



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

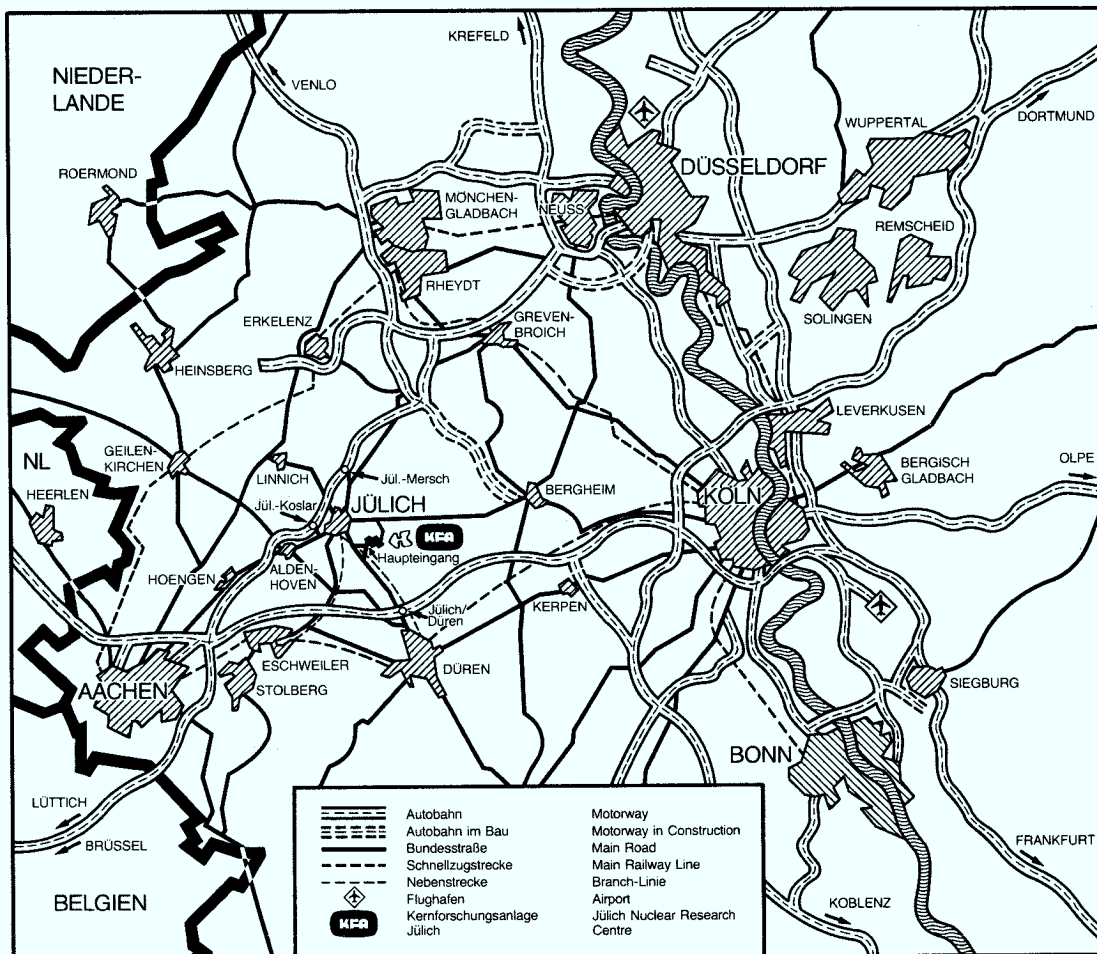
Institut für Radioagronomie

**Vergleichende Untersuchungen zur
Übertragbarkeit von Ergebnissen aus
standardisierten Laborversuchen und
Agrarökosystemausschnitten auf die
reale Feldsituation am Beispiel des
Abbau- und Verlagerungsverhaltens der
Herbizidwirkstoffe Metamitron und
Methabenzthiazuron in einer Parabraunerde**

von

R. Kubiak

Jül - 2055
April 1986
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2055

Institut für Radioagronomie Jül – 2055

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

**Vergleichende Untersuchungen zur
Übertragbarkeit von Ergebnissen aus
standardisierten Laborversuchen und
Agrarökosystemausschnitten auf die
reale Feldsituation am Beispiel des
Abbau- und Verlagerungsverhaltens der
Herbizidwirkstoffe Metamitron und
Methabenzthiazuron in einer Parabraunerde**

von

R. Kubiak

D 5 (Diss. Uni. Bonn)

**Comperative Studies to Evaluate the Transferability of
Results from Standardized Laboratory Experiments and
Ecosystem-Compartmentments to the Real Field Situation
with the Example of the Degradation and Leaching
Behaviour of Metamitron and Methabenzthiazuron in a
Degraded Loess Soil.**

Studies with ^{14}C -labelled pesticides have been predominantly conducted under laboratory conditions using microecosystems or standardized set-ups. The data thus obtained are generally limited to the evaluation of individual processes. In the Jülich Nuclear Research Centre, however, during the last 15 years the fate of about 30 different ^{14}C -labelled pesticides has been studied in lysimeter set-ups under outdoor conditions. In order to validate data on residue situation and pesticide translocation in soil obtained in these lysimeter studies, in comparison to field experiments with Goltix^R and Tribunil^R applied at rates of 5 and 10 or 2 and 4 kg/ha, respectively, [^{14}C]metamitron and [^{14}C]methabenzthiazuron have been sprayed in a preemergence treatment onto sugar beets and at the 3-4 leaf stage onto winter wheat growing in lysimeters. In addition 2 types of lysimeter were also compared: 1 m² surface area with 40-50 cm of packed top soil (Ap-horizon) and 0.5 m² surface area with 80 or 110 cm undisturbed soil profile of a degraded loess soil ("Parabraunerde") representing one of the most fertile soils in Germany, predominantly in agricultural use. All the requirements of soil cultivation, fertilization and additional plant protection treatments were conducted in full agreement with the field experiment. The soil temperatures, recorded continuously in 10 and 30 cm soil depth, did not show any significant difference and the moisture regime only partly deviated during the vegetation of the sugar beets.

In addition the behaviour of the 2 ^{14}C -labelled pesticides was also tested in standardized plant containers for pot experiments system Kick-Brauckmann containing 8 kg soil under outdoor conditions and various small scale laboratory experiments including the test systems which are proposed from the Federal Biological Institute to test degradation and leaching of pesticides in soil.

50 days after the Goltix application, about 4% of the applied active ingredient could be extracted and determined by gas-chromatography as metamitron or its major metabolite desamino-metamitron in the field soil, whereas about 8% was found in the lysimeter soil. At later stages no metamitron residues could be detected. However, ^{14}C -determination showed that about 50% of the applied radioactivity remained in the soil at the sugar beet harvest, 160 days after spraying. Half of it being concentrated in the upper 5 cm of the soil while less than 1% was translocated below a depth of 20 cm.

In the case of methabenzthiazuron the residues determined in the field soil amounted to about 40% as compared to 33% found in the lysimeter soil at the wheat harvest, 133 days after spraying. The radioactivity in the lysimeter soil represented a total of about 60% of the applied carbonyl- ^{14}C . About 53% was concentrated in the upper 5 cm soil layer and only 3 and 2% were found in the 5-10 and 10-20 cm soil layer, respectively. In both lysimeter experiments the leachate contained generally less than 0.1% of the applied radioactivity but neither metamitron nor methabenzthiazuron nor structurally related metabolites could be identified.

The major findings of this comprehensive study illustrate that the residue situation, as well as the rates of pesticide and/or metabolite translocation in the soil, were not significantly different in the two lysimeter systems thus demonstrating that this type of lysimeter studies can simulate the real field situation.

All other test systems only partly succeeded in simulating degradation and leaching behaviour of the two active ingredients. From field conditions differing moisture regimes, temperatures and plant/soil relations led to pesticide residues which were up to 6 times higher or lower as detected under natural conditions.

R: Trade name of Bayer AG, Leverkusen

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Einleitung</u>	13
2. <u>Literaturübersicht</u>	14
2.1. <u>Testsysteme</u>	14
2.1.1 Testsysteme im Labormaßstab	15
2.1.1.1 Versuche ohne Pflanzen	15
2.1.1.2 Versuche mit Pflanzen	16
2.1.2 Größere Testsysteme	17
2.1.3 Rechenmodelle	17
2.2 <u>Vergleichende Untersuchungen</u>	18
3. <u>Problemstellung</u>	19
4. <u>Material und Methoden</u>	20
4.1 <u>Der Wirkstoff Metamitron</u>	20
4.2 <u>Der Wirkstoff Methabenzthiazuron</u>	25

	Seite
4.3 Boden	28
4.4 Pflanzenmaterial	30
4.5 Applikationstechnik	30
4.6 Beschreibung und Anlage der Versuchseinheiten	32
4.6.1 Feldversuche	32
4.6.2 Lysimeterversuche	41
4.6.3 Gefäßversuche	45
4.6.4 Mikroökosystemversuch	49
4.6.5 Abbauversuche in Anlehnung an BBA-Merkblatt Nr. 36	51
4.6.6 Leachingversuche nach BBA-Merkblatt Nr. 37	53
4.7 Probenahme	53
4.7.1 Metamitron	53
4.7.2 Methabenzthiazuron	56
4.8 Aufbereitung des Probenmaterials	57
4.8.1 Homogenisierung und Bestimmung der Bodenfeuchte	57
4.8.2 ^{14}C -Bestimmungen	57

	Seite
4.8.3 Extraktionen	58
4.8.3.1 Extraktion von Metamitron und Desamino-Metamitron aus Wasser und Boden und gaschromatographische Bestimmung	58
4.8.3.2 Extraktion von Methabenzthiazuron und Metaboliten aus dem Boden und gaschromatographische Bestimmung	62
4.8.4 Desorption mit 0.01 M CaCl ₂ -Lösung	65
4.9 Erfassung der Klimadaten	66
4.10 Auswertung	67
5. <u>Ergebnisse und Diskussion</u>	69
5.1 Auswertung der Klimadaten	69
5.1.1 Niederschläge	69
5.1.2 Bodentemperatur und Bodenfeuchte	73
5.2 Versuche mit Metamitron, 1983	85
5.2.1 Ergebnisse des Feldversuchs	85
5.2.2 Ergebnisse des Lysimeterversuchs mit eingefülltem Krumenboden	87
5.2.2.1 ¹⁴ C-Aktivität im Boden und im Perkolat	87
5.2.2.2 Gaschromatographische Analysen	88
5.2.2.3 Desorption mit 0.01 M CaCl ₂	88

	Seite
5.2.3 Ergebnisse der Lysimeterversuche mit ungestörtem Bodenprofil	89
5.2.3.1 ^{14}C -Aktivität im Boden und im Perkolat	89
5.2.3.2 Gaschromatographische Analysen	94
5.2.3.3 Desorption mit 0.01 M CaCl_2	98
5.2.3.4 Zusammenfassung	98
5.2.4 Ergebnisse des Gefäßversuchs	100
5.2.4.1 ^{14}C -Aktivität im Boden	100
5.2.4.2 Gaschromatographische Analysen	105
5.2.4.3 Desorption mit 0.01 M CaCl_2	108
5.2.4.4 Zusammenfassung	108
5.2.5 Ergebnisse des Mikroökosystemversuchs	111
5.2.5.1 Bilanzierung der eingesetzten ^{14}C -Aktivität	111
5.2.5.2 Gaschromatographische Analysen	113
5.2.5.3 Desorption mit 0.01 M CaCl_2	117
5.2.5.4 Zusammenfassung	117
5.2.6 Ergebnisse der Abbauprobversuche in Anlehnung an BBA-Merkblatt Nr. 36	118
5.2.6.1 Bilanzierung der eingesetzten ^{14}C -Aktivität	118
5.2.6.2 Gaschromatographische Analysen	123
5.2.6.3 Desorption mit 0.01 M CaCl_2	123
5.2.6.4 Zusammenfassung	126
5.2.7 Ergebnisse des Leachingversuchs nach BBA-Merkblatt Nr. 37	128
5.2.7.1 Bilanzierung der eingesetzten ^{14}C -Aktivität	128
5.2.7.2 Gaschromatographische Analysen	131
5.2.7.3 Zusammenfassung	131
5.2.8 Vergleich der Ergebnisse des Feldversuchs mit Ergebnissen aus Lysimeter-, Gefäß- und Mikroökosystemversuchen sowie BBA-Standardtests	132

	Seite
5.2.9 Vergleich der Ergebnisse aus Lysimeter- und Gefäßversuchen	136
5.2.10 Vergleich variiertter Abbauversuche in Anlehnung an BBA-Merkblatt Nr. 36	139
5.2.11 Vergleich der Ergebnisse aus Labor-, Lysimeter- und Gefäßversuchen	142
5.3 Versuche mit Methabenzthiazuron, 1984	145
5.3.1 Ergebnisse des Feldversuchs	145
5.3.2 Ergebnisse des Lysimeterversuchs mit eingefülltem Krumboden	147
5.3.2.1 ^{14}C -Aktivität im Boden und im Perkolat	147
5.3.2.2 Gaschromatographische Analysen	147
5.3.3 Ergebnisse der Lysimeterversuche mit ungestörtem Bodenprofil	151
5.3.3.1 ^{14}C -Aktivität im Boden und im Perkolat	151
5.3.3.2 Gaschromatographische Analysen	151
5.3.3.3 Zusammenfassung	152
5.3.4 Ergebnisse des Gefäßversuchs	153
5.3.4.1 ^{14}C -Aktivität im Boden	153
5.3.4.2 Gaschromatographische Analysen	153
5.3.4.3 Zusammenfassung	153
5.3.5 Ergebnisse des Abbauversuchs in Anlehnung an BBA-Merkblatt Nr. 36	157
5.3.5.1 ^{14}C -Bilanzierung	157
5.3.5.2 Gaschromatographische Analysen	160
5.3.5.3 Zusammenfassung	160
5.3.6 Ergebnisse des Leachingversuchs nach BBA-Merkblatt Nr. 37	162
5.3.6.1 ^{14}C -Verteilung im Boden und im Perkolat	162

	Seite
5.3.6.2 Gaschromatographische Analysen	162
5.3.7 Vergleich der Ergebnisse des Feldversuchs mit Ergebnissen aus Lysimeter- und Gefäßversuchen sowie BBA-Standardtests	165
5.3.8 Vergleich der Ergebnisse aus Lysimeter- und Gefäßversuchen	168
5.3.9 Vergleich der Ergebnisse aus Labor-, Lysimeter- und Gefäßversuchen	170
6. <u>Abschließende Diskussion</u>	175
7. <u>Zusammenfassung</u>	178
8. <u>Literaturverzeichnis</u>	183

1. Einleitung

Der Einsatz von Pflanzenbehandlungsmitteln ist heute eine wesentliche Voraussetzung für eine kontrollierte Bestandesführung und die langfristige Sicherung der Ernteerträge.

Die ausgebrachten Wirkstoffe kommen entweder direkt mit dem Boden in Kontakt, werden nach Applikation auf die Pflanzen durch Niederschläge teilweise abgewaschen oder werden nach einer Aufnahme mit den Ernterückständen in den Boden eingearbeitet. Die Funktion des Bodens ist in den letzten Jahren nicht nur in bezug auf seine Stellung als begrenzender Produktionsfaktor, sondern auch im Hinblick auf seine ökologische Bedeutung mehr und mehr in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Lange nur als Senke für Chemikalien betrachtet, stehen deshalb heute mehr Fragen über das Langzeitverhalten der ausgebrachten Wirkstoffe im Boden im Vordergrund des Interesses. Dabei werden vorrangig das Abbau- und Verlagerungsverhalten betrachtet. Praxisgerechte Feldversuche erfassen diese Parameter aber nur unvollständig und haben darüber hinaus den Nachteil der schlechten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und einer aufwendigen Versuchsanstellung. Diese Schwierigkeiten können durch die Verwendung kleinerer Testsysteme, die bis zu Versuchen unter kontrollierten Bedingungen im Labormaßstab reichen, zum großen Teil umgangen werden.

Die Fülle der zur Verfügung stehenden Testsysteme sowie die Anzahl der damit durchgeführten Experimente ist in den letzten Jahren ständig gewachsen. Die Frage der Bewertung der aus solchen Versuchen gewonnenen Daten im Hinblick auf ihre Übertragbarkeit auf die reale Feldsituation bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

2. Literaturübersicht

2.1 Testsysteme

Abbau und Verlagerung von Pflanzenbehandlungsmitteln im Boden werden bestimmt durch eine Vielzahl von Parametern und deren Wechselwirkungen: In bezug auf den Boden sind pH-Wert (CORBIN und UPCHURCH, 1967; BAILEY und WHITE, 1968; HANCE, 1969; BEST und WEBER, 1974), organische Substanz (DOHERTY und WARREN, 1969; HAYES, 1970; PESTEMER, 1977; JARCZYK, 1981), Korngrößenzusammensetzung (HELLING, 1971; ADAMS, 1973; BÖTTGER, 1976) und biologische Aktivität (LICHTENSTEIN, 1972; WALLNÖFER et al., 1973) zu nennen.

Weiterhin beeinflussen Sonneneinstrahlung, Lufttemperatur und Luftfeuchte sowie die Niederschläge in Abhängigkeit von Bewuchs und Bodenart die Bodentemperatur (SEDGLEY und BOERSMA, 1969; ANDERSON, 1975; FÜHR, 1984) und die Bodenfeuchte (GREEN und OBIEN, 1969; SOERENSEN, 1974; ANDERSON, 1981), die sehr wesentlich die mikrobielle Aktivität im Boden steuern. Die Pflanze selbst übt einen Einfluß in Abhängigkeit von Art, Stadium und Versorgungsgrad aus (HAMAKER, 1975; SCHMIDT, 1978; SEIBERT et al., 1982; FAN-DE-FANG et al., 1983) und schließlich bestimmen die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wirkstoffs selbst (FÜHR, 1984), die Applikationsart und der Applikationszeitpunkt (LICHTENSTEIN, 1972; TAYLOR, 1978; KAMPE, 1979) dessen weiteres Schicksal.

Das Zusammenspiel dieser Faktoren führt in Feldversuchen zu einer großen Varianz der Ergebnisse (DAVIES und GAMBLE, 1979; GILLET und WITT, 1979; GYDISEN, 1984). Darüber hinaus sind alle diese Parameter in Feldversuchen nicht exakt bestimmbar (DRAGGAN, 1976a; HAQUE et al. 1977; GILE et al., 1980; NASH, 1983; LITZ und BLUME, 1985) oder gar steuerbar.

In der Vergangenheit sind deshalb eine Reihe von Testsystemen entwickelt worden, die eine kontrollierte Versuchsdurchführung erlauben und durch den Einsatz ^{14}C -markierter Wirkstoffe eine Fülle detaillierter Informationen geben. Neben Bilanzierungen sind beim Einsatz von Radioaktivität auch die Bestimmung von $^{14}\text{CO}_2$ als Endprodukt der Abbauvorgänge, die Bestimmung pflanzenverfügbarer Wirkstoffanteile sowie die Quantifizierung von gebundenen Rückständen im Boden möglich (FÜHR, 1976a; 1976b;

1977)). Im Folgenden sollen ohne Anspruch auf Vollständigkeit einige dieser Testsysteme vorgestellt werden.

2.1.1 Testsysteme im Labormaßstab

Hierbei handelt es sich um kleine Gefäße, die mit geringem Aufwand (DRAGGAN, 1976b) gut reproduzierbare (GUTH et al., 1976) Resultate liefern. Die Gefäße sind meist nur im Hinblick auf die Untersuchung eines oder einer begrenzten Anzahl an Parametern konzipiert. In diese Versuche wird teilweise der mögliche Einfluß der Pflanze auf das Wirkstoffverhalten einbezogen.

2.1.1.1 Versuche ohne Pflanzen

In einer ganzen Reihe von Arbeiten wird der Abbau von Pflanzenbehandlungsmitteln unter standardisierten Umweltbedingungen in Erlenmeyerkolben untersucht. GOSWAMI und KOCH (1976) benutzen CO₂-frei belüftete 125 ml Kolben mit 5-30 g Boden. BARTHA und PRAMER (1965) setzen 250 ml Erlenmeyerkolben ein, die 50 g Boden enthalten und an die eine Vorrichtung zum Auffangen von gebildetem CO₂ angebracht ist. Auch MARVEL und Mitarbeiter (1978) arbeiten mit einem geschlossenen System, das durch Auffangen von flüchtigen Verbindungen und ¹⁴CO₂ eine Bilanzierung von eingesetzten ¹⁴C-markierten Wirkstoffen zuläßt. Weitere belüftete Versuchseinrichtungen beschreiben KEARNEY und KONTSON (1976) und GUTH (1980). Dabei wird durch einen Unterdruck CO₂-freie Luft durch das Versuchsgefäß gesaugt. In Ethylacetat-, H₂SO₄- und NaOH-Fallen werden flüchtige Verbindungen sowie CO₂ aus Bodenatmung und ¹⁴CO₂ aus der Mineralisierung der markierten Wirkstoffe aufgefangen, so daß eine vollständige Bilanzierung möglich ist. Zur Untersuchung der Verlagerung von Pflanzenbehandlungsmitteln wird gesiebter Boden in Glassäulen eingefüllt. Eine gezielte Beregnung simuliert die Verlagerungsvorgänge im Boden und die Auswaschung aus dem Krumenhorizont (MORRIL und DAWSON, 1964; DREWES und BLUME, 1977; HERZEL und SCHMIDT, 1979; BILKERT und RAO, 1985).

2.1.1.2 Versuche mit Pflanzen

HILL und ARNOLD (1978) beschreiben ein geschlossenes System zur Bilanzierung ^{14}C -markierter Pflanzenbehandlungsmittel. Eine Pflanze und 300 g Boden befinden sich unter einem geschlossenen Glaszylinder. Durch die Trennung von Sproß- und Wurzelraum sind hier exakte Untersuchungen zum Metabolismus in Boden und Pflanze möglich. Die Versuchsdauer ist aber nur auf kurze Zeiträume beschränkt, da das System zu klein ist, um landwirtschaftliche Nutzpflanzen bis zur Erntereife zu kultivieren. Ein geschlossener Aufbau liegt auch bei der von GILE und Mitarbeitern (1979) beschriebenen Versuchseinrichtung vor. Sie verwenden eine ungestörte, bewachsene Bodensäule von 5x10 cm Oberfläche, über die eine Glasabdeckung gestülpt ist. Durch das Aufsetzen des Bodenkerns auf einen Trichter, der in einen Erlenmeyerkolben mündet, sind neben der Untersuchung von Pflanze und Boden auch Untersuchungen des Perkolats möglich. Das aus der Mineralisierung des radioaktiven Wirkstoffs entstehende $^{14}\text{CO}_2$ wird in einer KOH-Falle bestimmt.

Geschlossene Systeme, die durch Anlegen eines Unterdrucks ständig belüftet werden, sind zwar aufwendiger, verbessern aber durch den ständigen Luftaustausch die Lebensbedingungen für die Versuchspflanzen. Solche Versuchseinrichtungen sind von BEST und WEBER (1974) und EBING und SCHUPHAN (1979) beschrieben worden.

LICHTENSTEIN und Mitarbeiter (1974) verwenden eine Versuchseinrichtung, bei der Sproß- und Wurzelraum nicht abgeschlossen sind und deshalb auch keine ^{14}C -Bilanzierungen gemacht werden können. Für die Versuche werden 350 g Boden eingesetzt und während der auf wenige Tage beschränkten Versuchsdauer mit bis zu 800 ml Wasser beregnet. Das Wirkstoffverhalten kann hier in Boden, Pflanze und Perkolat untersucht werden. Eine Weiterentwicklung stellt dann der von LICHTENSTEIN et al. (1978) konzipierte "Mikrokosmos" dar, der im Unterschied zum vorher beschriebenen System etwas größer dimensioniert ist.

Ein Mikroökosystem, in dem 1.5 kg Boden eingesetzt werden und das eine isolierte Betrachtung des Wurzel-Bodenraums erlaubt, fertigten MITTELSTAEDT und FÜHR (1975) an. Das Testsystem wird in Kapitel 4.6.4 (S. 49) noch näher beschrieben.

Die Wirkstoffverteilung auf die Kompartimente Pflanze, Boden, Gewässer und der Eintrag in die Nahrungskette (COLE et al.,

1976) kann in dem Versuchssystem von METCALF (1974a; 1974b) verfolgt werden. Er verwendet ein Aquarium, das neben 15 kg Quarzsand und Pflanzen auch noch Wasser mit Fischen enthält.

2.1.2 Größere Testsysteme

Eine Simulation der realen Feldbedingungen wird in einer Reihe geschlossener Systeme angestrebt, die eine vollständige Kontrolle der Klimabedingungen ermöglichen. Neben Sonneneinstrahlung, schwankenden Luftfeuchten und Lufttemperaturen können hier auch die im Freiland auftretenden Niederschläge und Windverhältnisse nachgefahren werden. Beispiele dafür sind die "Terrestrische Mikrokosmoskammer" von GILLETT und GILE (1976) mit 476 l Fassungsvermögen, die "Mikroagroökosystemkammer" von NASH (1983) mit 863 l Inhalt, die 470 l fassende "Stoffwechselbox" von FIGGE und Mitarbeitern (1983) und das von SCHÄRER (1983) beschriebene Modell-Ökosystem. All diese Systeme benötigen einen erheblichen Meß- und Regelaufwand und sind deshalb sehr kostenintensiv.

Wesentlich einfachere Versuchssysteme sind Lysimeter, die sich sowohl für Untersuchungen im Gewächshaus (O'CONNOR und WIERENGA, 1973) als auch im Freiland eignen (KOHLI et al., 1973; FÜHR, 1975; HAQUE et al., 1976; JARCZYK, 1983a; STEFFENS und FÜHR, 1986). Auch hier ist der Einsatz ^{14}C -markierter Wirkstoffe möglich. Sie erlauben im Normalfall keine komplette Bilanzierung der eingesetzten Radioaktivität, da flüchtige Verbindungen und $^{14}\text{CO}_2$ nur als Verlust errechnet werden können.

2.1.3 Rechenmodelle

Das Verhalten von Pflanzenbehandlungsmitteln unter Verwendung von mathematischen Modellen zu berechnen, ist schon in einer Reihe von Arbeiten versucht worden. Wie bei den bereits beschriebenen Labortests (Kap. 2.1.1.1, S. 15) wird hier entweder das Abbau- oder das Verlagerungsverhalten im Boden untersucht. Aufgrund von im Labor ermittelten Daten zur Adsorption, Diffusion und Dispersion werden Gleichungssysteme zur Wirkstoffverla-

gerung von BOAST (1973), DAVIDSON und Mc DOUGAL (1973), LEISTRA (1973), OSGERBY (1973) und BILKERT und RAO (1985) aufgestellt. Im Hinblick auf die mathematische Simulation des Wirkstoffabbaus ist BRIGGS (1976) der Meinung, daß alle Einflüsse des Bodens und des Freilandklimas ignoriert werden können. Aus im Labor ermittelten Daten berechnet er das Produkt aus Wirkstoffverfügbarkeit und Abbau und gibt Persistenzbereiche für die untersuchten Verbindungen an. Dagegen verwenden GORING und HAMAKER (1971) gemessene Niederschläge und Bodentemperaturen zur Vorhersage. Ein komplexer aufgebautes Simulationsmodell ist von WALKER (1974) entwickelt worden. Dabei legt er zwischen der Wirkstoffhalbwertszeit im Boden und der Bodenfeuchte die Beziehung $t_{1/2} = A \cdot F^{-B}$ zugrunde, wobei A und B Konstanten sind und F die Bodenfeuchte bezeichnet. Die Abhängigkeit des Abbaus von der Bodentemperatur wird mit Hilfe der Arrheniusgleichung beschrieben. Der Einfluß dieser Parameter auf den Wirkstoffabbau wird zuerst in Laborversuchen festgestellt und dann mit den im Feld auftretenden wechselnden Klimaverhältnissen in Beziehung gesetzt.

2.2 Vergleichende Untersuchungen

Die Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Versuchssysteme verdeutlicht, wie sehr sich die einzelnen Konzepte voneinander unterscheiden. Entsprechend unterschiedlich sind sie zu bewerten, wenn man ihre Fähigkeit zur Simulation der realen Feldbedingungen zum Maßstab macht. Vorhandene Versuchssysteme zu ordnen und übersichtlich darzustellen, war bereits Aufgabe einiger Arbeiten (ROBERTS, 1976; KAUFMAN, 1977; HILL und ARNOLD, 1978; GUTH, 1981; HAMMONS, 1981; SCHUPHAN, 1984). Auch sind schon Ergebnisse einzelner Testsysteme miteinander verglichen worden (GILE et al., 1980). Was aber in den meisten Fällen fehlt, ist die Überprüfung, inwieweit solche Versuche die reale Feldsituation wiedergeben können (HAMAKER, 1975; DRAGGAN, 1976b; GILE et al., 1980).

Verschiedentlich ist versucht worden, den Vergleich der Ergebnisse allein mit Hilfe der Literatur zu führen (SCHEUNERT et al., 1977; GILE und GILLET, 1979; NASH, 1983). Meist unterscheiden sich die einzelnen Experimente aber im Hinblick auf den verwendeten Boden, die Pflanzen und die Umweltbedingungen. Darüber hinaus sind besonders bei Freilandexperimenten meist nur

wenig Informationen über die Versuchsbedingungen verfügbar (GILE et al., 1980).

3. Problemstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Abbau und die Verlagerung der Herbizidwirkstoffe Metamitron und Methabenzthiazuron im Boden in verschiedenen Testsystemen zu verfolgen und im Hinblick darauf zu bewerten, wie gut diese die reale Feldsituation wiedergeben können. In die Untersuchungen sollten sowohl Laborversuche ohne Pflanzen, wie sie von der Biologischen Bundesanstalt zur Zulassung vorgeschrieben sind (WEINMANN und SCHINKEL, 1976; ANONYM, 1980), als auch ein Labortest mit Pflanzen (MITTELSTAEDT und FÜHR, 1975) einbezogen werden. Desweiteren wurden auch Gefäße nach dem System Kick-Brauckmann (GROSSE-BRAUCKMANN, 1972) sowie Lysimeter mit eingefülltem Krumenboden (FÜHR, 1975) und ungestörten Bodenkernen (STEFFENS und FÜHR, 1986) unter Freilandbedingungen eingesetzt. Als Vergleich wurden parallel dazu Feldversuche angelegt.

Die Durchführung der Freilandversuche sollte der üblichen landwirtschaftlichen Praxis angeglichen werden. Daneben sollten die für die Interpretation der Ergebnisse wichtigen Parameter wie Bodentemperatur, Bodenfeuchtegang sowie die Niederschläge in allen Freilandversuchen gemessen und in den Laborversuchen kontrolliert werden. Durch die Verwendung ^{14}C -markierter Wirkstoffe für die Labor-, Gefäß- und Lysimeterversuche wurde angestrebt, über die rückstandsanalytischen Untersuchungen hinaus, weitere Informationen zur Mineralisierung und Sorption der radioaktiven Verbindungen im Boden zu erhalten.

4. Material und Methoden

4.1 Der Wirkstoff Metamitron

Für die Versuche wurde 1983 das Rübenherbizid Goltix^R eingesetzt, in dem der Wirkstoff Metamitron (MAT) mit 70% (W. P.) enthalten ist. Abbildung 1a zeigt seine Strukturformel und die Markierungsposition des ¹⁴C markierten Metamitron, das für die Versuche im Freigelände des Instituts und im Labor verwendet wurde.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Moleküls sind wie folgt (ANONYM, 1981):

chem. Bezeichnung: 4-amino-3-Methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin
5-(4H)-on

Bruttoformel: C₁₀ H₁₀ N₄ O

Molare Masse: 202

Aussehen: farblose bis hellgelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 166.6° C (reiner Wirkstoff)

Dampfdruck: <10⁻⁵ mbar (20° C)

Löslichkeit:	Wasser	1.82
(g/1000 ml	Cyclohexan	1-5
Lsgm. bei	Dichlormethan	10-30
bei 20° C)	n-Hexan	<1
	2-Propanol	1-10
	Toluol	0-1

Stabilität: in stark alkalischem Milieu nicht beständig,
in saurem Milieu stabil

R: Eingetragenes Warenzeichen der Bayer AG

Die Verbindung ist nicht bienengefährlich und die Säugetiertyxizität als gering einzuschätzen.

Metamitron gehört zu den Triazinverbindungen und hat eine sehr gute Wirkung gegen die meisten Unkräuter und Ungräser. Es wird vor allem im Rübenanbau eingesetzt (HACK, 1975a; KOLBE, 1978), kann aber auch bei Erbsen, Erdbeeren, Rote Beete, Mangold, Kohlrüben, Sommerrüben und Blumenzwiebeln verwendet werden (EUE, 1976).

Der Wirkstoff zeichnet sich gegenüber Futter- und Zuckerrüben durch eine gute Verträglichkeit aus. Die praxisüblichen Aufwandmengen im Zuckerrübenanbau bewegen sich in Abhängigkeit von Bodenart und Verunkrautungsgrad zwischen 5 und 10 kg Goltix/ha, ohne daß Schäden an der Zuckerrübe auftreten (HACK und SCHMIDT, 1972; HACK, 1975a; HACK, 1975b; EUE, 1976). In Versuchen von SCHMIDT und Mitarbeitern (1975) wurden sogar Dosierungen bis zu 25 kg Goltix/ha voll toleriert.

Die Ausbringung kann in Form einer Vorsaateinarbeitung erfolgen. Daneben ist aber auch die Spritzung im Vor- und Nachauflaufverfahren möglich (SCHMIDT et al., 1975; HACK, 1975a; EUE, 1976; LEMBRICH, 1978).

Der Wirkstoff kann sowohl über die Blätter als auch über die Wurzel aufgenommen werden (LEMBRICH, 1978). Innerhalb der Pflanze erfolgt ein schneller Transport zu den Chloroplasten. Wie alle Triazinone hemmt auch Metamitron die Photosynthese im Bereich der 2. Lichtreaktion (Hillreaktion). Dabei unterbricht es den photosynthetischen Elektronenfluß, wie TREBST und HARTH (1974) an isolierten Chloroplasten nachweisen konnten. Die hohe Selektivität für Rüben beruht auf der raschen Inaktivierung der Verbindung (SCHMIDT et al., 1975; LEMBRICH, 1978).

Die Wirkstoffaufnahme aus dem Boden wird von den klimatischen Bedingungen sowie von der Sorptionskraft des Bodens beeinflusst (LEMBRICH, 1978). So verbessert sich die Unkrautwirkung mit steigender Temperatur (HACK, 1975b; SCHMIDT et al., 1975) und Bodenfeuchte (EUE, 1976). Unter den Bodeneigenschaften entscheidet vor allem der Anteil an organischer Substanz über die Wirkstoffverfügbarkeit. SCHMIDT und Mitarbeiter (1975) fanden, daß die herbizide Wirkung mit steigendem C-Gehalt des Bodens abnimmt. KERPEN (1977) beobachtete in Laborversuchen eine enge po-

sitive Korrelation zwischen den C- und N-Gehalten des Bodens und der Adsorption des Wirkstoffmoleküls. Der Einfluß der Adsorption auf die Bioverfügbarkeit wurde in weiteren Untersuchungen belegt, in denen eine hohe Korrelation zwischen den Adsorptionswerten und parallel dazu durchgeführten Biotesten gefunden wurde (KERPEN und SCHLESER, 1980).

Mit der Adsorption von Metamitron eng verknüpft ist das Verlagerungsverhalten im Boden. Laborversuche von JARCZYK (1975) zeigen, daß die Beweglichkeit des Wirkstoffs unter dem Einfluß einer hohen simulierten Niederschlagsmenge in Bodensäulen mit zunehmendem C-Gehalt des Bodens geringer wird. Darüber hinaus waren die Verlagerungsprozesse in allen untersuchten Böden auf die oberen 30 cm beschränkt. Dies wird durch praxisnahe Freilandversuche von FÜHR und MITTELSTAEDT (1976) und MITTELSTAEDT und FÜHR (1980) bestätigt, die nach Einsatz von radioaktiv markiertem Metamitron während des Versuchszeitraums von siebzehn Monaten nur eine sehr geringe Auswaschung von 0.1% der eingesetzten Radioaktivität aus den oberen 30 cm Boden beobachteten.

Aus einer Arbeit von SCHMIDT (1976) geht hervor, daß der Wirkstoff unter dem Einfluß von Sonnenlicht zu Desamino-Metamitron abgebaut werden kann. Er weist jedoch darauf hin, daß dieser Effekt im Freiland nur eine untergeordnete Bedeutung hat.

Wie für andere Triazinverbindungen (KAUFMAN und KEARNEY, 1970; CRIPPS und ROBERTS, 1978), so ist auch für Metamitron die Beteiligung von Mikroorganismen am Abbau des Wirkstoffs nachgewiesen. Ein wichtiger Entgiftungsmechanismus ist neben der Hydroxylierung und Dealkylierung die Desaminierung, die für den ersten Abbauschritt von Metamitron entscheidend ist. ENGELHARDT und WALLNÖFER (1978) berichten von Laborversuchen, in denen unter den Pilzen besonders *Rhizopus japonicus* und *Cunninghamella echinulata* Thaxter zur Desaminierung des Moleküls befähigt waren; unter den untersuchten Bakterien waren auch verschiedene *Arthrobacter*- und *Pseudomonas*-Arten dazu in der Lage. Alle untersuchten Organismen waren dabei aber auf das Vorhandensein einer weiteren C-Quelle angewiesen, so daß nach LINGENS (1972) ein cometabolischer Abbau vermutet werden kann. Das aus der Umsetzung entstehende Produkt ist das Desamino-Metamitron (DAM), das eine geringere Warmblütlertoxizität (4325 mg/kg) und einen höheren Schmelzpunkt (265° C) als die Ausgangsverbindung aufweist (JAR-

CZYK, 1976) und im Boden stärker gebunden wird (JARCZYK, 1983b).

Metamitron gehört zu den gut abbaubaren Wirkstoffen. In Feldversuchen konnten schon 100 Tage nach der Applikation keine Rückstände mehr im Boden nachgewiesen werden (JARCZYK, 1976), so daß bei praxisgerechtem Einsatz Schädigungen der nachfolgenden Kulturen ausgeschlossen werden können (KOLBE, 1978).

Bei den eigenen Versuchen wurde im Feldversuch das Handelspräparat verwendet. In allen anderen Experimenten wurde [3- ^{14}C]Metamitron zusammen mit inaktivem formuliertem Wirkstoff eingesetzt. Die spezifische Radioaktivität des ^{14}C -markierten Metamitron betrug 2923 kBq/mg Wirkstoff, die chemische Reinheit lag bei >97%. Für die Untersuchungen zum Verlagerungsverhalten nach BBA-Merkblatt Nr. 37 wurde [phenyl-UL- ^{14}C]Metamitron eingesetzt. Diese radioaktiv markierte Verbindung stand mit einer spezifischen Radioaktivität von 2849 kBq/mg Wirkstoff und einer chemischen Reinheit von >98% zur Verfügung. Unmittelbar vor der Applikation wurden die Komponenten in wässriger Form im Ultraschallbad homogenisiert.

Abb. 1a: Strukturformel und Markierungsposition (★)
von [3-¹⁴C]Metamitron.

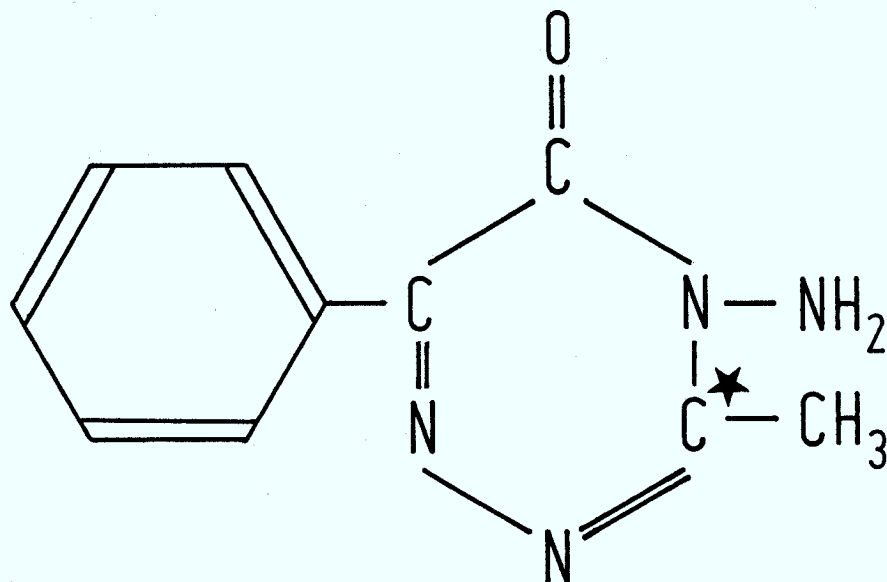
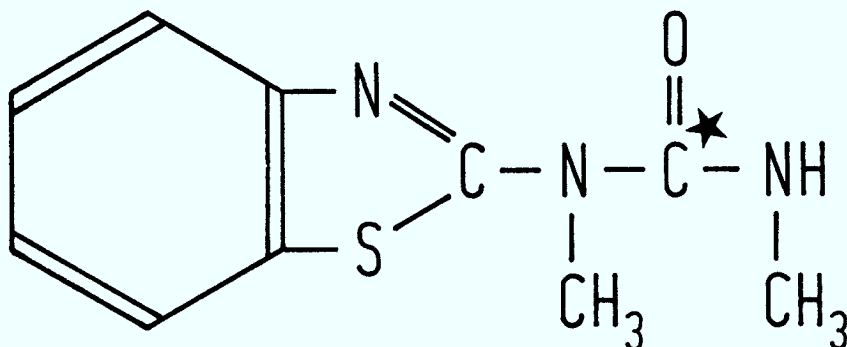


Abb. 1b: Strukturformel und Markierungsposition (★)
von [carbonyl-¹⁴C]Methabenzthiazuron.



4.2 Der Wirkstoff Methabenzthiazuron.

Für die Versuche im Jahr 1984 wurde das Pflanzenbehandlungsmittel Tribunil^R eingesetzt, in dem als herbizider Wirkstoff Methabenzthiazuron (MBT) mit 70% (W. P.) enthalten ist. Die Abbildung 1b zeigt die Strukturformel des Wirkstoffs und die Markierungsposition mit ¹⁴C. Die Verbindung besitzt folgende chemische und physikalische Eigenschaften (ANONYM, 1982):

chemische Bezeichnung: 1,3-Dimethyl-3-(2-benzthiazolyl)-harnstoff

Summenformel:	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O S
Molare Masse:	221.29
Schmelzpunkt:	ca. 119-120° C
Dampfdruck:	<10 ⁻⁵ mbar bei 20° C
Löslichkeit:	Wasser 0.059
(g/1000 ml	Dichlormethan >200
Lsgm. bei	n-Hexan 1-2
20° C)	Toluol 50-100

Die Verbindung ist von geringer Toxizität. Die oral letalen Dosen liegen nach Untersuchungen von KIMMERLE und LÖSER (1969) bei über 1000 mg/kg Körpergewicht. Der Wirkstoff gilt als bienengefährlich (BERAN, 1970).

Methabenzthiazuron gehört zur Gruppe der Harnstoffverbindungen. Es besitzt eine sehr gute herbizide Wirkung gegen die meisten Ackerunkräuter und Ungräser (D'HOLLANDER und ROYER, 1970; HACK, 1974). Tribunil wird eingesetzt bei Wintergerste (KOLBE, 1974), Winterweizen, Winterroggen und Sommerweizen (D'HOLLANDER und ROYER, 1970). Daneben ist aber auch die Verwendung bei Erbsen, Dicken Bohnen, Ackerbohnen und im Grassamenanbau möglich.

R: Eingetragenes Warenzeichen der Bayer AG

Tribunil ist bei Wintergetreide im Herbst sowohl im Voraufbau als auch im Nachaufbauverfahren anwendbar (HACK, 1969; POURCHARESSE und LOURS, 1970), wo es sich durch eine gute Verträglichkeit auszeichnet (RUSSEL, 1970). Bei der Anwendung zu Wintergetreide im Frühjahr ist der Einsatz nur bis zum Ende der Bestockung möglich, weil dann die Gefahr der Verätzung zunimmt (POURCHARESSE und LOURS, 1970; HACK, 1974). Empfohlen werden in Abhängigkeit von Bodeneigenschaften und Verunkrautungsgrad Ausbringungsmengen von 2-4 kg Tribunil/ha (BECKER und PLÜGHAN, 1969; KRÄMER, 1969; MÜLDER, 1970). Die Wirkstoffaufnahme über die Blätter ist möglich (HACK, 1969), als entscheidend wird jedoch die Aufnahme über die Wurzel angesehen (HACK, 1969; MÜLDER, 1970).

Innerhalb der Pflanze wird Methabenzthiazuron akropetal transportiert und inhibiert wie die meisten Harnstoffverbindungen die Photosynthese im Bereich der zweiten Lichtreaktion (Hillreaktion), indem es den Elektronenfluß der Photosynthese unterbricht (FEDTKE, 1973; TREBST und HARTH, 1974). Die spezifische Wirkung der Verbindung besteht in seiner raschen Inaktivierung innerhalb der Kulturpflanze.

Eine erhöhte Wirksamkeit des Präparates wurde bei feuchten Bodenbedingungen oder leichtem Regen nach der Anwendung beobachtet (MÜLDER, 1970). Diese Beobachtung des Einflusses der Bodenfeuchte auf die Wirkstoffaufnahme wird durch eine Reihe von Arbeiten bestätigt. So fand LAERMANN (1972) eine Zunahme der phytotoxischen Wirkung mit zunehmender Wassersättigung des Bodens. Eine Erklärung dafür ist die erhöhte Wasseraufnahme der Pflanzen, die eine verstärkte Aufnahme von gelösten Wirkstoffanteilen bedingt (LAERMANN, 1972; FÜHR, 1975). In Übereinstimmung damit berichtet WALKER (1971), daß die Herbizidaufnahme proportional zur Gesamttranspiration der Pflanze verläuft. Es besteht aber zudem ein Zusammenhang mit der Herbizidkonzentration in der Bodenlösung. Die Herbizidlöslichkeit aber ist auch eine Funktion des Wassergehalts. Hier vertreten BAILEY und WHITE (1964) die Auffassung, daß Wirkstoffe bei geringer Bodenfeuchte auskristallisieren und inaktiviert werden, bei hohen Feuchtegehalten dagegen mit den Wassermolekülen um freie Sorptionsplätze konkurrieren und so vermehrt in die Bodenlösung gelangen. Letzteres wird auch von HANCE (1969) bestätigt.

Daneben hat aber auch die Temperatur einen Einfluß auf die Wirk-

stoffaufnahme, da mit steigender Temperatur die Wasser- und damit auch die Herbizidaufnahme allgemein zunimmt (LAERMANN, 1972). Für Methabenzthiazuron beobachtete SCHMIDT (1978) signifikant höhere Aufnahmeraten mit steigender Lufttemperatur.

Der Boden selber übt allerdings den wohl größten Einfluß auf die Wirkstoffverfügbarkeit aus. Adsorptions- und Desorptionsstudien von KERPEN und SCHLESER (1975) zeigen, daß Methabenzthiazuron relativ rasch im Boden gebunden wird. NEURURER (1972) berichtet, daß die Wirkung der meisten Bodenherbizide in der Regel weitgehend vom Humusgehalt abhängt. In Übereinstimmung damit konnten KERPEN und SCHLESER (1975), BÖTTGER (1976), PESTEMER (1977) und KERPEN und SCHLESER (1980) eine erhöhte Wirkstoffsorption mit steigendem Anteil an organischer Substanz im Boden finden. Der jeweils adsorbierte Wirkstoffanteil ist zum überwiegenden Teil wohl nicht pflanzenverfügbar, denn KERPEN und SCHLESER (1975) fanden eine hohe Korrelation zwischen Wirkstoffadsorption und Aufnahme, so daß hier von einer reziproken Abhängigkeit gesprochen werden kann.

Ein von LAERMANN (1972) beobachteter Einfluß des pH-Wertes auf Sorption und Phytotoxizität konnte dagegen durch andere Untersuchungen nicht bestätigt werden (KERPEN und SCHLESER, 1976; PESTEMER, 1977).

Mit steigendem C-Gehalt des Bodens nimmt die Verlagerbarkeit von Methabenzthiazuron ab, wie JARCZYK (1972a) in Laborversuchen feststellte. Die Hauptmenge des Wirkstoffs verblieb auch nach einer simulierten Dauerberegnung von 200 mm Niederschlag in den oberen 5 cm des Bodens. Diese Beobachtung konnte durch Freilandversuche von FÜHR (1975), FÜHR und MITTELSTAEDT (1975), FÜHR et al. (1975), und PESTEMER und MALCOMES (1981) bestätigt werden. BÖTTGER (1976) beschreibt die Adsorption als weitgehend reversiblen Prozeß, so daß im Laufe der Zeit der größte Teil des Wirkstoffs den Abbauvorgängen im Boden unterworfen ist.

Für Methabenzthiazuron fanden WALLNÖFER und Mitarbeiter (1976), daß am Abbau des Wirkstoffs ein Pilz (*Cunninghamella echinulata* Thaxter) beteiligt ist.

Ein wichtiges Abbauprodukt ist der von MITTELSTAEDT et al. (1977) beschriebene 1-Methyl-1-(2-benzthiazolyl)-harnstoff, der den Hauptmetaboliten im Boden darstellt. Daneben wird von PONT und Mitarbeitern (1974) auch ein photochemischer Abbauweg disku-

tiert.

Die Abbauprozesse verlaufen insgesamt aber nur langsam, denn FÜHR (1975) fand in einem Lysimeterversuch unter Freilandbedingungen zur Weizenernte noch 37% der applizierten Radioaktivität als extrahierbares Methabenzthiazuron in den oberen 5 cm des Bodens. In Übereinstimmung damit geben PESTEMER und MALCOMES (1981) bei Frühjahrsapplikation des Wirkstoffs eine Halbwertszeit von 120 Tagen an.

Bei den eigenen beschriebenen Experimenten wurde für die Feldparzellen das Handelspräparat Tribunil verwendet. In allen anderen Versuchen wurde [carbonyl- ^{14}C]Methabenzthiazuron zusammen mit inaktiver Reinsubstanz und der entsprechenden Menge an Leerformulierung eingesetzt. Die spezifische Radioaktivität des ^{14}C -markierten Wirkstoffs betrug 1761 kBq/mg Wirkstoff. Die chemische Reinheit wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie mit >98% ermittelt.

4.3 Boden

Der Feldversuch wurde auf einem 7.5 ha großen Schlag in der Gemarkung Merzenhausen/Jülich angelegt. Bei dem Boden handelt es sich um eine (sL) Parabraunerde mit der Bodenwertzahl 85. Von diesem Feld, das sich durch homogene Bodenbedingungen auszeichnet, wurde auch der Boden für die Füllung der Lysimeter sowie für alle weiteren Versuche in Gefäßen, in Mikroökosystemen und für die Abbautests in Anlehnung an das BBA-Merkblatt Nr. 36 und die Untersuchungen zum Verlagerungsverhalten nach BBA-Merkblatt Nr. 37 genommen.

Die maximale Wasserkapazität des Bodens wurde nach SCHLICHTING und BLUME (1966) mit 45% bestimmt. Zu Versuchsbeginn wurden die physikalischen und chemischen Kenndaten des Bodens vom Institut für Bodenkunde der Universität Bonn und parallel dazu von der LUFA Bonn bestimmt (Tab.1). Die Parabraunerde ist für die Ackernutzung der Bodentyp mit der größten und gleichmäßigsten Verbreitung in der Bundesrepublik (MÜCKENHAUSEN, 1975; SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1979; GERMANN, 1983).

Tabelle 1: Kenndaten der für die Versuche verwendeten
Parabraunerde (Ap-Horizont des Standorts
Merzenhausen/KFA Jülich)

	Gefäßversuche und Versuche im Labor	Lysimeter- und Feldversuche
Gesamt-C (%)	1.1	1.1
Gesamt-N (%)	0.11	0.11
Sand (%) (63-2000 µm)	5.5	5.5
Schluff (%) (2-63 µm)	84.6	84.6
Ton (%) (< 2 µm)	9.9	9.9
pH-Wert (KCl)	7.1	7.1
Austauschkapazität (mval/100 g)	8.5	8.5
V-Wert	100	100
Kaliumcarb. (%)	0.1	0.1
Kalium (K ₂ O) (mg/100g)	35	28
Phosphor (P ₂ O ₅) "	55	34
Magnesium "	5	7
Natrium "	2	2
Mangan (mg/kg)	28	30
Bor "	0.8	0.8
Zink "	46	34

4.4 Pflanzenmaterial

In den Versuchen mit dem Wirkstoff Metamitron wurde im Feldversuch, in den Lysimetern, den Gefäßen und den Mikroökosystemen zertifiziertes Monogerm Saatgut der Zuckerrübensorte Kawevera verwendet.

Im Feldversuch und in den Lysimetern wurde dabei eine Bestandesdichte von 80000 Rüben/ha angestrebt, im Gefäßversuch mit 363 cm² Bodenoberfläche befanden sich anfangs fünf Rüben in jedem Gefäß. Nach der ersten Probenahme verblieb dann noch eine Rübe bis zum Zeitpunkt der Zuckerrübenernte. In den Mikroökosystemen wuchsen im Versuchszeitraum vier Pflanzen/Mikroökosystem.

In den Versuchen mit dem Wirkstoff Methabenzthiazuron wurde im Feldversuch, in den Lysimetern und den Gefäßen mit Arbosan Spezial (BASF AG) gebeiztes Saatgut der Winterweizensorte Caribo verwendet. Die Saat erfolgte Mitte November. Dabei wurden im Feld- und Lysimeterversuch 450 Körner/m² und in den Gefäßen 600 Körner/m² (HANSPER, 1986) gesät. Da bei Gefäßversuchen nur in geringem Umfang Pflanzenmaterial zur Aufarbeitung zur Verfügung steht und die Verlustgefahr im Versuchszeitraum in einem solch kleinen Versuchsgefäß recht hoch sein kann, mußte eine höhere Saatstärke gewählt werden, bei der es sich um einen Erfahrungswert handelt.

4.5 Applikationstechnik

Es gibt eine Reihe von Möglichkeiten, Pflanzenschutz-Wirkstoffe zu applizieren. Die Applikationstechnik kann für das weitere Schicksal eines Pflanzenschutzmittels eine entscheidende Rolle spielen (HILL und ARNOLD, 1978; LICHTENSTEIN et al., 1983; ADDALLA et al., 1984; COMBELLACK, 1984). So fanden LICHTENSTEIN et al. (1973) bei Untersuchungen mit Phorat eine im Vergleich zur Oberflächenapplikation der Verbindung höhere Persistenz, wenn der Wirkstoff in den Boden eingemischt wurde.

Die Ausschaltung dieses Einflusses war deshalb beim Versuchsansatz von Bedeutung. Die Applikation von Metamitron erfolgte für die Versuche im Freiland im Vorauflaufverfahren in Form einer wässrigen Suspension. Bei den im darauf folgenden Jahr durchgeführten Versuchen mit Methabenzthiazuron erfolgte die Spritzung

im Nachauflaufverfahren. Dabei befand sich der Winterweizen im 3- bis 4-Blattstadium (Stadium D nach FEEKES, 1941).

In Anlehnung an die landwirtschaftliche Praxis wurde bei der Herstellung der Spritzbrühen für beide Wirkstoffe ein Gesamtvolumen von 200 l/ha zugrunde gelegt. Bezogen auf die Oberfläche der jeweiligen Versuchseinheit war das Verhältnis von Wassermenge und Wirkstoff in allen Versuchen gleich.

Der Feldversuch am Standort Merzenhausen wurde mit einer speziell für Freilandversuche entwickelten Druckspritze von zwei Meter Breite angelegt. Die Ausbringung erfolgte hierbei durch die auch bei Großspritzen verwendeten Düsen.

In den Lysimeterversuchen wurde die wässrige Suspension nach Homogenisierung im Ultraschallbad mit einem Chromatographie-Zerstäuber unter Verwendung von synthetischer Luft ausgebracht.

Im Gefäßversuch wurde zur Wirkstoffapplikation eine Retuschierspritze verwendet (STEFFENS und WIENEKE, 1974).

In den Mikroökosystemen erfolgte die Zugabe des markierten Wirkstoffs Metamitron aus versuchstechnischen Gründen durch homogenes Einmischen in den vorbereiteten Boden mit Hilfe eines Küchenmixers, so daß hier ein zusätzlicher Versuchsparameter auftritt, der bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden muß. Die Mischzeit betrug jeweils 3x3 Minuten.

Bei den Untersuchungen zum Abbauverhalten des Wirkstoffs Metamitron in Anlehnung an das BBA-Merkblatt Nr. 36 wurde die Suspension mit Hilfe einer Pipette gleichmäßig auf die Bodenoberfläche verteilt, um in bezug auf die Applikationstechnik mit den Freilandversuchen vergleichbare Ausgangsbedingungen zu schaffen.

Im Abbauversuch unter Laborbedingungen mit Methabenzthiazuron wurde als zusätzliche Versuchsfrage der Einfluß der Applikationstechnik auf den Abbau von Methabenzthiazuron im Boden aufgenommen und die Suspension sowohl auf die Bodenoberfläche aufgebracht als auch entsprechend der Vorschrift (WEINMANN und SCHINKEL, 1976) in den Boden eingemischt.

Bei den Versuchen zur Verlagerung von [phenyl-UL- ^{14}C] Metamitron und [carbonyl- ^{14}C] Methabenzthiazuron in standardisierten Bodensäulen wurde die Suspension nach Vorschrift auf die Bodenoberfläche der gefüllten Glassäulen (Innendurchmesser: 5 cm) aufgetropft.

4.6 Beschreibung und Anlage der Versuchseinheiten

Bei der Versuchsanlage mußte ein Kompromiß geschlossen werden zwischen der zur statistischen Auswertung notwendigen Zahl von Wiederholungen und einem vertretbaren Einsatz an Radioaktivität. Die im Folgenden verwandten Bezeichnungen der Einzelversuche, Versuchsgefäße und Varianten sind in bezug auf den Wirkstoff Metamitron den Tabellen 2a und 2b zu entnehmen, für den Wirkstoff Methabenzthiazuron sind sie in den Tabellen 3a und 3b zusammengefaßt.

Mit Ausnahme der 1 m² Lysimeter standen für alle Versuche mindestens zwei Wiederholungen zur Verfügung (Tab. 4, 5), so daß eine statistische Verrechnung mit Mehrfaktorenmodellen unter Miteinbeziehung der auftretenden Wechselwirkungen möglich war. Bezüglich der Bestandespflege wurde versucht, die landwirtschaftlichen Rahmenbedingungen in allen Freilandversuchen gleich zu halten (Tab. 6, 7a, 7b). An dieser Stelle sei angemerkt, daß der Düngungsaufwand und die Pflegemaßnahmen in den Gefäßversuchen, bedingt durch die Gefäßgröße, höher waren als in den Lysimetern und den Feldparzellen.

4.6.1 Feldversuche

Die Abmessungen der Parzellen der beiden in Merzenhausen/Jülich angelegten Feldversuche betrugen jeweils 12.5 x 2 m. Für Metamitron wurden drei Aufwandmengen, entsprechend 5, 7 und 10 kg Goltix/ha verwendet, für Methabenzthiazuron wurden die Aufwandmengen 2, 3 und 4 kg Tribunil/ha eingesetzt.

Für die Spritzungen wurden nahezu windstille Tage gewählt, so daß von einer verlustminimierten Applikation ausgegangen werden kann. Die Voraufspritzung von Metamitron erfolgte am 22.04.1983 und die Nachaufspritzung von Methabenzthiazuron am 12.04.1984. Die applizierten Metamitron-Mengen sind aus Tabelle 8a (S. 43) zu entnehmen, die applizierten Methabenzthiazuron-Mengen aus Tabelle 8b (S. 44).

Tabelle 2a : Kennzeichnung der Versuchseinheiten mit Metamitron.
Versuche mit Zuckerrüben.

Versuchsart	Versuchseinheit	Aufwandmenge Goltix [kg/ha]	Wiederholung
Feldversuch	A 1	5	1
	A 2	5	2
	A 3	7	1
	A 4	7	2
	A 5	10	1
	A 6	10	2
	A 7	Kontr.	1
	A 8	Kontr.	2
Lysimeter 1)	B 1	5	1
	B 7	Kontr.	2
Lysimeter 2)	B 2	5	1
	B 3	5	2
	B 4	10	1
	B 5	10	2
	B 6	Kontr.	1
Gefäß- versuch	C 1	5	1
	C 2	5	2
	C 3	5	3
	C 4	5	4
	C 5	7	1
	C 6	7	2
	C 7	7	3
	C 8	7	4
	C 9	10	1
	C10	10	2
	C11	10	3
	C12	10	4
	C13-C16	Kontr.	1-4

1): eingefüllter Krumenboden (45 cm Füllhöhe)

2): ungestörtes Bodenprofil (85 cm Profiltiefe)

Tabelle 2b: Kennzeichnung der Versuchseinheiten mit Metamitron

Versuchsart	Versuchseinheit	Aufwandmenge		Wiederholung
		Goltix [kg/ha]	Metamitron [mg/kg] Boden	
Mikroökosystemversuch	D 1	5	5	1
	D 2	5	5	2
	D 3	5	5	3
	D 4	5	5	4
	D 5	7	7	1
	D 6	7	7	2
	D 7	7	7	3
	D 8	7	7	4
	D 9	10	10	1
	D10	10	10	2
	D11	10	10	3
	D12	10	10	4
	D13-D16	Kontr.	-	1-4
Abbautest in Anl. an Merkbl. Nr 36, Freilandvariante	E 1	5	5	1
	E 2	5	5	2
	E 3	5	5	3
	E 4	5	5	4
	E 5	10	10	1
	E 6	10	10	2
	E 7	10	10	3
	E 8	10	10	4
	E 9-E10	Kontr.	-	-
Abbautest in Anl. an Merkbl. Nr. 36, Laborvariante	F 1	5	5	1
	F 1	5	5	2
	F 3	5	5	3
	F 4	5	5	4
	F 5	10	10	1
	F 6	10	10	2
	F 7	10	10	3
	F 8	10	10	4
	F 9-F10	Kontr.	-	-
Leaching nach Merkblatt Nr. 37	G 1	5	5	1
	G 2	5	5	2
	G 3	10	10	1
	G 4	10	10	2
	G 5	Kontr.	-	-

Tabelle 3a: Kennzeichnung der Versuchseinheiten mit Methabenzthiazuron. Versuche mit Winterweizen.

Versuchsart	Versuchseinheit	Aufwandmenge Tribunil [kg/ha]	Wiederholung
Feldversuch	K 1	2	1
	K 2	2	2
	K 3	3	1
	K 4	3	2
	K 5	4	1
	K 6	4	2
	K 7	Kontr.	1
	K 8	Kontr.	2
Lysimeter 1)	L 1	2	
Lysimeter 2)	L 2	2	1
	L 3	2	2
	L 4	4	1
	L 5	4	2
	L 6	4	3
Gefäßversuch	M 1	2	1
	M 2	2	2
	M 3	2	3
	M 4	2	4
	M 5	3	1
	M 6	3	2
	M 7	3	3
	M 8	3	4
	M 9	4	1
	M10	4	2
	M11	4	3
	M12	4	4
	M13-C16	Kontr.	1-4

1): eingefüllter Krumenboden (45 cm Füllhöhe)

2): ungestörtes Bodenprofil (110 cm Profiltiefe)
mit der Randparzelle als Kontrolle

Tabelle 3b: Kennzeichnung der Versuchseinheiten mit Methabenzthiazuron (MBT). Standardversuche ohne Pflanzen unter kontrollierten Bedingungen.

Versuchsart	Versuchseinheit	Aufwandmenge Tribunil [kg/ha]		MBT [mg/kg] Boden	Wiederholung
Abbautest in Anl. Q 1 an Merkbl. Nr. 36	Q 1	2		2	1
	Q 1	2		2	2
	Q 3	2		2	3
	Q 4	2		2	4
	Q 5	4		4	1
	Q 6	4		4	2
	Q 7	4		4	3
	Q 8	4		4	4
	Q 9-Q10	Kontr.		-	-
Leaching nach Merkbl. Nr. 37	R 1	2		-	1
	R 2	2		-	2
	R 3	4		-	1
	R 4	4		-	2
	R K	Kontr.		-	-

Tabelle 4 : Übersichtsplan für die mit Metamitron angelegten Versuche.

Versuchsart	Aufwandmenge Goltix				Kontrollen
	5 kg/ha	7 kg/ha	10kg/ha		
Feldversuch	A 1 A 2	A 3 A 4	A 5 A 6	A 7 A 8	
Lysimeter (eingefüllt)	B 1			B 7	
Lysimeter (ungestört)	B 2 B 3		B 4 B 5	B 6	
Gefäßversuch	C 1 C 2 C 3 C 4	C 5 C 6 C 7 C 8	C 9 C 10 C 11 C 12	C 13 C 14 C 15 C 16	
Mikroökosysteme	D 1 D 2 D 3 D 4	D 5 D 6 D 7 D 8	D 9 D 10 D 11 D 12	D 13 D 14 D 15 D 16	
Abbauteil/Freil.	E 1 E 2 E 3 E 4		E 5 E 6 E 7 E 8	E 9 E 10	
Abbauteil/Labor	F 1 F 2 F 3 F 4		F 5 F 6 F 7 F 8	F 9 F 10	
Leachingtest	G 1 G 2		G 3 G 4	G 5	

Tabelle 5: Übersichtsplan für die mit Methabenzthiazuron angelegten Versuche.

Versuchsart	Aufwandmenge Tribunil				Kontrollen
	2 kg/ha	3 kg/ha	4 kg/ha		
Feldversuch	K 1 K 2	K 3 K 4	K 5 K 6	K 7 K 8	
Lysimeter (eingefüllt)	L 1				
Lysimeter (ungestört)	L 2 L 3		L 4 L 5 L 6	Parzelle	
Gefäßversuch	M 1 M 2 M 3 M 4	M 5 M 6 M 7 M 8	M 9 M 10 M 11 M 12	M 13 M 14 M 15 M 16	
Abbauversuch	Q 1 Q 2 Q 3 Q 4		Q 5 Q 6 Q 7 Q 8	Q 9 Q 10	
Leachingtest	R 1 R 2		R 3 R 4	R K	

Tabelle 6: Versuche mit Metamitron, 1983:

Zufuhr an Hauptnährstoffen und Pflanzenschutzmaßnahmen.

Maßnahme	Feldversuch [Datum]	Lysimeter [Datum]	Gefäßversuch [Datum]
Saat	Kawevera 19.04.	Kawevera 29.04	Kawevera 21.04.
Goltix- Applikation	22.04	05.05.	26.04.
Feldaufgang	02.05.	09.05.	02.05.
Grund- düngung je ha	3.2dt Harnst. 12 dt Thomasph. 9 dt 50er Kali 16 dt Branntk. 03.03.	3.2dt Harnst. 12 dt Thomasph. 9 dt 50er Kali 16 dt Branntk. 04.03.	3.2dt Harnst. 12 dt Thomasph. 9 dt 50er Kali 16 dt Branntk. 04.03.
Zusatz- düngung je Gefäß			2 g KAS/Gef. 2 g KAS/Gef. 22.06. 18.07.
Pflanzen- schutzmaß- nahmen	Ro-Neet 1.33 l/ha Metasystox 0.8 l/ha 21.04. 11.08.	Ro-Neet 1.33 l/ha Metasystox 0.8 l/ha 21.04. 11.08.	Ro-Neet 1.33 l/ha Metasystox 0.8 l/ha Morestan 0.5 kg/ha Morestan 0.5 kg/ha 21.04. 11.08. 18.08. 24.08.

Tabelle 7a: Versuche mit Methabenzthiazuron, 1984:
Zufuhr an Hauptnährstoffen.

	Feldversuch	Lysimeterversuch	Gefäßversuch
	[kg/ha]	[kg/ha]	[kg/ha]
N	180.2	180.2	578.5
P ₂ O ₅			126.7
K ₂ O			179.0
MgO			16.5

Tabelle 7b: Versuche mit Methabenzthiazuron, 1984:
Pflanzenschutzmaßnahmen.

Maßnahme	Menge	Feldversuch	Lysimeter	Gefäße
	[l/ha]	Zeitpunkt der Spritzung		
Corbel	1.0	10.5.	29.5.	29.5
	1.5	31.5.	05.6.	05.6.
	0.5	20.6.	27.6.	25.6.
U 46	1.5	31.5.	31.5.	31.5.
Desmel	0.5		18.6.	18.6
	0.5		18.7.	
Demicron 20	0.6	20.6.	27.6.	25.6.
Orthodifu- latan	2.5	20.6	27.6	25.6.
Metasystox R	0.8		18.7.	

4.6.2 Lysimeterversuche

Für die Versuche standen verschiedene Bautypen zur Verfügung: Die Untersuchungen mit $[3-^{14}\text{C}]$ Metamitron wurden in einem Lysimeter mit 1 m² Oberfläche (83 cm x 125 cm) und vier Lysimetern mit 0.5 m² Oberfläche (71 cm x 71 cm) durchgeführt, die oberirdisch im Freilandüberwachungsbereich des Instituts aufgestellt waren. Der 0.5 m² Lysimeter ist ein quadratisches Gefäß aus V₂A-Stahl, das einen 85 cm tiefen ungestörten Bodenkern enthält. Der 1 m² Lysimeter ist bis zu einer Tiefe von 45 cm mit Krumenboden gefüllt (FÜHR et al., 1975; STEFFENS und WIENEKE, 1978). In der Mitte des Lysimeters befindet sich ein Kontrollzylinder mit einer Oberfläche von 400 cm². Die darin wachsende, nicht mit $[3-^{14}\text{C}]$ Metamitron behandelte Pflanze dient der Reassimilationskontrolle. Durch einen Auslauf im Gefäßboden ist bei beiden Bautypen das Auffangen von Perkolat möglich (Abb. 2, 3). Die vier Lysimeter mit ungestörten Bodenkernen wurden im Quadratverband aufgestellt, in dessen Mitte sich als Kontrolle ein 0.25 m² Lysimeter ohne Goltix-Behandlung befand. Beide Bautypen sind mit einem Wärmeschutz zusätzlich ummantelt, um seitliche Witterungseinflüsse auf den Boden zu minimieren.

$[3-^{14}\text{C}]$ Metamitron wurde auf die 0.5 m² Lysimeter entsprechend den Aufwandmengen 5 und 10 kg Goltix/ha in zwei Wiederholungen gespritzt. Der 1 m² Lysimeter wurde mit $[3-^{14}\text{C}]$ Metamitron entsprechend der Aufwandmenge 5 kg Goltix/ha behandelt (Tab. 4). Die Applikation der Suspension erfolgte jeweils mit Hilfe einer Spritzkabine, die innen mit Filterpapier ausgekleidet war. So konnte Abdrift in die Umwelt vermieden werden und die auftretenden Verluste an ¹⁴C-Aktivität durch Extraktion und Veraschung des Filterpapiers quantifiziert werden. Als Folge der Abdrift ergaben sich geringfügige Schwankungen der Aufwandmengen. Die berechneten Bezugswerte für die Lysimeter sind in Tab. 8a aufgeführt.

Für die 1984 mit $[\text{carbonyl-}^{14}\text{C}]$ Methabenzthiazuron durchgeführten Versuche wurde einmal der schon oben beschriebene 1 m² Lysimeter verwendet. Dazu kamen fünf neu entwickelte 0.5 m² Lysimeter. Bei diesem Bautyp handelt es sich um in die Erde eingelassene Gefäße, die bis zu einer Tiefe von 110 cm ein ungestörtes Bodenpro-

Abb. 2: Lysimeter mit ungestörtem Bodenprofil.

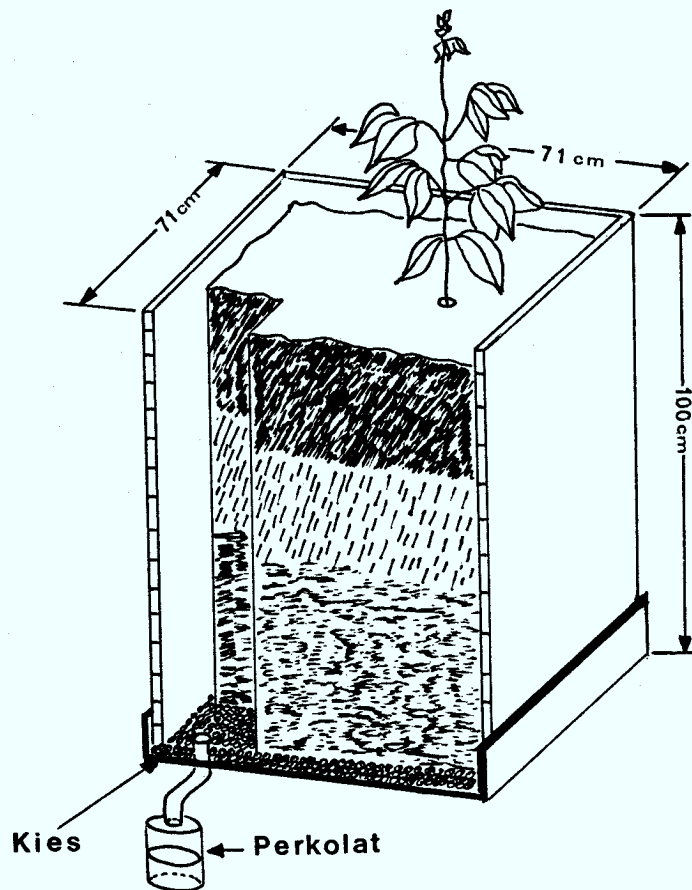


Abb. 3: Lysimeter mit eingefülltem Krümenboden.

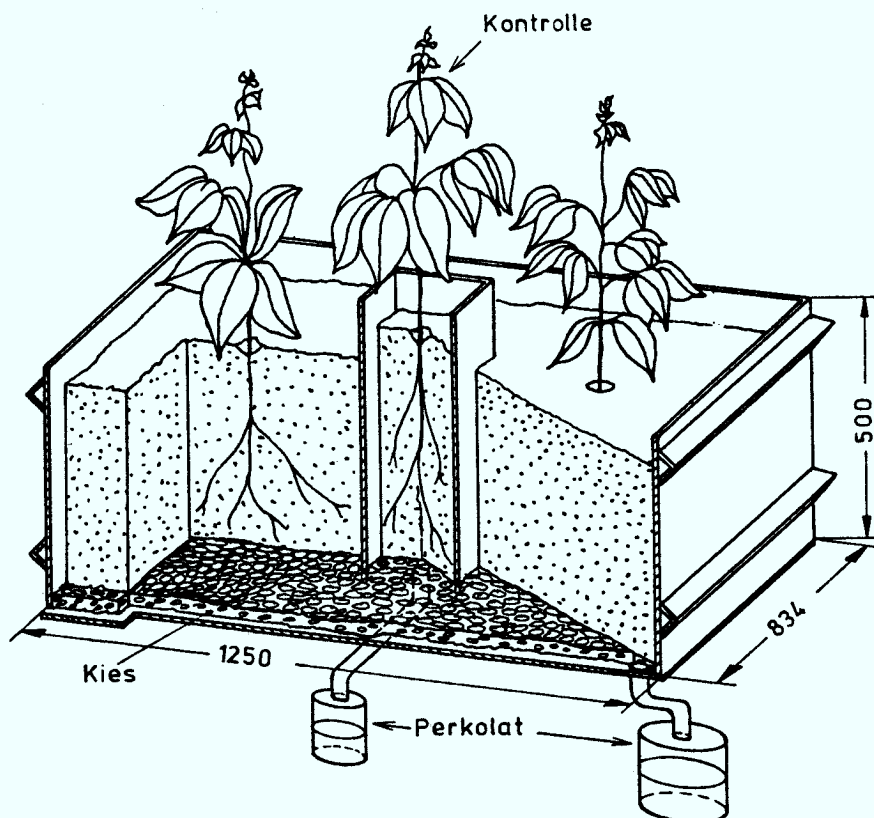


Tabelle 8a: Übersicht über die im Feldversuch und in den Lysimetern eingesetzten Aufwandmengen an Metamitron (MAT) und ¹⁴C-Aktivität.

Versuchs- einheit	Versuchs- fläche [m ²]	Aufwandmenge Goltix [kg/ha]	Applizierte Wirkstoffmenge MAT [mg]	¹⁴ C-Aktivität [kBq]	Spez. Radioakt. d. Wirkstoffs [kBq/mg]
Feldversuch -----					
A 1+A 2	25	5	8750	-	-
A 3+A 4	"	7	12250	-	-
A 5+A 6	"	10	17500	-	-
Lysimeter -----					
B 1	1	5	338.5	27249.4	80.5
B 2	0.5	5	168.3	15469.9	91.9
B 3	"	"	168.9	15539.8	92.0
B 4	"	10	334.9	15409.6	46.0
B 5	"	"	342.6	15760.5	46.0

Tabelle 8b: Übersicht über die im Feldversuch und in den Lysimetern eingesetzten Aufwandmengen an Methabenzthiazuron(MBT) und ¹⁴C-Aktivität.

Versuchs- einheit	Versuchs- fläche [m ²]	Aufwandmenge Tribunil [kg/ha]	Applizierte Wirkstoffmenge MBT [mg]	¹⁴ C-Aktivität [kBq]	Spez. Radioakt. d. Wirkstoffs [kBq/mg]
Feldversuch -----					
K 1+K 2	25	2	3500	-	-
K 3+K 4	"	3	5250	-	-
K 5+K 6	"	4	7000	-	-
Lysimeter -----					
L 1	1	2	136.8	36445.2	266.4
L 2	0.5	2	68.3	18203.6	266.5
L 3	"	"	67.9	18093.0	266.5
L 4	"	4	136.4	18167.4	133.2
L 5	"	"	136.9	18241.1	133.2
L 6	"	"	137.6	109815.7	798.1

fil enthalten (STEFFENS und FÜHR, 1986). Die Lysimeter sind von einem Feldausschnitt umgeben, der als Kontrollparzelle dient. Durch einen Siebboden gelangt das anfallende Perkolat in einen Sicherheitsbehälter aus V₂A-Stahl, der den Bodenkern als zweiten Schutzmantel umgibt. Die Gewinnung des anfallenden Sickerwassers ist durch Absaugen mit Hilfe einer Pumpe problemlos möglich. [carbonyl-¹⁴C]Methabenzthiazuron wurde in dem oberirdisch aufgestellten Lysimeter mit der Aufwandmenge entsprechend 2 kg Tribunil/ha eingesetzt. In den im Boden eingelassenen Lysimetern wurden die Aufwandmengen 2 und 4 Kg Tribunil/ha verwandt (Tab. 5, S. 38). Die Applikation erfolgte am 11.04.1984 in der gleichen Weise wie schon für Metamitron beschrieben. Die berechneten Bezugswerte für die Lysimeter sind in Tabelle 8b aufgeführt.

4.6.3 Gefäßversuche

Bei dem Gefäß (Pflanzenkulturgefäß System Kick- Brauckmann) handelt es sich um einen doppelwandigen Behälter aus PE-Kunststoff (Abb. 4, S. 48) mit einem Fassungsvermögen von 8 kg Trockenboden (gesiebt auf ≤ 5 mm) und einer Nutzfläche von 363 cm².

[3-¹⁴C]Metamitron wurde entsprechend den Aufwandmengen 5, 7 und 10 kg Goltix/ha gespritzt. Wie bei den Lysimetern konnten durch Verwenden einer mit Filterpapier ausgekleideten Spritzkabine die geringen Verluste an ¹⁴C-Aktivität als Folge der Abdrift ermittelt werden, so daß sich die in Tab. 9a aufgeführten Ausgangswerte ergeben.

[carbonyl-¹⁴C]Methabenzthiazuron wurde entsprechend den Aufwandmengen 2, 3 und 4 kg Tribunil/ha eingesetzt. Die Applikation erfolgte am 20.03.1984. Die applizierten Wirkstoff- und Radioaktivitätsmengen sind in Tabelle 9b aufgeführt. Die Versuche wurden als Blockversuch mit vierfacher Wiederholung angelegt, wobei jeder Block ein Kontrollgefäß ohne den Wirkstoff enthielt (Tab. 5, S. 38).

Während des Versuchszeitraums wurde der tägliche Wasserverlust durch Wägung ermittelt und die Bodenfeuchte mit deionisiertem Wasser auf anfangs 55 später ca. 60% der maximalen Wasserkapazität eingestellt. Dabei wurde das Wasser vorsichtig von oben zugegeben und bei großen Mengen über 500 ml/Tag auch von unten angestaut. Die Gefäße standen im Überwachungsbereich des Freiland-

Tabelle 9a: Übersicht über die im Gefäßversuch eingesetzten Aufwandsmengen an Metamitron (MAT) und ¹⁴C-Aktivität.

Versuchs- einheit	Versuchs- fläche [cm ²]	Aufwandsmenge Goltix [kg/ha]	Applizierte Wirkstoffmenge MAT [mg]	¹⁴ C-Aktivität [kBq]	Spez. Radioakt. d. Wirkstoffs [kBq/mg]
C 1	363	5	12.2	828.1	67.8
C 2	"	"	12.1	822.8	"
C 3	"	"	11.8	799.7	"
C 4	"	"	12.1	816.7	"
C 5	"	7	16.9	813.5	48.1
C 6	"	"	17.1	823.4	"
C 7	"	"	16.9	812.5	"
C 8	"	"	17.2	826.0	"
C 9	"	10	23.8	811.5	34.2
C10	"	"	24.3	830.4	"
C11	"	"	24.2	825.7	"
C12	"	"	24.3	830.4	"

Tabelle 9b: Übersicht über die im Gefäßversuch eingesetzten
Aufwandsmengen an Methabenzthiazuron(MBT) und ¹⁴C-Aktivität.

Versuchs- einheit	Versuchs- fläche [cm ²]	Aufwandsmenge Tribunil [kg/ha]	Applizierte Wirkstoffmenge MBT [mg]	¹⁴ C-Aktivität [kBq]	Spez. Radioakt. d. Wirkstoffs [kBq/mg]
M 1	363	2	4.8	1409.7	295.6
M 2	"	"	4.8	1420.8	"
M 3	"	"	4.7	1394.9	"
M 4	"	"	4.7	1391.2	"
M 5	"	3	7.1	1424.5	199.9
M 6	"	"	7.3	1457.8	"
M 7	"	"	7.1	1409.7	"
M 8	"	"	6.9	1383.8	"
M 9	"	4	9.6	1435.6	149.0
M10	"	"	9.4	1394.9	"
M11	"	"	9.5	1413.4	"
M12	"	"	9.3	1387.5	"

Abb. 4: Versuchsgefäß nach Kick-Brauckmann für Gewächshaus- und Freilandversuche.

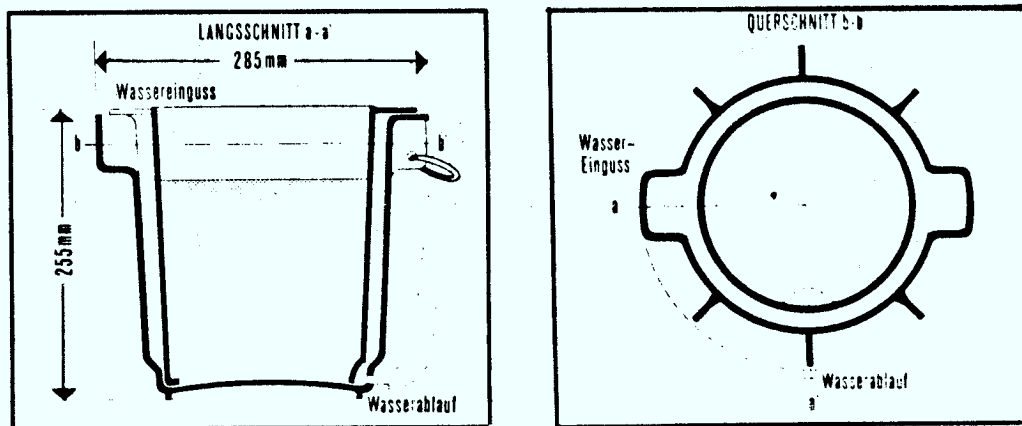
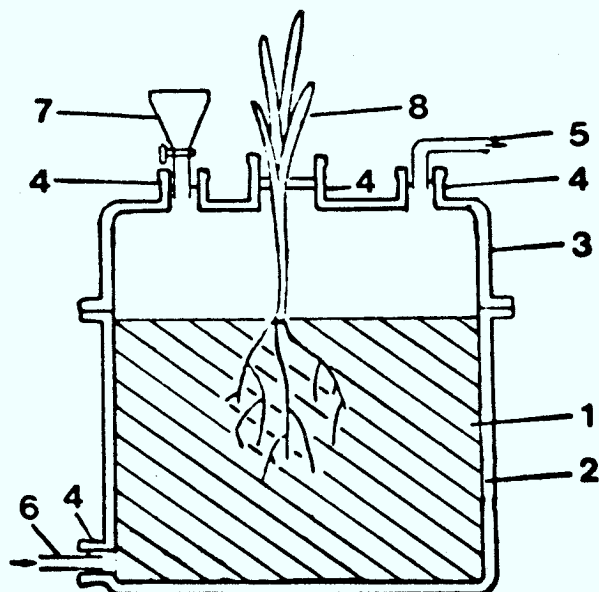


Abb. 5: Mikroökosystem nach Führ/Mittelstaedt für Versuche mit Pflanzen.



- 1) eingefüllter Boden
- 2) Glasgefäß
- 3) Glasdeckel
- 4) Schraubanschlüsse
- 5) Abluft
- 6) Zuluft
- 7) Bewässerung
- 8) Pflanze

versuchsgeländes des Instituts und waren durch die Überdachung mit einer hoch lichtdurchlässigen Spezialfolie (Fa. Kalle, Typ Hostaflon ET) vor Regen geschützt.

4.6.4 Mikroökosystemversuch

Hierbei handelt es sich um ein auf den Außenseiten mit lichtundurchlässiger Folie beklebtes zweiteiliges Glasgefäß (MITTELSTAEDT und FÜHR, 1975) (Abb. 5). Es ermöglicht einen luftdichten Abschluß des Wurzelraums. Eine Pumpe (Fa. Leybold-Heraeus, Typ Minni A) saugt zur Belüftung des Mikroökosystems CO_2 -freie Luft durch einen perforierten Glasring gleichmäßig durch den Boden. Durch einen Luftaustritt im Deckel gelangt die Luft nach Passieren einer leeren Waschflasche, die als Sicherheitsbehälter dient, in eine zweite Flasche, die mit 75 ml 1N NaOH gefüllt ist. Entstehendes CO_2 aus Boden- und Wurzelatmung sowie $^{14}\text{CO}_2$ als Endprodukt der Mineralisierung des Triazinring-Kohlenstoffs werden als Natriumcarbonat gebunden. Der Luftdurchsatz beträgt ca. 8-10 l/h.

Bei diesem Laborversuch wurden für Metamitron drei Wirkstoffkonzentrationen entsprechend den Aufwandmengen 5, 7 und 10 kg Goltix/ha verwendet. Die Berechnung der Wirkstoffmenge je Mikroökosystem erfolgte dabei über das Bodengewicht des oberen 5 cm Krumboden, für den eine spezifische Wichte von $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ zugrunde gelegt wurde, so daß sich die in Tabelle 10 aufgeführten Applikationswerte ergaben.

Der Versuch wurde als Block in vierfacher Wiederholung mit jeweils einem Kontrollgefäß ohne Wirkstoffbehandlung angelegt. Pro Gefäß wurden 1.5 kg gesiebter Boden ($\leq 2 \text{ mm}$) eingesetzt, dem der ^{14}C -markierte Wirkstoff in der in Kap. 4.5 (S. 30) beschriebenen Weise zugesetzt wurde. Nach Einfüllen des so vorbereiteten Bodens wurden in jedes Gefäß vier Zuckerrübenpflanzen im Zweiblattstadium in die Glastuben des Deckels eingesetzt und mit einem dauerplastischen Kitt (Fa. Bostik, Typ Prestik) abgedichtet. Durch den regelmässigen Wechsel der Waschflaschen war die Bestimmung der gebundenen $^{14}\text{CO}_2$ -Mengen pro Zeiteinheit möglich, so daß bei Versuchsende eine vollständige Bilanz der eingesetzten Radioaktivität erstellt werden konnte. Durch Wägung der Gefäße

Tabelle 10: Übersicht über die in den Mikroökosystemen, den Abbauteests in Anlehnung an BBA-Merkblatt Nr. 36 und im Leachingversuch nach BBA-Merkblatt Nr. 37 eingesetzten Aufwandmengen an Metamitron (MAT) und ¹⁴C-Aktivität.

Versuchs- einheit	Aufwandmenge Goltix (kg/ha)	Applizierte Wirkstoffmenge MAT (mg)	¹⁴ C-Aktivität (kBq)	Spez. Radioakt. d. Wirkstoffs (kBq/mg)
Mikroökosysteme				
D 1-D 4	5	7.4	151.1	20.4
D 5-D 8	7	10.4	154.6	14.9
D 9-D12	10	14.9	154.0	10.3
Abbautest, Freilandvariante				
E 1-E 4	5	0.5	230.1	460.2
E 5-E 8	10	1.0	230.1	230.1
Abbautest, Laborvariante				
F 1-F 4	5	0.5	77.0	154.0
F 5-F 8	10	1.0	77.0	77.0
Leachingversuch				
G 1-G 2	5	0.7	377.4	539.1
G 3-G 4	10	1.4	377.4	269.6

in regelmäßigen Abständen (1x täglich) konnte der Wasserverlust ermittelt und die Bodenfeuchte auf ca. 65% der maximalen Wasserkapazität mit deionisiertem Wasser neu eingestellt werden.

Wegen der unterirdischen Bestockung des Winterweizens konnten die Mikroökosysteme nicht in die Versuchsreihe mit [carbonyl- ^{14}C]Methabenzthiazuron einbezogen werden.

4.6.5 Abbauprobversuche in Anlehnung an BBA-Merkblatt Nr. 36

In Anlehnung an die Vorschrift von WEINMANN und SCHINKEL (1976) wurden diese Laborversuche mit den Aufwandmengen entsprechend 5 und 10 kg Goltix/ha bzw. 2 und 4 kg Tribunil/ha in vier Wiederholungen angelegt. Die Berechnung der Wirkstoffmenge je Versuchsgefäß erfolgte, wie bereits für den Mikroökosystemversuch beschrieben, so daß sich die in den Tabellen 10 und 11 aufgeführten Applikationswerte ergeben.

Jeweils 100 g Boden (≤ 2 mm) wurden in 250 ml Erlenmeyerkolben gefüllt und die radioaktiv markierten Wirkstoffe in der in Kapitel 4.5 (S. 30) beschriebenen Weise zugesetzt. Der vollständige Versuchsaufbau zum Auffangen des entstehenden $^{14}\text{CO}_2$ erlaubte, wie bereits in Kap. 4.6.4 (S. 49) für die Mikroökosysteme beschrieben, auch hier eine vollständige ^{14}C -Bilanz. Während des Versuchs wurde eine konstante Bodentemperatur von 22°C eingehalten und die Bodenfeuchte mit deionisiertem Wasser in regelmäßigen Abständen auf 50% WK_{max} eingestellt.

In gleicher Weise wurde ein Parallelversuch unter Verwendung von [3- ^{14}C]Metamitron unter Freilandbedingungen angesetzt. Die Erlenmeyerkolben wurden dabei bis zum Hals in den Boden eingegraben. Somit war diese Freilandvariante den schwankenden Bodentemperaturen ausgesetzt, während die Bodenfeuchte durch regelmäßige Wägung auf ca. 50% WK_{max} eingestellt wurde. Der Abbauprob begann gleichzeitig mit den übrigen Freilandversuchen im Jahr 1983, um hier einen direkten Vergleich zu ermöglichen.

Die Gesamtdauer der Versuche zum Abbauprob betrug für [3- ^{14}C]Metamitron 100 Tage, bei den entsprechenden Untersuchungen mit [carbonyl- ^{14}C]Methabenzthiazuron erstreckte sich der Versuchszeitraum über 124 Tage.

Tabelle 11: Übersicht über die im Abbauersuch in Anlehnung an BBA-Merkblatt Nr. 36 und im Leachingversuch nach BBA-Merkblatt Nr. 37 eingesetzten Aufwandmengen an Methabenzthiazuron(MBT) und ¹⁴C-Aktivität.

Versuchs- einheit	Aufwandmenge Tribunil [kg/ha]	Applizierte Wirkstoffmenge MBT [mg]	¹⁴ C-Aktivität [kBq]	Spez. Radioakt. d. Wirkstoffs [kBq/mg]
Q 1-Q 4	Abbauersuch ----- 2	0.20	354.6	1773.0
Q 5-Q 8	4	0.40	347.7	869.3
R 1-R 2	Leachingversuch ----- 2	0.25	378.1	1512.4
R 3-R 4	4	0.51	620.1	1215.9

4.6.6 Leachingversuche nach BBA-Merkblatt Nr. 37

Die Laborversuche zum Verlagerungsverhalten der beiden Wirkstoffe wurden nach der Vorschrift des BBA-Merkblatts Nr. 37 durchgeführt (ANONYM, 1980). Gesiebter Boden (≤ 1 mm) wurde mit Hilfe eines Laborrüttlers 30 cm hoch in Glassäulen mit 5 cm Innendurchmesser eingefüllt und mit deionisiertem Wasser gesättigt. Danach wurde [phenyl-UL- ^{14}C]Metamitron, entsprechend den Aufwandmengen 5 und 10 kg Goltix/ha, und [carbonyl- ^{14}C]Methabenzthiazuron, entsprechend den Aufwandmengen 2 und 4 kg Tribunil/ha, auf die Oberfläche aufgebracht und anschließend eine 48-stündige Dauerberegnung mit 383 ml deionisiertem Wasser, entsprechend 200 mm Niederschlag, simuliert. Die applizierten Wirkstoffmengen und die eingesetzte Radioaktivität sind den Tabellen 10 und 11 zu entnehmen.

4.7 Probenahme

4.7.1 Metamitron

Um Anhaltspunkte über die Dynamik der Abbau- und Verlagerungsprozesse im Boden zu gewinnen, wurden über den gesamten Versuchszeitraum hinweg bis zu drei Bodenproben aus den einzelnen Versuchen genommen. Das Kriterium zur Festlegung der einzelnen Termine war dabei der Entwicklungsstand der Zuckerrüben in den Versuchseinheiten. So wurde im 6- bis 8-Blattstadium der Pflanzen die erste Probe entnommen. Es folgte ein Zwischenerntetermin, entsprechend dem Zeitpunkt der ersten Proberodung, etwa 115 Tage nach Applikation. Die dritte Bodenprobenahme wurde dann zum Zeitpunkt der Zuckerrübenernte Anfang Oktober durchgeführt. Bedingt durch unterschiedliche Saat- und Applikationstermine in den Freilandversuchen, aber auch durch die unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeit der Zuckerrüben ergaben sich - bezogen auf die jeweilige Versuchsdauer in Tagen nach Applikation gerechnet - Unterschiede, so daß sich die Probenahme in den verschiedenen Versuchseinheiten jeweils über den Zeitraum von einigen Tagen erstreckte.

Tabelle 12: Saat- und Applikationstermine der Freilandversuche sowie Probenahmetermine aller Versuchseinheiten mit Metamitron.

Versuchsart	Saat [Datum]	Goltix-Applikation [Datum]	Probenahmen [Tage nach Applikation]
Feldversuch	19.04.	22.04.	53 122 171
Lysimeter	29.04.	05.05.	41 110 160
Gefäßversuch	21.04	26.04	48 170
Mikroökosysteme			22 42
Abbautest/Freil.		10.05	50 100
Abbautest/Labor			50 100

Da im Gefäßversuch nur begrenzt Boden zur Verfügung stand, wurde hier auf den Zwischenerntetermin verzichtet. Bei den Abbauversuchen wurden 50 Tage nach Applikation jeweils zwei Wiederholungen pro Aufwandmenge zur Analyse entnommen und nach 100 Tagen der gesamte Versuch beendet, etwa zum Zeitpunkt der 2. Probenahme der Freilandversuche.

In bezug auf die Probenahme stellen die Mikroökosysteme einen Sonderfall dar. Hier fielen Pflanz- und Applikationstermin zusammen, so daß die Rüben schon 22 Tage nach Versuchsbeginn das 6- bis 8-Blattstadium erreichten. Drei Wiederholungen jeder Aufwandmenge wurden deshalb zu diesem Zeitpunkt aus dem Versuch genommen, um die Vergleichbarkeit mit den anderen Versuchen im Hinblick auf das Wachstumsstadium zu gewährleisten. Um aber auch eine Anbindung an die erste Probenahme aus den anderen Versuchen in bezug auf die Zeitdauer nach der Wirkstoff-Applikation zu ermöglichen, wurden die restlichen Gefäße nach 42 Tagen beerntet und der gesamte Versuch beendet. Die Tabelle 12 gibt eine umfassende Übersicht.

Auch der Umfang der Probenahme richtete sich nach der jeweiligen Versuchseinheit:

Die Bodenproben auf dem Feld und in den Lysimetern wurden mit einem 1 m Bohrstock mit 2.14 cm Durchmesser genommen; in den Gefäßen wurde ein 30 cm Handbohrer mit 1.6 cm Durchmesser verwendet. Im Mikroökosystemversuch und in den beiden Abbautests in Anlehnung an das BBA Merkblatt Nr. 36 wurde jeweils die gesamte Bodenmenge aus den Versuchsgefäßen entnommen.

Die Einstiche zur Entnahme der Bodenproben wurden zufällig in den Versuchseinheiten verteilt. Dabei richtete sich die Menge der Einstiche nach der Größe des Versuchsgefäßes:

Feldversuch		20 Einstiche pro Termin			
1	m ² Lysimeter	10	"	"	"
0.5	m ² "	5	"	"	"
Gefäßversuch		3	"	"	"

Um das Verlagerungsverhalten des Wirkstoffs und der Radioaktivität in qualitativer und quantitativer Hinsicht zu erfassen, wurden die Bohrstockproben jeweils in folgende Bodenschichten unterteilt:

Feldversuch: 0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm

Lysimeter: 0- 5 cm, 5-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm

Gefäße: 0- 5 cm, 5-10 cm, 10-20 cm

Leaching nach Merk-

blatt Nr. 37: 0-2.5 cm, 2.5-5 cm, 5-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm

Die Bodenproben wurden in Plastiktüten gefüllt, verschweißt und bis zur Aufarbeitung in einem Kühlschrank bei +3° C gelagert, da nach Angaben von JARCZYK (pers. Mitteilung) bei einer Aufbewahrung bei -18° C negative Auswirkungen auf die Extrahierbarkeit des Metamitron und Desamino-Metamitron beobachtet wurden.

4.7.2 Methabenzthiazuron

Da aus der Literatur (Kap. 4.2, S. 25) ein langsamer Abbau von Methabenzthiazuron im Boden bekannt ist, wurden nur zu einem Zeitpunkt Bodenproben entnommen. Für die Praxis ist wichtig, wie sich die Rückstandssituation von Pflanzenschutzmitteln zum Zeitpunkt der Ernte darstellt. Deshalb richtete sich der Termin dieser Bodenprobenahme nach der Abreife des Winterweizens. Abhängig vom unterschiedlichen Reifezeitpunkt wurden im Feld am 17.08. (127 Tage nach Applikation), in den Lysimetern am 22.08. (133 Tage nach Applikation) und in den Gefäßen am 08.08. (141 Tage nach Applikation) Proben gezogen. Der Abbauversuch wurde in Anlehnung daran nach 124 Tagen beendet.

Der Umfang der Probenahme richtete sich nach der jeweiligen Versuchseinheit. Hierbei wurde entsprechend der Probenahme für die Metamitron-Untersuchungen vorgegangen (Kap. 4.7.1, S. 53). Die Fraktionierung der einzelnen Proben in verschiedene Bodenschichten wich insofern von der Probenahme für Metamitron ab, da beim Feldversuch zur Erfassung des Verlagerungsverhaltens des Wirk-

stoffs und seiner Metabolite ebenfalls in die 0-5 cm- und die 5-10 cm Bodenschicht unterteilt wurde.

Die in Plastiktüten luftdicht verschweißten Proben wurden bis zur Aufarbeitung bei +3° C gelagert.

4.8 Aufbereitung des Probenmaterials

4.8.1 Homogenisierung und Bestimmung der Bodenfeuchte

Jede Bodenprobe wurde je nach Gesamtmenge und Feuchte durch Mörsern und Schütteln 5-15 Min homogenisiert. Die anschließende Bestimmung der Bodenfeuchte erfolgte durch Trocknen eines Aliquots bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz.

4.8.2 ^{14}C -Bestimmungen

Sowohl im Mikroökosystemversuch als auch in den Abbautests in Anlehnung an das Merkblatt Nr. 36 der BBA wurde das entstehende $^{14}\text{CO}_2$ kontinuierlich in einer 1 N NaOH aufgefangen. Die Natronlauge wurde zweimal wöchentlich gewechselt und je zwei Aliquots zur ^{14}C -Messung entnommen. Die darin enthaltene Radioaktivität wurde nach Versetzen der Probe mit Fertigszintillator (United Technologies Packard) in einem Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer (United Technologies Packard 460C) mit automatischer Quenchkorrektur bestimmt. Abweichungen vom gebildeten Mittelwert von weniger als 3% wurden zugelassen.

Zur Ermittlung der jeweils in der Probe vorhandenen Menge an ^{14}C -Aktivität wurde aus der homogenisierten Bodenprobe ein Aliquot entnommen, bei 30° C getrocknet und gesiebt (≤ 2 mm). Es wurden dann jeweils drei Parallelproben im Sample Oxidizer (United Technologies Packard Typ 406) verascht und die ^{14}C -Aktivität, wie bereits beschrieben, gemessen.

Die Menge an Perkolat aus den Lysimetern wurde in den Auffanggefäßen ermittelt. Aliquots wurden mit Fertigszintillator versetzt

und im Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer mit automatischer Quenchkorrektur gemessen. Um Meßfehler durch die im Freigelände des Instituts geringfügig höhere Untergrundstrahlung zu vermeiden, wurden als Korrekturwert Aliquots aus dem Perkolat der Kontrollen gemessen.

4.8.3 Extraktionen

Für die Extraktionen wurde je nach der zur Verfügung stehenden Gesamtmenge an Boden zwischen 20 und 100 g Probenmaterial verwendet. Der Boden wurde ohne vorherige Trocknung in Anlehnung an von JARCZYK (pers. Mitteilung) beschriebene Verfahren extrahiert.

4.8.3.1 Extraktion von Metamitron und Desamino-Metamitron aus Wasser und Boden und gaschromatographische Bestimmung

Die Extraktion des Bodens wurde wie folgt durchgeführt:

1. 100 g Einwaage werden mit 200 ml Aceton (f. d. Rückstandsanalyse) und 50 ml aqua dest. 1 h bei 160 U/Min geschüttelt und der Überstand in einen Scheidetrichter dekantiert.
2. Anschließend werden dem Boden 250 ml Ethylacetat (p. a.) zugegeben, 1 h geschüttelt und in den Scheidetrichter dekantiert.
3. Zuletzt werden dem Boden 250 ml Chloroform (p. a.) zugegeben, wiederum 1 h geschüttelt und der Überstand dekantiert.
4. Aus den vereinigten Lösungen wird die organische Phase durch Schütteln von der Wasserphase getrennt, die organische Phase über Na_2SO_4 (p. a.) in einem Rundkolben aufgefangen und die Wasserphase verworfen.
5. Nach Einengen im Rotationsverdampfer wird der Extrakt mit Aceton (p. a.) in Glasfläschchen überführt und bis zur Messung bei -18°C aufbewahrt.

Die Extraktionsmethode für Wasser und Perkolate gestaltete sich wie folgt:

1. Das Perkolat wird auf pH 5 angesäuert.
2. 100 g Perkolat werden in einem 500 ml Scheidetrichter dreimal gegen jeweils 100 ml Dichlormethan/Essigsäure-ethylester (8:2 Vol./Vol.) ausgeschüttelt.
3. Die Dichlormethanphase wird in einem 500 ml Rundkolben aufgefangen und am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von 40° C bis zur Trockene eingengt.
4. Der Extrakt wird mit Aceton (p. a.) in Glasfläschchen überführt und bis zur Messung bei -18° C aufbewahrt.

Die Analysen von Metamitron und Desamino-Metamitron erfolgten gaschromatographisch.

Zur Bestimmung von Desamino-Metamitron mußten die Proben zuvor methyliert werden. Dabei wird in einem Reagenzgefäß in alkalischem Medium Diazomethan gebildet, das beim Durchströmen der in einem Methanol-Diethylethergemisch aufgenommenen Probe die Reaktion mit dem Desamino-Metamitron bewirkt.

Verwendete Reagenzien:

Diethylether (p.a.)

Methanol-Diethylether (15/85) (p.a.)

Carbitol

Kalilauge (6 g/10 ml aqua dest.)

N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonamid (1 g auf 10 ml Diethylether)

N₂ als Spülgas

Die gaschromatographischen Messungen erfolgten mit einem Gerät der Firma Hewlett-Packard (Typ 5840 A) in Anlehnung an ein von JARCZYK (pers. Mitteilung) beschriebenes Verfahren unter folgenden Bedingungen:

Detektor: N-FID
Säule: Glassäule 200 cm, i. d. 2.2 mm
Füllung: 8% OV 61 auf Chromosorb W 17 W/DMCS
80/100 mesh
Säulentemperatur mit
Temperaturprogramm: Temp. 1: 245° C
Zeit: 2 Min
Rate: 0.5° C/Min
Temp. 2: 250° C
Einspritzblocktemp.: 320° C
N-FID Temperatur: 320° C
Flow: 50 ml ($\pm$ 1 ml)
H₂: 4 ml/Min
Synth. Luft: 110 ml/Min

Zur Auswertung der Peakfläche wurde der angeschlossene Integrator in Verbindung mit einer internen Standardisierung genutzt. Dabei wird der Bodenextrakt mit einer in Aceton gelösten Verbindung aufgenommen, in der sie immer in gleicher Konzentration vorhanden ist. In Verbindung mit einer vor Beginn der Probenmessung durchgeführten Kalibrierung des Gerätes erfolgt die Peakauswertung durch einen Vergleich mit dem Referenzpeak. Die Methode wird vom Hersteller als die genaueste Auswertemethode angegeben (ANONYM, 1978).

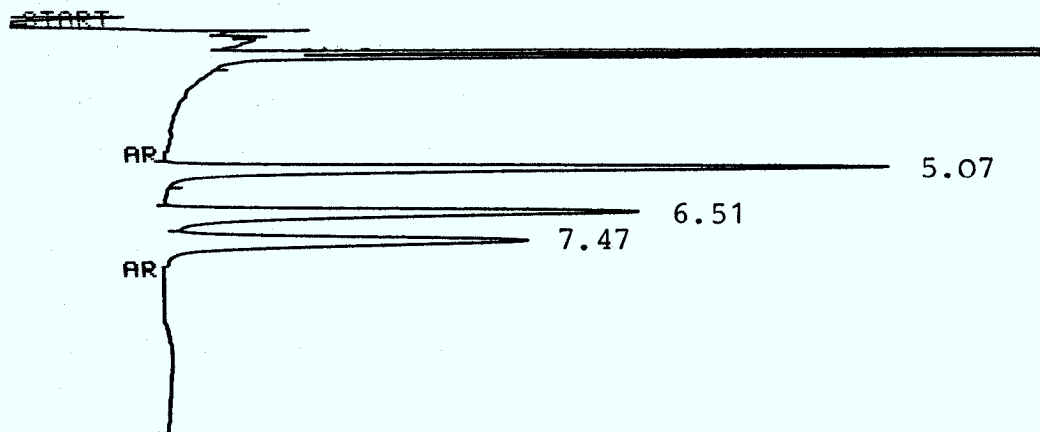
Als Vergleichssubstanz wurde BUE 620 (Bisphenyl-(3-trifluormethyl-phenyl)-1-(1,2,4-triazolyl)-methan) benutzt. Die Nachweisgrenze wurde durch eine Verdünnungsreihe mit 0.01 mg/kg bestimmt; die geringste meßbare Menge lag bei 1.0 ng.

Unter den dargestellten Voraussetzungen ergaben sich folgende Retentionszeiten:

Desamino-Metamitron	5.07 Minuten
Metamitron	6.51 "
BUE 620	7.47 "

Ein Reinsubstanzchromatogramm ist in Abbildung 6a dargestellt, das Chromatogramm eines Bodenextrakts mit interner Standardisierung zeigt die Abbildung 6b.

Abb. 6a: Chromatogramm von Metamitron- und Desamino-Metamitron-Reinsubstanz mit interner Standardisierung.

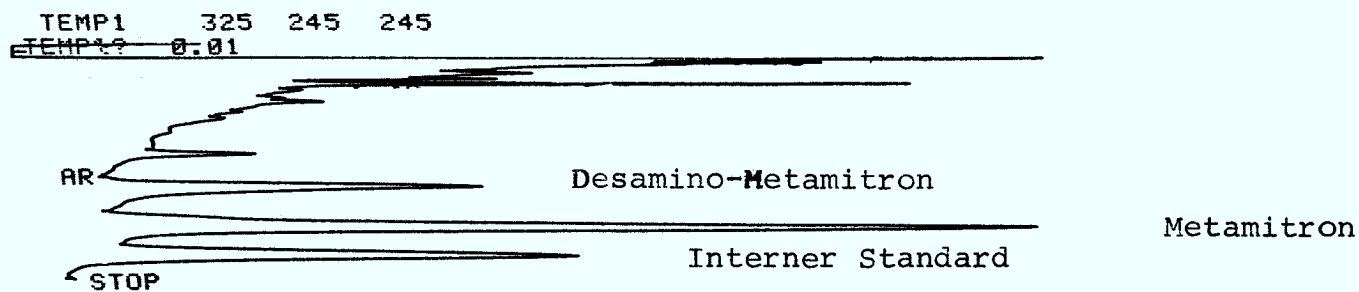


RT 5.07: Desamino-Metamitron 20 ng

RT 6.51: Metamitron 20 ng

RT 7.47: Interner Standard 20 ng

Abb. 6b: Chromatogramm eines Bodenextrakts unter Verwendung der internen Standardisierung.



Zusätzlich wurde die Wiederfindungsrate der beschriebenen Extraktionsmethode und der gaschromatographischen Analyse ermittelt:

Dazu wurden sechs Bodenproben aus Kontrollgefäßen definierte Mengen an Metamitron- und Desamino-Metamitron zugesetzt und der beschriebene Analysengang durchgeführt. Die Wiederfindungsrate betrug für beide Verbindungen 92% und wurde als Korrekturfaktor zur Verrechnung der Rohdaten eingesetzt.

Bei der Extraktion der zum Zeitpunkt der Rübenenernte aus den Lysimetern und Gefäßen entnommenen Bodenproben sowie bei der Aufarbeitung des Bodens aus den Mikroökosystemen wurde die ^{14}C -Aktivität in den einzelnen Extraktionsschritten ermittelt. Unter Berücksichtigung der nicht extrahierbaren ^{14}C -Anteile war dann eine Bilanzierung des Extraktionsverfahrens möglich.

4.8.3.2 Extraktion von Methabenzthiazuron und Metaboliten aus dem Boden und gaschromatographische Bestimmung

1. 100 g Einwaage werden auf mindestens 40% WK_{max} angefeuchtet und mit 200 ml Aceton (f. d. Rückstandsanalyse) versetzt. Anschließend wird 5 h bei 160 U/Min geschüttelt und der klare Überstand in einen Scheidetrichter dekantiert.
2. Der mit 200 ml Ethylacetat (p. a.) versetzte Boden wird 15 h bei 160 U/Min geschüttelt und der klare Überstand dekantiert.
3. Nach der Zugabe von 200 ml Chloroform (p. a.) wird 1 h bei 160 U/Min geschüttelt und ebenfalls in den Scheidetrichter dekantiert.
4. Die vereinigten Lösungen werden über Na_2SO_4 (p. a.) in einen Rundkolben überführt und bis zur Trockene eingengt.
5. Der Rückstand wird mit 3x3 ml Chloroform aufgenommen und zur Reinigung des Extrakts auf eine mit desaktiviertem Florisil (8% H_2O , 60-100 mesh) gefüllte Glasäule aufgegeben und anschließend mit 200 ml Chloroform (p. a.) eluiert.

6. Das in einem Rundkolben aufgefangene Eluat wird bis zur Trockene eingengt und in Glasfläschchen überführt, worin der Extrakt bis zur Messung aufbewahrt wird.

Darüber hinaus wurden bei allen Bodenproben aus ^{14}C -markierten Versuchseinheiten Aliquots aus den Extraktionsphasen genommen und die darin enthaltene ^{14}C -Aktivität bestimmt. Unter Einbeziehung der nicht extrahierbaren Anteile ^{14}C -markierter Verbindungen im Boden war dann eine Bilanzierung des Extraktionsverfahrens möglich.

Die gaschromatographischen Messungen erfolgten mit dem in Kapitel 4.8.3.1 (S. 58) beschriebenen Gerät. Da das Wirkstoffmolekül durch die hohen Temperaturen im Einspritzblock pyrolysiert wird, werden zusammen mit der unveränderten Ausgangssubstanz auch alle durch Veränderung der Seitenkette entstandenen Metabolite in einem Peak gemessen. In der Regel repräsentiert dieser Peak aber noch überwiegend Ausgangswirkstoff (JARCZYK, 1972a; FÜHR et al., 1977; FÜHR und MITTELSTAEDT, 1980).

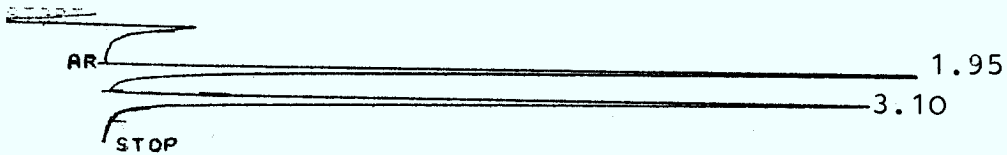
In Anlehnung an ein von JARCZYK (1972b) beschriebenes Verfahren wurde unter folgenden Bedingungen gemessen:

Detektor:	N-FID
Säule:	Glassäule, 200 cm, i. d. 2.2 mm
Füllung:	1.5% OV 101+0.5% Versamid 900 auf Gaschrom Q 80/100
Säulentemperatur:	190° C
Einspritzblocktemperatur:	265° C
N-FID Temperatur:	325° C
Flow:	50 ml/Min
H ₂ :	4 ml/Min
Synth. Luft:	110 ml/Min

Zur Auswertung der Peakflächen wurde wiederum der angeschlossene Integrator in Verbindung mit einer internen Standardisierung genutzt (vergl. Kap. 4.8.3.1, S. 58). Als Vergleichssubstanz diente Metribuzin (4-amino-6-t-butyl-3 methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-one).

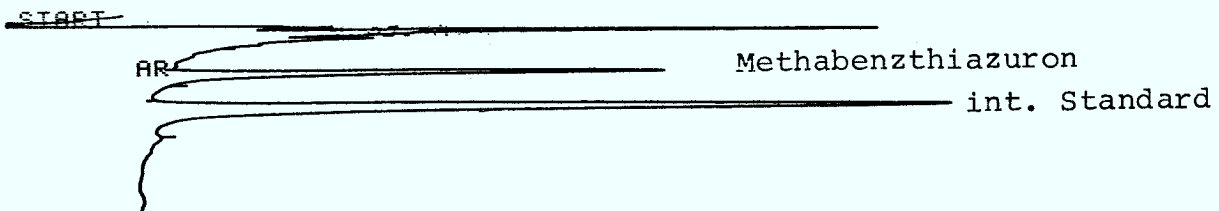
Die Nachweisgrenze wurde durch eine Verdünnungsreihe mit 0.01 mg/kg bestimmt; die geringste reproduzierbar meßbare Menge lag

Abb. 7a: Chromatogramm von Methabenzthiazuron-Reinsubstanz
mit interner Standardisierung.



RT 1.95: Methabenzthiazuron 20 ng
RT 3.10: Interner Standard 20 ng

Abb. 7b: Chromatogramm eines Bodenextrakts unter Verwendung
der internen Standardisierung.



bei 2 ng.

Unter den dargestellten Voraussetzungen ergaben sich folgende Retentionszeiten:

Methabenzthiazuron und Metabolite 1.95 Min

Metribuzin 3.10 Min

Ein Reinsubstanzchromatogramm ist in Abbildung 7a dargestellt, das Chromatogramm eines Bodenextrakts mit interner Standardisierung zeigt die Abbildung 7b.

Die Wiederfindungsrate der beschriebenen Aufarbeitungs- und Meßmethode betrug 92% und wurde als Korrekturfaktor zur Verrechnung der Rohdaten eingesetzt.

4.8.4 Desorption mit 0.01 M CaCl_2 -Lösung

Herkömmliche Extraktionsverfahren mit wässrigen und organischen Lösungsmitteln geben keine Vorstellung davon, wieviel an eingesetzter Wirkstoffmenge oder Metaboliten nach einer bestimmten Zeit noch in die Bodenlösung übergehen können und damit auch wurzelverfügbar werden. Nach einer von KERPEN und SCHLESER (1980) beschriebenen Methode wird zur Extraktion eine 0.01 M CaCl_2 -Lösung benutzt, die der Ionenkonzentration der Bodenlösung nahekommt und als Desorption bezeichnet wird. In Anlehnung daran wurden jeweils 10 g Boden mit 50 ml dieser Lösung 12 Stunden bei 160 U/Min geschüttelt und anschließend 15 Minuten bei 14000 U/Min zentrifugiert. Nach Abtrennung des klaren Überstandes wurde wieder eine adäquate CaCl_2 -Menge zugesetzt. Der beschriebene Desorptionsgang wurde viermal wiederholt. Nach KERPEN (1975) werden bei dieser Methode diejenigen Wirkstoff- und Metabolitenanteile gelöst, die potentiell pflanzenverfügbar im Boden vorliegen.

Die nach fünfmaliger Desorption noch im Boden verbliebene ^{14}C -Aktivität wurde ermittelt, um eine ^{14}C -Bilanzierung zu ermöglichen. In den Lösungen wurde die ^{14}C -Aktivität, wie im Kapitel 4.8.2 (S. 57) beschrieben, bestimmt.

Diese Desorptionsstudien wurden nur für die Untersuchungen mit [$3\text{-}^{14}\text{C}$] Metamitron zu jedem Probenahmezeitpunkt der einzelnen Versuchsteile mit den Bodenproben aller Schichten durchgeführt. Lediglich bei der 1. Probenahme aus den Lysimetern und Gefäßen

wurde nur eine Wiederholung jeder Aufwandmenge untersucht. Bei allen anderen Proben wurden alle Gefäße in die Untersuchungen einbezogen.

Mit den Bodenproben aus den Feldparzellen wurden diese Untersuchungen nicht durchgeführt.

4.9 Erfassung der Klimadaten.

Zur Interpretation der Ergebnisse wurden in den standardisierten Versuchseinheiten die Temperatur- und Feuchtegänge weitgehend erfaßt bzw. auch kontrolliert. Am Standort des Feldversuchs wie auch im Freigelände des Instituts wurden die Niederschläge über den gesamten Versuchszeitraum hinweg gemessen. Weiterhin wurden die Temperaturgänge und die Feuchte im Boden der Freilandversuche in verschiedenen Tiefen registriert:

Feld	Lysimeterversuch		Gefäße	Abbautest Freiland
	1 m ²	0.5 m ²		
10 cm	10 cm	10 cm	10 cm	10 cm
30 cm	30 cm	30 cm		
50 cm		50 cm		

Die Bodenfeuchte in 10, 20 und 30 cm Tiefe wurde in einem 1 m²-Lysimeter durch Ablesen eines Manometers (einmal täglich) bestimmt. Am Feldversuchsstandort konnten die entsprechenden Werte automatisch registriert werden.

Für das Freigelände des Instituts wurden die Niederschlagsmengen von der Wetterstation der KFA aufgezeichnet. Die Niederschläge am Feldversuchsstandort wurden vom Landwirt Weitz registriert.

Die Bodentemperaturen in 10 cm Tiefe wurden mit Widerstandsthermometern der Firma Heraeus, Modell PT 100 (6x623) gemessen. Für die Messung aller übrigen Bodentemperaturen wurden Kabelwiderstandsthermometer Typ PT 100 (DIN 43760) von der selben Firma eingesetzt.

Die Bodenfeuchtemessung erfolgte mit Tensiometern der Firma Thies.

Die Meßdaten im Feldversuch wurden über einen Kompensationspunktschreiber der Firma Hartmann und Braun registriert. Die

entsprechende Aufzeichnung im Freigelände des Instituts erfolgte durch einen Kompensographen der Firma Siemens. Zusätzlich wurden die stündlichen Meßwerte mit einer Teletype von der Firma Siemens auf Lochstreifen gespeichert.

4.10 Auswertung

Bei der Verrechnung der Ergebnisse mit der Gesamtbodenmenge des Feldversuchs und der Lysimeter wurden in Abhängigkeit von der Bodenschicht verschiedene spezifische Wichten zugrunde gelegt. Für die 0-5 cm Bodenschicht wurde 1.2 g/cm^3 eingesetzt, 1.3 g/cm^3 wurden für die 5-10 cm Bodenschicht verwandt und 1.4 g/cm^3 wurde zur weiteren Verrechnung der Ergebnisse aus der 10-20 cm und 20-30 cm Bodenschicht angenommen. Da beim Feldversuch mit Metamitron die oberen 10 cm des Bodens insgesamt untersucht wurden, wurde hier mit einer spezifischen Wichte von $1.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ gerechnet.

Bei den entsprechenden Bodenschichten der Gefäße ergaben sich nach Wägung zweier Kontrollen gleichmäßige Wichten von 1 g/cm^3 , so daß für die oberen 5 cm Boden und die darunterliegende 5-10 cm Bodenschicht jeweils 1815 g angenommen wurde und in bezug auf die 10-20 cm Bodenschicht mit 3630 g gerechnet wurde.

Aufgrund der bekannten spezifischen Radioaktivität des in den Lysimetern, Gefäßen und Laborversuchen verwendeten Wirkstoffs konnten mit Hilfe der Radiokohlenstoffmessungen die entsprechenden Wirkstoffäquivalente berechnet werden, die damit den Rückstand repräsentieren, der maximal noch im Boden vorliegen kann. Um Aussagen über das Verlagerungsverhalten der Radioaktivität im Boden der Lysimeter und Gefäße machen zu können, mußten die unterschiedlichen Verluste an Radioaktivität berücksichtigt werden. Dies wurde dadurch erreicht, daß die jeweils noch vorhandene ^{14}C -Menge = 100 gesetzt wurde und so ein relativer Vergleich der Ergebnisse möglich war. Genauso wurde bei den Desorptionsversuchen vorgegangen, mit deren Hilfe Informationen zur Verfügbarkeit der noch im Boden vorhandenen Radioaktivität erarbeitet wurden. Indem bei der Auswertung die jeweils in der untersuchten Bodenschicht oder - im Falle der Abbauversuche und des Mikroökosystemversuchs - die im Versuchsgefäß jeweils noch vorhandene Radioaktivität = 100 gesetzt wurde, waren über den relativen

Vergleich der Ergebnisse vergleichende Aussagen über die abgelaufenen Bindungsprozesse im Boden möglich.

Die Auswertung aller Meßergebnisse erfolgte mit einem PDP 11/34 DEC-Rechner unter Verwendung geeigneter Basic- und Fortran-Programme.

Die statistische Verrechnung der Daten wurde unter Verwendung des Programmpaketes SAS auf einer IBM-Großrechenanlage (Typ 3081) durchgeführt. Den Ausgangspunkt für die Berechnungen stellten die ermittelten Prozentwerte dar. Die mit dem F-Test für ungleich große Gruppen (KÖHLER et al. 1984) gefundenen Signifikanzen liegen auf unterschiedlichem Niveau. Signifikanzen mit einer Fehlerwahrscheinlichkeit von 0.1% werden im Weiteren mit (***) gekennzeichnet, eine Fehlerwahrscheinlichkeit von 1% ist bei (**) gegeben und mit (*) gekennzeichnete Aussagen bezeichnen eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5%. Die ermittelten Standardabweichungen sind im Text in Klammern angegeben und werden mit 's' bezeichnet.

Alle graphischen Darstellungen wurden mit Hilfe von Easy Graph (Firma Tectronics) auf dem PDP 11/34 DEC-Rechner erstellt.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Auswertung der Klimadaten

Um die automatisch registrierten Daten aufeinander abzustimmen und auswertbar zu machen, wurden von jeder Meßstelle aus drei Einzelwerten pro Tag ein Mittelwert gebildet. Die jeweiligen Tagesmittel der einzelnen Meßstellen konnten nun miteinander verglichen werden. Die Tensiometer, die die Bodenfeuchte im Lysimeter bestimmten, wurden nur einmal am Tag abgelesen (vergl. Kap. 4.9, S. 66). Der Zeitraum der Klimaerfassung in beiden Versuchsjahren richtete sich nach der jeweiligen Versuchsdauer. Im Jahr 1983 wurden die Niederschläge und Bodenklimawerte vom Zeitpunkt der Applikation - Anfang Mai - bis zur Ernte der Zuckerrüben in den ersten Oktobertagen - insgesamt 148 Tage - registriert. Im Jahr 1984 erstreckte sich der Zeitraum der Registrierung von April - dem Zeitpunkt der Tribunil-Applikation - bis zur Ernte des Winterweizens im August, so daß die Werte insgesamt über 130 Tage aufgezeichnet wurden.

5.1.1 Niederschläge

Die Niederschlagsmenge und -verteilung war in beiden Versuchsjahren an beiden Versuchsstandorten annähernd gleich (Abb. 8a, b, 9a, b). Im Jahr 1983 wurden in Merzenhausen in der Zeit von Mai bis Anfang Oktober insgesamt 386 mm Niederschlag registriert. Im Freigelände des Instituts waren es im gleichen Zeitraum 392 mm. 1984 fielen in Merzenhausen im Versuchszeitraum von April bis August 298 mm und am Standort der Lysimeterversuche 316 mm. Die oberirdisch aufgestellten Lysimeter erhielten 1983 eine Zusatzberechnung von 160 mm. Im Jahr 1984 wurde der oberirdisch aufgestellte 1 m² Lysimeter mit zusätzlich 80 mm berechnet. Wegen der Profiltiefe von 110 cm und dem damit verbundenen größeren Wasserspeichervermögen des ungestörten Bodenkerns war eine zusätzliche Berechnung in den in der Erde versenkten 0.5 m² Lysimetern nicht notwendig.

Demgegenüber waren in beiden Versuchsjahren die Wassergaben in den Gefäßen deutlich höher (Abb. 10a, b).

Abb. 8a: Niederschlagsverteilung am Feldversuchsstandort
in Merzenhausen im Jahr 1983.

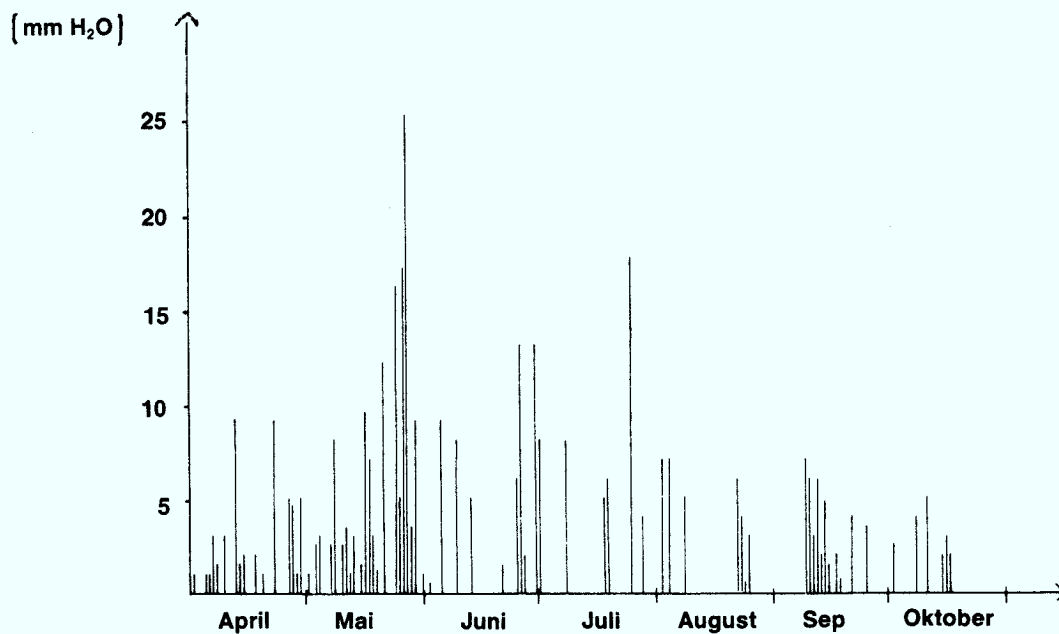


Abb. 8b: Niederschlagsverteilung am Feldversuchsstandort
in Merzenhausen im Jahr 1984.

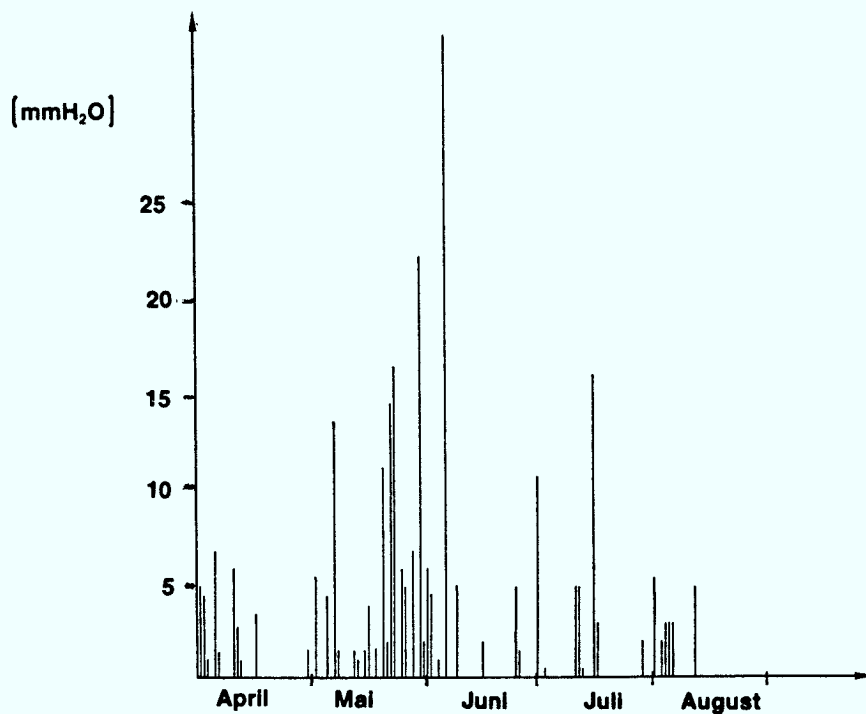


Abb. 9a: Niederschlagsverteilung (—) und zusätzliche (--) Beregnungsmengen auf die Lysimeter im Jahr 1983.

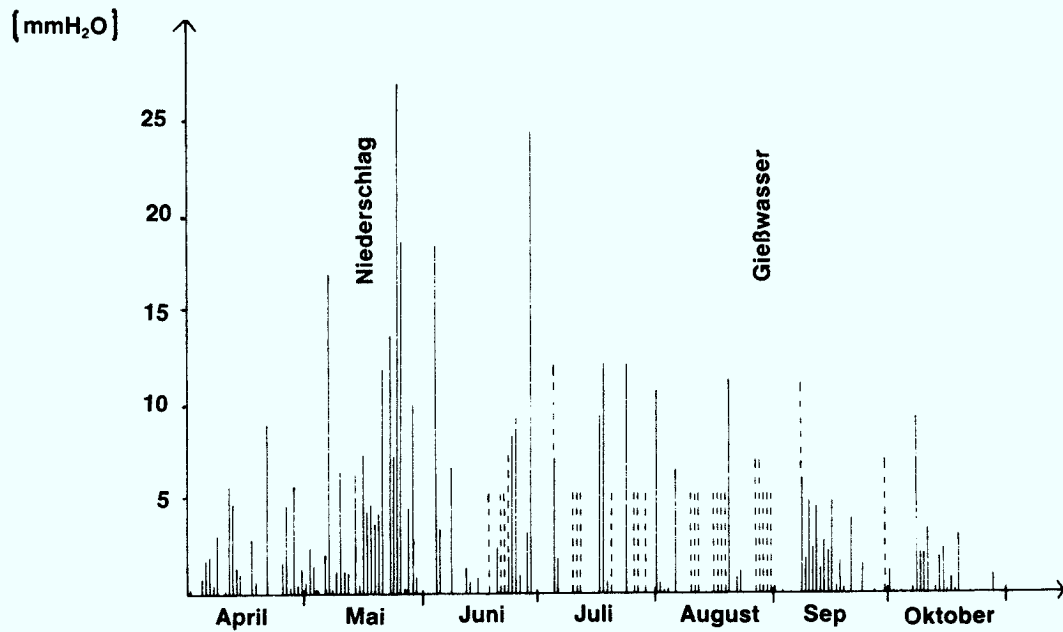


Abb. 9b: Niederschlagsverteilung (—) und zusätzliche (--) Beregnung auf das $1 m^2$ Lysimeter im Jahr 1984.

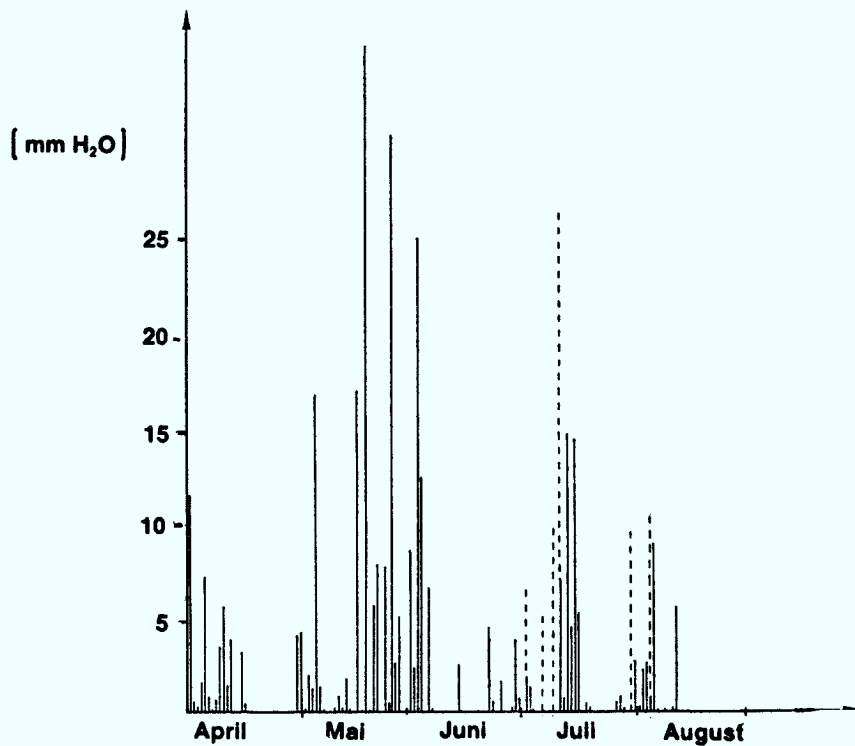


Abb. 10a: Gießwassergaben zum Gefäßversuch im Jahr 1983.

Wasserverbrauch im Versuchszeitraum: 48.8 l/Gefäß

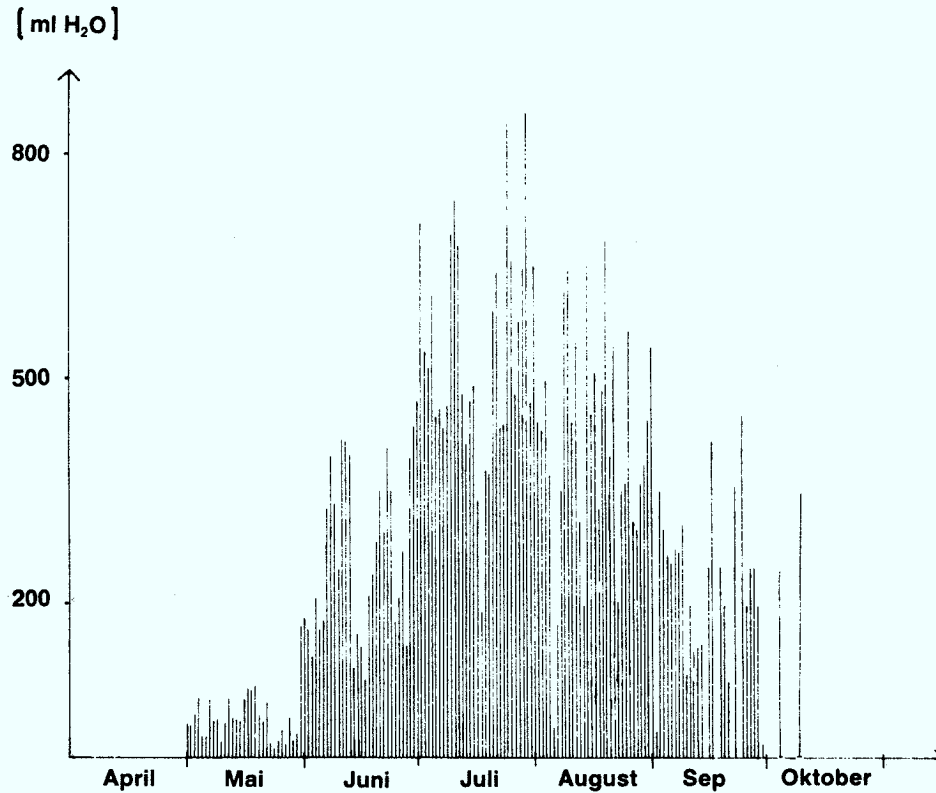
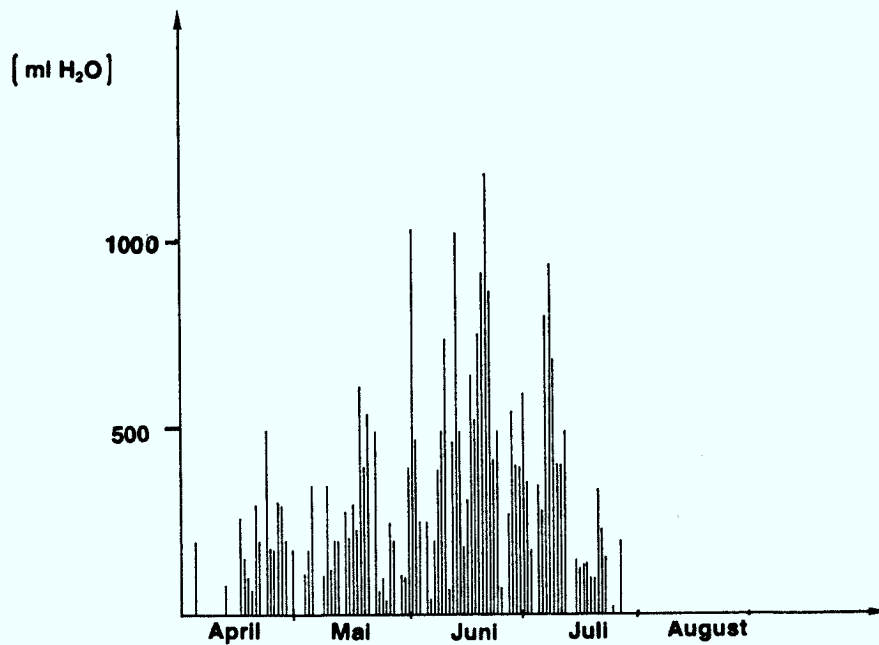


Abb. 10b: Gießwassergaben zum Gefäßversuch im Jahr 1984.

Wasserverbrauch im Versuchszeitraum: 37.5 l/Gefäß



Sie summierten sich im Versuchszeitraum im Jahr 1983 auf durchschnittlich 48.8 l/Gefäß, was einer Niederschlagsmenge von 1344 mm entspricht. 1984 wurden von April bis August im Mittel aller Gefäße 37.5 l/Gefäß gegossen. Dies entsprach einem Niederschlag von 1033 mm. Damit ergab sich für den Gefäßversuch ein Wasserverbrauch, der im Vergleich zu den Niederschlägen um den Faktor 3 bis 4 höher war.

5.1.2 Bodentemperatur und Bodenfeuchte

Betrachtet man die Mittelwerte der an den Meßstellen registrierten Bodentemperaturen, so ergaben sich vor allem in bezug auf die Lysimeter in beiden Versuchsjahren weitgehende Übereinstimmungen mit den im Feld gemessenen Temperaturen. Im 1983 erfaßten Zeitraum bewegten sich die Temperaturmittel im Feld und im Boden der Lysimeter zwischen 15.2 und 16.4° C. Lediglich im Gefäßversuch ergab sich mit 17.6° C ein etwas höherer Durchschnittswert (Tab. 13a). Auch im Jahr darauf lagen die Durchschnittstemperaturen im Feld und Lysimeterversuch in der gleichen Größenordnung. Im Meßzeitraum von 130 Tagen wurden Werte zwischen 11.9 und 13.9° C ermittelt (Tab. 13b). Ein größerer Unterschied war aber im Gefäßversuch zu beobachten. Hier lag der Durchschnittswert mit 15.9° C in 10 cm Bodentiefe 3.1° C höher als im Feldversuch.

Neben den Mittelwerten sind im Hinblick auf den Abbau der beiden untersuchten Wirkstoffe vor allem die Temperaturschwankungen wichtig, wie FÜHR und MITTELSTAEDT (1979) in einem Laborversuch nachweisen konnten. Betrachtet man die gemessenen Werte unter diesem Gesichtspunkt, so ergibt sich für den Feldversuch das typische Bild (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1979), daß die Schwankungen der Bodentemperaturen mit zunehmender Tiefe abnehmen (Abb. 11a, b). Ein ganz ähnliches Bild zeigen auch die im Jahr 1984 verwendeten Lysimeter, die in die Erde versenkt wurden (Abb. 12a), während die oberirdisch aufgestellten Lysimeter in allen Bodentiefen nahezu die gleichen Schwankungen zeigten (Abb. 12b, 13a, b). Hierbei ist zu bedenken, daß sie - trotz einer seitlichen Isolierung - Temperatureinflüssen der Luft stärker ausgesetzt waren.

Tabelle 13a: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:

Temperatursummen und Durchschnittstemperaturen in verschiedenen Bodentiefen und Versuchseinheiten.

Meßzeitraum: Mai-Oktober (148 Tage)

Versuchsart	Bodentiefe [cm]	Temperatursumme [°C]	Durchschnitts- temperatur [°C]
Feld- versuch	10	2424	16.4
	30	2367	16.0
	50	2254	15.2
1 m ² - Lysimeter	10	2300	15.5
	30	2403	16.2
0.5 m ² - Lysimeter	10	2324	15.7
	30	2387	16.1
	50	2372	16.0
Gefäße	10	2598	17.6

Tabelle 13b: Tribunil-Applikation zu Winterweizen, 1984:

Temperatursummen und Durchschnittstemperaturen in verschiedenen Bodentiefen und Versuchseinheiten.

Meßzeitraum: April-August (130 Tage)

Versuchsart	Bodentiefe [cm]	Temperatursumme [°C]	Durchschnitts- temperatur [°C]
Feld- versuch	10	1670	12.8
	30	1634	12.6
	50	1579	12.1
1 m ² - Lysimeter	10	1795	13.8
	30	1811	13.9
0.5 m ² - Lysimeter	10	1673	12.9
	30	1649	12.7
	50	1550	11.9
Gefäße	10	2063	15.9

Abb. 11a: Bodentemperaturen am Feldversuchsstandort
in Merzenhausen im Jahr 1983.

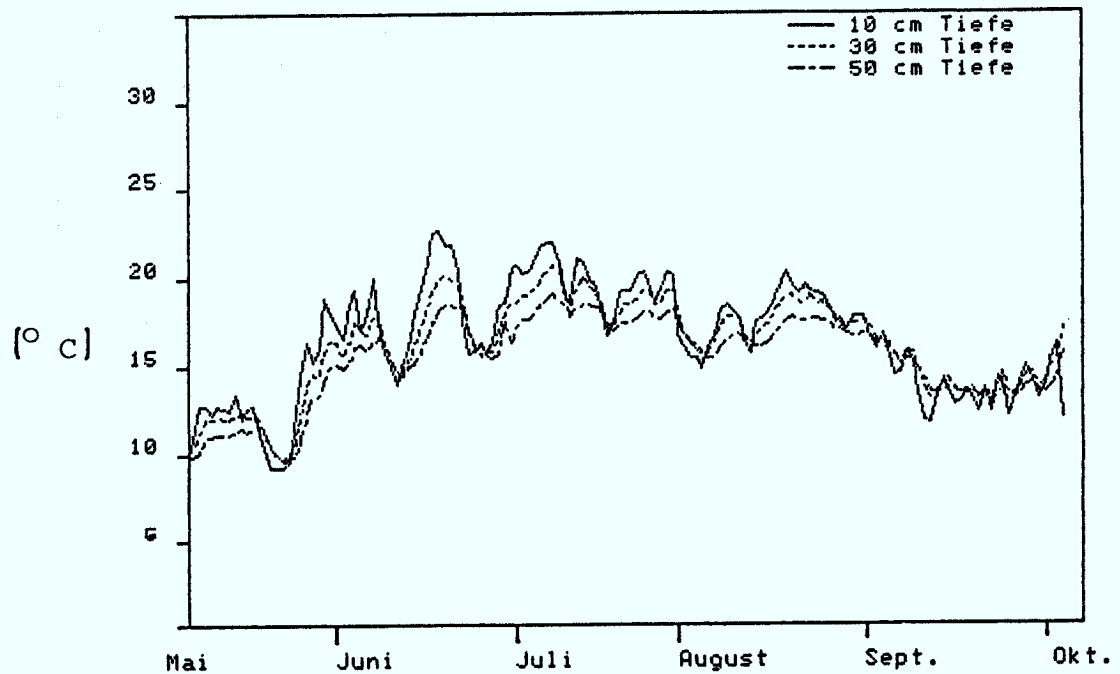


Abb. 11b: Bodentemperaturen am Feldversuchsstandort
in Merzenhausen im Jahr 1984.

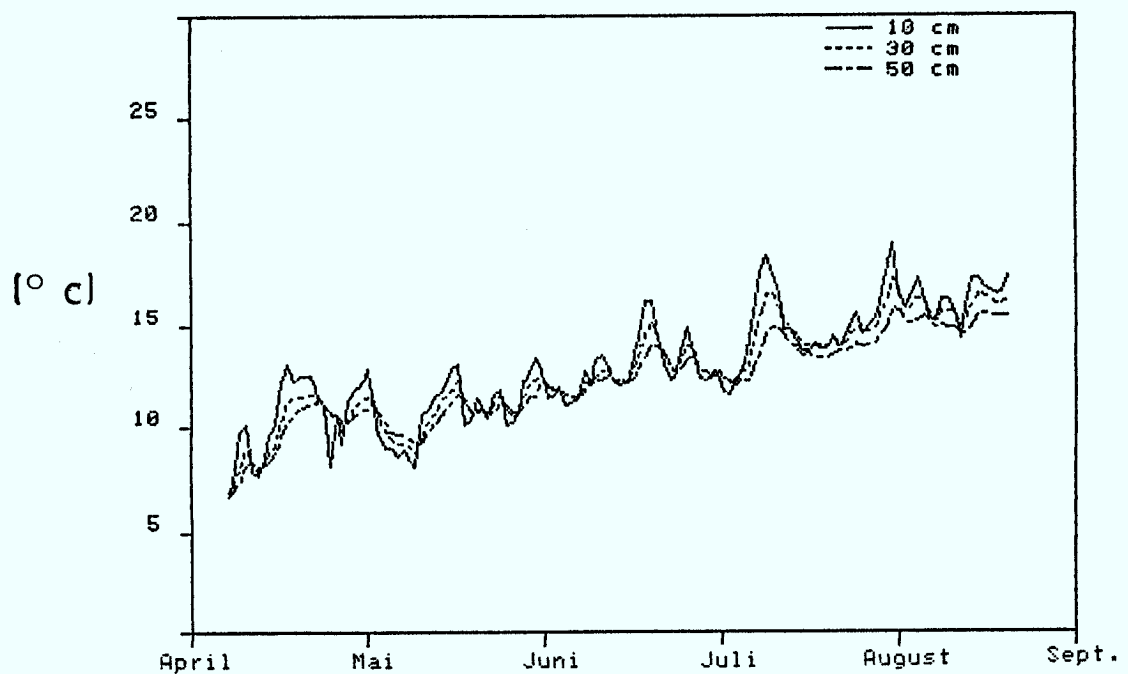


Abb. 12a: Bodentemperaturen im in die Erde versenkten
 0.5 m^2 Lysimeter im Jahr 1984.

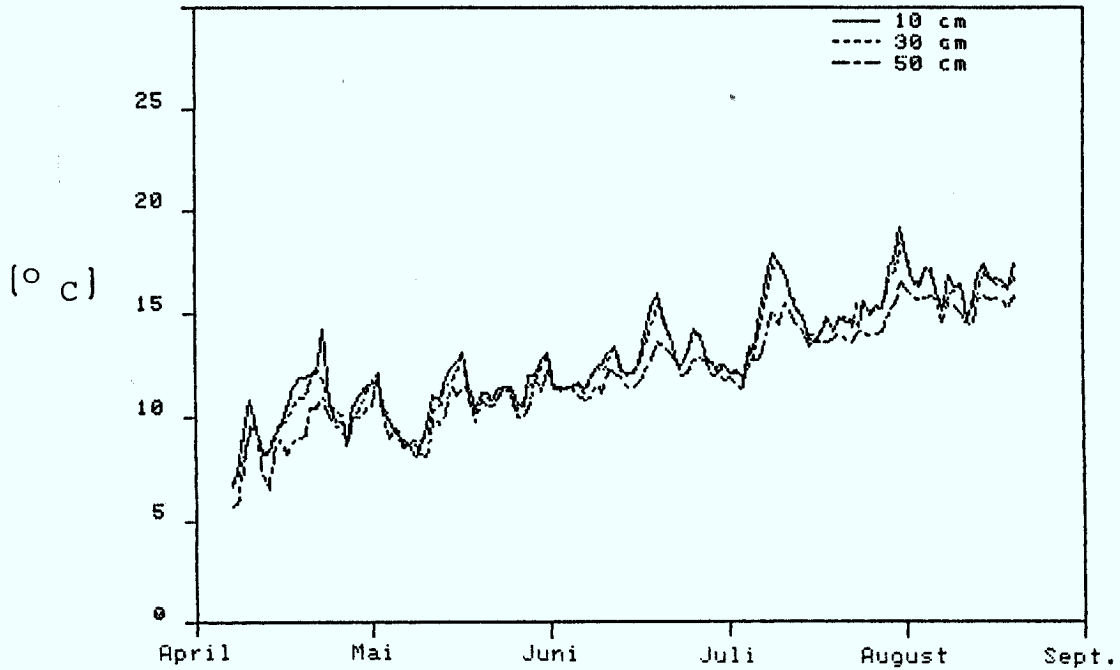


Abb.12b: Bodentemperaturen im oberirdisch aufgestellten
 0.5 m^2 Lysimeter im Jahr 1983.

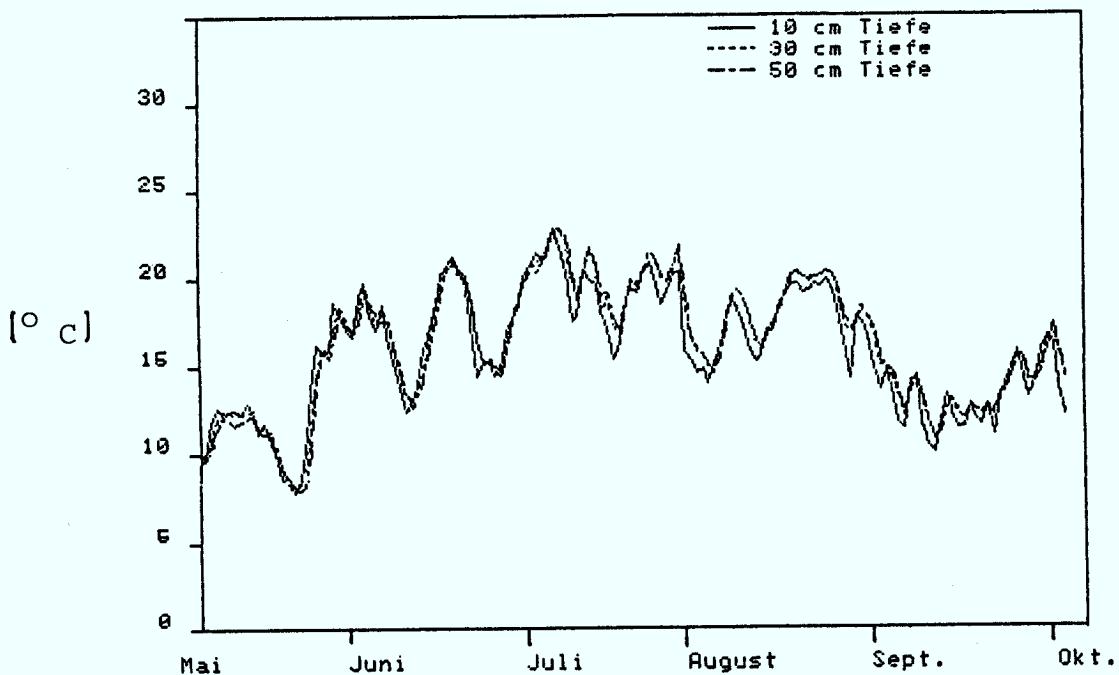


Abb. 13a: Bodentemperaturen im oberirdisch aufgestellten
1 m² Lysimeter im Jahr 1983.

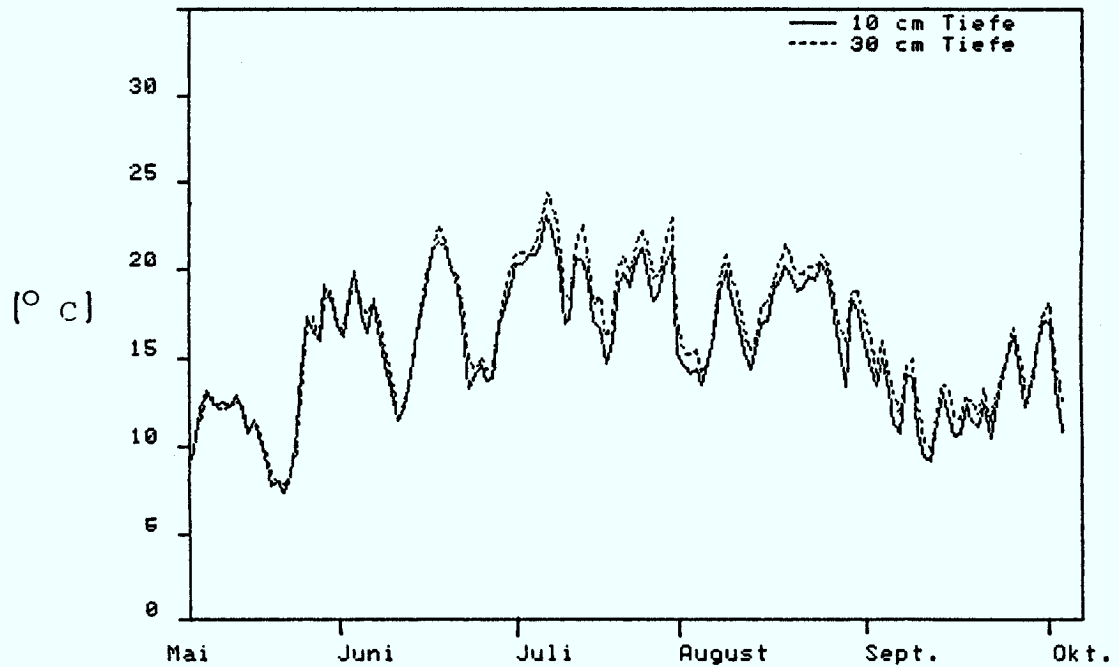


Abb. 13b: Bodentemperaturen im oberirdisch aufgestellten
1 m² Lysimeter im Jahr 1984.

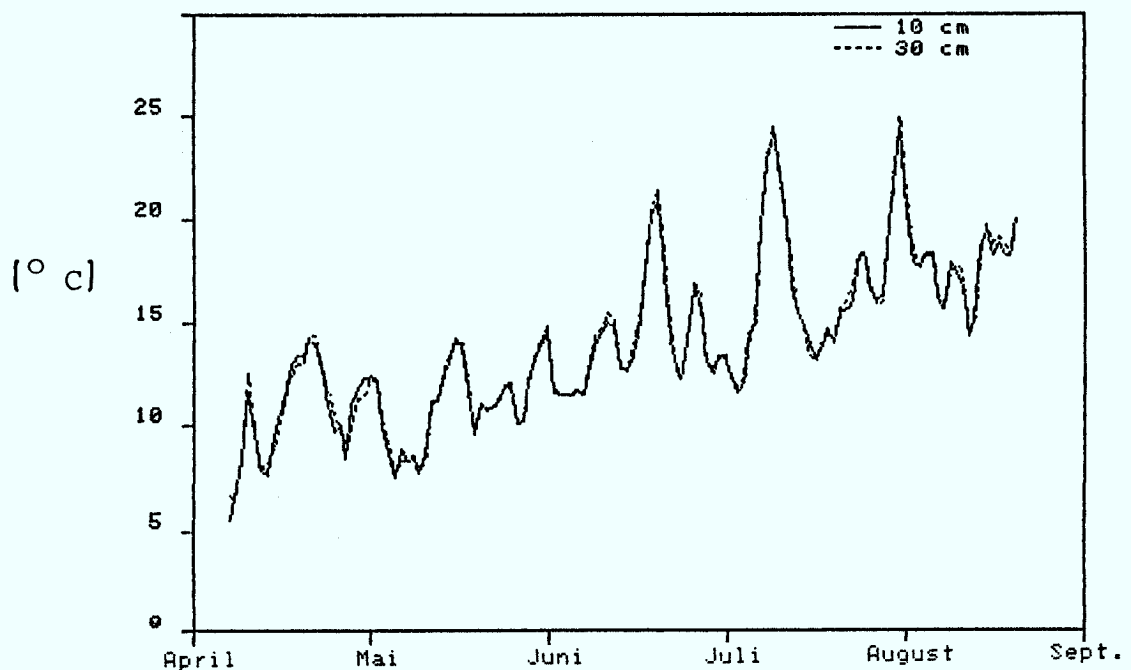


Abb. 14a-f: Bodentemperaturvergleich in 10 cm Tiefe zwischen dem Feld, den Lysimetern und den Gefäßen sowie die Darstellung der Unterschiede im Jahr 1983.

Abb. 14a: Feld und 0.5 m² Lysimeter.

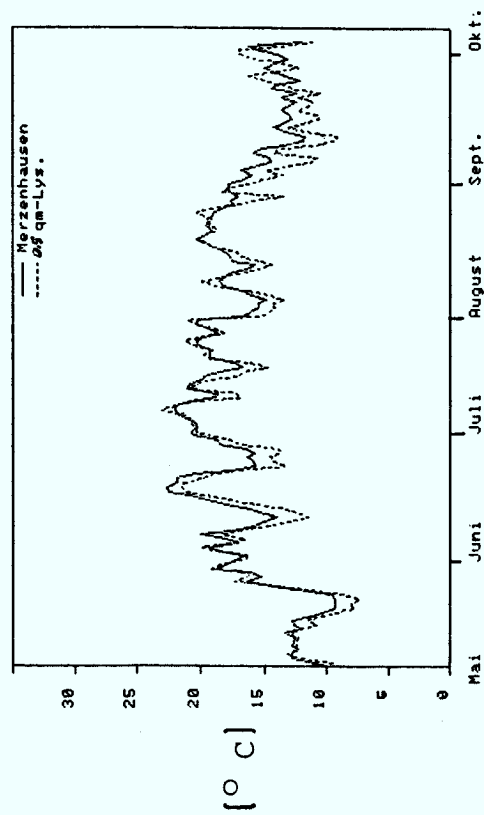


Abb. 14b: Darstellung der Unterschiede.

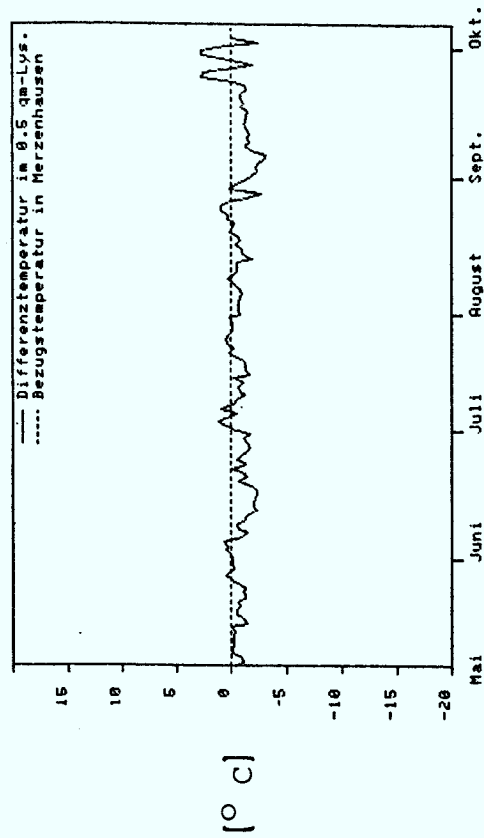


Abb. 14c: Feld und 1 m² Lysimeter.

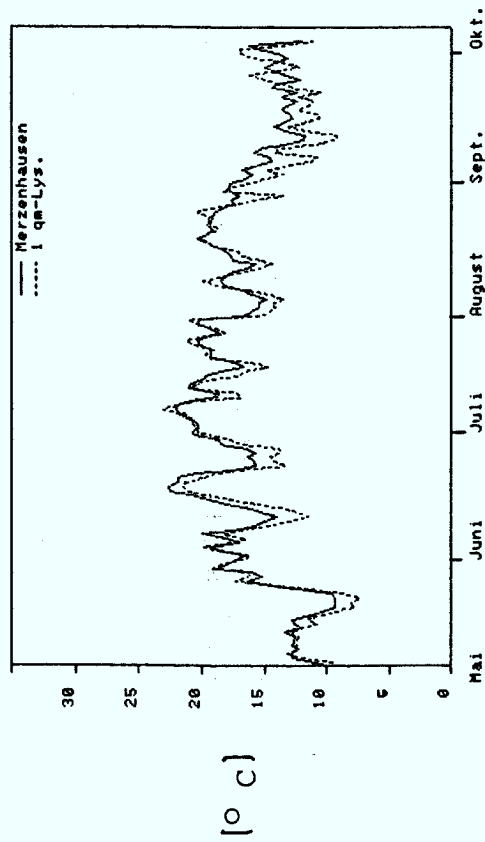


Abb. 14d: Darstellung der Unterschiede.

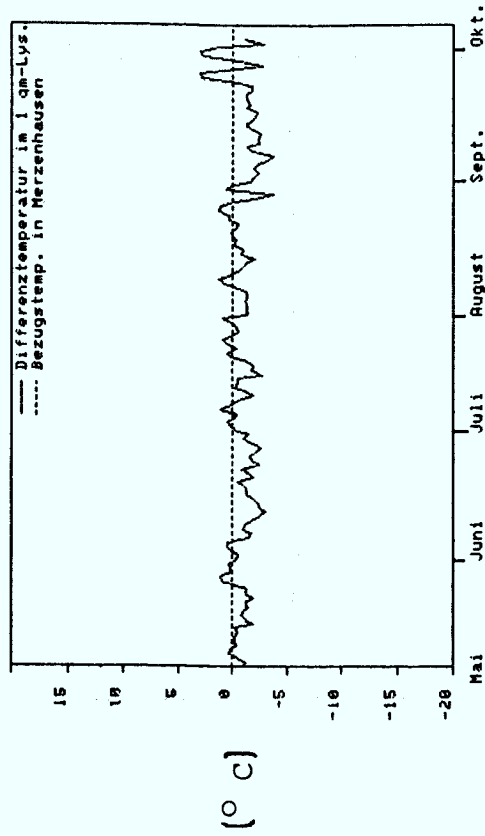


Abb. 14e: Feld und Gefäß.

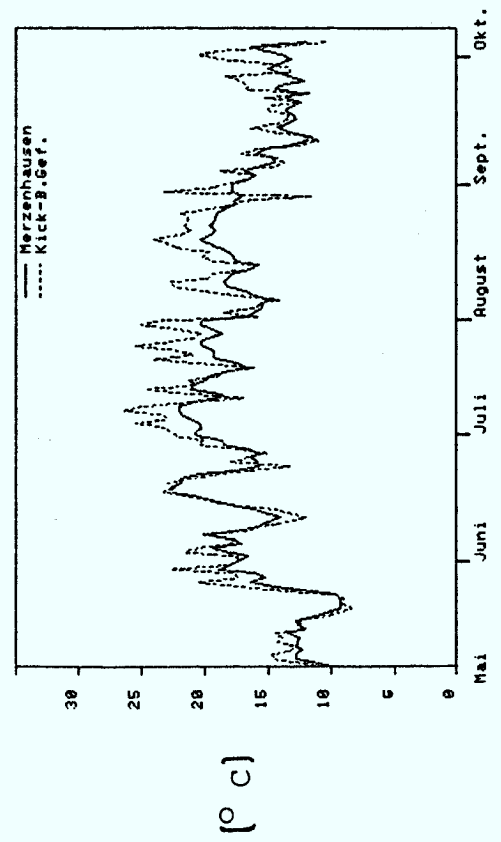


Abb. 14f: Darstellung der Unterschiede.

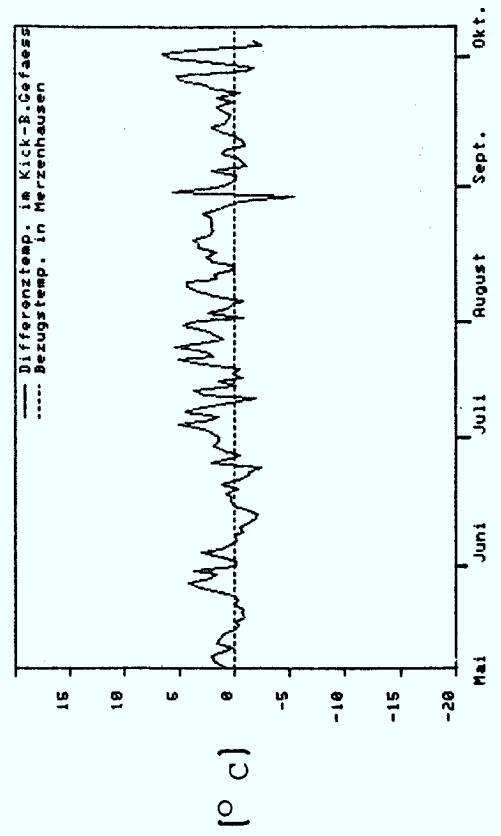


Abb. 15a-f: Bodentemperaturvergleich in 10 cm Tiefe zwischen dem Feld, den Lysimetern und den Gefäßen sowie die Darstellung der Unterschiede im Jahr 1984.

Abb. 15a: Feld und 0.5 m² Lysimeter.

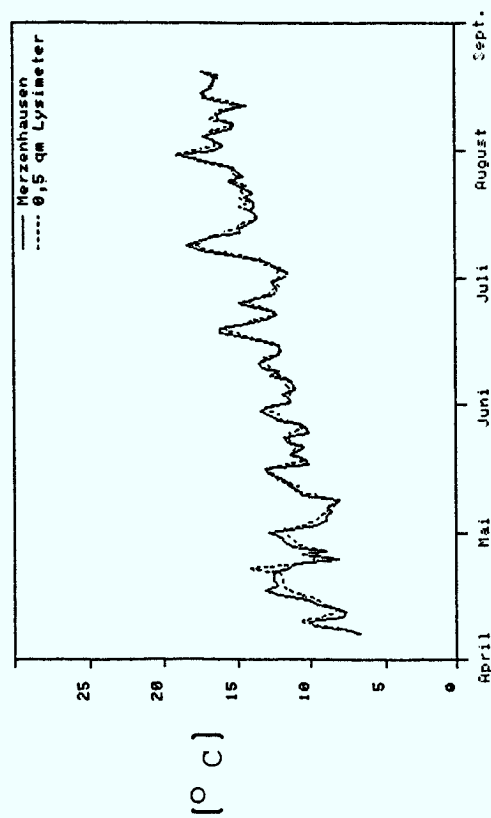


Abb. 15b: Darstellung der Unterschiede.

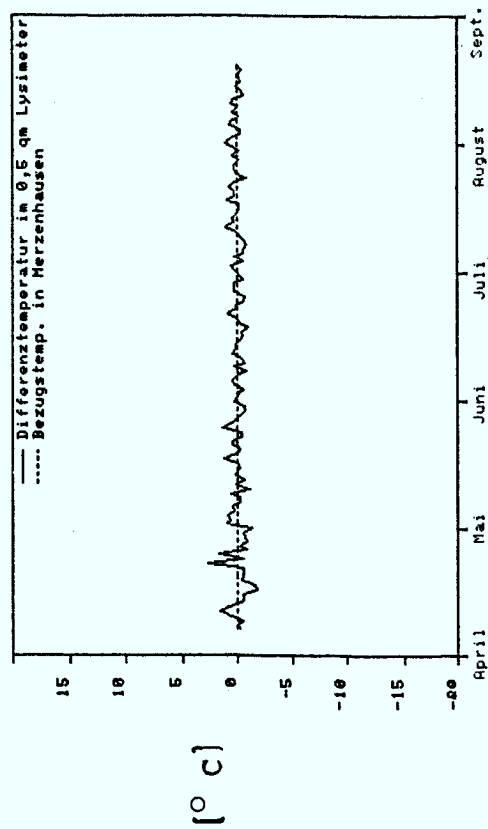


Abb. 15c: Feld und 1 m² Lysimeter.

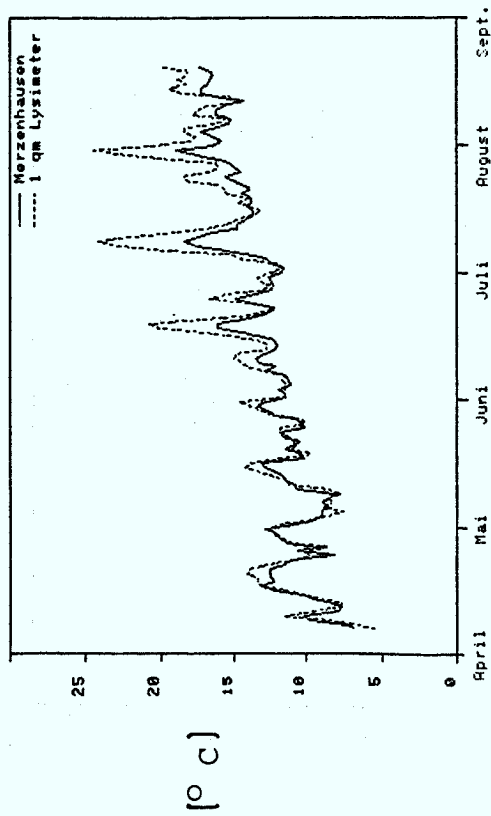


Abb. 15d: Darstellung der Unterschiede.

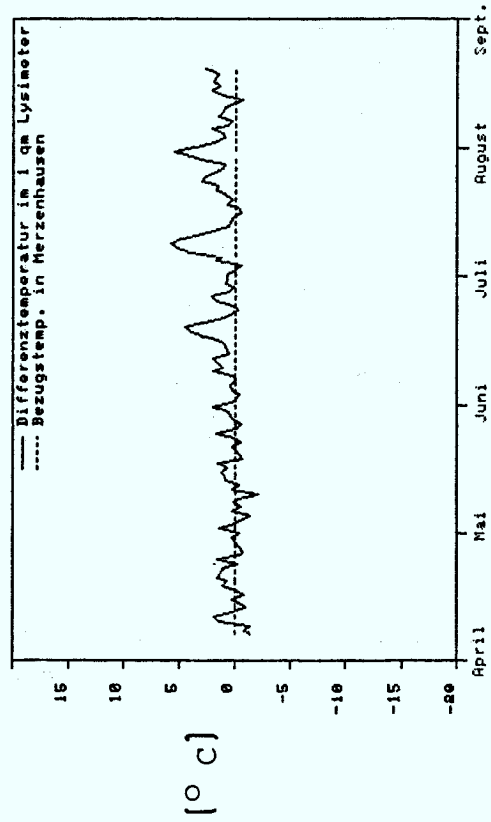


Abb. 15e: Feld und Gefäß.

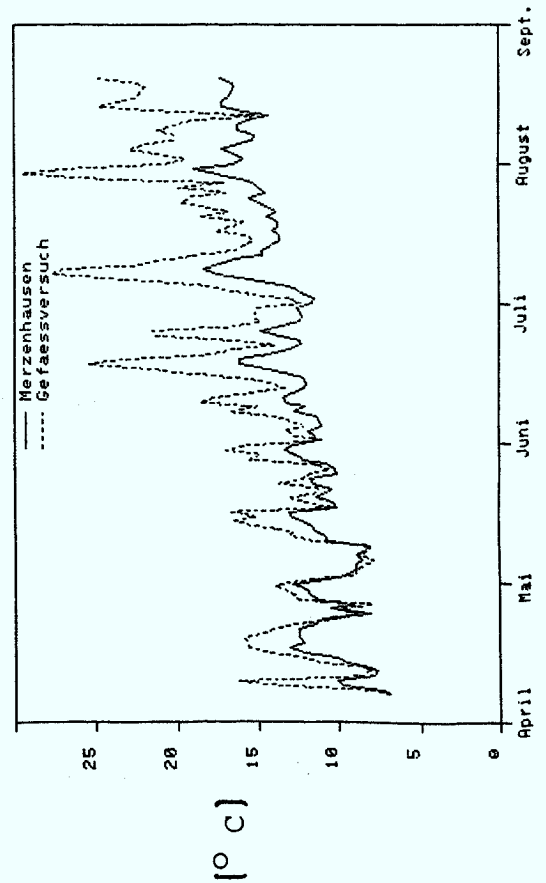


Abb. 15f: Darstellung der Unterschiede.

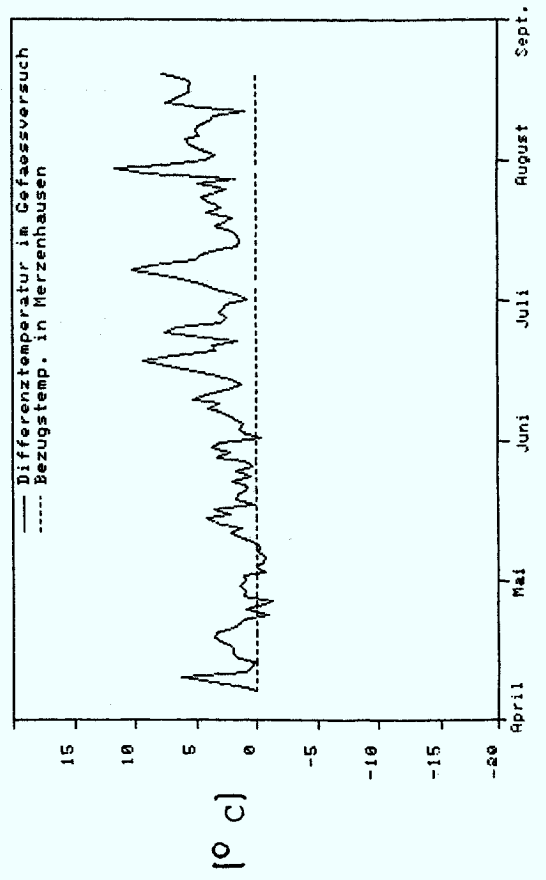


Abb. 16a: Bodenfeuchtevergleich zwischen dem Feld und dem 1 m² Lysimeter im Jahr 1983 in 10 cm Tiefe.

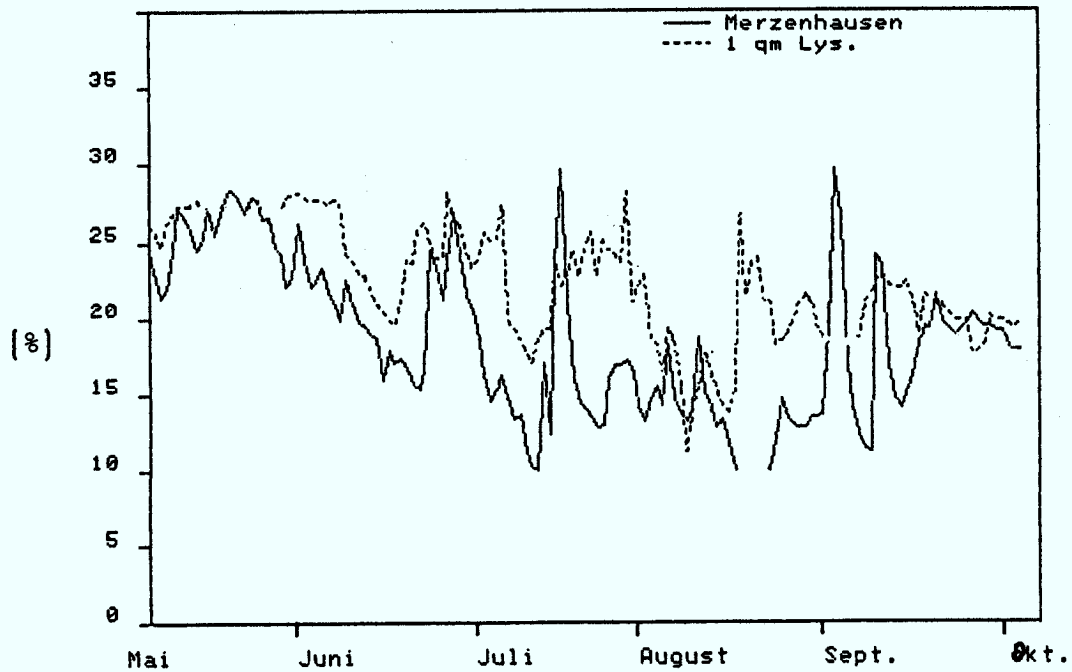


Abb. 16b: Darstellung der Unterschiede.

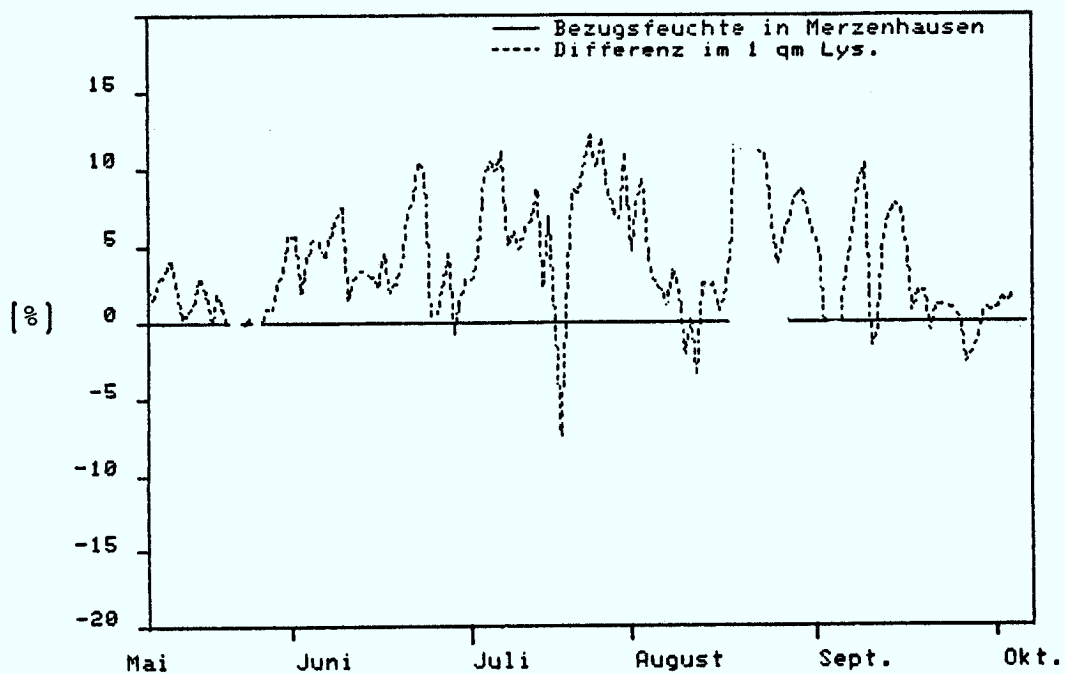


Abb. 17a: Bodenfeuchtevergleich zwischen dem Feld und dem 1 m² Lysimeter im Jahr 1984 in 10 cm Tiefe.

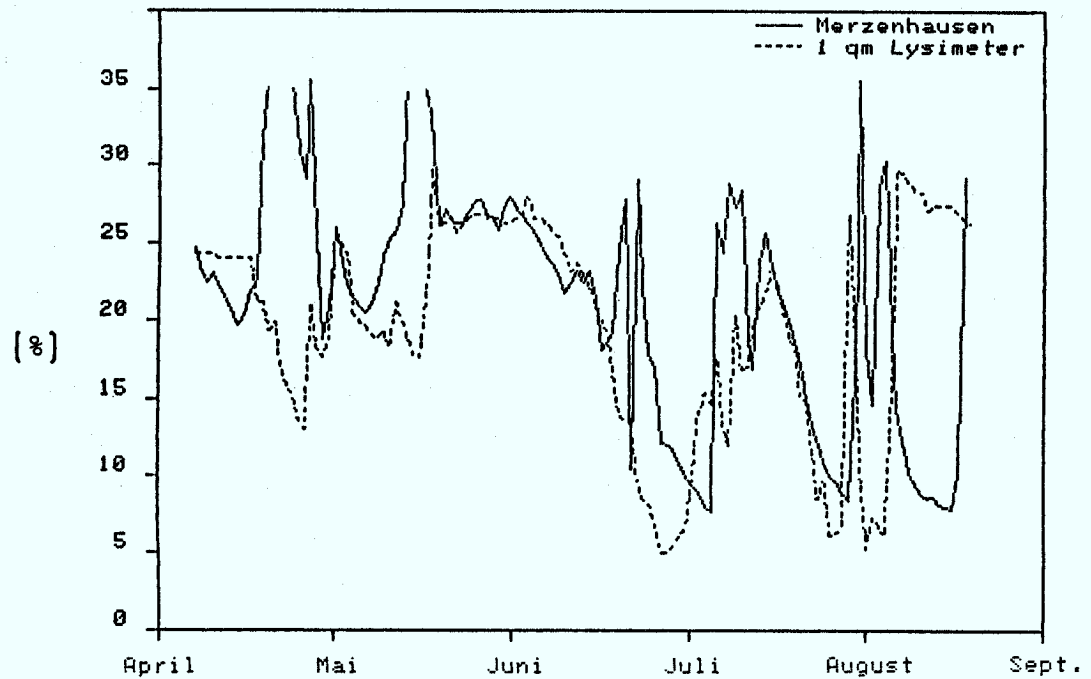
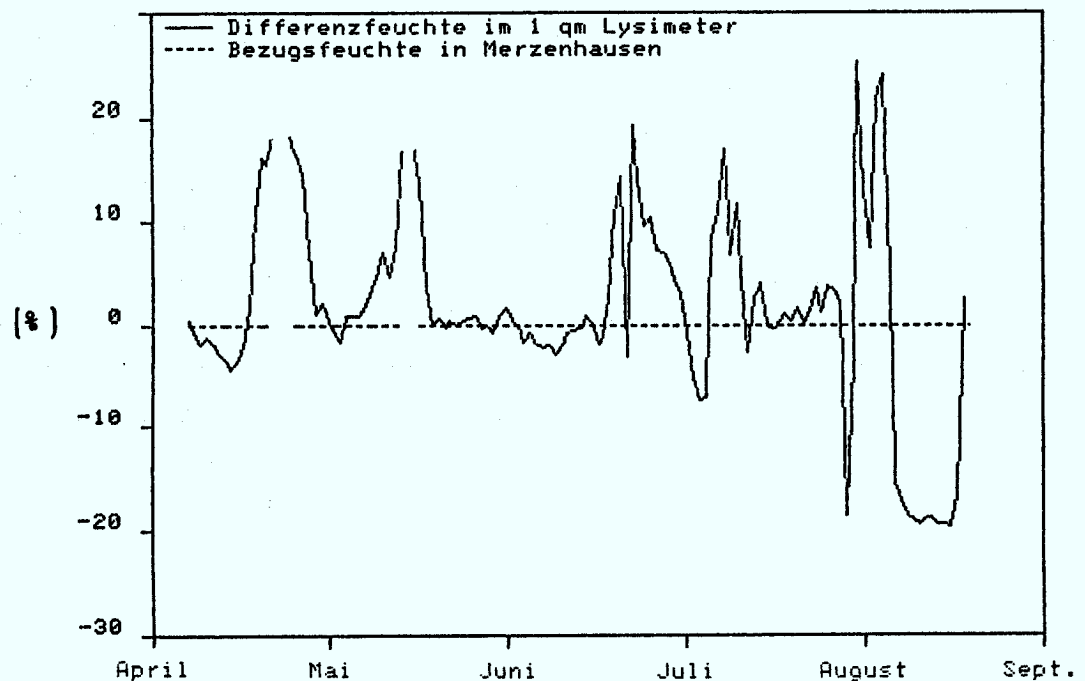


Abb. 17b: Darstellung der Unterschiede.



Für das Wirkstoffverhalten im Boden der Freilandversuche war vor allem ein Vergleich der Temperaturverläufe zwischen den einzelnen Versuchsarten in 10 cm Bodentiefe interessant, weil beide Substanzen weitgehend in den oberen 10 cm des Bodens verblieben (Kap. 5.2, S. 85; Kap. 5.3, S. 145). Die Abbildungen 14a-f und 15a-f stellen die in beiden Versuchsjahren in den Lysimetern und Gefäßen ermittelten Temperaturverläufe jeweils dem Temperaturgang im Feld gegenüber. Daneben werden jeweils auch die Temperaturdifferenzen dargestellt, wobei die im Feld gemessenen Werte den Vergleichsmaßstab bildeten. Es zeigt sich, daß vor allem die in der Erde versenkten Lysimeter den Temperaturverlauf im Feld nahezu vollständig simulieren konnten (Abb. 15a, b), aber auch die oberirdisch aufgestellten Lysimeter in dieser Hinsicht gute Übereinstimmungen ergaben (Abb. 14a-d, 15c, d). Größere Differenzen ergaben sich - vor allem im Jahr 1984 - in bezug auf die Gefäße, in denen die Temperaturamplituden wesentlich ausgeprägter verliefen (Abb. 14e, f, 15e, f). Hier machte sich die unvollkommene Isolierung der Gefäße bemerkbar.

Weniger gute Übereinstimmungen zwischen Lysimetern und dem Feld ergaben sich dagegen bezüglich der Feuchtegänge im Boden, die in den Abbildungen 16 und 17 dargestellt sind. Hierbei ist zu einem zu berücksichtigen, daß die im Meßverfahren begründeten Fehler relativ groß werden können, wenn der Boden sehr feucht oder sehr trocken ist. Dies ist ein Problem, das für alle indirekten Methoden zur Bestimmung des Wassergehalts in Böden besteht (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1979). Bei Bodenfeuchten unter 10%, wie sie im Jahr 1983 auftraten, war wegen des Abreißen der Wassersäule oft keine Registrierung mehr möglich. Zum anderen sind die Unterschiede zwischen dem Feld und dem 1 m² Lysimeter durch die geringe Füllhöhe von 45 cm zu erklären. Die in Trockenzeiten fehlende Wassernachlieferung aus tieferen Bodenschichten mußte hier durch eine Zusatzberegnung ausgeglichen werden, wodurch vom Feld abweichende Bodenfeuchten in Kauf genommen werden mußten. Im Jahr 1984 beispielsweise waren Unterschiede bis zu mehr als 20% zu verzeichnen (Abb. 17b).

5.2 Versuche mit Metamitron, 1983

5.2.1 Ergebnisse des Feldversuchs

Im Feldversuch wurde nicht radioaktiv markiertes Metamitron als Wirkstoff im Goltix eingesetzt. Somit konnte keine Wirkstoffbilanzierung vorgenommen werden. Metamitron und Desamino-Metamitron wurden aber gaschromatographisch bestimmt.

53 Tage nach der Goltix-Spritzung wurden bis in 20 cm Bodentiefe Rückstände beider Substanzen festgestellt (Tab. 14). Die Schwankungen, die zwischen den Wiederholungen der drei Aufwandmengen (entsprechend 5, 7 und 10 Kg Goltix/ha) auftraten, waren relativ groß. Unabhängig davon lagen alle gemessenen Rückstände weit unter 1 mg/kg Boden. Der größte Teil des gaschromatographisch nachweisbaren Metamitron und Desamino-Metamitron war in allen Feldparzellen in der 0-10 cm Bodenschicht lokalisiert. Die insgesamt als Metamitron und Desamino-Metamitron bestimmbaren Rückstände addierten sich auf 1.2 bis 6.1% der applizierten Wirkstoffmenge.

Zum zweiten Probenahmezeitpunkt, 110 Tage nach der Goltix-Spritzung, wurden nur noch bei den mit 5 kg Goltix/ha behandelten Parzellen in der 0-10 cm Bodenschicht 0.3% der applizierten Wirkstoffmenge als Metamitron gefunden; es konnte kein Desamino-Metamitron mehr zugeordnet werden. In allen anderen Feldparzellen ließen sich zu diesem Zeitpunkt in den Bodenextrakten weder Metamitron noch der Hauptmetabolit bestimmen.

Zum Zeitpunkt der Zuckerrübenernte, 160 Tage nach der Goltix-Spritzung, wurden in keinem Bodenextrakt der Wirkstoff oder sein Hauptmetabolit festgestellt.

Die statistische Prüfung der nach 41 Tagen im Boden gefundenen Rückstände ergab keinen signifikanten Unterschied in Abhängigkeit von der eingesetzten Aufwandmenge. Der Mittelwert der im Feld wiedergefundenen Gesamtrückstände belief sich auf 3.9% ($s = \pm 2.2$).

Tabelle 14: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:
Metamitron- und Desamino-Metamitron-Rückstände im Boden
des Feldversuchs, 53 Tage nach der Spritzung von Goltix.

Applizierte Wirkstoffmenge= 100%

Versuchs- einheit (kg Goltix/ha)	Appl. MAT- Menge [mg]	Boden- schicht [cm]	Gaschromatographisch bestimmt als			
			MAT		DAM	
			[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]
A 1 (5)	8750	0-10 10-20	0.01	0.4	0.02	0.7
			0.06	2.5	0.05	2.0
A 2 (5)	8750	0-10 10-20	0.00	0.1	0.01	0.4
			0.01	0.3	0.01	0.5
A 3 (7)	12250	0-10 10-20	0.08	2.0	0.15	3.7
			0.01	0.3	0.00	0.1
A 4 (7)	12250	0-10 10-20	0.03	0.8	0.02	0.4
			n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
A 5 (10)	17500	0-10 10-20	0.12	2.2	0.19	3.3
			n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
A 6 (10)	17500	0-10 10-20	0.07	1.2	0.13	2.3
			0.01	0.0	0.01	0.3
						5.6
						1.3
						6.1
						1.2
						5.5
						3.8

5.2.2 Ergebnisse des Lysimeterversuchs mit eingefülltem Krumenboden

5.2.2.1 ^{14}C -Aktivität im Boden und im Perkolat.

Bei der Bilanzierung der Radioaktivität im Boden ergab sich bei der ersten Probenahme, 41 Tage nach der Spritzapplikation, ein Radioaktivitätswert, der über dem Applikationswert lag: In den oberen 30 cm des Bodens wurden 121.6% der applizierten Radioaktivität gefunden. Mehr als 50% davon waren in der 0-5 cm Bodenschicht konzentriert (Tab. 15, S. 90). Mit zunehmender Tiefe nahm der Gehalt an ^{14}C -Aktivität deutlich ab.

Bis zur zweiten Probenahme, 110 Tage nach der Spritzapplikation, wurde dann ein verstärkter Verlust an Radioaktivität registriert. Nur noch 65.1% der Ausgangsaktivität konnten in der 30 cm Krumenschicht nachgewiesen werden. Dabei reduzierte sich die ^{14}C -Menge in der oberen 0-5 cm Schicht im Vergleich zum ersten Probenahmetermin nach 41 Tagen auf die Hälfte (Tab. 16, S. 91). In der 20-30 cm Schicht sank die nachweisbare ^{14}C -Menge auf unter 1% des Applikationswertes.

In den darauf folgenden 50 Tagen bis zur Zuckerrübenernte war nur noch eine geringe Abnahme der im Boden vorhandenen Radioaktivität auf insgesamt 63.4% der applizierten ^{14}C -Aktivität zu beobachten (Tab. 17, S. 92). Allerdings wurde teilweise noch eine Verlagerung in die 10-30 cm Bodenschicht verzeichnet (vergl. Tab. 16, S. 91).

Während der Vegetationsperiode wurden bis zur Zuckerrübenernte insgesamt 0.21% der applizierten Radioaktivität im Perkolat des Lysimeters gemessen (Tab. 18, S. 93). Die Radioaktivität ließ sich aufgrund der hohen Verdünnung im Perkolat analytisch nicht weiter bestimmen. Sie repräsentierte insgesamt 0.71 mg Metamitron-Äquivalente.

5.2.2.2 Gaschromatographische Analysen

Die gaschromatographischen Analysen der organischen Bodenextrakte ergaben, daß bereits 41 Tage nach der Applikation in der 0-5 cm Bodenschicht kein Metamitron mehr nachgewiesen werden konnte (Versuchseinheit B 1, Tab. 19, S. 95). Lediglich Spuren des Hauptmetaboliten wurden gefunden. In der 5-10 cm Bodenschicht konnten jedoch Metamitron und Desamino-Metamitron in den Konzentrationen 0.20 mg MAT/kg Boden und 0.10 mg DAM/kg Boden gefunden werden. In der 10- 20 cm Bodenschicht wurden Spuren an Desamino-Metamitron bestimmt. In der 20-30 cm Bodenschicht waren weder Metamitron noch Desamino-Metamitron nachzuweisen. Insgesamt konnten im 1 m² Lysimeter 41 Tage nach der Applikation noch 6.3% der applizierten Wirkstoffmenge als Wirkstoff und Hauptmetabolit bestimmt werden.

110 Tage nach der Spritzung konnten in der 5-10 cm Bodenschicht und weitere 50 Tage später zum Zeitpunkt der Zuckerrübenernte in der 0-5 cm Bodenzone Metamitron und Desamino-Metamitron in Spuren gerade über der Nachweisgrenze von 0.01 mg/kg Boden gefunden werden.

Die zu diesem Zeitpunkt noch in der 0-5 cm Bodenschicht vorhandene Radioaktivität war mit organischen Lösungsmitteln zu 3.5% extrahierbar. Aus der 5-10 cm und 10-20 cm Bodenschicht waren noch 2.5 bzw. 1.9% im organischen Extrakt zu finden (Versuchseinheit B 1, Tab. 20, S.96), die aber weder Wirkstoff noch den Hauptmetaboliten repräsentierten.

5.2.2.3 Desorption mit 0.01 M CaCl₂

Nach fünfmaliger Desorption mit 0.01 M CaCl₂ konnten 41 Tage nach der Applikation zwischen 35.3 und 42.9% der noch vorhandenen Radioaktivität aus den untersuchten Bodenschichten bis 30 cm Krumentiefe gelöst werden. Ein drastischer Rückgang der Desorbierbarkeit ¹⁴C-markierter Verbindungen zeigte sich dann 110 Tage nach der Applikation. So wurden in der 0-5 cm Bodenzone nur noch 6.3%, in der 5-10 cm Schicht 3.8%, in den beiden darunterliegenden Bodenschichten (10-20 und 20-30 cm) aber 16.0 und 27.5% der in der jeweiligen Bodenzone noch vorhandenen ¹⁴C-Menge nach fünfmaliger CaCl₂-Extraktion gelöst (Tab. 21, S. 97).

Beim dritten Probenahmetermin zum Zeitpunkt der Zuckerrübenernte - 160 Tage nach der Spritzung - lagen die insgesamt desorbierten ^{14}C -Mengen unabhängig von der untersuchten Bodenschicht unter 10% der in der entsprechenden Bodenzone noch vorhandenen Radioaktivität (Tab. 21, S. 97). Ein deutlicher Rückgang der desorbierbaren ^{14}C -Anteile auf die Hälfte des nach 110 Tagen ermittelten Wertes war nur in der 10-20 cm Bodenschicht festzustellen.

5.2.3 Ergebnisse der Lysimeterversuche mit ungestörtem Bodenprofil

5.2.3.1 ^{14}C -Aktivität im Boden und im Perkolat

In den vier für diesen Versuch verwendeten Lysimetern wurden 41 Tage nach der $[3-^{14}\text{C}]$ Metamitron-Spritzung in 2 Fällen mehr als die applizierte Radioaktivität - 121.1 und 104.2% - im Boden festgestellt. In den beiden anderen Lysimetern wurden noch 80.8 und 83.2% der applizierten ^{14}C -Menge im Boden wiedergefunden (Tab. 15).

Nach 110 Tagen ging der Anteil an noch im Boden vorhandenem ^{14}C auf 50 - 60% zurück (Tab. 16). Die Verluste, die dann noch bis zur Zuckerrübenernte (160 Tage nach der Applikation) auftraten, waren relativ gering. Zwischen 42.8 und 57.5% der zu Versuchsbeginn eingesetzten ^{14}C -Aktivität befanden sich zu diesem Zeitpunkt noch im Boden (Tab. 17).

Der weitaus größte Teil der Radioaktivität verblieb über den gesamten Versuchszeitraum in den oberen 10 cm des Bodens. In der 20-30 cm Schicht wurden zur Ernte der Zuckerrüben maximal 0.6% der applizierten ^{14}C -Aktivität gefunden. Die relative Verteilung der im Boden registrierten Radioaktivität blieb im Zeitraum von 41-160 Tage nach der Spritzung annähernd gleich. Etwa die Hälfte der jeweils noch vorhandenen ^{14}C -Aktivität war in der 0-5 cm Bodenschicht zu finden. Mit zunehmender Bodentiefe nahm der Anteil an Radioaktivität ab.

Tabelle 15: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:

Radioaktivitätsbilanz im Boden der Lysimeter,
41 Tage nach Applikation von [3-¹⁴C]Metamitron.

Appl. Radioaktivität=100%

Versuchs- einheit	Appl. ¹⁴ C- Aktivität [kBq]	Appl. MAT- Menge [mg]	Boden- schicht [cm]	Wiedergefundene		¹⁴ C-Aktivität im Boden	
				[kBq]	[%]	[%]	MAT-Äquivalente ¹⁾ [mg] [mg/kg]
B 1	27249.4	338.5	0- 5	17412	63.9	121.6	216
			5-10	10600			132
			10-20	4796			60
			20-30	327			4
B 2	15469.9	168.3	0- 5	7147	46.2	80.8	78
			5-10	3898			42
			10-20	1284			14
			20-30	170			2
B 3	15539.8	168.9	0- 5	7708	49.6	104.2	84
			5-10	5066			55
			10-20	3108			34
			20-30	311			3
B 4	15409.6	334.9	0- 5	5131	33.3	83.2	112
			5-10	5024			109
			10-20	2358			51
			20-30	308			7
B 5	15760.5	342.6	0- 5	8243	52.3	121.1	179
			5-10	5453			119
			10-20	4996			109
			20-30	394			9

1): Berechnet auf der Basis der spezifischen ¹⁴C-Aktivität des eingesetzten [3-¹⁴C]MAT

Tabelle 16: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:
Radioaktivitätsbilanz im Boden der Lysimeter,
110 Tage nach Applikation von [3-¹⁴C]Metamitron.

Appl. Radioaktivität=100%

Versuchs- einheit	Appl. ¹⁴ C- Aktivität [kBq]	Appl. MAT- Menge [mg]	Boden- schicht [cm]	Wiedergefundene ¹⁴ C-Aktivität im Boden		
				[kBq]	[%]	MAT-Äquivalente ¹⁾ [mg] [mg/kg]
B 1	27249.4	338.5	0- 5	8774	65.1	109
			5-10	5777		72
			10-20	3106		39
			20-30	82		1
B 2	15469.9	168.3	0- 5	4796	59.6	52
			5-10	2614		28
			10-20	1562		17
			20-30	248		3
B 3	15539.8	168.9	0- 5	4786	51.9	52
			5-10	2393		26
			10-20	793		9
			20-30	93		1
B 4	15409.6	334.9	0- 5	3899	52.8	85
			5-10	2265		49
			10-20	1926		42
			20-30	46		1
B 5	15760.5	342.6	0- 5	3783	49.7	82
			5-10	2569		56
			10-20	1466		32
			20-30	16		0

1): Berechnet auf der Basis der spezifischen ¹⁴C-Aktivität des eingesetzten [3-¹⁴C]MAT

Tabelle 17: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:
Radioaktivitätsbilanz im Boden der Lysimeter,
160 Tage nach Applikation von [3-¹⁴C]Metamitron.

Appl. Radioaktivität=100%

Versuchseinheit	Appl. ¹⁴ C-Aktivität [kBq]	Appl. MAT-Menge [mg]	Boden-schicht [cm]	Wiedergefundene ¹⁴ C-Aktivität im Boden		
				[kBq]	[%]	MAT-Äquivalente ¹⁾ [mg] [mg/kg]
B 1	27249.4	338.5	0- 5	8311	63.4	103
			5-10	5096		63
			10-20	3597		45
			20-30	272		3
B 2	15469.9	168.3	0- 5	4656	57.5	51
			5-10	2692		29
			10-20	1454		16
			20-30	93		1
B 3	15539.8	168.9	0- 5	4056	47.1	44
			5-10	2222		24
			10-20	979		11
			20-30	62		1
B 4	15409.6	334.9	0- 5	3513	42.8	76
			5-10	2281		50
			10-20	709		15
			20-30	92		2
B 5	15760.5	342.6	0- 5	3609	48.6	79
			5-10	2128		46
			10-20	1844		40
			20-30	79		2

1): Berechnet auf der Basis der spezifischen ¹⁴C-Aktivität des eingesetzten [3-¹⁴C]MAT

Tabelle 18: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:

Radioaktivität im Perkolat der Lysimeter, 160 Tage
nach Applikation von [3-14C]Metamitron.

Appl. Radioaktivität= 100%

Versuchs- einheit	Appl. 14C- Appl. MAT- Aktivität Menge [kBq] [mg]		14C-Aktivität im Perkolat [$\%$] MAT-Äquivalentel)	
				[mg]
B 1	27249.4	338.5	0.21	0.71
B 2	15469.9	168.3	0.27	0.45
B 3	15539.8	168.9	0.04	0.07
B 4	15409.6	334.9	0.07	0.23
B 5	15760.5	342.6	0.02	0.07

1): Berechnet auf der Basis der spezifischen 14C-Aktivität
des applizierten [3-14C]Metamitron.

Im Perkolat der vier Lysimeter wurden während der ersten Vegetationsperiode bis zu 0.27% der applizierten ^{14}C -Aktivität registriert. Dieser Anteil repräsentiert zwischen 0.1 und 0.45 mg Metamitron-Äquivalente (Tab. 18).

Deutliche Unterschiede zwischen den Versuchsvarianten 5 kg (Versuchseinheit B 2, 3) und 10 kg Goltix/ha (Versuchseinheit B 4, 5) traten weder in bezug auf die Radioaktivitätsbilanz noch bezüglich der Radioaktivitätsverteilung in den untersuchten Krumenschichten auf.

5.2.3.2 Gaschromatographische Analysen

Die Ergebnisse der gaschromatographischen Messungen, 41 Tage nach der Metamitron-Spritzung, sind in Tabelle 19 zusammengestellt. In allen vier Lysimetern (B 2 bis B 5) wurden zu diesem Zeitpunkt in den Bodenschichten bis 20 cm Tiefe zwischen 8.3 und 9.6% der applizierten Wirkstoffmenge als Metamitron und Desamino-Metamitron im organischen Extrakt bestimmt. Die Rückstände verteilten sich in etwa gleich auf die 0-5 cm und die 5-10 cm Bodenschicht. Der einzige Unterschied zwischen beiden Aufwandmengen (entsprechend 5 und 10 kg Goltix/ha) bestand darin, daß bei der höheren Aufwandmenge sowohl Metamitron als auch Desamino-Metamitron auch in der 10-20 cm Bodenschicht gefunden wurden. Bei allen späteren Probenahmen konnten keine Rückstände an Metamitron oder Desamino-Metamitron im Boden festgestellt werden. Die zum Zeitpunkt der Zuckerrübenernte extrahierbaren ^{14}C -Anteile betrugen unabhängig von der Bodenschicht und eingesetzten Aufwandmenge zwischen 1.0 und 4.7% der noch vorhandenen Radioaktivität. Der überwiegende Teil konnte dabei meist schon in der ersten Extraktionsstufe (Acetonphase) gelöst werden (Tab. 20).

Tabelle 19: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:
Metamitron- und Desamino-Metamitron-Rückstände im Boden des
Lysimeterversuchs, 41 Tage nach der Spritzung von [3-¹⁴C]Metamitron.

Applizierte Wirkstoffmenge= 100%

Versuchs- einheit (kg Goltix/ha)	Appl. MAT- Menge [mg]	Boden- schicht [cm]	Gaschromatographisch bestimmt als				
			MAT		DAM		Gesamt [%]
			[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	
B 1 (5)	338.5	0- 5 5-10 10-20	n.n.	n.n.	0.02	0.4	6.3
			0.20	3.8	0.10	1.9	
			n.n.	n.n.	0.01	0.2	
B 2 (5)	168.3	0- 5 5-10 10-20	0.06	1.1	0.07	1.2	9.3
			0.22	4.3	0.14	2.7	
			n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
B 3 (5)	168.9	0- 5 5-10 10-20	0.11	2.0	0.14	2.4	8.3
			0.10	2.0	0.10	1.9	
			n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
B 4 (10)	334.9	0- 5 5-10 10-20	0.18	1.6	0.15	1.3	9.6
			0.10	1.0	0.10	0.9	
			0.14	2.9	0.10	1.9	
B 5 (10)	342.6	0- 5 5-10 10-20	0.19	1.7	0.19	1.7	8.4
			0.18	1.7	0.19	1.8	
			0.03	0.6	0.05	0.9	

Tabelle 21: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:
Mit 0.01 M CaCl₂-Lösung desorbierte
¹⁴C-Aktivität aus den Bodenschichten
der Lysimeter, 41, 110 und 160 Tage nach
Applikation von [3-¹⁴C]Metamitron.

Zum Zeitpunkt der Probenahme in der Boden-
schicht wiedergefundene Radioaktivität= 100%

Versuchs- einheit	Boden- schicht [cm]	Desorbierte ¹⁴ C-Aktivität Tage nach Applikation		
		41 [%]	110 [%]	160 [%]
B 1	0- 5	35.3	6.3	6.7
	5-10	37.3	3.8	6.4
	10-20	41.0	16.0	7.8
	20-30	42.9	27.5	-
B 2	0- 5	35.8	10.0	5.4
	5-10	31.3	9.8	6.8
	10-20	33.2	24.3	8.5
	20-30	26.4	34.2	-
B 3	0- 5	-	8.5	7.6
	5-10	-	9.6	8.5
	10-20	-	17.0	10.8
	20-30	-	23.5	-
B 4	0- 5	22.5	7.2	6.3
	5-10	28.9	9.3	7.0
	10-20	39.7	11.4	12.2
	20-30	26.4	13.3	-
B 5	0- 5	-	7.3	6.2
	5-10	-	9.2	6.5
	10-20	-	12.3	8.6
	20-30	-	22.2	-

5.2.3.3 Desorption mit 0.01 M CaCl_2

Zum ersten Probenahmetermin - 41 Tage nach der $[3\text{-}^{14}\text{C}]$ Metamitron-Applikation - wurde nur jeweils eine Wiederholung der beiden eingesetzten Aufwandmengen (entsprechend 5 und 10 kg Goltix/ha) in die Desorptionsversuche mit 0.01 M CaCl_2 -Lösung einbezogen. Bei beiden Aufwandmengen ließen sich bis 30 cm Bodentiefe ca. 30% der in den Bodenschichten noch vorhandenen Radioaktivität desorbieren (Tab. 21).

110 Tage nach der $[3\text{-}^{14}\text{C}]$ Metamitron-Spritzung nahm der Anteil an 0.01 M CaCl_2 -löslichen ^{14}C -markierten Verbindungen in der 0-5 und 5-10 cm Bodenschicht auf maximal 10% der in der Schicht noch vorhandenen Radioaktivität ab, während der desorbierte Anteil in den darunter liegenden Schichten (10-20 cm und 20-30 cm) noch bis zu 34.2% betrug. Bis zur Zuckerrübenernte ging aber auch in diesen Schichten der desorbierbare Anteil an ^{14}C -markierten löslichen Verbindungen auf ca. 10% zurück (Tab. 21).

5.2.3.4 Zusammenfassung

Die statistische Prüfung der Ergebnisse aus den Bodenuntersuchungen beider Lysimetertypen ergab keine Unterschiede, so daß die erzielten Resultate im Zusammenhang betrachtet werden können: 41 Tage nach Applikation von $[3\text{-}^{14}\text{C}]$ Metamitron wurden im Mittel noch 102.2 % ($s = \pm 19.8$) der applizierten Radioaktivität im Boden wiedergefunden. 33.4% ($s = \pm 6.4$) der jeweils noch in den Bodenschichten vorhandenen Radioaktivität war mit 0.01 M CaCl_2 desorbierbar und die extrahierbaren Rückstände repräsentierten 8.4% ($s = \pm 1.3$) der applizierten Wirkstoffmenge als Metamitron und Desamino-Metamitron.

Ein hoch signifikanter Verlust (***) von ^{14}C -markierten Verbindungen im Boden war dann zum Zeitpunkt der zweiten Probenahme nach 110 Tagen zu beobachten: 55.8% ($s = \pm 6.4$) befanden sich zu diesem Zeitpunkt noch im Boden. 10.8% ($s = \pm 5.1$) der in den Bodenschichten bis 20 cm Tiefe jeweils noch vorhandenen Radioaktivität war zu diesem Zeitpunkt noch mit 0.01 M CaCl_2 desorbierbar, was im Vergleich zu den Desorptionsergebnissen zum ersten Probenahmetermin einen hoch signifikanten Rückgang (***) bedeutet. Dagegen waren die desorbierbaren ^{14}C -Anteile in der 20-30 cm Bo-

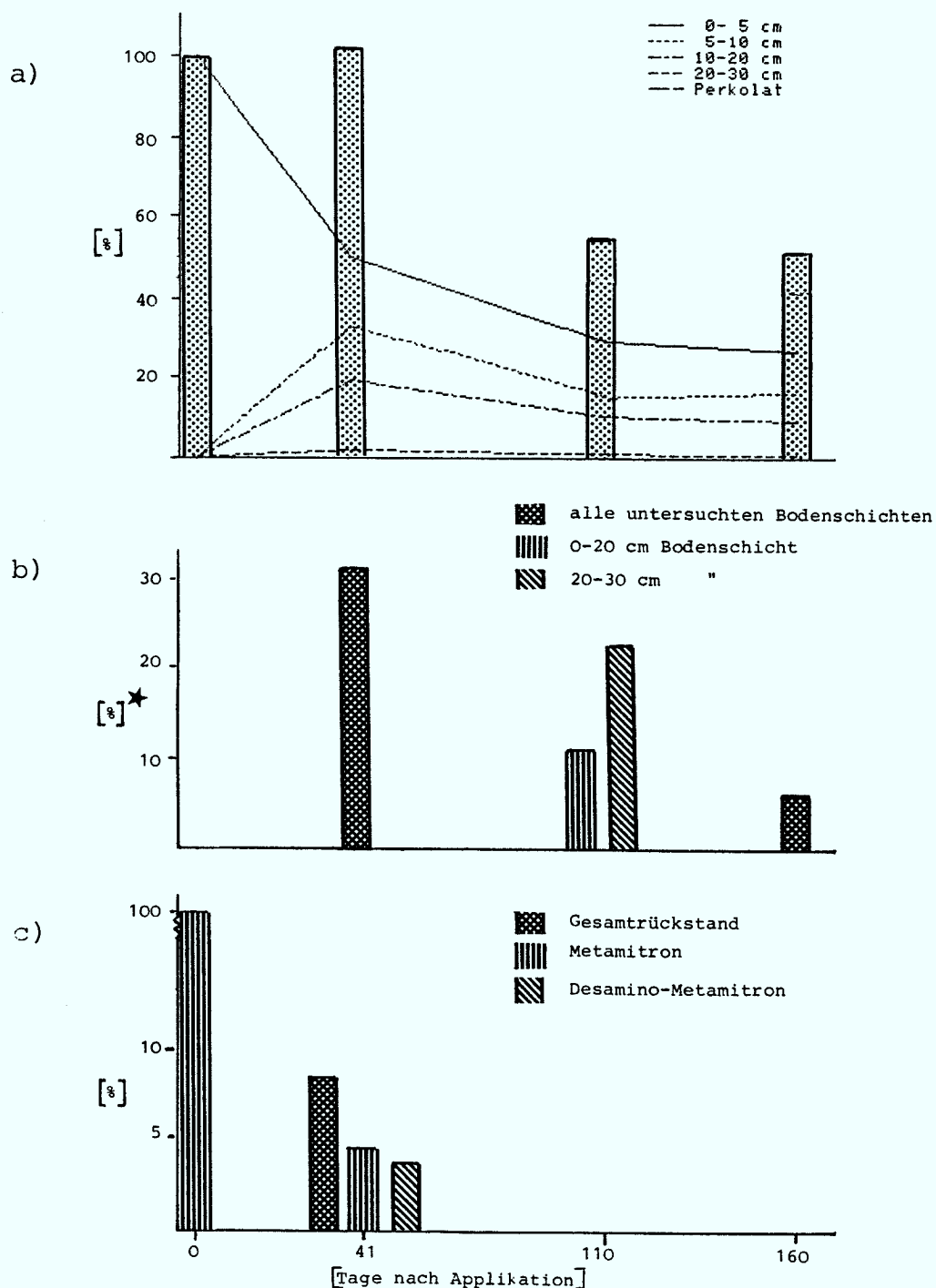
Abb. 18: [$3\text{-}^{14}\text{C}$]Metamitron-Applikation zu Zuckerrüben:

Übersicht der Lysimeterergebnisse zu den drei Probenahmen.

- Wiedergefundene Radioaktivität und Verteilung auf die untersuchten Bodenschichten und das Perkolat.
- Mit CaCl_2 -desorbierte ^{14}C -Anteile aus den Bodenschichten.
- Gaschromatographisch bestimmter Rückstand als Summe der untersuchten Bodenschichten.

Applizierte Radioaktivität und Wirkstoff= 100%

★: in der Bodenschicht noch vorhandene Radioaktivität= 100%



denschicht mit 24.2% ($s = \pm 7.8$) - bezogen auf die jeweils noch vorhandene Radioaktivität - genauso hoch wie die Desorptionsergebnisse des ersten Probentermins. Die in den Bodenschichten wiedergefundene Radioaktivität repräsentierte bereits keine mit organischen Lösungsmitteln extrahierbaren Wirkstoff- und Metabolitenanteile mehr. So gut wie keine Verluste an ^{14}C traten in den restlichen 50 Tagen bis zur Zuckerrübenernte auf, so daß 160 Tage nach Applikation im Mittel 51.8% ($s = \pm 8.4$) der eingesetzten Radioaktivität wiedergefunden wurden. 7.6% ($s = \pm 1.8$) des in den Bodenschichten noch vorhandenen ^{14}C konnten noch vom Boden desorbiert werden, aber nur noch 2.9% ($s = \pm 0.9$) der noch vorhandenen Radioaktivität waren mit organischen Lösungsmitteln extrahierbar, repräsentierten jedoch weder den Wirkstoff noch den Hauptmetaboliten.

Die nach 41 Tagen aus dem Boden extrahierbaren Rückstände an Wirkstoff und Desamino-Metamitron waren zum überwiegenden Teil in der 0-10 cm Bodenschicht lokalisiert. Anhand der ^{14}C -Untersuchungen konnten deutliche Verlagerungsprozesse im weiteren Versuchsverlauf nicht beobachtet werden (Tab. 15 bis 18, S. 90 - 93). Demzufolge waren auch die Mengen an Radioaktivität, die bis zur Ernte der Zuckerrüben aus dem Boden der Lysimeter ausgewaschen wurden mit 0.13% ($s = \pm 0.1$) der applizierten Radioaktivität sehr gering.

Die Abbildung 18 gibt eine umfassende Übersicht.

5.2.4 Ergebnisse des Gefäßversuchs

5.2.4.1 ^{14}C -Aktivität im Boden

Im Boden wurde bereits zum Zeitpunkt der ersten Probenahme ein deutlicher Verlust an ^{14}C -Aktivität registriert. 48 Tage nach der $[3-^{14}\text{C}]$ Metamitron-Applikation wurden zwischen 43.0 und 69.5% der applizierten ^{14}C -Menge gefunden (Tab. 22). Der Hauptteil der Radioaktivität war in allen Versuchsgefäßen in der oberen 0-5 cm Bodenschicht lokalisiert.

Wegen des geringen Bodenvolumens wurde auf die zweiten Probenahme verzichtet. Zum Zeitpunkt der Zuckerrübenernte - 170 Tage

Tabelle 22: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:
Radioaktivitätsbilanz im Boden der Gefäße,
48 Tage nach Applikation von [3-¹⁴C]Metamitron.

Appl. Radioaktivität=100%

Versuchseinheit	Appl. ¹⁴ C-Aktivität [kBq]	Appl. MAT-Menge [mg]	Bodenschicht [cm]	Wiedergefundene ¹⁴ C-Aktivität im Boden		
				[kBq]	[%]	MAT-Äquivalente ¹⁾ [mg] [mg/kg]
C 1	828.1	12.2	0-5	427	51.6	6.3
			5-10	53		0.8
			10-20	22		0.3
C 2	822.8	12.1	0-5	397	48.2	5.8
			5-10	100		1.5
			10-20	21		0.3
C 3	799.7	11.8	0-5	430	53.8	6.3
			5-10	80		1.2
			10-20	10		0.2
C 4	816.7	12.1	0-5	452	55.4	6.7
			5-10	28		0.4
			10-20	68		1.0
C 5	813.5	16.9	0-5	389	47.8	8.1
			5-10	72		1.5
			10-20	7		0.2
C 6	823.4	17.1	0-5	539	65.4	11.2
			5-10	24		0.5
			10-20	10		0.2

1): Berechnet auf der Basis der spezifischen ¹⁴C-Aktivität des eingesetzten [3-¹⁴C]MAT

Tabelle 22: (Fortsetzung)

Versuchseinheit	Appl. ^{14}C -Aktivität [kBq]	Appl. MAT-Menge [mg]	Boden-schicht [cm]	^{14}C -Aktivität im Boden		
				Wiedergefundene [kBq]	Wiedergefundene [%]	MAT-Äquivalente ¹⁾ [mg] [mg/kg]
C 7	812.5	16.9	0- 5 5-10 10-20	361	44.4	7.5
				39	4.8	0.8
				111	13.6	2.3
C 8	826.0	17.2	0- 5 5-10 10-20	356	43.1	7.4
				49	5.9	1.0
				6	0.7	0.1
C 9	811.5	23.8	0- 5 5-10 10-20	289	35.6	8.5
				23	2.8	0.7
				37	4.6	1.1
C10	830.4	24.3	0- 5 5-10 10-20	356	42.9	10.4
				18	2.2	0.5
				24	2.9	0.7
C11	825.7	24.2	0- 5 5-10 10-20	443	53.6	13.0
				102	12.4	3.0
				14	1.7	0.4
C12	830.4	24.3	0- 5 5-10 10-20	363	43.7	10.6
				91	11.0	2.7
				18	2.2	0.5

1): Berechnet auf der Basis der spezifischen ^{14}C -Aktivität des eingesetzten $(3-^{14}\text{C})\text{MAT}$

Tabelle 23: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:

Radioaktivitätsbilanz im Boden der Gefäße,

170 Tage nach Applikation von [3-¹⁴C]Metamitron.

Appl. Radioaktivität=100%

Versuchs- einheit	Appl. ¹⁴ C- Aktivität [kBq]	Appl. MAT- Menge [mg]	Boden- schicht [cm]	Wiedergefundene ¹⁴ C-Aktivität im Boden		
				[kBq]	[%]	MAT-Äquivalente ¹⁾ [mg] [mg/kg]
C 1	828.1	12.2	0- 5 5-10 10-20	265	43.6	3.9
				49		0.7
				47		0.7
C 2	822.8	12.1	0- 5 5-10 10-20	276	46.2	4.1
				63		0.9
				41		0.6
C 3	799.7	11.8	0- 5 5-10 10-20	218	44.0	3.2
				80		1.2
				54		0.8
C 4	816.7	12.1	0- 5 5-10 10-20	249	41.7	3.7
				38		0.6
				53		0.8
C 5	813.5	16.9	0- 5 5-10 10-20	229	38.4	4.8
				63		1.3
				21		0.4
C 6	823.4	17.1	0- 5 5-10 10-20	287	45.6	6.0
				49		1.0
				40		0.8

1): Berechnet auf der Basis der spezifischen ¹⁴C-Aktivität des eingesetzten [3-¹⁴C]MAT

Tabelle 23: (Fortsetzung)

Versuchseinheit	Appl. ¹⁴ C-Aktivität [kBq]	Appl.MAT-Menge [mg]	Boden-schicht [cm]	Wiedergefundene ¹⁴ C-Aktivität im Boden		
				[kBq]	[%]	MAT-Äquivalente ¹⁾ [mg] [mg/kg]
C 7	812.5	16.9	0- 5 5-10 10-20	215	26.5	4.5
				21	2.6	0.4
				20	2.4	0.4
C 8	826.0	17.2	0- 5 5-10 10-20	205	24.8	4.3
				58	7.0	1.2
				24	2.9	0.5
C 9	811.5	23.8	0- 5 5-10 10-20	291	35.9	8.5
				38	4.7	1.1
				53	6.5	1.5
C10	830.4	24.3	0- 5 5-10 10-20	277	33.4	8.1
				61	7.4	1.8
				80	9.6	2.3
C11	825.7	24.2	0- 5 5-10 10-20	317	38.4	9.3
				70	8.5	2.1
				25	3.0	0.7
C12	830.4	24.3	0- 5 5-10 10-20	224	27.0	6.6
				77	9.3	2.3
				40	4.8	1.2

1): Berechnet auf der Basis der spezifischen ¹⁴C-Aktivität des eingesetzten(3-¹⁴C)MAT

nach der [$3\text{-}^{14}\text{C}$]Metamitron- Applikation - wurde ein weiterer Verlust an Radioaktivität beobachtet (Tab. 23). Insgesamt wurden hier zwischen 31.5 und 50.4% der applizierten ^{14}C -Menge wiedergefunden. Dabei war in neun von zwölf Gefäßen eine Anreicherung von Radiokohlenstoff vom ersten bis zum dritten Probenahmetermin in der 10-20 cm Bodenschicht zu verzeichnen (vergl. Tab. 22, 23).

In bezug auf diese Untersuchungen waren keine Unterschiede zwischen den eingesetzten Aufwandmengen (entsprechend 5, 7 und 10 kg Goltix/ha) zu beobachten.

5.2.4.2 Gaschromatographische Analysen

Die Ergebnisse der gaschromatographischen Untersuchungen belegen, daß 48 Tage nach der Metamitron-Spritzung in allen Versuchsgefäßen nur in der oberen 0-5 cm Bodenschicht Metamitron und Desamino-Metamitron nachzuweisen war. In der Tabelle 24 sind deshalb nur die Ergebnisse aus dieser Bodenschicht aufgenommen. Sowohl zwischen den Aufwandmengen als auch innerhalb der Wiederholungen traten relativ große Schwankungen auf. Die insgesamt noch vorhandenen Mengen an Ausgangswirkstoff und Hauptmetabolit lagen für die 5 kg Goltix/ha-Variante zwischen 2.5 und 6.8% und für die 7 kg Goltix/ha-Variante zwischen 1.9 und 7.7% der applizierten Wirkstoffmenge. Im Gefäß C9 der 10 kg Goltix/ha-Variante konnte kein Desamino-Metamitron und nur geringe Mengen Metamitron gefunden werden. Die Ergebnisse für die anderen 3 Wiederholungen lagen zwischen 2.8 und 3.2% der applizierten Metamitron-Menge.

Zum Zeitpunkt der Zuckerrübenernte ließen sich gaschromatographisch nur im Boden der Gefäße C1 und C2 (5 kg Goltix/ha-Variante) Rückstände von weniger als 0.1 mg/kg Boden nachweisen. Im Gefäß C2 wurden auch in der 5-10 cm Schicht 0.03 mg/kg Boden als Desamino-Metamitron bestimmt. Bei der 7 kg Goltix/ha-Variante wurde im Gefäß C8 0.03 mg/kg Boden als Desamino-Metamitron in der 5-10 cm Bodenschicht bestimmt. Von den vier Wiederholungen der 10 kg Goltix/ha-Variante wurden im Gefäß C9 in der 10-20 cm Bodenschicht 0.05 mg Metamitron/kg Boden und im Gefäß C11 in der 0-5 cm Schicht 0.02 mg Desamino-Metamitron/kg Boden gaschromato-

Tabelle 24: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:

Metamitron- und Desamino-Metamitron-Rückstände im Boden des Gefäßversuchs, 48 Tage nach der Spritzung von [3-¹⁴C]Metamitron.

Applizierte Wirkstoffmenge= 100%

Versuchs- einheit	Appl. MAT- Menge [mg]	Boden- schicht [cm]	gaschromatographisch bestimmt als		
			MAT [mg/kg]	DAM [mg/kg]	Gesamt [%]
5 kg Goltix/ha	12.2	0- 5	0.22	0.24	6.8
C 1			3.3	3.5	
C 2	12.1	0- 5	0.07	0.09	2.5
C 3	11.8	0- 5	0.14	0.12	4.0
C 4	12.1	0- 5	0.13	0.09	3.4
7 kg Goltix/ha	16.9	0- 5	0.20	0.15	3.7
C 5			2.1	1.6	
C 6	17.1	0- 5	0.20	0.11	3.3
C 7	16.9	0- 5	0.54	0.18	7.7
C 8	17.2	0- 5	0.13	0.05	1.9
10 kg Goltix/ha	23.8	0- 5	0.08	n.n.	0.6
C 9			0.6	n.n.	
C10	24.3	0- 5	0.23	0.20	3.2
C11	24.2	0- 5	0.21	0.16	2.8
C12	24.3	0- 5	0.15	0.24	2.9

Tabelle 25: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:

Aus dem Boden der Gefäße extrahierte Radioaktivität und relative Verteilung der extrahierten Radioaktivität auf die einzelnen Extraktionsstufen, 170 Tage nach der Applikation von [3-¹⁴C]Metamitron.
Insgesamt extrahierte ¹⁴C-Aktivität= 100%

Versuchseinheit	Bodenschicht [cm]	Extrahierbarer ¹⁴ C [%] ¹⁾	Verteilung auf die einzelnen Extraktionsstufen			
			Aceton [%]	Ethylacetat [%]	Chloroform [%]	H ₂ O-Verlust [%]
C 1	0-5	2.9	45.4	35.9	12.7	6.0
C 2	5-10	2.1	25.6	40.8	20.4	13.2
C 3	0-5	2.3	52.1	26.5	14.3	7.1
C 3	5-10	1.3	12.7	77.9	1.9	7.5
C 4	0-5	2.8	51.9	33.6	8.9	5.6
C 4	5-10	2.3	34.5	35.5	19.3	10.7
	0-5	3.1	52.4	31.0	9.9	6.7
	5-10	0.9	45.4	37.9	0.0	16.7
C 5	0-5	2.4	47.7	39.6	6.9	5.8
C 6	5-10	1.1	37.6	52.2	7.0	3.2
C 6	0-5	2.2	47.3	37.8	8.7	6.2
C 7	5-10	0.7	29.3	45.5	9.2	16.0
C 7	0-5	2.3	47.0	36.2	11.5	5.3
C 8	5-10	1.7	19.5	59.7	0.0	20.8
C 8	0-5	2.1	49.5	38.6	5.5	6.4
	5-10	0.9	39.4	35.1	8.8	16.7
C 9	0-5	1.4	29.4	58.7	6.0	5.9
C10	5-10	0.9	45.3	33.6	0.0	21.1
	0-5	1.6	55.6	31.6	8.9	3.9
C11	5-10	1.3	38.2	21.1	29.4	11.3
C11	0-5	1.6	53.5	29.7	10.6	6.2
C12	5-10	1.4	49.9	29.1	8.1	12.9
C12	0-5	2.4	45.4	41.3	7.7	5.6
	5-10	1.5	39.5	28.9	9.5	22.1

1): Im Boden noch vorhandene ¹⁴C-Aktivität= 100%

graphisch bestimmt. Bei Mittelung der Ergebnisse aller Wiederholungen ergaben sich Werte unterhalb der Nachweisgrenze von 0.01 mg/kg Boden. Die zu diesem Zeitpunkt im organischen Extrakt befindlichen ^{14}C -Anteile addierten sich unabhängig von der Aufwandmenge und untersuchten Bodenschicht auf Werte zwischen 0.7 und 3.1% der jeweils noch im Boden vorhandenen Radioaktivität, wobei der überwiegende ^{14}C -Anteil in der Aceton- und Ethylacetatphase zu finden war (Tab. 25).

5.2.4.3 Desorption mit 0.01 M CaCl_2

Zum ersten Probenahmetermin, 48 Tage nach der $[3\text{-}^{14}\text{C}]$ Metamitron-Applikation, wurde Boden nur jeweils eines Gefäßes jeder Aufwandmenge mit 0.01 M CaCl_2 extrahiert. Bezogen auf die noch in der Bodenschicht vorhandene ^{14}C -Aktivität konnten aus der 0-5 cm Schicht der 5 kg Goltix/ha-Variante 16.4%, aus der 7 kg Goltix/ha-Variante 26.7% und aus der 10 kg Goltix/ha-Variante 13.4% mit 0.01 M CaCl_2 in Lösung gebracht werden (Tab. 26). Dieser Anteil stieg auf Werte zwischen 30 und 45% in der 5-10 cm und 10-20 cm Bodenzone der Gefäße.

Zum Zeitpunkt der Zuckerrübenernte - 170 Tage nach der Applikation - ergab sich in bezug auf das Löslichkeitsverhalten der ^{14}C -markierten Verbindungen in den oberen 10 cm Boden ein ähnliches Bild wie für die Lysimeter. Der desorbierte Anteil an ^{14}C -markierten Verbindungen ging auf maximal 16.9% der in den 0-5 und 5-10 cm Bodenschichten noch vorhandenen ^{14}C -Aktivität zurück (Tab. 26). Dagegen lag die relative Desorbierbarkeit in der 10-20 cm Bodenschicht zwischen 13.7 und 55.2%.

5.2.4.4 Zusammenfassung

Im Überblick betrachtet ergibt sich für die Gefäße, daß schon bis zum ersten Probetermin - 48 Tage nach Applikation - größere Verluste an ^{14}C -markierten Verbindungen im Boden auftraten. 52.2% ($s = \pm 8.5$) der applizierten Radioaktivität konnten insgesamt wiedergefunden werden. Die CaCl_2 -Löslichkeit war in den

Tabelle 26: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:

Mit 0.01 M CaCl₂-Lösung desorbierte
¹⁴C-Aktivität aus den Bodenschichten
der Gefäße, 48 und 170 Tage nach
Applikation von [3-¹⁴C]Metamitron.

Zum Zeitpunkt der Probenahme in der Boden-
schicht wiedergefundene Radioaktivität= 100%

Versuchs- einheit	Boden- schicht [cm]	Desorbierte ¹⁴ C-Aktivität Tage nach Applikation	
		48 [%]	170 [%]
C 1	0- 5	16.4	4.1
	5-10	20.5	8.0
	10-20	30.1	44.0
C 2	0- 5	-	4.3
	5-10	-	16.9
	10-20	-	55.2
C 3	0- 5	-	4.6
	5-10	-	6.0
	10-20	-	46.3
C 4	0- 5	-	3.1
	5-10	-	6.2
	10-20	-	21.4
C 5	0- 5	26.7	4.2
	5-10	44.9	5.4
	10-20	42.5	38.2
C 6	0- 5	-	5.0
	5-10	-	8.3
	10-20	-	51.2
C 7	0- 5	-	4.9
	5-10	-	12.2
	10-20	-	13.7
C 8	0- 5	-	3.2
	5-10	-	6.9
	10-20	-	33.8
C 9	0- 5	13.4	4.1
	5-10	39.6	9.1
	10-20	31.2	52.9
C10	0- 5	-	3.9
	5-10	-	7.7
	10-20	-	45.7
C11	0- 5	-	4.0
	5-10	-	6.1
	10-20	-	35.6
C12	0- 5	-	2.8
	5-10	-	3.3
	10-20	-	44.9

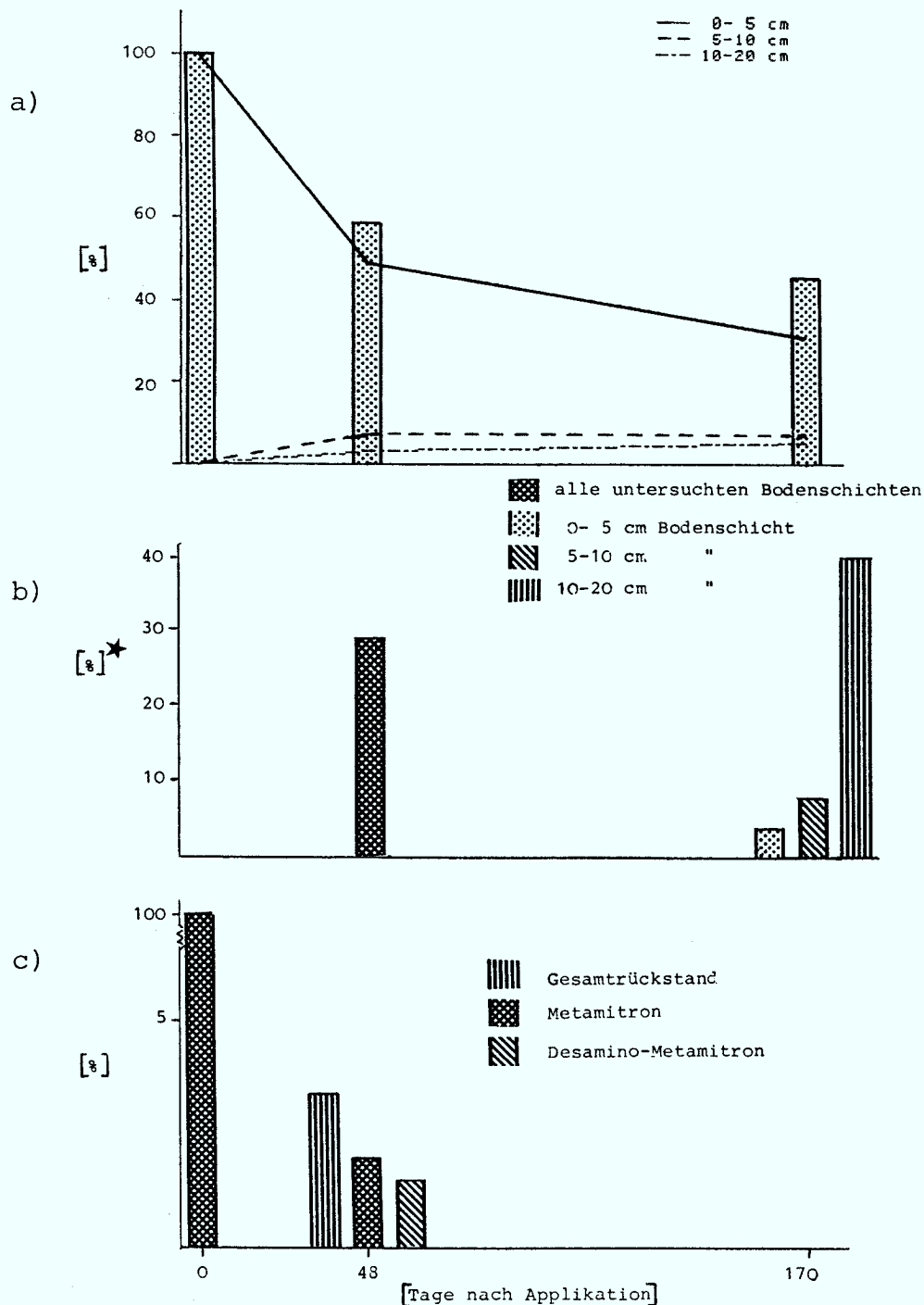
bb. 19: [$3\text{-}^{14}\text{C}$]Metamitron-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:

Übersicht der Gefäßergebnisse zu den zwei Probenahmen.

- Wiedergefundene Radioaktivität und Verteilung auf die untersuchten Bodenschichten.
- Mit CaCl_2 -desorbierte ^{14}C -Anteile aus den Bodenschichten.
- Gaschromatographisch bestimmter Rückstand als Summe der untersuchten Bodenschichten.

Applizierte Radioaktivität und Wirkstoff= 100%

★: in der Bodenschicht noch vorhandene Radioaktivität= 100%



einzelnen Bodenschichten und Gefäßen recht unterschiedlich. Im Mittel konnten zu diesem Zeitpunkt noch 29.4% ($s = \pm 11.2$) der in den Bodenschichten noch vorhandenen Radioaktivität desorbiert werden. 3.5% ($s = \pm 2.0$) der applizierten Wirkstoffmenge waren noch aus dem Boden extrahierbar und gaschromatographisch als Metamitron und Desamino-Metamitron nachweisbar.

Hoch signifikante ^{14}C -Verluste (***) im Vergleich zum ersten Probenentwurf waren dann zur Zuckerrübenenernte - 170 Tage nach Applikation - zu verzeichnen. Im Mittel aller Gefäße befanden sich noch 42.9% ($s = \pm 5.8$) der applizierten Radioaktivität im Boden. Daneben fand eine deutliche Verlagerung ^{14}C -markierter Verbindungen im Boden statt, die sich in den Gefäßen zu einer hoch signifikanten Abreicherung (***) von Radioaktivität in der 0-5 cm Bodenschicht und jeweils signifikanten (*) Anreicherung in der 5-10 und 10-20 cm Bodenschicht führte. Vor allem in den oberen 10 cm des Bodens fanden in diesem Zeitraum auch starke Bindungsprozesse statt, die in ihrer Stärke jedoch unterschiedlich waren (***) : Im Mittel waren in der 0-5 cm Bodenschicht nur noch 4.0% ($s = \pm 0.7$) der vorhandenen Radioaktivität mit 0.01 M CaCl_2 desorbierbar, während dieser Anteil in der 5-10 cm Bodenschicht noch 8% ($s = \pm 3.6$) betrug. Eine im Vergleich zum ersten Probenentwurf gleichbleibend hohe Löslichkeit der noch vorhandenen Radioaktivität wurde in der 10-20 cm Bodenschicht deutlich. Hier lagen 170 Tage nach der Spritzapplikation noch 40.2% ($s = \pm 12.6$) CaCl_2 -löslich vor.

Unabhängig von der Bodenschicht konnten dagegen mit organischen Lösungsmitteln noch 1.8% ($s = \pm 0.7$) der vorhandenen Radioaktivität aus dem Boden extrahiert werden. Dieser Anteil repräsentierte aber kein Metamitron oder Desamino-Metamitron mehr.

Die Abbildung 19 gibt eine umfassende Übersicht.

5.2.5 Ergebnisse des Mikroökosystemversuchs

5.2.5.1 Bilanzierung der eingesetzten ^{14}C -Aktivität

Aufgrund des gasdicht abgeschlossenen Versuchsaufbaus war eine Bilanzierung der eingesetzten Radioaktivität im Boden-Wurzelraum und den Pflanzen möglich (Tab. 27). 22 Tage nach dem gleichmäßi-

Tabelle 27: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:
¹⁴C-Bilanz des Mikroökosystemversuchs, 22 und
 42 Tage nach Applikation von (3-¹⁴C)Metamitron.

Appl. Radioaktivität=100%

Versuchs- einheit	Appl. ¹⁴ C- Aktivität [kBq]	Appl. MAT- menge [mg/kg] Boden	Wiedergefundene ¹⁴ C-Aktivität		Wiederfin- dungsrate [%]	MAT-Äquivalente ¹⁾ im Boden [mg/kg]
22 Tage nach Goltix-Applikation						
D 1	151.1	5	78.6	12.3	100.8	3.93
D 2	"	"	80.7	10.0	99.7	4.04
D 3	"	"	81.5	9.9	98.5	4.08
D 5	154.6	7	79.4	16.8	105.2	5.56
D 7	"	"	81.4	16.0	106.5	5.70
D 8	"	"	77.5	13.8	99.8	5.43
D 9	154.0	10	75.8	14.1	96.2	7.58
D10	"	"	75.8	18.4	103.2	7.58
D12	"	"	74.2	17.8	98.7	7.42
42 Tage nach Goltix-Applikation						
D 4	151.1	5	80.1	9.2	99.9	4.01
D 6	154.6	7	64.8	13.6	86.6	4.54
D11	154.0	10	69.0	11.6	94.6	6.90

1): Berechnet auf der Basis der spezifischen ¹⁴C-Aktivität des eingesetzten (3-¹⁴C)MAT

gen Einmischen des ($3\text{-}^{14}\text{C}$)Metamitron in den Boden fanden sich noch zwischen 74.2 und 81.5% der applizierten ^{14}C -Aktivität im Boden wieder. Bei gleichmäßigen Mineralisierungsraten wurden zwischen 6.3 und 9.9% der applizierten ^{14}C -Aktivität zu $^{14}\text{CO}_2$ mineralisiert (Tab. 27).

Ein Unterschied zwischen den eingesetzten Aufwandmengen (5, 7 und 10 kg Goltix/ha) trat bezüglich der Bodenuntersuchungen nicht auf.

Die Wiederfindungsraten lagen unter Einbeziehung der in den Pflanzen enthaltenen Radioaktivität (HANSPER, 1986) zwischen 96 und 107%.

Je eine Wiederholung jeder Aufwandmenge stand bis zum 42. Tag nach Applikation im Versuch. Bis auf eine Ausnahme erhöhte sich die Mineralisierung an Triazinring-Kohlenstoff des Metamitron. Im Boden verblieben bei der 7 und 10 kg Goltix/ha-Variante 64.8 bzw. 69.0% der applizierten Radioaktivität. Dies bedeutet eine Abnahme von ca. 10% gegenüber dem ersten Probenahmetermin nach 22 Tagen (Tab. 27). Bei der 5 kg Goltix/ha-Variante wurden weiterhin ca. 80% der applizierten Radioaktivität im Boden registriert.

5.2.5.2 Gaschromatographische Analysen

Durchschnittlich ließen sich im Boden 6.3% der applizierten Metamitron-Menge nach einem 22 Tage dauernden Versuch mit eingesetzten Zuckerrübenpflanzen noch als Ausgangswirkstoff Metamitron und als Desamino-Metamitron gaschromatographisch bestimmen (Tab. 28).

Wuchsen die Pflanzen 42 Tage in den Gefäßen, so nahm dieser Anteil auf durchschnittlich 4.4% ab. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den extrahierten ^{14}C -Mengen (Tab. 29) zeigt, daß die gaschromatographisch bestimmten Rückstände nur einen Teil der extrahierten Radioaktivität repräsentieren. Nach 22 Tagen Versuchsdauer konnten unabhängig von der Aufwandmenge zwischen 8.9 und 25.7% der noch vorhandenen ^{14}C -Menge extrahiert werden, nach 42 Versuchstagen belief sich dieser Anteil auf 4.3 bis 14.5%. In allen untersuchten Bodenproben befand sich die extrahierte

Tabelle 28: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:
Metamitron- und Desamino-Metamitron-Rückstände im Boden
des Mikroökosystemversuchs, 22 und 42 Tage nach der
Applikation von [3-¹⁴C]Metamitron.

Applizierte Wirkstoffmenge= 100%

Versuchs- einheit	Appl. Metamitron konzentration [mg/kg] Boden	Gaschromatographisch bestimmt als MAT			DAM			Gesamt [%]
		[mg/kg]	[%]		[mg/kg]	[%]		
22 Tage Versuchsdauer								
D 1	5	0.14	2.9	0.10	2.0	4.9		
D 2	5	0.30	6.1	0.07	1.4	7.5		
D 3	5	0.21	4.3	0.19	3.8	8.1		
D 5	7	0.28	4.1	0.28	4.1	8.2		
D 7	7	0.17	2.5	0.08	1.1	3.6		
D 8	7	0.17	2.5	0.03	0.5	3.0		
D 9	10	0.47	4.7	0.10	1.0	5.7		
D10	10	0.39	3.9	0.10	1.0	4.9		
D12	10	0.93	9.3	0.13	1.3	10.6		
$\bar{x}$						6.3 (s= ± 2.5)		
42 Tage Versuchsdauer								
D 4	5	0.08	1.6	0.10	2.1	3.7		
D 6	7	0.28	4.0	0.21	3.1	7.1		
D11	10	0.15	1.5	0.09	0.9	2.4		
$\bar{x}$						4.4 (s= ± 2.4)		

s= Standardabweichung

s= Standardabweichung

Tabelle 29: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:

Aus dem Boden der Mikroökosysteme extrahierte Radioaktivität und relative Verteilung der extrahierten Radioaktivität auf die einzelnen Extraktionsstufen, 22 und 42 Tage nach der Applikation von (3-¹⁴C)Metamitron.
Insgesamt extrahierte ¹⁴C-Aktivität= 100%

Versuchseinheit	Extrahierbarer ¹⁴ C (%) ¹⁾	Verteilung auf die einzelnen Extraktionsstufen			
		Aceton (%)	Ethylacetat (%)	Chloroform (%)	H ₂ O-Verlust (%)
22 Tage nach Goltix-Applikation					
D 1	10.7	41.8	26.4	22.4	9.4
D 2	14.5	46.8	22.6	20.4	10.2
D 3	25.7	59.4	24.1	12.6	3.9
D 5	15.3	62.1	12.7	18.9	6.3
D 7	9.0	41.9	33.5	17.0	7.6
D 8	10.9	42.4	34.9	15.8	6.9
D 9	10.4	38.9	23.8	7.5	29.8
D10	12.8	61.3	24.1	7.3	7.3
D12	8.9	42.5	35.1	8.6	13.8
42 Tage nach Goltix-Applikation					
D 4	5.8	42.7	19.5	29.7	8.1
D 6	14.8	40.5	41.9	12.9	4.7
D11	4.3	44.2	24.2	3.8	27.8

1): Im Boden noch vorhandene ¹⁴C-Aktivität= 100%

Tabelle 30: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:

Mit 0.01 M CaCl₂-Lösung desorbierte
¹⁴C-Aktivität aus dem Boden der Mikro-
 Ökosysteme, 22 und 42 Tage nach
 Applikation von [3-¹⁴C]Metamitron.

Zum Zeitpunkt der Probenahme im Boden
 wiedergefundene Radioaktivität= 100%

Versuchseinheit	Desorbierte ¹⁴ C-Aktivität Tage nach Applikation	
	22 [%]	42 [%]
D 1	26.5	26.5
D 2	31.0	
D 3	52.4	
D 4		
D 5	32.6	36.2
D 6		
D 7	28.8	
D 8	31.2	
D 9	28.0	20.5
D10	35.0	
D11		
D12	41.3	

Radioaktivität hauptsächlich in der Aceton- und Ethylacetatphase (Tab. 29).

5.2.5.3 Desorption mit 0.01 M CaCl_2

Nach 22 Tagen Versuchsdauer konnten aus dem Boden zwischen 26.5 und 52.4% der noch vorhandenen ^{14}C -Aktivität mit einer 0.01 M CaCl_2 -Lösung extrahiert werden (Tab. 30). Bis zum 42. Versuchstag ging dieser Anteil auf durchschnittlich 28% zurück.

5.2.5.4 Zusammenfassung

Im Mittel wurden nach einem 22 Tage dauernden Pflanzenversuch in einem speziellen Mikroökosystem noch 78.3% ($s = \pm 2.7$) der applizierten Radioaktivität im Boden registriert. Mit 71.3% ($s = \pm 7.9$) waren die Bodenrückstände in den drei nach 42 Tagen geernteten Versuchseinheiten signifikant (*) geringer. Dementsprechend erhöhte sich die Mineralisierung aus der $\{3\text{-}^{14}\text{C}\}$ -Position des Wirkstoffmoleküls von 8.3% ($s = \pm 1.3$) nach 22 Tagen auf 10.9% ($s = \pm 2.9$) nach 42 Tagen Versuchsdauer.

Kein deutlicher Unterschied zeigte sich dagegen in bezug auf die Extrahierbarkeit der noch vorhandenen ^{14}C -markierten Verbindungen und deren CaCl_2 -Löslichkeit: Im Mittel waren zu beiden Terminen noch 32.5% ($s = \pm 8.2$) der noch vorhandenen Radioaktivität desorbierbar.

Die im organischen Extrakt analysierbaren Anteile waren zwar nach 42 Tagen in der Tendenz geringer als nach 22 Tagen, ein signifikanter Unterschied konnte aber wegen der Schwankungen der Einzelanalysen nicht abgesichert werden. Die in allen Versuchseinheiten gaschromatographisch bestimmbaren Anteile an Metamitron und Desamino-Metamitron betrugen 5.8% ($s = \pm 2.6$) der applizierten Wirkstoffmenge. Die mit organischen Lösungsmitteln extrahierten Anteile an Radiokohlenstoff betrugen im Mittel 11.9% ($s = \pm 5.5$) und waren damit höher als die gaschromatographisch ermittelten Werte.

5.2.6 Ergebnisse der Abbauversuche in Anlehnung an BBA-Merkblatt Nr. 36

5.2.6.1 Bilanzierung der eingesetzten ^{14}C -Aktivität

50 Tage nach Applikation wurde in der Freilandvariante, die dem natürlichen Temperaturverlauf im Oberboden entsprach, noch 77.7 bis 79.0% der applizierten Radioaktivität im Boden wiedergefunden. Zwischen 17.5 und 27.8% der eingesetzten ^{14}C -Aktivität wurden als $^{14}\text{CO}_2$ in der NaOH-Vorlage gemessen. In der Laborvariante mit konstanten Feuchte- und Temperaturgängen wurden noch ca. 83% der applizierten Radioaktivität im Boden festgestellt, während der Anteil an mineralisiertem Radiokohlenstoff gleichmäßig nur ca. 11% betrug (Tab. 31). ^{14}C -Bilanzen zwischen 92.5 und 105.5% konnten für die 50 Tage nach Versuchsbeginn untersuchten Wiederholungen beider Varianten ermittelt werden.

Zum zweiten Probenahmetermin, 100 Tage nach der Applikation, war der Wassergehalt in zwei Wiederholungen (E3, E7) der Freilandvariante stark abgefallen, so daß diese Böden nicht in die weiteren Untersuchungen einbezogen wurden. In den verbleibenden 2 Proben fanden sich noch 59.6% (5 kg Goltix/ha Aufwandmenge) und 55.3% (10 kg Goltix/ha Aufwandmenge) der applizierten Radioaktivität wieder. Die Gesamtmineralisierung betrug 46.1 bzw. 56.4% (Tab. 32).

In der Laborvariante dagegen lagen die ^{14}C -Rückstände im Boden mit 63.0- 87.9% deutlich höher und die Gesamtmineralisierung mit 18.7-25.5% entsprechend niedriger als in der Freilandvariante. Im Labor verlief die Mineralisierung des C_3 -Kohlenstoffatoms aus dem Triazinring des Metamitron mit gleichbleibenden Radioaktivitätsraten, während die $^{14}\text{CO}_2$ -Produktion der Freilandvariante eine starke Abhängigkeit vom Temperaturverlauf zeigte (Abb. 20).

Tabelle 31: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:
¹⁴C-Bilanz der Abbauprobe in Anlehnung an BBA-Merkblatt
 Nr. 36, 50 Tage nach Applikation von [3-¹⁴C]Metamitron.

Appl. Radioaktivität= 100%

Versuchs- einheit	Appl. ¹⁴ C- Aktivität [kBq]	Appl. MAT- menge [mg/kg] Boden	wiedergefundene ¹⁴ C-Aktivität Boden [%]	mineralisiert [%]	Gesamt [%]	MAT-Äquivalente D im Boden [mg/kg]
Freilandvariante						
E 1	230.1	5	78.4	20.2	98.6	3.92
E 2	"	"	78.9	17.5	96.4	3.95
E 5	"	10	77.7	27.8	105.5	7.77
E 6	"	"	79.0	17.6	96.6	7.90
Laborvariante						
F 1	77.0	5	84.1	8.4	92.5	4.21
F 2	"	"	85.0	11.6	96.6	4.25
F 5	"	10	83.7	11.4	95.1	8.37
F 6	"	"	82.7	10.8	93.5	8.27

1): Berechnet auf der Basis der spezifischen ¹⁴C-Aktivität des applizierten [3-¹⁴C]MAT

Tabelle 32: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:
¹⁴C-Bilanz der Abbauprobversuche in Anlehnung an BBA-Merkblatt
 Nr. 36, 100 Tage nach Applikation von [3-¹⁴C]Metamitron.

Appl. Radioaktivität= 100%

Versuchs- einheit	Appl. ¹⁴ C- Aktivität {kBq}	Appl. MAT- menge {mg/kg} Boden	wiedergefundene ¹⁴ C-Aktivität Boden mineralisiert {%}	Gesamt {%}	MAT-Äquivalente 1) im Boden {mg/kg}
Freilandvariante					
E 4	230.1	5	59.6	105.7	2.98
E 8	"	10	55.3	111.7	5.53
Laborvariante					
F 3	77.0	5	87.9	106.6	4.40
F 4	"	"	67.3	92.8	3.37
F 7	"	10	63.0	87.3	6.30
F 8	"	"	70.2	90.0	7.02

1): Berechnet auf der Basis der spezifischen ¹⁴C-Aktivität des applizierten [3-¹⁴C]MAT

Abb. 20: $[3-^{14}\text{C}]$ Metamitron-Applikation, 1983:
 $^{14}\text{CO}_2$ -Produktion der beiden Abbauversuche in
Anlehnung an das Merkblatt Nr. 36 der BBA und die
in der Freilandvariante gemessenen Bodentemperaturen.
Applizierte Radioaktivität= 100%

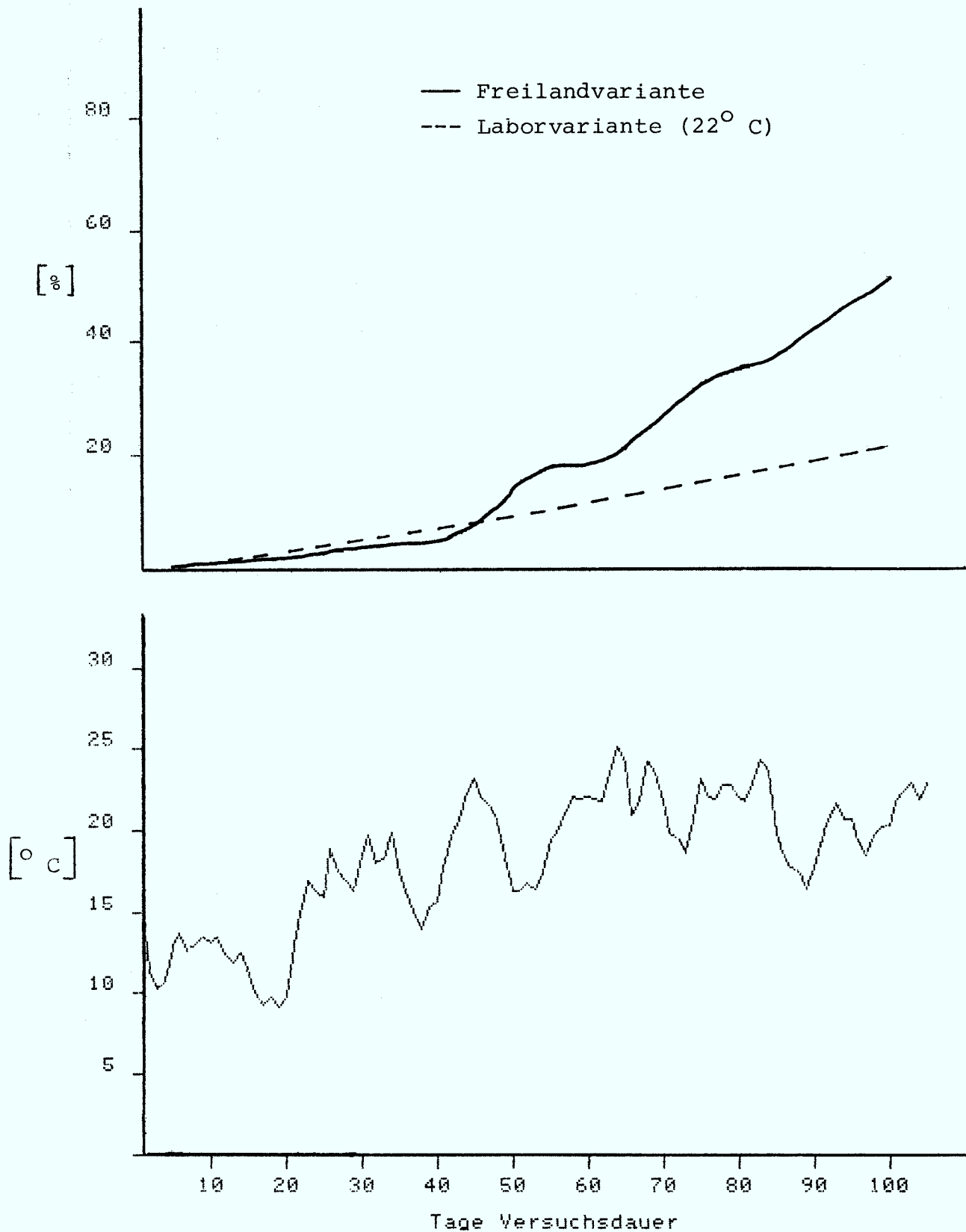


Tabelle 33: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:

Metamitron- und Desamino-Metamitron-Rückstände im Boden
der Abbauteils nach BBA-Merkblatt Nr. 36, 50 und 100 Tage
nach der Applikation von (3-14C)Metamitron.

Appl. Wirkstoffmenge= 100%

Versuchs- einheit	Appl. Metamitron- Konzentration [mg/kg] Boden	Gaschromatographisch bestimmt als MAT		DAM		Gesamt [%]
		[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	
50 Tage nach der Goltix-Applikation:						
Freilandvariante						
E 1	5	0.43	8.7	0.19	3.8	12.5
E 2	5	0.58	11.5	0.49	9.7	21.2
E 5	10	0.79	7.9	0.26	2.6	10.5
E 6	10	0.78	7.8	0.25	2.5	10.3
Laborvariante						
F 1	5	1.15	23.0	0.12	2.4	25.4
F 2	5	1.07	21.3	0.13	2.5	23.8
F 5	10	0.97	9.7	0.13	1.3	11.0
F 6	10	1.00	10.0	0.20	2.0	12.0
100 Tage nach der Goltix-Applikation:						
Freilandvariante						
E 4	5	0.09	1.7	0.03	0.6	2.3
E 8	10	0.05	0.5	0.03	0.3	0.8
Laborvariante						
F 3	5	0.50	9.9	0.07	1.3	11.2
F 4	5	0.40	7.9	0.05	1.0	8.9
F 7	10	n.n.	0.0	0.19	1.9	1.9
F 8	10	n.n.	0.0	0.64	6.4	6.4

5.2.6.2 Gaschromatographische Analysen

Die Auswertungen der gaschromatographischen Untersuchungen zeigten, daß die Rückstände im Boden nach 50 Tagen Versuchsdauer für die niedrige Aufwandmenge der Freilandvariante jeweils unter 1 mg/kg Boden lagen (Tab. 33). In den beiden Wiederholungen der hohen Aufwandmenge wurden 0.8 mg Metamitron/kg Boden und ca. 0.3 mg Desamino-Metamitron/kg Boden gefunden.

In der Laborvariante lagen die Rückstände an Metamitron für beide Aufwandmengen deutlich über 1 mg Metamitron/kg Boden, während weniger Desamino-Metamitron nachgewiesen wurde als in der Freilandvariante. Ließen sich in der Variante mit 5 mg Metamitron/kg Boden (F1-F4) nach 50 Tagen Umsetzung unter konstanten Temperatur- und Feuchtebedingungen noch bis zu 25.4% der applizierten Metamitron-Menge als Wirkstoff und Hauptmetabolit bestimmen, so betrug dieser Anteil bei der Variante mit 10 mg Metamitron/kg Boden (F5-F8) nur 11.0 bis 12.0%. In der Tendenz wurden in der Freilandvariante niedrigere Werte gefunden (Tab. 33).

Deutlich geringere Rückstände wurden nach 100 Tagen im Boden gefunden. Bei der niedrigen Aufwandmenge (5 mg Metamitron/kg Boden) konnten in der Freilandvariante ca. 2.5%, in der Laborvariante jedoch noch 10% der applizierten Wirkstoffmenge als Metamitron und Desamino-Metamitron zugeordnet werden.

Bei der hohen Aufwandmenge (10 mg Metamitron/kg Boden) lagen die Gesamtrückstände der Freilandvariante unter 1% und im Laborversuch bei 1.9 bzw. 6.4% der applizierten Metamitron-Menge (Tab. 33).

5.2.6.3 Desorption mit 0.01 M CaCl_2

50 Tage nach dem Beginn beider Abbauteste konnten noch hohe Anteile an im Boden vorhandener Radioaktivität desorbiert werden (Tab. 34). In der Freilandvariante waren es bei der niedrigen Aufwandmenge, entsprechend 5 kg Goltix/ha, im Mittel 54.0% und bei der hohen Aufwandmenge, entsprechend 10 kg Goltix/ha, im Mittel 46.8%. In der Laborvariante wurden 42.3% der noch vorhandenen Radioaktivität aus dem mit der niedrigen Aufwandmenge be-

Tabelle 34: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:
Mit 0.01 M CaCl₂-Lösung desorbierte
¹⁴C-Aktivität aus dem Boden der Abbauver-
suche nach BBA-Merkblatt Nr. 36, 50 und 100
Tage nach Applikation von [3-¹⁴C]Metamitron.

Zum Zeitpunkt der Probenahme im Boden
wiedergefundene Radioaktivität= 100%

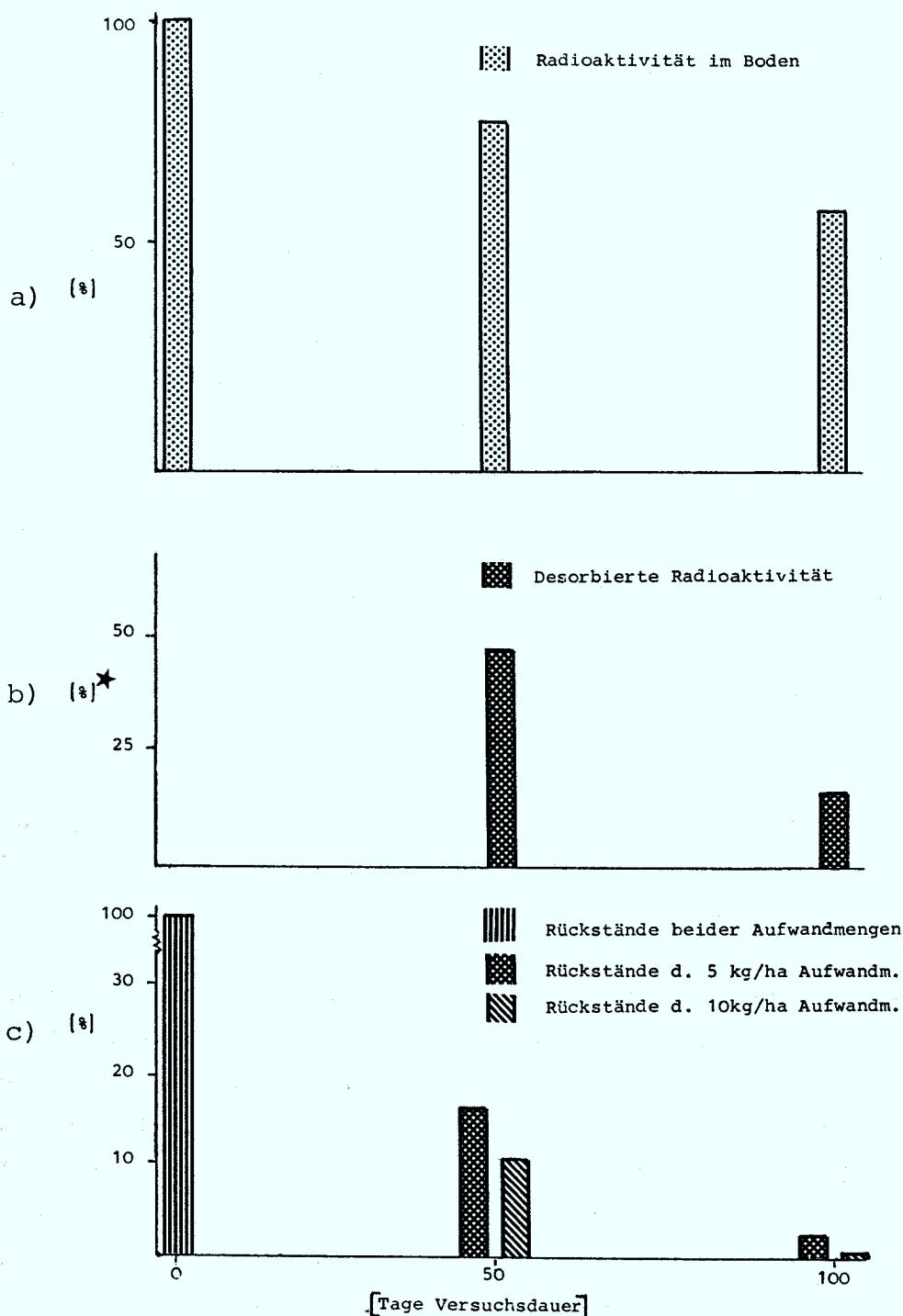
Versuchseinheit	Desorbierte ¹⁴ C-Aktivität	
	Tage nach Applikation	
	[%] 50	[%] 100
Freilandvariante:		
E 1	53.4	
E 2	54.7	
E 4		17.4
E 5	40.7	
E 6	53.0	
E 8		12.0
Laborvariante:		
F 1	45.1	
F 2	39.4	
F 3		28.5
F 4		21.1
F 5	46.5	
F 6	47.7	
F 7		23.6
F 8		34.1

Abb. 21: [$3\text{-}^{14}\text{C}$]Metamitron-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:
Übersicht der Ergebnisse des Abbaubersuchs unter Freilandbedingungen zu den zwei Probenahmen.

- a) Wiedergefundene Radioaktivität.
- b) Mit CaCl_2 -desorbierter ^{14}C -Anteil.
- c) Gaschromatographisch bestimmter Rückstand.

Applizierte Radioaktivität und Wirkstoff= 100%

★: noch vorhandene Radioaktivität= 100%



handelten Boden gelöst, während für die hohe Aufwandmenge 47% ermittelt wurden. Nach 100 Tagen wurden in der Freilandvariante allerdings nur 12 bzw. 17.4% der noch vorhandenen ^{14}C -Aktivität in 0.01 M CaCl_2 gelöst. Im Mittel 24.7 bzw. 28.6% waren es in der Laborvariante.

5.2.6.4 Zusammenfassung

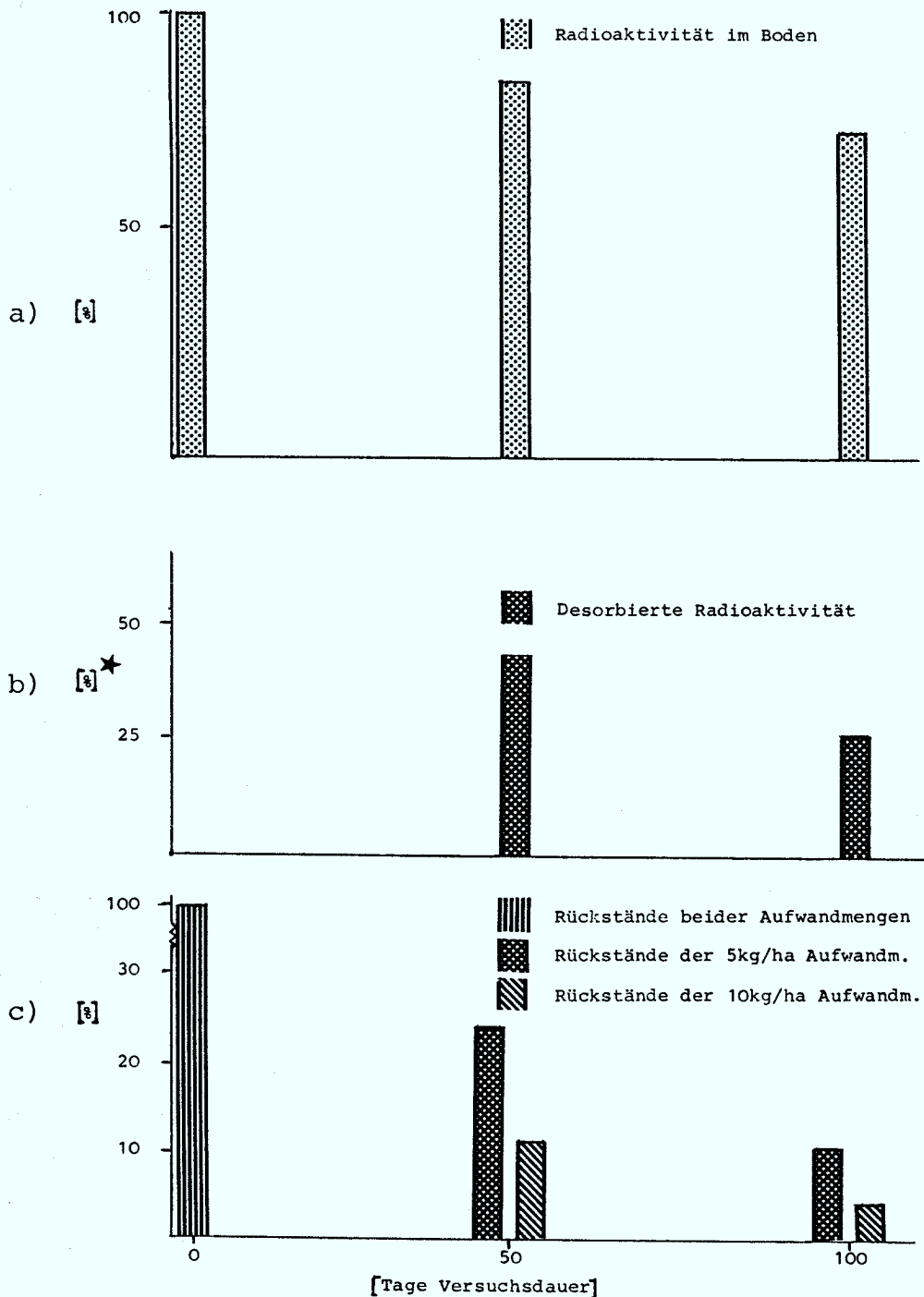
Unabhängig von der Aufwandmenge verblieben in der Freilandvariante des Abbautests nach 50 Tagen noch 78.5% ($s = \pm 0.6$) der Radioaktivität im Boden. Sie repräsentierte bei der 5 kg/ha Variante noch 16.9% ($s = \pm 6.2$) extrahierbares Metamitron und Desamino-Metamitron, während sich der als Wirkstoff und Hauptmetabolit bestimmbare Anteil für die 10 kg/ha Variante mit 10.4% ($s = \pm 0.1$) signifikant (*) von der niedrigen Aufwandmenge unterschied. Dagegen ließen sich unabhängig von der eingesetzten Wirkstoffkonzentration zu diesem Zeitpunkt noch 47.7% ($s = \pm 4.8$) der noch vorhandenen Radioaktivität mit 0.01 M CaCl_2 desorbieren.

Eine hoch signifikante (***) Abnahme der Radiokohlenstoff-Anteile im Boden auf 57.5% ($s = \pm 3.0$) der applizierten Radioaktivität war dann bis zum Versuchsende nach 100 Tagen zu beobachten. Sie war verbunden mit einer signifikanten (*) Abnahme von extrahiertem Wirkstoff und Hauptmetaboliten auf 2.3 bzw. 0.8% der applizierten Wirkstoffmenge. Gleichzeitig verringerte sich auch der Anteil an desorbierbarem Radiokohlenstoff deutlich (*) auf 14.7% ($s = \pm 3.7$) des noch vorhandenen ^{14}C . In der Abbildung 21 sind die Ergebnisse in einer Übersicht dargestellt.

Im entsprechenden Laborversuch beliefen sich die Rückstände an Radiokohlenstoff im Boden nach 50 Tagen Versuchsdauer unabhängig von der Aufwandmenge auf 83.9% ($s = \pm 1.0$) des applizierten ^{14}C . Diese Radioaktivität repräsentierte bei der niedrigen Aufwandmenge noch zu 24.6% ($s = \pm 1.1$) der applizierten Wirkstoffmenge gaschromatographisch bestimmbares Metamitron und Desamino-Metamitron. Im Unterschied dazu (**) beliefen sich die Rückstände im organischen Extrakt der 10 mg/kg Variante auf nur 11.5% ($s = \pm 0.7$). Die im Boden noch vorhandene Radioaktivität war in diesem

Abb. 22: [$3\text{-}^{14}\text{C}$]Metamitron-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:
Übersicht über die Ergebnisse des Abbaubversuchs unter Laborbedingungen zu den zwei Probenahmen.

- a) Wiedergefundene Radioaktivität.
 - b) Mit CaCl_2 -desorbierter ^{14}C -Anteil.
 - c) Gaschromatographisch bestimmter Gesamtrückstand.
- Applizierte Radioaktivität und Wirkstoff= 100%
★: noch vorhandene Radioaktivität= 100%



Laborversuch nach 50 Tagen noch zu 44.7% ($s = \pm 3.7$) CaCl_2 -löslich.

Nach 100 Tagen Versuchsdauer war der Anteil an Radiokohlenstoff im Boden auf 72.1% ($s = \pm 10.9$) zurückgegangen. Zu diesem Zeitpunkt wurden signifikant (**) geringere Gesamtrückstände an gaschromatographisch bestimmten Wirkstoff und Hauptmetabolit gemessen, wobei - wie nach 50 Tagen Versuchsdauer - ein Unterschied der Gesamtrückstände in Abhängigkeit von der Aufwandmenge auftrat. Für die mit 5 mg Metamitron/kg Boden behandelten Varianten wurden 10.1% ($s = \pm 1.6$) und für die mit 10 mg Metamitron/kg Boden behandelten Versuchseinheiten 4.2% ($s = \pm 3.2$) der applizierten Wirkstoffmenge gemessen. Gleichzeitig ging der Anteil des mit 0.01 M CaCl_2 desorbierbaren ^{14}C im Vergleich zum ersten Proben-termin nach 50 Tagen deutlich (**) zurück. Er betrug zu Versuchsende - nach 100 Tagen - im Mittel nur noch 26.8% ($s = \pm 5.7$) der noch vorhandenen Radioaktivität.

Die Abbildung 22 gibt eine umfassende Übersicht.

5.2.7 Ergebnisse des Leachingversuchs nach BBA-Merkblatt Nr. 37

5.2.7.1 Bilanzierung der eingesetzten ^{14}C -Aktivität

Nach 48 stündiger simulierter Dauerberegnung wurde das auf die Bodenoberfläche applizierte {phenyl-UL- ^{14}C } Metamitron deutlich verlagert (Tab. 35). Bei Versuchsende befanden sich nur noch 2.9 bis 4.9% des applizierten Radiokohlenstoffs in der 0-2.5 cm Bodenschicht, 3.6 bis 6.3% wurden in der 2.5 bis 5 cm Bodenschicht gemessen. Auf Werte zwischen 12.9 und 19.2% stieg der ^{14}C -Anteil in der 5 bis 10 cm Bodenschicht. Bis zu 58.1% der applizierten Radioaktivität waren infolge des simulierten Niederschlags bis in die 10 bis 20 cm Bodenschicht verlagert worden, während in der 20 bis 30 cm Bodenschicht ^{14}C -Gehalte bis zu 31.2% registriert wurden. Abgesehen von einer Ausnahme (Bodensäule G 3) fanden sich nur zwischen 1.8 und 2.5% der applizierten Radioaktivität im Perkolat. Die Wiederfindungsraten für die eingesetzte ^{14}C -Aktivität lag bei 99%.

Tabelle 35: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:

Verlagerung von [phenyl-UL- ^{14}C]Metamitron in einer Parabraunerde.

Standardisierte Versuche in Bodensäulen nach BBA-Merkblatt Nr. 37.

Verlagerung und Bilanz der applizierten Radioaktivität im Boden und im Perkolat.

Appl. Radioaktivität= 100%, Versuchsdauer: 48 h

Versuchseinheit	Appl. ^{14}C -Akt. [kBq] Appl. Wirkstoffm. [mg]	Bodenschicht [cm] und Perkolat	Wiedergefundene ^{14}C -Aktivität		
			[kBq]	[%]	Gesamt [%]
G 1	377.4 0.7	0 - 2.5	18.5	4.9	99.1
		2.5 - 5.0	23.9	6.3	
		5.0 - 10.0	71.1	18.8	
		10.0 - 20.0	219.4	58.1	
G 2	377.4 0.7	20.0 - 30.0	31.9	8.5	98.9
		Perkolat	9.3	2.5	
		0 - 2.5	13.8	3.6	
		2.5 - 5.0	13.6	3.6	
		5.0 - 10.0	58.2	15.4	
		10.0 - 20.0	204.2	54.1	
		20.0 - 30.0	76.8	20.4	
		Perkolat	6.9	1.8	
G 3	377.4 1.4	0 - 2.5	10.8	2.9	99.7
		2.5 - 5.0	16.8	4.5	
		5.0 - 10.0	72.3	19.2	
		10.0 - 20.0	156.6	41.5	
G 4	377.4 1.4	20.0 - 30.0	81.7	21.6	98.0
		Perkolat	37.7	10.0	
		0 - 2.5	11.9	3.1	
		2.5 - 5.0	14.5	3.8	
		5.0 - 10.0	48.5	12.9	
		10.0 - 20.0	174.4	46.2	
		20.0 - 30.0	117.8	31.2	
		Perkolat	6.8	1.8	

1): Berechnet auf der Basis der spezifischen ^{14}C -Aktivität des applizierten [phenyl-UL- ^{14}C]MAT

Tabelle 36: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:
Metamitron- und Desamino-Metamitron-Rückstände im Boden und
im Perkolat des Leachingversuchs (BBA-Merkblatt Nr. 37) nach
Applikation von [phenyl-UL-¹⁴C]Metamitron und 48 Stunden
simulierter Dauerberegnung.
Applizierte Wirkstoffmenge= 100%

Versuchs- einheit (kg Goltix/ha)	Appl. Wirk- stoffmenge [mg]	Bodenschicht (cm) Perkolat	Gaschromatographisch charakterisiert als		
			MAT [mg/kg]	DAM [mg/kg]	Gesamt [%]
G 1 (5)	0.7	0 - 2.5	0.22	4.6	n.n.
		2.5 - 5.0	0.74	7.6	n.n.
		5.0 - 10.0	0.72	15.7	0.6
		10.0 - 20.0	1.10	51.6	3.3
		20.0 - 30.0	0.19	n.n.	n.n.
G 2 (5)	0.7	Perkolat	n.n.	n.n.	n.n.
		0 - 2.5	0.22	2.1	n.n.
		2.5 - 5.0	0.20	1.7	n.n.
		5.0 - 10.0	0.85	16.5	0.5
		10.0 - 20.0	1.08	47.0	2.1
G 3 (10)	1.4	20.0 - 30.0	0.26	13.4	n.n.
		Perkolat	n.n.	n.n.	n.n.
		0 - 2.5	0.45	2.5	n.n.
		2.5 - 5.0	0.69	3.6	n.n.
		5.0 - 10.0	0.99	11.0	0.7
G 4 (10)	1.4	10.0 - 20.0	1.53	37.3	3.0
		20.0 - 30.0	0.78	16.7	n.n.
		Perkolat	n.n.	n.n.	n.n.
		0 - 2.5	0.59	3.0	n.n.
		2.5 - 5.0	0.60	3.1	0.2
		5.0 - 10.0	1.09	11.7	0.7
		10.0 - 20.0	1.75	39.8	3.8
		20.0 - 30.0	1.28	29.3	1.5
		Perkolat	n.n.	n.n.	n.n.
					93.1
					74.8

5.2.7.2 Gaschromatographische Analysen

Unabhängig von der Aufwandmenge konnten noch zwischen 74.8 und 93.1% der applizierten Wirkstoffmenge als Metamitron und Desamino-Metamitron bestimmt werden (Tab. 36). Die Rückstände waren vor allem in der 10-20 cm Bodenschicht konzentriert, wo sie bis zu 54.9% der applizierten Wirkstoffmenge betrugen. Geringere Rückstände in der Größenordnung von 12 bis 16% wurden in der 5-10 cm Bodenschicht und 8 bis 31% in der 20-30 cm Bodenschicht bestimmt. Die Gehalte an Metamitron und Desamino-Metamitron in der 0-5 cm Bodenschicht lagen alle deutlich unter 10%.

Im organischen Bodenextrakt war zu hohen Anteilen noch der Ausgangswirkstoff analysierbar, während der extrahierte Desamino-Metamitron-Anteil nach diesem 48 stündigen Versuch nur gering war.

Im Perkolat konnte weder Wirkstoff noch der Hauptmetabolit bestimmt werden.

5.2.7.3 Zusammenfassung

In Abhängigkeit von der Aufwandmenge traten keine Unterschiede im Verlagerungsverhalten der eingesetzten Wirkstoffmenge und Radioaktivität auf. Ein wichtiges Ergebnis ist, daß unter dem Einfluß eines simulierten Dauerniederschlags im Mittel 50% ($s = \pm 7.5$) des eingesetzten Radiokohlenstoffs bis in die 10-20 cm Bodenschicht verlagert wurden und dieser ^{14}C -Anteil 47% ($s = \pm 6.4$) der Ausgangswirkstoffmenge in Form von Desamino-Metamitron - hauptsächlich aber in Form von Metamitron - repräsentierte. Mit dem Perkolat war zwar Radioaktivität aus den 30 cm Bodensäulen ausgewaschen worden. Sie repräsentierte aber weder extrahierbares Metamitron noch Desamino-Metamitron.

5.2.8 Vergleich der Ergebnisse des Feldversuchs mit Ergebnissen aus Lysimeter-, Gefäß- und Mikroökosystemversuchen sowie BBA-Standardtests

BOND und ROBERTS (1976) applizierten 4.5 und 9 kg Metamitron/ha als Voraufspritzung in Feldversuchen. Bei dem für die Untersuchungen verwendeten Boden handelte es sich um einen sandigen Lehm (1.2% C, 18% Ton). Die Bodentemperaturen verliefen in einer mit den eigenen Versuchsbedingungen vergleichbaren Größenordnung während die Niederschläge im eigenen Versuch größer waren.

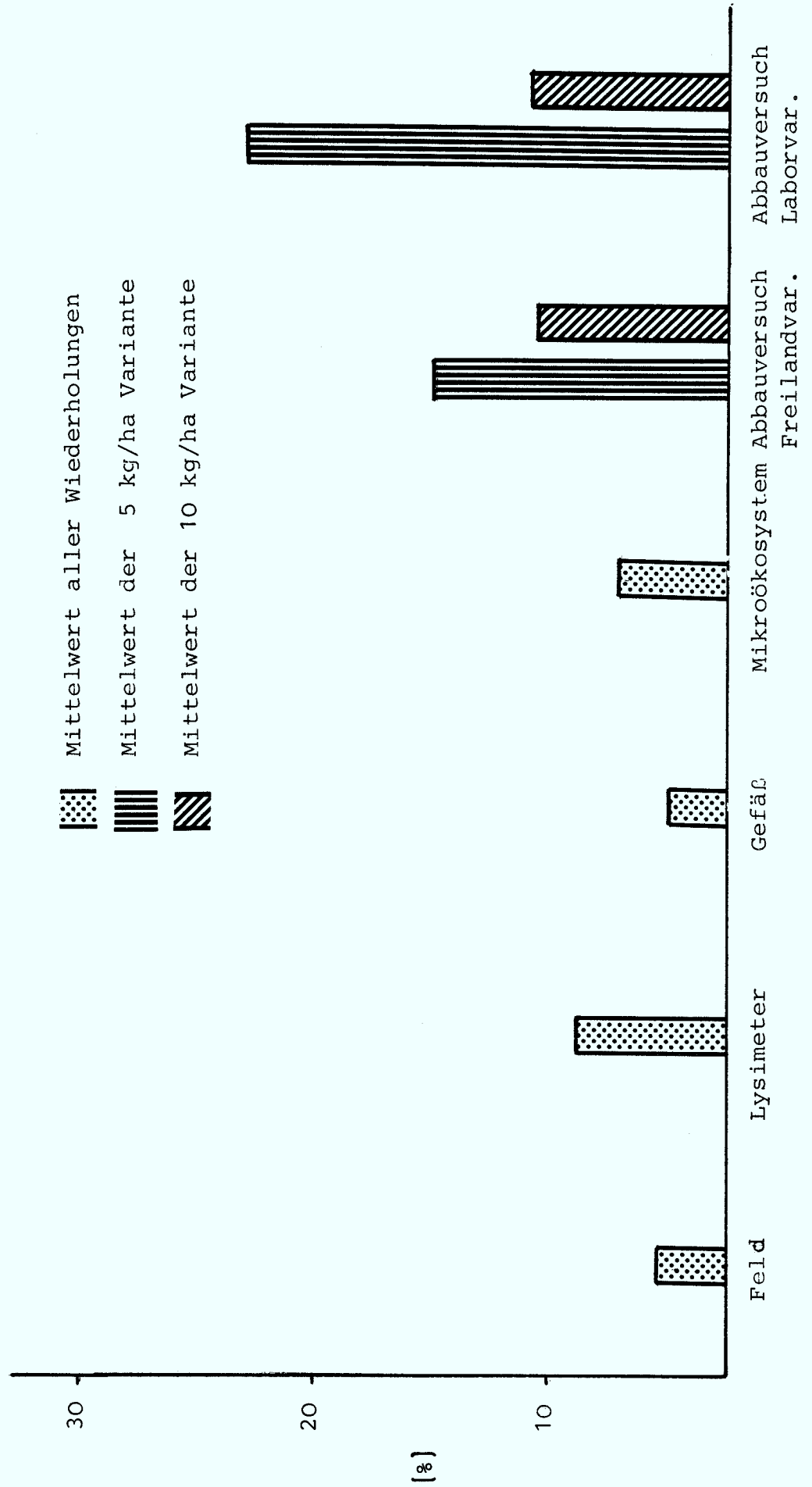
BOND und ROBERTS (1976) ermittelten die Rückstände durch einen Biotest.

Sie fanden nach 50 Tagen Versuchsdauer noch ca. 40% der applizierten Wirkstoffmenge im Boden, wobei der größte Teil der Rückstände noch in der 0- 2.5 cm Bodenschicht vorlag. Damit wurden hier um den Faktor 10 höhere Rückstände ermittelt, denn im eigenen Feldversuch wurden nach 53 Tagen im Mittel nur noch 3.9% der applizierten Wirkstoffmenge als Metamitron und Desamino-Metamitron gaschromatographisch bestimmt. Hierbei ist zu bedenken, daß der in den eigenen Versuchen verwendete Boden auch in den Jahren zuvor schon regelmässig mit Goltix behandelt wurde und dadurch eine Adaption der Mikroorganismenpopulation stattgefunden haben kann, was einen verstärkten Abbau des Wirkstoffs durchaus erklären könnte. Ein solcher Effekt wurde z. B. für 2,4 D beobachtet (AUDUS, 1949). Daneben können aber auch die höheren Niederschläge zu einem beschleunigten Abbau geführt haben (WALKER, 1978), wie infolge der Niederschläge auch eine stärkere Verlagerung von Rückständen bis in 20 cm Bodentiefe beobachtet wurde.

Der Rückstandswert, der in den Lysimeterversuchen zum ersten Probentermin ermittelt wurde, war mit 8.4% der applizierten Wirkstoffmenge etwa doppelt so hoch wie die Resultate des Feldversuchs (Abb. 23). Dieser Unterschied ließ sich jedoch wegen der Schwankungsbreite der Einzelergebnisse (Tab. 14, S. 86; Tab. 19, S. 95) statistisch nicht absichern. Die höheren Werte lassen sich aber zum großen Teil auf den im Vergleich zum Feld 12 Tage früheren Probenahmetermin zurückführen (Tab. 12, S. 54). Dagegen hat die im 1 m² Lysimeter mit 15.5° C und im 0.5 m² Lysimeter mit 15.7° C etwas geringere Durchschnittstemperatur als im Feld (16.4° C, Tab. 13a, S. 74) wohl nur eine kleine Rolle gespielt.

Abb. 23: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:

Gesamtrückstände an Metamitron und Desamino-Metamitron im Boden der Versuchseinheiten zum 1. Probenahmeterrin (41-53 Tage nach Applikation).
Applizierte Wirkstoffmenge= 100%



Der abbaustimulierende Effekt höherer Temperaturen ist zwar bekannt (NAUMANN, 1972; LICHTENSTEIN, 1972), wichtig sind aber auch die Temperaturschwankungen (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1979), die in den Lysimetern in einer mit dem Feldversuch vergleichbaren Größenordnung abliefen (Abb. 14a-d, S. 78-79).

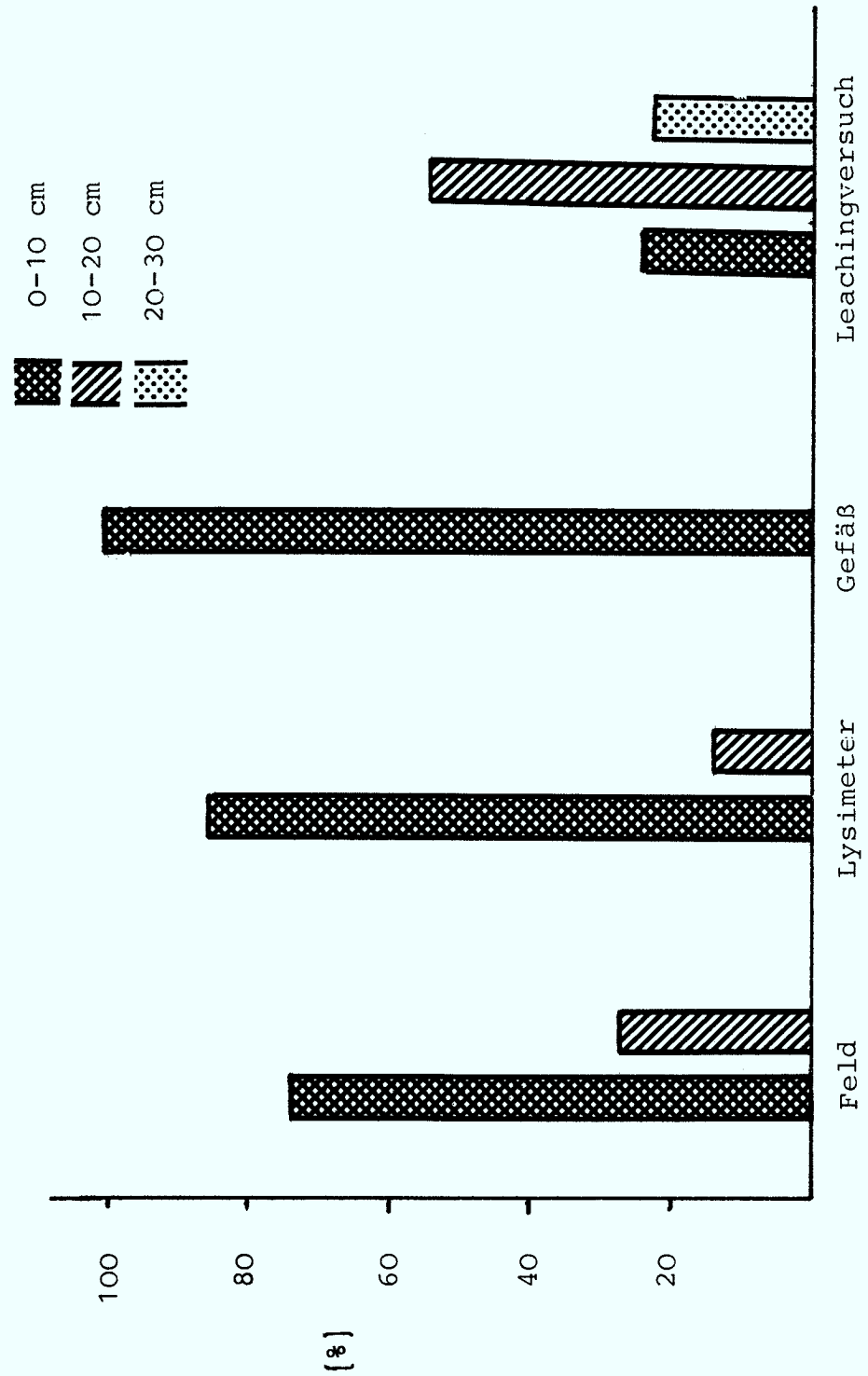
Eine überraschend gute Übereinstimmung zeigten die Ergebnisse des Gefäßversuchs, bei dem sich die Gesamtrückstände im Mittel auf 3.5% der applizierten Wirkstoffmenge beliefen. Weder die täglich neu eingestellte Bodenfeuchte (Kap. 4.6.3, S. 45) noch die etwas höhere Durchschnittstemperatur von 17.6° C (Tab. 13a, S. 74) führten hier zu einem deutlichen Unterschied im Vergleich zum Feld (Abb. 23). Das gleiche gilt auch für die Mikroökosysteme. Im Mittel wurden hier mit 5.8% der applizierten Wirkstoffmenge mit dem Feld vergleichbare Metamitron- und Desamino-Metamitron-Rückstände bestimmt, obwohl es sich hier um einen Laborversuch mit nur 1.5 kg Boden handelte, dessen Wasserverluste bei konstanter Temperatur täglich ausgeglichen wurden.

HSU und BARTHA (1979) fanden im Vergleich zu unbewachsenem Boden einen beschleunigten Abbau von Diazinon und Parathion unter dem Einfluß von Pflanzenwurzeln (Buschbohnen). SEIBERT (1981) untersuchte den Abbau von 2,4 D in bepflanzt und unbepflanzten Boden und stellte einen verzögerten Abbau des Wirkstoffs im unbepflanzten Boden fest. In Übereinstimmung damit wurden im standardisierten Abbauversuch nach BBA-Merkblatt Nr. 36 unter Freilandbedingungen ohne Pflanzen mit 16.9% für die 5 kg Goltix/ha Variante und 10.4% für die 10 kg Goltix/ha Variante signifikant (*) höhere Rückstände als im Feldversuch bestimmt (Abb. 23). Der gleiche Versuch unter standardisierten Temperaturbedingungen (22° C) im Labor erbrachte noch wesentlich ausgeprägtere Unterschiede (***), da in dieser Variante nach 50 Tagen Versuchsdauer bis um den Faktor 6 höhere Gesamtrückstände bestimmt wurden (Tab. 33, S.122).

Hoch signifikante Unterschiede (***) zum Feldversuch in bezug auf das Verlagerungsverhalten von Metamitron und Desamino-Metamitron im Boden wurden im standardisierten Laborversuch nach Merkblatt Nr. 37 der BBA in Bodensäulen beobachtet. Etwa die Hälfte der noch vorhandenen Rückstände waren unter dem Einfluß der simulierten Beregnung bis in die 10-20 cm Bodenschicht verlagert worden, während sich die extrahierten Rückstände im Feld

Abb. 24: Goltix-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:

Verteilung der zum ersten Probenahmeterrin (41-53 Tage nach Applikation) und im Leachingversuch wiedergefundenen Gesamtückstände an Metamitron und Desamino-Metamitron im Boden. Zum Probenahmezeitpunkt vorhandener Gesamtückstand= 100%



mit 73.9% in der 0-10 cm Bodenschicht konzentrierten (Abb. 24) und nur geringe Mengen in der Größenordnung von 0.01 mg/kg Boden aus der 10-20 cm Bodenschicht zu extrahieren waren (Tab. 14, S. 86). Sicherlich ist dafür die im Vergleich zur Niederschlagsverteilung im Freiland ungewöhnlich hohe simulierte Beregnung (200 mm in 48 h) eine Erklärung. Daneben fehlte aber im Bodensäulenversuch der Einfluß der Pflanzenwurzel, der sowohl zu geringeren Perkulationsmengen führt (JARCZYK, 1983b) als auch die Menge an mit dem Wasser verlagerten Wirkstoffen reduzieren kann (LIANG und LICHTENSTEIN, 1980). Hinzu kommt, daß Desamino-Metamitron im Boden wesentlich stärker gebunden wird als der Ausgangswirkstoff (JARCZYK, 1983b) und sich im Gegensatz zum Feldversuch nach 53 Tagen (Tab. 14, S. 86), in diesem Standardversuch nach 48 Stunden nur geringe Mengen des Hauptmetaboliten gebildet hatten (Tab. 36, S. 130).

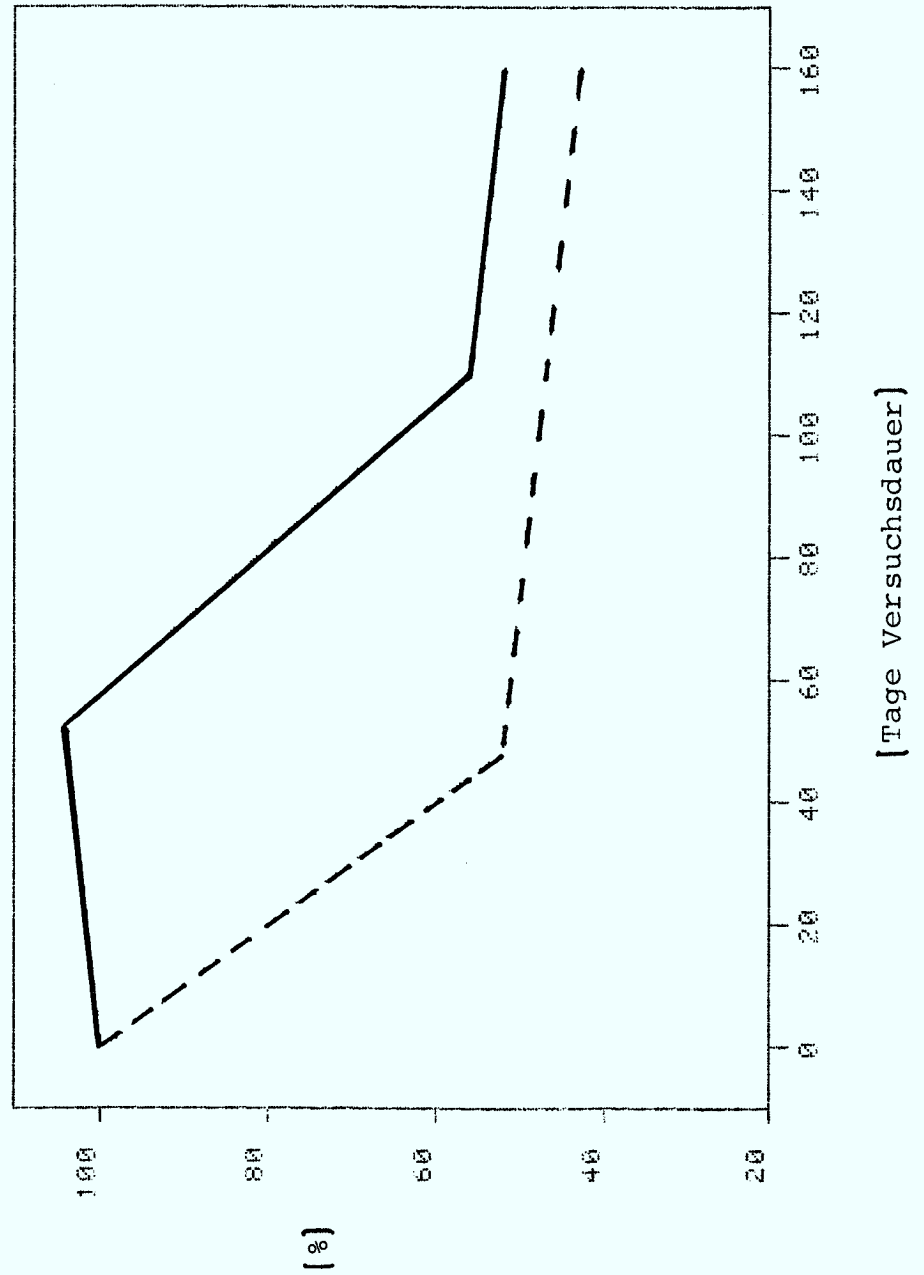
Interessant war, daß sich auch das Resultat des Gefäßversuchs im Hinblick auf die Rückstandsverlagerung vom Feld unterschied (***). Unter dem Einfluß der vorsichtigen Bewässerung der Gefäße sowie der höheren Pflanzendichte (Kap. 4.6.3, S. 45) verblieb der nach 48 Tagen bestimmbare Rückstandsanteil ausschließlich in der 0-5 cm Bodenschicht (Tab. 24, S. 106; Abb. 24).

Kein Unterschied zum Feldversuch zeigten dagegen die entsprechenden Resultate der Lysimeterversuche.

5.2.9 Vergleich der Ergebnisse aus Lysimeter- und Gefäßversuchen

MITTELSTAEDT und FÜHR (1980) untersuchten das Verhalten von $[3-^{14}\text{C}]$ Metamitron nach Voraufspritzung zu Zuckerrüben in einer Parabraunerde aus Löß in einem Lysimeter unter Freilandbedingungen. Damit waren die Rahmenbedingungen des Versuchs mit den eigenen Lysimeterversuchen vergleichbar. Übereinstimmend wurden in den ersten Wochen nach Applikation keine ^{14}C -Verluste im Boden festgestellt: 104% des applizierten Radiokohlenstoffs wurde nach 83 Tagen noch registriert, wobei der Hauptteil mit über 90% noch in den oberen 5 cm des Bodens lokalisiert war. Im eigenen Versuch war dieser Anteil unter dem Einfluß der großen Niederschlagsmengen gerade zu Versuchsbeginn (Abb. 9a, S. 71)

Abb. 25: [$3-^{14}\text{C}$]Metamitron-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:
Wiedergefundene Radioaktivität im Boden der Lysimeter (—) und Gefäße (---)
im Versuchszeitraum.
Applizierte Radioaktivität= 100%



mit im Durchschnitt 49.1% geringer (Abb. 18, S. 99).

In der Untersuchung von MITTELSTAEDT und FÜHR (1980) waren zum Zeitpunkt der Zuckerrübenernte - 182 Tage nach Applikation - noch 73% des applizierten Radiokohlenstoffs im Boden, wobei sich 63% noch in der obersten Bodenschicht befanden. Die im selben Zeitraum im Perkolat gemessenen Werte addierten sich auf 0.12%. In den eigenen Versuchen war die ^{14}C -Wiederfindung im Boden mit 51.9% nach 160 Tagen zwar deutlich geringer (Abb. 18, S. 99), übereinstimmend befand sich aber auch hier noch der Hauptteil in den oberen 5 cm. Auch die im Perkolat gefundenen Radioaktivitätsanteile bewegten sich mit Werten zwischen 0.02 und 0.27% in der von MITTELSTAEDT und FÜHR (1980) beobachteten Größenordnung. Zusammenfassend kann eine gute Übereinstimmung der Resultate aus beiden Versuchen im gleichen Bodentyp festgestellt werden.

Die Bedingungen im Lysimeter unterschieden sich vom Gefäßversuch speziell hinsichtlich des Boden-Wurzel-Verhältnisses, der Bodenfeuchte und in geringerem Maße hinsichtlich der Bodentemperaturen (Tab. 13a, S. 74). Daraus resultierte eine hoch signifikant (***) geringere ^{14}C -Wiederfindung im Gefäß (Abb. 25) und signifikant (**) geringere Rückstände an Wirkstoff und Hauptmetabolit im organischen Extrakt (Abb. 23, S. 133). Dieses Ergebnis ist einmal darauf zurückzuführen, daß der täglich ausgeglichene Wasserverlust in den Gefäßen in einem für das Bodenleben optimalen Bereich von ca. 60% WK_{max} (HURLE, 1982) für die am Bodenkomplex reversibel gebundenen Wirkstoffanteile (KERPEN und SCHLESER, 1980) einen ständig sich wiederholenden Desorptionvorgang bedeuteten. Dieser wurde unter Umständen durch die im Vergleich zum Lysimeter etwas erhöhten Bodentemperaturen (Tab. 13a, S. 74) noch begünstigt, denn auch HARRIS und WARREN (1964) berichten von einer erniedrigten Herbizid-Sorption mit steigenden Bodentemperaturen. In Übereinstimmung damit wies ANDERSON (1975) eine Beschleunigung der Umsetzungsprozesse von Diallyl im Boden nach, wenn Bodentemperatur und Bodenfeuchte erhöht waren. Er ist der Meinung, daß unter diesen Bedingungen sowohl die mikrobielle Aktivität angeregt als auch die Wirkstoffmenge in der Bodenlösung erhöht wird. Letzteres wird auch von STICKLER und Mitarbeitern (1969) für Atrazin bestätigt. Im Gefäßversuch kam dann noch das im Vergleich zum Lysimeter engere Boden-Wurzel-Verhältnis hinzu. In diesem nur 8 kg Boden fassenden Versuchssystem gewinnt der

Einfluß der Wurzel an Bedeutung und fördert nicht nur die mikrobielle Aktivität (SEIBERT, 1981), sondern kann sich auch abbau-stimulierend auswirken. So beobachteten auch WIENEKE und STEF-FENS (1981) in Kleingefäßen einen im Vergleich zum Lysimeter verstärkten Abbau von Fluotrimazol, den sie auf diesen Einfluß zurückführen.

Sowohl die Konzentration des noch vorhandenen Radiokohlenstoffs (vergl. Abb. 18, S.99; Abb. 19, S. 110) als auch die Metamitron- und Desamino-Metamitron-Gehalte in den oberen 5 cm des Bodens unterschieden sich signifikant von den Lysimeterergebnissen (Abb. 24, S. 135). Dies ist einmal durch die vorsichtige Bewäs-serung und die Wasserzugabe auch von unten zu erklären. Zum an-deren war aber der Wasserverbrauch bezogen auf die Bodenoberflä-che etwa um den Faktor 4 höher (Kap. 5.1.1, S. 69). Daraus re-sultierte eine teilweise aufwärts gerichtete Wasserbewegung, die zu diesem Ergebnis beigetragen haben dürfte.

5.2.10 Vergleich variiertter Abbauversuche in Anlehnung an BBA-Merkblatt Nr. 36

Die Temperatur beeinflusst chemische Reaktionen und biologische Prozesse, die bis zu einer spezifischen Grenze der van't Hoff-schen Regel folgen (HURLE, 1982). So erhöht sich die Mikroorga-nismendichte im Boden mit steigender Temperatur (ROUATT et al., 1963; HANCE et al., 1968; DOMSCH et al., 1983). Die damit ver-bundene Intensivierung der Umsetzungsprozesse im Boden kann auch auf den Abbau von Herbiziden stimulierend wirken (GUENZI und BEARD, 1976). Da die Sorption von Wirkstoffmolekülen am Boden-komplex ein exothermer Vorgang ist (HURLE, 1982), wird mit stei-gender Temperatur weniger Wirkstoff am Bodenkompex sorbiert (HARRIS und WARREN, 1964) und die Äquilibrierungszeit verringert (ADAMS, 1973), so daß auch die Verfügbarkeit der Herbizide für Abbaureaktionen vergrößert wird. Dies wird in Arbeiten von WAL-KER (1978) und WALKER und BOND (1979) zum Abbauverhalten von Me-tamitron bei verschiedenen Bodentemperaturen im Labor deutlich: Mit steigender Temperatur sank die Halbwertszeit des Wirkstoffs und betrug bei einer Standardtemperatur von 20° C 21 Tage. In

Übereinstimmung damit fand auch JARCZYK (1975) in einem Laborversuch ohne Pflanzen nach 4 bis 6 Wochen Inkubationszeit noch 20% der eingesetzten Wirkstoffmenge wieder. Beide Resultate liegen in der gleichen Größenordnung wie die Laborvariante des eigenen Abbaubehversuchs, in dem nach 50 Tagen noch bis zu 23% der applizierten Wirkstoffmenge als Metamitron im Boden bestimmt werden konnten (Tab. 33, S. 122).

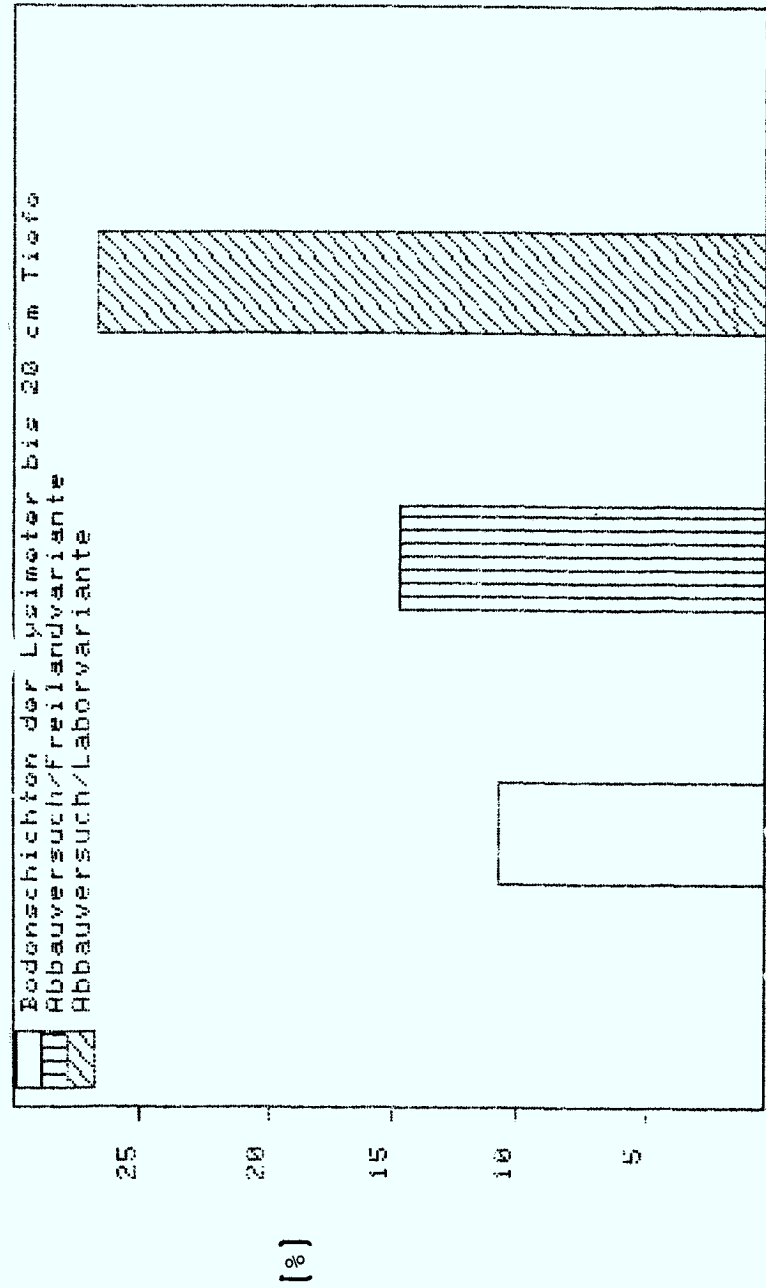
Daß aber nicht nur die Höhe der Bodentemperatur, sondern auch Temperaturschwankungen, wie sie in Freilandversuchen die Regel sind, einen stimulierenden Einfluß auf den Abbau haben können, konnten FÜHR und MITTELSTAEDT (1979) für Metamitron nachweisen. Dementsprechend war die Bildung von $^{14}\text{CO}_2$ in der Freilandvariante bis zum Versuchsende nach 100 Tagen höher (*) als in der Laborvariante, wo sie - bedingt durch die Standardtemperatur von 22° C - kontinuierlich verlief (Abb. 20, S. 121). Unter dem Einfluß standardisierter Laborbedingungen wurden nach 100 Tagen Versuchsdauer 22.1% des eingesetzten Radiokohlenstoffs als $^{14}\text{CO}_2$ in der Vorlage gemessen. Dieses Resultat wird durch den Versuch von FÜHR und MITTELSTAEDT (1979) bestätigt, die nach 80 Tagen Inkubationszeit eine Mineralisierung von 25% aus der gleichen Markierungsposition des Wirkstoffmoleküls beobachten konnten. Die in beiden Varianten unterschiedlichen Bodentemperaturen führten gleichzeitig dazu, daß sowohl die Bindungsprozesse der noch vorhandenen Radioaktivität in der Freilandvariante intensiver (**) verliefen (vergl. Abb. 21, S. 125; Abb. 22, S. 127), wie auch die Gesamtrückstände an extrahierbarem Metamitron und Desamino-Metamitron in der Laborvariante sowohl nach 50 Tagen (Abb. 23, S. 133) als auch nach 100 Tagen (Tab. 33, S. 122) signifikant (*) höher waren.

Nur in den beiden Varianten des Abbaubehversuchs in Anlehnung an das BBA-Merkblatt Nr. 36 wurde beobachtet, daß die extrahierbaren Gesamtrückstände in den Versuchsgliedern, bei denen 5 mg Metamitron/kg Boden eingesetzt wurde, sowohl nach 50 als auch nach 100 Tagen Versuchsdauer höher (**) waren als in den Versuchsgliedern mit 10 mg Metamitron/kg Boden. In der Literatur ist oft der umgekehrte Effekt beschrieben (HANCE und Mc KONE, 1971; BOETHLING und ALEXANDER, 1979). MERKLE und Mitarbeiter (1967) beobachteten in einer Untersuchung mit Picloram teilweise den gleichen Effekt, wie er im Metamitron-Versuch auftrat. In Übereinstimmung

Abb. 26: [3-¹⁴C]Metamitron-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:

Mit CaCl₂ desorbierte Radioaktivität aus der 0-20 cm Bodenschicht der Lysimeter (110 Tage nach Applikation) und dem Boden der beiden Abbaugesuche (100 Tage nach Applikation).

Noch vorhandene Radioaktivität= 100%



damit fanden auch KERPEN und SCHLESER (1976) in einer Adsorptionsstudie, daß mit steigender Wirkstoffkonzentration prozentual weniger vom Boden gebunden wurde. Der demzufolge höhere Wirkstoffanteil in der Bodenlösung ist dann für Mikroorganismen verfügbar.

5.2.11 Vergleich der Ergebnisse aus Labor-, Lysimeter- und Gefäßversuchen

Besonders deutlich werden die bereits beschriebenen Einflüsse der Pflanzenwurzel sowie der Klimabedingungen im Boden, wenn man die Ergebnisse der beiden Abbauversuche mit den Resultaten des Lysimeter- und Gefäßversuchs vergleicht. Die gaschromatographisch bestimmbar Rückstände waren wegen des fehlenden Pflanzeneinflusses unter standardisierten Laborbedingungen sowohl im Vergleich zum Mikroökosystemversuch, als auch in bezug auf die Ergebnisse des Gefäß- und Lysimeterversuchs signifikant (***) höher (Abb. 23, S. 133). Wenn auch in der Freilandvariante des Abbautests die variierenden Bodentemperaturen als abbaustimulierender Effekt dazukamen, so ergaben sich in diesem Versuch aber immer noch deutliche Unterschiede zum Lysimeter (*), den Gefäßen (***) und zu dem Mikroökosystemversuch unter Laborbedingungen (**). Darüber hinaus deuteten die auch noch nach 100 Tagen bestimmbar Rückstände an Wirkstoff und Hauptmetabolit auf einen Einfluß der Pflanzenwurzel hin. Ein weiteres Indiz dafür war, daß der mit 0.01 M CaCl_2 -Lösung desorbierbare ^{14}C -Anteil in beiden Varianten des Abbauversuchs signifikant (***) höher war als in den Bodenschichten der Lysimeter bis 20 cm Tiefe (Abb. 26). Die gleichen Einflüsse schlugen sich auch in den Untersuchungen zur Bestimmung der ^{14}C -Aktivität im Boden nieder. Hier wurden vor allem im Vergleich der Abbauversuche mit den Gefäßen Unterschiede deutlich, da die nach 50 Tagen noch im Boden vorhandenen ^{14}C -Mengen beim Abbautest unter Freilandbedingungen deutlich höher (**) waren und im Vergleich mit dem Abbauversuch unter Laborbedingungen sogar hoch signifikant (***) mehr an Ausgangsradioaktivität im Boden verblieb (Abb. 27).

Abb. 27: [$3-^{14}\text{C}$]Metamitron-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:

Radioaktivität im Boden der Gefäße (48 Tage nach Appl.)
und der beiden Abbaueversuche in Anlehnung an Merkblatt
Nr. 36 der BBA (50 Tage nach Appl.).

Applizierte Radioaktivität= 100%

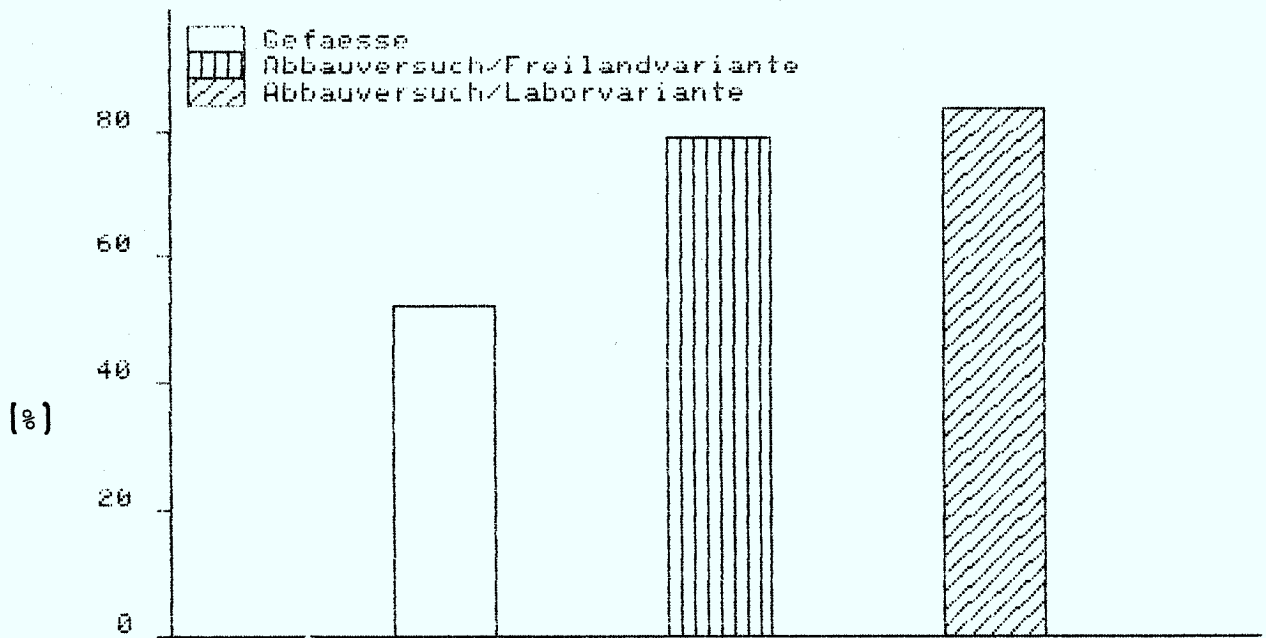
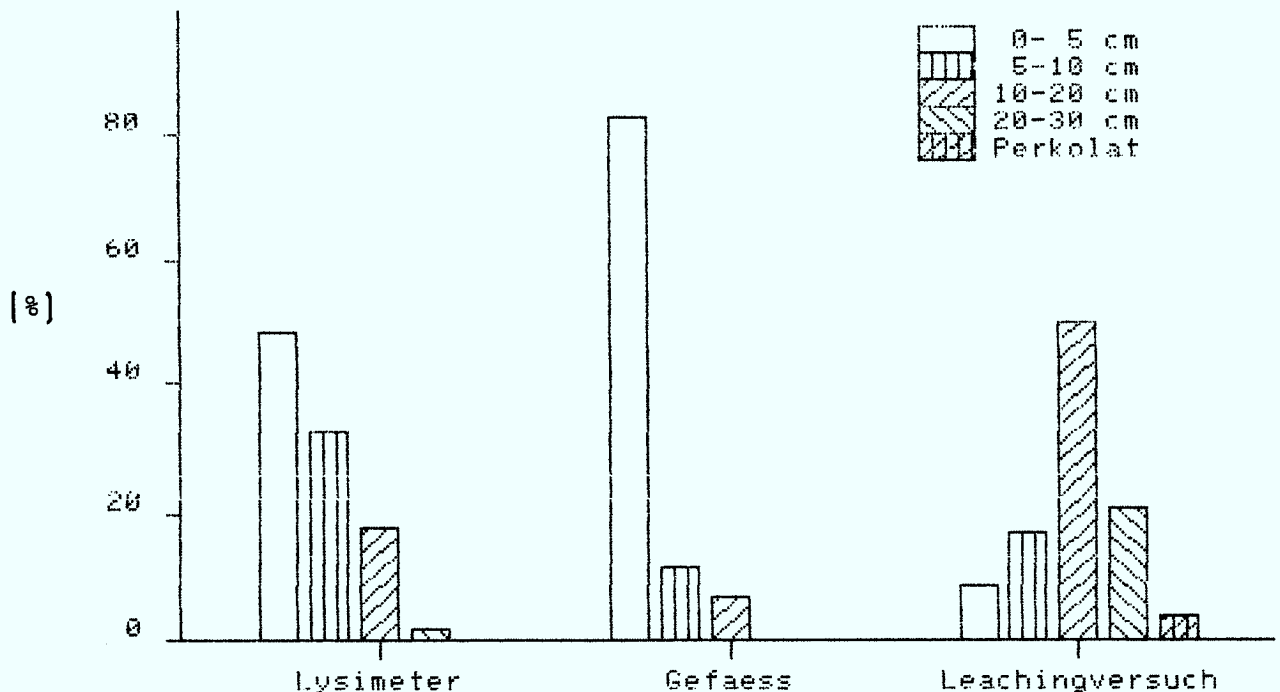


Abb. 28: [$3-^{14}\text{C}$]Metamitron-Applikation zu Zuckerrüben, 1983:

Prozentuale Verteilung der Radioaktivität im Lysimeter-
versuch (41 Tage nach Appl.), im Gefäßversuch (48 Tage
nach Appl.) und im Leachingversuch in Anlehnung an das
Merkblatt Nr. 37 der BBA.

Noch vorhandene Radioaktivität= 100%



JARCZYK (1975) fand in einem standardisierten Versuch zum Verlagerungsverhalten von Metamitron in Bodensäulen (BBA-Merkblatt Nr. 37), daß in dem von ihm verwendeten Boden (0.7% C, 9% Ton) die Hälfte des applizierten Wirkstoffs bis in die 10-20 cm Bodenschicht verlagert wurde. Im Perkolat konnten keine Rückstände mehr ermittelt werden. Nahezu die gleichen Resultate wurden auch im eigenen Versuch zur Wirkstoffverlagerung in Bodensäulen festgestellt (Tab. 36, S. 130).

Wichtig ist, daß dieser Laborversuch deutliche Unterschiede im Vergleich zur Verlagerung unter Freilandbedingungen sowohl im Gefäß als auch im Lysimeter erkennen ließ: Betrachtet man die jeweils im Lysimeter und im Gefäß noch vorhandene Gesamtradioaktivität, so wurde das im Labor eingesetzte ^{14}C unter den Bedingungen der hohen simulierten Berechnungsmengen und des fehlenden Pflanzeneinflusses signifikant (***) tiefer verlagert als in den Freilandversuchen zum ersten Probenentwurf (Abb. 28). Dieses Ergebnis spiegelte sich auch in den gaschromatographischen Bestimmungen wider (vergl. Tab. 35, S. 129; Tab. 36, S. 130).

5.3 Versuche mit Methabenzthiazuron, 1984

5.3.1 Ergebnisse des Feldversuchs

Zum Zeitpunkt der Winterweizenernte - 127 Tage nach der Applikation - konnten aus den Feldparzellen, unabhängig von den eingesetzten Aufwandmengen 2, 3 und 4 kg Tribunil/ha, noch zwischen 33.8 und 48.2% der eingesetzten Methabenzthiazuron-Menge als Wirkstoff und Metaboliten gaschromatographisch bestimmt werden. Dabei befanden sich die Rückstände mit 32.8 - 46.7% der gespritzten Wirkstoffmengen fast ausschließlich in der 0-5 cm Bodenschicht. Nur geringe Mengen in der Größenordnung von 1% der applizierten Wirkstoffmengen wurden aus der 5-10 cm Bodenschicht extrahiert. Die absoluten Gesamtrückstände an Methabenzthiazuron und Metaboliten nahmen mit steigender Aufwandmenge zu. In den Parzellen, die mit 2 kg Tribunil/ha behandelt wurden, betrugen die Rückstände im Mittel 0.9 mg/kg Boden ($s = \pm 0.16$). Sie erhöhten sich bei der Variante 3 kg Tribunil/ha auf 1.5 mg/kg Boden ($s = \pm 0.14$) und erreichten bei der höchsten Aufwandmenge von 4 kg Tribunil/ha 1.7 mg/kg Boden ($s = \pm 0.02$) (Tab. 37).

Die statistische Auswertung ergab keinen signifikanten Unterschied in bezug auf die verwendeten Aufwandmengen, so daß im Mittel aller Varianten nach 127 Tagen noch 40.5% ($s = \pm 5.9$) der jeweils eingesetzten Wirkstoffmenge wieder aus dem Boden extrahiert werden konnten. Dabei befanden sich allein 39.5% ($s = \pm 5.5$) in der 0-5 cm Bodenschicht. Nur 1% ($s = \pm 0.4$) wurde aus der 5-10 cm Bodenschicht extrahiert und keine Rückstände waren in dem darunter liegenden Boden zu finden.

Tabelle 37: Tribunil-Applikation zu Winterweizen, 1984:
Methabenzthiazuron- und Metabolitenrückstände
im Boden des Feldversuchs in Merzenhausen, 127
Tage nach der Spritzung von Tribunil.
Appl. Wirkstoffmenge= 100%

Versuchs- einheit (kg Tribunil/ha)	Appl. Wirk- stoffmenge [mg]	Boden- schicht [cm]	Gaschromatographisch bestimmt als MBT und Metabolite Gesamt [%]	
K 1 (2)	3500	0- 5 5-10	0.77 0.02	32.8 1.0
K 2 (2)	3500	0- 5 5-10	1.04 0.03	44.6 1.6
K 3 (3)	5250	0- 5 5-10	1.63 0.05	46.7 1.5
K 4 (3)	5250	0- 5 5-10	1.44 0.03	41.1 0.9
K 5 (4)	7000	0- 5 5-10	1.65 0.03	35.4 0.7
K 6 (4)	7000	0- 5 5-10	1.70 0.02	36.3 0.4
				33.8
				46.2
				48.2
				42.0
				36.1
				36.7

5.3.2 Ergebnisse des Lysimeterversuchs mit eingefülltem Krumenboden

5.3.2.1 ^{14}C -Aktivität im Boden und im Perkolat

133 Tage nach der [carbonyl- ^{14}C]Methabenzthiazuron-Spritzung war mit 47.3% noch nahezu die Hälfte der applizierten Radioaktivität in der oberen 5 cm Bodenschicht zu finden (Versuchseinheit L1, Tab. 38). Nur ca. 3% waren in die 5-10 cm Bodenschicht und ca. 2% in die 10 - 20 cm Bodenschicht verlagert worden. Die in der 20 - 30 cm Schicht wiedergefundene Radioaktivität lag deutlich unter 1%. Die im Perkolat der Lysimeter gemessenen ^{14}C -Mengen ergaben in der Summe während des Versuchszeitraums weniger als 0.1% der applizierten Radioaktivität (Versuchseinheit L1, Tab. 39). Die Gesamtmenge an noch im Lysimeter vorhandener ^{14}C -Aktivität betrug demnach zum Zeitpunkt der Winterweizenernte - 133 Tage nach der Applikation - 52.9% der applizierten Radioaktivität.

5.3.2.2 Gaschromatographische Analysen

Gaschromatographisch wurden Wirkstoff und Metabolite jeweils zusammen bestimmt. So konnten insgesamt noch 33.3% der applizierten Wirkstoffmenge als Methabenzthiazuron und Metabolite bestimmt werden, und zwar fast ausschließlich in der 0-5 cm Bodenschicht (31.4%) (Versuchseinheit L1, Tab. 40). Dies bedeutet für die hier eingesetzte Aufwandmenge - entsprechend 2 kg Tribunil/ha - eine Rückstandskonzentration an Methabenzthiazuron und Metaboliten von 0.72 mg/kg Boden in der oberen 5 cm Bodenschicht. In der 5-10 cm Schicht nahm der Wert auf 0.04 mg/kg Boden ab.

Tabelle 38: Tribunil-Applikation zu Winterweizen, 1984:
Radioaktivitätsbilanz im Boden der Lysimeter, 133 Tage
nach Applikation von [carbonyl-¹⁴C]Methabenzthiazuron.
Appl. Radioaktivität= 100%

Versuchseinheit	Appl. ¹⁴ C-Aktivität [kBq]	Appl. MBT-Menge [mg]	Bodenschicht [cm]	Wiedergefundene ¹⁴ C-Aktivität im Boden			MBT-Äquivalent ¹⁾ [mg/kg]
				[kBq]	[%]	[%]	
L 1	36445.2	136.8	0- 5 5-10 10-20 20-30	17239 1093 802 146	47.3 3.0 2.2 0.4	52.9	64.7 4.1 3.0 0.6 1.08 0.06 0.02 0.00
L 2	18203.6	68.3	0- 5 5-10 10-20 20-30	9502 455 455 200	52.2 2.5 2.5 1.1	58.3	35.7 1.7 1.7 0.8 1.19 0.05 0.02 0.01
L 3	18093.0	67.9	0- 5 5-10 10-20 20-30	7889 543 380 633	43.6 3.0 2.1 3.5	52.2	29.6 2.0 1.4 2.4 1.00 0.06 0.02 0.03
L 4	18167.4	136.4	0- 5 5-10 10-20 20-30	10773 509 218 91	59.3 2.8 1.2 0.5	63.8	80.9 3.8 1.6 0.7 2.70 0.12 0.02 0.01
L 5	18241.1	136.9	0- 5 5-10 10-20 20-30	11857 547 547 146	65.0 3.0 3.0 0.8	71.8	89.0 4.1 4.1 1.1 3.00 0.13 0.06 0.02
L 6	109815.7	137.6	0- 5 5-10 10-20 20-30	54029 2526 1537 549	49.2 2.3 1.4 0.5	53.4	67.7 3.2 2.0 0.7 2.26 0.10 0.03 0.01

1): Berechnet auf der Basis der spezifischen ¹⁴C-Aktivität des applizierten [carbonyl-¹⁴C]MBT

Tabelle 39: Tribunil-Applikation zu Winterweizen, 1984:
Radioaktivität im Perkolat der Lysimeter, 133 Tage nach
der Applikation von [carbonyl- ^{14}C]Methabenzthiazuron.

Appl. Radioaktivität= 100%

Versuchs- einheit	Appl. ^{14}C - Aktivität [kBq]	Appl.MBT- Menge [mg]	^{14}C -Aktivität im Perkolat MBT-Äquivalentel)	
			[%]	[mg]
L 1	36445.2	136.8	0.08	0.10
L 2	18203.6	68.3	0.01	0.01
L 3	18093.0	67.9	0.03	0.02
L 4	18167.4	136.4	0.04	0.05
L 5	18241.1	136.9	0.04	0.05
L 6	109815.7	137.6	0.08	0.11

1): Berechnet auf der Basis der spezifischen ^{14}C -Aktivität
des applizierten [carbonyl- ^{14}C]MBT

Tabelle 40: Tribunil-Applikation zu Winterweizen, 1984:
Methabenzthiazuron- und Metabolitenrückstände
im Boden des Lysimeterversuchs, 133 Tage nach der
Spritzen von [carbonyl-¹⁴C]Methabenzthiazuron.
Appl. Wirkstoffmenge= 100%

Versuchs- einheit (kg Tribunil/ha)	Appl. Wirk- stoffmenge [mg]	Boden- schicht [cm]	gaschromatographisch charakteri- siert als MBT und Metabolite		Gesamt [%]
			[mg/kg]	[%]	
L 1 (2)	136.8	0- 5 5-10	0.72 0.04	31.4 1.9	33.3
L 2 (2)	68.3	0- 5 5-10	0.73 0.02	32.1 1.1	33.2
L 3 (2)	67.9	0- 5 5-10	0.69 0.03	30.4 1.6	32.0
L 4 (4)	136.4	0- 5 5-10	1.49 0.04	32.7 0.9	33.6
L 5 (4)	136.9	0- 5 5-10	1.71 0.04	37.4 0.9	38.3
L 6 (4)	137.6	0- 5 5-10	1.27 0.05	27.7 1.1	28.8

5.3.3 Ergebnisse der Lysimeterversuche mit ungestörtem Bodenprofil

5.3.3.1 ^{14}C -Aktivität im Boden und im Perkolat

133 Tage nach der Applikation wurden im Boden der fünf Lysimeter ^{14}C -Mengen zwischen 52.2 und 71.8% der applizierten Radioaktivität gefunden (Tab. 38). Zwischen 43.6 und 65.0% waren in der 0-5 cm Bodenschicht konzentriert, während nur geringe Anteile an ^{14}C in tiefere Bodenschichten bis maximal 30 cm verlagert wurden. Die im Perkolat nachweisbaren ^{14}C -Mengen addierten sich bis zur Ernte des Winterweizens auf <0.1% der Ausgangsradioaktivität (Tab. 39).

Weder bezüglich der im Versuchszeitraum aufgetretenen Verluste an Radioaktivität noch in bezug auf die Verteilung der vorhandenen Aktivität zeigten sich Unterschiede zwischen den hier eingesetzten Aufwandmengen entsprechend 2 (L 2, L 3) und 4 kg Tribunil/ha (L 4-L 6).

5.3.3.2 Gaschromatographische Analysen

Entsprechend der Verteilung der ^{14}C -Aktivität auf die Bodenschichten wurden mit 27.7 bis 37.4% der applizierten Wirkstoffmenge der Hauptteil der extrahierten Rückstände an Methabenzthiazuron und Metaboliten in der 0-5 cm Bodenschicht gefunden (Tab. 40). Nur geringe Rückstände in der Größenordnung von 1-2% waren aus der 5-10 cm Bodenschicht extrahierbar und gaschromatographisch bestimmbar, so daß sich die aus dem Boden der fünf Lysimeter extrahierten Gesamtmengen an Wirkstoff und Metaboliten zum Zeitpunkt der Winterweizenernte unabhängig von der Aufwandmenge auf 28.8 bis 38.3% addierten (Tab. 40). Entsprechend der eingesetzten Konzentrationen von 2 und 4 kg Tribunil/ha ergaben sich im Mittel Rückstände von 0.7 mg/kg Boden ($s = \pm 0.21$) bei der niedrigen Aufwandmenge; bei der Variante 4 kg Tribunil/ha lag der entsprechende Wert mit 1.52 mg/kg ($s = \pm 0.2$) etwa doppelt so hoch (Tab. 40).

Die im Perkolat gefundenen ^{14}C -Mengen waren so gering (Tab. 39, S. 149), daß eine weitere Identifizierung der ^{14}C -markierten

Verbindungen nicht möglich war.

5.3.3.3 Zusammenfassung

Die Wiederfindungsrate an ^{14}C - 133 Tage nach Applikation von {carbonyl- ^{14}C } Methabenzthiazuron - waren beim 1 m² Lysimeter in der gleichen Größenordnung (53.4%) wie bei den 0.5 m² Lysimetern, wo sie im Mittel unabhängig von der Aufwandmenge bei 59.9% lag ($s = \pm 8.1$) (Tab. 38, S. 148), so daß sich ein Gesamtmittelwert aller sechs Lysimeter von 58.7% ($s = \pm 7.8$) errechnen ließ.

Auch in bezug auf die Verteilung der Radioaktivität auf die einzelnen Bodenschichten traten keine Unterschiede zwischen den beiden Lysimetertypen auf (Tab. 38, S. 148). Als Mittelwert von sechs Lysimetern mit zwei verschiedenen Aufwandmengen verblieben 52.8% ($s = \pm 8.0$) der applizierten ^{14}C -Aktivität in der oberen 0-5 cm Bodenschicht, 2.8% ($s = \pm 0.3$) wurden in die 5-10 cm Schicht verlagert und 2.1% ($s = \pm 0.7$) in die 10-20 cm Schicht. Nur 1.1% ($s = \pm 1.2$) wurden in der 20-30 cm Schicht registriert. Die im Perkolat gefundenen ^{14}C -Mengen, ausgewaschen aus der 45 cm Krumenschicht des 1 m² Lysimeter oder dem 110 cm tiefen Gesamtprofil der 0.5 m² Lysimeter, waren in allen Lysimetern unter 0.1% der applizierten Radioaktivität (Tab. 39, S. 149).

Die in den 0-5 cm Bodenschichten aller Lysimeter noch vorhandene Radioaktivität ließ sich zu 49.8% ($s = \pm 6.4$) mit organischen Lösungsmitteln extrahieren. Dabei war der überwiegende Teil acetonlöslich (Tab. 47, S. 169). Ein großer Teil dieser Radioaktivität repräsentierte noch Methabenzthiazuron und Metabolite. Gaschromatographisch konnten so in allen Lysimetern zwischen 29 und 38% der applizierten Wirkstoffmenge bestimmt werden (Mittelwert 33%; $s = \pm 3.1$). Der Hauptanteil der extrahierten Rückstände (32%; $s = \pm 3.2$) befand sich noch in der 0-5 cm Bodenschicht. Signifikant (**) weniger Radioaktivität als in der obersten Bodenschicht (48.9%) konnte dagegen aus der 5-10 cm Bodenschicht extrahiert werden (32.0%; Tab. 47, S. 169). Dieser Radiokohlenstoff repräsentierte im Mittel noch 1.3% ($s = \pm 0.4$) der applizierten Wirkstoffmenge .

5.3.4 Ergebnisse des Gefäßversuchs

5.3.4.1 ^{14}C -Aktivität im Boden

Im Boden des Gefäßversuchs wurden zum Zeitpunkt der Winterweizenernte - 141 Tage nach der Applikation - noch zwischen 27.8 und 52.1% der applizierten ^{14}C -Aktivität gefunden (Tab. 41). Auch in diesem Versuch war die Radioaktivität mit 25.8-49.2% fast ausschließlich in der 0-5 cm Bodenschicht lokalisiert. Nur geringe Mengen, die im Mittel bei 1-2% der applizierten Radioaktivität lagen, waren in die 5-10 und 10-20 cm Bodenschicht verlagert worden (Tab. 41).

5.3.4.2 Gaschromatographische Analysen

Die mit organischen Lösungsmitteln extrahierbaren Anteile an Wirkstoff und Metaboliten aus den 0-5 cm Bodenschichten der Gefäße lagen 141 Tage nach der Applikation bei 11.7% ($s = \pm 1.7$), 11.8% ($s = \pm 1.6$) und 8.0% ($s = \pm 1.8$) in der Reihenfolge der eingesetzten Methabenzthiazuron-Mengen - entsprechend 2, 3 und 4 kg Tribunil/ha - (Tab. 42). Die aus der 5-10 cm Bodenschicht extrahierbaren Methabenzthiazuron- und Metabolitenanteile waren teilweise unterhalb der Nachweisgrenze.

Für die niedrigste Aufwandmenge entsprechend 2 kg Tribunil/ha, errechnete sich eine Rückstandskonzentration von 0.29 mg/kg Boden ($s = \pm 0.07$) in der oberen 5 cm Bodenschicht und für die Aufwandmenge von 3 kg Tribunil/ha 0.47 mg/kg Boden ($s = \pm 0.08$). Bei Erhöhung der Aufwandmenge auf 4 kg Tribunil/ha blieben die Rückstände an Methabenzthiazuron und Metaboliten in der 0-5 cm Schicht mit 0.42 mg/kg Boden ($s = \pm 0.09$) quasi gleich (Tab. 42).

5.3.4.3 Zusammenfassung

Die statistische Auswertung der Ergebnisse dieses Versuchs ergab in bezug auf die eingesetzte Radioaktivität keine Unterschiede im Hinblick auf die verwendeten Aufwandmengen, so daß zum Zeitpunkt der Winterweizenernte im Mittel noch 43.2% ($s = \pm 6.7$) im

Tabelle 41: Tribunil-Applikation zu Winterweizen, 1984:

Radioaktivitätsbilanz im Boden der Gefäße, 141 Tage
nach Applikation von [carbonyl-¹⁴C]Methabenzthiazuron.
Appl. Radioaktivität= 100%

Versuchseinheit	Appl. ¹⁴ C-Aktivität [kBq]	Appl. MBT-Menge [mg]	Bodenschicht [cm]	Wiedergefundene ¹⁴ C-Aktivität		¹⁴ C-Aktivität im Boden	
				[kBq]	[%]	[mg]	MBT-Äquivalent ¹⁾ [mg/kg]
M 1	1409.7	4.8	0- 5 5-10 10-20	492 16 17	34.9 1.1 1.2	1.66 0.05 0.06	0.92 0.03 0.02
M 2	1420.8	4.8	0- 5 5-10 10-20	699 20 21	49.2 1.4 1.5	2.36 0.07 0.07	1.30 0.04 0.02
M 3	1394.9	4.7	0- 5 5-10 10-20	604 17 17	43.3 1.2 1.2	2.04 0.06 0.06	1.13 0.03 0.02
M 4	1391.2	4.7	0- 5 5-10 10-20	582 17 21	41.8 1.2 1.5	1.97 0.06 0.07	1.08 0.03 0.02
M 5	1424.5	7.1	0- 5 5-10 10-20	530 23 19	37.2 1.6 1.3	2.65 0.12 0.10	1.46 0.06 0.03
M 6	1457.8	7.3	0- 5 5-10 10-20	695 19 20	47.7 1.3 1.4	3.48 0.10 0.10	1.92 0.06 0.03

1): Berechnet auf der Basis der spezifischen ¹⁴C-Aktivität des applizierten [carbonyl-¹⁴C]MBT.

Tabelle 41: (Fortsetzung)

Versuchseinheit	Appl. ¹⁴ C-Aktivität [kBq]	Appl. MBT-Menge [mg]	Bodenschicht [cm]	Wiedergefundene ¹⁴ C-Aktivität im Boden			MBT-Äquivalent ¹⁾ [mg/kg]
				[kBq]	[%]	[%]	
M 7	1409.7	7.1	0- 5	536	38.0		2.68
			5-10	18	1.3	40.6	0.09
			10-20	18	1.3		0.09
M 8	1383.8	6.9	0- 5	577	41.7		2.89
			5-10	18	1.3	44.7	0.09
			10-20	24	1.7		0.12
M 9	1435.6	9.6	0- 5	370	25.8		2.48
			5-10	14	1.0	27.8	0.09
			10-20	14	1.0		0.10
M10	1394.9	9.4	0- 5	670	48.0		4.50
			5-10	22	1.6	50.7	0.15
			10-20	15	1.1		0.10
M11	1413.4	9.5	0- 5	585	41.4		3.93
			5-10	18	1.3	44.0	0.12
			10-20	18	1.3		0.12
M12	1387.5	9.3	0- 5	537	38.7		3.60
			5-10	15	1.1	40.9	0.10
			10-20	15	1.1		0.10

1): Berechnet auf der Basis der spezifischen ¹⁴C-Aktivität des applizierten [carbonyl-¹⁴C]MBT.

Tabelle 42: Tribunil-Applikation zu Winterweizen, 1984:
Methabenzthiazuron- und Metabolitenrückstände
im Boden des Gefäßversuchs, 141 Tage nach der
Spritzung von [carbonyl- ^{14}C]Methabenzthiazuron.
Appl. Wirkstoffmenge= 100%

Versuchseinheit (kg Tribunil/ha)	Appl. Wirkstoffmenge [mg]	Bodenschicht [cm]	Gaschromatographisch charakterisiert als MBT und Metabolite		Gesamt [%]
			[mg/kg]	[%]	
M 1 (2)	4.8	0- 5	0.35	13.4	13.8
		5-10	0.01	0.4	
M 2 (2)	4.8	0- 5	0.26	9.9	10.0
		5-10	0.01	0.1	
M 3 (2)	4.7	0- 5	0.25	9.7	9.7
		5-10	n.n.	n.n.	
M 4 (2)	4.7	0- 5	0.28	10.9	10.9
		5-10	n.n.	n.n.	
M 5 (3)	7.1	0- 5	0.42	10.6	10.6
		5-10	n.n.	n.n.	
M 6 (3)	7.3	0- 5	0.53	13.1	13.2
		5-10	0.01	0.1	
M 7 (3)	7.1	0- 5	0.40	10.2	10.4
		5-10	0.01	0.2	
M 8 (3)	6.9	0- 5	0.51	13.3	13.4
		5-10	0.01	0.1	
M 9 (4)	9.6	0- 5	0.29	5.4	5.5
		5-10	0.01	0.1	
M10 (4)	9.4	0- 5	0.44	8.4	8.7
		5-10	0.02	0.3	
M11 (4)	9.5	0- 5	0.50	9.6	9.8
		5-10	0.01	0.2	
M12 (4)	9.3	0- 5	0.46	8.7	8.7
		5-10	n.n.	n.n.	

Boden wiedergefunden wurden. Auch hinsichtlich des Verteilungsverhaltens wurden keine Unterschiede festgestellt: 40.6% ($s = \pm 6.5$) des applizierten Radiokohlenstoffs befanden sich noch in der 0-5 cm Bodenschicht, 1.3% ($s = \pm 0.2$) in der 5-10 cm Bodenschicht und 1.3% ($s = \pm 0.2$) in der 10-20 cm Bodenschicht. Im Mittel waren noch 23.1% ($s = \pm 7.1$) der jeweils in der 0-5 cm Bodenschicht noch vorhandenen Radioaktivität mit organischen Lösungsmitteln extrahierbar, während dieser Anteil in der 5-10 cm Bodenschicht auf 5.9% ($s = \pm 5.0$) signifikant (***) zurückging. Dagegen zeigt die Prüfung der gaschromatographischen Resultate einen Unterschied (*) in bezug auf die variierten Aufwandmengen auf: Die extrahierten Methabenzthiazuron-Mengen der Variante 4 kg Tribunil/ha unterschieden sich sowohl von der 3 kg/ha-Variante als auch von der niedrigsten verwendeten Aufwandmenge.

5.3.5 Ergebnisse des Abbauversuchs in Anlehnung an BBA-Merkblatt Nr. 36

Hier war neben zwei verschiedenen Aufwandmengen - entsprechend 2 und 4 kg Tribunil/ha - als zusätzlicher Parameter der Einfluß der Applikationstechnik des [carbonyl- ^{14}C]Methabenzthiazuron auf das Abbauverhalten aufgenommen worden, so daß die Ergebnisse im Folgenden für die "oben auf" applizierten und die "eingemischten" Varianten zusammen betrachtet werden.

5.3.5.1 ^{14}C -Bilanzierung

Für die Versuchsvarianten, bei denen das [carbonyl- ^{14}C]Methabenzthiazuron auf die Bodenoberfläche appliziert wurde (Q 1, 2, 5, 6), wurden bei beiden eingesetzten Aufwandmengen Mineralisierungsraten ermittelt, die sich bis zum Versuchsende nach 124 Tagen auf ca. 1% der applizierten Radioaktivität addierten. Die ^{14}C -Mengen im Boden lagen zwischen 99.1 und 105.3% (Tab. 43). In den Versuchsgliedern, in denen [carbonyl- ^{14}C]Methabenzthiazuron zu Versuchsbeginn in den Boden eingemischt wurde (Q 3, 4, 7, 8), traten dagegen wesentlich höhere Mineralisierungsraten auf (Tab. 43; Abb. 29). Unabhängig von der eingesetzten Aufwandmenge konnten zwischen 16.3 und 19.9% des Kohlenstoffs aus der

Tabelle 43: Tribunil-Applikation zu Winterweizen, 1984:

¹⁴C-Bilanz des Abbauersuchs in Anlehnung an BBA-Merkblatt Nr. 36 unter Laborbedingungen, 124 Tage nach Applikation von [carbonyl-¹⁴C]Methabenzthiazuron.

Appl. Radioaktivität= 100%

Versuchseinheit	Appl. ¹⁴ C-Aktivität [kBq]	Appl.MBT-Menge [mg]	Wiedergefundene ¹⁴ C-Aktivität		MBT-Äquivalente im Boden ¹⁾ [mg/kg]
			im Boden [kBq]	mineralisiert [%]	Gesamt [%]
("oben auf" appliziert) Q 1	354.6	0.2	349	98.5	99.1
Q 2	354.6	0.2	359	101.2	101.7
(eingemischt) Q 3	354.6	0.2	270	76.1	96.0
Q 4	354.6	0.2	273	77.0	94.4
("oben auf" appliziert) Q 5	347.7	0.4	356	102.4	103.4
Q 6	347.7	0.4	361	103.8	105.3
(eingemischt) Q 7	347.7	0.4	277	79.7	96.0
Q 8	347.7	0.4	278	80.0	96.9

1): Berechnet auf der Basis der spezifischen ¹⁴C-Aktivität des applizierten(carbonyl-¹⁴C) MBT

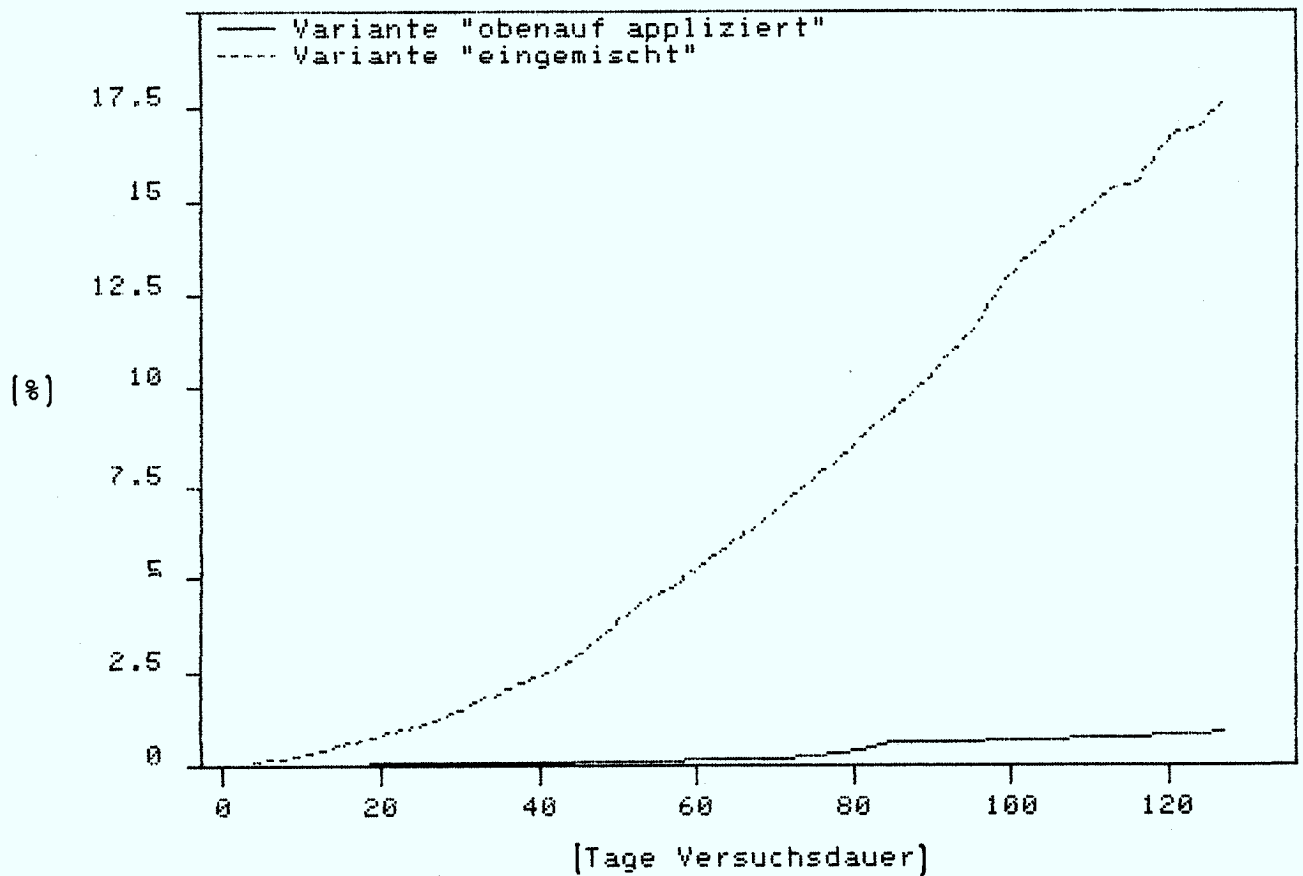
Abb. 29: [carbonyl ^{14}C]Methabenzthiazuron-Applikation, 1984:

Abbautest in Anlehnung an BBA-Merkblatt Nr. 36
unter Laborbedingungen nach Applikation von
[carbonyl- ^{14}C]MBT bei konstanter Bodenfeuchte
(50% WK_{max}) und Bodentemperatur (22°C).

Verlauf der $^{14}\text{CO}_2$ -Produktion.

Mittelwerte von je 4 Wiederholungen.

Applizierte Radioaktivität=100%



[carbonyl- ^{14}C] Markierung des Wirkstoffs als $^{14}\text{CO}_2$ ermittelt werden (Abb. 29). Im Boden verblieben zwischen 76.1 und 80.0%.

In allen Versuchsgliedern beider Laborversuche addierten sich die Mineralisierungsraten, gemessen als $^{14}\text{CO}_2$ und die ^{14}C -Mengen im Boden auf Werte zwischen 94.4 und 105.3%, so daß hier ausgeglichene Bilanzen erzielt werden konnten.

5.3.5.2 Gaschromatographische Analysen

Gaschromatographisch ließen sich nach 124 Tagen Versuchsdauer in den Böden, denen [carbonyl- ^{14}C]Methabenzthiazuron auf die Bodenoberfläche appliziert wurde, unabhängig von der eingesetzten Aufwandmenge, noch zwischen 64.8 und 74.4% der applizierten Wirkstoffmenge als Methabenzthiazuron und Metabolite bestimmen. Daraus errechneten sich analysierbare Gesamtrückstände von ca. 1.4 mg/kg Boden bei der Applikation entsprechend 2 kg Tribunil/ha (Q 1, 2) und ca. 2.8 mg/kg Boden bei einer Aufwandmenge von 4 kg Tribunil/ha (Q 5, 6; Tab. 44).

Nach einer gleichmäßigen Einmischung des [carbonyl- ^{14}C]Methabenzthiazuron wurden deutlich geringere Rückstände an Methabenzthiazuron und Metaboliten festgestellt. Sie lagen im Mittel der beiden Wiederholungen und Aufwandmengen bei 43.9% der applizierten Wirkstoffmenge ($s = \pm 7.2$). Daraus errechneten sich Rückstandskonzentrationen von ca. 0.8 bzw. 2.0 mg/kg Boden (Tab. 44). Im Mittel aller Versuchsglieder waren 58% der vorhandenen Radioaktivität aus dem Boden extrahierbar. Davon ging der größte Teil schon in der Acetonphase in Lösung (Tab. 47, S. 169).

5.3.5.3 Zusammenfassung

Während im Hinblick auf die eingesetzten Wirkstoffkonzentrationen keine Unterschiede auftraten, zeigte die statistische Auswertung deutliche Unterschiede zwischen den beiden hier angewandten Applikationstechniken: Mit 0.9% ($s = \pm 0.5$) war zum einen die aus der Carbonyl-Markierung gemessene Mineralisierung der Variante, in der die Suspension auf die Bodenoberfläche appli-

Tabelle 44: Tribunil-Applikation zu Winterweizen, 1984:
Methabenzthiazuron- und Metabolitenrückstände
im Boden des Abbaubversuchs in Anlehnung an BBA-
Merkblatt Nr. 36, 124 Tage nach der Applikation
von [carbonyl-¹⁴C]MBT.
Appl. Wirkstoffmenge= 100%

Versuchs- einheit	Applizierte MBT-Konzen- tration [mg/kg]Boden	Gaschromatographisch charakterisiert als MBT und Metabolite [mg/kg] [%] Boden	
Laborvariante ("oben auf" appliziert)			
Q 1	2	1.30	64.8
Q 2	2	1.44	71.9
Q 5	4	2.72	68.0
Q 6	4	2.98	74.4
Laborvariante (eingemischt)			
Q 3	2	0.82	41.0
Q 4	2	0.71	35.6
Q 7	4	2.08	52.1
Q 8	4	1.88	46.9

ziert wurde, hoch signifikant (***) geringer als in der eingemischten Variante, für die sie im Mittel 17.6% ($s = \pm 1.6$) betrug. Zum anderen waren in der eingemischten Variante sowohl die extrahierten Anteile an Radiokohlenstoff (56.6%; $s = \pm 1.9$) als auch die gaschromatographisch bestimmten Rückstände (43.9%, $s = \pm 7.1$) signifikant (**) niedriger als in der "oben auf" applizierten Variante. In diesem Versuch, in dem so gut wie keine ^{14}C -Verluste auftraten, konnten im Mittel 69.9% ($s = \pm 1.5$) des noch vorhandenen Radiokohlenstoffs extrahiert und 69.8% ($s = \pm 4.2$) der applizierten Wirkstoffmenge gaschromatographisch ermittelt werden.

5.3.6 Ergebnisse des Leachingversuchs nach BBA-Merkblatt Nr. 37

5.3.6.1 ^{14}C -Verteilung im Boden und im Perkolat

86.6% ($s = \pm 4.5$) der in Form von [carbonyl- ^{14}C]Methabenzthiazuron applizierten Radioaktivität verblieben auch nach 48 h simulierter Dauerberegnung - entsprechend 200 mm Niederschlag - in der oberen 0-5 cm Bodenschicht (Tab. 45). Innerhalb dieser Bodenschicht ergab sich eine relativ gleichmäßige Verteilung auf die 0-2.5 und 2.5-5 cm Bodenschicht. Die Menge an radioaktiv markierten Verbindungen, die in die 5-10 cm Bodenschicht verlagert wurde, betrug mit Werten zwischen 7.0 und 16.3% im Mittel 11.4% ($s = \pm 4.3$). Dagegen wurden in den darunterliegenden Bodenschichten (10-20 und 20-30 cm) sowie im Perkolat jeweils nur Spuren an ^{14}C -Aktivität gefunden. In der Addition der Einzelergebnisse ergaben sich für diesen Säulenversuch ^{14}C -Bilanzen von 97.1-99.5% (Tab. 45).

5.3.6.2 Gaschromatographische Analysen

Aufgrund der ^{14}C -Verteilung in den Bodensäulen war nur eine Extraktion der Bodenschichten 0-2.5, 2.5-5 und 5-10 cm sinnvoll. Die Auswertung ergab, daß zwischen 71.3 und 97.9% des eingesetz-

Tabelle 45: Tribunil-Applikation zu Winterweizen, 1984:

Verlagerung von [carbonyl-¹⁴C]Methabenzthiazuron in einer Parabraunerde.

Standardisierte Versuche in Bodensäulen nach BBA-Merkblatt Nr. 37.

Verlagerung und Bilanz der applizierten Radioaktivität im Boden und im Perkolat.

Appl. Radioaktivität= 100%, Versuchsdauer: 48 h

Versuchseinheit	Appl. ¹⁴ C-Akt. [kBq] Appl. Wirkstoffm. [mg]	Bodenschicht [cm] und Perkolat	Wiedergefundene ¹⁴ C-Aktivität		Gesamt [%]	Äquivalente ¹⁾ [mg/kg]
			[kBq]	[%]		
R 1	378.1 0.25	0 - 2.5	195.9	51.8	99.5	1.87
		2.5 - 5.0	146.7	38.8		1.45
		5.0 - 10.0	32.6	8.6		0.16
		10.0 - 20.0	0.4	0.1		0.00
		20.0 - 30.0 Perkolat	0.3 0.2	0.1 0.1		0.00 0.00
R 2	378.1 0.25	0 - 2.5	162.6	43.0	98.5	1.42
		2.5 - 5.0	145.5	38.5		1.32
		5.0 - 10.0	61.5	16.3		0.28
		10.0 - 20.0	1.0	0.3		0.00
		20.0 - 30.0 Perkolat	1.1 0.2	0.3 0.1		0.00 0.00
R 3	620.1 0.51	0 - 2.5	236.9	38.2	99.1	2.53
		2.5 - 5.0	290.2	46.8		3.41
		5.0 - 10.0	85.0	13.7		0.45
		10.0 - 20.0	0.6	0.1		0.00
		20.0 - 30.0 Perkolat	0.6 1.2	0.1 0.2		0.00 0.00
R 4	620.1 0.51	0 - 2.5	256.7	41.4	97.1	2.71
		2.5 - 5.0	299.5	48.3		3.33
		5.0 - 10.0	43.4	7.0		0.24
		10.0 - 20.0	0.6	0.1		0.00
		20.0 - 30.0 Perkolat	1.2 0.5	0.2 0.1		0.00 0.00

1): Berechnet auf der Basis der spezifischen ¹⁴C-Aktivität des applizierten [carbonyl-¹⁴C]MBT.

Tabelle 46: Tribunil-Applikation zu Winterweizen, 1984:
Methabenzthiazuron und Metabolitenrückstände im
Boden des Leachingversuchs nach BBA-Merkblatt Nr. 37
nach 48 Stunden simulierter Dauerberegnung.
Appl. Wirkstoffmenge= 100%

Versuchs- einheit (kg Tribunil/ha)	Appl. Wirk- stoffmenge [mg]	Boden- schicht [cm]	Gaschromatographisch charakterisiert als MBT und Metabolite [mg/kg] [%]	Gesamt [%]
R 1 (2)	0.25	0- 2.5 2.5- 5.0 5.0-10.0	1.7 44.3 1.3 37.0 0.3 16.6	97.9
R 2 (2)	0.25	0- 2.5 2.5- 5.0 5.0-10.0	1.2 33.1 1.1 23.7 0.3 14.5	71.3
R 3 (4)	0.51	0- 2.5 2.5- 5.0 5.0-10.0	2.3 34.2 3.2 45.3 0.4 12.3	91.8
R 4 (4)	0.51	0- 2.5 2.5- 5.0 5.0-10.0	2.6 35.3 3.6 50.2 0.4 10.9	96.4

ten Wirkstoffs noch extrahiert und als Methabenzthiazuron und Metabolite bestimmt werden konnten (Tab. 46). Zwischen 33.1 und 44.3% waren in der 0-2.5 cm Bodenschicht verblieben (Mittelwert 36.7; $s = \pm 5.1$), zwischen 23.7 und 50.2% wurden in der 2.5-5 cm Bodenschicht bestimmt (Mittelwert 39.1%; $s = \pm 11.6$) und 10.9-16.6% konnten aus der 5-10 cm Bodenschicht extrahiert und als Methabenzthiazuron und Metabolite bestimmt werden (Mittelwert 13.6%; $s = \pm 2.5$).

5.3.7 Vergleich der Ergebnisse des Feldversuchs mit den Ergebnissen aus Lysimeter- und Gefäßversuchen sowie BBA-Standardtests

PESTEMER und MALCOMES (1981) untersuchten Abbau und Verlagerung von Methabenzthiazuron in einem Feldversuch. Sie fanden nach einer Frühljahrsapplikation nach 74 Tagen noch etwa 90% und Ende Juli nur noch 60% der Ausgangsmenge im Boden wieder. Daraus konnte eine Halbwertszeit des Wirkstoffs von 120 Tagen errechnet werden. Verlagerungsprozesse hatten während des Versuchszeitraums nur in sehr geringem Umfang stattgefunden, denn die gemessenen Rückstände waren ausschließlich in der 0-5 cm Bodenschicht konzentriert. KAMPE (1979; 1984) fand in Untersuchungen mit Winterweizen bei Einsatz von 4 kg Tribunil/ha Rückstände im Boden, die sich zwischen 1 und 1.4 mg Methabenzthiazuron/kg Boden bewegten. Im eigenen Feldversuch wurde nach 127 Tagen Versuchsdauer in Abhängigkeit von der eingesetzten Aufwandmenge noch zwischen 0.8 und 1.7 mg/kg Boden nachgewiesen (Tab. 37, S. 146). Aus diesen Ergebnissen läßt sich für den Wirkstoff eine Halbwertszeit von ca. 95 Tagen errechnen. Somit liegt hier eine gute Übereinstimmung mit den Resultaten aus der Literatur vor.

Gute Übereinstimmung ergab sich auch in den umfangreichen Lysimeterversuchen (Tab. 40, S. 150), und zwar sowohl in bezug auf die extrahierten Gesamtrückstände als auch bezüglich deren Verteilung im Boden, so daß hier nach erfolgter statistischer Verrechnung keine Unterschiede in den Ergebnissen zwischen Feld- und Lysimeterversuch auftraten.

Hoch signifikant (***) geringere Gesamtrückstände wurden dagegen im Boden der Gefäße bestimmt. Wie bereits in Kapitel 5.2.9 (S.

136) diskutiert, sind dafür die von den Feldbedingungen abweichende Bodenfeuchte und Wasserbewegung mit verantwortlich. Die durch das tägliche Gießen auftretenden Feuchteschwankungen führten zu einer verstärkten Desorption des Wirkstoffs (FÜHR, 1975; SCHMIDT, 1978), so wie ein erhöhter Wassergehalt im Boden zu einem erhöhten Methabenzthiazurongehalt in der Bodenlösung führt (LAERMANN, 1972). Dies gilt für Herbizide allgemein (BAILEY und WHITE, 1964; GREEN und OBIEN, 1969; HANCE, 1969; WALKER, 1971;), wie auch die Temperaturabhängigkeit von Sorptions- und Abbauprozessen bekannt ist (HURLE, 1982) und speziell für den untersuchten Wirkstoff bestätigt wurde (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1979).

Die im Gefäßboden ermittelten Temperaturen unterschieden sich sowohl in bezug auf die Temperatursumme (Tab. 13b, S. 74) als auch bezüglich des Temperaturverlaufs im Vergleich zum Feld (Abb. 15e-f, S. 81) deutlich, so daß die gefundenen Unterschiede (Abb. 30) im Hinblick darauf betrachtet werden müssen. Hinzu kam dann noch das engere Boden-Wurzel-Verhältnis im Gefäß sowie der hohe Wasserumsatz (Kap. 5.1.1, S. 69). Beide Faktoren dürften zu einer Intensivierung der Umsetzungsprozesse im Boden ebenfalls beigetragen haben. Auch PESTEMER und MALCOMES (1981) fanden in Kleingefäßen im Vergleich zum Feld einen verstärkten Wirkstoffabbau im Boden, der nicht allein mit einer verstärkten Wirkstoffaufnahme, sondern auch mit einer höheren mikrobiellen Aktivität als Rhizosphäreneinfluß zu erklären war. Für einen Einfluß der Pflanzenwurzel in Zusammenhang mit der aufwärts gerichteten Wasserbewegung spricht auch, daß der Wirkstoff im Gefäßversuch in etwas geringerem Umfang verlagert wurde als im Feldversuch (Abb. 31).

Im Gegensatz zum Feldversuch war in bezug auf die extrahierten Gesamtrückstände im Gefäß eine Abhängigkeit von der Aufwandmenge zu beobachten, wie sie auch KERPEN und SCHLESER (1975) in Adsorptionsstudien mit Methabenzthiazuron fanden. Überraschend war, daß die extrahierten Methabenzthiazuron-Rückstände aus dem Boden des Abbaubehälters in Anlehnung an das BBA-Merkblatt Nr. 36, in dem der Wirkstoff zu Versuchsbeginn eingemischt wurde, sich nicht von den Felldruckständen unterschied. Signifikant höhere Rückstände (**) wurden dagegen in der Versuchsvariante gefunden, in der der Wirkstoff nur auf die Bodenoberfläche appliziert wurde.

Abb. 30: Tribunil-Applikation zu Winterweizen, 1984:

Methabenzthiazuron- und Metabolitenrückstände im Boden
zur Ernte des Winterweizens (124-141 Tage nach Applikation).
Applizierte Wirkstoffmenge= 100%

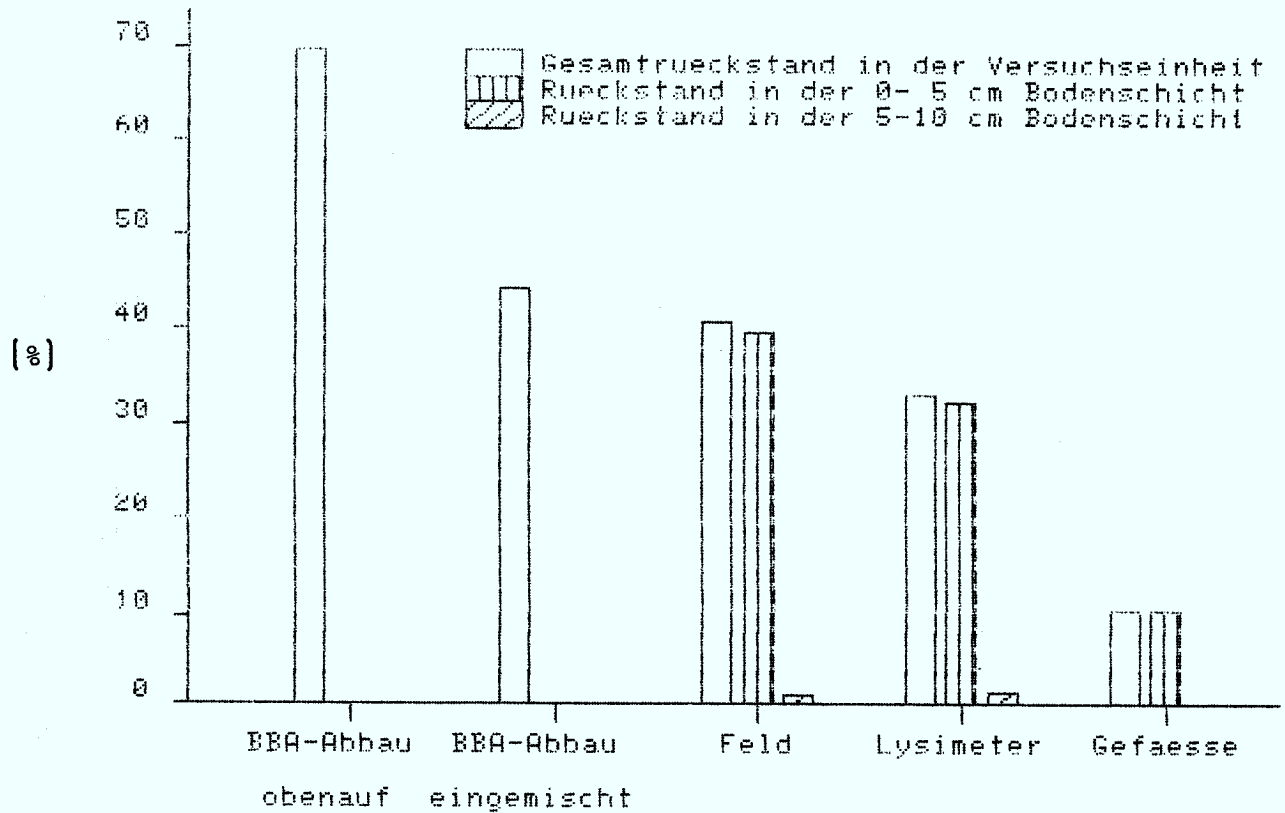
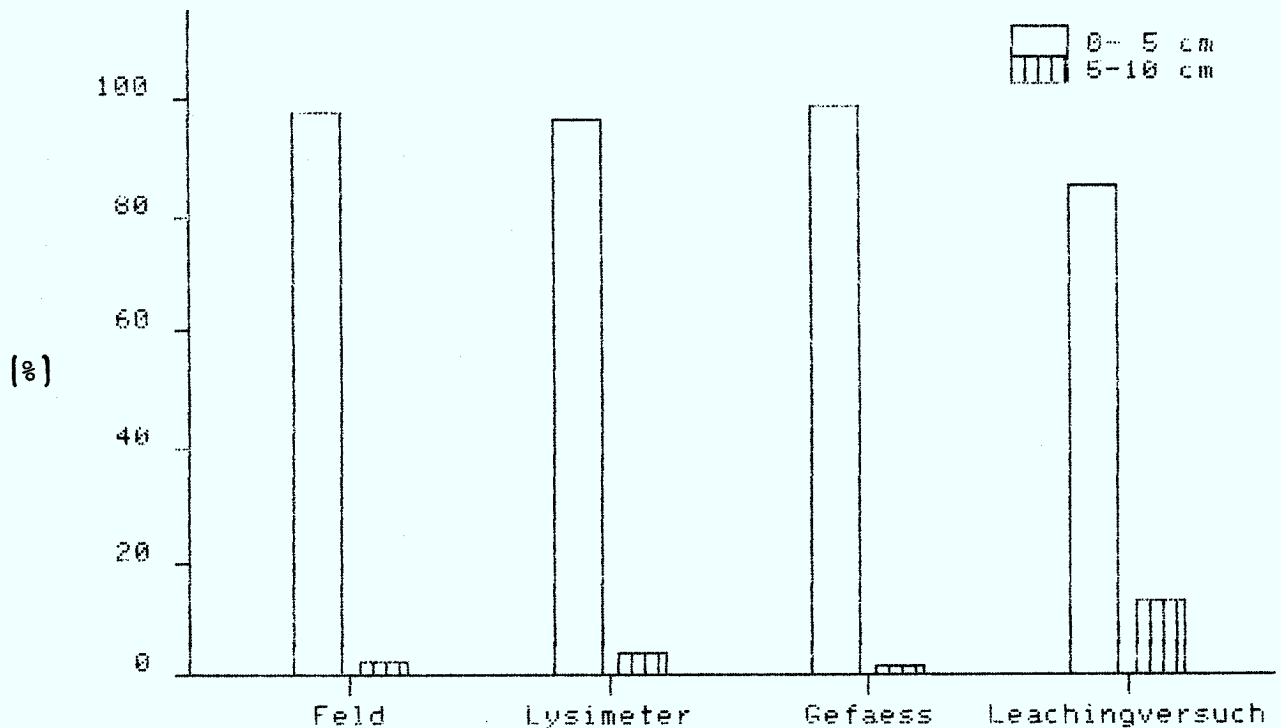


Abb. 31: Tribunil-Applikation zu Winterweizen, 1984:

Verteilung der Methabenzthiazuron- und Metaboliten-
Rückstände im Boden.

Zum Probenahmezeitpunkt vorhandener Gesamtrückstand= 100%



Eine nur unwesentlich größere Wirkstoffverlagerung wurde im Leachingversuch in Anlehnung an das BBA-Merkblatt Nr. 37 beobachtet (Abb. 31).

5.3.8 Vergleich der Ergebnisse aus Lysimeter- und Gefäßversuchen

In den Lysimeterversuchen lagen die beobachteten ^{14}C -Verluste im Boden nach 133 Tagen Versuchsdauer bei ca. 40% (Kap. 5.3.3.3, S. 152).

In einem Lysimeterversuch von FÜHR (1975) und FÜHR et al. (1975) mit Sommerweizen wurden 111 Tage nach der Applikation dagegen noch 85% der Ausgangsradioaktivität nachgewiesen. Da dieser Freilandversuch mit einer C-armen Parabraunerde in einem anderen Jahr stattfand und somit Bodentemperaturen und Feuchtegänge anders verliefen, sind die Ergebnisse in bezug auf die ^{14}C -Verluste nicht direkt vergleichbar, zumal der Wirkstoff in der [benzolkern-U- ^{14}C]Markierung eingesetzt wurde. Eine Übereinstimmung mit den eigenen Versuchen ergab sich aber für das Verlagerungsverhalten des Wirkstoffs: Noch 84 % der applizierten Radioaktivität waren in der oberen 0-5 cm Bodenschicht zu finden (FÜHR et al., 1975). Auch SCHMIDT (1978) fand in Freiland- und Modellversuchen im Labormaßstab eine nur geringe Verlagerung von ^{14}C -markiertem Methabenzthiazuron.

Die in der 0-5 cm Bodenschicht verbliebene Radioaktivität konnte in den eigenen Versuchen noch zu etwa 50% extrahiert werden (Tab. 47) und repräsentierte insgesamt 32% der applizierten Wirkstoffmenge als Methabenzthiazuron und Metabolite (Abb. 30). In Übereinstimmung damit konnten FÜHR und MITTELSTAEDT (1975) nach 111 Tagen Versuchsdauer noch bis zu 60% des vorhandenen ^{14}C extrahieren und ca. die Hälfte der in den oberen 5 cm vorhandenen Radioaktivität chromatographisch als Methabenzthiazuron bestimmen.

In den eigenen Versuchen konnte aus der 5-10 cm Bodenschicht nur noch ein Drittel der vorhandenen Radioaktivität extrahiert werden. Dies bedeutet, daß die verlagerten ^{14}C -markierten Verbindungen offensichtlich stärker gebunden vorlagen als in der obersten 0-5 cm Bodenschicht (Tab. 47). Hier kann der Einfluß der

Tabelle 47: Tribunil-Applikation zu Winterweizen, 1984:

Aus dem Boden extrahierte Radioaktivität und relative Verteilung der extrahierten Radioaktivität auf die einzelnen Extraktionsstufen, 124 bis 141 Tage nach der Applikation von [carbonyl- ^{14}C]Methabenzthiazuron. Insgesamt extrahierte ^{14}C -Aktivität= 100%
s: Standardabweichung

Versuchs- Bodenschicht einheit [cm]	Extrahierbarer ^{14}C [%] ¹⁾ [s]	Verteilung auf die einzelnen Extraktionsstufen			
		Aceton [%] [s]	Ethylacetat [%] [s]	Chloroform [%] [s]	
Lysimeter (L 1-L 6) 0- 5 5-10	48.9 6.4	60.9 10.9	32.3 8.8	6.8 2.4	
	32.0 5.8	68.1 10.4	25.8 8.8	6.1 1.8	
Gefäße (M 1-M12) 0- 5 5-10	23.1 7.1	66.7 3.3	26.6 2.8	6.6 1.1	
	5.9 5.0	49.5 16.7	41.7 16.7	8.7 2.5	
Abbauversuch "oben auf" (Q 1,2,5,6) Abbauversuch "eingemischt" (Q 3,4,7,8)	69.9 1.5	64.0 8.8	29.6 7.4	6.4 1.3	
	53.7 1.9	65.4 9.3	28.3 7.8	6.3 1.6	

1): Im Boden noch vorhandene ^{14}C -Aktivität= 100%

Pflanzenwurzel auf die Extrahierbarkeit eine Rolle gespielt haben, denn FÜHR (1975) stellte in Versuchen mit bepflanzten und unbepflanzten Boden eine Verminderung der Extraktionsausbeute um 10% in der bepflanzten Variante fest. Diese Beobachtung wird bestätigt, wenn man die Extrahierbarkeit der noch im Gefäßboden vorhandenen ^{14}C -markierten Verbindungen betrachtet. Unter dem Einfluß des im Vergleich zum Lysimeter weit engeren Boden-Wurzel-Verhältnisses waren die extrahierten ^{14}C -Mengen in der 0-5 cm Bodenschicht um den Faktor 2 und in der 5-10 cm Bodenschicht um den Faktor 6 geringer als im Lysimeterversuch (Tab. 47). Aber auch die im Vergleich zum Lysimeter höheren Temperaturen (Tab. 13b, S. 74) sind im Gefäßversuch zu berücksichtigen, denn FÜHR und MITTELSTAEDT (1979) fanden in einem Laborversuch mit Methabenzthiazuron, daß die nicht extrahierten Rückstände mit steigender Temperatur größer wurden.

Die bereits diskutierten intensivierten Umsetzungsprozesse im Gefäßboden sowie die auch aufwärts gerichtete Wasserbewegung führten sowohl zu einer signifikant (**) geringeren ^{14}C -Wiederfindung (Abb. 32) als auch zu hoch signifikant (***) geringeren gaschromatographisch bestimmten Rückständen (Abb. 30, S. 167). Dabei war der noch vorhandene Radiokohlenstoff zu höheren Anteilen (***) als im Lysimeter in der 0-5 cm Bodenschicht lokalisiert (Abb. 33), wie auch die Konzentration der extrahierten Rückstände in der 0-5 cm Bodenschicht der Gefäße höher (*) als im Lysimeter war (Abb. 31, S. 167).

5.3.9 Vergleich der Ergebnisse aus Labor-, Lysimeter- und Gefäßversuchen

Das wesentliche Ergebnis des 124 Tage dauernden Laborversuchs war, daß die Gesamtmineralisierung des Carbonyl-Kohlenstoffs der Seitenkette des Wirkstoffs nach gleichmäßiger Einmischung des [carbonyl- ^{14}C] Methabenzthiazuron mit 17.6% ($s = \pm 1.6$) der applizierten ^{14}C -Aktivität deutlich höher war als in der Versuchsvariante, in der Methabenzthiazuron nur auf die Bodenoberfläche appliziert wurde. Hier betrug die Mineralisierung im gleichen Versuchszeitraum 0.9% ($s = \pm 0.5$) (Tab. 43, S. 158; Abb. 29, S. 159). Demzufolge ergaben sich für die Variante, in der der mar-

Abb. 32: [carbonyl- ^{14}C]MBT-Applikation zu Winterweizen, 1984:
Wiedergefundene Radioaktivität im Boden zum Zeitpunkt
der Winterweizenernte (124-141 Tage nach Applikation).
Applizierte Radioaktivität= 100%

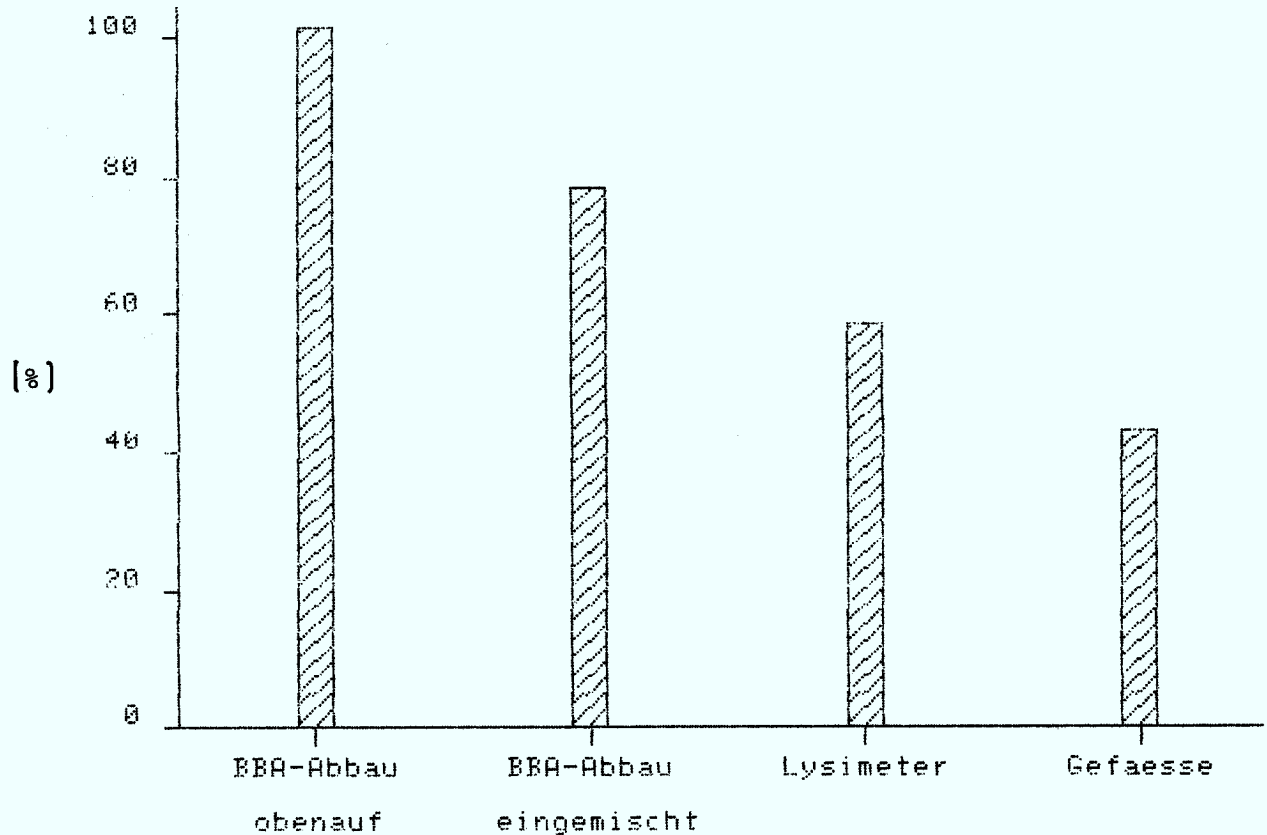
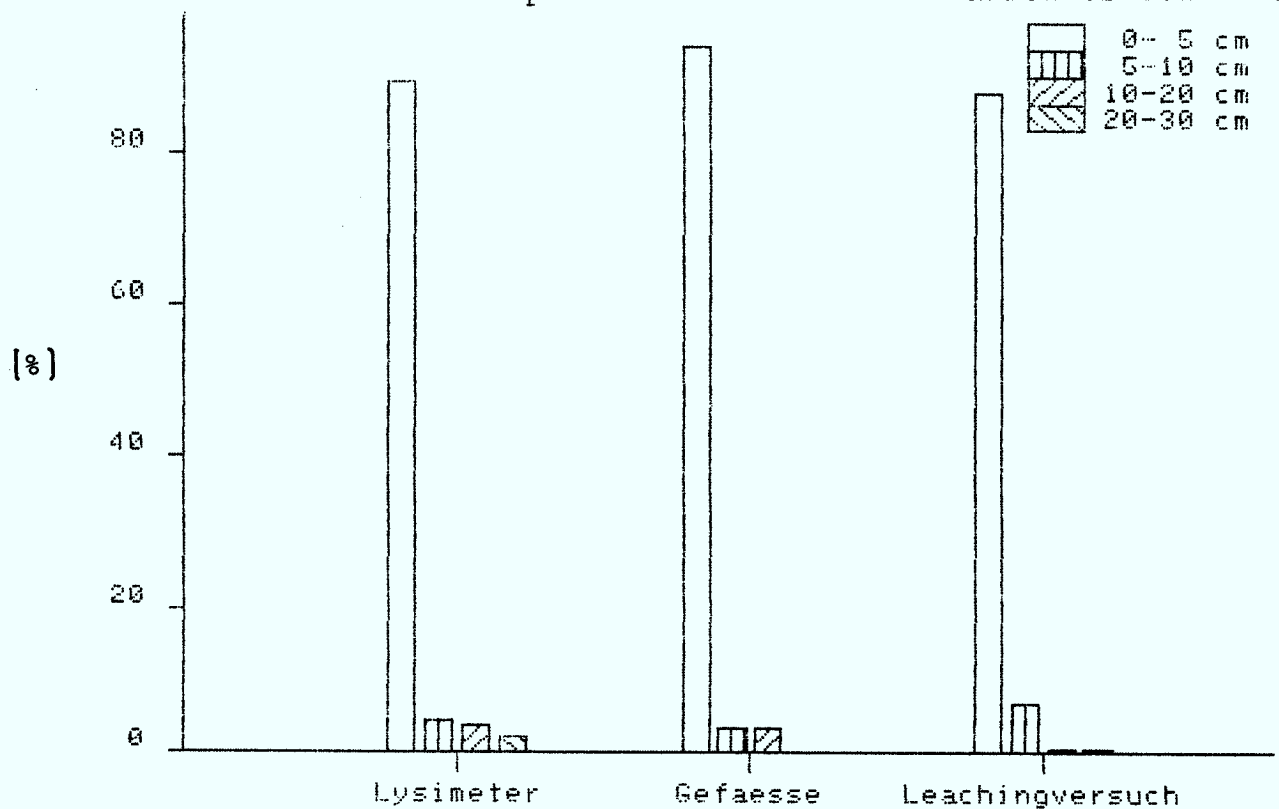


Abb. 33: [carbonyl- ^{14}C]MBT-Applikation zu Winterweizen, 1984:
Verteilung der Radioaktivität im Boden.
Zum Probenahmezeitpunkt noch vorhandene Radioaktivität= 100%



kierte Wirkstoff eingemischt wurde, deutlich geringere Rückstände an ^{14}C -markierten Verbindungen im Boden (Abb. 32). Da Temperatur und Bodenfeuchte in allen Versuchsgliedern konstant gehalten wurden, ist dieses Ergebnis nur dem Einfluß der Applikationstechnik zuzuschreiben.

In Übereinstimmung mit der "oben auf" applizierten Variante (Abb. 29, S. 159) erreichten auch FÜHR und MITTELSTAEDT (1979) bei 20°C Standardtemperatur nach 84 Tagen in einer Parabraunerde 1.1% Mineralisierung aus der gleichen Markierungsposition. Auch CHENG et al. (1978) fanden in einem Abbaubersuch mit humosem Sandboden nach 77 Tagen Inkubationszeit bei 65% WK_{max} und 24°C 0.3% Mineralisierung aus der Carbonyl-Position des Wirkstoffmoleküls. Eine ähnlich geringe Mineralisierungsrate fanden auch FÜHR und MITTELSTAEDT (1980) in einem Laborversuch.

In allen Versuchsgliedern muß wegen der in beiden Varianten gleichen Bodentemperatur und Bodenfeuchte von einer homogenen Mikroorganismen-tätigkeit in den Versuchsgefäßen ausgegangen werden. Bei der Applikation des Wirkstoffs auf die Bodenoberfläche ist anzunehmen, daß das ^{14}C -markierte Methabenzthiazuron weitgehend an der Bodenoberfläche verblieb. Hier lag also in einem eng begrenzten Bodenbereich eine hohe Wirkstoffkonzentration vor. Diese kann bei einer angenommenen Verteilung auf die oberen 2-3 mm des Bodens im Erlenmeyerkolben durchaus 15-30 mg Wirkstoff/kg Boden betragen haben.

Auch bei anderen herbiziden Wirkstoffen ist bei stark überhöhter Konzentration eine Wirkung auf Mikroorganismen beschrieben worden. Mit Beginn einer toxischen Wirkung nahmen die Abbauraten ab, wie HANCE und Mc KONE (1971) für Atrazin, Linuron und Picloram und HAMAKER (1972) für Atrazin, Simazin und Diuron beschrieben.

Im Boden mit gleichmäßiger Einmischung des markierten Wirkstoffs kann dagegen von einer Reaktion erster Ordnung ausgegangen werden (HURLE, 1982), die zu höheren Mineralisierungsraten führte (Abb. 29, S. 158). Diese Werte bestätigen auch die in den Lysimetern und Gefäßen beobachteten, für den Wirkstoff sonst nicht beschriebenen relativ hohen Verluste an Radiokohlenstoff aus der Carbonyl-Position (Tab. 38, S. 148; Tab. 41, S. 154-155).

Die Applikationstechnik hatte aber auch einen Einfluß auf die Extrahierbarkeit des noch im Boden vorhandenen Radiokohlen-

stoffs, denn in der Variante, in der auf die Bodenoberfläche appliziert wurde, waren die extrahierten ^{14}C -Anteile mit fast 70% deutlich höher (**) als in der eingemischten Variante (Tab. 47, S. 169). Unabhängig von diesem Unterschied waren die gemessenen Werte in diesem Laborversuch unter standardisierten Temperatur- und Feuchtebedingungen ohne Pflanzen höher als im Boden der Lysimeter (**) und wesentlich höher (***) als die aus dem Gefäßboden extrahierten Anteile an Radiokohlenstoff (Tab. 47, S. 169). Das gleiche Bild ergab sich für die gaschromatographisch bestimmten Rückstände, die in beiden Varianten des Laborversuchs höher (***) waren als im Boden des Gefäßversuchs (Abb. 30, S. 167). Im Jahresbericht der Biologischen Bundesanstalt (ANONYM, 1984) wird die Halbwertszeit von Methabenzthiazuron im Boden aufgrund von Laboruntersuchungen mit 80 Tagen angegeben. In der eingemischten Variante des eigenen Experiments wurde mit Gesamtrückständen von 41 bis 52% nach 124 Tagen (Tab. 44, S. 161) ein vergleichbares Ergebnis erzielt. In Übereinstimmung mit diesen Resultaten sind auch die deutlichen Unterschiede in bezug auf die ^{14}C -Wiederfindung im Boden zu sehen, die nach 124 Tagen Inkubationszeit deutlich (**) höher waren als im Lysimeter und im Gefäß zum Zeitpunkt der Winterweizenernte (Abb. 32, S. 171).

JARCZYK (1972b) fand in Bodensäulenversuchen mit drei verschiedenen Böden, daß in Abhängigkeit von der Bodenart zwischen 77 und 95% der applizierten Methabenzthiazuron-Menge sich noch in den oberen 5 cm des Bodens befanden. Er konnte auch noch deutliche Wirkstoffrückstände in der 5-10 cm Bodenschicht feststellen. In Übereinstimmung mit den eigenen Versuchen (Tab. 46, S. 164) wurde kein Wirkstoff aus den oberen 10 cm in tiefere Bodenschichten verlagert oder mit dem Perkolat ausgewaschen. PESTEMER (1977) fand in einem Säulenversuch bei vier untersuchten Böden ebenfalls, daß der Hauptteil der applizierten Methabenzthiazuron-Menge in der obersten Bodenschicht verblieb.

Im Vergleich der eigenen Ergebnisse aus dem Leachingversuch mit der Verteilung der ^{14}C -Aktivität im Bodenprofil der Lysimeter ergibt sich, daß der Wirkstoff zwar etwas stärker verlagert wurde, die Ergebnisse der Versuche sich aber in der gleichen Größenordnung bewegen (Abb. 31, S. 167). Dies gilt auch für die Untersuchungen zum Radiokohlenstoffgehalt in den untersuchten Bodenschichten (Abb. 33, S. 171).

JARCZYK (1983b) beobachtete in unbewachsenen Lysimetern einen im Vergleich zu bewachsenen Monolithen erhöhten Wasserdurchfluß, so daß ein Einfluß der Pflanzenwurzel auf das Verlagerungsverhalten von Methabenzthiazuron vermutet werden könnte. SCHMIDT (1978) fand aber in Laborversuchen, daß die Pflanzenwurzel (Mais) keinen erkennbaren Einfluß auf das Verlagerungsverhalten des Wirkstoffs ausübte. In Übereinstimmung mit der von FÜHR (1975) beobachteten etwas stärkeren Methabenzthiazuron-Verlagerung im unbewachsenen Lysimeter wurden im Vergleich der Radiokohlenstoff- und Wirkstoffverteilung auf die Bodenschichten ein geringer Unterschied zwischen dem Gefäßversuch und dem Standardversuch nach BBA-Merkblatt Nr. 37 festgestellt (Abb. 31, S. 167; Abb. 33, S. 171). Für die im Säulenversuch und den Freilandexperimenten beobachtete Verteilung des Wirkstoffs und der eingesetzten Radioaktivität (vergl. Kap. 5.3.7, S. 165; Kap. 5.3.8, S. 168) hatte neben den Berechnungsmengen und Niederschlägen offenbar auch die Pflanzenwurzel einen Einfluß.

6. Abschließende Diskussion

GUTH (1980), der in einem Literaturvergleich der Frage nachging, ob sich die Metabolisierungsprozesse von Pflanzenbehandlungsmitteln in Laborversuchen von Freilandexperimenten unterscheiden, kommt zwar für elf Wirkstoffe zu dem Ergebnis, daß hinsichtlich dieser Frage kein Unterschied besteht. Andererseits sagt dies nichts über die Größenordnung der ablaufenden Prozesse aus. Nicht nur wegen der standardisierten Umweltbedingungen (BOLLEN, 1961; BÖRNER et al., 1969; LINGENS, 1972; ORROW, 1982), sondern auch wegen einer isolierten Betrachtungsweise - z.B. nur des Abbauverhaltens ohne die Verlagerung miteinzubeziehen - werden normalerweise auftretende Wechselwirkungen unterdrückt (HILL und ARNOLD, 1978; NASH, 1983; SMIES, 1983). Dies führt dazu, daß Laborversuche nicht ohne weiteres auf die Freilandverhältnisse übertragbar sind (GUTH et al., 1976; HAMMONS, 1981; HERZEL und SCHMIDT, 1981). Das gilt auch für die in Kapitel 2:1.3 (S. 17) beschriebenen Rechenmodelle, die ebenfalls auf Labordaten basieren und jeweils nur einen im Boden ablaufenden Prozeß isoliert betrachten. Besonders deutlich wird das bei dem von WALKER (1974) konzipierten System zur Simulation des Abbauverhaltens, das in einer ganzen Reihe von Arbeiten auch anhand von Freilandversuchen überprüft worden ist (WALKER, 1978; WALKER und BOND, 1979; KIBLER, 1979; PESTEMER et al., 1984). Die Ergebnisse stimmen für kaum verlagerbare Verbindungen überein, bei mobileren Wirkstoffen aber wird die Simulation durch die isolierte Betrachtung zunehmend schlechter.

Die geschilderte Problematik wird auch in den eigenen Laborversuchen ohne Pflanzen zu Abbau (Versuche E, F, Q) und Verlagerung (Versuche G, R) deutlich. Durch die Variation des Abbauverfahrens in Anlehnung an Merkblatt Nr. 36 der BBA konnten zwar der Einfluß von Temperatur und Applikationstechnik sowie im Leachingversuch nach Merkblatt Nr. 37 der Einfluß der Niederschläge als isoliert betrachtete Parameter exakt beschrieben werden, für den Wirkstoff Metamitron jedoch wurden mit bis zum Faktor sechs höheren Gesamtrückständen und einer signifikant größeren Verlagerung deutliche Unterschiede zur realen Feldsituation festgestellt (Kap. 5.2.8, S. 132). Bestätigt werden diese Ergebnisse durch Untersuchungen von HERZEL und SCHMIDT (1979), die die Verlagerung von sechs Pflanzenbehandlungsmitteln in 1.35 m tiefen

Lysimetern und in Bodensäulenversuchen nach Merkblatt Nr. 37 miteinander verglichen sowie durch eine Arbeit von BRO-RASMUSSEN und Mitarbeitern (1970), die beim Vergleich des Abbaus von acht untersuchten Insektiziden im Labor mit Freilandversuchen große Unterschiede feststellten.

So bieten Labortests ohne Pflanzen durch Standardisierung der Umweltbedingungen reproduzierbare Versuchsbedingungen (LINGENS, 1972; METCALF, 1977), eine kostengünstige Versuchsdurchführung (DRAGGAN, 1976b) und eine schnelle Beurteilung des Wirkstoffverhaltens (DRAGGAN, 1976a). Sie können aber nicht nur wertvolle Hinweise zum Einfluß einzelner Parameter auf den Wirkstoff geben (LITZ und BLUME, 1985), sondern mit ihrer Hilfe ist auch die relative Bewertung von Pflanzenbehandlungsmitteln untereinander gut möglich (GUTH et al., 1976; ORROW, 1982; JURY et al., 1984). Unter diesem Aspekt sind auch die von der Biologischen Bundesanstalt zur Zulassung geforderten Untersuchungen des Abbaus (WEINMANN und SCHINKEL, 1976) und Verlagerungsverhaltens (ANONYM, 1980) von Wirkstoffen zu betrachten.

Kleinere Versuchssysteme, die den Einfluß der Pflanze mit einbeziehen, unterscheiden sich vor allem durch ein im Vergleich zum Feld sehr viel engeres Boden-Wurzel-Verhältnis. Dies gilt vor allem für die Testsysteme im Labormaßstab, wie es die in den eigenen Versuchen verwendeten Mikroökosysteme darstellen. Dies muß aber nicht zwangsläufig zu anderen Ergebnissen führen, wie am Beispiel von Metamitron gezeigt werden konnte (Kap. 5.2.8, S. 132). Für andere Wirkstoffe kann dieser Einfluß jedoch entscheidend sein, denn FÜHR und MITTELSTAEDT (1982) beobachteten hier für Isocarbamid eine bis zum Faktor fünfzig höhere Pflanzenaufnahme als in einem parallel dazu durchgeführten Lysimeterversuch. Wie auch der eigene Versuch zeigte, tritt in solchen Experimenten zusätzlich die Schwierigkeit auf, daß die Versuchsdauer nur auf kurze Zeit beschränkt ist (METCALF, 1977).

Auch in größeren Systemen, wie in der von GILLET und GILE (1976) beschriebenen "Terrestrischen Mikrokosmoskammer" mit 476 l Rauminhalt, kann der bereits beschriebene Pflanzeneinfluß noch bedeutend sein. GILE et al. (1980) fanden bei Untersuchungen zum Abbau von Trifluralin in diesem Testsystem einen im Vergleich zu einem Feldversuch um den Faktor fünf bis sechs geringeren Rückstand des Wirkstoffs. Einen beschleunigten Abbau von Chloridazon im Boden beobachteten auch FAN-DE-FANG et al. (1983), als sie

ihre Ergebnisse aus einem Gefäßversuch mit Resultaten aus einem Feldexperiment (PESTEMER und MALCOMES, 1983) verglichen. In Übereinstimmung damit wurden auch im eigenen Gefäßversuch bis zum Faktor sechs geringere Methabenzthiazuron-Rückstände als im Feld gefunden (Kap. 5.3.7, S. 165).

Große Versuchssysteme, in denen Experimente unter Freilandbedingungen möglich sind, simulieren die Feldsituation gut, die Reproduzierbarkeit sinkt aber und die Zahl der Einflußparameter steigt (SMIES, 1983). Dies führt dazu, daß Ergebnisse aus Gefäßen und Lysimetern, wie sie in den hier beschriebenen Versuchen verwendet wurden, zunehmend schwieriger zu interpretieren sind (HILL und ARNOLD, 1978). Dieses Problem wurde bei der Diskussion der Experimente unter Freilandbedingungen deutlich. Hier mußten die für das Wirkstoffverhalten entscheidenden Einflüsse von Bodentemperatur und Bodenfeuchte (HURLE, 1982) sowie der Einfluß der Pflanzenwurzel teilweise zusammen betrachtet werden (Kap. 5.2.8, S. 132; Kap. 5.2.9, S. 136; Kap. 5.3.7, S. 165; Kap. 5.3.8, S. 168).

Im Vergleich mit dem Feldversuch stimmten die Ergebnisse der Lysimeter im Hinblick auf Abbau und Verlagerung der beiden untersuchten Wirkstoffe gut überein. Diese Beobachtung wird durch Arbeiten von SCHEUNERT und Mitarbeitern (1977; 1983) bestätigt. Auch im Hinblick auf die Temperaturgänge im Boden, die in zwei Versuchsjahren mit den im Feld gemessenen Werten nahezu identisch waren, ist abschließend festzustellen, daß nicht nur die in die Erde versenkten Lysimeter, sondern auch die oberirdisch aufgestellten Versuchseinheiten die Feldsituation innerhalb einer nur sehr geringen Fehlergrenze wiedergeben können.

Über die Erfassung der extrahierbaren Wirkstoff- und Metabolitenanteile hinaus sind hier durch den Einsatz ^{14}C -markierter Verbindungen auch weitergehende Untersuchungen zur Dynamik der Umsetzungsprozesse im Boden (Abb. 18, S. 99), der Pflanzenverfügbarkeit (Tab. 21, S. 97) einschließlich nicht extrahierbarer Rückstände (Tab. 20, S. 96; Tab. 47, S. 169) möglich. Aus den Einzelwerten lassen sich Bilanzen im Boden (Tab. 15-17, S. 90-92; Tab. 38, S. 148) erstellen, wie auch die mit dem Perkolat ausgewaschenen radioaktiven Verbindungen quantifiziert werden können (Tab. 18, S. 93; Tab. 39, S. 149).

7. Zusammenfassung

In Untersuchungen zum Verhalten von Pflanzenbehandlungsmitteln im Boden werden meist einfache Testsysteme verwendet, die keine praxisgerechte Versuchsanstellung, wie sie bei Feldversuchen gegeben ist, gewährleisten. Da Testsysteme im Hinblick auf ihre Eignung zur Simulation der Feldbedingungen bisher nicht systematisch untersucht wurden, wurde das Abbau- und Verlagerungsverhalten der Herbizide Goltix nach einer Voraufspritzung zu Zuckerrüben und Tribunil nach Applikation im 3-4-Blattstadium von Winterweizen, in Feldversuchen untersucht. Im Vergleich dazu wurde $[3-^{14}\text{C}]$ Metamitron und $[\text{carbonyl-}^{14}\text{C}]$ Methabenzthiazuron sowohl in Gefäßversuchen (8 kg Boden) als auch in 1 m² Lysimetern mit 45 cm eingefülltem Krumenboden sowie in 0.5 m² Lysimetern mit 85 und 110 cm tiefen, ungestört entnommenen Bodenkernen unter Freilandbedingungen eingesetzt. Zusätzlich wurde der Abbau von $[3-^{14}\text{C}]$ Metamitron unter Einbeziehung der Pflanze in einem Mikroökosystem (1.5 kg Boden) unter Laborbedingungen untersucht und parallel dazu der standardisierte Abbautest in Anlehnung an das Merkblatt Nr. 36 der Biologischen Bundesanstalt durchgeführt. In diesem Test wurde auch der Einfluß schwankender Bodentemperaturen auf den Abbau von $[3-^{14}\text{C}]$ Metamitron sowie der Einfluß der Applikationstechnik auf den Abbau von $[\text{carbonyl-}^{14}\text{C}]$ Methabenzthiazuron untersucht. Weiterhin wurden Versuche zum Verlagerungsverhalten der Wirkstoffe in Bodensäulen nach Merkblatt Nr. 37 der Biologischen Bundesanstalt durchgeführt.

Für alle Versuche wurde Parabraunerde verwendet. Dieser Bodentyp ist als landwirtschaftlich genutzter Boden in Deutschland weit verbreitet. Durch die Abstimmung der im praxisüblichen Rahmen variierten Aufwandmengen (entsprechend 5, 7 und 10 kg Goltix/ha bzw. 2, 3 und 4 kg Tribunil/ha), der Düngungs- und Pflanzenschutzmaßnahmen und der Probenahmetermine war ein direkter Vergleich der Ergebnisse mit den Feldversuchen möglich. Die analytischen Untersuchungen konzentrierten sich auf die Bestimmung von Metamitron und des Hauptmetaboliten Desamino-Metamitron sowie auf den Ausgangswirkstoff Methabenzthiazuron. In den Versuchen, bei denen die ^{14}C -markierten Wirkstoffe eingesetzt wurden, konnte durch Bilanzierung des eingesetzten Radiokohlenstoffs, der Desorption mit 0.01 M CaCl_2 als Maß für die potentiell pflanzenverfügbaren Anteile und durch die Bestimmung der mit or-

ganischen Lösungsmitteln extrahierten Radioaktivität weitere Informationen gewonnen werden. Die wesentlichen Ergebnisse sind:

1) 50 Tage nach der Goltix-Applikation wurden aus den obersten 20 cm des Feldbodens ca. 4% der applizierten Metamitron-Menge als Metamitron bzw. Desamino-Metamitron gaschromatographisch bestimmt, während in derselben Bodenschicht der Lysimeter noch 8% gefunden wurden. Bereits bei der zweiten Bodenprobe, 100 Tage nach der Spritzung, konnten keine Rückstände mehr analysiert werden. Die ^{14}C -Untersuchungen der Lysimeterversuche zeigten aber, daß bis zum Zeitpunkt der Zuckerrübenernte, 160 Tage nach der Spritzung, ca. 50% der applizierten Radioaktivität im Boden verblieben. Ca. die Hälfte dieser Radioaktivität war in den obersten 5 cm des Bodens lokalisiert, weniger als 1% waren trotz hoher Niederschläge zu Versuchsbeginn tiefer als 20 cm verlagert worden.

Die Methabenzthiazuron-Rückstände betrugen im Feldversuch zum Zeitpunkt der Winterweizenernte, 133 Tage nach der Spritzung 40.5% und in den Lysimetern ca. 33% der applizierten Wirkstoffmenge. Insgesamt enthielt der Lysimeterboden noch ca. 60% des eingesetzten ^{14}C . Allein 53% befanden sich noch in der 0-5 cm Bodenschicht. Ca. 3 bzw. 2% wurden in 5-10 und 10-20 cm Bodentiefe gemessen. Für beide Wirkstoffe lagen die ^{14}C -Mengen im Perkolat bei ca. 0.1% der applizierten Radioaktivität. Bei einer Nachweisgrenze von 0.01 mg/kg konnten hier aber weder Metamitron noch Methabenzthiazuron gaschromatographisch bestimmt werden.

Dies zeigt, daß sich die entscheidenden Umsetzungsprozesse vorwiegend im oberen Bereich der Ackerkrume abspielen. Deshalb wurde auch kein Unterschied zwischen den Lysimetern mit eingefülltem Krumenboden und denen mit ungestörtem Bodenprofil festgestellt. Die in verschiedenen Tiefen registrierten Bodentemperaturgänge verliefen in den Lysimetern und Feldversuchen annähernd gleich, während sich im Hinblick auf die Bodenfeuchte teilweise Differenzen ergaben. Diese führten aber zu keinen signifikanten Unterschieden bezüglich Abbau und Verlagerung der untersuchten Wirkstoffe.

2) Die Versuchsbedingungen in den Gefäßen unterschieden sich vom Feld und den Lysimetern vor allem durch ein engeres Boden-Wurzel-Verhältnis und den täglichen Ausgleich des Wasserverlusts,

der zu einer aufwärts gerichteten Wasserbewegung führte. Infolge der unvollständigen Isolierung waren auch die in 10 cm Bodentiefe gemessenen Durchschnittstemperaturen bis zu 3.1°C höher. Dies führte dazu, daß die gaschromatographisch bestimmten Rückstände in den Gefäßversuchen im Gegensatz zum Feld ausschließlich in der 0-5 cm Bodenschicht lokalisiert waren. Für Metamitron lagen die Rückstände nach 41 Tagen Versuchsdauer mit 3.5% der applizierten Wirkstoffmenge in der Größenordnung des Feldversuchs. Für Methabenzthiazuron wurden aber zur Weizenernte bis zum Faktor 6 geringere Rückstandsanteile bestimmt, so daß in Abhängigkeit von den Wirkstoffeigenschaften in diesem 8 kg fassenden Versuchsgefäß vom Feldversuch erheblich abweichende Rückstandswerte auftreten können. Gestützt wird dieses Ergebnis durch den Vergleich der ^{14}C -Untersuchungen zwischen Gefäß und Lysimetern. Nicht nur die bis zum Faktor 2 höheren Radiokohlenstoff-Verluste sondern auch die bis zum Faktor 6 geringere Extrahierbarkeit der noch im Boden vorhandenen Radioaktivität belegen, daß Abbau- und Sorptionsprozesse im Kick-Brauckmann-Gefäß bei Pflanzenbewuchs wesentlich intensiver als im praxisgerechten Lysimeterversuch verliefen.

3) Laborversuche sind im Hinblick auf die Simulation der Feldbedingungen unterschiedlich zu bewerten. Je nachdem, welche Einflüsse für das Wirkstoffverhalten entscheidend sind, können mit dem Feld übereinstimmende Resultate erzielt werden. Dies konnte für Metamitron in einem Mikroökosystemversuch nachgewiesen werden, wo bis zu 42 Tagen nach Versuchsbeginn ein Gesamtrückstand von 5.8% der applizierten Wirkstoffmenge bestimmt wurde. Eine ebenso gute Übereinstimmung zeigten die standardisierten Versuche zum Abbau- und Verlagerungsverhalten des immobilen und relativ stabilen Methabenzthiazuron. Der gaschromatographisch analysierte Gesamtrückstand nach 124 Tagen Versuchsdauer stimmte mit 44% der applizierten Wirkstoffmenge genauso mit dem Feldversuch überein, wie die simulierte Berechnung von 200 mm in 48 Stunden im Leachingversuch auch nur zu einer Wirkstoffverlagerung bis in 10 cm Bodentiefe führte.

Standardisierte Umweltbedingungen und ein fehlender Pflanzeneinfluß führten aber auch zu vom Feldversuch abweichenden Resultaten. So waren die gaschromatographisch bestimmten Gesamtrückstände an Metamitron bzw. Desamino-Metamitron im Boden des BBA-

Abbauversuchs nach 50 Tagen Versuchsdauer bis zum Faktor 6 höher als im Boden des Feldversuch. Darüber hinaus wurden im Gegensatz zu allen Freilandversuchen auch nach 100 Tagen noch Rückstände im Boden bestimmt. Gleichzeitig waren die potentiell pflanzenverfügbaren Anteile mit ca. 25% der noch vorhandenen Radioaktivität um den Faktor 2.5 höher als im Lysimeterversuch, was als weiteres Indiz für die im Labortest verzögert abgelaufenen Umsetzungsprozesse gewertet werden muß. Der standardisierte Versuch zum Verlagerungsverhalten von Metamitron in geschütteten Bodensäulen zeigte, daß das relativ mobile Metamitron unter dem Einfluß einer Intensivberegnung von 200 mm in 48 Stunden bis in 30 cm Bodentiefe und damit wesentlich stärker verlagert wurde als im Feldversuch.

4) Mit standardisierten Laborversuchen kann die Bedeutung einzelner Parameter für das Wirkstoffverhalten exakt beschrieben werden. So führten die schwankenden Bodentemperaturen in einer Freilandvariante des Abbauversuchs in Anlehnung an Merkblatt Nr. 36 nach 100 Tagen Versuchsdauer mit ca. 51% zu einer 2 bis 3fach höheren Mineralisierung des Triazinring-Kohlenstoffs des Metamitron als im Laborversuch mit gleichbleibend 22° C. Entsprechend war der mit 0.01 M CaCl_2 -lösliche Anteil an Radioaktivität im Boden der Freilandvariante mit 14.7% nur halb so groß wie in der Laborvariante. In Übereinstimmung damit führten die schwankenden Bodentemperaturen auch zu deutlich geringeren extrahierten Gesamtrückständen.

Der Vergleich der Ergebnisse aus den beiden standardisierten Versuchen ohne Pflanzen mit den umfangreichen Resultaten der Gefäß-, Lysimeter- und Feldversuche machte den Einfluß der Pflanzenwurzel auf das Abbau- und Verlagerungsverhalten der beiden Wirkstoffe besonders deutlich. Nicht nur die potentiell pflanzenverfügbaren Rückstände und die extrahierbaren Gesamtrückstände an Metamitron und Desamino-Metamitron waren - auch im Vergleich zum Mikroökosystemversuch - deutlich höher, sondern auch die Mineralisierung zu $^{14}\text{CO}_2$ verlief im BBA-Abbaustest bis zum Faktor 3 langsamer.

Der Einfluß der Applikationsart auf den Abbau von Methabenzthiazuron wurde in einem Zusatzversuch beobachtet. Dabei wurde der Wirkstoff praxisnah auf die Bodenoberfläche appliziert und in einem Parallelansatz entsprechend der Vorschrift des BBA-Merk-

blatts eingemischt. Vermutlich als Folge der hohen Wirkstoffkonzentration im obersten Bodenbereich war die Abbauintensität so stark gehemmt, daß nach 124 Tagen nicht nur die $^{14}\text{CO}_2$ -Mineralisierung um den Faktor 18 geringer war, sondern auch die extrahierbaren Methabenzthiazuron-Rückstände waren mit 70% der applizierten Wirkstoffmenge deutlich größer als in der Variante mit gleichmäßig eingemischtem Wirkstoff. Aus diesem Boden ließen sich noch 44% extrahieren.

8. Literaturverzeichnis

- ADAMS, R. S. (1973): Factors influencing soil adsorption and bioactivity of pesticides. Residue Reviews, 66, 1-52
- ADDALA, M. S. A., HANCE, R. J. und D. S. H. DRANNAN (1984): Effects of application method on performance of some soil applied herbicides. Weed Research, 24, 99-113
- ANDERSON, J. P. E. (1975): Einfluß von Temperatur und Feuchte auf Verdampfung, Abbau und Festlegung von Diallat im Boden. Z. Pflanzenkrankh. und Pflanzensch., 7, 141-146
- ANDERSON, J. P. E. (1981): Soil moisture and the rate of biodegradation of Diallate and Triallate. Soil Biol. Biochem., 13, 155-161
- ANONYM (1978): Betriebsanleitung zum Gaschromatographen 5840A. Hewlett Packard GmbH, Böblingen.
- ANONYM (1980): Prüfung des Versickerungsverhaltens von Pflanzenschutzmitteln. BBA-Merkblatt Nr. 37
- ANONYM (1981): Goltix, Technische Information. Bayer AG, Leverkusen
- ANONYM (1982): Tribunil, Technische Information. Bayer AG, Leverkusen
- ANONYM (1984): Jahresbericht 1984. Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft in Berlin und Braunschweig
- AUDUS, L. J. (1949): The biological detoxification of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in soil. Plant and Soil, 2, 31-36
- BAILEY, G. W. und J. L. WHITE (1964): Soil-pesticide relationships. Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids with implications concerning pesticide bioactivity. J. Agric. and Food Chem., 12, 324-333

- BAILEY, G. W. und J. L. WHITE (1968): Adsorption of organic herbicides by montmorillonit: Role of pH and chemical character of adsorbate. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 32, 222-234
- BARTHA, R. und D. PRAMER (1965): Features of a flask and method for measuring the persistence and biological effects of pesticides in soil. Soil Science, 100, 68-70
- BECKER, G. und A. PLÜGHAN (1969): Zweijährige Erfahrungen mit Tribunil zur Unkrautbekämpfung im Herbst in Norddeutschland. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 22, 415-426
- BERAN, F. (1970): Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse über die Bienengiftigkeit und Bienengefährlichkeit unserer Pflanzenschutzmittel. Gesunde Pflanzen, 22, 21-31
- BEST, J. und J. WEBER (1974): Disappearance of s-triazines as affected by soil pH using a balance sheet approach. Weed Science, 22, 364-373
- BILKERT, J. N. und P. S. C. RAO (1985): Sorption and leaching of three nonfumigant nematicides in soils. J. Environm. Sci. Health, 20, 1-26
- BOAST, C. W. (1973): Modelling the movement of chemicals in soil by water. Soil Science, 115, 224-239
- BÖRNER H., BURGMEISTER H. und M. SCHROEDER (1969): Untersuchungen über Aufnahme, Verteilung und Abbau von Harnstoffherbiziden durch Kulturpflanzen, Unkräuter und Mikroorganismen. Z. Pflanzenkrankh. und Pflanzensch., 7, 385-395
- BOETHLING, R. und M. ALEXANDER (1979): Effect of concentration of organic chemicals on their biodegradation by natural microbial communities. Appl. Environm. Microbiol., 37, 1211-1216

- BÖTTGER, W. (1976): Zusammenhänge zwischen Sorption und Phytotoxizität in Abhängigkeit von Bodenmerkmalen am Beispiel der Herbizide Methabenzthiazuron, Terbutryn und Chlortoluron. Diss. Univ. Göttingen
- BOLLEN, W. B. (1961): Interaction between pesticides and soil microorganisms. Annual Review of Microbiol., 15, 69-92
- BOND, W. und H. A. ROBERTS (1976): Persistence of Metamitron in a sandy loam soil. Bull. Environm. Contam. and Toxicol., 16, 431-435
- BRIGGS, G. G. (1976): Persistence of insecticides and herbicides. British Crop Protection Council. Papers of the BCPC Symposium, March 1976
- BRO-RASMUSSEN, F., NODDEGAARD, E. und K. VOLDIUM-CLAUSEN (1970): Comparison of the disappearance of eight organophosphorus insecticides from soil in laboratory and in outdoor experiments. Pesticide Science, 1, 179-182
- CHENG, H. H., FÜHR, F., JARCZYK, H. J. und W. MITTELSTAEDT (1978): Degradation of MBT in the soil. J. Agric. and Food Chem., 26, 595-599
- COLE, L. K., SANBORN, J. R. und R. L. METCALF (1976): Inhibition of corn growth by Aldrin and the insecticide's fate in soil, air, crop and wildlife of a terrestrial model ecosystem. Environmental Entomology, 5, 583-589
- COMBELLACK, J. H. (1984): Herbicide application: A review of ground application techniques. Crop Protection, 3, 9-34
- CORBIN, F. T. und R. P. UPCHURCH (1967): Influence of pH on detoxification of herbicides in soils. Weeds, 15, 370-377
- CRIPPS, R. E. und T. R. ROBERTS (1978): Microbial degradation of herbicides. In: Pesticide Microbiology. Ed.: Hill, I. R. und S. J. L. Wright, Academic Press, London, 669-730

- DAVIDSON, J. M. und J. R. Mc DOUGAL (1973): Experimental and predicted movement of three herbicides in a water saturated soil. *J. Environm. Quality*, 2, 428-433
- DAVIS, J. M. und J. C. GAMBLE (1979): Experiments with large enclosed ecosystems. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 286, 523-544
- D'HOLLANDER, R. und N. ROYER (1970): Wirkung und Pflanzenverträglichkeit von Tribunil im belgischen Getreidebau. Erfahrungen aus Feldversuchen im Jahr 1968. *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer*, 23, 25-40
- DOHERTY, P. J. und G. F. WARREN (1969): The adsorption of four herbicides by different types of organic matter and a bentonite clay. *Weed Research*, 9, 20-26
- DOMSCH, K. H., JAGNOW, G. und T. H. ANDERSON (1983): An ecological concept for the assessment of side effects of agrochemicals and soil microorganisms. *Residue Reviews*, 86, 65-105
- DRAGGAN, S. (1976a): The role of microcosms in ecological research. *Int. J. Environm. Studies*, 10, 1-2
- DRAGGAN, S. (1976b): The microcosm as a tool for estimation of environmental transport of toxic materials. *Int. J. Environm. Studies*, 10, 65-70
- DREWES, H. und H. P. BLUME (1977): Abbau, Bewegung und Sorption von Herbiziden in Böden. *Landw. Forschung*, 33, 104-113
- EBING, W und E. SCHUPHAN (1979): Studies on the behaviour of environmental chemicals in plants and soil quantitatively investigated in closed cultivating systems. *Ecotoxicol. and Environm. Safety*, 3, 133-143

- ENGELHARD, G. und P. R. WALLNÖFER (1978): Microbial transformation of the triazinone herbicide Metamitron to Desamino-Metamitron. *Chemosphere*, 6, 463-466
- EUE, L. (1976): Erfahrungen mit Goltix, einem neuen Rübenherbizid. *Int. Inst. für Zuckerrübenforschung*, 39.JIRB Winterkongress, 11.-12. 2. 1976
- FAN-DE-FANG, PESTEMER, W. und H. P. MALCOMES (1983): Einfluß von Pflanzenschutzmitteln einer Zuckerrübenspritzfolge auf die biologische Aktivität und auf den Abbau von Chloridazon im Boden. 2. Gefäß- und Laborversuche. *Weed Research*, 23, 293-304
- FEDTKE, C. (1973): Effects of the herbicide Methabenzthiazuron on the physiology of wheat plants. *Pesticide Science*, 4, 653-664
- FEEKES, W. (1941): De Tarwe en haar milieu. Versl. van de techn. Tarwe Commiss. Groningen. In: G. Geisler (1980): *Pflanzenbau*. Verlag P. Parey
- FIGGE, K., KLAHN, J. und J. KOCH (1983): Testing of chemicals by evaluation of their distribution and degradation patterns in an environmental standard system. *Regulatory Toxicol. and Pharmacol.*, 3, 199-215
- FÜHR, F. (1975): Bilanz und Stoffwechsel von Herbiziden im System Boden/Pflanze am Beispiel des Wirkstoffs Methabenzthiazuron. *Jül Bericht* 1234
- FÜHR, F. (1976a): Pflanzenschutzmittel und ihr Nachweis mit Hilfe der Tracertechnik. *Erwerbsobstbau*, 5, 67-70
- FÜHR, F. (1976b): An experimental approach to the study of the plant availability of soil bound pesticide residues. *ACS Symposium series*, 29, Bound and conjugated pesticide residues.

- FÜHR, F., (1977): The use of tracer techniques in pesticide balance and metabolism studies. J. Nuclear. Agric. Biol., 6, 134-137
- FÜHR, F. (1984): Agricultural pesticide residues. In: Isotopes and Radiation in agricultural science II. Ed.: Annunciata, M. L. und J. O. Legg, Academic Press, London, 239-269
- FÜHR, F. und W. MITTELSTAEDT (1975): Das Verhalten von Methabenzthiazuron in Boden und Pflanze nach Applikation von Methabenzthiazuron [benzolkern- $U-^{14}C$] an Sommerweizen unter Freilandbedingungen im Anwendungsjahr und Nachbau. Landw. Forschung, SH 32, 286-294
- FÜHR, F. und W. MITTELSTAEDT (1976): Metamitron Applikation bei Zuckerrüben - Extraktion der Rüben, Aufnahme der unbehandelten Folgefrucht und Verteilung im Boden. Interner Bericht, ARA, 776
- FÜHR, F. und W. MITTELSTAEDT (1979): Effects of varying soil temperatures on the degradation of MBT, Isocarbamid and Metamitron. Z. Pflanzenern. und Bodenk., 142, 657-668
- FÜHR, F. und W. MITTELSTAEDT (1980): Plant experiments on the bioavailability of unextracted [carbonyl- ^{14}C] MBT residues from soil. J. Agric. and Food Chem., 28, 122-125
- FÜHR, F. und W. MITTELSTAEDT (1983): Influence of experimental and certain environmental factors on the uptake of soil applied herbicides. In: Pesticide Chemistry. Proc. of the 5th Int. Congress in Kyoto/Japan, 29.08-04.09.1982. Ed.: Miyamoto. J. und P. C. Kearney, Pergamon Press, Oxford, 183-189
- FÜHR, F., CHENG, H. H. und W. MITTELSTAEDT (1975): Pesticide balance and metabolism studies with standardized lysimeters. Landw. Forschung, SH 32, Kongressband
- FÜHR, F., MITTELSTAEDT, W. und K. HAIDER (1977): Bound or adsorbed MBT residues in soil. IAEA- SM- 211, 334-337

- GERMAN, O. (1983): Zur Bodenfruchtbarkeit. Landwirtschaftl. Beratung, Düsseldorf.
- GILE, J. D. und J. W. GILLET (1979): Fate of ^{14}C -Dieldrin in a simulated terrestrial ecosystem. Arch. Environm. Contam. Toxicol., 8, 107-124
- GILE, J. D., COLLINS, J. C. und J. W. GILLET (1979): The soil core microcosm- a potential screening tool. EPA-600/3-79-089
- GILE, J. D., COLLINS, J. C. und J. W. GILLET (1980): Fate of selected herbicides in a terrestrial laboratory microcosm. Environm. Sci. Technol., 1124-1128
- GILLET, J. W. und J. D. GILE (1976): Pesticide fate in terrestrial laboratory ecosystems. Int. J. Environm. Studies, 10, 15-22
- GILLET, J. W. und J. M. WITT (1979): Terrestrial microcosms; the proceedings of a workshop. Nat. Science Foundation, Wash. D. C., 1-33
- GORING, C. A. I. und J. W. HAMAKER (1971): The degradation and movement of Picloram in soil and water. Down to Earth, 27, 12-15
- GOSWAMI, K. P. und B. L. KOCH (1976): A simple apparatus for measuring degradation of ^{14}C -labelled pesticides in soil. Soil Biol. Biochem., 78, 527-528
- GREEN, R. E. und S. R. OBIEN (1969): Herbicide equilibrium in soils in relation to soil water content. Weed Science, 17, 514-519
- GROSSE-BRAUCKMANN, E. (1972): Der Einfluß von Bodenmenge und Gefäßtiefe auf Wachstum und P-Aufnahme von Hafer. Landw. Forschung, 25, 185-190

- GUENZI, W. D. und W. E. BEARD (1976): Picloram degradation in soils as influenced by soil water content and temperature. J. Environm. Quality, 5, 189-192
- GUTH, J. A. (1980): The study of transformations. In: Interactions between herbicides and soil. Ed.: R. J. Hance, Academic Press, London, 123-157
- GUTH, J. A. (1981): Experimental approaches to study the fate of pesticides in soil. Progress in Pestic. Biochem., 1, 85-114
- GUTH, J. A., BURKHARD, N. und D. O. EBERLE (1976): Experimental models for studying the persistence of pesticides in soils. Proc. BCPC Symp.: Persistence of Insecticides and Herbicides. Monograph No. 17, 137-157
- GYDISEN, H. (1984): A stochastic approach to models for the leaching of organic chemicals in soil. Ecolog. Modelling, 24, 191-205
- HACK, H. (1969): Tribunil, ein neues breit wirksames Herbizid für den Getreidebau. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 22, 341-360
- HACK, H. (1974): Wie groß ist der zeitliche Spielraum für die Anwendung von Tribunil zur Bekämpfung annueller Ungräser und Unkräuter in Wintergetreide. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 27, 167-178
- HACK, H. (1975a): Möglichkeiten des Einsatzes von Metamitron zur Unkrautbekämpfung in Zuckerrüben. Z. Pflanzenkrankh. und Pflanzensch., SH 7, 367-373
- HACK, H. (1975b): Der Einsatz von Metamitron unter Berücksichtigung von Spritzfolgen im Rübenanbau. Selective weed control in beet crops, papers presented at 3rd int. meeting, Paris, Febr. 1975, 1, 729-745

- HACK, H. und R. R. SCHMIDT (1972): Bay 6339H, a new herbicide for weed control in sugar and fodder beets. Proc. 11th Br. Weed Control Conf.
- HAMAKER, G. W. (1972): Decomposition: Quantitative aspects. In: Organic chemicals in the soil environment. Ed.: Goring, C. A. I. und J. W. Hamaker, Vol. 1, M. Dekker, N. Y., 253-340,
- HAMAKER, G. W. (1975): The interpretation of soil leaching experiments. In: Environmental Dynamics of pesticides. Ed.: Haque, R. und V. H. Freed, Plenum Press. N. Y., 115-133
- HAMMONS, A. S. (1981): Ecotoxicological test systems. Proceedings of a series of workshops. EPA-5606-81-00. DE 81027081, PCA09mF A01
- HANCE, R. J. (1969): Influence of pH, exchangeable cation und the presence of organic matter on the adsorption of some herbicides by montmorillonite. Can. J. of Soil Sci., 49, 357-364
- HANCE, R. und C. Mc KONE (1971): Effect of concentration on the decomposition rates in soil of Atrazine, Linuron und Picloram. Pesticide Science, 2, 31-34
- HANCE, R. J., HOCOMBE, S. D. und J. HOLROYD (1968): The phytotoxicity of some herbicides in field and pot experiments in relations to soil properties. Weed Research, 8, 136-144
- HANSPER, M. (1986): Vergleichende Untersuchungen zur Übertragbarkeit von Ergebnissen aus standardisierten Gefäß- und Ly-simeterversuchen auf reale Feldbedingungen am Beispiel der Rückstandssituation in Pflanzen nach Spritzung von Goltix und Tribunil. Diss. Univ. Bonn, in Vorb.
- HAQUE, A., WEISGERBER, I. und W. KLEIN (1976): Beiträge zur ökologischen Chemie: Buturon ^{14}C bound complex in wheat plants. Chemosphere, 3, 167-172

- HAQUE, A., WEISGERBER, I., KOTZIAS, D. und W. KLEIN (1977): Conversion of ^{14}C Buturon in soil and leaching water under outdoor conditions. Pestic. Biochem. and Physiol., 7, 321-331
- HARRIS, C. und G. WARREN (1964): Adsorption and desorption of herbicides by soil. Weeds, 12, 120-126
- HAYES, M. H. B. (1970): Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry. Residue Reviews, 32, 131-174
- HELLING, C. S. (1971): Pesticide mobility in soils 3. Influence of soil properties. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35, 743-748
- HERZEL, F. und G. SCHMIDT (1979): Prüfung des Versickerungsverhaltens von Pflanzenschutzmitteln an Lysimetern und Kleinsäulen. WABOLU Berichte - 3
- HERZEL, F. und G. SCHMIDT (1981): Zur Problematik der Prüfung von Pflanzenschutzmitteln auf ihr Abbauverhalten im Boden. Wasser und Boden, 33, 53-56
- HILL, I. R. und D. J. ARNOLD (1978): Transformations of pesticides in the environment-the experimental approach. In: Pesticide Microbiology. Ed.: Hill, I. R. und S. J. L. Wright, Academic press, London, 203-245
- HURLE, K. (1982): Untersuchungen zum Abbau von Herbiziden in Böden. Acta Phytomedica, Beiheft zur Phytopath. Z., Verlag P. Parey
- HSU, I. und R. BARTHA (1979): Acceleration mineralization of two organophosphate insecticides in the rhizosphere. Appl. Environm. Microbiol., 37, 36-41
- JARCZYK, H. J. : Institut für Rückstandsanalytik der Bayer AG

- JARCZYK, H. J. (1972a): Über die Migration von Herbiziden in verschiedenen Bodenarten. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 25, 3-20
- JARCZYK, H. J. (1972b): Gaschromatographische Methode zur Bestimmung von Tribunil- Rückständen in Boden, Wasser und Pflanzenmaterial. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 25, 21-31
- JARCZYK, H. J. (1975): Rückstandsanalytik und Verhalten von Metamitron in Zuckerrüben und Boden. 3. internationale Tagung über selektive Unkrautbekämpfung im Rübenanbau, Paris, 1, 455-467
- JARCZYK, H. J. (1976): Distribution and behaviour of Metamitron in various soils. Proceedings 1976 british crop protection conference - Weeds, 619-626
- JARCZYK, H. J. (1981): Bodenkontamination. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., 6, 506-509
- JARCZYK, H. J. (1983a): Lysimeteranlage der Bayer AG, Pflanzenschutzanwendungstechnik in Leverkusen. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 36, 1-20
- JARCZYK, H. J. (1983b): Investigations on the leaching behaviour of herbicides under natural agronomic conditions of lysimeter-monoliths. Aspects of Applied Biology, 4, 441-448
- JURY, W. A., FARMER, W. J. und W. F. SPENCER (1984): Behaviour assessment model for trace organics in soil. J. Environm. Quality, 13, 567-586
- KAMPE, W. (1979): Zur Frage der Herbizidrückstände in Böden und im Erntegut von Getreide. Gesunde Pflanzen, 31, 96-101
- KAMPE, W. (1984): Fremdstoffe in landwirtschaftlich genutzten Böden. Gesunde Pflanzen, 36, 1-11

- KAUFMAN, D. D. (1977): Approaches to investigating soil degradation and dissipation of pesticides. Symposium of Terrestrial Microcosms and Environmental Chemistry. Proc. of 2 Coll. held at Corvallis, Oregon, 13.-14.06., 41-53
- KAUFMAN, D. D. und P. C. KEARNEY (1970): Microbial degradation of s-triazine herbicides. Residue Reviews, 32, 235-265
- KEARNEY, P. C. und A. KONTSON (1976): A simple system to simultaneously measure volatilization and metabolism of pesticides from soils. J. Agric. and Food Chem., 24, 424-426
- KERPEN, W. (1975): Adsorptions- und Desorptionsverhalten von MBT in Böden. Teil A: Analytische Methodik. Jül Bericht 1263
- KERPEN, W. (1977): Adsorption and desorption of soil applied pesticides and their importance for field application. Indo-German Seminar on management of pesticide application in agriculture, Jül Bericht 1534, 79-88
- KERPEN, W. und G. SCHLESER (1975): Adsorptions- und Desorptionsverhalten von MBT im Boden. Teil B: Ergebnisse und Schlußfolgerungen, Jül Bericht 1264
- KERPEN, W. und G. SCHLESER (1976): Adsorption und Desorption von Methabenzthiazuron in verschiedenen Böden. Z. Pflanzenern. und Bodenk., 140, 697-705
- KERPEN, W. und G. SCHLESER (1980): Adsorption and desorption of MBT, Metamitron and Metribuzin in soils. In: Agrochemicals in soils. Ed.: Banin, A. und U. Kafkafi, Pergamon Press, Oxford, 141-148
- KIBLER, E. (1979): Freiland- und Laborversuche zur Abbaukinetik von Chlortoluron und Simazin in Böden in Gegenwart anderer Pflanzenschutzmittel. Dissertation Univ. Hohenheim
- KIMMERLE, G. und E. LÖSER (1969): Akute und subchronische Toxizität von Tribunil. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 22, 361-393

- KOHLI, J., ZARIF, S., WEISGERBER, I., KLEIN, W. und F. KORTE (1973): Fate of Aldrin- ^{14}C in sugar beets and soil under outdoor conditions. J. Agric. and Food Chem., 21, 855
- KOLBE, W. (1974): Untersuchungen über Sortenverträglichkeit, Ertragsbeeinflussung und Unkrautwirkung von Tribunil im Wintergerstenbau unter Berücksichtigung der Anbauentwicklung. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 27, 91-112
- KOLBE, W. (1978): Mehrjährige Ergebnisse über die Unkrautbekämpfung mit Goltix im Zucker- und Futterrübenbau. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 31, 229-241
- KÖHLER, W., SCHACHTEL, G und P. VOLESKE (1984): Biometrie. Einführung in die Statistik für Biologen und Agrarwissenschaftler. Heidelberger Taschenbücher, Springer-Verlag
- KRÄMER, P. (1969): Tribunil zur Unkrautbekämpfung im Wintergetreide im Rheinland. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 22, 394-411
- LAERMANN, H. T. (1972): Die Wirkung von Terbutryn und MBT auf Wintergerste in Abhängigkeit von verschiedenen Bodeneigenschaften und Umweltbedingungen. Diss. Univ. Göttingen
- LEISTRA, M. (1973): Computation models for the transport of pesticides in soil. Residue Reviews, 49, 87-130
- LEMBRICH, H. (1978): Goltix, ein Herbizid mit hoher Selektivität für den Zucker- und Futterrübenanbau. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 31, 197-228
- LIANG, T. T. und E. P. LICHTENSTEIN (1980): Effects of cover crops on the movement and fate of soil-applied ^{14}C -Fonofos in a soil-plant-microcosm. J. Economic Entomol., 73, 204-210

- LICHTENSTEIN, E. P. (1972): Degradation of synthetic organic molecules in the biosphere. National Academy of Sciences, 190-205
- LICHTENSTEIN, E. P., FUHREMANN, T. W. und K. R. SCHULZ (1974): Translocation and metabolism of ^{14}C -phorate as affected by percolating water in a model soil plant ecosystem. J. Agric. and Food Chem., 22, 991-996
- LICHTENSTEIN, E. P., LIANG, T. T. und T. E. FUHRMAN (1978): A compartmentalized microcosm for studying the fate of chemicals in the environment. J. Agric. and Food Chem., 26, 948-933
- LICHTENSTEIN, E. P., LIANG, T. T. und M. KOEPPE (1983): Effects of soil mixing and flooding on the fate and metabolism of ^{14}C -Fonofos and ^{14}C -Parathion in open and closed agricultural microcosms. J. Economic Entomol., 76, 233-238
- LICHTENSTEIN, E. P., FUHREMANN, T. W., SCHULZ, K. R. und T. T. LIANG (1973): Effects of field application methods on the persistence and metabolism of phorate in soils and its translocation into crops. J. Economic Entomol., 66, 863-866
- LINGENS, F. (1972): Umweltchemikalien und ihr mikrobieller Abbau. Zentralblatt Bakt. Hyg., 1, 114-126
- LITZ, N. und H. P. BLUME (1985): Das Verhalten des Herbizids 2,4,5 T in deutschen Acker- und Waldböden. Z. Pflanzenern. und Bodenk., 148, 289-305
- MARVEL, J. T., BRIGHTWELL, B. B., MALIK, J. M., SUTHERLAND, M. L. und M. L. RUEPPEL (1978): A simple apparatus and quantitative method for determining the persistence of pesticides in soil. J. Agric. and Food Chem., 26, 1116-1120
- MERKLE, M. G., BOVEY, R. W. und F. S. DAVIS (1967): Factors affecting the persistence of Picloram in soil. Agronomy J., 59, 413-415

- METCALF, R. L. (1974a): A laboratory model ecosystem for evaluating the chemical and biological behaviour of radiolabelled micropollutants. IAEA-SM-17552, 49-63
- METCALF, R. L. (1974b): A laboratory model ecosystem to evaluate compounds producing biological magnification. Essays in Toxicology, 5, 17-38
- METCALF, R. L. (1977): Model ecosystems approach to insecticide degradation. A critique. Annual Review of Entomol., 22, 241-261
- MITTELSTAEDT, W. und F. FÜHR (1975): Zur Mineralisierung und Aufnahme des herbiziden Wirkstoffs Isocarbamid. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 28, 353-358
- MITTELSTAEDT, W. und F. FÜHR (1980): [$3-^{14}\text{C}$] Metamitron Voraufspritzung zu Zuckerrüben, Folgekulturen und Boden. Landw. Forschung, SH 37, 666-676
- MITTELSTAEDT, W., STILL, G., DÜRBECK, H. und F. FÜHR (1977): Extraction and identification of the major metabolite of [$\text{carbonyl-}^{14}\text{C}$] MBT after degradation in the soil. J. Agric. and Food Chem., 25, 908-912
- MORRIL, L. G. und J. E. DAWSON (1964): An improved percolation system. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 28, 710-711
- MÜCKENHAUSEN, E. (1975): Die Bodenkunde. DLG Verlag, Frankfurt, Main
- MÜLDER, C. E. G. (1970): Tribunil im Winterregengebiet der Südafrikanischen Republik. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 23, 71-84
- NASH, R. G. (1983): Determining environmental fate of pesticides with microagroecosystems. Residue Reviews, 85, 199-215

- NAUMANN, K. (1972): Die Wirkung einiger Umweltfaktoren auf die Reaktion der Bodenmikroflora gegenüber Pflanzenschutzmitteln. Z. Bakt., 127, 37 379-396
- NEURURER, H. (1972): Untersuchungen über das Verhalten von Herbiziden im Boden. Die Bodenkultur, 23, 43-172
- O'CONNOR, G. A. und P. J. WIERENGA (1973): The persistance of 2,4,5-T in greenhouse lysimeter studies. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 37, 398-400
- ORROW, J. C. G. (1982): Pesticide- Belastbarkeit, Selbstreinigungsvermögen und Fruchtbarkeit von Böden. Landw. Forschung, 35, 238-256
- OSGERBY, J. M. (1973): Prediction of the accumulation and leaching of 2,6-dichlorobenzamide in soils. Proc. Eur. Weed Res. Coun. Symp. on Herbicides and the Soil, Dec., Versailles, 227-239
- PESTEMER, W. (1977): Verhalten gemüsebaulich genutzter Harnstoffherbizide in sorptionsstarken Böden. Z. Pflanzenkrankh. und Pflanzensch., SH 8, 259-270
- PESTEMER, W. und H. P. MALCOMES (1981): Einfluß von Pflanzenschutzmitteln in Wintergetreide auf biologische Aktivitäten im Boden. Teil II. Abbau von Chlortoluron und Methabenzthiazuron. Z. Pflanzenkrankh. und Pflanzensch., SH 9, 313-320
- PESTEMER, W. und P. MALCOMES (1983): Einfluß von Pflanzenschutzmitteln einer Zuckerrübenspritzfolge auf die biologische Aktivität und den Abbau von Chloridazon im Boden. 1. Freilandversuche. Weed Research, 23, 283-291

- PESTEMER, W., RADULESCU, V., WALKER, A. und L. GHINEA (1984):
Residualwirkung von Chlortriazin-Herbiziden im Boden an
drei rumänischen Standorten. Teil 1: Prognose der Persis-
tenz von Simazin und Atrazin im Boden. In: Pestemer, W.:
Untersuchungen zum Verhalten und zu Nebenwirkungen von
Herbiziden im Boden. Habil. Univ. Hannover, 1984.
- PONT, V., JARCZYK, H. J., COLLET, G. F. und R. THOMAS (1974):
Identification de metabolites du dimethyl-1, 3-(benzothia-
zoly-2)-3-uree et etude de sa stabilite in vitro. Phyto-
chemistry, 13, 785-792
- POURCHARESSE P. und P. LOURS (1970): Ergebnisse und Folgerungen
aus zweijährigen Versuchen mit Tribunil im französischen
Weizenbau. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 23, 41-60
- ROBERTS, T. R. (1976): Experimental models for studying the fate
of pesticides in plants. Proc. BCPC Symp.: Persistence of
Insecticides and Herbicides. Monograph no. 17, 159-168
- ROUATT, J. W., PETERSON, E. A., KATZNELSON, H. und V. E. HENDER-
SON (1963): Microorganisms in the rootzone in relation to
temperature. Can. J. of Microbiol., 9, 227-236
- RUSSEL K. W. (1970): Unkrautbekämpfung in Weizen mit Tribunil in
Australien. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 23, 61-70
- SCHÄRER, E. (1983): Entwicklung und Erprobung eines terrestri-
schen Modell-Ökosystems bestehend aus einer Vegetationskam-
mer und einem Agrarökosystem-Modellausschnitt für quantita-
tive ökochemische Verhaltensstudien von Umweltchemika-
lien. Mitt. aus der Biol. Bundesanstalt f. Land- und
Forstwirtschaft, Heft 215
- SCHEFFER, F. und P. SCHACHTSCHABEL (1979): Lehrbuch der Boden-
kunde. F. Enke Verlag, Stuttgart

- SCHEUNERT, J., KOHLI, G., KAUL, R. und W. KLEIN (1977): Fate of ^{14}C -Aldrin in crop rotation under outdoor conditions. Ecotoxicol. and Environm. Safety, 1, 365-385
- SCHEUNERT, I., VOCKEL, D., SCMITZER, J., WISWANATHAN, R., KLEIN, W. und W. KORTE (1983): Fate of chemicals in plant-soil systems: Comparison of laboratory test data with results of open air long term experiments. Ecotoxicol. and Environm. Safety, 7, 390-399
- SCHLICHTING, E. und H. P. BLUME (1966): Bodenkundliches Praktikum. Verlag P. Parey
- SCHMIDT, B. (1978): Einfluß von Pflanzenwurzeln und Umweltfaktoren auf die Festlegung, Verlagerung und Aufnahme von (benz-thiazolyl-2- ^{14}C)MBT. Diss. Univ. Bonn
- SCHMIDT, R. R. (1976): Einfluß von Licht auf die biologische Aktivität von Metamitron. Lanbouww., Rijksuniv. Gent, 41, 1229-1242
- SCHMIDT, R. R., EUE, L. und W. DRABER (1975): Metamitron- ein neues Rübenherbizid auf der Basis eines Triazinons. 3. Internat. Tagung über selektive Unkrautbekämpfung im Rübenanbau, Paris, 1, 713-728
- SCHUPHAN, I. (1984): Testsysteme zur Beurteilung des ökochemischen und ökotoxikologischen Verhaltens von organischen Umweltchemikalien, insbesondere Pflanzenschutzmittel. Habil. Univ. Mainz
- SEDGLEY, R. H. und L. BOERSMA (1969): Effect of soil water stress and soil temperature on translocation of Diuron. Weed Science, 17, 304-306
- SEIBERT, K. (1981): Der Einfluß der Pflanzenwurzel auf den Abbau der Herbizide Atrazin und 2,4-D im Boden. Diss. Univ. Bonn

- SEIBERT, K., FÜHR, F. und W. MITTELSTAEDT (1982): Experiments on the influence of roots and soils on 2,4D degradation. Landw. Forschung, 35, 5-13
- SMIES, M. (1983): On the relevance of microecosystems for risk assessment: some considerations for environmental toxicology. Ecotoxicol and Environm. Safety, 7, 355-365
- SOERENSEN, L. H. (1974): Rate of decomposition of organic matter in soil as influenced by repeated air drying- rewetting and repeated additions of organic material. Soil Biol. Biochem., 6, 278-292
- STEFFENS, W. und J. WIENEKE (1974): Eine Spritztechnik zur Applikation kleiner Lösungsmengen auf Pflanzenorgane. Landw. Forschung, 27, 38-45
- STEFFENS, W. und J. WIENEKE (1978): Problems involved in balance and metabolism studies with ^{14}C labelled pesticides in plant and soil. Proc. Int. Symp. on Improving Crop and Animal allied Techniques. New Dheli/India, Feb. 1977, 574-586
- STEFFENS, W. und F. FÜHR (1986): Eine Lysimeteranlage zum Einsatz von Radioisotopen im Agrarökosystem. In Vorb.
- STICKLER, R., KNAKE, E. und T. HINSLEY (1969): Soil moisture and effectiveness of preemergence herbicides. Weed Science, 17, 257-259
- TAYLOR, A. W. (1978): Post-application volatilization of pesticides under field conditions. APCA J., 28, 922-927
- TREBST, A. und E. HARTH (1974): Herbicidal N-alkylated-ureas and ringclosed N-alkylamids as inhibitors of photosystem II. Z. Naturforschung, 29, 232-235
- WALKER, A. (1971): Effects of soil moisture content on the availability of soil applied herbicides to plants. Pesticide Science, 2, 56-59

- WALKER, A. (1974): A simulation model for prediction of herbicide persistence. J. Environm. Quality, 3, 398-401
- WALKER, A. (1978): Simulation of the persistence of 8 soil applied herbicides. Weed Research, 18, 305-313
- WALKER, A. und W. BOND (1979): Simulation of the persistence of Metamitron activity in soil. Proc. 1978 British crop protection conference - Weeds, 1,2,3
- WALLNÖFER, P. R., SAFE, S. und O. HUTZINGER (1973): Microbial demethylation debutynylation of four phenylurea herbicides. Pestic. Biochem. and Physiol., 3, 253-258
- WALLNÖFER, P. R., TILLMANS, G., THOMAS, R., WÜNSCHE, L., KURZ, J. und H. J. JARCZYK (1976): Mikrobieller Abbau des Herbizids Methabenzthiazuron und Identifizierung der Metaboliten. Chemosphere, 5, 377-382
- WEINMANN, W. und K. SCHINKEL (1976): Unterlagen zum Verhalten von Pflanzenschutzmitteln im Boden im Rahmen des Zulassungsverfahrens. BBA Merkblatt Nr. 36
- WIENEKE, J. und W. STEFFENS (1981): Verhalten und Verbleib des ¹⁴C markierten Mehлтаufungizids Fluotrimanol in Pflanze und Boden 2. Z. Pflanzenkrankh. und Pflanzensch., 88, 385-399

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Führ danke ich herzlich für die Überlassung des Themas der vorliegenden Doktorarbeit und für die mir stets gewährte Unterstützung und hilfreichen Anregungen.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Ing. W. Mittelstaedt für die Hilfsbereitschaft und Beratung bei der Versuchsdurchführung.

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

Für die Bereitstellung der ^{14}C -markierten Verbindungen geht mein Dank an das Isotopenlabor der Bayer AG in Wuppertal. Herrn Dr. H. J. Jarczyk vom Pflanzenschutzzentrum der Bayer AG in Monheim danke ich für wertvolle Anregungen im Hinblick auf die rückstandsanalytischen Untersuchungen. Desweiteren danke ich Herrn Osterspey von der Bayer AG für die Hilfe bei der praxisgerechten Applikation der Feldversuche.

Herrn Dipl. Ing. Weitz sei für die Bereitstellung der Feldversuchsflächen sowie für die wertvolle Zusammenarbeit gedankt.

Mein besonderer Dank geht an Frl. J. Köppchen und Herrn P. Henke für die Unterstützung bei den umfangreichen Laborarbeiten.

Herrn Reuter danke ich für die Installation und Mitbetreuung der Klimaerfassungsanlagen. Für die mir gewährte Unterstützung bei der Aufbereitung des Datenmaterials geht mein Dank an Frl. B. Hintz, Frl. M. Franken und Herrn J. Klaes.

