoort, R.
und Reisler, A. Mögliche Konsequenzen der Verteilung
verfügbarer Herbizidrückstände im Boden
für die Folgefrucht.
Z. Pflkrankh. Pflschutz, SH 7, 135 - 140,
1975

Die Untersuchungen erfolgten im Rahmen eines Zusammenarbeitsvertrages zwischen der Kernforschungsanlage Jülich GmbH und der Bayer AG Leverkusen, Sparte Pflanzenschutz Anwendungstechnik, Biologische Forschung und Isotopeninstitut.

Herrn Dr. H.J. Jarczyk sei gedankt für seine Anregungen und Diskussionshinweise.