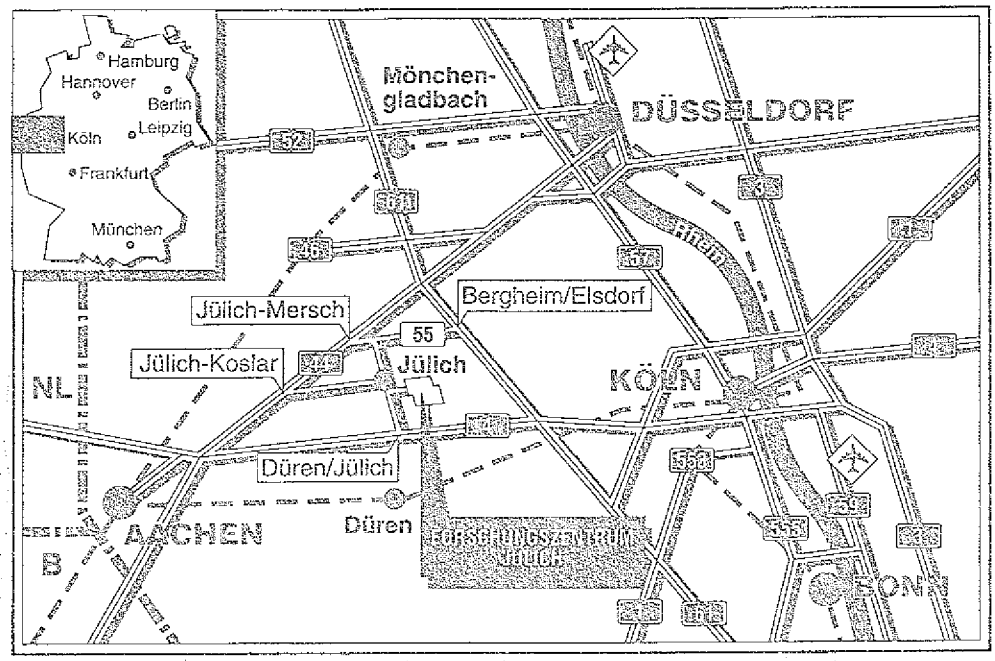
Institut für Radioagronomie

Lysimeterversuche zum Langzeitverhalten der Herbizide Metamitron (GOLTIX®) und Methabenzthiazuron (TRIBUNIL®) in einer Parabraunerde mit besonderer Berücksichtigung der Transport- und Verlagerungsprozesse unter Einbeziehung von Detailuntersuchungen

Björn Brumhard



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2465
ISSN 0366-0885
Institut für Radioagronomie Jül-2465
D 98 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Lysimeterversuche zum Langzeitverhalten der Herbizide Metamitron (GOLTIX^{R}) und Methabenzthiazuron (TRIBUNIL^{R}) in einer Parabraunerde mit besonderer Berücksichtigung der Transport- und Verlagerungsprozesse unter Einbeziehung von Detailuntersuchungen

Björn Brumhard

Lysimeter Experiments on the Long-Term Behaviour of the Herbicides Metamitron (GOLTIX^R) and Methabenzthiazuron (TRIBUNIL^R) in a Degraded Loess Soil Paying Particular Attention to Transport and Translocation Processes Including Detailed Studies

INTRODUCTION

The demands made on the ecological compatibility of pesticides continue to increase. The intention on the part of the legislature to promote this development has been documented in the past few years by two far-reaching amendments. In the amended German Pesticides Act (Pflanzenschutzgesetz, 1986) the natural environment ("Natural Environment: Its Components of Soil, Water, Air, Animal and Plant Species and also their Mutual Interactions") has been recognized as requiring special protection on the same level as human and animal health. In the same year, a new extremely low threshold concentration for pesticides was laid down in the Drinking Water Ordinance (Trinkwasserverordnung, 1986), which since then has also been applied to the protection of the ground water against pesticide contaminations (FEDERAL DEPARTMENT OF HEALTH (BGA), 1989, KLEIN and DIETER, 1989; KLEIN, 1987).

These legal standards require a comprehensive estimate and assessment of the behaviour of pesticides and their residues in soils, which proves to be particularly difficult due to the extremely complicated interactions of soil, plant and climate factors in their impact on the processes of bonding, sorption, degradation/mineralization, translocation and volatilization. Precise knowledge of the extent and velocity of these processes and the influencing factors are necessary in order to obtain a reliable evaluation. This requires extensive study programmes taking into consideration the very different conditions of natural sites under the influence of agricultural land use. Lysimeter experiments with ^{14}C-labelled active ingredients represent one approach (FÜHR et al., 1989 and 1991). The intellectual combination and analysis of all these results to achieve an overall assessment is a further problem as reflected in this quotation from Prof. G. Miehlich (1989) in an essay on the subject "What is Soil?", "The human brain is only capable of dealing with relationship networks to a very limited extent, and traditional training in the natural sciences promotes monocausal thinking. The system of relationships between the processes taking place within the soil and also their interactions with the entire ecosystem can be only be recognized by means of an approach considering the whole ecosystem, which has to be carried out on an interdisciplinary basis including the application of computer modelling". However, it should be noted here that from the present point of view computer models are unable to provide accurate forecasts due to a number of simplifications and restrictions, as

well as a lack of validation for complex simulation models already in existence (HANCE and GUTH, 1989; JURY and GRUBER, 1989; RAO et al., 1988; SEIBER, 1985).

In essence, two sets of circumstances should be mentioned which at the moment make it particularly difficult to assess the subsequent effects of a large number of pesticides regularly applied to the natural environment:

1. The assessment is based mainly on laboratory data.
The higher the demands made on a realistic, exact and reliable forecast of environmental behaviour, the greater are the requirements on the predictive quality of the experimental results and therefore more realistic experimental conditions must be created. Although standardized laboratory methods provide comparable and reproducible results, nevertheless they cannot be transferred to the field situation (GUTH et al., 1976; HANCE, 1985; KUBIAK, 1986; HANSPER,1986). However, they do provide important characteristics (DT_{50}, DT_{90}, K_d, K_{oc}, R_f), on the basis of which it is at least possible to assess the behaviour in comparison to other active ingredients ("ranking"). Nevertheless, a comparison with experiments carried out under field conditions remains indispensable for a realistic evaluation of results.

2. The experimental period of both laboratory and also field studies is in general too restricted.
As a rule, studies on the behaviour of pesticides in the soil last for a maximum of 100 - 120 days in the case of laboratory experiments and 1 - 2 vegetation periods for field experiments. In the soil pesticide residues are generally incorporated into the natural carbon cycle of the soil by sorption and conversion. In this way residues are formed which, for the main part, cannot be analytically detected ("bound residues"). Relatively little is known as yet about their chemical nature, persistence and further fate, and there is still speculation about their enrichment and bioavailability. It is known from studies with ^{14}C-labelled compounds that, depending on the active ingredient properties, varying fractions of the pesticide residues - unchanged molecules or fragments - are bound in the organic carbon pool (KLOSKOWSKI et al., 1987; HANCE and FÜHR, 1991).

What processes (qualitative and quantitative) are these aged residues subjected to under conditions of arable farming? How intensive is their further degradation, to what extent are residues taken up by subsequent crops and to what degree is there a translocation from the topsoil into the subsoil? Long-term experiments under conditions of good agricultural practice with ^{14}C-labelled substances are absolutely indispensable for the elucidation of these questions.

Initial Situation and Objectives

Extensive field lysimeter experiments with a degraded loess soil were begun at the Institute of Radioagronomy, KFA Jülich, in 1983 and 1984 in order to examine the transferability of results from such lysimeter studies to the real field situation (HANSPER, 1986; KUBIAK, 1986; KUBIAK et al., 1988a and b). In these experiments [3-^{14}C]metamitron (MAT) was applied by pre-emergence spraying to sugar beet and [Carbonyl-^{14}C]methabenzthiazuron (MBT) by post-emergence spraying to winter wheat in application quantities usual in agricultural practice on a total of 11 lysimeters with different profile depths. In parallel to the lysimeter experiments, field experiments with inactive compounds were carried out in 1983 and 1984.

Within the framework of the present investigation, studies were continued with a total of nine of these lysimeters, each with a cultivated area of 0.5 or 1.0 m^2, and profile depths of 45 - 110 cm through three further vegetation periods in the years 1986 - 1988.

The central task of the present work was to gather information on the long-term behaviour of the herbicide active ingredients metamitron and methabenzthiazuron in the soil after a single application according to normal agricultural practice, and at the same time to follow in detail the persistence of the ^{14}C-carbon from the labelling positions of the herbicides used. The following processes, in particular, were to be studied in the lysimeter experiments carried out under real field conditions:

- degradation of aged residues, their turnover with the soil organic matter and their availability for subsequent crops
- translocation of the aged residues in soil and discharge with the leachate
- influence of organic fertilization with crop residues in each case on a section of the lysimeter surface, carried out annually since autumn 1984 on the degradation and conversion processes and on the bonding pathways of the residues and labelled carbon.

Furthermore, it was to be examined whether conclusions can be drawn from laboratory experiments about active ingredient behaviour, with major emphasis on sorption and translocation in the soil, and how these conclusions are to be evaluated in a comparison with lysimeter results. The following detailed investigations were carried out on this particular problem area:

1. The leaching behaviour of the active ingredients and their metabolites was tested in a standardized column experiment in accordance with Guideline IV, 4 - 2 of the

Federal German Biological Agency, in combination with prior ageing according to Guideline IV, 4 - 1. The leaching studies were carried out with two different soils after ageing of the ^{14}C-labelled herbicides for 0, 30 and 105 days.

2. Adsorption/desorption experiments to determine K_d and K_{oc} values, in accordance with Environmental Protection Agency (EPA) guidelines (EPA, 1982) and Organization for Economic Cooperation and Development (OECD) guideline 106 (OECD, 1981) with six different soils including one subsoil.

RESULTS

The most important results can be summarized as follows:

1. The total ^{14}C-uptake of the crops subsequently cultivated on the lysimeters from 1986 - 1988 (sugar beet, winter wheat, winter barley) was in the range of 0.005 - 0.01 % of the applied radioactivity for both active ingredients so that after two years' ageing of the ^{14}C-residues in the soil no difference between the two herbicide applications due to the active ingredients or labelling position was present any longer. About half of the radiocarbon from the respective labelling position was apparently taken up by the assimilation of mineralized $^{14}CO_2$. Under practical conditions, a contamination with these pesticide residues of the untreated rotational crops can be ruled out.

2. After considerable ^{14}C-losses in the year of application (metamitron: on average 47 % of the applied radioactivity, methabenzthiazuron: 44 %) as well in the first year of subsequent cultivation (metamitron: 16 %, methabenzthiazuron: 11 %), loss rates from the soil of between 2 and 6 % of the radioactivity applied were measured in the further vegetation periods. The ^{14}C-losses in the years of subsequent cultivation may be attributed to the mineralization of aged ^{14}C-residues. The mineralization of radiocarbon from the labelling position is thus significantly higher even in the third to fifth vegetation period for the two herbicide active ingredients than the typical annual C loss from the soil organic matter of the degraded loess soil.

At the end of the experiment (1988) a total of 25 - 30 % (metamitron) and 35 - 40 % (methabenzthiazuron) of the applied radioactivity was recovered in the soil. 9/10 (metamitron) and 8/10 (methabenzthiazuron) respectively was uniformly distributed in the 0 - 30 cm topsoil layer. In 1984 and 1985 it was only possible to detect traces of unchanged metamitron and the major metabolite deamino-metamitron by cochromatography using radio thin-layer chromatography (radio-TLC) in the 0 - 20 cm soil

layer, namely approx. 0.25 % of the ^{14}C-activity applied or 0.002 - 0.01 mg/kg dry soil. With overall decreasing ^{14}C-residues in the soil, methabenzthiazuron and its major metabolite demethyl-methabenzthiazuron represented throughout the period 1985 - 1987 overall approx. 3 % (approx. 0.03 mg a.i./kg) and 0.5 % (0.005 mg/kg) respectively of the applied radioactivity in extractable fractions of the topsoil.

3. The ^{14}C-residues of both herbicides in the soil had become stabilized in their bonding positions just one year after application. This can be clearly seen from the constant distribution of the radiocarbon in the fraction extractable using organic solvents, as well as the different alkali-extractable and separable fractions of the soil organic matter (fulvic and humic acids). The soil extraction and humus fractionation carried out in 1984 and 1985 for metamitron and in 1985 - 1987 for methabenzthiazuron showed that for both substances 85 - 90 % of the radioactivity present in the soil was bound non-extractable to the organic matter of the soil, preferentially in humin carbon which could not be extracted with 0.1 M $Na_4P_2O_7$ either (metamitron: 55 - 61 %, methabenzthiazuron: 55 - 70 %). In the case of methabenzthiazuron it was additionally possible to detect in all years the unchanged active ingredient in the organic extract of the fulvic acid fraction. This proportion represented approx. 0.3 % of the applied radioactivity.

4. The annual soil tillage was decisive for the almost uniform distribution of radiocarbon in the topsoil horizon (0 - 30 cm) and probably also promoted translocation out of the biologically active topsoil region into the subsoil. In the case of the MAT experiments the residues of the labelled C3 carbon were so strongly bound in the topsoil that no more than a total of 1 % of the applied radioactivity was recovered on average in the subsoil (30 - 80 cm) during the entire experimental period. In the MBT lysimeters, 9 % of the applied radiocarbon had been translocated into the subsoil (30 - 100 cm) by the end of the experiment.

5. The annual percolate formation from the soil profiles of the degraded loess soil with a depth of 85 or 110 cm was in the order of magnitude of 20 - 37 % of the precipitation with the major incidence of leachate during the winter and spring months. Comparable ^{14}C-quantities of 0.6 % of the applied radioactivity for both active ingredients were discharged out of the soil monoliths with the leachate of 950 - 1100 mm over a period of 5.5 (metamitron) and 4.5 (methabenzthiazuron) years. In the case of metamitron, the discharge of ^{14}C-labelled compounds with leachate was restricted to the first two years of the experiment. In the case of methabenzthiazuron, a more constant leaching of radiocarbon was observed throughout the entire experimental period with only a slight decreasing tendency in the final year. In the

years 1986 - 1989, it was only possible to associate a very small fraction of the radioactivity by means of cochromatography using radio-TLC and HPLC with the initial substance methabenzthiazuron in a few samples. No identification by mass spectrometry was carried out. $^{14}CO_2$-measurements in the leachate from an MBT lysimeter in the years 1988 and 1989 showed that 60 - 70 % of the radioactivity was present in the form of dissolved $^{14}CO_2$ and/or $H^{14}CO_3^-$. It is presumed that the residual activity was mainly bound on/in native, low-molecular organic substances in the form of carbonyl carbon from the urea side chain of methabenzthiazuron.

6. Amendment of crop residues (straw or sugar beet leaves) carried out annually from autumn 1984 on one half of each lysimeter did not lead to any reliable evidence of additional mineralization losses from the soil for either active ingredient. Furthermore, the analytical separation of the radioactivity did not provide any reliable evidence of the influence of organic fertilization on the conversion and binding processes in the soil considering the active ingredient and metabolite fractions in the organic soil and fulvic acid extract, as well as the distribution of ^{14}C-activity between the fractions of the fulvic and humic acids and humin.

7. In the incubation test of aged leaching experiments, [phenyl-U-^{14}C]metamitron was mineralized to a maximum of 21.5 % of the applied ^{14}C-activity and [benzene ring-U-^{14}C]methabenzthiazuron to a maximum of 1 % in 105 days. The degraded loess soil had a greater conversion and mineralization capacity for both active ingredients than the sandy soil (BBA standard soil 2.1) used in parallel. Even during the two-day irrigation (200 mm) of the freshly applied [phenyl-U-^{14}C]metamitron (day 0), a surprisingly intensive conversion of the active ingredient already took place in both soils. On day 0 in the variant with the high quantity of metamitron applied (7 kg a.i./ha) about 1 % of the applied active ingredient quantity appeared in the leachate of the sandy soil. Metamitron and its metabolites displayed even lower mobility in the degraded loess soil. This weak leaching tendency continued to decrease significantly with increasing ageing in the soil (30 and 105 days). Due to the rapid metabolization and sorption in the soil, the leaching tendency of both metamitron and also its metabolites is very weak. These results were confirmed by the lysimeter observations and thus permit a realistic evaluation of the leaching tendency of metamitron and its metabolites.

In the leaching experiments with [benzene ring-U-^{14}C]methabenzthiazuron, 99 % of the radioactivity remained in the upper 6 cm of the soil column in all experimental variants, i.e. irrespective of the soil, ageing and application rate. The ^{14}C-activity in the leachate reached a maximum of 0.3 % of the applied radioactivity in the case of the sandy soil and 0.1 % with the degraded loess soil. No leachate analyses were carried

out due to the low quantities of radioactivity. On the basis of these results, methabenzthiazuron and its metabolites, which only arise in the soil in insignificant quantities, must be termed, on the whole, immobile. The aged leaching experiments reflect the translocation behaviour for this active ingredient observed in the lysimeters.

8. The adsorption process in the concentration range studied (91 - 910 μg a.i./ml) for metamitron with all experimental soils can be described very well by an equation of the straight line. A moderate adsorption tendency of metamitron in the majority of soils was expressed in adsorption rates of 9.3 - 45.5 % of the active ingredient applied. The adsorbed metamitron was almost completely re-dissolved in the subsequent desorption with 0.01 M $CaCl_2$, carried out in 5 cycles. For the six experimental soils average K_d values of 0.27 - 0.01 and from the K_d values average K_{oc} values of 32.9 and 89.6 were calculated. On the basis of the adsorption/desorption behaviour, the active ingredient can be described as having a moderate to average leaching potential which, however, was not revealed in the lysimeter experiment due to the degradation and mineralization processes which dominated the active ingredient behaviour as a whole.

The FREUNDLICH equation provided a very good description of the adsorption process for methabenzthiazuron in the concentration range studied (3 - 30 μg a.i./ml) for all experimental soils. The adsorption constants K thus determined were between 1.9 and 28.1. The spectrum of adsorption rates is relatively broad ranging from 19.2 % of the active ingredient applied in the subsoil of the degraded loess soil up to 89.5 % in a loamy soil. After desorption in 5 cycles, 0.6 - 60.4 % of the radioactivity applied remained in the soil. The sorptive bonds were only completely reversible in the subsoil. For the six experimental soils average K_d values of 1.5 - 21.7 and from the K_d values average K_{oc} values of 362 - 1448 were calculated. A closer soil/solution ratio led to an increase in the relative adsorption rates and of the non-desorbable ^{14}C-residues in the soil. However, the constants of the FREUNDLICH equation, and also the K_d and K_{oc} values, were not significantly changed. Based on the range of the adsorption distribution coefficients, the active ingredient should be classified as only slightly mobile on the basis of various classification models. In this point, the results of the sorption studies with methabenzthiazuron are in agreement with the data from leaching and lysimeter studies. However, this also means that for this substance the sorption and binding processes decisively determine its behaviour in the soil.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	1
1.1	Thematische Einführung	1
1.2	Ausgangssituation	2
1.3	Zielsetzungen	3
2.	WIRKSTOFFE: EIGENSCHAFTEN UND UMWELTRELEVANTES VERHALTEN	5
2.1	Metamitron	5
2.2	Methabenzthiazuron	10
3.	MATERIAL UND METHODEN	19
3.1	Böden	19
3.2	Versuchssysteme und -durchführung	19
3.2.1	Lysimeterversuche	19
3.2.1.1	Lysimetertypen	21
3.2.1.2	Eingesetzte Wirkstoff- und Radioaktivitätsmengen	23
3.2.1.3	Pflanzenmaterial, Saat- und Probenahmetermine	23
3.2.1.4	Pflege, Düngung und Pflanzenschutz	25
3.2.1.5	Probenahme und Probenaufbereitung	27
3.2.1.5.1	Zuckerrüben	27
3.2.1.5.2	Getreide	27
3.2.1.5.3	Boden	29
3.2.1.5.4	Sickerwasser	32
3.2.2	Versickerungsversuche mit frischem und gealtertem Wirkstoff ("aged leaching")	33
3.2.2.1	Eingesetzte Wirkstoff- und Radioaktivitätsmengen	33
3.2.2.2	Alterung der Wirkstoffe	34
3.2.2.2.1	Wirkstoffapplikation	34
3.2.2.2.2	Inkubation	36
3.2.2.3	Versickerungsversuche	37
3.2.2.3.1	Versuchsdurchführung	37
3.2.2.3.2	Anmerkungen zu den Versuchen mit Parabraunerde	37
3.2.2.4	Probenaufbereitung und Analytik	39
3.2.2.4.1	Inkubierter Boden	39
3.2.2.4.2	CO_2-Fallen	39
3.2.2.4.3	Bodensäulen	40
3.2.2.4.4	Sickerwasser	40
3.2.2.5	Auswertung	41
3.2.3	Adsorptions-/Desorptionsstudien	41
3.2.3.1	Eingesetzte Wirkstoff- und Radioaktivitätsmengen	41
3.2.3.2	Vorversuche	43
3.2.3.3	Adsorptionsversuche	44
3.2.3.4	Desorptionsversuche	45
3.2.3.5	Auswertung	45

3.2.4	Radioaktivitäts- und Wirkstoffbestimmung	46
3.2.4.1	Radioaktivitätsmessungen	46
3.2.4.2	Radio-Dünnschichtchromatographie	46
3.2.4.3	Hochdruckflüssigkeitschromatographie	49
4.	**ERGEBNISSE**	50
4.1	**Versuche mit Metamitron**	50
4.1.1	Lysimeterversuch: Vorauflaufspritzung von Goltix zu Zuckerrüben 1983	50
4.1.1.1	Rückstände in den nachgebauten Kulturen	50
4.1.1.2	Verhalten im Boden	56
4.1.1.2.1	Rückstandssituation im Boden	56
4.1.1.2.2	Abbau und Bindung	61
4.1.1.2.3	Radioaktivitätsverteilung im Bodenprofil	67
4.1.1.2.4	Radioaktivitätsaustrag mit dem Sickerwasser	68
4.1.2	Kleinsäulenversuche	75
4.1.2.1	Alterung in Böden	75
4.1.2.1.1	$^{14}CO_2$-Entwicklung	75
4.1.2.1.2	Wirkstoffumwandlung	77
4.1.2.2	Translokation nach Beregnung	82
4.1.2.2.1	Radioaktivitätsverteilung im Boden	82
4.1.2.2.2	Radioaktivität im Sickerwasser und dünnschichtchromatographische Auftrennung der ^{14}C-markierten Verbindungen	85
4.1.3	Adsorptions-/Desorptionsstudien	93
4.1.3.1	Orientierende Versuche	93
4.1.3.2	Adsorptionsmessungen	94
4.1.3.3	Desorptionsmessungen	99
4.1.4	Vergleich der Versickerungs- und Adsorptionsversuche	101
4.2	**Versuche mit Methabenzthiazuron**	104
4.2.1	Lysimeterversuch: Nachauflaufspritzung von Tribunil zu Winterweizen 1984	104
4.2.1.1	Rückstände in den nachgebauten Kulturen	104
4.2.1.2	Verhalten im Boden	111
4.2.1.2.1	Rückstandssituation im Boden	111
4.2.1.2.2	Abbau und Bindung	116
4.2.1.2.3	Desorptionen	123
4.2.1.2.4	Radioaktivitätsverteilung im Bodenprofil	123
4.2.1.2.5	Radioaktivitätsaustrag mit dem Sickerwasser und Identifizierung der ^{14}C-markierten Rückstände	126
4.2.2	Kleinsäulenversuche	134
4.2.2.1	Alterung in Böden	134
4.2.2.1.1	$^{14}CO_2$-Entwicklung	134
4.2.2.1.2	Wirkstoffumwandlung	135
4.2.2.2	Translokation nach Beregnung	138
4.2.2.2.1	Radioaktivitätsverteilung im Boden	138
4.2.2.2.2	Radioaktivität im Sickerwasser	139
4.2.3	Adsorptions-/Desorptionsstudien	145
4.2.3.1	Orientierende Versuche	145
4.2.3.2	Adsorptionsmessungen	146

4.2.3.3	Desorptionsmessungen	150
4.2.4	Vergleich der Versickerungs- und Adsorptionsversuche	153
5.	**DISKUSSION**	**156**
5.1	**Langzeitverhalten von ^{14}C-Rückständen im System Boden/Pflanze**	**156**
5.1.1	Abbau, Mineralisierung und Bindung	156
5.1.2	Einfluß der organischen Düngung auf Abbau, Mineralisierung und Bindung	160
5.1.3	Verfügbarkeit der gealterten Rückstände	163
5.1.4	Verlagerung und Auswaschung von radioaktiven Substanzen	168
5.1.5	Aufnahme von ^{14}C-Aktivität durch die Nachbaukulturen	173
5.1.6	Beurteilung der Laborversuche	182
5.1.7	Beurteilung der Lysimeterergebnisse zur Auswaschung von ^{14}C-Rückständen	184
5.2	**Schlußbemerkung**	**187**
6.	**ZUSAMMENFASSUNG**	**189**
7.	**LITERATURVERZEICHNIS**	**193**
8.	**ANHANG**	**215**

1. EINLEITUNG

1.1 Thematische Einführung

Die Anforderungen an die ökologische Verträglichkeit von Pflanzenschutzmitteln steigen zunehmend. Der Gesetzgeber dokumentierte in den letzten Jahren seine Absicht zur Förderung dieser Entwicklung durch zwei weitreichende Gesetzesänderungen. Im überarbeiteten Pflanzenschutzgesetz (BUNDESREGIERUNG, 1986a) wurde der Naturhaushalt ("Naturhaushalt: Seine Bestandteile Boden, Wasser, Luft, Tier- und Pflanzenarten sowie das Wirkungsgefüge zwischen ihnen") als Schutzgut mit der Gesundheit von Mensch und Tier gleichgestellt. Im gleichen Jahr wurde in der Trinkwasserverordnung eine neue, extrem niedrige Grenzkonzentration für Pflanzenschutzmittel festgeschrieben (BUNDESREGIERUNG, 1986b), die seitdem auch bei dem Schutz des Grundwassers vor Pflanzenschutzmittelkontaminationen Anwendung findet (BGA, 1989; KLEIN und DIETER, 1989; KLEIN, 1987).

Diese gesetzlichen Vorgaben erfordern eine umfassende Abschätzung und Bewertung des Verhaltens von Pflanzenschutzmitteln und deren Rückstände in Böden, was sich aufgrund der äußerst komplizierten Verflechtungen von Boden-, Pflanzen- und Klimafaktoren in ihrer Wirkung auf die Vorgänge der Bindung, Sorption, Abbau/Mineralisierung, Verlagerung und Verflüchtigung als überaus schwierig darstellt. Um hier zu einer sicheren Beurteilung zu gelangen, sind genaue Kenntnisse über Ausmaß und Geschwindigkeit dieser Prozesse und über die beeinflussenden Faktoren erforderlich. Hierzu sind umfangreiche Untersuchungsprogramme notwendig, die die sehr unterschiedlichen Verhältnisse des natürlichen Standortes unter Einschluß der landwirtschaftlichen Nutzung berücksichtigen. Ein Ansatz dazu ist der Lysimeterversuch mit ^{14}C-markierten Wirkstoffen (FÜHR et al., 1989 u. 1991). Die gedankliche Zusammenführung und Analyse aller Ergebnisse zu einer Gesamtbeurteilung ist ein weiteres Problem, zu dem sich Prof. G. Miehlich (1989) in einem Aufsatz zu dem Thema "Was ist Boden?" folgendermaßen äußerte: "Das menschliche Gehirn ist nur sehr begrenzt in der Lage, mit Beziehungsnetzen umgehen zu können, und die traditionelle Ausbildung in den Naturwissenschaften fördert das monokausale Denken. Das Beziehungsgefüge der Prozesse, die innerhalb des Bodens ablaufen sowie ihre Wechselbeziehungen zum Gesamtökosystem lassen sich nur mit einem ökosystemaren Ansatz erkennen, der fächerübergreifend und unter Einschluß der Computermodellierung erfolgen muß." Einschränkend ist hier anzufügen, daß aus heutiger Sicht Rechenmodelle aufgrund einer Vielzahl von Vereinfachungen und Einschränkungen sowie wegen mangelnder Validierung von bereits bestehenden komplexen Simulationsmodellen noch keine akuraten Vorhersagen liefern können (HANCE und GUTH, 1989; JURY und GRUBER, 1989; RAO et al., 1988; SEIBER, 1985).

Im wesentlichen sind zwei Tatbestände zu nennen, die derzeit eine Abschätzung der Folgewirkungen einer großen Zahl von regelmäßig angewendeten Pflanzenschutzmitteln auf den Naturhaushalt besonders erschweren:

1. Die Abschätzung stützt sich maßgeblich auf Labordaten.

Je höher die Ansprüche an eine realistische, exakte und sichere Vorhersage des Umweltverhaltens werden, desto höhere Anforderungen sind aber auch an die Aussagekraft der Versuchsresultate zu stellen und umso realistischere Versuchsbedingungen sind zu schaffen. Standardisierte Labormethoden liefern zwar vergleichbare und reproduzierbare Ergebnisse, sind aber nicht auf die Feldsituation übertragbar (GUTH et al., 1976; HANCE, 1985; HANSPER, 1986; KUBIAK, 1986). Sie liefern jedoch wichtige Kenngrößen (DT_{50}, DT_{90}, K_d, K_{oc}, R_f), anhand derer zumindest eine Einschätzung des Verhaltens im Vergleich zu anderen Wirkstoffen möglich ist ("Ranking"). Für eine realistische Einschätzung der Ergebnisse bleibt jedoch der Vergleich mit Versuchen unter Feldbedingungen unverzichtbar.

2. Der Versuchszeitraum sowohl von Labor- als auch Felduntersuchungen ist im allgemeinen zu begrenzt.

Untersuchungen zum Verhalten von Pflanzenschutzmitteln im Boden erstrecken sich in aller Regel bei Laborversuchen auf max. 100-120 Tage und bei Freilandversuchen auf 1-2 Vegetationsperioden. Im Boden werden Pflanzenschutzmittelrückstände durch Sorption und Umwandlung in aller Regel in den natürlichen Kohlenstoffkreislauf des Bodens eingeschleust. Auf diese Weise bilden sich Rückstände, die größtenteils analytisch nicht erfaßbar sind ("bound residues"). Über deren chemische Natur, Persistenz und weiteres Schicksal ist bisher relativ wenig bekannt, und über deren Anreicherung und Bioverfügbarkeit wird immer wieder spekuliert. Dabei weiß man aus Untersuchungen mit ^{14}C-markierten Verbindungen, daß je nach Wirkstoffeigenschaften unterschiedlich große Anteile an Wirkstoffrückständen - unveränderte Moleküle oder Fragmente - im organischen Kohlenstoffpool gebunden werden (HANCE und FÜHR, 1991; KLOSKOWSKI et al., 1987).

Welchen Prozessen (qualitativ und quantitativ) unterliegen diese gealterten Rückstände unter ackerbaulichen Bedingungen? Wie intensiv ist ihr weiterer Abbau, in welchem Ausmaß werden Rückstände durch Folgekulturen aufgenommen und in welchem Umfang tritt eine Verlagerung aus dem Krumenbereich in den Unterboden auf? Zur Klärung dieser Fragen sind Langzeitversuche unter praxisnahen Bedingungen mit ^{14}C-markierten Substanzen unumgänglich.

1.2 Ausgangssituation

Im Institut für Radioagronomie, KFA Jülich, wurden 1983 und 1984 umfangreiche Freilandlysimeterversuche mit einer Parabraunerde mit dem Ziel begonnen, die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus solchen Lysimeterstudien auf die reale Feldsituation zu überprüfen

(HANSPER, 1986; KUBIAK, 1986; KUBIAK et al., 1988a u. b). Dazu wurden die Herbizide Metamitron (MAT) im Vorauflaufverfahren zu Zuckerrüben und Methabenzthiazuron (MBT) im Nachauflaufverfahren zu Winterweizen als ^{14}C-markierte Verbindungen in praxisüblichen Aufwandmengen in insgesamt 11 Lysimetern mit unterschiedlicher Profiltiefe (45-110 cm) eingesetzt. Parallel zu den Lysimeterversuchen wurden in den Jahren 1983 und 1984 Feldversuche mit den inaktiven Präparaten durchgeführt.
Eine weitere Intention dieser Lysimeterstudien war die Untersuchung des Langzeitverhaltens von Pflanzenschutzmittelrückständen im Boden. Aus diesem Grunde wurden die Lysimeterflächen über das Applikationsjahr hinaus entsprechend der Rheinischen Fruchtfolge weiterbewirtschaftet. Zur Ernte der Folgekulturen (Aug. 1984 und Aug. 1985) wurden jeweils Bodenproben entnommen. Während die Ergebnisse der Pflanzenanalysen aus den Nachbaujahren 1984 und 1985 noch in der Arbeit von HANSPER (1986) berichtet sind, flossen die Bodenanalysen bereits in die vorliegende Arbeit ein.

1.3 Zielsetzungen

Es war die zentrale Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit, Erkenntnisse zum Langzeitverhalten der Herbizidwirkstoffe Metamitron und Methabenzthiazuron im Boden nach einmaliger praxisgerechter Applikation zu erarbeiten und gleichzeitig den Verbleib des ^{14}C-Kohlenstoffs aus den Markierungspositionen der eingesetzten Herbizide im Detail zu verfolgen. Das Kernstück der Untersuchungen bildeten dabei die 1983 bzw. 1984 begonnenen Lysimeterversuche, die für weitere drei Vegetationsperioden (1986-1988) fortgeführt wurden. Folgende Prozesse sollten in diesen, unter realen Feldbedingungen durchgeführten Versuchen besonders untersucht werden:

- Abbau der gealterten Rückstände, ihre Umsetzung mit der organischen Substanz des Bodens sowie ihre Verfügbarkeit für die Nachbaukulturen

- Verlagerung der gealterten Rückstände im Boden und Auswaschung mit dem Sickerwasser

- Einfluß der seit Herbst 1984 jährlich durchgeführten organischen Düngung mit Ernterückständen jeweils auf einer Teilfläche der Lysimeter auf die Abbau- und Umwandlungsvorgänge und auf die Bindungswege der Rückstände bzw. des markierten Kohlenstoffs.

Desweiteren sollte geklärt werden, welche Rückschlüsse auf das Wirkstoffverhalten, mit Schwerpunkt auf Sorption und Verlagerung im Boden, sich aus Laborversuchen ableiten lassen, und wie diese Rückschlüsse beim Vergleich mit den Lysimeterergebnissen zu bewerten sind. Speziell zu dieser Fragestellung wurden folgende Detailuntersuchungen durchgeführt:

1. Mit Hilfe von standardisierten "aged leaching"-Versuchen wurde sowohl das Versickerungsverhalten von gealterten Metamitron- und Methabenthiazuron-Rückständen im Boden als auch der Wirkstoffabbau während der Alterung untersucht. Die Durchführung solcher Standard-Versickerungsversuche mit gealterten Wirkstoffrückständen wird von der Biologischen Bundesanstalt seit Dezember 1986 zur Abschätzung der Mobilität von Wirkstoffen und ihren Metaboliten im Boden im Rahmen des Zulassungsverfahrens für Pflanzenschutzwirkstoffe vorgeschrieben (BBA, 1986b; Richtlinie IV, 4-2). Die Versickerungsstudien wurden mit zwei verschiedenen Böden nach 0, 30 und 105 Tagen Alterung der ^{14}C-markierten Wirkstoffe durchgeführt. Die Richtlinie der BBA schreibt hier nur einen Alterungstermin und einen Boden vor.

2. Adsorptions-/Desorptionsversuche zur Ermittlung von K_d- und K_{oc}-Werten, in Anlehnung an die EPA-Guidelines (EPA, 1982) und die OECD-Guideline 106 (OECD, 1981), mit sechs verschiedenen Böden einschließlich eines Unterbodens.

Beide Detailuntersuchungen wurden bewußt nach den von Zulassungsbehörden anerkannten bzw. vorgeschriebenen Richtlinien durchgeführt, um so auch deren Aussagekraft im Hinblick auf eine realistische Einschätzung der Versickerungsneigung von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen zu hinterfragen.

2. WIRKSTOFFE: EIGENSCHAFTEN UND UMWELTRELEVANTES VERHALTEN

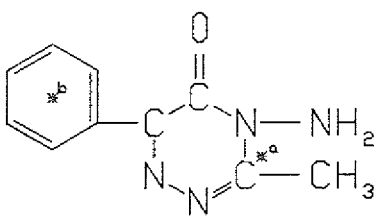
2.1 Metamitron

Metamitron (MAT) ist ein Herbizid, das als 70 %ige WP-Formulierung im Handelspräparat GOLTIX[R] enthalten ist. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Wirkstoffs sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Verbindung ist nicht bienengefährlich und von geringer Säugetiertoxizität (ANONYM, 1981a).

Tab. 1: Chemische und physikalische Eigenschaften von Metamitron (ANONYM, 1981a; SPITELLER, 1987 u. 1988).

Chemische Bezeichnung: 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on (IUPAC)

Strukturformel und Markierungsposition:



*a Markierungsposition im Lysimeterversuch
*b Markierungsposition in den Laborversuchen

Summenformel:	$C_{10}H_{10}N_4O$	
Molekulargewicht:	202.2	
Schmelzpunkt:	166.6 °C	
Dampfdruck:	$<10^{-5}$ mbar bei 20 °C	
Löslichkeit bei 20 °C: [g/l Lösungsmittel]	Wasser:	1.82
	Chloroform:	29
	Methanol:	23
	Dichlormethan:	10-30
	Ethanol:	1.1
Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (log K_{ow}):	0.83	
Hyrolysestabilität: (Halbwertszeit bei 22 °C)	bei pH 4	410 Tage
	bei pH 7	740 Stunden
	bei pH 9	230 Stunden

Metamitron ist ein Herbizidwirkstoff aus der Gruppe der Triazinone mit breitem Wirkungsspektrum gegen Unkräuter und zahlreiche Ungräser. Die herbizide Wirkung ist auf die

---

R eingetragenes Warenzeichen der Bayer AG

Hemmung der 2. Lichtreaktion in der Photosynthese zurückzuführen (SCHMIDT und FEDTKE, 1977). Hauptanwendungsgebiet ist der Futter- und Zuckerrübenanbau, wo sich das Präparat durch seine hohe Selektivität auszeichnet, die nach SCHMIDT und FEDTKE (1977) auf einer raschen Desaminierung des Wirkstoffmoleküls durch enzymatische Abspaltung der 4-Amino-Gruppe beruht. Bezogen auf Metamitron ist diese enzymatische Desaminierung ein hochspezifischer Prozeß und erfolgt nur in resistenten Pflanzen wie Beta-Rübe und Bingelkraut (*Mercurialis*) (DRABER und FEDTKE, 1979). Das entstehende Desamino-Metamitron besitzt nur noch eine außerordentlich schwache biologische Wirksamkeit (SCHMIDT, 1976) und stellt auch im Boden die erste Abbaustufe dar (ENGELHARDT und WALLNÖFER, 1978). Die Ausbringung kann sowohl im Vorsaat- und Vorauflauf- als auch im Nachauflaufverfahren mit variablen Aufwandmengen von 3-10 kg GOLTIX/ha erfolgen. Für den Zucker- und Futterrübenanbau wurde von der Beratung in den letzten Jahren verstärkt der gezielte Herbizideinsatz mit reduzierten Aufwandmengen gefordert, wobei beginnend ab dem Keimblattstadium der Unkräuter maximal drei Behandlungen à 0.5-2 kg GOLTIX/ha in Tankmischungen mit 1-2 weiteren Präparaten empfohlen werden (BETZ, 1987 u. 1990).

Metamitron wird vor allem über die Wurzeln, aber auch über die Blätter aufgenommen und im Xylem der Pflanze schnell akropetal verlagert (MÜLLER und SANAD, 1976). Feldversuche (HANSPER, 1986) sowie Untersuchungen mit [3-^{14}C]Metamitron in Freilandlysimetern, Kick-Brauckmann- und Mikroökosystemgefäßen (HANSPER, 1986) bzw. im Gewächshaus (JARCZYK, 1976) zeigten, daß der Wirkstoff in Zuckerrübenpflanzen verhältnismäßig schnell metabolisiert wird. HANSPER (1986) konnte in vergleichenden Feld- und Lysimeterversuchen Desamino-Metamitron und in einzelnen Proben auch in Spuren Metamitron nur bis zum 8-Blattstadium der Zuckerrüben - 41 bis 53 Tage nach der Vorauflaufapplikation - gaschromatographisch nachweisen. JARCZYK (1976) berichtet, daß in den oberirdischen Pflanzenteilen der Zuckerrüben bereits nach zwei Wochen 95 % des von den Wurzeln aufgenommenen [3-^{14}C]Metamitron metabolisiert war, wobei 3/4 davon als Desamino-Metamitron identifiziert wurden. Nach SCHMIDT und FEDTKE (1977) entstehen in den Pflanzen mehrere chromatographisch abtrennbare Metaboliten. In allen oben zitierten Arbeiten konnte jedoch nur Desamino-Metamitron identifiziert werden. Dagegen konnten von WAGNER et al. (1989) in Zuckerrüben 59 Tage nach Wirkstoffapplikation massenspektrometrisch vier weitere Umwandlungsprodukte und ein Konjugat von Metamitron (Glucosyl-Metamitron) identifiziert werden.

Auch im Boden ist Metamitron relativ instabil. In Feld- und Freilandlysimeterversuchen konnten ca. 100 Tage nach Applikation im Boden gaschromatographisch keine Metamitron- und Desamino-Metamitron-Rückstände mehr nachgewiesen werden (JARCZYK, 1976; KUBIAK, 1986). Die von JARCZYK (1975, 1976), KUBIAK (1986),

PESTEMER (1984), WALKER (1978) und WALKER und BOND (1978) in Labor-, Lysimeter- und Feldstudien ermittelten DT_{50}-Werte liegen im Bereich von 6 bis 91 Tagen. WALKER und EAGLE (1983) stufen Metamitron mit einem durchschnittlichen DT_{50}-Wert von 30 Tagen ein, was z. B. gut mit den in einer Parabraunerde gemessenen Feld-, Lysimeter- und Laborwerten übereinstimmt (21-32 Tage; KUBIAK, 1986). Die Abbauintensität von Metamitron im Boden wird sehr stark von den Bodeneigenschaften mitbestimmt, wie ALLEN und WALKER (1987) in Laborabbaustudien mit 18 Böden herausstellten. In allen Böden konnte die Abbaukinetik am besten durch eine einfache Reaktion erster Ordnung beschrieben werden mit sehr hoch signifikant abgesicherten Korrelationskoeffizienten für alle Regressionsgeraden ($p<0.001$) (ALLEN und WALKER, 1987). Sie ermittelten über einfache lineare Regression, daß die Abbaurate signifikant negativ mit dem Ton- und Schluffgehalt und positiv mit dem Sandgehalt korrelierte, wobei die Abbauleistung der Böden noch sehr viel besser durch Kombination der Parameter Sand und C_{org}, Sand und in der Bodenlösung verfügbarer Wirkstoffanteil (F_s) sowie Schluff und F_s durch multiple Regressionsanalyse beschrieben werden konnte. Den in der Bodenlösung verfügbaren Wirkstoffanteil bestimmten ALLEN und WALKER in parallel durchgeführten Adsorptionsversuchen. Wegen des Einflusses der Textur auf den Abbau von Metamitron sind nach Einschätzung von WALKER und ALLEN (1984) in leichten Böden DT_{50}-Werte von <25 Tage und in schweren Böden DT_{50}-Werte von >35 Tage zu erwarten. Durch Kenntnis der wenigen oben genannten Bodenparameter ist es anhand der von ALLEN und WALKER (1977) erarbeiteten Zusammenhänge möglich, den Abbau von Metamitron ("dissipation") auf einem beliebigen Standort abzuschätzen.

Die Umsetzung von Metamitron im Boden erfolgt hauptsächlich auf mikrobiellem Weg, wie die starke Temperatur- (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1979; WALKER und BOND, 1978) und Feuchteabhängigkeit (WALKER, 1978; WALKER und BOND, 1978) sowie die starke Hemmung des Abbaus durch das Zellgift Natriumazid (ALLEN und WALKER, 1988) oder durch Ausglühen des Bodens (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1979) erwiesen haben. Daneben schließen die Untersuchungsergebnisse von ALLEN und WALKER (1988) mit verschiedenen mikrobiellen Hemmstoffen, von SCHMIDT (1976) mit Xenonlicht (vergleichbar mit Sonnenlicht) bestrahlten Bodenoberflächen sowie von BLECHER et al. (1979) mit sterilen und nicht-sterilen wässerigen Lösungen auch einen abiotischen Abbau im Freiland nicht aus.

Der mikrobielle Abbau von Metamitron wurde in verschiedenen Arbeiten berichtet (ALLEN und WALKER, 1988; BLECHER et al.,1979; ENGELHARDT und WALLNÖFER, 1978; JARCZYK, 1976). ENGELHARDT und WALLNÖFER (1978) zeigten in ihren Flüssigkulturversuchen mit 100 verschiedenen Stammkulturen und Bodenisolaten, daß unter den getesteten Bakterien verschiedene *Arthrobacter*- und *Pseudomonas*-Stämme und einige nicht-identifizierte Bodenisolate zur Desaminierung des Wirkstoffmoleküls befähigt waren. Bei den Pilzen waren es nur *Rhizopus japonicus* und *Cunninghamella echinulata Thaxter*.

MOORMAN und HARPER (1989) weisen jedoch darauf hin, daß zwar wiederholt Metamitron-abbauende Mikroorganismen isoliert werden konnten, bisher aber nicht deren Fähigkeit nachgewiesen wurde, diesen Wirkstoff zu mineralisieren. Es handelt sich deshalb möglicherweise um einen cometabolischen Abbau im Boden. Die von ENGELHARDT und WALLNÖFER (1978) bestimmten Pilz- und Bakterienarten waren alle auf eine zusätzliche C-Quelle angewiesen. Auch BLECHER et al. (1979) gelang es nicht, mit Hilfe von Metamitron aus Bodenproben Mikroorganismen zu isolieren, die auf dem Wirkstoff als einziger Kohlenstoffquelle wachsen.
In den meisten Abbau- und Metabolismusstudien mit Boden wurde nur der Hauptmetabolit Desamino-Metamitron und bei Einsatz von ^{14}C-markiertem Metamitron in größeren Mengen auch das Mineralisierungsendprodukt $^{14}CO_2$ nachgewiesen. Außerdem wurden von BRUMHARD et al. (1987) und SPITELLER (1987) in einem Laborabbauversuch ein weiterer Metabolit identifiziert. Es handelt sich um das Intermediärprodukt Oxadiazol (2-Methyl-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol), das nach 30tägiger Inkubation in zwei Böden im organischen Bodenextrakt bis zu 21.8 % der applizierten Wirkstoffmenge repräsentierte.

Der von ALLEN und WALKER (1987, Laborabbau)), KERPEN und SCHMIDT (1981 u. 1982, Biotest), JARCZYK (1975, Labor- und Feldabbau) und SCHMIDT et al. (1975, Feldversuch) beobachtete Zusammenhang zwischen Abbau bzw. Wirkstoffverfügbarkeit und Humusgehalt (sowie dem Ton- und Schluffanteil) des Bodens ist in direkter Verbindung mit dem Adsorptionsverhalten von Metamitron zu sehen. In Adsorptionsstudien von KERPEN (1978) mit 7 Böden, von KERPEN und SCHLESER (1980) mit 14 Böden sowie von KERPEN und SCHMIDT (1981) mit 20 Böden zeigte sich jeweils eine enge positive Korrelation zwischen den C_{org}- und N_t-Gehalten der Böden und der Adsorption des Wirkstoffs. Unklar ist der Einfluß des Tonanteils auf die Adsorption. KERPEN (1978) und KERPEN und SCHLESER (1980) fanden keinen Zusammenhang mit dem Tongehalt, während KERPEN und SCHMIDT (1981) in 15 untersuchten deutschen Böden eine positive Korrelation feststellten, nicht dagegen in den parallel eingesetzten 5 französischen Böden. Biotests mit denselben Böden bestätigten jeweils die zwischen Adsorption und Bodeneigenschaften gefundenen Korrelationen (KERPEN und SCHMIDT, 1981 u. 1982). Für Metamitron ermittelten ALLEN und WALKER (1987) K_F-Werte (Adsorptionskonstante nach FREUNDLICH) von 0.77-7.6 und JARCZYK (1976) berechnete für fünf Böden K_F-Werte von 4-11. PESTEMER (1984) bestimmte für den Wirkstoff einen mittleren K_d-Wert von 1.0. Desamino-Metamitron wird im Boden sehr viel stärker adsorbiert als die Mutterverbindung, wie der von JARCZYK (1983) in drei verschiedenen Bodenhorizonten ermittelte mittlere K_F-Wert von 40 belegt.

Mit dem Adsorptionsverhalten ist auch das Versickerungsverhalten im Boden eng verknüpft. In standardisierten Versickerungsversuchen ("Leaching") mit 14 verschiedenen Böden verteilte sich der Wirkstoff - nach simulierten Niederschlägen von ca. 200 mm inner-

halb von 48 Stunden - fast ausschließlich zwischen 5 und 25 cm Tiefe (JARCZYK, 1975). Lediglich bei den Böden mit den geringsten C_{org}-Gehalten waren geringfügige Wirkstoffanteile im Sickerwasser der 30 cm-Bodensäulen nachweisbar (< 1.0-6.8 %). Die extreme Ausnahme war ein reiner Sandboden mit 0.8 % C_{org} und nur 4.2 % Ton und Feinschluff, bei dem 40 % der applizierten Wirkstoffmenge im Sickerwasser wiedergefunden wurden. Die Ergebnisse deuten insgesamt darauf hin, daß in diesen Versuchen auch der Ton- und Feinschluffanteil der Böden einen Einfluß auf die Mobilität von Metamitron hatte. JARCZYK (1976) bestätigte seine Ergebnisse von 1975 mit weiteren Laborversuchen, in denen die Bodensäulen über 25-28 Tage mit 13-90 mm/Tag diskontinuierlich beregnet wurden. Im Sickerwasser von ungestörten Bodensäulen (10 cm ϕ, 130 cm Länge) trat unter simulierten Feldbedingungen während einer 18monatigen Laufzeit kein Metamitron auf (JARCZYK, 1976). Schließlich zeigten auch mehrjährige Lysimeterversuche von JARCZYK (1983, 1987) mit 1.5 m tiefen, ungestört entnommenen Bodenkernen und von MITTELSTAEDT und FÜHR (1981) mit 50 cm hoch eingefülltem Krumenboden, daß die Versickerungsneigung von Metamitron als äußerst gering einzustufen ist. Die Sickerwasserproben der Monolithlysimeter von JARCZYK waren während der 10jährigen Versuchsdauer mit mehrfacher praxisgerechter GOLTIX-Anwendung stets frei von Metamitron-Rückständen (Nachweisgrenze: 2 μg/l) (JARCZYK, 1987).
Mit Hilfe der Boden-Dünnschichtchromatographie untersuchten JAMET und THOISY-DUR (1988) die Versickerungsneigung von Metamitron in sieben französischen Böden mit Tongehalten zwischen 7.5 und 21.5 % und Humusgehalten von 0.06 bis 6.0 %. Anhand der Klassifizierung von HELLING und TURNER (1968) ist Metamitron - entsprechend der R_f-Werte von 0.19-0.63 - als mäßig mobil einzustufen (JAMET und THOISY-DUR, 1988). Trotz seines günstigen Abbauverhaltens wurde Metamitron in Holland in oberflächennahen Grundwasserproben (1-1.5 m unter Flur) in 1986 und 1987 unter Kartoffeln bis ein Jahr nach seiner Applikation in Konzentrationen von 0.06-0.73 μg/l wiedergefunden (LAGAS et al., 1989; LOCH und VERDAM, 1988). Dies ist umso verwunderlicher, als es sich bei dem beprobten Standort um einen leichten Sandboden mit geringem bis mäßigem C_{org}-Gehalt (0.9- 1.6 %) handelte, in dem also ein sehr schneller Abbau des Wirkstoffs erfolgen müßte. Nach persönlicher Auskunft von LOCH fielen jedoch hohe Niederschläge wenige Tage nach der Anwendung von Metamitron.

Metamitron ist bis zur Ernte der behandelten Rüben so weit abgebaut, daß eine Folgekultur nicht geschädigt wird (HANSPER, 1986; JARCZYK, 1975; KUBIAK, 1986; MITTELSTAEDT und FÜHR, 1981; SCHMIDT, 1986). Damit ist auch eine Akkumulation dieses Wirkstoffs im Boden bei wiederholter sachgemäßer Anwendung nicht zu befürchten. Freilandlysimeterversuche mit [3-^{14}C]Metamitron (FÜHR, 1985; HANSPER, 1986; MITTELSTAEDT und FÜHR, 1981) sowie dazu ergänzend durchgeführte Mikroökosystemversuche (KLOSKOWSKI und FÜHR, 1987a u. 1988; KLOSKOWSKI et al., 1987; MITTELSTAEDT und

FÜHR, 1981) belegen, daß die nach einer Vegetationsperiode noch im Boden vorhandenen gealterten ^{14}C-markierten Rückstände nur noch in äußerst geringem Umfang bioverfügbar sind. Die im Laborversuch in Maispflanzen als Folgekultur gemessenen ^{14}C-Rückstände repräsentierten nicht mehr den Ausgangswirkstoff (KLOSKOWSKI und FÜHR, 1987a). WALKER und BOND (1978) beschreiben ein Rechenmodell zur Simulation der Persistenz von Pflanzenschutzmitteln im Boden, mit dem sie in 7 von insgesamt 9 Feldversuchen die Rückstandssituation von Metamitron recht gut simulieren konnten (±30 % tolerierte Abweichung). Nach Meinung der Autoren ermöglicht dieses Programm damit auch, die Wartezeiten bis zur Aussaat von empfindlichen Nachbaukulturen sicher zu berechnen.

Von Untersuchungen über Nebenwirkungen von Metamitron im Agrarökosystem berichten nur WILBERT et al. (1986). Eine Bodenbehandlung mit einer praxisgerechten Aufwandmenge von GOLTIX hatte keine gesteigerte Mortalität bei drei bodengebundene Kleinarthropoden zur Folge. Selbst die 100fache Überdosierung erhöhte die Sterblichkeit der Versuchstiere nicht deutlich. Auch das Fraß- und Wanderungsverhalten wurde bei praxisüblicher Aufwandmenge und 10facher Überdosierung nicht beeinflußt. Über Nebenwirkungen von Metamitron auf die mikrobielle Biomasse oder andere mikrobiologische Parameter liegen keine Ergebnisse vor.

2.2 Methabenzthiazuron

Methabenzthiazuron (MBT) ist der Wirkstoff im Handelspräparat TRIBUNIL[R], in dem es mit 70 % (WP) enthalten ist. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Wirkstoffs sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Verbindung ist nicht bienengefährlich (ANONYM, 1982) und von geringer Giftigkeit für Menschen und Säugetiere (ANONYM, 1981b; KIMMERLE und LÖSER, 1969).

Methabenzthiazuron wird zur selektiven Bekämpfung der meisten Unkräuter und Ungräser im Winter- und Sommergetreide, in zahlreichen Gemüsekulturen, im Grassamenanbau und in Baumschulen angewendet (HACK, 1968; KOLBE, 1974; KOLBE und ZIMMER, 1970). Die Verbindung aus der Gruppe der Harnstoffderivate kann dabei im Vor- und Nachauflaufverfahren eingesetzt werden. In Abhängigkeit von der Kulturart, dem Anwendungszeitpunkt, der Bodenart und den Witterungsbedingungen (Bodenfeuchte und Lufttemperatur) schwanken die empfohlenen Aufwandmengen zwischen 2 kg und 5 kg TRIBUNIL/ha (ANONYM, 1982; HACK, 1968).

Methabenzthiazuron wird von den Pflanzen in erster Linie über die Wurzeln und in geringerem Umfang über das Blatt aufgenommen (HACK, 1968; 1969). Deshalb sind günstige Wachstumsbedingungen und ausreichende Bodenfeuchtigkeit die wichtigsten Voraussetzungen für einen guten und schnellen Bekämpfungserfolg. In umfangreichen Labor-

---

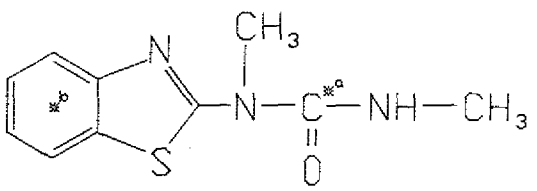
R eingetragenes Warenzeichen der Bayer AG

studien wurden speziell für das Methabenzthiazuron die engen Zusammenhänge in der Wirkungskette Lufttemperatur - Bodenfeuchte - Transpiration - Herbizidaufnahmerate - phytotoxische Wirkung nachgewiesen (LAERMANN, 1972; SCHMIDT, 1978) und auch in ausgedehnten Feldstudien bestätigt (VAN HIMME et al., 1989).

Tab. 2: Chemische und physikalische Eigenschaften von Methabenzthiazuron (ANONYM, 1981b; SPITELLER, 1988; WORTHING, 1987).

Chemische Bezeichnung: 1-Benzthiazol-2-yl-1,3-dimethylharnstoff (IUPAC)

Strukturformel und Markierungsposition:



*a Markierungsposition im Lysimeterversuch
*b Markierungsposition in den Laborversuchen

Summenformel:	$C_{10}H_{11}N_3OS$	
Molekulargewicht:	221.3	
Schmelzpunkt:	119-120 °C	
Dampfdruck:	$<10^{-5}$ mbar bei 20 °C	
Löslichkeit bei 20 °C:	Wasser:	0.059
[g/l Lösungsmittel]	Aceton:	115
	Methanol:	66
	Dichlormethan:	>200
	Methylenchlorid:	560
Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (log K_{ow}):	2.64	
Hyrolysestabilität:	bei pH 4	>1 Jahr
(Halbwertszeit bei 22 °C)	bei pH 7	>1 Jahr
	bei pH 9	>1 Jahr

Innerhalb der Pflanze wird der Wirkstoff im Transpirationsstrom in die Blätter transportiert, wo er zur Photosynthesehemmung im Bereich der 2. Lichtreaktion führt (FEDTKE, 1973). Die gute Verträglichkeit der verschiedenen Kulturarten beruht auf der raschen Inaktivierung des Moleküls innerhalb der Pflanze, wobei die stufenweise Demethylierung und anschließende Konjugation mit Glukose die entscheidenden Reaktionen darstellen (COLLET und PONT, 1974; PONT et al., 1974). Nach diesen Untersuchungen tritt in Pflanzen dabei als erstes Abbauprodukt 1-Hyroxymethyl-3-methyl-3-(2-benzthiazolyl)-harnstoff auf.

Durch Einsatz von ^{14}C-markiertem Methabenzthiazuron in zahlreichen Labor- und Lysimeterstudien (AZAM et al., 1988; BRUMHARD et al, 1987; CHENG et al., 1975 u. 1978; FÜHR und MITTELSTAEDT, 1976, 1979 u. 1980; FÜHR et al., 1977; KUBIAK, 1986; KUBIAK et al., 1988a; MITTELSTAEDT et al., 1977; SCHMIDT, 1978) konnten wichtige Informationen zum Abbau- und Mineralisierungsverhalten des Wirkstoffs im Boden gewonnen werden, die in den folgenden Punkten zusammengefaßt sind.

1. Im Boden wird der Wirkstoff langsam mikrobiell abgebaut und mineralisiert.
In Laborabbaustudien wurden in 85-126 Tagen < 1-17 % des applizierten Radiokohlenstoffs zu $^{14}CO_2$ mineralisiert, und zwar je nach ^{14}C-Markierungsposition im Molekül (CHENG et al., 1978; FÜHR, 1975), Bodeneigenschaften (AZAM et al., 1988; BRUMHARD et al, 1987; CHENG et al., 1978) und Bodenbehandlung (AZAM et al., 1988; CHENG et al., 1975; FÜHR, 1975; FÜHR und MITTELSTAEDT, 1979; KUBIAK, 1986). In Lysimeterstudien lagen die ^{14}C-Verluste nach ca. 100-130 Tagen bei 15- 50 % (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1976; KUBIAK, 1986). Die nach 85-133 Tagen Alterung im Boden vorhandenen extrahierbaren ^{14}C-Rückstände repräsentierten zu 60-98 % noch unverändertes Methabenzthiazuron (AZAM et al., 1988; CHENG und FÜHR, 1976; FÜHR und MITTELSTAEDT, 1980; FÜHR et al., 1976 u. 1977; KUBIAK, 1986). Aber auch zahlreiche Untersuchungen zur Persistenz und Langzeitwirkung des Wirkstoffs weisen auf die Stabilität der Substanz im Boden hin (Feldversuche: VAN HIMME et al., 1989; PESTEMER, 1988; PESTEMER und MALKOMES, 1981; SCHMIDT, 1986; Biotests: THIEDE und GEHLHAR, 1979).
Die in Feld-, Lysimeter- und Laborversuchen für Methabenzthiazuron ermittelten DT_{50}-Werte liegen im allgemeinen zwischen 50 und 240 Tagen (AZAM et al., 1988; FÜHR und MITTELSTAEDT, 1976 u. 1980; KUBIAK, 1986; PESTEMER, 1984; ROUCHAUD et al. 1988) und sind stark von der Bodenfeuchte und -temperatur abhängig (PESTEMER und AUSPURG, 1987). In Abhänigkeit von den Inkubationsbedingungen (10-30 °C, 20-90 % WK_{max}) ergaben sich für Methabenzthiazuron Halbwertszeiten von 42-1274 Tagen (PESTEMER und AUSPURG, 1987). In Feldversuchen betrug im Durchschnitt die Zeit für eine 50%ige Abnahme der Ausgangskonzentration bei Herbstapplikation ca. 300 Tage und bei Frühjahrsapplikation ca. 120 Tage (Durchschnitt von 3 Standorten und min. zwei Versuchsjahren) (PESTEMER und MALKOMES, 1981; PESTEMER, 1988).

2. Der Abbau von Methabenzthiazuron im Boden erfolgt cometabolisch durch Mikroorganismen.
Dies geht aus Chloroform-Begasungsversuchen von zuvor mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron inkubiertem Boden hervor, bei denen es nicht zu einem raschen ^{14}C-Mineralisierungsschub aus der abgetöteten Biomasse kam, als der begaste Boden erneut inkubiert wurde (AZAM et al., 1988), sondern die Umsetzung des Wirkstoffs wurde im Gegenteil erheblich gebremst. Desweiteren war in Flüssigkulturmedien

zur Umwandlung von Methabenzthiazuron durch einen Phycomyceten die Zugabe von Glucose als zusätzlicher C-Quelle notwendig (WALLNÖFER et al. 1976). Die Bedeutung der Mikroorganismen für den Abbau und die vollständige Mineralisierung der Verbindung ist in jedem Fall unbestritten. Aufrühren des Bodens zur besseren Durchlüftung (AZAM et al., 1988), steigende Bodentemperaturen sowie Temperaturwechsel während der Inkubation (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1979; PESTEMER und AUSPURG, 1987), die Optimierung der Bodenfeuchte (PESTEMER und AUSPURG, 1987) und die Zufuhr von leicht zersetzlicher organischer Substanz (AZAM et al., 1988; CHENG et al. 1975) bewirkten jeweils eine sehr viel intensivere Umsetzung des Wirkstoffs und zeigten die Verknüpfung mit der mikrobiellen Aktivität im Boden auf.

Zur Vertiefung der Kenntnisse zum Abbau- und Metabolisierungsverhalten von Methabenzthiazuron führten CHENG et al. (1978) Inkubationsversuche mit einem Sandboden durch, bei denen an unterschiedlichen Kohlenstoffpositionen radioaktiv markiertes Methabenzthiazuron und zwei dem Wirkstoff verwandte, ebenfalls ^{14}C-markierte Verbindungen (potentielle Metaboliten) eingesetzt wurden. Insgesamt erfolgte nur eine schwache Mineralisierung aller Verbindungen, wobei jedoch je nach Markierungsposition deutliche Unterschiede auftraten. Während der Kohlenstoff der 3-Methylgruppe aus der Harnstoffseitenkette in dem humosen Sandboden (1.15 % C_{org}, 88 % Sand) nach 18 Wochen zu 6.6 % zu $^{14}CO_2$ mineralisiert wurde, erwies sich der 1-Methyl-^{14}C mit einer $^{14}CO_2$-Freisetzung von 3.8 % der applizierten Radioaktivität als stabiler. Der Benzthiazolyl-2-^{14}C des Heterozyklus sowie der Benzolring-^{14}C wurde in noch geringerem Maße in $^{14}CO_2$ umgesetzt (ca. 2 % bzw. ca. 0.4 % in 14 Wochen). Erstaunlich stabil ist offenbar auch der Carbonyl-Kohlenstoff in der Seitenkette, der vergleichbar mit dem Benzolring-^{14}C nur zu 0.3 % in 11 Wochen mineralisiert wurde (CHENG et al., 1978). Es liegen jedoch auch Ergebnisse von KUBIAK (1986) vor, nach denen der Carbonyl-Kohlenstoff unter vergleichbaren standardisierten Abbaubedingungen - aber in einer schluffreichen Parabraunerde - in 18 Wochen zu 17 % als $^{14}CO_2$ freigesetzt wurde. In anderen Inkubationsversuchen mit Benzolring- oder Carbonyl-markiertem Methabenzthiazuron lagen die Mineralisierungsraten in ca. 100 Tagen im Bereich von 0.2-7.2 % der eingesetzten ^{14}C-Aktivität. CHENG et al. (1978) halten es aufgrund ihrer Ergebnisse für wahrscheinlich, daß stabile Intermediärprodukte des Methabenzthiazuron auch den Carbonyl-C der Harnstoffseitenkette enthalten.

In früheren Untersuchungen zur Aufklärung der mikrobiell gesteuerten Umwandlung von Methabenzthiazuron setzten WALLNÖFER et al. (1976) in Flüssigkulturen den Pilz *Cunninghamella echinulata Thaxter* ein, dessen Fähigkeit Phenylharnstoffe durch N-Demethylierung abzubauen bereits bekannt war. Dabei konnten erstmals zwei Metaboliten identifiziert werden: 1-methyl-3-(2-Benzthiazolyl)harnstoff (Anhang, Tab. XV, Verbdg. III) und 3-(6-Hyroxybenzthiazolyl-2-yl)-1-dimethylharnstoff, deren Relevanz für natürliche Systeme jedoch fraglich ist. Als Hauptmetaboliten im Boden identifizierten MITTELSTAEDT et al. (1977) massenspektrometrisch die Verbindung Desmethyl-Methabenzthiazuron

(1-Methyl-1-(2-benzthiazolyl)harnstoff; Anhang, Tab. XV, Verbdg. II) und fanden darin in nachfolgenden Untersuchungen stets Bestätigung. Daneben wurden in der Regel in sehr kleinen Mengen drei bis vier weitere, nicht identifizierte Metaboliten beobachtet (AZAM et al., 1988; CHENG et al., 1978; FÜHR et al., 1977; MITTELSTAEDT et al., 1977). In Feldversuchen mit Erbsen auf vier verschiedenen Standorten in Belgien konnten ROUCHAUD et al. (1988) während der Versuchsdauer bis zu 250 Tage nach Applikation kein Desmethyl-Methabenzthiazuron nachweisen, identifizierten spektrometrisch jedoch drei bisher unbekannte Metaboliten, bei denen es sich um (2-Benzthiazolyl)harnstoff (Anhang, Tab. XV, Verbdg. IV) und die Amine 2-(Methylamino)benzthiazol (Verbdg. V) und 2-Aminobenzthiazol (Verbdg. VI) handelte. Die reduktive Demethylierung des Methabenzthiazuron zum (2-Benzthiazolyl)harnstoff war besonders ausgeprägt in den ton- und schluffreichen Böden (75 % Schluff, 15 % Ton), während dieser Metabolit auf den mittelleichten Standorten nur in sehr geringen Konzentrationen gemessen wurde. ROUCHAUD et al. (1988) vermuten, daß die Amine V und VI (Anhang, Tab. XV) durch Hydrolyse aus den Harnstoffderivaten I und II bzw. III und IV entstanden sind.

3. Organische Düngung in Verbindung mit der Herbizidanwendung fördert einerseits den Abbau und die Mineralisierung (AZAM et al., 1988; CHENG et al., 1975; FÜHR, 1975) und andererseits auch die Bindung von Wirkstoffrückständen an die organische Substanz des Bodens und ganz besonders an die nicht-extrahierbare Huminfraktion (AZAM et al., 1988; CHENG et al., 1975).

Adsorption und Wirkstoffverfügbarkeit von Methabenzthiazuron hängen maßgeblich vom C_{org}- und N_t-Gehalt des Bodens ab. Eine enge positive Korrelation zwischen diesen Parametern ermittelten KERPEN (1978) in Adsorptionsversuchen mit 7 Ober- und Unterböden, KERPEN und SCHLESER (1980) in Adsorptions-/Desorptionsstudien mit 14 Ober- und Unterböden, KERPEN und SCHMIDT (1977) in Adsorptions- und Biotestversuchen, BÖTTGER (1976) in Adsorptions-/Desorptionsuntersuchungen mit 14 Versuchsböden und SCHMIDT (1972) in Topfversuchen mit 5 Böden. Die Biotestversuche mit Senf von SCHMIDT (1972) ergaben auch eine deutliche Abhängigkeit der Adsorption bzw. Wirksamkeit von Methabenzthiazuron von der Kationenaustauschkapazität der fünf Versuchsböden. Die Rolle des pH und des Tongehaltes für die Adsorption und Wirkstoffverfügbarkeit von Methabenzthiazuron - geprüft anhand von Biotests und Adsorptionsstudien - werden unterschiedlich bewertet. SCHMIDT (1972) sowie KERPEN und SCHLESER (1977) konnten keine eindeutige Beziehung zwischen diesen Faktoren feststellen. Auch in Adsorptions-/Desorptionsversuchen von KERPEN und SCHLESER (1980) mit 14 Böden, darunter 3 B- und 4 C-Horizonte, war ein Einfluß des Tongehalts und pH-Werts nicht ersichtlich. Dagegen betrachtet LAERMANN (1972) den pH-Wert als eines der dominierenden Bodenmerkmale für die phytotoxische Wirkung des Wirkstoffs und auch im Tongehalt sieht er eine

weitere wichtige Einflußgröße (Biotests mit 20 Böden). Im Widerspruch dazu ermittelte BÖTTGER (1976) bei zunehmendem Tongehalt sogar eine verminderte Sorption. Indirekt korreliert die Sorption von Methabenzthiazuron auch sehr eng mit der Korngrößenfraktion, wie RAMAN (1987) anhand von zwei Böden demonstrieren konnte. In seinen Adsorptionstests stieg die FREUNDLICH-Konstante K_F signifikant mit dem C_{org}-Gehalt, der wiederum mit abnehmender Korngröße (2.0, 0.5, 0.25 u. 0.05 mm) zunahm. Die ermittelten K_F-Werte stiegen von 2.3 auf 10.0 und die Verteilungskoeffizienten (K_{oc}) von 629 auf 1874 (RAMAN, 1987). Dies läßt auch den Schluß zu, daß die Ton- und Feinschlufffraktion in diesem Boden einen Einfluß hatte, was von RAMAN (1987) jedoch nicht in Betracht gezogen wird. Andere Versuchsansteller berichten K_F-Werte von 10.0-44.2 (BÖTTGER, 1976) und K_d-Werte von 1.2-35.1 (BÖTTGER, 1976; JARCZYK, 1972a; KERPEN und SCHLESER, 1975; PESTEMER und AUSPURG, 1987) mit mittleren Werten für Krumenböden von 6-9 (BÖTTGER, 1976; KERPEN und SCHLESER, 1975; PESTEMER, 1984). Mittlere K_{oc}-Werte aus der Literatur liegen im Bereich von 400-800 (JARCZYK, 1972a; KERPEN und SCHLESER, 1975). Aufgrund von Adsorptionsversuchen mit synthetischen Kationenaustauschern vermutet SCHMIDT (1972), daß Methabenzthiazuron durch Protonierung oder Kationenaustausch ionogen an die organische Substanz des Bodens gebunden wird. Von SPITELLER (1988) wird die Bindung an den Humus durch hydrophobe Wechselwirkung für wahrscheinlicher gehalten.

Die Mobilität von Methabenzthiazuron im Boden ist sehr gering. In Kleinsäulenversuchen (5 cm ϕ, 30 cm Bodenhöhe) prüfte JARCZYK (1972a) die Mobilität der Verbindung bei praxisüblicher Aufwandmenge (2.8 kg a.i./ha) und extremen Niederschlagsbedingungen (200 mm/48 h) in vier Böden. Die Ergebnisse zeigten, daß der Wirkstoff - genau wie in ähnlichen Versickerungsversuchen von BRUMHARD et al. (1987) und KUBIAK (1986) - in der 0-10 cm-Bodenschicht festgehalten wird. Auch nach Dauerberegnung von 100 mm/d über 5 Tage wurde der Wirkstoff nicht aus den Bodensäulen ausgewaschen. JARCZYK (1972a) schreibt die geringe Verlagerung besonders der starken Adsorption des Wirkstoffs an die organischen Bodenbestandteile zu, da mit zunehmendem C_{org}-Gehalt eine schwächere Verlagerung beobachtet wurde. In Freiland- und Laborexperimenten mit bepflanzten und unbepflanzten, geschütteten Bodensäulen wurde Methabenzthiazuron auch bei hohen Bewässerungsmengen (bis 750 mm im Laborversuch) nur geringfügig in tiefere Bodenzonen verlagert. Eine Tiefenverlagerung von mehr als 5 cm konnte in keinem Versuch beobachtet werden (SCHMIDT, 1978).
Auch in Freilandlysimeterstudien mit ^{14}C-markiertem Methabenzthiazuron verblieben die Rückstände nahezu vollständig in den oberen 0-15 cm (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1976; KUBIAK, 1986). So wurden von FÜHR und MITTELSTAEDT (1976) 81 % des applizierten [Benzolring-U-^{14}C]Methabenzthiazuron 111 Tage nach der Spritzung in der 0-15 cm-Krumenschicht eines C-armen Lößbodens nachgewiesen und auch bei KUBIAK (1986)

verblieben die ^{14}C-Rückstände in einer Parabraunerde fast vollständig in dieser Bodenzone. Erst durch die Bodenbearbeitung fand eine Einmischung in den gesamten Krumenhorizont statt. Im Sickerwasser wurden nach 6-16 Monaten <0.1 % der applizierten Radioaktivität gemessen (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1976; KUBIAK, 1986).
In einem 10jährigen Lysimeterversuch (1977-1987) mit mehrfacher praxisgerechter Anwendung von TRIBUNIL waren die Sickerwasserproben der bepflanzten Lysimeter stets frei von Wirkstoffrückständen (JARCZYK, 1987). Unter den extrem ungünstigen Bedingungen einer Brache wurden dagegen in einigen Jahren geringe Rückstände im Sickerwasser nachgewiesen, wobei Methabenzthiazuron jährlich 1-2mal entsprechend 1-2 kg a.i./ha angewendet wurde. Die Jahresdurchschnittskonzentrationen lagen bei 0.7-6.4 μg/l (JARCZYK, 1987).
Aus Rückstandsuntersuchungen von Methabenzthiazuron im Bodenprofil (0-90 cm) und Brunnenwasser (6 u. 48 m Tiefe) nach langjähriger Anwendung der Wirksubstanz auf zwei intensiv landwirtschaftlich genutzten Flächen ist ersichtlich, daß Wirkstoffrückstände von unter 100 μg/kg gleichmäßig im Bearbeitungshorizont (0-30 cm) verteilt waren und in Mischproben der Bodenschicht 30-60 cm nur noch Spuren von ca. 10 μg/kg analysiert werden konnten (PESTEMER, 1988). Im Grundwasser aus unterschiedlicher Tiefe (s.o.) war kein Wirkstoff nachweisbar. Die zitierten Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß der Wirkstoff bei sachgemäßer Anwendung nicht tief in das Bodenprofil eindringt und das Auftreten von Wirkstoffrückständen im Grundwasser weitgehend unwahrscheinlich ist.

Die Gesamtaufnahme von ^{14}C-Aktivität durch nachauflauf-behandelte Getreidekulturen lag im Bereich von 1.7-3.5 % der applizierten Radioaktivität (FÜHR, 1975; FÜHR und MITTELSTAEDT, 1976; HANSPER, 1986). Die Aufnahme von ^{14}C-Rückständen aus dem Boden durch Folgekulturen (Roggen, Möhren, Wintergerste) reduzierte sich auf 0.2-0.8 %. In den behandelten Kulturen konnte Methabenzthiazuron von HANSPER (1986) in keinem Fall und von FÜHR und MITTELSTAEDT (1976) nur in Spuren im Stroh nachgewiesen werden, jedoch nicht mehr in den Nachbaukulturen. KERPEN und SCHLESER (1977) wiesen in diesem Zusammenhang darauf hin, daß die durch tiefes Pflügen bedingte Verteilung des Wirkstoffs zum einen die MBT-Konzentration im Boden herabsetzt und zum anderen auch die relativ höhere Adsorption zu einer stärkeren Inaktivierung der Wirkstoffrückstände führt. In sehr ausführlicher Form berichteten VAN HIMME et al. (1989) und SCHMIDT (1986) über Phytotoxizitätserscheinungen bei Hauptkulturen und nachgebauten Haupt- oder Zwischenfrüchten nach Applikation von Methabenzthiazuron in langjährigen, umfangreichen Felduntersuchungen. Dabei kam es in einigen Jahren und Kulturen zu leichten bis schweren Ertragsdepressionen. In 5 von 10 Jahren wurden an nachgebautem Raps oder Herbstrübsen als Zwischenfrüchte nach vorhergehender Frühjahrsanwendung von Methabenzthiazuron deutliche Pflanzenschäden beobachtet und zwar hauptsächlich in Jahren mit längeren Trockenperioden (SCHMIDT, 1986). In Abhängigkeit von Lufttempe-

ratur und Niederschlägen und den daraus resultierenden Folgen für die mikrobielle Aktivität sowie in Abhängigkeit von der Textur führte Methabenzthiazuron zu unterschiedlich stark ausgeprägten Schäden an Nachbaukulturen (21 getestete Kulturarten), die 4-5 Monate nach einer Herbst- oder Frühjahrsapplikation gepflanzt wurden (VAN HIMME et al., 1989). So reagierte in Abhängigkeit von den oben genannten Faktoren dieselbe Kulturpflanze mit "tolerant" bis "extrem sensibel".
PESTEMER und AUSPURG (1987) kombinierten ein Abbausimulationsmodell von WALKER und BARNES (1981) mit Berechnungen des prozentual pflanzenverfügbaren Wirkstoffanteils im Boden sowie mit zuvor ermittelten Dosis-Wirkungs-Beziehungen zwischen den Herbiziden Metribuzin und Methabenzthiazuron und verschiedenen Kulturpflanzen. Anhand der genannten Wirkstoffe demonstrierten PESTEMER und AUSPURG (1987), daß sich aus dieser Vorgehensweise sowohl die Inaktivierungszeiten für die einzelnen Herbizide als auch ihre Phytotoxizität gegenüber Folgekulturen für eine praktische Anwendung hinreichend genau ableiten lassen.

Die von KLOSKOWSKI und FÜHR (1987b, 1988) und FÜHR und MITTELSTAEDT (1980) untersuchte Bioverfügbarkeit von gealterten und gebundenen Rückständen aus Lysimeterexperimenten war auch im Fall von Methabenzthiazuron äußerst gering. In Mikroökosystemversuchen nahmen Maispflanzen nach vorangehender 111-140tägiger Alterung des Wirkstoffs in 4 Wochen maximal 0.36 % der applizierten Radioaktivität aus der Fraktion der gebundenen Rückstände durch die Wurzeln auf. Im Gegensatz zu Ergebnissen aus gleichen Versuchen mit Metamitron, Simazin und Anilazin (KLOSKOWSKI und FÜHR, 1987b u. 1988) konnte Methabenzthiazuron in unveränderter Form in den Pflanzenextrakten gaschromatographisch nachgewiesen werden. Dieser Anteil lag bei ca. 20-30 % der insgesamt in den Maissprossen gefundenen ^{14}C-Aktivität (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1980; KLOSKOWSKI und FÜHR, 1987b u. 1988). Ergebnisse von FÜHR et al. (1977) aus Inkubationsversuchen mit zwei Melanin-produzierenden bodenbürtigen Pilzen deuten darauf hin, daß die Bildung nichtextrahierbarer Rückstände im Boden eher auf starke Adsorption an die organische Substanz als auf einen Einbau des Wirkstoffs in die organischen Bodenbestandteile zurückzuführen ist. Diese Annahme wird gestützt durch den Befund, daß Methabenzthiazuron wiederholt aus der Fulvosäurefraktion der organischen Substanz extrahiert wurde und dabei ca. 30 % der in den Fulvosäuren gebundenen Radioaktivität repräsentierte (AZAM et al., 1988; FÜHR und MITTELSTAEDT, 1980; KLOSKOWSKI und FÜHR, 1987b u. 1988). Der Boden war zuvor erschöpfend mit organischen Lösungsmitteln extrahiert worden.

In Labor- und Freilandversuchen hatte Methabenzthiazuron in normaler und doppelter Aufwandmenge keinen negativen Einfluß auf die wesentlichen Gruppen von Mikroorganismen im Boden und ihr Zusammenwirken (HUGE, 1970). Diesbezüglich hält HUGE (1970)

die Substanz auch bei langer Anwendung für bedenkenlos. In Kurzzeit-Atmungsmessungen in Labor- und Feldversuchen verzeichnete MALKOMES (1987) für den Wirkstoff in mittleren bis schweren Böden nur eine relativ schwache Hemmwirkung. Ein Einfluß auf bodenbiologische Aktivitäten (Dehydrogenaseaktivität, Strohabbau, Herbizidabbau) war unter Feldbedingungen nicht zu erkennen (MAAS et al., 1986).

Der Verbleib von Methabenzthiazuron in der Umwelt kann auch durch abiotische Prozesse beeinflußt werden: Von MAAS et al. (1988) wurden in Laborversuchen bei 30° C und einer durchschnittlichen Windgeschwindigkeit von 2 m/s MBT-Verflüchtigungsraten in Höhe von 30 % in 24 h aus wäßriger Lösung und in Höhe von ca. 7 % in 24 h von einer Bodenoberfläche (lehmiger Schluff, 60 % WK_{max}) gemessen. Die Verflüchtigung von Wirkstoff ist somit eine von mehreren möglichen Ursachen für die wiederholt beobachtete Diskrepanz zwischen ^{14}C-Mineralisierung im Labor und ^{14}C-Verlusten unter Freilandbedingungen (FÜHR, 1975; KUBIAK, 1986). JENSEN-KORTE et al. (1987) zeigten, daß in Gewässern in Abhängigkeit vom Gehalt an Huminstoffen auch der Photoabbau von MBT-Rückständen von Bedeutung sein kann. Während ohne Zusatz von Huminsäuren kein Photoabbau in wäßriger Lösung stattfand, wurden durch Zusatz von 10 bzw. 100 mg Huminsäuren/l Halbwertszeiten von 91.2 bzw. 21.9 h gemessen. Demnach findet ein indirekter Photoabbau des Wirkstoffs statt, bei dem die Huminstoffe die UV-Strahlung absorbieren und als indirekte Energieüberträger fungieren (JENSEN-KORTE et al., 1987).
Treten MBT-Rückstände in bedenklicher Konzentration im Rohwasser für die Trinkwassernutzung auf, so stellt nach MAASFELD und KETTRUP (1980) die Aktivkohlebehandlung die sicherste bzw. effektivste Aufbereitungsmethode dar. Bei einer Langsamsandfiltration oder durch Chlorierung in realistischer Konzentration konnten sie keine Wirkstoffeliminierung feststellen.

3. MATERIAL UND METHODEN

3.1 Böden

Die wesentlichen Kennwerte der in den verschiedenen Untersuchungen eingesetzten Böden sind in Tab. 3 aufgeführt. Bei dem in den Lysimetern verwendeten Versuchsboden handelt es sich um eine Parabraunerde aus Löß. Sie stammt von einem ackerbaulich genutzten Schlag aus Merzenhausen nahe Jülich und wurde als Referenzboden, jeweils feldfrisch entnommen, auch in alle Laborversuche einbezogen. Das Profil der Parabraunerde zeichnet sich durch eine große Homogenität bis zu einer aufgegrabenen Tiefe von 2.20 m aus, d.h. im Unterboden sind keine nennenswerten Veränderungen in den physikalischen und strukturellen Eigenschaften gegenüber dem A_p-Horizont festzustellen (PÜTZ et al., 1988).
Bei dem Standardboden 2.1 handelt es sich um einen von der LUFA Speyer zu beziehenden schwach humosen Sand mit vorgegebener Zusammensetzung (0.25-0.75 % C_{org}, 10 % Korngrößen <20 μm, pH 5.5-7.5; BBA 1986b). Von der BBA wird er neben zwei weiteren Standardböden als Versuchsboden für die Prüfung des Abbau- und Versickerungsverhaltens von Pflanzenschutzmitteln vorgeschrieben. Der Standardboden 2.1 wurde von Dr. Spiteller (Bayer AG) zur Verfügung gestellt. Im Pflanzenschutzzentrum Monheim wird der Boden zur Aufrechterhaltung der biologischen Aktivität in großen Holzkästen unter Grasbewuchs gelagert. Die in Tab. 3 aufgeführten Biomassegehalte wurden zu Beginn der "aged leaching"-Studie von Dr. Anderson (Bayer AG, Institut für Ökobiologie, Pflanzenschutzzentrum Monheim) nach der Methode von ANDERSON und DOMSCH (1978) an feldfrischem Boden ermittelt. Die maximale Wasserkapazität (WK_{max}) wurde in Anlehnung an SCHLICHTING und BLUME (1966) bestimmt. Die übrigen Kennwerte sind Analysenergebnisse der LUFA Bonn.
Bei der Verrechnung der in verschiedenen Bodenschichten der Lysimeter gemessenen Radioaktivitätskonzentrationen wurden folgende Dichten zugrunde gelegt:

0 - 10 cm	1.25 g/cm^3
10 - 20 cm	1.40 g/cm^3
20 - 30 cm	1.40 g/cm^3
30 - 40 cm	1.40 g/cm^3
40 - 60 cm	1.50 g/cm^3
60 - 80 cm	1.50 g/cm^3
80 - 100 cm	1.60 g/cm^3

3.2 Versuchssysteme und -durchführung

3.2.1 Lysimeterversuche

Die Anlage dieser Versuche wurde ausführlich von HANSPER (1986) und KUBIAK (1986) beschrieben. Deshalb wird in den folgenden Kapiteln nur soviel an Erläuterungen wieder

Tab. 3: Physikalische und chemische Kennwerte der in den Lysimeter-, Versickerungs- und Adsorptions-/Desorptionsversuchen eingesetzten Böden.

	Parabraunerde Merzenhausen (A_p, 0-38 cm)	Parabraunerde Merzenhausen (B_{t3}, 98-119 cm)	Standardboden 2.1 LUFA Speyer	Braunerde Lobberich/Ndrh. (A_p, 0-35 cm)	Tonboden LUFA Speyer	Lehmboden Kansas City/USA
Bodenart	tU	tU	S	sU	stL	sL
pH_{KCl}	7.1	6.7	5.8	5.5	7.4	6.3
C_{org} %	1.1	0.3	0.6	0.8	0.9	1.5
Gesamt-N %	0.09	0.03	0.04	0.08	0.08	0.11
Biomasse: mikrobieller C/kg Boden (TM) [mg]	235.0		131.0			
S-Wert [mval/100g]	9.7	10.9	2.3	4.4	22.5	13.1
T-Wert [mval/100g]	10.4	11.5	4.0	8.5	23.0	16.0
Ton (<2 µm) %	11.1	19.2	1.4	7.7	37.2	16.4
Schluff (2-63 µm) %	82.7	79.1	9.2	57.5	44.1	36.9
Sand (63-2000 µm) %	6.2	1.7	89.4	34.8	18.7	46.7
max. Wasserkapazität [g/100g] (WK_{max})	47.0	53.0	34.0			

holt, wie zum Verständnis der hier vorgestellten Folgeexperimente notwendig ist. Aufgrund der veränderten Fragestellungen an diese 1983 bzw. 1984 begonnenen Versuche wird die Lysimeterbauweise detaillierter beschrieben, da diese von Bedeutung für die Interpretation und Bewertung der gewonnen Ergebnisse ist.
Nach der Weizenernte im Herbst 1984 wurden - mit Ausnahme des MBT-Lysimeters mit der hohen spezifischen Wirkstoffmarkierung (Lysimeter M3mCi, Tab. 4b) - alle vorhandenen Versuchseinheiten mit 40 cm tiefen Hart-PVC-Platten in zwei gleich große Teilflächen (0.25 bzw. 0.5 m^2) unterteilt. In den folgenden Versuchsjahren wurde dann auf jeweils einem Teilstück untersucht, inwieweit die jährliche Einarbeitung der Ernterückstände das Langzeitverhalten der beiden Wirkstoffe im Boden beeinflußt.
1985 wurde aus den MAT- und MBT-Versuchen jeweils ein 0.5 m^2-Lysimeter für spezielle Untersuchungen zur Bioverfügbarkeit gebundener Rückstände genutzt (KLOSKOWSKI und FÜHR, 1987a und 1987b). Die verbliebenen Versuchseinheiten sind in den Tabellen 4a und 4b aufgeführt. Der Lysimeterboden war in allen Fällen derselben Parabraunerde-Parzelle in Merzenhausen/Jülich entnommen worden.
Eine statistische Untersuchung auf Unterschiede zwischen den Aufwandmengen konnte weder für MAT- noch für den MBT-Lysimeterversuch vorgenommen werden, da maximal nur zwei Wiederholungen pro Aufwandmenge zur Verfügung standen. Waren keine Unterschiede zwischen den Aufwandmengen zu erkennen, so wurden die Varianten mit und ohne Stroh- bzw. Zuckerrübenblattdüngung mit Hilfe des t-Tests statistisch ausgewertet.

3.2.1.1 Lysimetertypen

In den Untersuchungen mit [3-^{14}C]Metamitron wurden ein Lysimeter mit 1 m^2 Oberfläche und 45 cm tief eingefülltem Krumenboden eingesetzt (Abb. 1a, Tab. 4a) sowie vier 0.5 m^2-Lysimeter mit 85 cm tiefen, ungestört entnommenen Bodenkernen (Abb. 1b, Tab. 4a). Seitenwände und Bodenplatte des 1 m^2-Lysimeters waren aus 6 mm dicken Hart-PVC-Platten gefertigt. Auf die Bodenplatte wurde vor Einfüllen des Krumenbodens 5 cm Kies geschichtet. In der Mitte des Lysimeters war ein Kontrollzylinder mit einer Oberfläche von 400 cm^2 eingelassen (FÜHR et al., 1976; STEFFENS und WIENEKE, 1978). Die darin wachsenden Pflanzen dienten dazu, von den oberirdischen Pflanzenteilen assimiliertes $^{14}CO_2$ und eventuell ad- oder absorbierte flüchtige ^{14}C-markierte Verbindungen zu erfassen, die durch Abbau des ^{14}C-markierten Metamitron im Boden entstehen und durch Gasaustausch in die Atmosphäre gelangen konnten.
Die quadratischen 0.5 m^2-Monolithe waren von einem Zylinder aus 5 mm starkem Edelstahl eingefaßt und standen mit der Basisfläche auf einem Kiesbett in einer Edelstahlwanne (Abb. 1b). Bei beiden Bautypen wurde das Perkolat an der Bodenwanne durch einen Auslauf in Hart-PVC-Kanistern aufgefangen (Abb. 1a und 1b). Alle fünf Lysimeter waren oberirdisch im Freigelände des Instituts für Radioagronomie aufgestellt. Zur Minimierung

Abb. 1a: Oberirdisch aufgestelltes Lysimeter mit ungestörtem Bodenprofil.

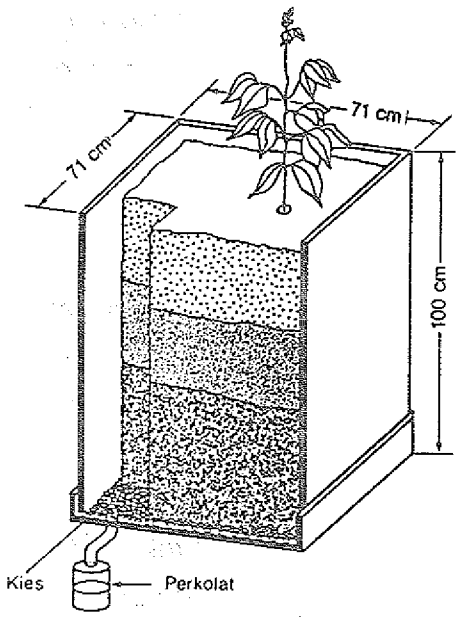


Abb. 1b: Lysimeter mit eingefülltem Krumenboden. Maßangaben in mm.

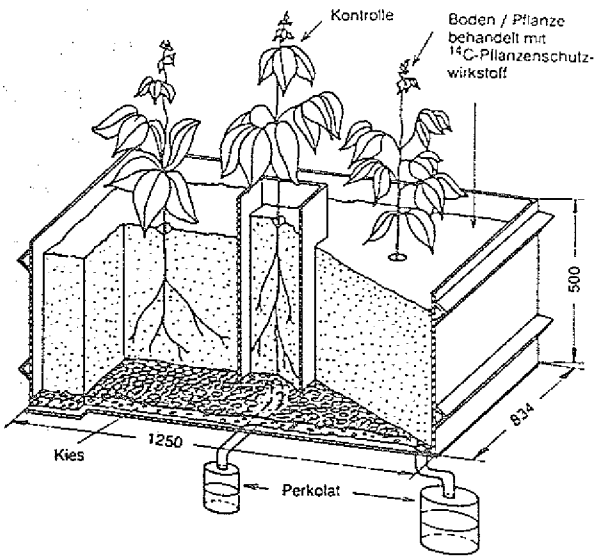
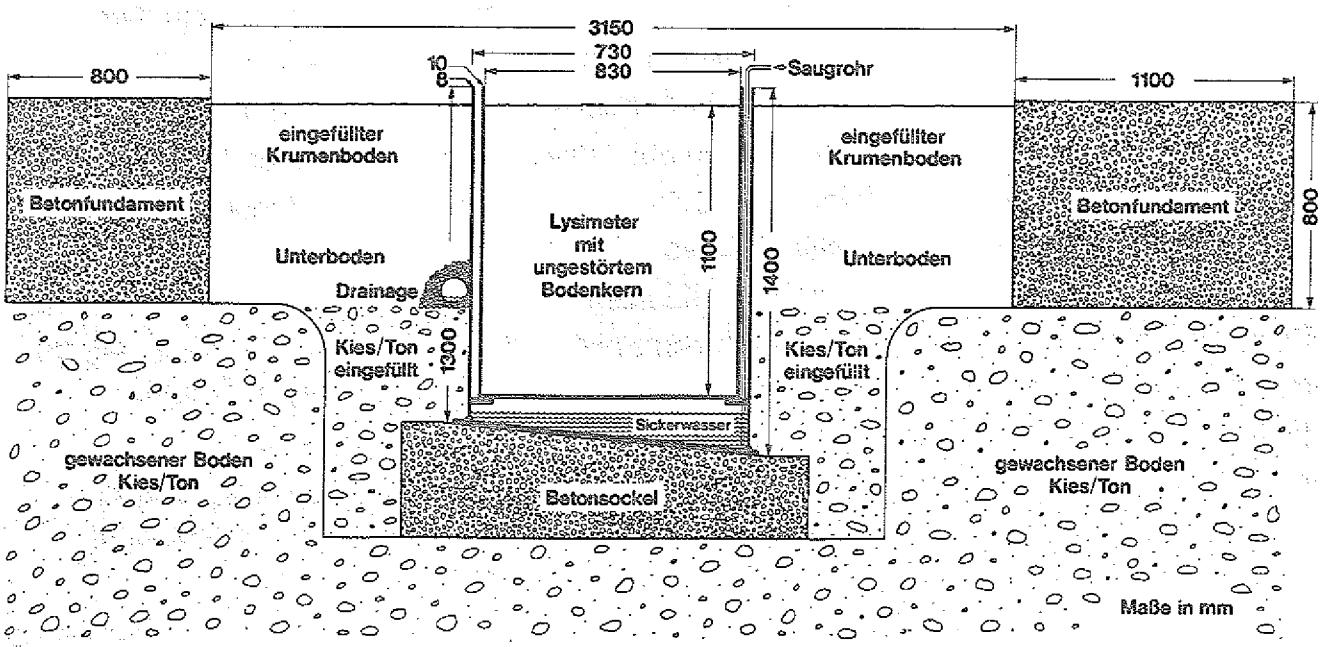


Abb. 1c: Querschnitt durch die Lysimeteranlage mit versenktem Bodenmonolith. Maßangaben in mm.



des Einflusses schwankender Lufttemperaturen auf den Boden waren sie mit einem 5 cm dicken Isoliermantel aus Styropor und einem 1 mm dicken Blechmantel umgeben.
In die Untersuchungen mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron wurde ebenfalls ein 1 m^2-Lysimeter der oben beschriebenen Bauart einbezogen (Abb. 1a, Tab. 4b). Zusätzlich standen fünf 0.5 m^2-Lysimeter mit 110 cm tiefen, ungestört entnommenen Bodenkernen zur Verfügung (Tab. 4b), an deren Basis ein Lochboden angeschraubt war. Dieser enthielt 16 Bohrungen à 2 cm Durchmesser, durch die das Sickerwasser austrat. Jeweils fünf dieser aus Edelstahl gefertigten Lysimeter standen versenkt in fest installierten Sicherheitsbehältern (Edelstahl) innerhalb einer Feldparzelle (3x10 m), die als Kontrollfläche diente (FÜHR und STEFFENS, 1985; Abb. 1c). Das Sickerwasser sammelte sich am Boden des Außenbehälters und wurde durch ein Kupferrohr abgesaugt, welches dauerhaft zwischen Lysimetermantel und Auffangbehälter angebracht war (Abb. 1c). Im übrigen war dieser Zwischenraum mit Polyurethanschaum ausgefüllt, um eine Kontamination des Sickerwassers durch Bodenpartikel und Regenwasser auszuschließen.

3.2.1.2 Eingesetzte Wirkstoff- und Radioaktivitätsmengen
Am 5. Mai 1983 wurde [3-^{14}C]Metamitron als formulierte Suspension im Vorauflauf zu Zuckerrüben in zwei Aufwandmengen, entprechend 5 kg und 10 kg GOLTIX/ha, auf die Lysimeter ausgebracht. Die Nachauflaufspritzung von [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron, formuliert als TRIBUNIL, erfolgte am 11. April 1984 in Aufwandmengen von 2 kg und 4 kg TRIBUNIL/ha. Zu diesem Zeitpunkt befand sich der Winterweizen im 3- bis 4-Blattstadium. Die Kenndaten der Versuchseinheiten sind in den Tabellen 4a und 4b präsentiert. Schon zu Versuchsbeginn war vorgesehen, wenigstens in einem Lysimeter das Langzeitverhalten des Wirkstoffs Methabenzthiazuron zu studieren. Im Lysimeter M3mCi wurde der Wirkstoff deshalb mit 3- bzw. 6fach höherer spezifischer Radioaktivität eingesetzt.

3.2.1.3 Pflanzenmaterial, Saat- und Probenahmetermine
Die in den Jahren 1986-88 angepflanzten Kulturarten mit den Angaben zur Saat stehen in Tab. 5. Die Anbaufolge stellt die unmittelbare Fortsetzung der von HANSPER und KUBIAK 1983 begonnenen Rheinischen Fruchtfolge Zuckerrüben-Winterweizen-Wintergerste dar. Die gewählten Reihen- und Pflanzenabstände entsprechen mit Ausnahme der Zuckerrübensaat den praxisüblichen Ablageweiten. Die Zuckerrüben wurden mit drei Pillen pro Pflanzstelle im Abstand von 1 cm zueinander abgelegt, um das Fehlstellenrisiko auszuschließen. Im 4-Blattstadium wurde dann vereinzelt.
Während der ca. 8wöchigen Trockenheit im Sommer 1986 wurden die oberirdisch stehenden Lysimeter zwischen dem 25. Juni und 15. August mit insgesamt 125 mm zusätzlich beregnet. Die Gesamtregenmenge wurde mit einer über den Behältern fest installierten Beregnungsanlage in 20 Einzelgaben à 5 oder 10 mm verabreicht. Die in der Parzelle integrierten und versenkt installierten Lysimeter wurden prophylaktisch nur einmalig am

Tab. 4a: Vorauflaufspritzung von [3-^{14}C]Metamitron zu Zuckerrüben am 5.5.1983: Eingesetzte Wirkstoff- und Radioaktivitätsmengen.

Lysimeter-Nr.*	Ober-fläche [m^2]	Profil-tiefe [cm]	Boden-zustand	Aufstellung	Kontrolle	Aufwandmenge an Goltix [kg/ha]	Applizierter Wirkstoff [mg]	Applizierte ^{14}C-Aktivität [kBq]	Spezif. Radioakt. des Wirkstoffs [kBq/mg]
B05 (B1)	1.0	45	eingefüllt	oberirdisch	Kontrollzylinder	5	338.5	27249.4	80.5
C051 (B2)	0.5	85	ungestört	oberirdisch	keine	5	168.3	15469.9	91.9
C052 (B3)	0.5	85	ungestört	oberirdisch	keine	5	168.9	15539.8	92.0
C101 (B4)	0.5	85	ungestört	oberirdisch	keine	10	334.9	15409.6	46.0

* in ( ) die von HANSPER (1986) und KUBIAK (1986) verwendete Bezeichnung der Versuchseinheiten

Tab. 4b: Nachauflaufspritzung von [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron zu Winterweizen am 11.4.1984: Eingesetzte Wirkstoff- und Radioaktivitätsmengen.

Lysimeter-Nr.*	Ober-fläche [m^2]	Profil-tiefe [cm]	Boden-zustand	Aufstellung	Kontrolle	Aufwandmenge an Tribunil [kg/ha]	Applizierter Wirkstoff [mg]	Applizierte ^{14}C-Aktivität [kBq]	Spezif. Radioakt. des Wirkstoffs [kBq/mg]
X02 (L1)	1.0	45	eingefüllt	oberirdisch	Kontrollzylinder	2	136.8	36445.2	266.4
M021 (L2)	0.5	110	ungestört	versenkt	Parzelle	2	68.3	18203.6	266.5
M022 (L3)	0.5	110	ungestört	versenkt	Parzelle	2	67.9	18093.0	266.5
M041 (L4)	0.5	110	ungestört	versenkt	Parzelle	4	136.4	18167.4	133.2
M3mCi (L6)	0.5	110	ungestört	versenkt	Parzelle	4	137.6	109815.7	798.1

* in ( ) die von HANSPER (1986) und KUBIAK (1986) verwendete Bezeichnung der Versuchseinheiten

2.7.1986 mit 12 mm beregnet. Trotz der lang anhaltenden Trockenheit kam es in diesen Versuchseinheiten nicht zur völligen Erschöpfung des Bodenwasservorrats, denn - vergleichbar mit der Feldsituation - erholten sich die Pflanzen während der Nacht stets von den am Tage auftretenden typischen Welkeerscheinungen. In diesem Verhalten zeigte sich deutlich die Überlegenheit des neuen Versuchssystems gegenüber den oberirdisch aufgestellten Lysimeter-Varianten, in denen die Zuckerrüben ohne Zusatzberegnung nicht hätten überstehen können.

Tab. 5: In den Lysimeterversuchen mit [3-^{14}C]Metamitron und [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron angebaute Kulturarten von 1986 - 1988.

	Zuckerrüben 1986	Winterweizen 1986/87	Sommerweizen 1987	Wintergerste 1987/88
Sorte	Regina	Sperber	Turbo	Sonja
Aussaat	30.4.86	13.11.86	13.4.87	2.10.87
Saatstärke	24 Pillen/m^2	420 Körner/m^2	450 Körner/m^2	300 Körner/m^2
Reihenabstand	36^a / 42^b cm	12 cm	12 cm	12 cm
Ablageweite	36^a / 31^b cm	2 cm	2 cm	2.5 cm
Reihen/Lys.	2	6^a / 10^b	6^a / 10^b	6^a / 10^b
Saattiefe	2 cm	2-3 cm	2-3 cm	2-3 cm
Erntetermin	10.10.86	25.8.87	31.8.87	27.7.88

^{a} 0.5 m^2-Lysimeter ^{b} 1 m^2-Lysimeter

Aufgrund der starken Auswinterung des Winterweizens in den 1 m^2-Lysimetern B05 und X02 war im Frühjahr 1987 die Neuansaat von Sommerweizen erforderlich. Sämtliche Saat-, Ernte- und Bodenprobenahmetermine vom Anwendungsjahr der Herbizide bis zum Versuchsende in 1988 sind in Tab. 6 aufgeführt. Das Datum der Bodenentnahme ist dabei stets Bezugstermin zur Festlegung der "Tage nach Applikation" und wird fortan als einheitlicher Probenahmetermin jeweils für Pflanzen und Boden zitiert, obwohl die Pflanzenernte meist einige Tage vor dem Termin der Bodenprobenahme erfolgte.

3.2.1.4 Pflege, Düngung und Pflanzenschutz

Alle pflanzenbaulichen Maßnahmen wurden nach der "guten landwirtschaftlichen Praxis" in Absprache mit Herrn Weitz, dem Landwirt aus Merzenhausen, durchgeführt, von dessen Schlag die Lysimeterböden entnommen wurden. Dabei diente diese Feldparzelle als Referenzfläche. Zeitliche Verzögerungen von wenigen Tagen ließen sich bei der Umsetzung der vom Landwirt getroffenen Maßnahmen teilweise ebensowenig vermeiden wie ergänzende Pflanzenschutzmaßnahmen. Letztere waren wegen der unterschiedlichen Standortverhält-

Tab. 6: Saat-, Ernte- und Bodenprobenahmetermine in den Lysimeterversuchen mit [3-^{14}C]Metamitron und [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron.

Maßnahme	Kultur	Datum	Tage nach der Applikation MAT-Versuch	MBT-Versuch
Saat	Zuckerrüben	29.04.83		
^{14}C-MAT-Applikation		5.05.83		
Ernte		12.10.83		
Bodenentnahme		**12.10.83**	**160**	
Saat	Winterweizen	15.11.83		
^{14}C-MBT-Applikation		11.04.84		
Ernte		22.08.84		
Bodenentnahme		**25.08.84**	**472**	**133**
Saat	Wintergerste	5.10.84		
1. Bodenentnahme		**24.04.85**	**713**	**374**
Ernte		26.07.85		
2. Bodenentnahme		**3.08.85**	**810**	**471**
Saat	Zuckerrüben	30.04.86		
Ernte		10.10.86		
Bodenentnahme		**10.10.86**	**1243**	**912**
Saat	Winterweizen	13.11.86		
Ernte		31.08.87		
Saat	Sommerweizen	13.04.87		
Ernte		25.08.87		
Bodenentnahme		**2.09.87**	**1570**	**1239**
Saat	Wintergerste	2.10.87		
Ernte		27.07.88		
Bodenentnahme		**28.07.88**	**1889**	**1591**
gesamte Versuchsdauer			63 Monate	52 Monate

nisse notwendig (Freigelände des Instituts in geschützter Waldlage) und betrafen speziell die Mehltaubekämpfung. Da einerseits bei diesen Untersuchungen die Absicht bestand, die Feldsituation zu simulieren und andererseits das Verhalten von Pflanzenschutzwirkstoffen in einem Agrarökosystem nicht losgelöst gesehen werden kann von den pflanzenbaulichen Maßnahmen und Eingriffen (FÜHR, 1984), sind die Düngungs- und Pflanzenschutzmaßnahmen aus den Jahren 1986-88 in Tab. 7 chronologisch aufgelistet.
Zwischen der Bodenprobenahme und der nächsten Aussaat wurde in den oberirdisch aufgestellten Lysimetern mit einem Klappspaten 20-25 cm tief, und in den versenkt installierten Lysimetern wurde mit einem Feldspaten 25-30 cm tief umgegraben. Bei dieser Gelegenheit wurde bei den Varianten mit Düngung von Ernterückständen inaktives Zuckerrübenblatt oder Stroh, entsprechend den praxisüblichen Aufwandmengen (60 dt/ha Stroh oder 600 dt/ha Zuckerrübenblatt), in den Boden eingearbeitet.

3.2.1.5 Probenahme und Probenaufbereitung

3.2.1.5.1 Zuckerrüben

Generell wurden bei einer Ernte die Pflanzen der Lysimeter komplett geerntet und aufgearbeitet.
Die Zuckerrübenpflanzen wurden vorsichtig aus dem Boden gedreht. Mit Spatel und Bürste wurde gründlich der anhaftende Boden entfernt, mit einem Messer die Blätter vom Rübenkörper abgetrennt und die Rüben gut abgewaschen und abgetrocknet. Von beiden Fraktionen wurde dann das Frischgewicht bestimmt. Rübenkörper und Blätter wurden anschließend in ca. 3 cm-Stücke zerschnitten und eingefroren (-18 °C). Aus der Kontrollparzelle wurden acht Rüben entnommen und in gleicher Weise verarbeitet.
Die Radioaktivitätsmessung im Pflanzenmaterial erfolgte nach Gefriertrocknen (WKF Gefriertrockenanlage, Typ L2), Trockenmassebestimmung und Mahlen (Moulinette, Fa. Moulinex) von Teilproben durch Veraschung von 500 mg-Aliquoten (3.2.4.1, S. 46). Extraktionen wurden wegen der geringen ^{14}C-Gehalte nicht mehr durchgeführt.

3.2.1.5.2 Getreide

Bei der Ernte wurden die Halme ca. 10 cm über dem Boden abgeschnitten, in die Fraktionen Korn, Ährenspindel/Spreu und Stroh unterteilt und die Frischgewichte festgehalten. Aus der Kontrollparzelle wurden je 40 Halme vom äußeren Rand der Parzelle (Bezeichnung "Kontrollparzelle außen") und aus dem unmittelbar an die Lysimeter angrenzenden Bereich (Bezeichnung "Kontrollparzelle innen") entnommen. Nach Trocknung der Fraktionen bei 40 °C und anschließender Erfassung der Trockensubstanzgehalte wurde das Stroh mittels einer Schlagrotormühle (Fa. Retsch, Typ SR3) zerkleinert und homogenisiert (<0.5 mm), das Korn dagegen mit einer handelsüblichen Kaffeemühle (Fa. Krups) und die Spreu mit

Tab. 7: Düngungs- und Pflanzenschutzmaßnahmen in den Lysimeterversuchen mit [3-^{14}C]Metamitron und [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron in den Jahren 1986 - 1988.

Pflegemaßnahme	Datum	Dünger / Präparate
Grunddüngung	Sept. 85	6.25 dt/ha Tripelphosphat, 9 dt/ha 50er Kali
Kalkung	5.11.85	16 dt/ha Branntkalk (mit Mg)
N-Düngung	25.04.86	400 l/ha Ammonnitrat-Harnstofflösung (AHL)
Zuckerrübensaat	30.04.86	behandelt mit Thiram (TMTD) und Curaterr
Unkrautbekämpfung	30.04.86	1 l/ha Ro-Neet (VS), 830 g/ha Merpelan AZ (VA, Bandspritzung)
Unkrautbekämpfung	23.05.86	1 l/ha Betanal, 0.5 l/ha Tramat (Bandspritzung)
Unkrautbekämpfung	10.06.86	1.5 kg/ha Goltix, 1 l/ha Oleo (Bandspritzung)
Winterweizensaat (WW)	13.11.86	Panoctin Universal Feuchtbeize
N-Düngung im WW	12.03.87	200 kg/ha Kalkammonsalpeter (KAS)
Sommerweizensaat (SW)	13.04.87	Arbosan Universal Feuchtbeize
N-Düngung, Unkrautbekämpfung und Halmverkürzung im WW	29.04.87	50 l/ha AHL, 35 g/ha Gropper und 1.5 l/ha Cycocel (CCC)
Fungizidbehandlung im WW	6.05.87	0.5 l/ha Desmel
Unkrautbekämpfung im SW	25.05.87	1.5 kg/ha Arelon
Fungizidbehandlung im WW	1.06.87	1 kg/ha Bayleton (in versenkten Lysimetern)
N-Düngung, Fungizidbehandlung u. Halmverkürzung im WW u. SW	3.06.87	50 l/ha AHL, 300 g/ha Stempor, 1 kg/ha Netzschwefel und 0.5 l/ha CCC
Unkraut- und Fungizid-behandlung im WW	15.06.87	1.5 l/ha U 46 M, 0.5 l/ha Desmel und 1 kg/ha Netzschwefel
N-Düngung im SW	15.06.87	50 l/ha AHL
Pilz- und Schädlings-bekämpfung im WW	29.06.87	0.3 l/ha Desmel, 0.5 l/ha Corbel, 200 g/ha Stempor und 0.6 l/ha Dimecron 20
Schädlingsbekämpfung im SW und WW	15.07.87	0.5 l/ha Metasystox
Strohdüngung	18.09.87	60 dt/ha Stroh, 80 l/ha AHL (N-Ausgleichsdg.)
Wintergerstensaat	2.10.87	Baytan Universal Feuchtbeize
Unkrautbekämpfung	2.10.87	3 l/ha Anofex 500 flüssig (VA)
N-Düngung	24.03.88	190 l/ha AHL
Unkraut- und Fungizid-behandlung	11.04.88	4 l/ha Arelon (in versenkten Lysimetern), 1 l/ha Colt und 4 kg/ha Netzschwefel
Unkrautbekämpfung	18.04.88	2 l/ha Arelon (in versenkten Lysimetern)
N-Düngung	10.05.88	230 kg/ha KAS
Fungizidbehandlung	24.05.88	1 l/ha Corbel und 4 kg/ha Netzschwefel (in versenkten Lysimetern)
Pilz- und Schädlings-bekämpfung	16.06.88	1 kg/ha Bayleton, 4 kg/ha Netzschwefel, 0.5 l/ha E 605 Kombi (in oberirdischen Lys.)
Schädlingsbekämpfung	23.06.88	0.5 l/ha E 605 Kombi (in versenkten Lys.)

einer Moulinette gemahlen. Die ^{14}C-Aktivitätsbestimmung erfolgte mit Aliquoten von 300-500 mg. Auch bei diesen Proben unterblieben weitere Analysen.

3.2.1.5.3 Boden

Zur Gewinnung von repräsentativen Durchschnittsproben wurden mit einem Pürckhauer Bohrstock (Innenø 18 mm, Wandstärke 3.5 mm, Fa. Josten) nach dem Zufallsprinzip 7 Bodenkerne/0.25 m^2 bzw 14/0.5 m^2 bis maximal 1 m Tiefe entnommen. Die Bodenkerne wurden in die Bodenschichten 0-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-60, 60-80 und 80-100 cm unterteilt und die Proben gut zerkleinert und gemischt. Jeweils eine Hälfte wurde auf Tabletts ausgebreitet und luftgetrocknet (für die ^{14}C-Bestimmung zwecks Bilanzierung) und die andere Hälfte für die Desorption und Extraktion in Plastikbeuteln verschweißt und im Kühlschrank bei 2 °C gelagert (KUBIAK, 1986).
Die Bohrlöcher wurden mit inaktivem Boden aufgefüllt und gut angedrückt, und zwar bis in 30 cm Tiefe mit Unterboden und bis 20 cm mit Oberboden. Kurze Zeit später erfolgte die ca. 25 cm tiefe Bodenbearbeitung.
Von den Einstichstellen wurden nach der Probenahme die Koordinaten notiert, um bei der nächsten Bodenentnahme den zufälligen Einstich in ein bereits beprobtes Bohrloch zu vermeiden. Aus der Kontrollparzelle wurde stets eine Mischprobe aus acht Bohrkernen bis 20 cm Tiefe entnommen.
In Anbetracht der zunehmenden Durchlöcherung und gestützt auf die gleichbleibenden Analysenergebnisse aus 1986 und 1987 (Tab. 37 und 38, S.116 u. 119) wurde das Lysimeter M3mCi 1988 nicht beprobt. Während in diesem Monolith noch für zwei weitere Jahre das Rückstandsverhalten von Methabenzthiazuron im Boden untersucht werden soll, wurde in den anderen MAT- und MBT-Versuchseinheiten nach der Bodenprobenahme im September 1988 der Versuch beendet.

<u>Extraktion von Metamitron-behandelten Bodenproben:</u>

Zur Untersuchung der Bodenproben aus dem ersten und zweiten Nachbaujahr auf Metamitron und Metaboliten wurde von den Probenahmen August 1984 sowie April und August 1985 (472, 713 und 810 Tage nach Applikation) von allen Lysimetern die Schicht 0-20 cm herangezogen, da sie den größten Teil der noch im Boden vorhandenen Radioaktivität enthielt (Tab. 15). Dazu wurde der bis Februar 1986 lufttrocken gelagerte Boden der Schichten 0-10 und 10-20 cm vereinigt und homogenisiert. Um die Ausgangsradioaktivität zu ermitteln, wurden Aliquote dieser Mischproben verascht und im Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer (LSC) gemessen. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den von KUBIAK (1986) durchgeführten Analysen mit Proben aus dem Applikationsjahr zu gewährleisten, wurde das bei ihm beschriebene Verfahren unverändert übernommen:
Zwei Parallelproben à 100 g Boden wurden in 500 ml-Duranglasflaschen nacheinander 1 h mit 200 ml Aceton und 50 ml deionisiertem Wasser, 1 h mit 250 ml Ethylacetat und 1 h mit

250 ml Chloroform bei 160 Upm auf einem Horizontalschüttler (Fa. Bühler, Typ A2) extrahiert. Die dekantierten klaren Überstände wurden in einem Scheidetrichter vereinigt und nach kurzem Schütteln die organische von der Wasserphase getrennt. Die Wasserphase wurde nach Messung der Radioaktivität verworfen und die organische Phase über Natriumsulfat entwässert. Nach Einengen am Vakuumrotationsverdampfer (Fa. Heidolph, Modell W60 Electronic) bei 40 °C bis zur Trockne wurden die Extrakte zur Untersuchung mittels Radio-Dünnschichtchromatographie (Radio-DC, 3.2.4.2, S. 46) in 1 ml Aceton aufgenommen. Generell wurden die Extrakte bei -18 °C aufbewahrt; dies gilt auch für alle anderen Experimente.
In Erweiterung dieser Methode sollte auch die Einbindung von ^{14}C-markierten Rückständen bzw. Radiokohlenstoff in die verschiedenen Kohlenstofffraktionen im Boden quantifiziert werden. Dazu wurde eine aus der Humuschemie stammende Methode mit Natriumpyrophosphat als Extraktionsmittel genutzt (STEVENSON, 1982). 25 g des mit organischen Lösungsmitteln erschöpfend extrahierten und luftgetrockneten Bodens wurden zweimal 16 h mit 100 ml 0.1 M Na-Pyrophosphat ($Na_4P_2O_7$) bei 160 Upm geschüttelt. Nach Zentrifugieren (WKF Kühlzentrifuge, Typ G50 K, 15 min bei 30000 g) wurden die Extrakte vereinigt und 100 ml davon mit 2.5 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt (ca. pH 1). Nach kurzem Schütteln wurde die Lösung für 20-30 min auf 80-90 °C erwärmt. Durch Zentrifugieren (Fa. Christ, Modell II KS, 15 min bei 5200 g) konnten die entstandenen tiefbraunen Ausflockungen (=Huminsäuren (HS)) von der hellbraunen, aber klaren Lösung (=Fulvosäuren (FS)) quantitativ separiert werden. Die Huminsäurefraktion wurde in 10 ml 0.1 N Natronlauge aufgenommen und im Ultraschallbad gelöst. Von der Fulvo- und Huminsäurefraktion wurden dann Aliquote von 1 bzw. 0.5 ml zur ^{14}C-Messung im LSC abpipettiert.
Der luftgetrocknete Bodenrückstand wurde staubfein gemahlen und Aliquote von 500 mg verascht und im LSC gemessen, um die nicht extrahierte Radioaktivität (=Humin) zu ermitteln.
Die Ergebnisse dieser Untersuchungsreihe (4.1.1.2.2, S.61) führten zu der Entscheidung, die ab 1986 gezogenen Bodenproben nicht weiter zu untersuchen.

Extraktion von Methabenzthiazuron-behandelten Bodenproben

Aus den MBT-Lysimetern (ohne Lys. X02) wurden von den Probenahmen April und August 1985 die Bodenproben der Schicht 0-10 cm und von den Terminen Oktober 1986 und August 1987 die Schicht 0-20 cm zur Analyse herangezogen. Die Extraktionen mit organischen Lösungsmitteln wurden nach der in Kapitel 3.2.2.4.1 beschriebenen Verfahrensweise (KUBIAK, 1986) mit zwei bis drei Parallelproben durchgeführt, jedoch ohne die in 3.2.2.4.1 erwähnte Auftrennung in organische und wäßrige Phase. Analog zu der Vorgehensweise bei den MAT-Proben schloß sich der Lösungsmittelextraktion die Na-Pyrophosphat-Extraktion an (s.o.). Da schon in früheren Arbeiten am Institut für Radioagronomie Methabenz-

thiazuron aus der Fulvosäurefraktion isoliert und identifiziert werden konnte (AZAM et al., 1988; FÜHR et al., 1977; KLOSKOWSKI und FÜHR, 1987a), wurden auch in den vorliegenden Untersuchungen die FS-Lösungen mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion weiter analysiert. Zu diesem Zweck wurden die Volumina der FS-Fraktionen von Parallelproben vereinigt und dreimal mit einem gleich großen Volumen an Chloroform extrahiert. Die mittels Natriumsulfat entwässerten Chloroformphasen wurden am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeengt und die Rückstände in 0.5-1 ml Chloroform aufgenommen und bis zur Radio-DC (3.2.4.2, S. 46) tiefgekühlt aufbewahrt. In den FS-Fraktionen wurde sowohl vor als auch nach der Ausschüttlung der Radioaktivitätsgehalt registriert.

Desorption von Methabenzthiazuron-behandelten Bodenproben

Nicht nur für die Wurzelverfügbarkeit sondern auch für das Versickerungspotential von Wirkstoffen und Umwandlungsprodukten ist ausschlaggebend, wie groß der Anteil der Rückstände ist, der im Zeitverlauf nach einer Applikation in der Bodenlösung verbleibt bzw. im Konzentrationsgleichgewicht mit dieser an Bodenteilchen sorbiert vorliegt. Aufgrund der Persistenz von Methabenzthiazuron im Boden erschienen auch noch für die Probenahmen ab 1986 Desorptionsversuche sinnvoll, verknüpft mit einer Wirkstoffidentifizierung. Die verbesserte analytische Nachweisbarkeit durch die hohe ^{14}C-Markierung des Wirkstoffs im Lysimeter M3mCi (Tab. 4b, S. 24) war hierfür eine wesentliche Voraussetzung.
Die Versuche wurden mit Mischproben der 0-20 cm-Schicht aus Lysimeter M3mCi durchgeführt. Frischer Boden, entsprechend 25 g Trockenmasse, wurde in dreifacher Wiederholung in Edelstahlzentrifugenbecher eingewogen, mit 100 ml 0.01 M $CaCl_2$-Lösung versetzt und für 24 h bei 160 Upm auf einem Horizontalschüttler extrahiert. Anschließend wurden die Proben 15 min bei 30000 g zentrifugiert und direkt aus dem klaren Überstand zwei Aliquote von 5-10 ml zur Radioaktivitätsmessung im LSC abpipettiert. Der Überstand wurde vollständig abdekantiert und durch 100 ml frische 0.01 M $CaCl_2$-Lösung ersetzt. In Abhängigkeit vom ^{14}C-Gehalt der Gleichgewichtslösungen wurde dieser Vorgang 10mal wiederholt. Nach jedem Desorptionsschritt wurden die klaren Überstände der Parallelproben vereinigt und eingefroren. Die luftgetrockneten Bodenrückstände wurden zur Bilanzierung gemahlen und Aliquote von 500 mg verascht.
Die vereinigten Desorptionsphasen (jeweils ca. 300 ml) der ersten fünf Desorptionszyklen wurden mit 1 N HCl auf pH 2 angesäuert und 3mal mit 200 ml Chloroform im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die Extrakte wurden wiederum vereinigt, mit Natriumsulfat entwässert, unter Vakuum bis zur Trockne eingeengt und in 0.5-1 ml Chloroform aufgenommen. Aus den $CaCl_2$-Lösungen wurden vor und nach dem Extrahieren Aliquote im LSC gemessen.

3.2.1.5.4 Sickerwasser

Während in den Versuchsjahren 1983-85 die im Sickerwasser aufgetauchten ^{14}C-Mengen lediglich zur Bilanzierung der wiedergefundenen Radioaktivität erfaßt wurden, beinhaltete die an diese Versuche gestellte neue Fragestellung ein erhebliches Interesse an der Aufklärung und Identifizierung der ausgewaschenen ^{14}C-markierten Verbindungen. Für diese Untersuchungen kam jedoch aus verschiedenen Gründen nur das MBT-Lysimeter mit der hohen spezifischen Radioaktivität des Wirkstoffs in Frage:

- Im Perkolat der MAT-Lysimeter waren die Radioaktivitätskonzentrationen ab 1985 stets zu gering, um weitergehende Analysen durchführen zu können. Abgesehen davon konnten schon 160 Tage nach Applikation des [3-^{14}C]Metamitron weder der Wirkstoff noch Metaboliten aus dem Boden extrahiert und identifiziert werden (KUBIAK, 1986).
- Das Methabenzthiazuron dagegen erwies sich als relativ stabil im Boden. Bis auf das M3mCi-Lysimeter (Tab. 4b, S. 24) waren aber auch bei diesem Wirkstoff die im Sickerwasser gemessenen ^{14}C-Konzentrationen für analytische Zwecke zu gering.

Ab April 1986 wurden große Volumina (bis zu 35 l) an Perkolat von Lys. M3mCi an Laboratorien der Bayer AG übergeben, um die ^{14}C-markierten Verbindungen durch Ultrafiltration aufzukonzentrieren (Ausschlußgrenze: Molekulargewicht <1000) und anschließend zu identifizieren. Mit diesem Verfahren und anschließender massenspektrometrischer Identifizierung konnte in keiner Probe der Wirkstoff oder bekannte Metaboliten oberhalb der Nachweisgrenze von 0.05 μg/l für die Einzelsubstanz nachgewiesen werden. Ab Juli 1987 wurde zur Charakterisierung der ausgewaschenen ^{14}C-Verbindungen ein Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahrens eingesetzt.

Probenahme

In Abhängigkeit von der Niederschlagsverteilung wurde das Perkolat in unregelmäßigen Intervallen aus den Kanistern entleert bzw. aus den Auffangbehältern der versenkten Lysimeter abgepumpt. Routinemäßig wurden das Volumen und der pH-Wert registriert und drei Aliquote von 5-10 ml für die sofortige Radioaktivitätsmessung entnommen. Vom Lysimeter M3mCi wurden zwecks Extraktion jeweils 3 l Perkolat eingefroren, weitere 2 l wurden für die spätestens nach 24 h durchgeführte $^{14}CO_2$-Bestimmung im Kühlschrank bei 2 °C gelagert.

Bestimmung flüchtiger Radioaktivität

Drei Parallelproben von 10 ml Sickerwasser wurden mit wenigen Tropfen 6 N HCl angesäuert (pH 1.5) und über eine Pasteurpipette 30 min mit Sauerstoff ausgeblasen, d. h. ausgestrippt. Im ausgestrippten und im unbehandelten Sickerwasser (je 3 x 10 ml) wurde die Radioaktivität gemessen und durch Differenzrechnung der flüchtige Anteil ermittelt (Methode A). Zur Erfassung des $^{14}CO_2$-Anteils im Sickerwasser wurden zusätzlich zwei Parallelproben von 500 ml in einem geschlossenen System (Rundkolben mit Ein- und Auslaß für Sauerstoff) mit 6 N HCl auf pH 1.5 angesäuert und 45 min mit Sauerstoff ausge-

strippt (Methode B). Dabei wurde das Wasser mit einem Heizpilz auf ca. 60 °C erwärmt. Das freigesetzte $^{14}CO_2$ wurde in zwei nachgeordneten Fallen mit jeweils 25 ml Ethanolamin-Methanol-Gemisch (3:7 v/v) aufgefangen und Aliquote (5-10 ml) mit 10 ml Instant Scintillation Gel[R] gemischt und im LSC gemessen.

Flüssig-Flüssig-Extraktion von Methabenzthiazuron:

1 l Perkolat wurde mit H_2SO_4 konz. auf ca. pH 2 angesäuert und dreimal mit 500 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wurde anschließend auf ihren ^{14}C-Gehalt überprüft und dann verworfen. Die CH_2Cl_2-Phasen wurden vereinigt, über Na_2SO_4 entwässert, am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeengt und in 0.5-1 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Die Wiederfindungsrate für Methabenzthiazuron wurde vorab in Testextraktionen ([^{14}C]Methabenzthiazuron aus deionisiertem Wasser, drei Wiederholungen) mit 98 % ermittelt.

3.2.2 Versickerungsversuche mit frischem und gealtertem Wirkstoff ("aged leaching")

Diese Versuche stellen eine Verknüpfung der beiden BBA-Richtlinien IV, 4-1 (BBA, 1986a) und IV, 4-2 (BBA, 1986b) zur Prüfung des Abbau- und Versickerungsverhaltens von Pflanzenschutzmitteln im Boden dar. Es handelt sich dabei um Laborversuche, bei denen die Wirkstoffe nach Einmischung in Bodenaliquote von 100 g - sowohl frisch als auch nach Alterung im Boden - auf 5x30 cm-Bodensäulen aufgebracht und mit einer 200 mm Niederschlag entsprechenden Wassermenge über 48 h beregnet werden. Die Wirkstoffalterung in den 100 g-Bodenansätzen geschieht dabei in einem Abbauversuch unter kontrollierten Bedingungen. In der vorliegenden Arbeit wurden diese Experimente sowohl für Metamitron als auch für Methabenzthiazuron parallel mit der Parabraunerde aus Merzenhausen und dem BBA-Standardboden 2.1 durchgeführt. Die Kennwerte dieser Böden sind Tab. 3 zu entnehmen.
Als zusätzliche Variante wurde dieser Versuch auch mit Bodenproben mit natürlich gealterten [^{14}C]Methabenzthiazuron-Rückständen aus dem Lysimeterversuch (Lysimeter M3mCi) durchgeführt.

3.2.2.1 Eingesetzte Wirkstoff- und Radioaktivitätsmengen

In Anlehnung an die Empfehlung für die landwirtschaftliche Praxis wurde für beide Wirkstoffe die halbe maximale und die maximale Aufwandmenge eingesetzt, d.h. für Metamitron entsprechend 5 und 10 kg GOLTIX/ha und für Methabenzthiazuron entsprechend 2 und 4 kg TRIBUNIL/ha. Bei einem jeweiligen Wirkstoffgehalt von 70 % im Handelspräparat

---

R eingetragenes Warenzeichen von United Technologies Packard

errechnet sich, bezogen auf die Oberfläche der Bodensäule (19.6 cm^2), für Metamitron eine einzumischende Herbizidmenge von 0.68 und 1.37 mg/100 g Boden (TM) und für Methabenzthiazuron von 0.27 und 0.55 mg/100 g Boden (TM).
Die tatsächlich applizierten Wirkstoff- und ^{14}C-Mengen sind den Tabellen 8a und 8b zu entnehmen. Die Versuche wurden mit [Phenyl-U-^{14}C]Metamitron (radiochemische Reinheit >98 %) und [Benzolring-U-^{14}C]Methabenzthiazuron (radiochemische Reinheit >98.5 %) durchgeführt. Im Fall der MBT-Zusatzvariante aus dem Lysimeterversuch handelte es sich um [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron.
Da während des Beregnungsversuches mit der Parabraunerde nach 30 Tagen Alterung von Metamitron und Methabenzthiazuron Schwierigkeiten bei der Perkolation des simulierten Niederschlags auftraten, mußten diese Varianten wiederholt werden
(2. Versuchsansatz). Dazu wurde ein neuer Inkubationsversuch mit einer frischen Bodencharge angelegt, auf den hier wegen der vom ersten Versuchsansatz abweichenden Ausgangsgrößen hingewiesen werden soll (Tab. 8a und 8b). Beide Bodenchargen wurden 1986 von demselben Schlag (Zuckerrüben) in Merzenhausen entnommen, für den ersten Versuchsansatz im Juni vor Reihenschluß der Rübenblätter und für den wiederholten Inkubationsversuch Ende Oktober nach der Rübenernte.
Zur Bestimmung der applizierten Radioaktivität pro 100 g Trockenboden wurden unmittelbar nach Einmischung der Wirkstoffe in die Böden jeweils drei Proben von 100 g getrocknet, gemahlen und davon 5-10 Aliquote von 500 mg verascht. Alle Berechnungen basieren auf dieser am Tag 0 wiedergefundenen Radioaktivität (Tab. 8a und 8b).
Der Lysimeterboden mit den natürlich gealterten MBT-Rückständen wurde neben der Radioaktivitätsbestimmung nicht noch zusätzlich auf seinen extrahierbaren Wirkstoffanteil analysiert. Diesbezüglich sei auf die Analysenergebnisse der Probenahmen vom August 1985 und Oktober 1986 verwiesen (Tab. 38, S.119).

3.2.2.2 Alterung der Wirkstoffe

Der Standardboden 2.1 wurde wenige Tage vor Versuchsbeginn von der Bayer AG (s. 3.1, S.19) bezogen. Die Parabraunerde wurde zum gleichen Zeitpunkt frisch vom Feld entnommen. Die Böden wurden bis zu ca. 5 % Bodenfeuchte luftgetrocknet und gesiebt (≤1 mm).

3.2.2.2.1 Wirkstoffapplikation

Für jeden Wirkstoff waren pro Aufwandmenge und Boden bei drei Alterungsterminen (0, 30 und 105 Tage) mit je drei Wiederholungen und drei Proben zur Bestimmung der Ausgangsgrößen insgesamt 12 Bodenansätze vorzubereiten. Die jeweils für 12 Inkubationsansätze erforderliche Gesamtbodenmenge von 1200 g (bezogen auf Trockengewicht) wurde in eine 2.5 l-Glasflasche eingewogen. Ein Aliquot von 2 % der Gesamtbodenmenge wurde in eine Porzellanschale gegeben, von Feinwurzeln befreit, gemörsert, die Wirkstofflösung

Tab. 8a: Aufwandmengen an Wirkstoff und ^{14}C-Aktivität in den Versickerungsversuchen mit Metamitron (bezogen auf 100 g Trockenboden).

Aufwandmenge Goltix [kg/ha]	Boden-variante	Applizierte Wirkstoffmenge [mg/100 g]	Applizierte Radioaktivität [kBq/100 g]	Spezif. Radioakt. des Wirkstoffs [kBq/mg]
5	Standardboden 2.1	0.62	150.9	245.2
	Parabraunerde:			
	1. Versuchsansatz	0.60	146.5	245.2
	2. Versuchsansatz	0.64	151.8	236.2
10	Standardboden 2.1	1.45	155.4	107.0
	Parabraunerde:			
	1. Versuchsansatz	1.38	147.3	107.0
	2. Versuchsansatz	1.31	152.4	116.8

Tab. 8b: Aufwandmengen an Wirkstoff und ^{14}C-Aktivität in den Versickerungsversuchen mit Methabenzthiazuron (bezogen auf 100 g Trockenboden).

Aufwandmenge Tribunil [kg/ha]	Boden-variante	Applizierte Wirkstoffmenge [mg/100 g]	Applizierte Radioaktivität [kBq/100 g]	Spezif. Radioakt. des Wirkstoffs [kBq/mg]
2	Standardboden 2.1	0.3	174.7	584.3
	Parabraunerde:			
	1. Versuchsansatz	0.28	160.2	584.3
	2. Versuchsansatz	0.26	197.5	750.2
4	Standardboden 2.1	0.60	173.3	288.4
	Parabraunerde:			
	1. Versuchsansatz	0.56	160.3	288.4
	2. Versuchsansatz	0.53	197.7	370.8
	M3mCi-Lysimeter-boden	0.03*	26.2	798.1

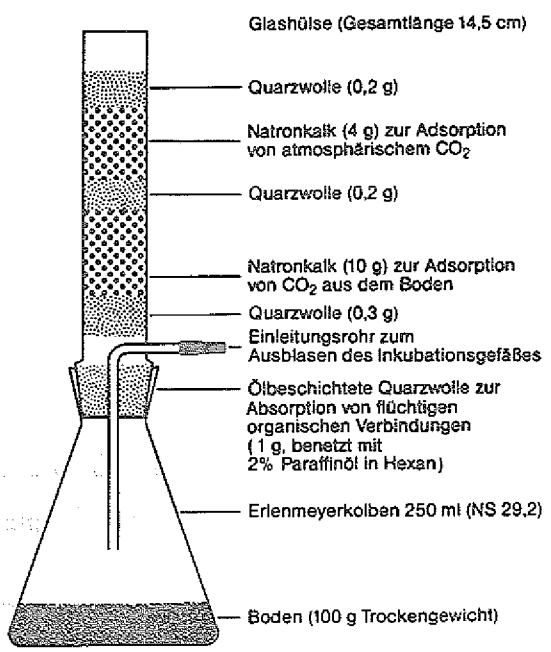
* Auf der Basis der spezifischen Radioaktivität des eingesetzten Wirkstoffs rechnerisch ermittelte Wirkstoffäquivalente.

(5 ml) auf den Boden pipettiert, nach Verflüchtigung des Lösungsmittels mit einem Pistill 10 min durchmischt und dann zum Gesamtboden in das Mischgefäß zurückgegeben. Zur gründlichen Einmischung wurde die Glasflasche manuell in zehn Durchgängen je 100 mal um die Längs- und 100 mal um die Querachse gewendet. Nach dem Einwiegen von je 100 g dieses Bodens (TM) in die Inkubationsgefäße erfolgte die Einstellung der Bodenfeuchte mit deionisiertem Wasser auf 40 % der WK_{max}.

3.2.2.2.2 Inkubation

Pro Bodentyp und Wirkstoffaufwandmenge waren sechs Ansätze für die Versickerungsversuche nach 0, 30 und 105 Tagen Alterung bestimmt, d.h. zwei Wiederholungen pro Variante. Jeweils ein Ansatz diente der Untersuchung des Bodens auf Wirkstoff und Metaboliten nach 30 und 105 Tagen Alterung.
Als Inkubationsgefäße dienten 250 ml-Erlenmeyerkolben mit NS 29/32. Sie wurden mit Schliffaufsätzen (sogenannte CO_2-Fallen) zur Bindung von gebildetem CO_2 und verdampfendem Wirkstoff oder flüchtigen Metaboliten versehen (Abb. 2) und abgedunkelt bei 21 ± 1 °C und einer relativen Luftfeuchte von 80-90 % inkubiert. Alle zwei Wochen wurde durch Wägung die verdunstete Wassermenge ermittelt und die urprüngliche Bodenfeuchte neu eingestellt.

Abb. 2: Inkubationsgefäß für den Abbauversuch (nach ANDERSON, 1975 und Institut für Metabolismusforschung, Bayer AG).



3.2.2.3 Versickerungsversuche

3.2.2.3.1 Versuchsdurchführung

Die Vorbereitung und Durchführung der Versickerungsversuche geschah in Anlehnung an die BBA-Richtlinie IV, 4-2 (BBA, 1986b). Zu jedem Alterungstermin wurden pro Variante zwei Säulen vorbereitet, d.h. der zuvor gesiebte Boden (≤1 mm) wurde unter Rütteln (Reagenzglasrüttler, Fa. Lab-Line Instruments, Modell Super-Mixer) bis 26 cm Höhe in die 5x35 cm-Glassäulen eingefüllt und durch Anstauen von unten mit deionisiertem und entlüftetem Wasser gesättigt. Nach Aufbringen des mit [^{14}C]Metamitron oder [^{14}C]Methabenzthiazuron inkubierten Bodens und Auflegen einer Glasfritte (Porösität D2) erfolgte anschließend in einem klimatisierten, abgedunkelten Raum bei 20 ± 1 °C die gleichmäßige Beregnung mit 393 ml deionisiertem, entlüfteten Wasser (entsprechend 200 mm Niederschlag) über einen Zeitraum von 48 h.
Das Sickerwasser (SW) wurde in zwei Fraktionen von ca. 190 ml (SW-Fraktion I und II) aufgefangen. Die Bodensäulen tropften nach Versuchsende 12 h aus und wurden dann bei -18 °C eingefroren.
Für die zusätzliche Variante mit natürlich gealterten [^{14}C]Methabenzthiazuron-Rückständen wurde am 30.4.1986 aus dem Lysimeter mit der hohen spezifischen Radioaktivität des applizierten Wirkstoffs (Lys. M3mCi, Tab. 4b) Krumenboden entnommen und bis zum 27.6.1986 im Kühlschrank bei 2 °C gelagert. Für den Versuch wurde dieser dann luftgetrocknet, gesiebt (≤1 mm), durch intensives Schütteln homogenisiert und drei Proben à 100 g Trockenboden nach Anfeuchten auf 40 % der WK_{max} auf entsprechend vorbereitete Parabraunerde-Säulen aufgebracht. In dieser Variante wurde demnach die Versickerungsneigung von ^{14}C-markierten Rückständen aus der MBT-Spritzung vom April 1984 erfaßt, die bereits 850 Tage unter natürlichen Bedingungen gealtert waren.
Trotz aller Bemühungen, einheitlich gefüllte Bodensäulen zu erstellen, traten in ihrer Beschaffenheit hinsichtlich Füllgewicht, Dichte und Wassersättigungsvolumen unvermeidbar Inhomogenitäten auf, wie die Anhang-Tabellen I und II belegen. Zusätzliche Abweichungen zwischen einzelnen Bodensäulen ergeben sich aus den Beregnungszeiten und Flußraten (Anhang, Tab. I). Unterschiede traten in besonderer Weise bei den Varianten der Parabraunerde auf, wobei wiederum die beiden Wiederholungen einer Variante in der Regel in allen Parametern gut übereinstimmten. Ganz genau genommen stellte jede Bodensäule einen Einzelversuch dar.

3.2.2.3.2 Anmerkungen zu den Versuchen mit Parabraunerde

Abweichend von der gerade dargelegten Vorgehensweise wurde die Parabraunerde für die Beregnungsversuche am Tag 30 und 105 auf ≤2 mm gesiebt. Bei den Versuchen am Tag 0 war es nämlich bei den Parabraunerdesäulen aufgrund geringer Durchflußraten zu einer

Ausdehnung der Beregnungszeit auf durchschnittlich 80 h gekommen. Dieses wurde unter anderem auf den sehr hohen Schluff- und Tonanteil und der sich daraus ergebenden hohen Lagerungsdichte bei feiner Siebung des Lößbodens zurückgeführt. Aber auch in diesem veränderten Bodenansatz zeigte sich, daß gerade die inkubierten Bodenpartien nach Aufschichtung auf die Säulen den Infiltrationsverlauf ganz entscheidend mit beeinflußten.

Im folgenden sollen kurz die wesentlichen Beobachtungen bzw. Schwierigkeiten bei der Durchführung der Versickerungsveruche mit der Parabraunerde dargestellt werden.

- Das homogene Einfüllen des inkubierten Bodens war problematisch, da sich dieser Boden bei einer Feuchte von 40 % der WK_{max} sehr "klebrig" und verklumpend verhält und darum schwierig zu handhaben ist. Infolgedessen war seine Lagerung in der Säule sehr ungleichmäßig, mit zum Teil sehr groben Poren und Hohlräumen.

- Verschlämmung, Quellung und Kompaktierung des aufgebrachten Bodens hemmten den Infiltrationsprozeß zunehmend und führten zu Beregnungszeiten zwischen 60 und 300 h (Anhang, Tab. I).

- Entlang der Säulenwand kam es im Bereich der obersten 4 cm bei einigen Säulen zur Bildung von diagonal verlaufenden Ablaufrinnen.

Eine Abschätzung des Einflusses dieser unterschiedlichen Phänomene auf das Versickerungsverhalten der untersuchten Wirkstoffe ist nicht möglich. Es stellt sich z. B. die Frage, inwieweit die aufgeschichtete Bodenpartie bei Vorhandensein von Ablaufrinnen und wenigen groben Dränporen überhaupt gleichmäßig mit Beregnungswasser "durchgespült" wurde. Unterschiede von über 100 % im ^{14}C-Gehalt der Sickerwasserfraktionen von Parallelen deuten auf einen Einfluß dieser Prozesse hin.
Unabhängig von diesen Versuchen zeigten später gewonnene Erfahrungen (BEESE, pers. Mitteilung; STORK, 1989), daß die Ursache für die meisten der aufgetretenen Probleme die Verwendung von deionisiertem Wasser als Beregnungswasser war. Die Versuche von STORK (1989) demonstrierten, daß durch den Einsatz von deionisiertem Wasser schon nach wenigen Stunden konstanter Wasserzufuhr (8 ml/h) der aufgebrachte inkubierte Boden so stark verschlämmt und verdichtet war, daß die Infiltration fast vollkommen unterbunden war und die Versuche abgebrochen werden mußten. Dagegen blieb die Krümelstruktur des gealterten Bodens bei Beregnung mit Leitungswasser über die gesamte Versuchsdauer erhalten, so daß die Beregnungsdauer die geforderten 48 h nicht überschritt.

3.2.2.4 Probenaufbereitung und Analytik

3.2.2.4.1 Inkubierter Boden

Die Untersuchung der Bodenansätze aus dem Abbauversuch mit Metamitron erfolgte nach einem von JARCZYK (1986) beschriebenen Extraktionsverfahren. Der gesamte auf 40 % der WK_{max} eingestellte Boden eines Gefäßes wurde nacheinander 15 h mit 200 ml einer Ethanol-Wasser-Mischung (1:1 v/v), 1 h mit 200 ml Aceton und nochmals 1 h mit 200 ml Chloroform bei 160 Upm auf einem Horizontalschüttler (Fa. Bühler, Typ A2) ausgeschüttelt. Die klaren Überstände wurden vereinigt und am Rotationsverdampfer bei 40 °C bis zum wäßrigen Rest (ca. 50 ml) eingeengt. In einem 500 ml-Scheidetrichter wurde dieser Rest dreimal gegen eine Dichlormethan-Ethylacetat-Mischung (9:1 v/v; je 100 ml) ausgeschüttelt und die einzelnen Dichlormethanphasen über ca. 10 g Natriumsulfat durch einen Faltenfilter filtriert und vereinigt. Die so gewonnenen organischen und wäßrigen Phasen wurden am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeengt, in 0.5-1.0 ml Aceton bzw. Methanol aufgenommen und dünnschichtchromatographisch aufgetrennt (3.2.4.2, S. 46).

Die Böden mit Methabenzthiazuron wurden nach der bei KUBIAK (1986) beschriebenen Methode extrahiert. Der vor der Extraktion auf mindestens 40 % der WK_{max} angefeuchtete Boden eines Erlenmeyerkolbens wurde nacheinander 5 h mit 200 ml Aceton, 15 h mit 200 ml Ethylacetat und 1 h mit 200 ml Chloroform ausgeschüttelt. Der klare Überstand wurde jeweils dekantiert. Nach Ausschütteln der im Scheidetrichter vereinigten organischen Extrakte mit 150 ml deionsiertem Wasser (erweiterte Methode in Anlehnung an SCHOLZ, 1985) wurde die organische Phase zunächst über Natriumsulfat durch einen Faltenfilter entwässert. Danach wurden beide Phasen (organisch und wäßrig) am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeengt. Das wäßrige Extrakt wurde in 0.5-1 ml Methanol aufgenommen. Das in Chloroform gelöste organische Extrakt wurde zur säulenchromatographischen Reinigung auf eine mit 10 g desaktiviertem Florisil (8 % H_2O, 60-100 mesh) gefüllte Chromatographiesäule gegeben und mit 200 ml Chloroform eluiert (JARCZYK, 1972b). Das Eluat wurde erneut am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeengt, in maximal 1 ml Chloroform gelöst und ebenso wie die Methanolextrakte für die dünnschichtchromatographische Trennung verwendet.
Der Bodenrückstand wurde jeweils luftgetrocknet, 5 min gemörsert und durch Veraschung von Aliquoten die nicht extrahierte Radioaktivität bestimmt.

3.2.2.4.2 CO_2-Fallen

Die Aufarbeitung der im Abbauversuch verwendeten CO_2-Fallen (Abb. 2) erfolgte in Anlehnung an Methoden von ANDERSON (1975). Die ölbeschichteten Quarzwollstopfen wurden eine Stunde mit 100 ml Ethylacetat extrahiert. 10 ml-Aliquote der Extrakte wurden für die Messung der Radioaktivität entnommen.

Das im Natronkalk gebundene CO_2 wurde durch 50 ml 6 N HCl freigesetzt und quantitativ in Methanol/Ethanolamin (7:3 v/v) aufgefangen. Hierzu wurde der Natronkalk in 500 ml-Saugflaschen gegeben, HCl injiziert und das entstehende CO_2 für 20 min in einem schwachen N_2-Strom bei 60 °C im Sandbad ausgetrieben und in zwei hintereinander geschalteten Fallen mit je 25 ml Methanol/Ethanolamin gebunden. Aliquote von 5-10 ml dieser Lösungen wurden mit 10 ml Instant Scintillation Gel versetzt und im LSC gemessen.

3.2.2.4.3 Bodensäulen

Die bei -18 °C konservierten Bodensäulen wurden zur Aufarbeitung angetaut, aus den Glassäulen mit Preßluft herausgedrückt und in 2 cm-Segmente zertrennt. Die Bodenabschnitte wurden luftgetrocknet, jeweils 5 min gemörsert und bei der Parabraunerde drei und beim Standardboden 5-10 Aliquote von 500 mg zur Radioaktivitätsmessung verascht.

3.2.2.4.4 Sickerwasser

Alle SW-Fraktionen, die eine Trübung zeigten, wurden 1 h bei 52000 g zentrifugiert (WKF Kühlzentrifuge, Typ G50 K), um zu prüfen, ob ein signifikanter Teil der Radioaktivität sedimentierbar ist. Hierzu wurde die ^{14}C-Aktivität des Sickerwassers vor und nach der Zentrifugation gemessen. Zur weiteren Analyse wurden nur SW-Fraktionen mit ≥1 % der applizierten Radioaktivität herangezogen.
Bei den Versuchen mit Methabenzthiazuron erübrigten sich weitere Untersuchungen, da nur maximal 0.4 % des applizierten ^{14}C-Kohlenstoffs in einer Fraktion gefunden wurden. Aus den MAT-Versuchen wurden SW-Proben von allen Beregnungsterminen der Standardboden-Varianten und nur vom Tag 0 der Parabraunerde-Varianten auf unveränderten Wirkstoff und Metaboliten untersucht. Der pH-Wert dieser Wasserproben wurde mit Essigsäure auf pH 5 eingestellt. Danach wurde dreimal mit Dichlormethan/Ethylacetat (8:2 v/v, je 100 ml) ausgeschüttelt (JACZYK, 1986). Die vereinigten, mit Natriumsulfat entwässerten Extrakte wurden am Rotationsverdampfer (Wasserbadtemperatur 40 °C) bis zur Trockne eingeengt und in 1 ml Aceton aufgenommen. Die extrahierten Wasserphasen wurden am Rotationsverdampfer von Lösungsmittelrückständen befreit und anschließend gefriergetrocknet (WKF Gefriertrockenanlage, Typ L2). Der Rückstand wurde dreimal mit je 10 ml Methanol im Ultraschallbad 2 min extrahiert. Nach Zentrifugieren (52000 g) und Dekantieren der einzelnen Extrakte wurde die gesamte methanolische Lösung im Vakuum eingeengt und in 0.3-1 ml Methanol aufgenommen. Der unlösliche Rückstand wurde verascht und im LSC gemessen. Zur Bestimmung von Metamitron und Metaboliten in den Extrakten wurde die Radio-DC (3.2.4.2) eingesetzt.

3.2.2.5 Auswertung

Die $^{14}CO_2$-Mineralisierungsraten des Abbauversuchs sowie die Radioaktivitäts- und Wirkstoffgehalte im Sickerwasser der Versickerungsversuche wurden durch multiplen Mittelwertvergleich mit Hilfe des Tukey-Tests (Tukey's studentized range test) statistisch überprüft. Als Signifikanzniveau wurde bei allen statistischen Verrechnungen eine Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0.05$ gewählt. Die Auswertungen wurden auf einer IBM 3081 Großrechenanlage des Zentralinstituts für Angewandte Mathematik der KFA Jülich unter Verwendung der Programmbibliothek SAS (Statistical Analysis Software) durchgeführt.

3.2.3 Adsorptions-/Desorptionsstudien

Neben den Ergebnissen aus standardisierten Versickerungsversuchen liefern auch Kenndaten zum Adsorptions-/Desorptionsverhalten eines Wirkstoffs Hinweise auf sein Verlagerungsverhalten im Boden. Deshalb wurden mit [Phenyl-U-^{14}C]Metamitron (radiochemische Reinheit >98 %) und [Benzolring-U-^{14}C]Methabenzthiazuron (radiochemische Reinheit >98.4 %) mit den sechs in Tab. 3 (S. 20) vorgestellten Böden Adsorptions-/Desorptionsversuche durchgeführt. Die Konzeption dieser Studien geschah in Anlehnung an die EPA-Guidelines für "Leaching and Adsorption/Desorption Studies" (EPA, 1982), die sich wiederum nur geringfügig von der OECD-Guideline, Teil 106 "Adsorption/Desorption" (OECD, 1981) unterscheiden.

3.2.3.1 Eingesetzte Wirkstoff- und Radioaktivitätsmengen

Die Versuche wurden mit vier Wirkstoffkonzentrationen durchgeführt, nämlich dem 0.5- (A), 0.375- (B), 0.25- (C) und 0.05fachen Wert (D) der maximalen Wasserlöslichkeit, die für Metamitron 1.82 g/l und für Methabenzthiazuron 0.059 g/l beträgt. Dazu wurde radioaktiver und nichtradioaktiver Wirkstoff in separaten Stammlösungen angesetzt (in 10 bzw. 25 ml Acetonitril) und in einem 1 l Meßkolben durch Zugabe berechneter ml-Mengen dieser Lösungen und Auffüllen mit 0.01 M $CaCl_2$-Lösung die Applikationslösung A (0.5fache Konz.) hergestellt. In der Summe wurden 12 ml (Methabenzthiazuron) bzw. 32 ml (Metamitron) Acetonitril zu 1 l $CaCl_2$-Lösung hinzugegeben. Die Applikationslösungen B, C und D wurden aus der Applikationslösung A durch Verdünnung entsprechender Volumina mit 0.01 M $CaCl_2$-Lösung gewonnen. Die sich daraus ergebenden Wirkstoff- und Radioaktivitätskonzentrationen in den Applikationslösungen der MAT- und MBT-Studien sind in Tab. 9a und 9b aufgeführt.

Tab. 9a: Aufwandmengen an Wirkstoff und ^{14}C-Aktivität in den Adsorptions-/Desorptionsversuchen mit Metamitron, bei einem Boden/Wasser-Verhältnis von 1:2.

Applikations-lösung	pH-Wert*	Vorgegebene Konz. bezogen auf die maximale Wasserlöslichkeit	Eingesetzte Wirkstoffkonzentration in den Applikationslsg. [mg/l]	Eingesetzte Wirkstoffkonzentration bezogen auf die Bodeneinwaage [mg/kg]	Applizierte Radioaktivität [kBq]	Applizierte Radioaktivität [Bq/ml]	Spezifische Radioaktivität des Wirkstoffs [kBq/mg]
A	5.01	0.5 fache	909.9	1819.8	2653.7	4005.5	4.40
B	5.17	0.375 fache	678.5	1356.9	746.3	2985.2	4.40
C	5.17	0.25 fache	451.9	903.8	497.1	1988.4	4.40
D	5.47	0.05 fache	91.0	182.0	100.1	400.3	4.40

Tab. 9b: Aufwandmengen an Wirkstoff und ^{14}C-Aktivität in den Adsorptions-/Desorptionsversuchen mit Methabenzthiazuron, bei Boden/Wasser-Verhältnissen von 1:5 und 1:2.

Applikations-lösung	pH-Wert*	Vorgegebene Konz. bezogen auf die maximale Wasserlöslichkeit	Eingesetzte Wirkstoffkonzentration in den Applikationslsg. [mg/l]	Eingesetzte Wirkstoffkonzentration bezogen auf die Bodeneinwaage 1:5 [mg/kg]	Eingesetzte Wirkstoffkonzentration bezogen auf die Bodeneinwaage 1:2 [mg/kg]	Applizierte Radioaktivität [kBq]	Applizierte Radioaktivität [Bq/ml]	Spezifische Radioaktivität des Wirkstoffs [kBq/mg]
A	6.23	0.5 fache	30.0	150.0	60.0	1277.4	3930.5	131.02
B	6.04	0.375 fache	22.5	112.7	45.1	1476.3	2959.6	131.02
C	5.76	0.25 fache	15.0	74.9	30.0	981.1	1962.2	131.02
D	5.39	0.05 fache	3.0	15.0	6.0	195.6	391.1	131.02

* pH-Wert der 0.01 M $CaCl_2$-Lösung: pH 5.65

3.2.3.2 Vorversuche

Zur Vorbehandlung wurden die Böden luftgetrocknet und gesiebt (≤2 mm).

Stabilitätsprüfung

Da die Studie mit beiden Wirkstoffen jeweils zeitlich gestaffelt in zwei Durchgängen durchgezogen wurde und die Applikationslösungen nur einmalig zum jeweiligen Versuchsbeginn angesetzt wurden, mußte gewährleistet sein, daß die Substanzen in wäßriger Lösung über einen Zeitraum von ca. zwei Wochen stabil sind, d.h. der Anteil an unverändertem Ausgangswirkstoff sollte 85-90 % nicht unterschreiten. Bei rascherer Metabolisierung wären Versuche mit sterilisiertem Boden erforderlich.
So wurden wäßrige Lösungen mit und ohne Natriumazidzugabe (10 g/l) mit der höchsten im Hauptversuch vorgesehenen Wirkstoffkonzentration angesetzt, bei 4 °C im Kühlschrank gelagert und regelmäßig auf Radioaktivitätsgehalt (LSC-Messung) und Wirkstoffanteil (DC-Messung) untersucht. Nach 24 Tagen war in den MBT-Lösungen keine Abnahme der ^{14}C-Aktivität und der Wirkstoffreinheit zu beobachten. In den MAT-Varianten war selbst nach 34 Tagen kein Radioaktivitätsverlust zu messen. Dagegen zeigte die DC-Überprüfung in der Lösung ohne Natriumazid schon nach 6 Tagen nur noch einen MAT-Anteil von 90 %, in der Variante mit Natriumazid lag er sogar bei 84 %. Beide Werte blieben dann aber bis zum 34ten Tag unverändert.

Ermittlung des Boden/Lösung-Verhältnisses

Das Boden/Wasser-Verhältnis sollte so bemessen sein, daß längstens nach einer 24stündigen Equilibrierungszeit ca. 20-80 % des applizierten Wirkstoffs an den Boden adsorbiert werden. Das Verhältnis sollte möglichst weit sein und im Bereich zwischen 1:5 und 1:20 liegen.
Zu diesem Zweck wurden in Doppelbestimmung Bodenmengen von 1, 2, 4 und 10 g (10 g nur mit Metamitron) aller Böden in Zentrifugenröhrchen mit Schraubverschluß (Material: Teflon, Volumen: 43 ml) eingewogen und mit 20 ml Applikationslösung der höchsten Wirkstoffkonzentration versetzt. Nach 24 h und 48 h Schüttelzeit auf einem Überkopfschüttler (Rhönradmischer Mini 80, Fa. Engelsmann, im Eigenbau umgerüstet) bei 25 Upm wurden die Proben für 15 min zentrifugiert (22000 g, Kühlzentrifuge J2-21, Fa. Beckmann) und vom klaren Überstand zwei Aliquote von 50 μl im LSC gemessen. Nach dem letzten Probenahmetermin wurde zwecks Bilanzierung auch der Radioaktivitätsgehalt im luftgetrockneten Bodenrückstand durch Verbrennung ermittelt, um abzusichern, daß die Konzentrationsabnahme in der Gleichgewichtslösung tatsächlich durch Adsorption des Wirkstoffs an den Boden erfolgte.
Bei dem Wirkstoff Methabenzthiazuron wurde mit einem Boden/Lösung-Verhältnis von 1:5 die angestrebte hohe Adsorption erzielt, während bei Metamitron das Verhältnis bei allen Böden sogar auf 1:2 eingeengt werden mußte und auch dann in Abhängigkeit von der

Angebotskonzentration für einige Böden noch nicht ausreichte, um eine Konzentrationsabnahme in der Gleichgewichtslösung von wenigstens 20 % zu erreichen. Wirkstoffabhängig wurde für alle Böden dasselbe Verhältnis gewählt, um die Vergleichbarkeit zu wahren.

Ermittlung der Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung

In diesen Versuchen sollten diejenigen Schüttelzeiten bestimmt werden, die zur Equilibrierung notwendig sind. Von allen sechs Böden wurden die oben ermittelten Bodenmengen in Doppelbestimmung mit 20 ml Applikationslösung der höchsten Konzentration versetzt und insgesamt 52 h geschüttelt. Nach jeweils 4, 8, 16, 24, 28, 32, 40, 48 und 52 Stunden Schüttelzeit wurde 15 min zentrifugiert und die Radioaktivität im klaren Überstand gemessen. Zwei mitlaufende Kontrollproben ohne Boden wurden nach 24 h und 52 h beprobt. Nach dem letzten Probenahmetermin wurde von jedem klaren Überstand ein Aliquot zur dünnschichtchromatographischen Untersuchung entnommen.
Für beide Wirkstoffe stellte sich das Equilibrium unabhängig vom Bodentyp bereits nach 4 h ein (Abb. 16 u. 33, S. 94 u. 145), d.h. in den darauf folgenden 24 h änderte sich die Gleichgewichtskonzentration nicht um mehr als 5 %. So wurde für die Adsorptions-/Desorptionsversuche mit Metamitron und Methabenzthiazuron eine Schütteldauer von jeweils 6 h gewählt.

3.2.3.3 Adsorptionsversuche

Die Versuche wurden jeweils in zwei Durchgängen abgewickelt, im ersten Durchgang mit den beiden hohen Wirkstoffkonzentrationen (A und B) und im nächsten mit den niedrigen Konzentrationen (C und D). Die Versuchsbedingungen entsprachen den nach Kapitel 3.2.3.2 ermittelten Voraussetzungen: Schüttelzeit 6 h, Boden/Lösung-Verhältnis 1:2 (Metamitron) bzw. 1:5 (Methabenzthiazuron) bei einheitlich 20 ml Applikationslösung, je zwei Parallelansätze, Überkopfschütteln mit 25 Upm bei 20 ± 1 °C in einem verdunkelten Raum.
Nach Beendigung des Schüttelvorgangs wurden die Proben mit 22000 g zentrifugiert, Aliquote des klaren Überstandes zur ^{14}C-Messung im LSC entnommen und anschließend der pH-Wert bestimmt. Ein weiteres Aliquot jeder Lösung wurde dünnschichtchromatographisch untersucht. Für beide Wirkstoffe war in keiner der Gleichgewichtslösungen nach dem Adsorptionsschritt gegenüber der Ausgangssituation (Stammlösung) eine Abnahme der Wirkstoffreinheit zu beobachten.
In einem Zusatzversuch wurde am Beispiel des Ober- und Unterbodens der Parabraunerde das Adsorptions-/Desorptionsverhalten von Methabenzthiazuron bei einem Boden/Wasser-Verhältnis von 1:2 untersucht, um damit eine "feldnähere" Situation zu betrachten und zusätzlich den Einfluß des Boden/Wasser-Verhältnisses zu erfassen.

3.2.3.4 Desorptionsversuche

Am Ende der Adsorptionsversuche wurden die klaren Überstände abdekantiert und durch 20 ml frische 0.01 M $CaCl_2$-Lösung ersetzt. Die Proben wurden wieder 6 h geschüttelt, zentrifugiert, Aliquote zur Radioaktivitätsbestimmung entnommen und dekantiert. Dieser Desorptionszyklus wurde insgesamt fünfmal wiederholt. Dabei wurde von der ersten (nur im MBT-Experiment) und fünften Desorptionsphase noch einmal der pH-Wert gemessen. Zur Erstellung einer Radioaktivitätsbilanz für jede Studie wurde abschließend durch Veraschung von Aliquoten à 500 mg die Radioaktivität im desorbierten Boden ermittelt.

3.2.3.5 Auswertung

Die im LSC gemessenen ^{14}C-Konzentrationen in den Adsorptions- und Desorptions-Gleichgewichtslösungen wurden herangezogen, um für die Wirkstoffe Metamitron und Methabenzthiazuron Adsorptionsisotherme und Verteilungskoeffizienten (K_d- und K_{oc}-Werte) zu berechnen. Den Berechnungen lagen folgende Gleichungen zugrunde:

FREUNDLICH-Isotherme: $x/m = KC^{1/n}$

Lineare Regression: $x/m = aC + b$

Verteilungskoeffizient/Boden:

$$K_d = \frac{\mu g \text{ adsorbierter Wirkstoff/g Boden}}{\text{Wirkstoffkonz. der Gleichgewichtslösung } [\mu g/g]}$$

Verteilungskoeffizient/C_{org}:

$$K_{oc} = \frac{\mu g \text{ adsorbierter Wirkstoff/g organ. Kohlenstoff im Boden}}{\text{Wirkstoffkonz. der Gleichgewichtslösung } [\mu g/g]} = \frac{K_d * 100}{\% \, C_{org}}$$

Darin sind

- C — Wirkstoffkonzentration in der Lösung bei Gleichgewichtseinstellung,
- x/m — adsorbierte Wirkstoffmenge pro Gewichtseinheit des Adsorbenten bei der Gleichgewichtskonzentration C,
- K, n, a, b — Konstanten.

Aus den Verteilungskoeffizienten der vier Konzentrationsstufen wurde für jeden Boden ein mittlerer K_d- und K_{oc}-Wert berechnet. Darüber hinaus wurden auch die prozentualen Adsorptions- und Desorptionsraten von Metamitron und Methabenzthiazuron für die einzelnen Böden berechnet, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den Säulenversuchen (% Verlagerung) zu ermöglichen. Außerdem hat die Darstellung der Adsorptions- und Desorptionsraten in % der eingesetzten Wirkstoffmenge (relative Adsorption bzw.

Desorption) den Vorteil, daß sie im Vergleich zu K-, K_d- und K_{oc}-Werten eine Vorstellung über die Höhe der adsorbierten Beträge, d.h. über die quantitative Beziehung zwischen Adsorbent und Wirkstoff, vermittelt.

3.2.4 Radioaktivitäts- und Wirkstoffbestimmung

3.2.4.1 Radioaktivitätsmessungen

Alle Proben wurden in Flüssigkeits-Szintillationsspektrometern (LSC) der Fa. Canberra-Packard gemessen (Modelle Tri-Carb 460C und Tri-Carb 4530). Die Nachweisgrenze beider Geräte liegt bei 0.8 Bq. Das maximale Probenvolumen beträgt 12 ml.

Flüssige Proben

Aliquote von organischen Phasen (max. 20 ml) wurden nach Abdampfen des Lösungsmittels mit 10 ml Toluolszintillator (0.75 g Dimethyl-POPOP und 17.5 g PPO gelöst in 2.5 l Toluol) aufgenommen und im LSC gemessen.
Von wäßrigen Phasen wurden 0.5-10 ml Aliquote mit deionisiertem Wasser auf mindestens 5 ml aufgefüllt und nach Zugabe von 10 ml Instant Scintillation Gel gemessen.

Feste Proben

Boden- und Pflanzenproben wurden luftgetrocknet, gemahlen und homogenisiert. Pflanzenaliquote bis 500 mg wurden in ca. 400 mg Zellulosetuch eingewogen und zu Pillen gepreßt (Handpresse der Fa. Parr Instruments). Bodenaliquote von ebenfalls bis 500 mg wurden zusätzlich mit ca. 250 mg kristalliner Zellulose vermischt. Die Pillen wurden in einem Verbrennungsautomaten (Fa. Canberra-Packard, Modell Oxidizer 306) verascht, das $^{14}CO_2$ in einem CO_2-Absorptions-Szintillationsgemisch (Carbosorb^R-Permafluor^R-Cocktail) aufgefangen und im LSC gemessen.

3.2.4.2 Radio-Dünnschichtchromatographie

Die bei den Bodendesorptionen, Bodenextraktionen und Sickerwasserextraktionen gewonnenen Extrakte wurden mit einem Auftragegerät (Linomat IV, Fa. Camag) als 15 mm breite Banden auf Kieselgelplatten (Kieselgel 60 F_{254}, Schichtdicke 0.25 mm, Fa. Merck) aufgetragen. Vorhandene Referenzsubstanzen wurden einzelnen radioaktiven Extrakten auf einem Teilstück von 5 mm überlagert (Cochromatographie). Die Kieselgelplatten wurden standardmäßig im Laufmittelsystem A und einzelne Extrakte zur Absicherung der Ergebnisse zusätzlich in den Systemen B und/oder C über eine Strecke von 150 mm entwickelt.

R eingetragenes Warenzeichen von United Technologies Packard

Laufmittelsysteme für Metamitron:

A: Dichlormethan:Methanol (90:10 v/v) für alle organischen Extrakte, Zweifachentwicklung mit erstem Lauf in Chloroform:Methanol:Wasser (75:23:2 v/v/v) und zweitem Lauf im selben System (nur über 7.5 cm) bzw. in Dichlormethan:Methanol (70:30 v/v) für wäßrige Boden- bzw. Sickerwasserextrakte (3.2.2.4.1 bzw. 3.2.2.4.4)

B: Chloroform:Methanol:Wasser (75:23:2 v/v/v)

C: Dichlormethan:Methanol (90:10 v/v)

Laufmittelsysteme für Methabenzthiazuron:

A: Benzol:Methanol (90:10 v/v, zweifacher Lauf) für alle organischen Extrakte

B: Benzol:Ethylacetat:Methanol (70:20:10 v/v/v, zweifacher Lauf)

C: Chloroform:Methanol:Wasser (75:23:2 v/v/v)

Die Radioaktivitätsverteilung auf den einzelnen Spuren wurde mit einem Automatic TLC-Linear Analyzer (Modell LB-2842, Fa. Berthold) erfaßt und die Flächenintegrale der Radioaktivitätspeaks mit spezieller Software (CHROMA, Fa. Berthold) quantifiziert. Die Substanzflecken der Referenzverbindungen wurden unter UV-Licht (Fluotest Universal, Fa. Original Hanau) lokalisiert und markiert. Von den Platten wurden zusätzlich Autoradiographien angefertigt (Röntgenfilm Hyperfilm ß-max, Fa. Amersham). Die Übereinstimmung von radioaktiver Zone bzw. Radioaktivitätspeak im Chromatogramm und unter UV-Licht sichtbarer Zone einer Referenzverbindung sowie Verschmierung bzw. Vergrößerung der radioaktiven Zone im Überlappungsbereich wurde als Nachweis einer Substanz gewertet.
Die ^{14}C-Nachweisgrenze des Automatic TLC-Linear Analyzer lag bei einer Meßzeit von mindestens 4 h und einer Zählausbeute des Detektors von 7 % bei 0.2 Bq/cm^2. Die Nachweisgrenze für die einzelnen Substanzen war abhängig von der spezifischen Radioaktivität, mit der sie in den verschiedenen Versuchen eingesetzt wurden und wurde wie folgt berechnet

$$\text{Nachweisgrenze } [\mu g/cm^2] = \frac{^{14}C\text{-Nachweisgrenze } [Bq/cm^2]}{\text{spezifische Radioaktivität } [Bq/\mu g]}$$

In Tab. 10 sind die Nachweisgrenzen für Metamitron und Methabenzthiazuron in den Lysimeter- und "aged leaching"-Versuchen aufgeführt. In den Adsorptions-/Desorptions-Versuchen wurde die Radio-DC nur zur Überprüfung der Wirkstoffstabilität eingesetzt.

Tab. 10: Nachweisgrenzen für Metamitron und Methabenzthiazuron bei der Radio-Dünnschichtchromatographie.

Tab. 10a: Nachweisgrenzen für Metamitron.

Versuch	Metamitron (eingesetzt entsprechend 5 und 10 kg Goltix/ha)					
	Nachweisgrenze absolut		spezifische Nachweisgrenze Boden		spezifische Nachweisgrenze Wasser	
	5 kg/ha [µg]	10 kg/ha [µg]	5 kg/ha [mg/kg]	10 kg/ha [mg/kg]	5 kg/ha [µg/l]	10 kg/ha [µg/l]
Lysimeterversuch	0.002	0.004	0.001	0.002		
Abbau- und Versickerungs-versuch	0.0009	0.002	0.0005	0.001	0.005	0.01

Tab. 10a: Nachweisgrenzen für Methabenzthiazuron.

Versuch	Methabenzthiazuron (eingesetzt entsprechend 2 und 4 kg Tribunil/ha)				
	Nachweisgrenze absolut		spezifische Nachweisgrenze Boden		spezifische Nachweisgrenze Wasser
	2 kg/ha [µg]	4 kg/ha [µg]	2 kg/ha [mg/kg]	4 kg/ha [mg/kg]	4 kg/ha [µg/l]
Lysimeterversuch	0.0006	0.001 0.0002*	0.0003	0.0005 0.0001*	0.0005*
Abbau- und Versickerungs-versuch	0.0004	0.0007	0.0002	0.0003	

* Lysimeter M3mCi, spezifische Radioaktivität 800 Bq/µg

3.2.4.3 Hochdruckflüssigkeitschromatographie

Zur Absicherung der mittels Radio-DC gewonnenen Ergebnisse aus den Sickerwasserextraktionen (3.2.1.5.4, S. 32) wurden Aliquote der Dichlormethanextrakte (max. 50 μl) und der eingeengten Konzentrate (max. 2 ml) zusätzlich mit HPLC untersucht, bestehend aus einer Pumpe/Gradientensystem von Merck-Hitachi (Niederdruckmischer, Modell L6200 Intelligent Pump), einem Injektor von Latek (Rheodyne Ventil, Modell 7125), einem UV-Detektor von Waters Associates (Modell 440) und einem Radioaktivitäts-Detektor von Berthold (HPLC-Monitor, Modell LB-506 A/D).

Säule	Merck, LiChroCART 250-4, 4 x 250 mm, Füllung: LiChrosorb RP-18, 7 μm
Vorsäule	Waters Associates, Bondapack C-18
Eluent	Acetonitril:Wasser 35:65 v/v, isokratisch
Flußrate	1.0 ml/min
Wellenlänge	UV 254 nm
Empfindlichkeit	0.02 AUFS (Absorbance Units Full Scale)

Zur Auswertung der Peakflächen in den UV- und Radioaktivitätschromatogrammen wurde eine von der Fa. Berthold entwickelte Software genutzt (HPLC-Programm LB-506 C). Die spezifische Nachweisgrenze für die in 3.2.1.5.4 beschriebene Methode zur Extraktion von Methabenzthiazuron aus Sickerwasser lag bei 0.1 μg/l für den UV-Detektor und bei 0.05 μg/l für den Radioaktivitäts-Detektor (^{14}C-Durchflußmeßzelle).

4. ERGEBNISSE

Es war eines der Versuchsziele, den Verbleib des ^{14}C-Kohlenstoffs aus den Markierungspositionen der eingesetzten Herbizide Metamitron und Methabenzthiazuron nach praxisgerechter Applikation über Jahre zu verfolgen. Dazu ist es notwendig, sowohl die Entwicklung der Aufnahme durch nichtbehandelte Folgekulturen als auch die Verluste an Radiokohlenstoff aus dem Boden und dessen Verlagerung im Boden über den gesamten Versuchszeitraum aufzuzeigen. Erst so lassen sich Tendenzen im wirkstoffspezifischen Verhalten im Sinne von "Langzeitverhalten" im System Boden/Pflanze erfassen. Deshalb wurden aus den Dissertationen von KUBIAK (1986) und HANSPER (1986) einige relevante Ergebnisse herausgegriffen und zur Langzeitbeschreibung sowie zur Charakterisierung einiger Teilprozesse und Teilaspekte in Ergebnisdarstellungen der vorliegenden Dissertation übernommen. Durch Zitieren der Arbeiten wird an entsprechender Stelle darauf hingewiesen.
Da gerade die Untersuchung des Versickerungsverhaltens der ^{14}C-markierten Rückstände aus der MAT- und MBT-Applikation ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war, wurden die Sickerwasserergebnisse der Jahre 1983 - 1985 wesentlich ausführlicher aufbereitet und analysiert, als dies bei KUBIAK (1986) erfolgte. KUBIAK (1986) führte im Rahmen der ^{14}C-Bilanzen nur die jeweils im Anwendungsjahr in der Summe ausgewaschenen ^{14}C-Mengen im Sickerwasser auf.
Im Rahmen der Lysimeterversuche wurden die Ergebnisse der mit und ohne Ernterückstände behandelten Teilflächen (+S- und -S-Varianten) zur ^{14}C-Bilanzierung und zum besseren direkten Vergleich untereinander auf die Lysimetergesamtfläche hochgerechnet.

4.1 Versuche mit Metamitron

4.1.1 Lysimeterversuch: Vorauflaufspritzung von GOLTIX zu Zuckerrüben 1983

4.1.1.1 Rückstände in den nachgebauten Kulturen

Die in den Nachbaujahren 1986-1988 erzielten Ernteerträge sind in Tab. 11 dokumentiert. Die jeweils vom Lysimeterertrag hochgerechneten Hektarerträge entsprachen dem in der Praxis erzielten Niveau. Die Zuckerrübenerträge 1986 lagen bei ca. 600 dt/ha, der Winterweizen (1987) wurde mit über 60 dt/ha geerntet und die Wintergerste (1988) mit über 70 dt/ha. Nur im 1 m^2-Lysimeter B05 (Tab. 4a, S. 24) waren die Erträge stets deutlich niedriger. Sie haben Ausreißercharakter und sind der Grund für die großen Streuungen der Mittelwerte (Tab. 11). Ursache für die geringen Erntemengen in B05 mögen negative Auswirkungen der veränderten Bodenstruktur durch Einfüllen des Krumenbodens und vor allem Auswirkungen der geringeren Durchwurzelungstiefe (45 cm) mit einer reduzierten Wasserversorgung gewesen sein.

Tab. 11: Ernteerträge in den einzelnen mit [3-^{14}C]Metamitron behandelten Lysimetern aus den Nachbaujahren 1986 - 1988.

+S: Varianten mit Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung
-S: Varianten ohne Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung

Zuckerrübenerträge 1986 in [g/m^2]

Lysimeter	Zuckerrübenblatt Frischmasse +S	Zuckerrübenblatt Frischmasse -S	Zuckerrübenblatt Trockenmasse +S	Zuckerrübenblatt Trockenmasse -S	Zuckerrüben Frischmasse +S	Zuckerrüben Frischmasse -S	Zuckerrüben Trockenmasse +S	Zuckerrüben Trockenmasse -S	Rüben-ha-Ertrag * [dt FM/ha]
B05	1942	2554	222	291	5360	4068	796	556	471
C051	3056	3104	426	331	5864	5784	901	942	582
C052	4448	2544	350	210	7064	5228	1053	741	615
C101	2692	3020	314	339	6948	5868	973	863	641
$\bar{x}$	*3035*	*2806*	*328*	*293*	*6309*	*5237*	*931*	*776*	*577*
s	*1050*	*298*	*85*	*59*	*832*	*829*	*109*	*168*	*75*

Winterweizenerträge 1987 in [g TM/m^2]

Lysimeter	Korn +S	Korn -S	Stroh +S	Stroh -S	Spreu +S	Spreu -S	ha-Ertrag * [dt Korn/ha]
B05	324	344	254	330	86	84	33
C051	552	668	492	560	108	136	61
C052	660	692	532	492	120	128	68
C101	612	756	508	512	108	144	68
$\bar{x}$	*537*	*615*	*447*	*473*	*106*	*123*	*58*
s	*149*	*184*	*129*	*100*	*14*	*27*	*17*

Wintergerstenerträge 1988 in [g TM/m^2]

Lysimeter	Korn +S	Korn -S	Stroh +S	Stroh -S	Spreu +S	Spreu -S	ha-Ertrag * [dt Korn/ha]
B05	453	337	267	228	68	54	40
C051	737	739	386	379	93	87	74
C052	836	721	491	437	114	106	78
C101	644	776	351	423	81	90	71
$\bar{x}$	*668*	*643*	*374*	*367*	*89*	*84*	*66*
s	*163*	*205*	*93*	*96*	*20*	*22*	*18*

* hochgerechnet vom Gesamtertrag der einzelnen Lysimeter

Die jährliche Zufuhr von Ernterückständen auf einer Teilfläche einiger Lysimeter zeigte keinen Einfluß auf den Pflanzenertrag. Ein solcher Einfluß war auch nicht bei der Radioaktivitätsaufnahme in die einzelnen Pflanzenfraktionen zu beobachten (Tab. 12). Dies zeigen die Mittelwerte mit ihren relativ großen Standardabweichungen. Bei der weiteren Ergebnisbetrachtung wird deshalb nur noch auf die Mittelwerte aus +S- und -S-Varianten Bezug genommen.

Bei der Zuckerrübenernte 1986 (3. Nachbaujahr) enthielten die Blätter im Mittel der Lysimeter 0.0023 % und die Rüben 0.0034 % der applizierten Radioaktivität. Im darauf folgenden Winterweizen (1987) wurden in den Körnern im Durchschnitt der Lysimeter 0.0022 %, im Stroh 0.0027 % und in der Spreufraktion 0.0005 % wiedergefunden. Die entsprechenden Einzelfraktionen der 1988 geernteten Wintergerste enthielten ^{14}C-Mengen von 0.0020 %, 0.0017 % und 0.0003 % (Tab. 12). Eine Abhängigkeit der ^{14}C-Aufnahmen von der Aufwandmenge war in keinem Jahr zu erkennen.

Da die insgesamt aufgenommene Radioaktivitätsmenge einerseits von der spezifischen ^{14}C-Aktivität der Versuchspflanzen bzw. ihrer Einzelfraktionen (^{14}C-Aktivität pro Gewichtseinheit Erntegut) und andererseits von der erzielten Erntemenge bestimmt wird, war die ^{14}C-Gesamtaufnahme in Lysimeter B05 entsprechend seines geringen Ertragsniveaus auch in allen Jahren am geringsten (Tab. 12). Die spezifische ^{14}C-Aktivität der

Tab. 12: Radioaktivitätsaufnahme in die Pflanzenfraktionen der Nachbaukulturen aus den Jahren 1986 - 1988 in den mit [3-^{14}C]Metamitron behandelten Lysimetern.

+S: Varianten mit Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung
-S: Varianten ohne Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung

Applizierte Radioaktivität = 100 %

Lys.	Aufwand-menge [kg Goltix/ha]	Zuckerrübenernte 1986						
		Zuckerrübenblatt			Zuckerrüben			Gesamt-aufnahme *
		+S	-S	$\bar{x}$	+S	-S	$\bar{x}$	
		% der applizierten ^{14}C-Aktivität						
B05	5	0.0018	0.0026	0.0022	0.0030	0.0022	0.0026	0.0048
C051	5	0.0040	0.0023	0.0031	0.0034	0.0032	0.0033	0.0064
C052	5	0.0020	0.0016	0.0018	0.0049	0.0033	0.0041	0.0059
C101	10	0.0022	0.0023	0.0023	0.0035	0.0038	0.0036	0.0059
$\bar{x}$		*0.0025*	*0.0022*	*0.0023*	*0.0037*	*0.0031*	*0.0034*	*0.0058*
s		*0.0010*	*0.0004*	*0.0005*	*0.0008*	*0.0007*	*0.0006*	*0.0007*

* gemittelt über die +S- und -S-Variante der einzelnen Lysimeter

Fortsetzung von Tab. 12 s. S. 53

Fortsetzung von Tab. 12:

Lys.	Aufwand-menge [kg Goltix/ha]	Winterweizenernte 1987									
		Korn			Stroh			Spreu			Gesamt-aufnahme *
		+S	-S	$\bar{x}$	+S	-S	$\bar{x}$	+S	-S	$\bar{x}$	
		% der applizierten ^{14}C-Aktivität									
B05	5	0.0010	0.0012	0.0011	0.0017	0.0022	0.0019	0.0004	0.0005	0.0005	0.0035
C051	5	0.0018	0.0026	0.0022	0.0030	0.0028	0.0029	0.0003	0.0009	0.0006	0.0057
C052	5	0.0021	0.0030	0.0025	0.0029	0.0031	0.0030	0.0004	0.0004	0.0004	0.0059
C101	10	0.0031	0.0030	0.0031	0.0025	0.0035	0.0030	0.0005	0.0005	0.0005	0.0066
$\bar{x}$		*0.0020*	*0.0025*	*0.0022*	*0.0025*	*0.0029*	*0.0027*	*0.0004*	*0.0006*	*0.0005*	*0.0054*
s		*0.0009*	*0.0009*	*0.0008*	*0.0006*	*0.0006*	*0.0005*	*0.0001*	*0.0002*	*0.0001*	*0.0013*

Lys.	Aufwand-menge [kg Goltix/ha]	Wintergerstenernte 1988									
		Korn			Stroh			Spreu			Gesamt-aufnahme *
		+S	-S	$\bar{x}$	+S	-S	$\bar{x}$	+S	-S	$\bar{x}$	
		% der applizierten ^{14}C-Aktivität									
B05	5	0.0020	0.0016	0.0018	0.0011	0.0011	0.0011	0.0002	0.0002	0.0002	0.0031
C051	5	0.0021	0.0021	0.0021	0.0020	0.0016	0.0018	0.0003	0.0002	0.0003	0.0042
C052	5	0.0020	0.0017	0.0018	0.0022	0.0025	0.0023	0.0002	0.0003	0.0003	0.0044
C101	10	0.0017	0.0028	0.0023	0.0010	0.0023	0.0017	0.0002	0.0002	0.0003	0.0043
$\bar{x}$		*0.0020*	*0.0021*	*0.0020*	*0.0016*	*0.0019*	*0.0017*	*0.0002*	*0.0003*	*0.0003*	*0.0040*
s		*0.0002*	*0.0005*	*0.0002*	*0.0006*	*0.0006*	*0.0005*	*0.0001*	*0.0001*	*0.0001*	*0.0006*

* gemittelt über die +S- und -S-Variante der einzelnen Lysimeter

Pflanzenfraktionen unterschied sich jedoch nie von denjenigen der übrigen Lysimeter (Tab. 13). Dabei war das Niveau der ^{14}C-Aktivität pro kg Trockenmasse (TM) in den einzelnen Pflanzenfraktionen in allen Lysimetern relativ einheitlich (Tab. 13).

Tab. 13: Lysimeterversuch mit [3-^{14}C]Metamitron: Radioaktivitätsgehalte in den Kontrollpflanzen im Vergleich zu den Versuchspflanzen aus den Nachbaujahren 1986 - 1988. Mittelwerte aus +S- und -S-Variante der einzelnen Lysimeter.
Spezifische ^{14}C-Aktivität (Bq/kg TM) in den Versuchspflanzen = 100 %

Versuchs-einheit	Nachbaujahr und -kultur							
	1986 Zuckerrüben		1987 Winterweizen			1988 Wintergerste		
	Rüben	Blätter	Korn	Stroh	Spreu	Korn	Stroh	Spreu
	[Bq/kg TM]							
Kontrolle in B05	1167	1738	419	910	758	-- [2]	--	--
B05	1073	2327	897	1802	1393	1261	1261	740
C051	1100	2524	1114	1711	1463	867	1462	973
C052	1408	2052	1176	1805	1020	720	1575	772
C101	1224	2145	1416	1819	1232	960	1300	929
	% der Versuchspflanzen							
Kontrolle in B05[1]	108.8	74.7	46.7	50.5	54.4	-- [2]	--	--

[1] bezogen auf Versuchspflanzen aus Lys. B05
[2] Kontrollpflanzen sind durch Auswinterung abgestorben

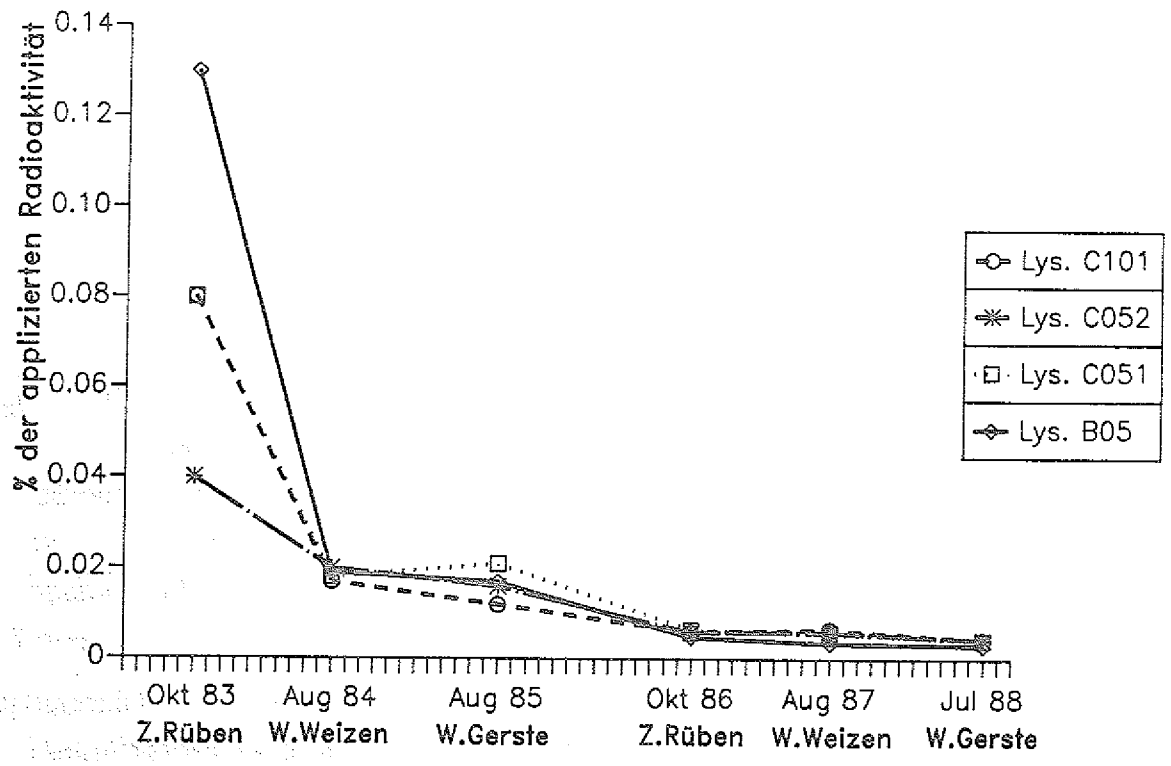
Die Entwicklung der jährlichen Gesamtaufnahme an ^{14}C-markierten Verbindungen durch die Versuchspflanzen vom Applikationsjahr bis zum Versuchsende 1988 ist in Abb. 3 dargestellt. Dabei zeigt sich, daß das Rückstandsniveau in allen Ernten sehr gering war (max. 0.13 % der applizierten Radioaktivität). Die stärkste Reduktion der Gesamtentzüge ist im 1. Nachbaujahr zu beobachten. Im 3. Nachbaujahr hatten die ^{14}C-Gesamtaufnahmen ein Niveau von 0.005 % erreicht, das dann auch in den beiden folgenden Jahren unverändert blieb. Die Streuung zwischen den Lysimetern war mit Ausnahme des Applikationsjahres gering. Ein Effekt der Aufwandmenge war in keinem Jahr zu beobachten.
Zur Bewertung bzw. Einordnung der ^{14}C-Aktivitätsgehalte in den Kontrollpflanzen wurden

die spezifischen ^{14}C-Aktivitäten der Versuchspflanzen (Bq/kg TM) jeweils 100 % gesetzt und diejenigen der entsprechenden Einzelfraktionen der Kontrollpflanzen dazu in Relation gesetzt. Für die Lysimeter mit Unterteilung in +S- und -S-Variante wurde jeweils die mittlere spezifische Radioaktivität je Pflanzenfraktion berechnet. Einen Überblick der Radiokohlenstoffgehalte pro Gewichtseinheit in Kontroll- und Lysimeterpflanzen gibt Tab. 13. Im 3. Nachbaujahr mit Zuckerrüben (1986) enthielten die Blätter aus dem Kontrollzylinder im

Abb. 3: Lysimeterversuch mit [3-^{14}C]Metamitron: Jährliche Gesamtaufnahme an ^{14}C-Aktivität durch die behandelten Zuckerrüben (1983) und die Nachbaukulturen bis 1988 (Werte von 1983 - 1985 aus HANSPER, 1986).

Lys. B05, C051 und C052: 5 kg Goltix/ha
Lys. C101: 10 kg Goltix/ha

Applizierte Radioaktivität = 100 %



Lysimeter B05 (s. Abb. 1a, S. 22) 74.7 % und die Rübe 108.8 % der ^{14}C-Aktivitätsgehalte der Versuchspflanzen. Im Winterweizen im Jahr 1987 erreichte die Aufnahme von $^{14}CO_2$ bzw. ^{14}C-haltigen Verbindungen über die oberirdische Pflanzenmasse und deren Einbau in die Fraktionen Korn, Stroh und Spreu 46.7 - 54.4 % der spezifischen ^{14}C-Aktivität der auf behandelten Flächen gewachsenen Pflanzen. Die relativ hohen spezifischen ^{14}C-Aktivitäten in den Kontrollpflanzen sprechen dafür, daß in den Nachbaujahren der Aufnahme des ^{14}C-Kohlenstoffs über die assimilierenden Organe gegenüber der Wurzelaufnahme mindestens eine ebenso große oder sogar größere Bedeutung zukommt.

Damit wird klar, daß nur ein Teil der ^{14}C-markierten Verbindungen in den Pflanzen noch Rückstände sein können, die in ihrer chemischen Struktur Bezug zum Ausgangswirkstoff haben. Dennoch wurden auf der Basis der spezifischen ^{14}C-Aktivität des eingesetzten Metamitron aus den Radioaktivitätsgehalten der Pflanzen (Tab. 12) maximale Rückstandsmengen (=Rückstandsäquivalente) berechnet. Es handelt sich dabei um rein rechnerisch ermittelte Werte, die nicht mit tatsächlichen Wirkstoffrückständen gleichzusetzen sind, die jedoch vermitteln sollen, in welcher Größenordnung Rückstände in den Pflanzen maximal auftreten könnten, wenn die gesamte Radioaktivität in den Pflanzen noch den Wirkstoff repräsentieren würde. Dementsprechend hätten die Zuckerrüben bzw. das Getreide der Nachbaukulturen von 1986 - 1988 maximale Rückstandsäquivalente von 0.01 - 0.05 mg/kg Trockenmasse enthalten bzw. 70 - 250 mg im gesamten Hektarertrag von 65 - 640 dt (Tab. 14).

4.1.1.2 Verhalten im Boden

4.1.1.2.1 Rückstandssituation im Boden

Die in den Nachbaujahren 1986 - 1988 im Boden gemessenen ^{14}C-Gesamtrückstände sowie deren Verteilung sind für die einzelnen Lysimeter in Tab. 15 zusammengestellt. Abb. 4 zeigt die Entwicklung der Rückstandssituation im Versuchszeitraum von 1983 - 1987.

Wegen der starken Austrocknung des Bodens zum Zeitpunkt der Probenahme im August 1988 kam es beim Einschlagen des Pürkhauer-Bohrstocks im Krumenhorizont (0 bis ca. 40 cm) zu einer unterschiedlich deutlichen Stauchung der Bohrkerne, so daß die Bohrstockproben nicht mehr exakt dem jeweiligen Entnahmehorizont zugeordnet werden konnten. Die Ergebnisse von 1988 müssen insofern als ungenau und nicht repräsentativ angesehen werden und fanden deshalb auch keine Berücksichtigung in Abb. 4 und 7.

Im Boden des eingefüllten 1 m^2-Lysimeters B05 (Tab. 4a, S. 24) wurden im Oktober 1986 noch 30 % der im Mai 1983 applizierten ^{14}C-Aktivität wiedergefunden. Dieser Anteil sank bis August 1987 auf 25.3 % (Tab. 15, Mittelwerte der +S- und -S-Variante). Im 0.5 m^2-Lysimeter C051 reduzierten sich die ^{14}C-Gesamtrückstände im Boden von 34.6 % im Oktober 1986 auf 28.3 % der applizierten Radioaktivität im August 1987. Nahezu identisch war die Situation in den Lysimetern C052 und C101, in denen sich die ^{14}C-Rückstände im Bodenprofil um 8 % von ca. 30 % (1986) auf ca. 22 % (1987) verringerten. Zu den von 1986 auf 1987 registrierten Radioaktivitätsverlusten in Höhe von 5 - 8 % der applizierten ^{14}C-Menge trugen in der Regel ^{14}C-Verluste aus dem gesamten Bodenprofil gleichermaßen bei (Tab. 15). Insgesamt gesehen wurden nach den hohen Radioaktivitätsverlusten im Anwendungsjahr von durchschnittlich 47 % der applizierten Radioaktivität sowie von durchschnittlich 17 % im 1. Nachbaujahr in den weiteren Vegetationsperioden 1985, 1986 und 1987

Tab. 14: Lysimeterversuch mit [3-^{14}C]Metamitron: Gesamtaufnahme an Rückstandsäquivalenten - berechnet auf der Basis der spezifischen ^{14}C-Aktivität des eingesetzten Wirkstoffs - in Zuckerrüben und den nachgebauten Kulturen nach Vorauflaufapplikation von Metamitron zu Zuckerrüben (5 und 10 kg Goltix/ha) im Jahr 1983.

Einzelwerte (10 kg Goltix/ha) bzw. Mittelwerte aus 3 Lysimetern.

Versuchsjahr		5 kg Goltix/ha			10 kg Goltix/ha		
			Rückstandsäquivalente			Rückstandsäquivalente	
	Kulturart	ha-Ertrag [dt/ha]	[mg/kg TM]	im ha-Ertrag [g/ha]	ha-Ertrag [dt/ha]	[mg/kg TM]	im ha-Ertrag [g/ha]
1986	Zuckerrüben:						
	Zuckerrüben	556	0.014	0.12	641	0.027	0.25
	Zuckerrübenblatt	293	0.026	0.08	286	0.047	0.16
1987	Winterweizen:						
	Korn	65	0.012	0.07	81	0.031	0.21
	Spreu	13	0.015	0.02	15	0.027	0.04
	Stroh	53	0.020	0.09	61	0.040	0.20
1988	Wintergerste:						
	Korn	74	0.011	0.07	82	0.021	0.15
	Spreu	10	0.009	0.01	10	0.020	0.02
	Stroh	42	0.016	0.06	45	0.028	0.11

Tab. 15: Lysimeterversuch mit [3-^{14}C]Metamitron: Wiedergefundene ^{14}C-Aktivität im Bodenprofil in den Nachbaujahren 1986 - 1988.

+S: Varianten mit Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung
-S: Varianten ohne Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung

Applizierte Radioaktivität im Jahre 1983 = 100 %

Versuchseinheit (kg Goltix/ha)	Boden-schicht [cm]	Wiedergefundene ^{14}C-Aktivität Oktober 1986 -S	+S	$\bar{x}$	August 1987 -S	+S	$\bar{x}$	August 1988 -S	+S	$\bar{x}$
		%								
B05 1 m² (5 kg/ha)	0-10	10.1	9.1	9.6	10.6	9.9	10.3	11.1	9.3	9.7
	10-20	13.0	13.3	13.2	13.0	12.1	12.6	11.6	9.6	10.6
	20-30	8.6	5.1	6.9	3.2	1.2	2.2	12.6	10.2	11.4
	30-40	0.2	0.5	0.3	0.3	0.2	0.2	2.6	3.5	3.0
	Summe	31.9	28.0	30.0	27.1	23.4	25.3	37.9	32.6	34.7
C051 0.5 m² (5 kg/ha)	0-10	13.4	14.2	13.8	12.7	12.0	12.4	10.6	12.2	11.4
	10-20	14.7	14.8	14.8	12.1	11.9	12.0	9.6	12.0	10.8
	20-30	6.1	4.4	5.3	1.8	2.2	2.0	8.2	9.7	9.0
	30-40	0.2	0.5	0.3	0.9	0.4	0.6	5.9	6.1	6.0
	40-60	0.4	0.2	0.3	0.9	0.5	0.7	0.6	0.9	0.7
	60-80	0.2	0.2	0.2	0.7	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5
	Summe	35.0	34.3	34.6	29.1	27.5	28.3	37.4	41.4	38.4

Fortsetzung von Tab. 15 s. S. 59

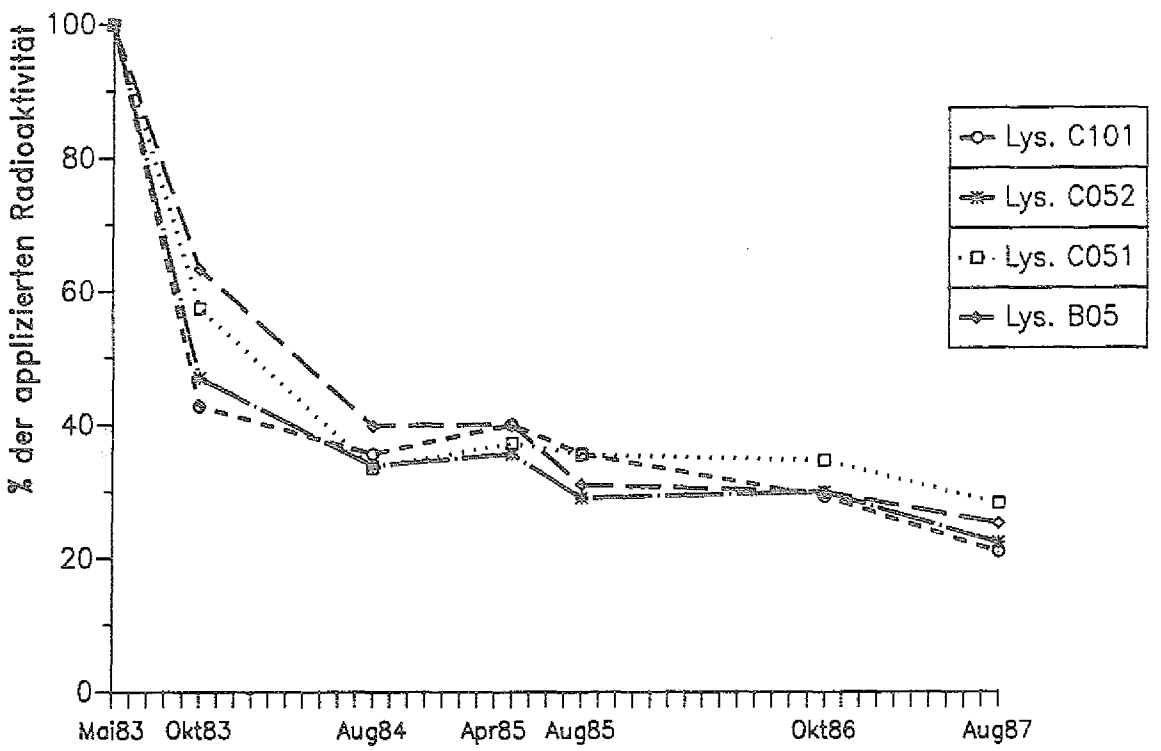
Fortsetzung von Tab. 15:

Versuchseinheit (kg Goltix/ha)	Boden-schicht [cm]	Wiedergefundene ^{14}C-Aktivität Oktober 1986 -S	Oktober 1986 +S	Oktober 1986 $\bar{x}$	August 1987 -S	August 1987 +S	August 1987 $\bar{x}$	August 1988 -S	August 1988 +S	August 1988 $\bar{x}$
		%								
C052 0.5 m^2 (5 kg/ha)	0-10	11.6	12.7	12.2	11.5	10.2	10.9	10.2	11.2	10.6
	10-20	14.4	10.8	12.6	9.2	10.5	9.8	10.8	10.3	10.6
	20-30	7.0	1.6	4.3	0.5	1.5	1.0	9.7	9.5	9.6
	30-40	0.5	1.1	0.8	0.2	0.2	0.2	2.5	3.2	2.8
	40-60	<0.1	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.4	0.6	0.5
	60-80	0.1	<0.1	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.4	0.3
	Summe	33.6	26.4	30.1	22.0	22.7	22.3	33.8	35.2	34.4
C101 0.5 m^2 (10 kg/ha)	0-10	13.6	9.9	11.8	9.7	8.6	9.2	11.4	9.0	10.2
	10-20	14.0	12.2	13.1	12.3	8.2	10.2	10.8	9.4	10.0
	20-30	4.8	2.0	3.4	1.0	1.4	1.2	10.3	7.8	9.1
	30-40	0.5	0.4	0.5	0.2	0.1	0.1	5.9	4.8	5.4
	40-60	0.6	<0.1	0.3	0.1	0.3	0.2	1.6	0.6	1.1
	60-80	0.6	n.n.	0.3	0.1	<0.1	0.1	0.3	0.4	0.3
	Summe	34.1	24.5	29.4	23.4	18.6	21.0	40.3	32.0	36.1

Verlustraten von 2 - 6 % der applizierten ^{14}C-Aktivität pro Jahr gemessen (Abb. 4, Tab. 15). In keiner Phase des Versuchs zeigten sich bezüglich der aufgetretenen Verluste an Radioaktivität Differenzen zwischen den eingesetzten Aufwandmengen von entsprechend 5 kg (B05, C051, C052) und 10 kg GOLTIX/ha (C101) (Abb. 4, Tab. 15). Die statistische Verrechnung der Daten von 1986 und 1987 aus +S- und -S-Varianten ergab keine Unterschiede (t-Test, Signifikanzniveau α = 5 %). Dennoch wiesen die +S-Varianten tendenziell bei allen drei Probenahmen die geringeren ^{14}C-Gesamtrückstände auf (Tab. 15).

Abb. 4: Lysimeterversuch mit [3-^{14}C]Metamitron: ^{14}C-Gesamtrückstände in den 85 cm tiefen ungestörten Bodenkernen von 1983 - 1987 (Werte von 1983 - 1985 aus KUBIAK, 1986 u. 1988).

Applizierte Radioaktivität = 100 %

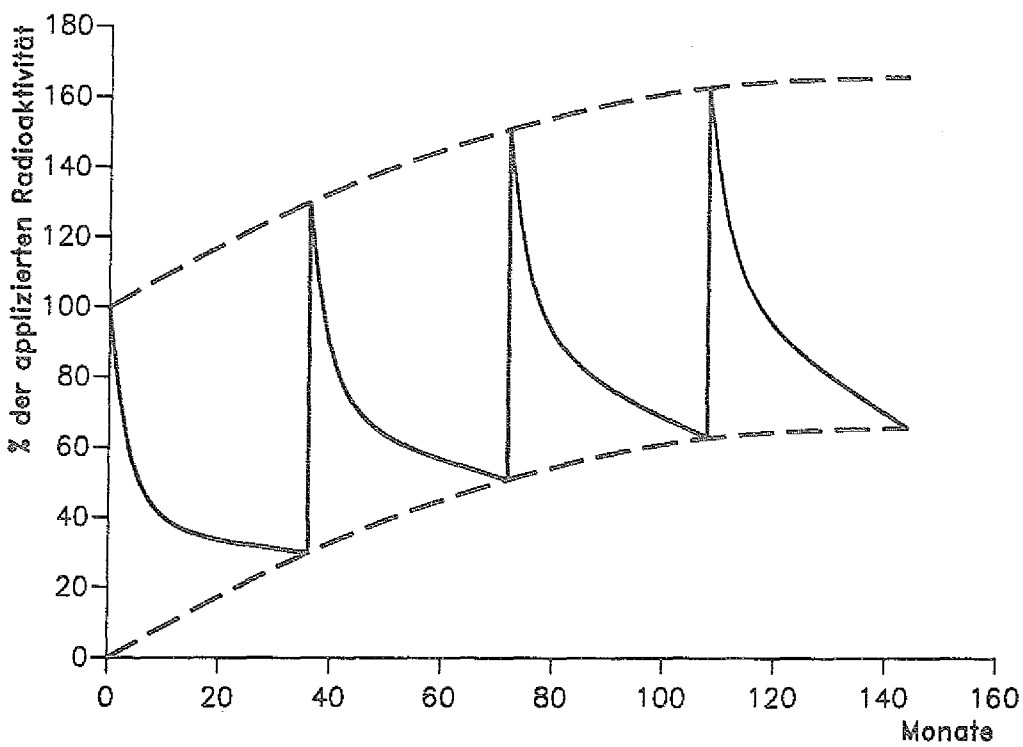


Die im Boden bilanzierten ^{14}C-Mengen wurden genutzt, um abzuschätzen, in welcher Größenordnung Kohlenstoff aus der Markierungsposition im Boden (0-40 cm) verbleibt, wenn [3-^{14}C]Metamitron wiederholt im Vorauflaufverfahren zu Zuckerrüben - entsprechend der Rheinischen Fruchtfolge Zuckerrüben (ZR) - Winterweizen (WW) - Wintergerste (WG) - eingesetzt wird. Dabei wurden jeweils ab dem dritten Jahr nach einer Applikation durchschnittliche Verlustraten an ^{14}C-markierten Rückständen von jährlich 3 % der applizierten Radioaktivität angenommen.

Aus dieser Abschätzung (Abb. 5) geht hervor, daß sich im Boden nach der 4. Anwendung ein Gleichgewicht einstellt zwischen den Verlusten an C3-Kohlenstoff aus dem Triazinring

während einer Fruchtfolge und der alle drei Jahre erfolgenden erneuten Zufuhr. In diesem Gleichgewichtszustand erreichen die Rückstände an Radiokohlenstoff unmittelbar nach jeder Applikation maximal das 1.6fache der jeweils eingesetzten Menge und sinken zum Ende jeder Fruchtfolge unter das Niveau der einfachen Applikationsrate ab. Dabei sind diese Rückstände an ^{14}C-Kohlenstoff keineswegs mit Rückständen des Ausgangswirkstoffs gleichzusetzen. Ihre genauere Charakterisierung ist Gegenstand des folgenden Kapitels (4.1.1.2.2).

Abb. 5: Berechnete ^{14}C-Rückstandssituation im Boden nach wiederholter Vorauflaufapplikation von [3-^{14}C]Metamitron zu Zuckerrüben entsprechend der Rheinischen Fruchtfolge (ZR - WW - WG).

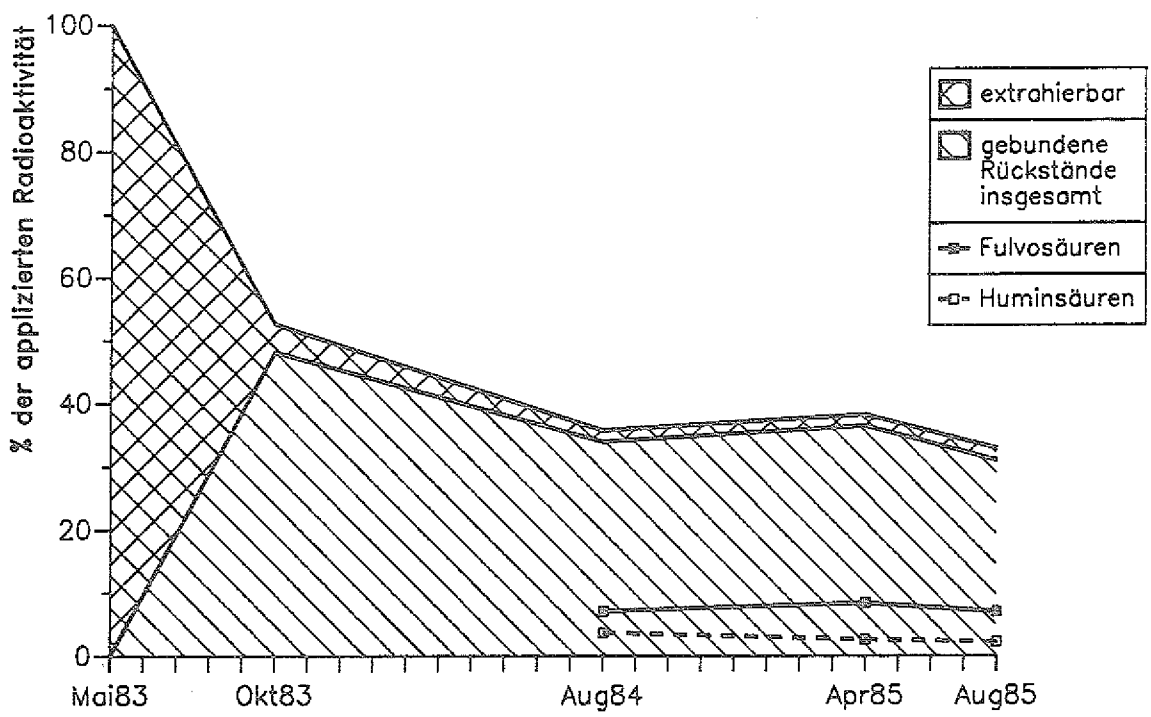


4.1.1.2.2 Abbau und Bindung

Bereits bei der Probenahme zur Zuckerrübenernte 1983 konnte KUBIAK (1986) im Boden kein Metamitron oder Desamino-Metamitron mehr nachweisen. Da aber zusätzliche Informationen zur weiteren Umwandlung der noch im Boden vorhandenen ^{14}C-markierten Verbindungen erwartet wurden und Einflüsse der ab 1984 regelmäßig durchgeführten Stroh- bzw. Rübenblattdüngung auf die Umsetzung des C3-Kohlenstoffs erfaßt werden sollten, wurden lufttrocken gelagerte Proben der 0-20 cm-Bodenschicht aus den Nachbaujahren 1984 und 1985 extrahiert. Diese Bodenschicht enthielt bei den Probenahmen im

August 1984, April 1985 und August 1985 mindestens 90 % der noch insgesamt im Boden vorhandenen Radioaktivität.
Die Ergebnisse der Extraktion und Humusfraktionierung, ausgedrückt in % der in der 0-20 cm-Schicht vorhandenen ^{14}C-Aktivität, sind in Tab. 16 zusammengestellt und die Berechnungen in % der applizierten ^{14}C-Menge in Tab. III im Anhang. Einheitlich für alle Lysimeter waren aus den Bodenproben aller drei Probenahmetermine insgesamt 4 - 6 % der in der 0-20 cm-Schicht gefundenen Radioaktivität extrahierbar (Tab. 16). Dies ent-

Abb. 6: Lysimeterversuch mit [3-^{14}C]Metamitron: Verteilung der ^{14}C-Gesamtrückstände im Boden in den Jahren 1983 - 1985 (Werte von 1983 aus KUBIAK, 1986).
Mittelwerte von 4 Lysimetern.
Applizierte Radioaktivität = 100 %



spricht ca. 1 - 2 % der eingesetzten ^{14}C-Menge (Anhang, Tab. III). Von der extrahierten Radioaktivität entfielen konstant 0.5 % der im Boden vorhandenen ^{14}C-Aktivität auf die wasserlösliche Fraktion und die restlichen 3.5 - 5.5 % auf die organische Phase (Tab. 16). Von der mit organischen Lösungsmitteln nicht extrahierbaren Radioaktivität wurden - wieder unabhängig vom Probenahmetermin und Lysimeter - ca. 20 % der im Boden vorhandenen ^{14}C-Rückstände (Tab. 16) (= ca. 6 - 7 % der applizierten Radioaktivität) in der Fulvosäurefraktion wiedergefunden, während die in den Huminsäuren gebundene ^{14}C-Aktivität von ca. 10 % (August 1984) über ca. 7 % im April 1985 auf ca. 5 % im August 1985 abnahm. Der weitaus größte Teil, nämlich durchschnittlich etwa 56 % der in der 0-20 cm-

Schicht vorhandenen Radioaktivität, verblieb nicht extrahierbar im Huminpool und war damit auch nicht durch eine Humusextraktion mit Natriumpyrophosphat analytisch erfaßbar. Die Wiederfindungsraten der Gesamtextraktion lagen im Mittel bei 94 % (Tab. 16).

Abb. 6 zeigt die Verteilung bzw. Fraktionierung der ^{14}C-markierten Rückstände im Boden im Verlauf der ersten zwei Versuchsjahre. In Anbetracht der Tatsache, daß die jeweils extrahierte 0-20 cm-Krumenschicht im Durchschnitt noch mindestens 90 % der im Boden wiedergefundenen Radioaktivität enthielt, wurde es als legitim erachtet, die Ergebnisse der Stufenextraktion auf die ^{14}C-Gesamtrückstände im Boden umzurechnen. Aus Abb. 6 geht hervor, daß der extrahierbare Anteil der ^{14}C-Rückstände schon am Ende der ersten Vegetationsperiode im Oktober 1983 nur noch 4 - 5 % der applizierten Radioaktivität repräsentierte und bis August 1984 weiter auf 1 - 2 % abnahm. Die Bindung der Rückstände im Kohlenstoffvorrat des Bodens erfolgte demnach relativ schnell. Außerdem wird deutlich, daß sich die Aufteilung der gealterten Rückstände bereits im August 1984, 15 Monate nach Applikation, in einem Gleichgewicht befand, d.h. daß sich ihre relative Verteilung auf die verschiedenen extrahierbaren und nicht extrahierbaren Fraktionen des Bodenkohlenstoffs stabilisiert hatte und bei den folgenden Probenahmen keine Veränderungen mehr auftraten (Abb. 6). Auch die im Herbst 1984 auf jeweils einer Lysimeterhälfte eingearbeitete Strohdüngung hatte keine Auswirkung auf die Umsetzungsprozesse dieses Wirkstoffs im Boden. Für keine der in Tab. 16 aufgeführten Fraktionen wurden mittels t-Test Unterschiede zwischen +S- und -S-Varianten ermittelt (α = 5 %).

In den organischen Phasen der vier Lysimeter repräsentierten im August 1984 im Mittel 0.37 % der eingesetzten Radioaktivität den Ausgangswirkstoff Metamitron, und bei den Probenahmen im April und August 1985 wurden durchschnittlich 0.28 % bzw. 0.24 % als Metamitron radio-dünnschichtchromatographisch nachgewiesen (Tab. 17). Die wasserlösliche Fraktion wurde nicht analysiert. Die Metamitron-Konzentrationen im Boden lagen bei den entsprechend 5 kg GOLTIX/ha behandelten Lysimetern zwischen 0.0020 mg/kg und 0.0055 mg/kg Boden und bei 10 kg GOLTIX/ha zwischen 0.0028 mg/kg und 0.0105 mg/kg (Tab. 17). Die Höhe der noch detektierbaren Wirkstoffkonzentrationen spiegelte damit auch noch zwei Jahre nach der Anwendung ungefähr die Relation zwischen den eingesetzten Aufwandmengen wider.
Während der extrahierbare ^{14}C-Anteil, unbeeinflußt von der Versuchsdauer, unverändert ca. 1,5 % der applizierten Radioaktivität betrug (Tab. 17), reduzierte sich der Metamitron-Anteil im organischen Extrakt mit zunehmender Alterung im Boden von 25 % (August 1984) auf 18.5 % im April 1985 und weiter auf 15 % der in dieser Fraktion erfaßten ^{14}C-Aktivität im August 1985 (Anhang, Tab. IV, Mittelwerte).
In allen Proben wurde auch der Hauptmetabolit Desamino-Metamitron gefunden (Tab. 17). Dessen Gehalte in den organischen Phasen schwankten im Bereich von 0.15 - 0.36 % der applizierten ^{14}C-Menge und die Konzentrationen zwischen 0.0017 - 0.0044 mg/kg Boden

Tab. 16: Lysimeterversuch mit [3-^{14}C]Metamitron: Auftrennung der Radioaktivität in der 0-20 cm-Bodenschicht nach Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und Humusfraktionierung. Bodenproben aus den Nachbaujahren 1984 und 1985.

+S: Varianten mit Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung
-S: Varianten ohne Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung

Radioaktivität in der 0-20 cm-Bodenschicht = 100 %

Versuchseinheit (kg Goltix/ha)	Extrahierbar: organ. Phase %	Extrahierbar: Wasser-phase %	Extrahierbar: Summe %	Nicht extrahierbar: Na-Pyro-phosphatlsg. %	Nicht extrahierbar: Fulvo-säuren %	Nicht extrahierbar: Humin-säuren %	Nicht extrahierbar: Humin %	Nicht extrahierbar: Summe * %	Wieder-findungsrate %
AUGUST 1984 (472 Tage nach Applikation)									
B05 (5)	3.5	0.5	4.0	29.7	18.2	9.5	58.4	88.1	92.1
C051 (5)	4.6	0.5	5.1	28.4	16.1	11.3	55.2	83.6	88.7
C052 (5)	4.7	0.4	5.1	29.7	17.3	8.7	54.4	84.1	89.2
C101 (10)	3.7	0.5	4.2	33.1	20.0	9.0	59.3	92.4	96.6
$\bar{x}$	*4.1*	*0.5*	*4.6*	*30.2*	*17.9*	*9.6*	*56.8*	*87.1*	*91.7*
APRIL 1985 (713 Tage nach Applikation)									
B05 -S (5)	4.2	0.5	4.7	32.2	19.4	6.9	60.4	92.6	97.3
B05 +S (5)	3.7	0.4	4.1	31.4	19.7	6.1	56.2	87.6	91.7
C051 -S (5)	4.4	0.4	4.8	36.0	22.0	7.0	61.0	97.0	101.8
C051 +S (5)	3.7	0.5	4.2	33.3	21.7	6.0	57.7	91.0	95.4
C052 -S (5)	3.8	0.5	4.3	33.7	20.0	5.8	55.9	89.6	93.9
C052 +S (5)	4.8	0.5	5.3	37.0	21.1	6.9	51.7	88.7	94.0
C101 -S (10)	4.2	0.5	4.7	36.5	20.3	7.3	56.1	92.6	97.3
C101 +S (10)	4.0	0.5	4.5	38.3	25.1	6.5	53.8	92.1	96.6
$\bar{x}$	*4.1*	*0.5*	*4.6*	*34.8*	*21.2*	*6.6*	*56.6*	*91.4*	*96.0*

* Summe von Humin- und Na-Pyrophosphatfraktion

Fortsetzung von Tab. 16 s. S. 65

Fortsetzung von Tab. 16:

AUGUST 1985 (810 Tage nach Applikation)									
Versuchseinheit (kg Goltix/ha)	Extrahierbar			Nicht extrahierbar					Wieder-findungsrate
	organ. Phase %	Wasser-phase %	Summe %	Na-Pyro-phosphatlsg. %	Fulvo-säuren %	Humin-säuren %	Humin %	Summe * %	%
B05 -S (5)	3.9	0.4	4.4	30.8	17.9	5.0	52.8	83.6	88.0
B05 +S (5)	4.6	0.5	5.1	30.2	18.9	4.2	56.7	86.9	92.0
C051 -S (5)	5.4	0.6	6.0	33.2	21.2	5.8	57.2	90.4	96.4
C051 +S (5)	4.9	0.5	5.4	32.1	18.7	6.1	53.3	85.4	90.8
C052 -S (5)	4.6	0.4	5.0	32.1	19.0	4.6	57.7	89.8	94.8
C052 +S (5)	4.9	0.5	5.4	29.3	17.9	3.9	53.1	82.4	87.8
C101 -S (10)	4.8	0.5	5.3	31.0	20.7	7.4	54.8	85.8	91.1
C101 +S (10)	5.2	0.5	5.7	32.2	21.3	4.0	58.8	91.0	96.7
$\bar{x}$	*4.8*	*0.5*	*5.3*	*31.4*	*19.5*	*5.1*	*55.6*	*86.9*	*92.2*

* Summe von Humin- und Na-Pyrophosphatfraktion

Tab. 17: Lysimeterversuch mit [3-^{14}C]Metamitron (MAT): Metamitron- und Desamino-Metamitron-Rückstände in der 0-20 cm-Bodenschicht in den Nachbaujahren 1984 und 1985.
Dünnschichtchromatographische Auftrennung der organischen Extrakte.

+S: Varianten mit Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung
-S: Varianten ohne Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung

Applizierte Radioaktivität bzw. Wirkstoffmenge = 100 %

Versuchs-einheit (kg Goltix/ha)	Appl. MAT-menge [mg]	^{14}C-Akt. in 0-20 cm %	^{14}C-Akt. im org. Extrakt %	Mittels DC nachweisbar als MAT %	MAT [mg/kg]	Desamino-MAT %	Desamino-MAT [mg/kg]
AUGUST 1984 (472 Tage nach Applikation)							
B05 (5)	338.7	36.7	1.3	0.22	0.0028	0.18	0.0022
C051 (5)	168.3	34.2	1.6	0.41	0.0052	0.30	0.0036
C052 (5)	168.9	34.5	1.6	0.44	0.0055	0.32	0.0038
C101 (10)	335.3	36.5	1.3	0.42	0.0105	0.24	0.0058
$\bar{x}$		*35.5*	*1.5*	*0.37*		*0.26*	
APRIL 1985 (713 Tage nach Applikation)							
B05 -S (5)	338.7	41.3	1.8	0.22	0.0028	0.22	0.0027
B05 +S (5)		29.2	1.1				
C051 -S (5)	168.3	36.0	1.6	0.29	0.0037	0.24	0.0028
C051 +S (5)		34.5	1.3	0.24	0.0031	0.21	0.0024
C052 -S (5)	168.9	32.8	1.3	0.23	0.0030	0.18	0.0021
C052 +S (5)		39.2	1.9	0.36	0.0046	0.31	0.0037
C101 -S (10)	335.3	36.8	1.6	0.34	0.0084	0.26	0.0061
C101 +S (10)		27.8	1.1	0.26	0.0064	0.16	0.0038
$\bar{x}$		*34.7*	*1.5*	*0.28*		*0.23*	
AUGUST 1985 (810 Tage nach Applikation)							
B05 -S (5)	338.7	31.1	1.2	0.27	0.0033	0.15	0.0017
B05 +S (5)		25.3	1.2	0.20	0.0020	0.19	0.0018
C051 -S (5)	168.3	32.7	1.8	0.32	0.0041	0.32	0.0038
C051 +S (5)		34.6	1.7	0.26	0.0034	0.36	0.0044
C052 -S (5)	168.9	26.1	1.2	0.25	0.0025	0.33	0.0031
C052 +S (5)		24.2	1.2	0.23	0.0022	0.24	0.0021
C101 -S (10)	335.3	39.5	1.9	0.19	0.0057	0.19	0.0053
C101 +S (10)		22.9	1.2	0.16	0.0028	0.22	0.0036
$\bar{x}$		*29.6*	*1.4*	*0.24*		*0.25*	

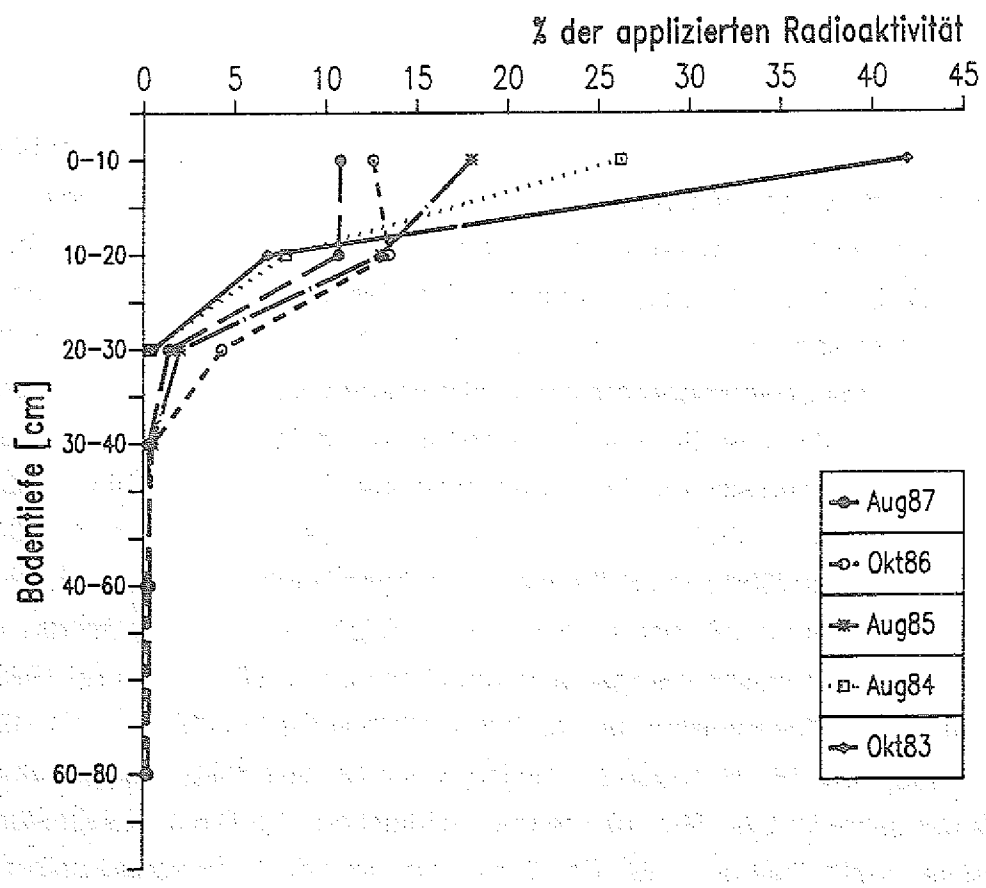
(niedrige Aufwandmenge) bzw. zwischen 0.0036 - 0.0061 mg/kg (hohe Aufwandmenge) (Tab. 17).

4.1.1.2.3 Radioaktivitätsverteilung im Bodenprofil

Die Verteilung der ^{14}C-Aktivität im Bodenprofil der einzelnen Lysimeter in den Nachbaujahren 1986 - 1988 ist Tab. 15 zu entnehmen. Zur graphischen Beschreibung der Verlagerung von Radiokohlenstoff in den ungestörten Bodenkernen von 1983 - 1987 (Abb. 7) wurden für die einzelnen Bodenschichten Mittelwerte aus +S- und -S-Varianten gebildet. Aus den in 4.1.1.2.1 (S. 56) beschriebenen Gründen wurden die Werte aus 1988 nicht mit aufgenommen.

Abb. 7: Lysimeterversuch mit [3-^{14}C]Metamitron: ^{14}C-Aktivitätsverteilung in den 85 cm tiefen ungestörten Bodenkernen von 1983 - 1987 (Werte von 1983 - 1985 aus KUBIAK, 1986 und pers. Mitteilung).

Mittelwerte von 3 Lysimetern
Applizierte Radioaktivität = 100 %



Aus Tab. 15 geht hervor, daß sich die Radioaktivität bei den Probenahmen 1986 und 1987 in allen Lysimetern mit 97 % der insgesamt im Boden wiedergefundenen ^{14}C-Menge fast

vollständig im Krumenbereich von 0-30 cm konzentrierte. Dabei bestand nahezu eine Gleichverteilung zwischen der 0-10 cm- und 10-20 cm-Schicht als Folge der jährlich durchgeführten Bodenbearbeitung. Dieser Bearbeitungshorizont von 20 - 25 cm ist auch mit die Ursache für "Einträge" an ^{14}C-Aktivität in die 20-30 cm-Schicht. Unterhalb 30 cm waren in der Summe maximal 1.9 % der eingesetzten Radioaktivität zu messen (Tab. 15).
Die Bedeutung der mechanischen Verlagerung durch Bodenbearbeitung für die Tiefenverteilung der ^{14}C-Rückstände in den Bodenkernen kommt in Abb. 7 deutlich zum Ausdruck. Während in der ersten Vegetationsperiode nur ^{14}C-Mengen von < 1 % der applizierten Radioaktivität allein durch den Transport mit dem Sickerwasser bis in die 20-30 cm-Bodenschicht gelangten, erfolgte ab Oktober 1983 durch die wendende und mischende Wirkung des Umgrabens eine sukzessive Angleichung zwischen den Radioaktivitätsgehalten in der 0-10 und 10-20 cm-Schicht sowie bis 1986 auch eine Zunahme im Bereich von 20-30 cm. Durch natürliche Versickerung wurden aus dem biologisch aktiven Krumenhorizont (0-30 cm) nur sehr geringe Mengen an Radiokohlenstoff (0.4 - 1.9 % der eingesetzten ^{14}C-Aktivität) in den Unterboden transportiert (Abb. 7, Tab. 15). Hierbei ist nicht völlig auszuschließen, daß beim Einschlagen des Pürkhauer-Bohrstocks zur Entnahme der Bodenproben Radioaktivität in den Unterboden verschleppt wurde.

4.1.1.2.4 Radioaktivitätsaustrag mit dem Sickerwasser

Sowohl in den einzelnen Jahren als auch über den gesamten Versuchszeitraum betrachtet unterschieden sich die angefallenen Sickerwassermengen aus den vier Lysimetern zum Teil ganz erheblich. Der Sickerwasseranfall war beim 45 cm tiefen Krumenprofil des 1 m^2-Lysimeters B05 (Tab. 4a, S. 24) am geringsten und lag bis auf 1987 in allen Jahren unter der mittleren Sickerwassermenge der 0.5 m^2-Lysimeter (Tab. 18), in denen 85 cm tiefe, ungestört entnommene Bodenmonolithe eingesetzt wurden. Vom 5.5.1983 bis zum 31.8.1988 fiel im Lys. B05 in der Summe Sickerwasser von entsprechend 811 mm an. Im gleichen Zeitraum addierten sich die Sickerwassermengen bei den 0.5 m^2-Lysimetern auf 826 mm (C051), 1049 mm (C052) bzw. 999 mm (C101) und erreichten im Mittel 958.1 mm (Tab. 18). Hinsichtlich der jährlichen Sickerwassermengen lieferten die Versuchseinheiten mit ungestörtem Bodenkern teilweise ein sehr uneinheitliches Bild. Neben Jahren, in denen übereinstimmende Sickerwassermengen gesammelt wurden (1983, 1985 und 1988), gab es Jahre, in denen die Sickerwassermengen beträchtlich variierten (1984: C101, 1986: C051, 1987: C052; Tab. 18). Bezogen auf die jährlichen Niederschlagsmengen wurden im Durchschnitt der Jahre im Lys. B05 19.3 % und im Mittel der drei 0.5 m^2-Lysimeter 22.8 % als Sickerwasser erfaßt. Daß der Anteil des Sickerwassers am Niederschlag selbst bei vergleichbaren Jahresniederschlägen von Jahr zu Jahr beträchtlich schwankt, z. B. für Lys. C051 zwischen 6 % und 36.4 % (Tab. 18), macht deutlich, daß die Sickerwasserbildung auch von Faktoren wie Niederschlagsverteilung, Temperaturverlauf und vor allem pflanzenspezifischen Größen abhängig ist. Die monatliche Niederschlagsverteilung im Versuchszeit-

raum sowie Angaben zur Zusatzberegnung sind in Tab. V im Anhang zu finden.

Tab. 18: Lysimeterversuch mit [3-^{14}C]Metamitron: Jährliche Niederschläge einschließlich Zusatzberegnung und Sickerwassermengen (Sickerwassermengen von 1983 - 1985 von KUBIAK, pers. Mitteilung).

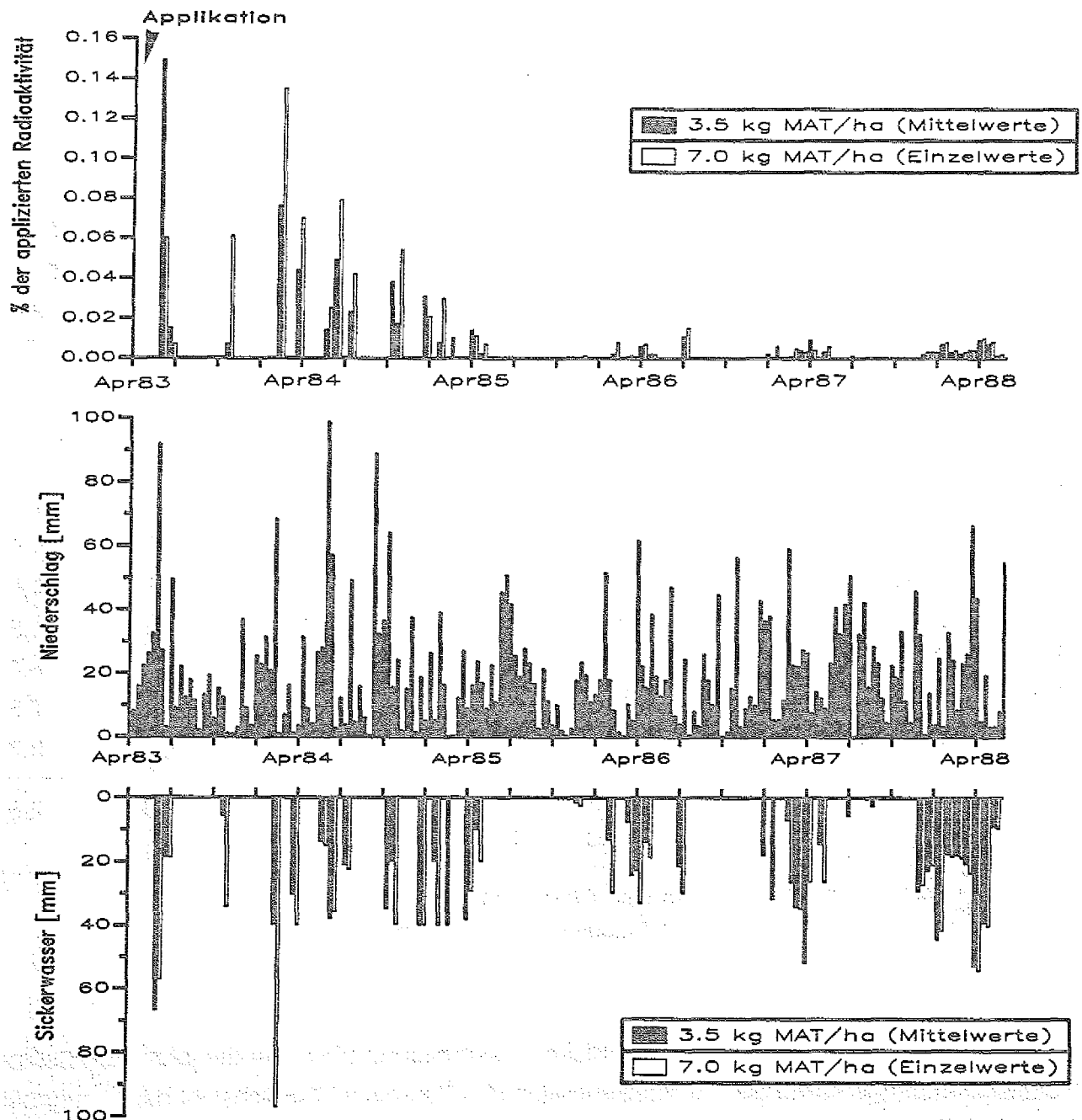
Zeitraum	Niederschlag [mm] [2]	Sickerwasser [mm]					
		B05	C051	C052	C101	$\bar{x}$ [1]	s
5.5.-31.12.1983	607.5	70.8	93.1	89.3	110.4	97.6	11.2
1.1.-31.12.1984	857.4	198.4	235.4	241.4	290.6	255.8	30.3
1.1.-31.12.1985	637.5	89.1	104.9	114.7	92.0	103.9	11.4
1.1.-31.12.1986	800.5	75.2	48.0	144.4	136.4	109.6	53.5
1.1.-31.12.1987	792.9	200.0	144.4	255.2	162.4	187.3	59.4
1.1.-31.08.1988	548.8	177.6	200.0	204.4	207.2	203.9	3.6
Summe	4244.6	811.1	825.8	1049.4	999.0	958.1	117.3
	Anteil des Sickerwassers am Niederschlag (%) [2]						
5.5.-31.12.1983		11.7	15.3	14.7	18.2	16.1	1.9
1.1.-31.12.1984		23.1	27.5	28.2	33.9	29.9	3.5
1.1.-31.12.1985		14.0	16.5	18.0	14.4	16.3	1.8
1.1.-31.12.1986		9.4	6.0	18.0	17.0	13.7	6.7
1.1.-31.12.1987		25.2	18.2	32.2	20.5	23.6	7.5
1.1.-31.08.1988		32.4	36.4	37.2	37.8	37.1	0.7
$\bar{x}$		19.3	20.0	24.7	23.6	22.8	2.5
s		9.0	10.6	9.1	9.7	9.2	

[1] Mittelwert der 0.5 m^2-Lysimeter (C051, C052, C101)
[2] Niederschlag einschließlich Zusatzberegnung = 100 %

Inwieweit beeinflußte nun die jährliche Sickerwasserbildung die Höhe der jährlichen Radioaktivitätsausträge sowie die ^{14}C-Konzentration des Perkolats? Zunächst ist hervorzuheben, daß sich der gesamte Austrag an ^{14}C-markierten Verbindungen von 0.41 - 0.76 % der applizierten Radioaktivität im wesentlichen auf die zwei Jahre nach Versuchsbeginn konzentrierte (Tab. 19, Abb. 8). Unabhängig von der Höhe der Jahresniederschläge bzw. der angefallenen Sickerwassermengen wurden danach im Zeitraum 1985 - 1988 nur

Abb. 8: Lysimeterversuch mit [3-^{14}C]Metamitron (MAT): Niederschläge, Sickerwassermengen und ^{14}C-Aktivität im Perkolat der 85 cm tiefen ungestörten Bodenkerne von 1983 - 1988 (Dekadenwerte) (Werte von 1983 - 1985 aus KUBIAK, 1986 und pers. Mitteilung).

Einzelwerte bzw. Mittelwerte von 2 Lysimetern.
Applizierte Radioaktivität = 100 %



0.02 - 0.05 % der eingesetzten ^{14}C-Aktivität pro Jahr aus den Lysimetern ausgewaschen (Tab. 19). Der Verlauf der ^{14}C-Konzentrationen sowie die dekadenweise dargestellten ^{14}C-Gesamtgehalte im Perkolat demonstrieren dies nachdrücklich (Abb. 8). In der Summe wurden nach der einmaligen Applikation von ^{14}C-Metamitron im Mai 1983 bis zum August 1988 ca. 0.7 % der applizierten Radioaktivität aus dem Boden der 45 cm Krumenschicht (Lys. B05) bzw. den 85 cm tiefen Bodenmonolithen ausgewaschen. Die geringere Profiltiefe des Lys. B05 führte nicht zu höheren ^{14}C-Versickerungsverlusten (Tab. 19).

Tab. 19: Lysimeterversuch mit [3-^{14}C]Metamitron: Von 1983 - 1988 jährlich ausgewaschene Radioaktivität im Sickerwasser (Daten von 1983-85 aus KUBIAK, 1986 und pers. Mitteilung).
Applizierte Radioaktivität = 100 %

Zeitraum	Niederschlag [mm] [1]	Radioaktivität im Sickerwasser (%)					
		B05	C051	C052	C101	$\bar{x}$ [2]	s
5.5.-31.12.1983	607.5	0.26	0.29	0.05	0.13	0.16	0.12
1.1.-31.12.1984	857.4	0.25	0.35	0.23	0.43	0.34	0.10
1.1.-31.12.1985	637.5	0.05	0.03	0.04	0.05	0.04	0.01
1.1.-31.12.1986	800.5	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.01
1.1.-31.12.1987	792.9	0.06	0.03	0.03	0.02	0.03	0.01
1.1.-31.08.1988	548.8	0.05	0.04	0.03	0.04	0.03	0.01
Summe	4244.6	0.70	0.76	0.41	0.70	0.64	0.15

[1] einschließlich Zusatzberegnung
[2] Mittelwert der 0.5 m^2-Lysimeter (C051, C052, C101)

Der Gesamtaustrag an ^{14}C von 0.41 % liegt bei Lys. C052 deutlich unter dem Mittelwert, obwohl bei diesem Lysimeter insgesamt die höchste Menge an Sickerwasser anfiel (1049.4 mm; Tab. 18). Umgekehrt wurden für Lys. C051 bei 825.8 mm Sickerwasser mit insgesamt 0.76 % die höchsten ^{14}C-Austräge registriert. Ursache für diese gegensätzliche Situation sind die bis um den Faktor 6 höheren ^{14}C-Frachten im Sickerwasser von Lys. C051 im Anwendungs- und 1. Nachbaujahr (Tab. 19), trotz nahezu identischer Sickerwassermengen wie bei Lys. C052 (Tab. 18). Dabei lassen sich die sehr unterschiedlichen Austräge aus dem Jahr 1983 eindeutig auf die ersten Sickerwasserereignisse wenige Wochen nach der Applikation des ^{14}C-Metamitron zurückgeführen. Die Ergebnisse der ausschlaggebenden ersten Sickerwasserproben wurden wegen ihres Stellenwertes in Tab. 20

getrennt zusammengestellt. Auf Grund von anhaltenden und heftigen Niederschlägen unmittelbar nach der Applikation fielen große Perkolatmengen an, die, gemessen am ^{14}C-Gesamtaustrag, auch hohe Radioaktivitätsgehalte mit sich führten (Tab. 20, Abb. 8).

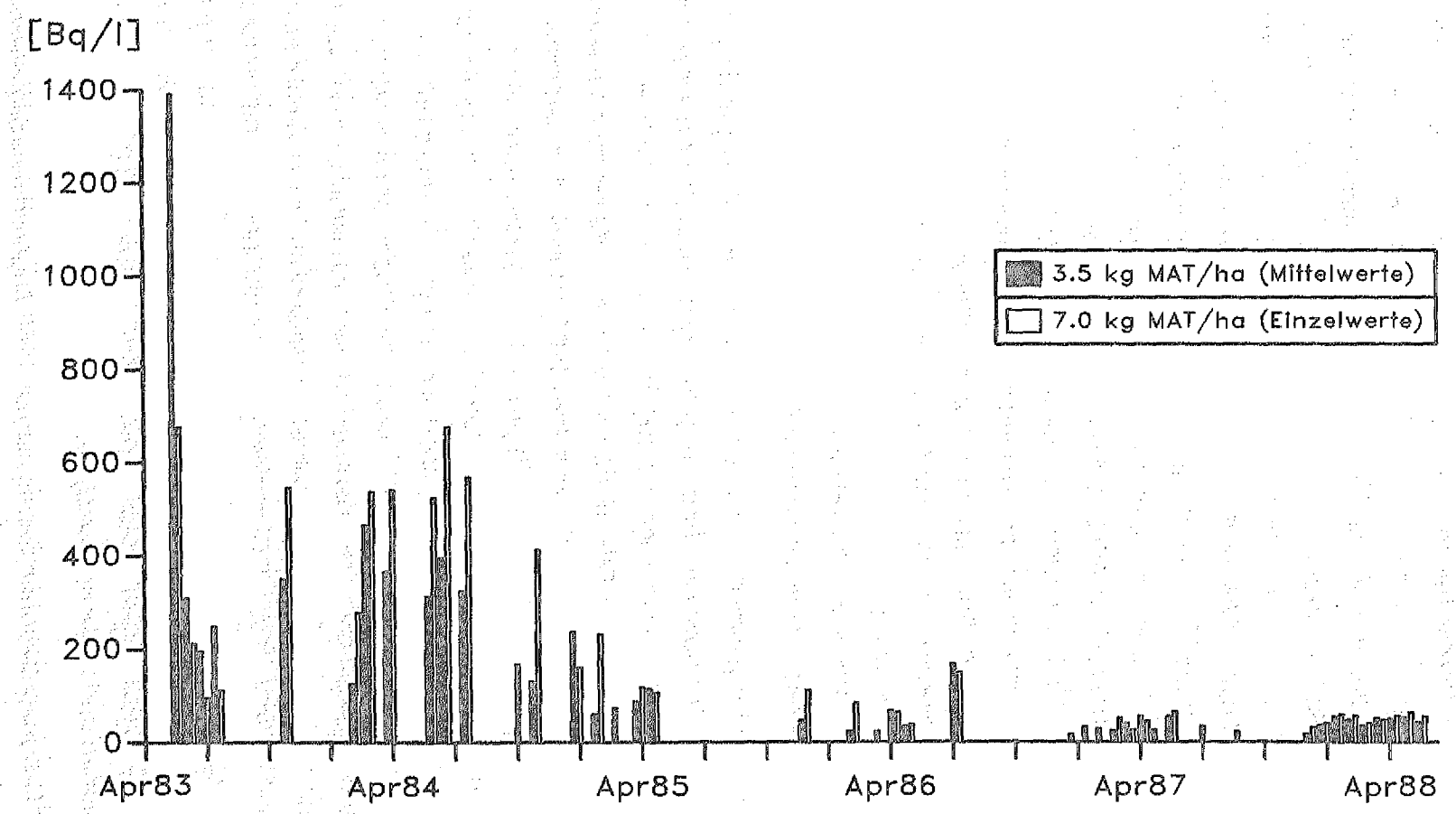
Tab. 20: Lysimeterversuch mit [3-^{14}C]Metamitron: Niederschlag, Sickerwasser und ^{14}C-Gehalte im Sickerwasser in den ersten Wochen nach Applikation (Werte von KUBIAK, pers. Mitteilung).
Applizierte Radioaktivität = 100 %

Datum	Versuchs-einheit	Sickerwasser [l]	^{14}C-Aktivität %	^{14}C-Konz. [Bq/l]	Niederschlag [mm]
25.5.1983	B05	16.4	0.043	720	5.5. - 10.5.83:
	C051	12.8	0.195	2356	26.2
	C052	11.0	0.030	427	
	C101	8.9	0.039	677	
26.5.1983	B05	20.5	0.065	859	11.5. - 20.5.83:
	C051	12.2	0.040	505	32.4
	C052	14.8	0.011	111	
	C101	11.4	0.016	212	
27.5.1983	B05	18.3	0.077	1154	21.5. - 30.5.83:
	C051	8.1	0.016	299	91.6
	C052	8.1	0.005	92	
	C101	8.3	0.005	97	
10.6.1983	B05	10.2	0.055	1454	1.6. - 10.6.83:
	C051	9.5	0.026	421	27.0
	C052	9.2	0.004	74	
	C101	9.4	0.007	113	

In Abb. 9 tritt der Stellenwert, der den ersten Sickerwasserproben wegen ihrer hohen Radioaktivitätskonzentration zukommt, vor dem Hintergrund der Entwicklung im gesamten Versuchszeitraum noch deutlicher hervor. Dabei ist der Höchstwert von 1400 Bq/l noch ein Mittelwert aus 2356.1 Bq/l (C051) und 427.3 Bq/l (C052; Tab. 20). Damit ist auch erklärt, wie die großen Differenzen im Anwendungsjahr zwischen Lys. C051 und C052, aber auch

Abb. 9: Lysimeterversuch mit [3-^{14}C]Metamitron: ^{14}C-Aktivitätskonzentration im Sickerwasser der 85 cm tiefen ungestörten Bodenkerne von 1983 - 1988.

Einzelwerte bzw. Mittelwerte von 2 Lysimetern



im Vergleich zu Lys. C101, begründet sind. Möglicherweise sind nach dem Starkregen durch schnellen Massenfluß in Makroporen einmalig sehr unterschiedliche Mengen der applizierten Radioaktivität aus der obersten Krumenschicht mit dem Sickerwasser ausgetragen worden. Bereits bei den folgenden Sickerwasserproben aller Versuchseinheiten mit ungestörtem Bodenkern sanken die ^{14}C-Konzentrationen drastisch und glichen sich aneinander an (Tab. 20, Abb. 9). Die ^{14}C-Konzentrationen stiegen im Winter 1983 noch einmal auf 400 - 600 Bq/l an, blieben in dieser Höhe konstant bis zum Sommer 1984, fielen dann im Winter 1984 aber auf ein deutlich niedrigeres Niveau zurück (ca. 200 Bq/l) und pendelten sich ab Frühjahr 1985 bei 50 - 100 Bq/l, d.h. im Bereich der Nachweisgrenze ein. Verrechnet man die ^{14}C-Konzentrationen mit den zugehörigen Sickerwassermengen, erhält man die in Abb. 8 (oben) abgebildeten Radioaktivitätsausträge. Das Bild ähnelt sehr stark der für Abb. 9 beschriebenen Entwicklung. Ab April 1985 verringerte sich der Transport von ^{14}C-markierten Verbindungen im Sickerwasser auf ein Minimum, und zwar unbeeinflußt vom Sickerwasserdurchfluß der folgenden Jahre. Sowohl in Abb. 8 als auch in Abb. 9 zeichnet sich von der Applikation bis Anfang 1985 eine eindeutige Abhängigkeit der Ergebnisse von der eingesetzten Wirkstoffmenge ab. Nach April 1985 ist dieser Zusammenhang nicht mehr zu erkennen.
Die mittleren pH-Werte der Perkolate aus den Jahren 1986 - 1988 sind in Tab. VI im Anhang aufgeführt. Sie liegen stets zwischen pH 7.5 und 8.0.

Zum besseren Vergleich des Transportverhaltens der ^{14}C-Rückstände im Boden der vier Versuchseinheiten sowie zur Erfassung der Dynamik in den einzelnen Versuchsjahren wurden die ^{14}C-Jahresausträge pro 100 mm Sickerwasser kalkuliert (Tab. 21). Was in Tab. 21 im Gegensatz zu Tab. 19 deutlich wird, sind die bis zum Versuchsende absinkenden ^{14}C-Austragsraten, obwohl sie schon 1985 mit einer durchschnittlichen Rate von 0.04 % der applizierten Radioaktivität pro 100 mm Sickerwasser ein äußerst niedriges Niveau erreichten. Auch treten die Unterschiede zwischen den Lysimetern in den Jahren 1983 und 1984 stärker hervor. So übertrafen in Lys. B05 und C051 die ^{14}C-Austragsraten diejenigen aus Lys. C052 und C101 bis um das 6fache. Mit Ausnahme von Lys. C052 liefen die Versuchseinheiten ab 1984 dann jedoch sehr einheitlich, so daß die Unterschiede im Summenaustrag zwischen den Lysimetern tatsächlich fast ausschließlich auf dem schnellen Massenfluß von ^{14}C-markierten Verbindungen unmittelbar nach der MAT-Anwendung beruhen. Die auf die einheitliche Bezugsgröße von 100 mm Sickerwasser umgerechneten ^{14}C-Austräge liefern demnach zu Vergleichszwecken, neben den absoluten jährlich ausgewaschenen Radioaktivitätsmengen (Tab. 19), zusätzliche Informationen und Erklärungsansätze.

Da die ^{14}C-Konzentrationen der ab Januar 1986 angefallenen Sickerwasserproben für gezielte Wirkstoffanalysen stets zu gering waren, kann über die Identität der mit dem Perkolat ausgetragenen ^{14}C-Rückstände nichts ausgesagt werden. Es ist aber anzunehmen, daß ein gewisser Anteil auch in Form von ^{14}C-Karbonaten oder gelöstem $^{14}CO_2$ vorgele-

gen hat, wie z. B. für Perkolate des Lysimeterversuchs mit Methabenzthiazuron gezeigt werden konnte (s. 4.2.1.2.5, S. 125).

Tab. 21: Lysimeterversuch mit [3-^{14}C]Metamitron: Durchschnittlicher ^{14}C-Austrag mit 100 mm Sickerwasser.
Applizierte Radioaktivität = 100 %

Jahr	Mit 100 mm Sickerwasser ausgetragene ^{14}C-Aktivität Lysimeter					
	B05	C051	C052	C101	$\bar{x}$ *	s
	%	%	%	%	%	
1983	0.36	0.31	0.06	0.12	0.16	0.13
1984	0.13	0.15	0.09	0.15	0.13	0.03
1985	0.05	0.03	0.03	0.05	0.04	0.01
1986	0.04	0.03	0.02	0.02	0.03	0.01
1987	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00
1988	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.00
$\bar{x}$	0.11	0.09	0.04	0.06	0.06	

* Mittelwert der 0.5 m^2-Lysimeter (C051, C052, C101)

4.1.2 Kleinsäulenversuche

4.1.2.1 Alterung in Böden

4.1.2.1.1 $^{14}CO_2$-Entwicklung

Im Standardboden 2.1 wurden nach 30 und 105 Tagen Alterung in den Gefäßen mit niedriger Aufwandmenge 6.1 und 15.3 % und bei Applikation der hohen Aufwandmenge 6.7 und 16.9 % des applizierten Radiokohlenstoffs des [Phenyl-U-^{14}C]Metamitron zu $^{14}CO_2$ mineralisiert (Tab. 22). Im ersten Versuchsansatz der Parabraunerde wurden an den entsprechenden Alterungsterminen mit 9.6 und 21.5 % für die niedrige Aufwandmenge und mit 9.0 und 17.6 % für die hohe Wirkstoffkonzentration höhere $^{14}CO_2$-Freisetzungsraten ermittelt (Tab. 22, Abb. 10). Für die 30tägige Inkubationszeit waren diese Unterschiede zwischen den beiden Böden signifikant, während die Abweichungen zwischen den Varianten mit

105 Tagen Alterung wegen der zum Teil großen Streuungen nicht abzusichern waren (Tab. 22).
Eine überaus intensive Mineralisierung des ^{14}C-Metamitron erfolgte beim wiederholten Versuchsansatz mit der Parabraunerde. Mit 21.3 % $^{14}CO_2$-Freisetzung (in % der applizierten Radioaktivität) nach 30 Tagen Inkubation in der 5 kg-GOLTIX-Variante und 26.3 % in der 10 kg-GOLTIX-Variante lagen die Mineralisierungsraten im Durchschnitt noch über denjenigen des ersten Versuchs nach 105tägiger Umsetzung (Abb. 10). Da der Abbauversuch in beiden Fällen unter den gleichen standardisierten Versuchsbedingungen durchgeführt wurde, müssen die Abweichungen mit Unterschieden im mikrobiologischen und chemischen Status (Nährstoffgehalte) der beiden Bodenchargen, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten aus dem Feld entnommen wurden (s. 3.2.2.1), erklärt werden.

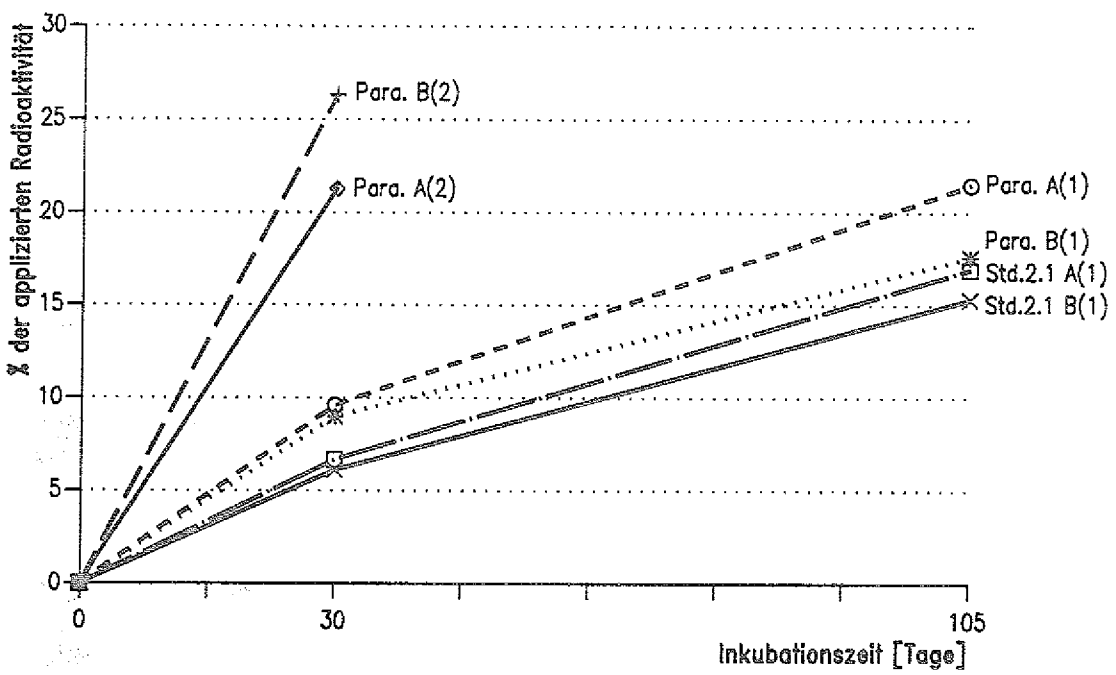
Tab. 22: Wirkstoffalterung im Abbauversuch nach BBA-Richtlinie IV, 4-1:
$^{14}CO_2$-Freisetzung aus dem Standardboden 2.1 und der Parabraunerde 30 und 105 Tage nach Applikation von [Phenyl-U-^{14}C]Metamitron.
Applizierte Radioaktivität = 100 %

Bodentyp	Aufwandmenge kg Goltix/ha (mg a.i./kg)	Inkubationszeit [Tage] 30			105		
		$\bar{x}$ %	s	n	$\bar{x}$ %	s	n
Standardboden 2.1	5 (6.2)	6.1[a]	0.6	3	15.3[a]	3.4	3
Parabraunerde[1]	5 (6.0)	9.6[b]	0.3	3	21.5[a]	5.3	3
Standardboden 2.1	10 (14.5)	6.7[a]	0.4	3	16.9[a]	1.3	3
Parabraunerde[1]	10 (13.8)	9.0[b]	0.3	3	17.6[a]	0.7	3
Parabraunerde[2]	5 (6.4)	21.3[c]	1.0	4			
	10 (13.1)	26.3[d]	1.2	4			

[1] erster Versuchsansatz [2] zweiter Versuchsansatz
Innerhalb jedes Alterungstermins sind die signifikanten Unterschiede zwischen den Mittelwerten durch unterschiedliche Buchstaben gekennzeichnet (TUKEY's studentized range test, α = 0.05).

Zwischen den beiden Aufwandmengen des ersten Versuchsansatzes bestanden, unabhängig vom Boden und der Inkubationsdauer, in der Höhe der Mineralisierung des Phenylringkohlenstoffs keine Unterschiede. Dagegen waren die Unterschiede zwischen den beiden Applikationsraten im wiederholten Abbauversuch mit der Parabraunerde signifikant (Tab. 22).

Abb. 10: Wirkstoffalterung im Abbauversuch: $^{14}CO_2$-Freisetzung aus dem Standardboden 2.1 und der Parabraunerde 30 und 105 Tage nach Applikation von [Phenyl-U-^{14}C]Metamitron entsprechend 5 kg (A) und 10 kg (B) Goltix/ha.
(1): Erster Versuchsansatz (2): Zweiter Versuchsansatz
Mittelwerte aus 3 - 4 Wiederholungen.
Applizierte Radioaktivität = 100 %



4.1.2.1.2 Wirkstoffumwandlung

Aus dem Standardboden 2.1 konnten nach 30- bzw. 105tägiger Inkubationszeit bei 21 °C und 40 % der WK_{max} ca. 51 - 54 % bzw. 40 - 41 % der applizierten ^{14}C-Aktivität extrahiert werden, ohne erkennbare Unterschiede zwischen den beiden Applikationsraten (Tab. 23). Der Anteil im Bodenrückstand stieg von 38 - 40 % nach 30 Tagen nur minimal auf ca. 41 % nach 105tägiger Verweilzeit der [^{14}C]Metamitron-Rückstände im Boden an (Tab. 23). In der Parabraunerde waren nach 30 Tagen Inkubation zwischen 36 und 48 % der applizierten Radioaktivität extrahierbar, dagegen nach 105 Tagen nur noch ca. 16 - 22 % (Tab. 23). Die Bildung von nicht extrahierbaren Rückständen war in der Parabraunerde nach 30 Tagen

Tab. 23: Wirkstoffalterung im Abbauversuch nach BBA-Richtlinie IV, 4-1: Bilanzierung der Radioaktivität im Standardboden 2.1 und in der Parabraunerde 30 und 105 Tage nach Applikation von [Phenyl-U-^{14}C]Metamitron entsprechend 5 kg Goltix/ha (normal gedruckt) und 10 kg Goltix/ha (fett gedruckt) (Einzelwerte).

Applizierte Radioaktivität = 100 %

Verteilung	Standardboden 2.1		Parabraunerde		
	30	105	30[1]	105[1]	30[2]
	% der applizierten Radioaktivität				
$^{14}CO_2$	6.7 **6.7**	13.2 **15.8**	8.8 **8.7**	27.0 **17.1**	20.6 **27.2**
andere flücht. Verbindg.	n.n. **n.n.**	n.n. **n.n.**	n.n. **n.n.**	n.n. **n.n.**	n.n. **n.n.**
organische Phase	47.5 **50.2**	37.3 **34.5**	42.1 **44.8**	13.7 **19.2**	38.1 **33.5**
wäßrige Phase	3.4 **3.4**	3.6 **5.6**	2.7 **3.0**	1.8 **2.4**	2.4 **2.2**
Extraktion gesamt	50.9 **53.6**	40.9 **40.1**	44.8 **47.8**	15.5 **21.6**	40.5 **35.7**
Bodenrückstand	38.4 **40.0**	42.7 **41.6**	39.2 **36.5**	47.6 **47.9**	36.4 **35.9**
Wiederfindungs-rate	96.0 **100.3**	96.8 **97.5**	92.8 **93.0**	90.1 **86.6**	97.5 **98.8**
	im Boden wiedergefundene Radioaktivität = 100 %				
organische Phase	53.2 **53.6**	44.6 **42.2**	50.1 **53.1**	21.7 **27.6**	49.5 **46.8**
wäßrige Phase	3.8 **3.6**	4.3 **6.9**	3.2 **3.6**	2.9 **3.5**	3.1 **3.1**
Extraktion gesamt	57.0 **57.2**	48.9 **49.1**	53.3 **56.7**	24.6 **31.1**	52.6 **49.9**
Bodenrückstand	43.0 **42.8**	51.1 **50.9**	46.7 **43.3**	75.4 **68.9**	47.4 **50.1**

[1] erster Versuchsansatz [2] zweiter Versuchsansatz

n.n. = nicht nachweisbar

Alterung mit 36 - 39 % des applizierten Radiokohlenstoffs voll vergleichbar mit den Werten des Standardbodens 2.1 (Tab. 23). Im Vergleich zum Standardboden 2.1 vergrößerte sich diese Fraktion durch längere Inkubation nochmals deutlich für beide Aufwandmengen auf annähernd 48 % der applizierten ^{14}C-Aktivität.
Der Anteil an wasserlöslichen ^{14}C-markierten Verbindungen gewann mit längerer Inkubationszeit an Bedeutung. Bezogen auf die extrahierte Radioaktivität verdoppelte sich diese Fraktion im Mittel der beiden Aufwandmengen nahezu in beiden Böden von ca. 6 % nach 30 Tagen Alterung auf ca. 11 % nach 105 Tagen (ohne Tabelle). Gemessen an der applizierten Radioaktivität veränderte sich diese Fraktion dagegen nur geringfügig (Tab. 23). Die Wiederfindungsraten lagen im Standardboden 2.1 zwischen 96 % und 103 % und in der Parabraunerde zwischen 86.6 % und 98.8 % (Tab. 23).

Sowohl nach 30 als auch nach 105 Tagen Alterung konnte der unveränderte Wirkstoff aus beiden Böden extrahiert und dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden. Im Standardboden 2.1 repräsentierten nach 30- bzw. 105tägiger Inkubationszeit bei beiden Aufwandmengen ca. 31 bzw. ca. 10 % der applizierten Radioaktivität die Ausgangsverbindung Metamitron (Tab. 24). Vergleichend dazu wurden in der Parabraunerde nach 30 bzw. 105 Tagen 8.0 bzw. 4.1 % (niedrige Aufwandmenge) und 29.3 bzw. 4.7 % als Metamitron identifiziert (Tab. 24). Daneben konnten in beiden Böden zu beiden Alterungsterminen die drei Metaboliten Desamino-Metamitron (3-Methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on; Anhang, Tab. XIV, Verbdg. II), Oxadiazol (2-Methyl-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol, Verbdg. VI) und ein Phenylessigsäure-Derivat (α-(Acetylhydrazono)-phenylessigsäure, Verbdg. III) mit Radio-DC nachgewiesen werden. Speziell der Anteil an Desamino-Metamitron und Oxadiazol nahm im Standardboden 2.1 bei beiden Aufwandmengen mit zunehmender Verweildauer des Wirkstoffs im Boden von ca. 7 auf ca. 11 % (Desamino-Metamitron) bzw. von ca. 2 auf ca. 8 % (Oxadiazol) der applizierten ^{14}C-Aktivität zu (Tab. 24). In der Parabraunerde blieb dieser Anteil für beide Metaboliten bei der hohen Wirkstoffkonzentration bei ca. 6 % bestehen, während bei der niedrigen Applikationsrate wegen der deutlich geringeren Extraktionsausbeute beide Metaboliten mehr oder weniger stark abnahmen. Das Phenylessigsäure-Derivat wurde im Standardboden 2.1 mit maximal 0.8 % und in der Parabraunerde mit maximal 0.3 % der applizierten Radioaktivität nachgewiesen (Tab. 24). Während Oxadiazol und die nicht identifizierten Metaboliten F und G ausschließlich in der organischen Phase auftraten, konnte das Phenylessigsäure-Derivat als sehr polarer Metabolit nur in der Wasserphase identifiziert werden. Metamitron repräsentierte maximal 10 %, Desamino-Metamitron bis zu 50 % der ^{14}C-Aktivität in der wäßrigen Phase (Zahlen nicht in Tabelle aufgeführt). Die im Metabolismusschema in Tab. XIV im Anhang dargestellten Pfeile weisen auf Zusammenhänge im Abbaugeschehen hin, sollen jedoch nicht im strengen Sinne eine Aufeinanderfolge der Abbauwege darstellen.
Die in Tab. 24 auf der Basis der extrahierten Radioaktivität aufgeführten Ergebnisse zeigen,

Tab. 24: Wirkstoffalterung im Abbauversuch nach BBA-Richtlinie IV, 4-1: Verteilung von [Phenyl-U-^{14}C]Metamitron und seinen Umwandlungsprodukten im Standardboden 2.1 und in der Parabraunerde 30 und 105 Tage nach Applikation von umgerechnet 5 kg Goltix/ha (normal gedruckt) und 10 kg Goltix/ha (**fett** gedruckt) (Einzelwerte). Dünnschichtchromatographische Auftrennung der organischen und wäßrigen Phasen.

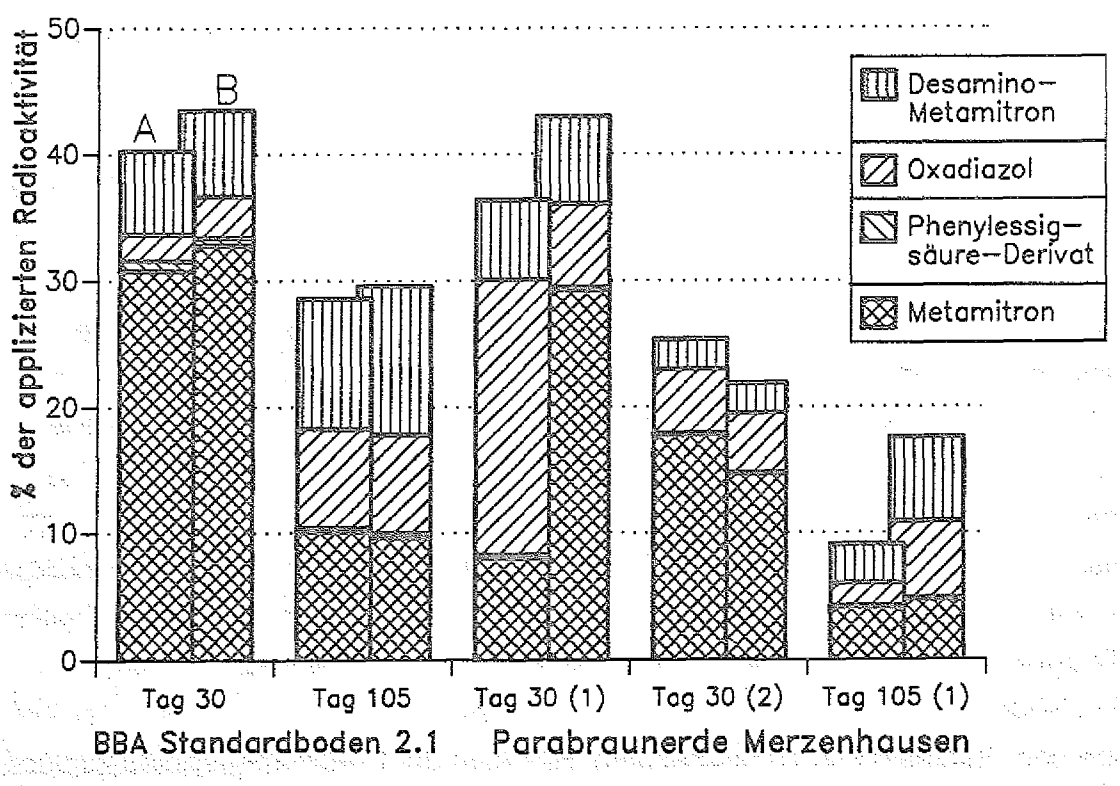
Applizierte Radioaktivität = 100 %

Verbindung	Standardboden 2.1		Parabraunerde		
	30	105	30[1]	105[1]	30[2]
	% der applizierten Radioaktivität				
extrahierte Radioaktivität	50.9 **53.6**	40.9 **40.1**	44.8 **47.8**	15.5 **21.8**	40.5 **35.7**
Metamitron	30.8 **32.8**	10.1 **9.6**	8.0 **29.3**	4.1 **4.7**	17.8 **14.7**
Desamino-Metamitron	6.6 **6.8**	10.3 **11.8**	6.3 **6.9**	3.1 **6.7**	2.4 **2.4**
Oxadiazol	2.1 **3.3**	7.9 **7.8**	21.8 **6.6**	1.8 **6.1**	5.1 **4.7**
Phenylessigsäure-Derivat	0.8 **0.6**	0.3 **0.4**	0.3 **0.2**	0.1 **0.1**	0.1 **0.1**
Metabolit F	n.n. **n.n.**	1.4 **0.8**	n.n. **n.n.**	n.n. **n.n.**	1.1 **0.7**
Metabolit G	n.n. **n.n.**	0.8 **0.7**	n.n. **n.n.**	n.n. **n.n.**	1.3 **1.6**
	% der extrahierten Radioaktivität				
Metamitron	60.5 **61.2**	24.7 **23.9**	17.9 **61.3**	26.4 **21.6**	44.0 **41.2**
Desamino-Metamitron	13.0 **12.7**	25.2 **29.4**	14.1 **14.4**	20.0 **30.7**	5.9 **6.7**
Oxadiazol	4.1 **6.2**	19.3 **19.5**	48.7 **13.8**	11.6 **28.0**	12.6 **13.2**
Phenylessigsäure-Derivat	1.6 **1.1**	0.7 **1.0**	0.7 **0.4**	0.6 **0.5**	0.2 **0.3**
Metabolit F	n.n. **n.n.**	3.4 **2.0**	n.n. **n.n.**	n.n. **n.n.**	2.7 **2.0**
Metabolit G	n.n. **n.n.**	2.0 **1.7**	n.n. **n.n.**	n.n. **n.n.**	3.2 **4.5**

[1] erster Versuchsansatz [2] zweiter Versuchsansatz n.n. = nicht nachweisbar

daß in dem Maße, in dem der MAT-Anteil durch fortschreitende Alterung abnimmt, seine Metaboliten, insbesondere Desamino-Metamitron und Oxadiazol, anteilig zunehmen, und im Standardboden 2.1 zusätzlich die Anzahl der auftretenden Umwandlungsprodukte wächst. Insgesamt gesehen, d.h. auf der Basis der applizierten Radioaktivität, nimmt jedoch mit zunehmender Verweilzeit der MAT-Rückstände in beiden Böden besonders der extrahierbare Anteil an unverändertem Wirkstoff, aber auch die Summe von Wirkstoff und seinen relevanten Metaboliten rasch ab (Abb. 11). In der Parabraunerde ist diese Summe nach 105 Tagen Alterung mit 9.1 - 17.6 % der applizierten ^{14}C-Aktivität nur noch etwa ein drittel bis halb so groß wie im Standardboden 2.1 mit ca. 31 % (Abb. 11).
Bei der dünnschichtchromatographisch nicht charakterisierten Radioaktivität handelt es sich um Verbindungen, die am Start verblieben sowie um diffus verteilte Verbindungen geringer Konzentration.

Abb. 11: Wirkstoffalterung im Abbauversuch: Metamitron und Metaboliten im Standardboden 2.1 und in der Parabraunerde 30 und 105 Tage nach Applikation von umgerechnet 5 kg (A) und 10 kg (B) Goltix/ha (Einzelwerte).
(1): Erster Versuchsansatz (2): Zweiter Versuchsansatz
Applizierte Radioaktivität = 100 %



4.1.2.2 Translokation nach Beregnung

4.1.2.2.1 Radioaktivitätsverteilung im Boden

Nach einem simulierten Niederschlag, entsprechend 200 mm, verblieben im Standardboden 2.1 nach 0, 30 und 105 Tagen Inkubation bei der niedrigen Wirkstoffapplikation 9, 41 und 54 % und bei der hohen Applikationsrate 8, 38 und 49 % der im Abbauversuch applizierten Radioaktivität in den oberen 0-4 cm der 30 cm langen Bodensäulen, d.h. in der Applikationsschicht. In die 20-30 cm-Bodenschicht wurden zu den entsprechenden Terminen 32, 11 und 1 % (5 kg GOLTIX/ha) bzw. 39, 15 und 3 % (10 kg GOLTIX/ha) verlagert (Abb. 12). Einen besseren Vergleich der Mobilität ^{14}C-markierter Verbindungen nach unterschiedlich langer Verweilzeit des Wirkstoffs im Boden bietet die prozentuale Radioaktivitätsverteilung bezogen auf die zu Beginn der Beregnung im inkubierten Boden vorhandene ^{14}C-Aktivität (Abb. 13). So verblieben in der Applikationsschicht (0-4 cm) 10, 51 und 75 % (5 kg GOLTIX/ha) bzw. 9, 47 und 71 % (10 kg GOLTIX/ha), während in das untere Säulendrittel umgerechnet 35, 14 und 2 % bzw. 42, 19 und 5 % transloziert wurden (ohne Tabelle).

Im Vergleich zum sandigen Standardboden 2.1 war die Radioaktivitätsverlagerung in der Parabraunerde deutlich schwächer ausgeprägt. Nach 0, 30 und 105 Tagen Alterung verblieben 12, 64 und 60 % (niedrige Aufwandmenge) bzw. 8, 62 und 53 % (hohe Aufwandmenge) der applizierten Radioaktivität in dem Metamitron-behandelten Boden (0-4 cm), während im unteren Drittel der Bodensäulen nur 0.5, 0.3 und 0.3 % bzw. 4.4, 0.3 und 0.2 % gemessen wurden (Abb. 12). Wiederum bezogen auf die mit dem inkubierten Boden aufgebrachte Radioaktivität wurden in der 0-4 cm-Schicht 13, 92 und 89 % bzw. 9, 91 und 80 % zurückgehalten, und nur 0.6, 0.4 und 0.4 % bzw 4.9, 0.4 und 0.3 % gelangten in den 20-30 cm-Abschnitt (ersichtlich aus Abb. 13).
Die maximale Verlagerungstiefe der ^{14}C-markierten Rückstände lag im Standardboden 2.1 stets mindestens 10 cm unterhalb des Niveaus in der Parabraunerde (Abb. 13). Abb. 13 verdeutlicht daneben noch einige weitere Ergebnisse: In den Varianten mit hoher Aufwandmenge waren die ^{14}C-Verteilungskurven in den Bodensäulen im Vergleich zu den Varianten mit niedriger Aufwandmenge vor allem bei Beregnung direkt nach der MAT-Applikation immer leicht (um 4-8 cm) zugunsten der tieferen Bodensegmente verschoben. Den verstärkten Tiefentransport in den Varianten mit hoher Applikationsrate verdeutlichen auch die jeweils in den 20-30 cm-Abschnitten gemessenen ^{14}C-Gehalte.
In beiden Böden war zu allen Beregnungsterminen ein ausgeprägtes "tailing", d.h. Verschleppen der Radioaktivität zu beobachten. Hier kam der Chromatographiecharakter solcher Bodensäulenversuche zum Ausdruck. Wie sich zeigte, treten die im Sickerwasser gelösten MAT-Rückstände und Metaboliten sehr schnell mit den Oberflächen der Bodenpartikel in Wechselwirkung und werden z.T. nur verzögert wieder freigesetzt oder sogar

Abb. 12: Versickerungsverhalten von [Phenyl-U-^{14}C]Metamitron nach Alterung im Standardboden 2.1 und in der Parabraunerde: Verteilung der Radioaktivität in den Bodensäulen und Eluaten (Mittelwerte von 2 Wiederholungen).

Im Inkubationsversuch applizierte Radioaktivität = 100 %

Abb. 12a: Aufwandmenge 5 kg Goltix/ha.

Inkubationszeit [Tage]	Standardboden 2.1			Parabraunerde		
	0	30	105	0	30	105
0 - 4 cm	9.2	41.1	53.6	11.7	64.3	60.4
4 - 10 cm	12.7	10.2	6.3	30.1	4.0	6.4
10 - 20 cm	35.7	16.9	9.3	44.5	1.0	0.7
20 - 30 cm	31.7	11.0	1.2	0.5	0.3	0.3
Eluat	2.4	2.0	1.0	1.3	0.7	0.3

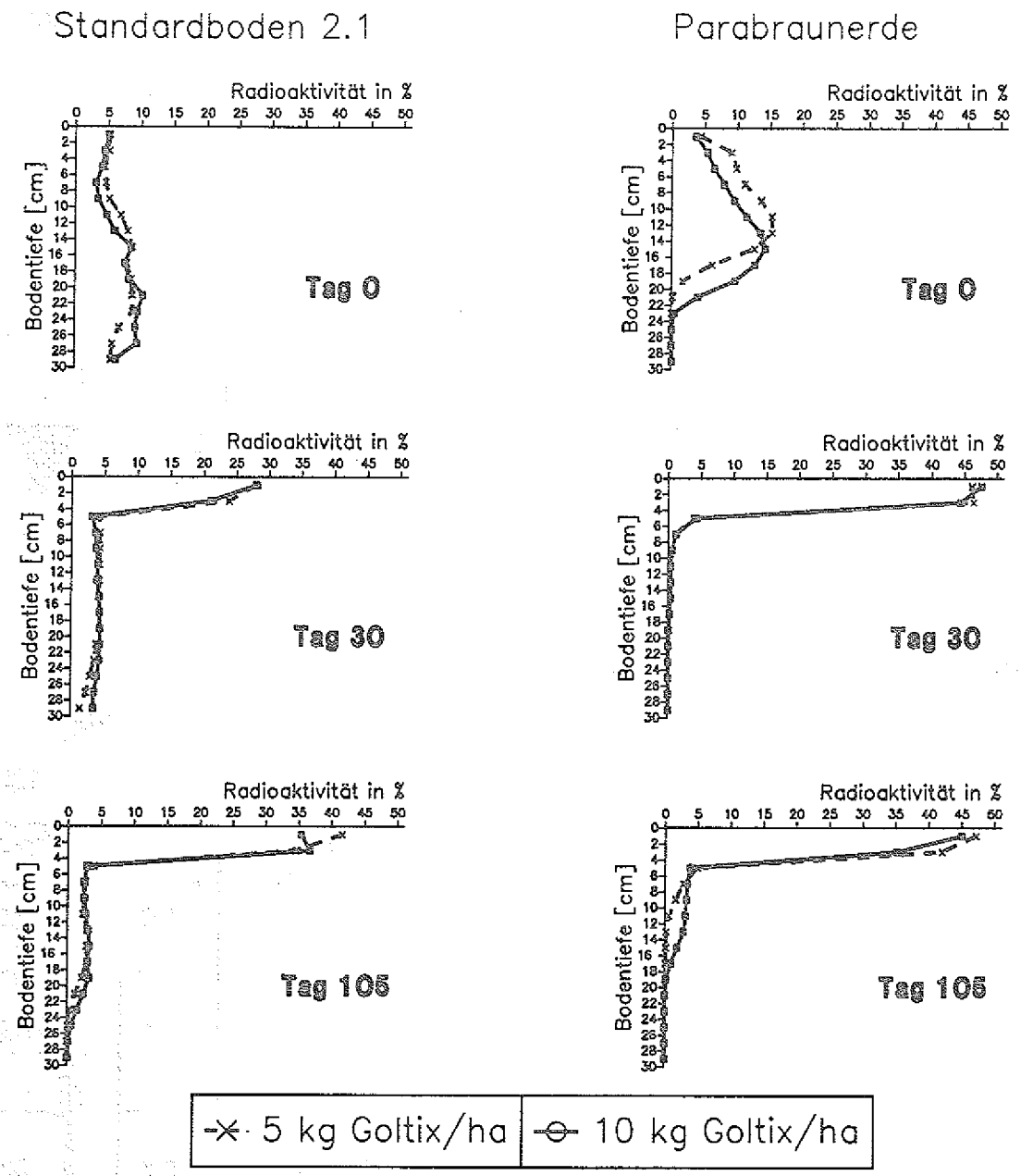
Abb. 12b: Aufwandmenge 10 kg Goltix/ha.

Inkubationszeit [Tage]	Standardboden 2.1			Parabraunerde		
	0*	30	105	0	30	105
0 - 4 cm	8.4	38.3	49.4	8.1	61.8	53.4
4 - 10 cm	9.4	8.1	5.4	21.3	4.0	7.0
10 - 20 cm	31.0	16.2	10.4	54.8	1.1	5.9
20 - 30 cm	39.4	15.3	3.3	4.4	0.3	0.2
Eluat	5.1	4.2	1.2	1.6	0.7	0.4

* Werte in Bodensäule sind Einzelwerte

Abb. 13: Versickerungsverhalten von [Phenyl-U-^{14}C]Metamitron im Standardboden 2.1 und in der Parabraunerde nach vorangegangener Alterung im Boden von 0, 30 und 105 Tagen. Verteilung der Radioaktivität in den Bodensäulen. Alterung bei 21 ± 1 °C und 40 % WK_{max} im Boden.

Mittelwerte von 2 Wiederholungen.
Radioaktivität im inkubierten Boden zu Beginn der Beregnung = 100 %



irreversibel gebunden. Dadurch streckten sich die Verteilungskurven mit zunehmender Eindringtiefe der ^{14}C-markierten Rückstände in die Bodensäule. Einzig bei der Variante "Parabraunerde mit 30tägiger Inkubation" war dieses Phänomen nicht erkennbar. Diese mit einer neuen Bodencharge (s. 3.2.2.1, S. 33) wiederholt angesetzte Variante fügte sich auch insofern nicht in das Bild ein, als daß sich nach 105 Tagen Alterung eine größere Mobilität der Radioaktivitätsrückstände abzeichnete als nach 30tägiger Inkubationszeit (Abb.12 u. 13). Aufgrund der intensiveren Umsetzung des Wirkstoffs (Tab. 23 u. 24) kam es offensichtlich auch zu einer intensiveren Bindung. Diese Variante muß in diesem Versuch als Sonderfall gesehen werden, stellt aber grundsätzlich eine mögliche Ausprägung des Versickerungsverhaltens von gealtertem Metamitron in der Parabraunerde dar.
Für beide Böden kann festgestellt werden, daß mit zunehmender vorangehender Alterung des Wirkstoffs im Boden und der damit verbundenen Mineralisierung, Umwandlung, Adsorption und Fixierung/Bindung die Versickerungsneigung der MAT-Rückstände deutlich zurückgeht.
In den Versickerungsversuchen mit dem Standardboden 2.1 wurden ^{14}C-Bilanzen zwischen 85.4 % und 94.7 % der eingesetzten Radioaktivität ermittelt (Tab. 25a). Bei der Parabraunerde lagen die Wiederfindungsraten zwischen 83.4 % und 95.0 % (Tab. 25b).

4.1.2.2.2 Radioaktivität im Sickerwasser und dünnschichtchromatographische Auftrennung der ^{14}C-markierten Verbindungen

Im Standardboden 2.1 wurden an den drei Beregnungsterminen (0, 30 und 105 Tage nach Applikation) bei den Säulen mit niedriger Aufwandmenge in der Summe 2.4, 2.0 und 1.0 % der applizierten Radioaktivität im Eluat gemessen und in den Varianten mit hoher Wirkstoffkonzentration 5.1, 4.2 und 1.2 % (Abb. 12). Auch diese Zahlen belegen, daß die Auswaschungsneigung der MAT-Rückstände mit längerer Verweildauer im Boden zurückgeht (Abb. 14). In der Parabraunerde ergab sich das gleiche Bild, wenn auch die Raten an ausgewaschener ^{14}C-Aktivität im Vergleich zum Versuch mit dem Standardboden 2.1 deutlich geringer waren (Abb. 14). So wurden nach Inkubation des [Phenyl-U-^{14}C]Metamitron von 0, 30 und 105 Tagen aus den Parabraunerdesäulen mit niedriger Applikationsrate 1.3, 0.7 und 0.3 % und bei hoher Wirkstoffapplikation 1.6, 0.7 und 0.4 % der applizierten ^{14}C-Aktivität ausgewaschen (Abb. 12). Die Verteilung der ausgewaschenen Radioaktivität auf die Sickerwasserfraktionen I und II belegt erneut die retardierte Versickerungsneigung der MAT-Rückstände in der Parabraunerde, speziell im Vergleich mit dem Standardboden 2.1 (Abb. 14). Im Standardboden 2.1 war bei Beregnung nach 0 und 30 Tagen Alterung ein ausgeprägter Effekt der Aufwandmenge zu beobachten, der nach 105tägiger Verweilzeit nur noch schwach erkennbar war (Abb. 14).
Im Sickerwasser vergrößerte sich mit fortschreitender Alterung sowohl die wasserlösliche Fraktion als auch die Fraktion des unlöslichen Rückstands sehr stark (Abb. 15). Der Radioaktivitätsgehalt in der organischen Phase reduzierte sich von ca. 75 % (Tag 0) auf ca. 10 %

Tab. 25a: Verteilung und Bilanzierung der applizierten Radioaktivität in den "aged leaching"-Versuchen mit [Phenyl-U-^{14}C]Metamitron im Standardboden 2.1.

Aufwandmengen: 5 kg und 10 kg Goltix/ha.

Im Inkubationsversuch applizierte Radioaktivität = 100 %

	5 kg Goltix/ha						10 kg Goltix/ha					
Inkubationszeit --->	0		30		105		0		30		105	
[Tage]	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %
Mineralisiert												
zu $^{14}CO_2$	---	---	6.17	5.46	13.56	19.19	---	---	7.09	6.30	16.76	18.33
Boden												
0 - 4 cm	9.24	9.22	40.91	41.25	53.83	53.28	8.43	*	38.95	37.68	49.47	49.23
4 - 10 cm	12.35	13.11	9.87	10.51	6.80	5.80	9.37	*	7.86	8.42	5.20	5.58
10 - 20 cm	34.50	36.98	18.05	15.78	10.48	8.14	31.01	*	15.64	16.70	9.64	11.16
20 - 30 cm	33.26	30.04	10.02	11.96	1.74	0.64	39.42	*	14.97	15.57	3.13	3.42
Sickerwasser												
Fraktion I	0.18	0.16	0.41	0.55	0.17	0.12	0.01	0.13	0.75	0.71	0.19	0.27
Fraktion II	2.76	1.73	1.35	1.62	0.81	0.81	6.36	3.70	4.03	2.88	1.08	0.79
Wiederfindungsrate	92.30	91.25	86.78	87.12	87.39	87.98	94.69		89.29	88.25	85.43	88.78

* Proben gingen verloren

Tab. 25b: Verteilung und Bilanzierung der applizierten Radioaktivität in den "aged leaching"-Versuchen mit [Phenyl-U-^{14}C]Metamitron in der Parabraunerde.
Aufwandmengen: 5 kg und 10 kg Goltix/ha.
Im Inkubationsversuch applizierte Radioaktivität = 100 %

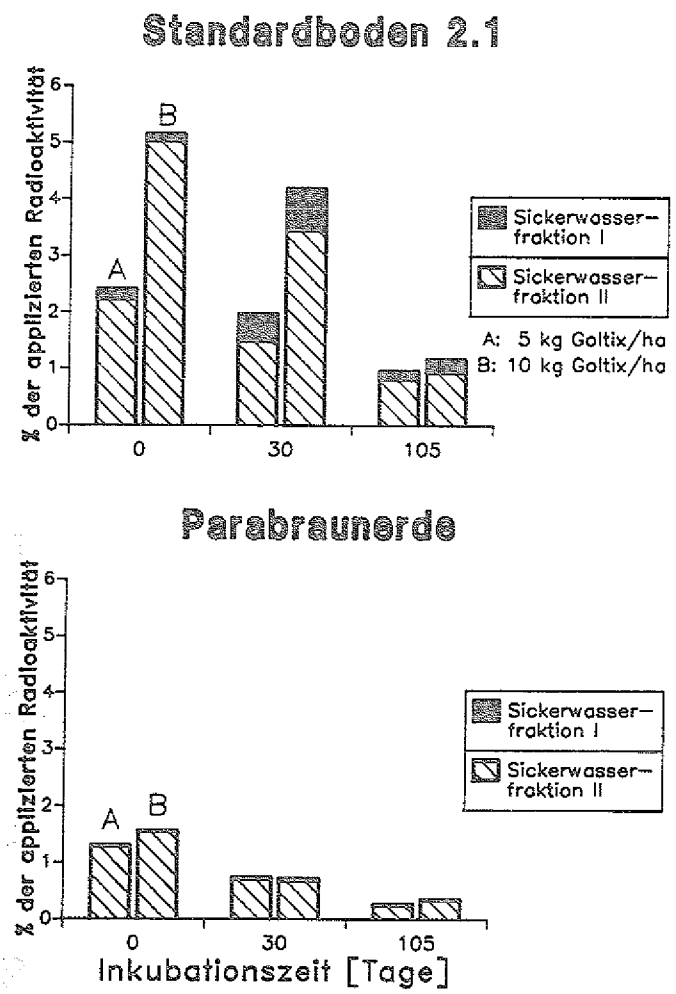
	5 kg Goltix/ha						10 kg Goltix/ha					
Inkubationszeit --->	0		30[1]		105		0		30[1]		105	
[Tage]	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %
Mineralisiert												
zu $^{14}CO_2$	---	---	21.77	22.51	16.49	20.97	---	---	25.21	27.46	18.39	17.29
Boden												
0 - 4 cm	12.00	11.45	65.12	63.55	60.18	60.56	8.10	8.00	62.14	61.44	54.15	52.55
4 - 10 cm	31.44	28.70	4.09	3.85	5.47	3.71	20.49	22.17	3.91	4.13	6.16	7.91
10 - 20 cm	42.83	46.18	1.44	0.84	0.72	0.74	55.80	53.83	1.06	1.04	6.11	5.77
20 - 30 cm	0.48	0.57	0.33	0.27	0.27	0.25	4.23	4.63	0.27	0.24	0.17	0.20
Sickerwasser												
Fraktion I	n.n.	n.n.	0.01	0.02	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.03	0.02	n.n.	n.n.
Fraktion II	1.29	1.31	0.71	0.72	0.25	0.27	1.51	1.61	0.68	0.69	0.37	0.32
Wiederfindungsrate	88.03	88.22	93.17	91.71	83.38	90.10	90.13	90.25	93.29	95.02	85.35	84.04

[1] Ergebnisse vom zweiten Versuchsansatz

n.n. = nicht nachweisbar

der Radioaktivität im Sickerwasser (Tag 105) (Abb. 15). Schon bei dieser Entwicklung werden die qualitativen Unterschiede hinsichtlich der Zusammensetzung der ausgewaschenen ^{14}C-Rückstände nach unterschiedlich langer Alterung deutlich. Bei den einzig vom Tag 0 extrahierten Sickerwasserfraktionen der Parabraunerde trugen die polaren Verbindungen mit ca. 70 % bereits den größten Anteil zur Radioaktivität im Perkolat bei (Abb. 15).

Abb. 14: Versickerungsverhalten von [Phenyl-U-^{14}C]Metamitron nach Alterung im Standardboden 2.1 und in der Parabraunerde: Radioaktivität in den Sickerwasserfraktionen I und II.
Mittelwerte von 2 Wiederholungen.
Im Inkubationsversuch applizierte Radioaktivität = 100 %



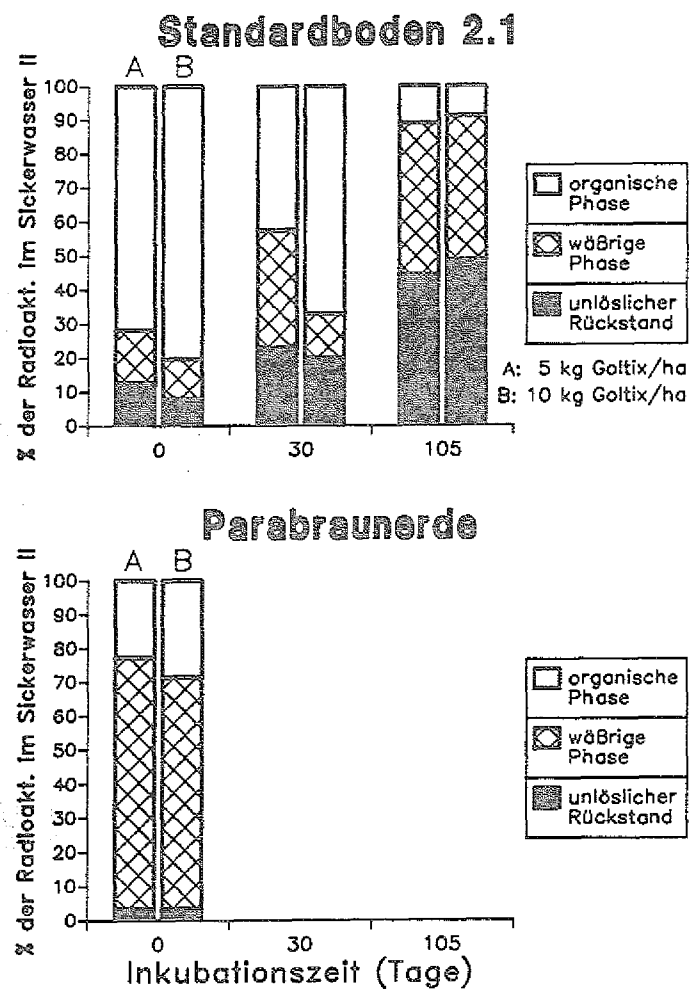
In allen untersuchten Sickerwasserfraktionen wurden sowohl die Ausgangssubstanz Metamitron als auch die schon in den Bodenextrakten gefundenen Metaboliten Desamino-Metamitron (Anhang, Tab. XIV, Verbdg. II), das Phenylessigsäure-Derivat (Verbdg. III) und mit einer Ausnahme auch Oxadiazol (Verbdg. VI) nachgewiesen (Tab. 26 u. 27). Im Perko-

lat des Standardbodens 2.1 wurden 0, 30 und 105 Tage nach Applikation der niedrigen Aufwandmenge (5 kg GOLTIX/ha) maximal 0.36, 0.13 und 0.02 % (Tab. 26a) und im Fall der hohen Aufwandmenge (10 kg GOLTIX/ha) maximal 1.05, 0.38 und 0.01 % (Tab. 26b) der applizierten ^{14}C-Aktivität als unverändertes Metamitron charakterisiert. Die Bedeutung der Aufwandmenge zeichnet sich in diesem Boden also nicht nur bei den ^{14}C-Austrägen sondern auch bei den Wirkstoffgehalten in den Eluaten ab. Dasselbe gilt schließlich auch für die Gehalte der Metaboliten Desamino-Metamitron und Oxadiazol im Perkolat (Tab. 26a u. b). Wie schon für die Radiokohlenstoffgehalte erwähnt, sind diese Unterschiede zwischen den Aufwandmengen nach 105tägiger Inkubation nicht mehr vorhanden.

Abb. 15: Versickerungsverhalten von [Phenyl-U-^{14}C]Metamitron nach Alterung im Standardboden 2.1 und in der Parabraunerde: Verteilung der Radioaktivität in den extrahierten Sickerwasserfraktionen II.

Mittelwerte von 2 Wiederholungen.

Im Inkubationsversuch applizierte Radioaktivität = 100 %



In dem Maße, wie im Standardboden 2.1 mit längerer Inkubationsdauer die Radioaktivität in der wäßrigen Phase zunimmt, gewinnt auch das polare Phenylessigsäure-Derivat an Bedeutung. Am Tag 30 ist es bereits im Sickerwasser der Bodensäulen mit niedriger Applikationsrate die dominierende Verbindung, nach 105 Tagen Alterung dann im Sickerwasser aller Varianten (Tab. 26), repräsentiert allerdings maximal 0.12 % der applizierten Radioaktivität.

Tab. 26: Versickerungsverhalten von [Phenyl-U-^{14}C]Metamitron nach Alterung im Standardboden 2.1. Wirkstoff und Metaboliten im Sickerwasser.
Im Inkubationsversuch applizierte Radioaktivität = 100 %

Tab. 26a: Aufwandmenge: 5 kg Goltix/ha.

Verteilung der Radioaktivität	Inkubationszeit [Tage] 0 Säule a %	0 Säule b %	30 Säule a %	30 Säule b %	105 Säule a %	105 Säule b %
Sickerwasser-fraktion II	2.76	1.73	1.35	1.62	0.81	0.81
nach Extraktion:						
organische Phase	1.94	1.27	0.44	0.85	0.09	0.04
wäßrige Phase	0.56	0.19	0.57	0.43	0.36	
Metamitron	0.36	0.24	0.04	0.13	0.01	0.02
Desamino-Metamitron	0.20	0.13	0.11	0.11	0.02	0.04
Oxadiazol	0.21	0.14	0.04	0.12	0.01	<0.01
Phenylessigs.-Derivat	0.26	0.11	0.26	0.21	0.08	n.n.
Metabolit F	0.19	0.10	0.04	0.07	0.01	n.n.
Startaktivität	0.23	0.11	0.18	0.23	0.09	0.01
Diffus verteilte RA[1]	1.05	0.73	0.34	0.40	0.23	
Nicht gelöster Rückstand	0.27	0.27	0.34	0.34	0.36	

n.n. = nicht nachweisbar

[1] Es handelt sich dabei um die auf den Dünnschichtchromatogrammen aufgetrennten unbekannten Metaboliten geringer Konzentration sowie diffus verteilte Radioaktivität (RA). Diese Größe wurde rein rechnerisch über Differenzrechnung ermittelt.

Tab. 26: Versickerungsverhalten von [Phenyl-U-^{14}C]Metamitron nach Alterung im Standardboden 2.1. Wirkstoff und Metaboliten im Sickerwasser.
Im Inkubationsversuch applizierte Radioaktivität = 100 %

Tab. 26b: Aufwandmenge: 10 kg Goltix/ha.

Verteilung der Radioaktivität	Inkubationszeit [Tage] 0		30		105	
	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %
Sickerwasser-fraktion II	6.36	3.70	4.03	2.88	1.08	0.79
nach Extraktion:						
organische Phase	5.21	2.92	2.73	1.91	0.11	0.06
wäßrige Phase	0.71	0.45	0.52	0.38	0.41	0.37
Metamitron	1.05	0.35	0.38	0.34	0.01	0.01
Desamino-Metamitron	0.50	0.22	0.21	0.25	0.04	0.03
Oxadiazol	1.09	0.72	0.47	0.21	n.n.	n.n.
Phenylessigs.-Derivat	0.13	0.06	0.15	0.10	0.12	0.08
Metabolit F	0.40	0.16	0.26	0.23	n.n.	n.n.
Startaktivität	0.20	0.21	0.23	0.38	0.11	0.11
Diffus verteilte RA[1]	2.55	1.65	1.55	0.78	0.24	0.20
Nicht gelöster Rückstand	0.44	0.34	0.79	0.59	0.56	0.36

n.n. = nicht nachweisbar

[1] Es handelt sich dabei um die auf den Dünnschichtchromatogrammen aufgetrennten unbekannten Metaboliten geringer Konzentration sowie diffus verteilte Radioaktivität (RA). Diese Größe wurde rein rechnerisch über Differenzrechnung ermittelt.

In der Parabraunerde wurden bereits unmittelbar nach der Wirkstoffapplikation (Tag 0), unabhängig von der Aufwandmenge, mit dem Perkolat maximal 0.01 % der applizierten Radioaktivität in Form des unveränderten Wirkstoffs aus den 30 cm-Bodensäulen ausgewaschen (Tab. 27). Auch die relativ unpolaren Metaboliten Desamino-Metamitron und Oxadiazol waren nur in Spuren von 0.01 - 0.04 % bzw. 0.05 - 0.08 % im Sickerwasser vertreten. Dagegen entfielen auf das Phenylessigsäure-Derivat 0.35 - 0.84 %. Dies entspricht 22 - 65 % der in den extrahierten Sickerwasserfraktionen enthaltenen Radioaktivität. Bei den sehr geringen im Sickerwasser gefundenen Metabolitengehalten am Tag 0 ist ein Effekt durch Verunreinigungen des applizierten [3-^{14}C]Metamitron nicht auszuschließen,

obwohl die radiochemische Reinheit bei >98 % lag.
Ebenso wie die $^{14}CO_2$-Mineralisierungsraten wurden sowohl die ^{14}C- als auch die Metamitron-Gehalte im Sickerwasser (Tab. 25a u. b, Tab 26 u. 27) mit Hilfe eines multiplen Mittelwertvergleichs (Tukey's studentized range test, $\alpha = 0.05$) statistisch ausgewertet. Die Tests ergaben, daß sich die ^{14}C-Austräge beider Böden (innerhalb beider Aufwandmengen) an jedem Beregnungstermin signifikant unterschieden. Zwischen den Aufwandmengen konnten in keinem Boden signifikante Unterschiede ermittelt werden. Im Standardboden 2.1 sowie in der Parabraunerde waren bei beiden Applikationsraten die Unterschiede zwischen Beregnung nach 0 Tagen und nach 105 Tagen Alterung sowohl für die Radioaktivitäts- wie auch für die Metamitron-Gehalte signifikant abzusichern.

Tab. 27: Versickerungsverhalten von [Phenyl-U-^{14}C]Metamitron in der Parabraunerde unmittelbar nach Einmischen in den Boden (Tag 0). Wirkstoff und Metaboliten im Sickerwasser.

Im Inkubationsversuch applizierte Radioaktivität = 100 %

Verteilung der Radioaktivität	Aufwandmenge 5 kg Goltix/ha Säule a %	5 kg Goltix/ha Säule b %	10 kg Goltix/ha Säule a %	10 kg Goltix/ha Säule b %
Sickerwasser-fraktion II	1.29	1.31	1.51	1.61
nach Extraktion:				
organische Phase	0.29	0.30	0.49	0.40
wäßrige Phase	0.95	0.97	0.97	1.16
Metamitron	0.01	0.01	0.01	0.01
Desamino-Metamitron	0.06	0.06	0.08	0.05
Oxadiazol	0.02	0.03	0.04	0.01
Phenylessigs.-Derivat	0.84	0.63	0.73	0.35
Metabolit F	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Startaktivität	0.09	0.06	0.07	0.49
Diffus verteilte RA[1]	0.22	0.48	0.53	0.65
Nicht gelöster Rückstand	0.05	0.04	0.05	0.06

[1] Es handelt sich dabei um die auf den Dünnschichtchromatogrammen aufgetrennten unbekannten Metaboliten geringer Konzentration sowie diffus verteilte Radioaktivität (RA). Diese Größe wurde rein rechnerisch über Differenzrechnung ermittelt.

4.1.3 Adsorptions-/Desorptionsstudien

4.1.3.1 Orientierende Versuche

Grundsätzlich ist zu erwarten, daß mit enger werdendem Boden/Lösung-Verhältnis die Adsorption einer Chemikalie zunimmt. Das Niveau wird dabei von den Wirkstoffeigenschaften und seiner Konzentration in Lösung bestimmt.
Die Vorversuche zur Ermittlung des optimalen Boden/Lösung-Verhältnisses und zur Ermittlung der Zeitdauer bis zur Equilibrierung der Wirkstoffkonzentration in der Angebotslösung und am Boden zeigten eine relativ geringe Adsorptionsfähigkeit der sechs Böden für den Wirkstoff Metamitron (Tab. 28). Selbst bei einem Boden/Wasser-Verhältnis von 1:2 verblieben bei fünf Böden nach 48 h noch 82 - 88 % der eingesetzten Wirkstoffmenge in der Gleichgewichtslösung. Nur der Lehmboden zeigte eine höhere Affinität für Metamitron (Tab. 28).

Tab. 28: Adsorption von Metamitron an Böden in Abhängigkeit vom Boden/Lösung-Verhältnis. Angebotskonzentration 233 μg MAT/ml.
Radioaktivität in der Angebotslösung = 100 %

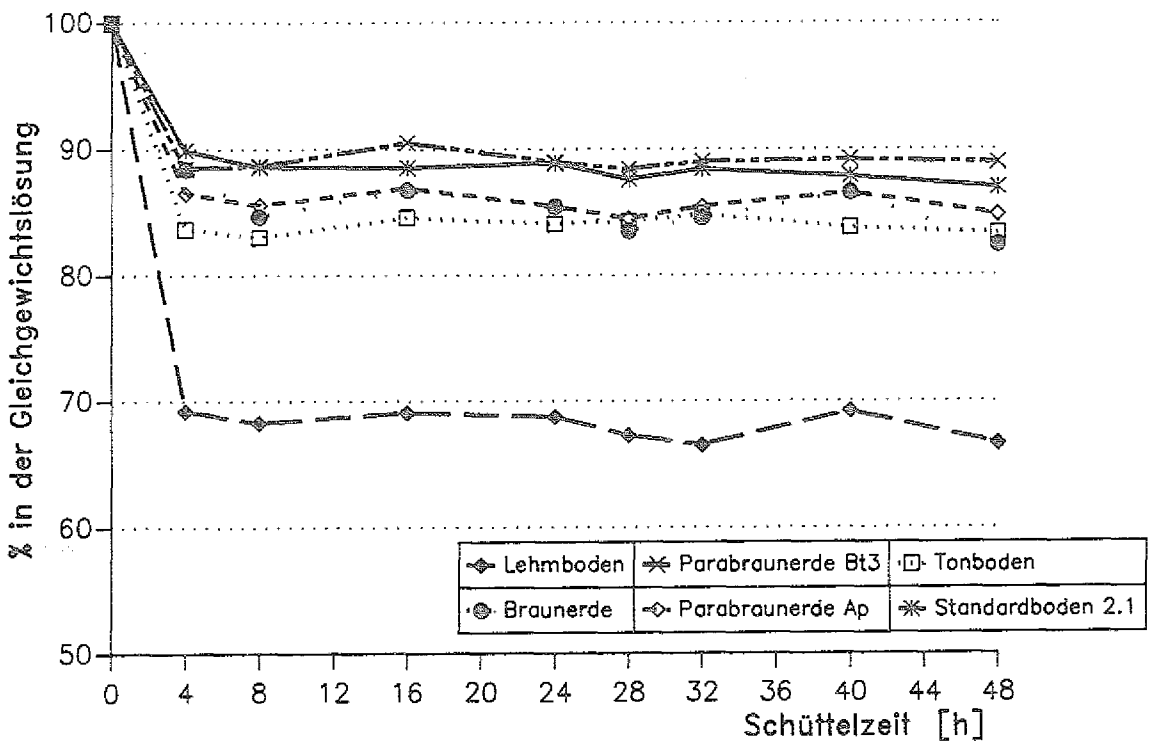
Boden	Boden/Lösung-Verhältnis 1:2	1:5	1:10	1:20
	% adsorbiert			
Standardboden 2.1	13.6	5.7	2.6	2.1
Tonboden	16.0	6.8	4.6	2.6
Parabraunerde A_p	14.1	6.3	3.2	2.4
Parabraunerde B_{t3}	9.6	4.4		
Braunerde	13.4	6.1		
Lehmboden	33.3	16.8		

Was die Zeitdauer bis zur Equilibrierung betrifft (Abnahme der ^{14}C-Aktivität in der Angebotslösung, Abb. 16), so reagierten alle Böden gleich. Bereits nach 4h Kontaktzeit zwischen den gelösten MAT-Molekülen und den Bodenteilchen waren die quantitativen Adsorptionsprozesse nahezu abgeschlossen. In den folgenden 44 h erhöhte sich die adsorbierte ^{14}C-Aktivität nur noch geringfügig.
Wegen der im Stabilitätstest beobachtete Hydrolyse des Wirkstoffs von bis zu 15 % in sechs Tagen (3.2.3.2, S. 43) und in Anbetracht des Versuchspensums von zwei

Durchgängen mit jeweils einem Adsorptionszyklus, gefolgt von fünf Desorptionszyklen, wurde eine kurze Schüttelzeit von sechs Stunden sowohl für die Adsorptions- als auch die Desorptionsschritte gewählt. Auf diese Weise sollte der gesamte Versuchszeitraum möglichst kurz gehalten und dadurch eine Metabolisierung von mehr als 15 % des eingesetzten Metamitron verhindert werden.

Abb. 16: Gleichgewichtseinstellung zwischen Metamitron in der Angebotslösung und Sorption am Boden. Angebotskonzentration 233 µg a.i./ml. Boden/Lösung-Verhältnis 1:2.

Radioaktivität in der Angebotslösung = 100 %



4.1.3.2 Adsorptionsmessungen

Das Adsorptionsverhalten für Metamitron läßt sich im untersuchten Konzentrationsbereich für alle Böden sowohl mit der FREUNDLICH-Gleichung ($x/m = K*C^{1/n}$, Kap. 3.2.3.5, S. 45) als auch durch eine einfache lineare Regression ($y = ax + b$, mit $y = x/m$ und $x = C$) beschreiben. In beiden Fällen betragen die Korrelationskoeffizienten für die einzelnen Isothermen $r \geq 0.99$. Die Konstanten K und 1/n der FREUNDLICH-Isothermen sowie a und b der Geradengleichungen sind in Tab. 29 gegenübergestellt. Die mittels linearer Regression ermittelten Adsorptionsisothermen sind in Abb. 17 dargestellt. Betrachtet man die Exponenten 1/n der FREUNDLICH-Gleichung (Tab. 29), so sind zwei Exponenten nahezu gleich 1, was die

ebenfalls mögliche Anwendung der Geradengleichung bestätigt. Denn die FREUNDLICH-Gleichung geht bei $n=1$ in die Sonderform $x/m=K_d*C$ über und besagt damit, daß zwischen Gleichgewichtskonzentration in Lösung und am Boden ein linearer Zusammenhang besteht, mit dem bedeutenden Unterschied, daß die Adsorptionsisotherme nach FREUNDLICH theoretisch, d.h. rein mathematisch, immer im Nullpunkt ihren Ursprung haben muß. Diese Vorraussetzung wäre bei einer gedachten - höchstwahrscheinlich fehlerhaften - Verlängerung der vorliegenden Adsorptionsisothermen in Richtung Nullpunkt nur für den Unterboden (Bt3) der Parabraunerde, nicht aber für die übrigen Böden erfüllt (Abb. 17). Die meisten Exponenten 1/n (= Steigung der logarithmierten FREUNDLICH-Isothermen) sind jedoch deutlich <1 (Tab. 29), was bedeutet, daß sich bei steigenden Angebotskonzentrationen die prozentuale (relative) Adsorption von Wirkstoffmolekülen vermindert. Da der Unterschied zwischen der geringsten und höchsten Herbizidkonzentration in den Versuchen nur eine Zehnerpotenz betrug, ist nicht auszuschließen, daß der erfaßte Konzentrationsbereich (91-910 μg a.i./ml) nicht ausreichte, um einen abfallenden Kurvenverlauf deutlich zu machen. Insofern täuschen die gewonnenen Datenpunkte möglicherweise einen linearen Zusammenhang vor, der keineswegs für Angebotskonzentrationen <90 μg und >900 μg a.i./ml gültig ist. Das spräche für die Adsorptionsisotherme nach FREUNDLICH.

Tab. 29: Kenngrößen der nach FREUNDLICH bzw. durch lineare Regression ermittelten Adsorptionsisothermen für Metamitron.

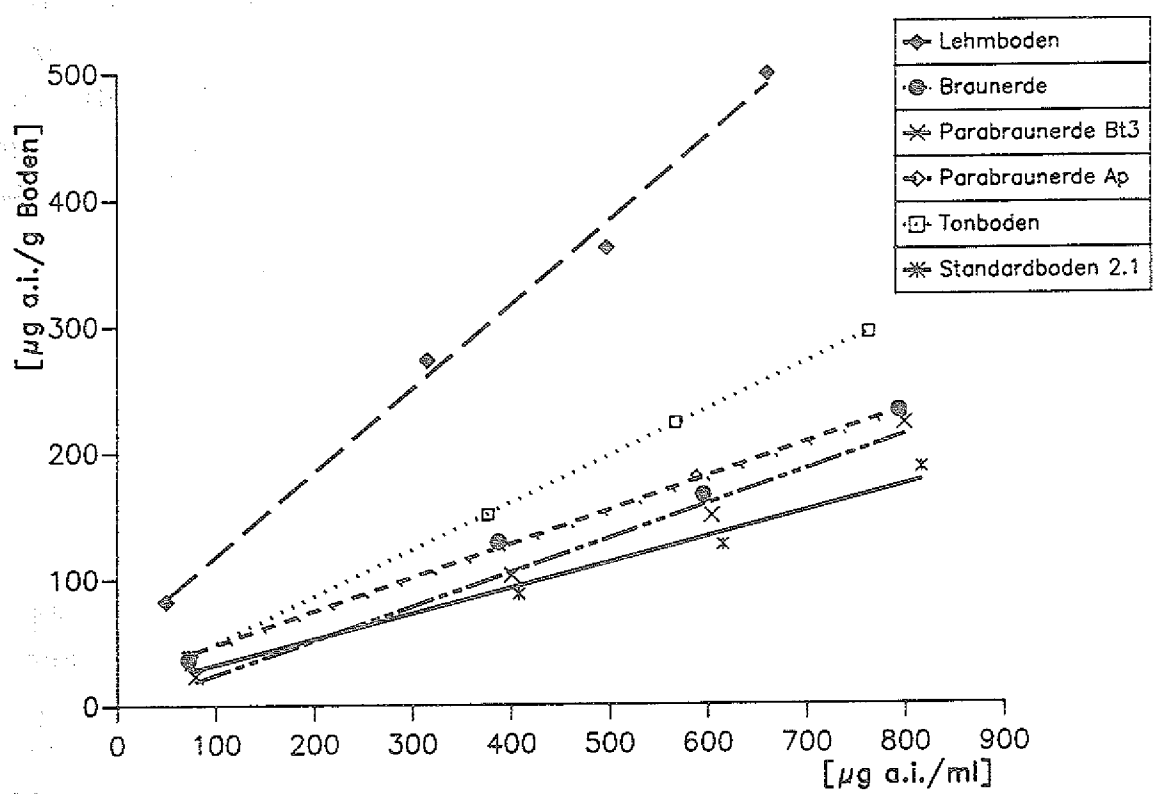
Boden	FREUNDLICH-Konstanten		Korr.-koeff.	Geraden-konstanten		Korr.-koeff.
	K *	1/n	r	a	b	r
Standardboden 2.1	1.82	0.67	0.9843	12.4	0.20	0.9887
Tonboden	0.82	0.88	0.9996	12.5	0.37	0.9999
Parabraunerde A_p	1.54	0.75	0.9997	21.8	0.27	0.9987
Parabraunerde B_{t3}	0.36	0.95	0.9976	-2.5	0.27	0.9944
Braunerde	1.49	0.75	0.9981	19.4	0.26	0.9952
Lehmboden	5.88	0.67	0.9972	51.7	0.66	0.9966

* in [ml/g]

Die Anwendung der FREUNDLICH-Gleichung, und hier speziell die Berechnung der Adsorptionskonstanten K, ist im vorliegenden Fall jedoch auch nicht ganz unbedenklich. Die

Adsorptionsisothermen müssen nämlich über einen großen Konzentrationsbereich extrapoliert werden, um die Konstanten K - die bei einer Gleichgewichtskonzentration von C=1 am Boden gebundene Wirkstoffmenge - zu ermitteln. Solchermaßen gewonnene Zahlenwerte sind grundsätzlich mit einer großen Unsicherheit, d.h. mit einem mehr oder weniger großen Fehler behaftet. Bei den vorliegenden Daten kann dieser Fehler durchaus den Faktor 10 annehmen, wie eigene Berechnungen ergaben. Es wird deshalb folgendes Fazit

Abb. 17: Adsorptionsisothermen für Metamitron in sechs Böden.
Boden/Lösung-Verhältnis 1:2.



gezogen: Grundsätzlich kann nur eine Aussage über die Adsorption von Metamitron im untersuchten Konzentrationsbereich getroffen werden. Sowohl Regressionsgeraden als auch Adsorptionsisothermen nach FREUNDLICH beschreiben das Adsorptionsverhalten in diesem Bereich mit großer Genauigkeit. Die Abschätzung der Adsorption im Bereich sehr niedriger Gleichgewichtslösungs-Konzentrationen sind aber sehr unsicher und somit auch die berechneten K-Werte einerseits sowie die gesamten FREUNDLICH-Gleichungen andererseits. Aus diesem Grund wird der Beschreibung des Adsorptionsverhaltens von Metamitron durch einfache Geradengleichungen der Vorzug gegeben, wie in Abb. 17 geschehen. Insofern wurden die in Tab. 29 genannten FREUNDLICH-Konstanten nur zur Herleitung und besseren Nachvollziehbarkeit der eigenen Vorgehensweise aufgeführt. Es soll hier deshalb deutlich darauf hingewiesen werden, daß diese K-Werte nicht als geeignet an-

gesehen werden, um den Wirkstoff Metamitron im Vergleich zu anderen Wirkstoffen zu klassifizieren ("ranking") oder gar mittels Transportmodellen auf seine Migrationsneigung hin zu testen.
Die aus diesen Versuchen abgeleiteten, jeweils über den gewählten Konzentrationsbereich gemittelten Verteilungskoeffizienten, bezogen auf Boden bzw. auf organischen Kohlenstoffgehalt (K_d- bzw. K_{oc}-Werte), sind in Tab. 30 aufgeführt. Als Maß für die Höhe der adsorbierten Beträge sind die mittleren prozentualen Adsorptionsraten und diesen gegenübergestellt die mittleren relativen Desorptionsraten angegeben. Die bei jeder einzelnen Konzentrationsstufe adsorbierten und desorbierten relativen Anteile sind der Tab. VII im Anhang zu entnehmen, die Einzelwerte der Verteilungskoeffizienten der Tab. VIII im Anhang. In allen Böden lag die Adsorption prozentual am höchsten bei der geringsten Ausgangskonzentration (Anhang, Tab. VII). Die mit zunehmenden Applikationsmengen einhergehende prozentuale Abnahme des adsorbierten ^{14}C-Anteils darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß absolut die Adsorption von der niedrigsten zur höchsten Applikationsgabe bei allen Böden kontinuierlich zunahm.
Die Adsorptionsisothermen geben zu erkennen, daß selbst bei der höchsten Angebotskonzentration (910 μg a.i./ml) bei keinem Boden Sättigungserscheinungen auftreten, was in einem starken Abflachen der Isothermen zum Ausdruck kommen würde (Abb. 17). Ihre teilweise flachen Steigungen b (Tab. 29) besagen darüber hinaus, daß die Adsorption mit steigender Gleichgewichtskonzentration nur langsam zunimmt. Das wird auch erkennbar, wenn man die niedrigen K_d-Werte und die damit gekoppelten Adsorptionsraten betrachtet (Tab. 29), die mit einer geringen Adsorptionskapazität bzw. geringen Affinität der Böden zum Metamitron zu interpretieren sind. Abhängig vom Boden und der Angebotskonzentration schwanken die K_d-Werte zwischen 0.21 und 1.67 (Anhang, Tab. VIII), entsprechend wurden zwischen 9.3 % und 45.5 % der eingesetzten Radioaktivität gebunden (Anhang, Tab. VII).
Bei der Abstufung der Böden hinsichtlich ihrer Sorptionskapazität erweist sich der C_{org}-Gehalt als Summenparameter zwar als eine wichtige Einflußgröße, jedoch nicht als die einzig ausschlaggebende: Die mittleren K_d-Werte und die mittleren Adsorptionsraten (Tab. 30) sinken in der Reihenfolge Lehmboden (1.5 % C_{org}) >> Tonboden (0.9 %) > Parabraunerde A_p (1.1 %) ≈ Braunerde (0.8 %) > Standardboden 2.1 (0.6 %) ≈ Parabraunerde B_{t3} (0.3 %) und folgen damit nicht eindeutig den C-Gehalten. Desweiteren ist die Höhe der Differenz im Kohlenstoffgehalt keineswegs proportional dem Unterschied in der Adsorption. Dieses deutet darauf hin, daß die Adsorption von Metamitron neben der Quantität auch von der Qualität (Zusammensetzung, Zersetzungsgrad etc.) der organischen Substanz sowie zusätzlich möglicherweise auch vom Ton- und Schluffgehalt oder pH-Wert beeinflußt wurde. Dafür sprechen auch die aus den K_d-Werten berechneten mittleren K_{oc}-Werte der Böden für Metamitron (Tab. 30; Anhang, Tab. VIII). Insgesamt liegen sie zwischen 26.1 und 111.4 (Anhang, Tab. VIII). Überraschen muß dabei, daß der organische Kohlenstoff im

Tab. 30: Adsorptions-/Desorptionsverhalten von Metamitron in sechs Böden.

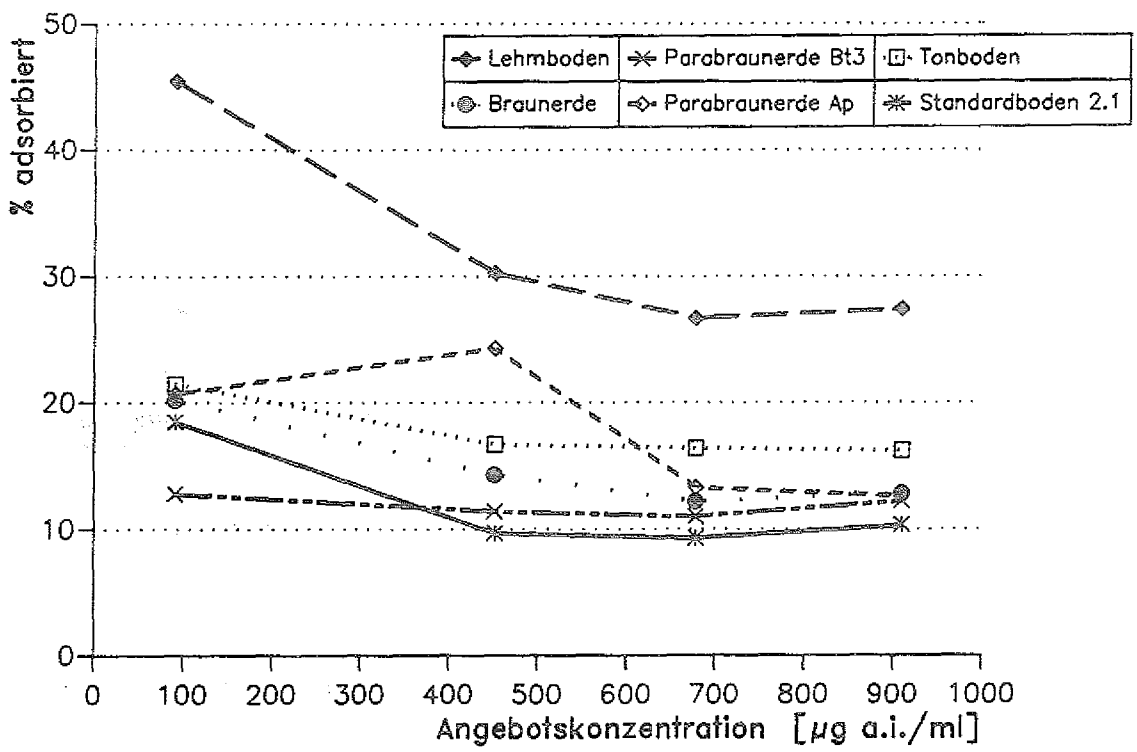
Mittelwerte von 4 Konzentrationen.
Eingesetzte Radioaktivität = 100 %

Boden	Adsorbierte ^{14}C-Aktivität		Desorbierte ^{14}C-Aktivität		^{14}C-Aktivität im Bodenrückstand*		Verteilungskoeffizienten			
	%	s	%	s	%	s	K_d	s	K_{oc}	s
Standardboden 2.1	12.0	4.4	8.1	3.1	1.3	0.5	0.28	0.12	45.9	19.7
Tonboden	17.7	2.5	14.0	1.8	1.0	0.4	0.43	0.08	48.0	8.7
Parabraunerde A_p	15.2	3.7	10.6	3.1	1.3	0.5	0.36	0.11	32.9	9.9
Parabraunerde B_{t3}	11.9	0.8	9.1	0.6	0.7	0.8	0.27	0.02	89.6	7.1
Braunerde	14.9	3.7	10.1	2.6	1.7	1.2	0.35	0.11	44.2	13.2
Lehmboden	32.5	8.8	25.6	5.4	4.4	2.1	1.01	0.45	67.1	29.8

* ermittelt durch Bodenveraschung

Unterboden der Parabraunerde offensichtlich unter den sechs Böden die größte Adsorptionskapazität für Metamitron besitzt. Oder anders ausgedrückt: Bezogen auf den C_{org}-Gehalt ist der Unterboden in der Lage, wesentlich mehr Metamitron zu binden als der zugehörige Oberboden oder der Lehmboden, der - absolut gesehen - sorptionsstärkste Boden. Die Abfolge der Adsorptionsisothermen in Abb. 17 (von oben nach unten) und die Weite der Abstände zueinander spiegeln die Staffelung der Böden hinsichtlich ihres Adsorptionsvermögens für Metamitron wider. Weite Abstände repräsentieren dabei große Unterschiede in der Sorptionskapazität. Der Zusammenhang zwischen der Steigung der Regressionsgeraden b (Tab. 29) und der relativen Adsorption läßt sich ebenfalls gut herausstellen: Da die Steigung in allen Fällen <1 ist, verringern sich die Adsorptionsraten mit steigender Angebotskonzentration (Abb. 18).

Abb. 18: Am Boden adsorbiertes Metamitron in Abhängigkeit von der Herbizidkonzentration in der Angebotslösung.
Radioaktivität in der Angebotslösung = 100 %

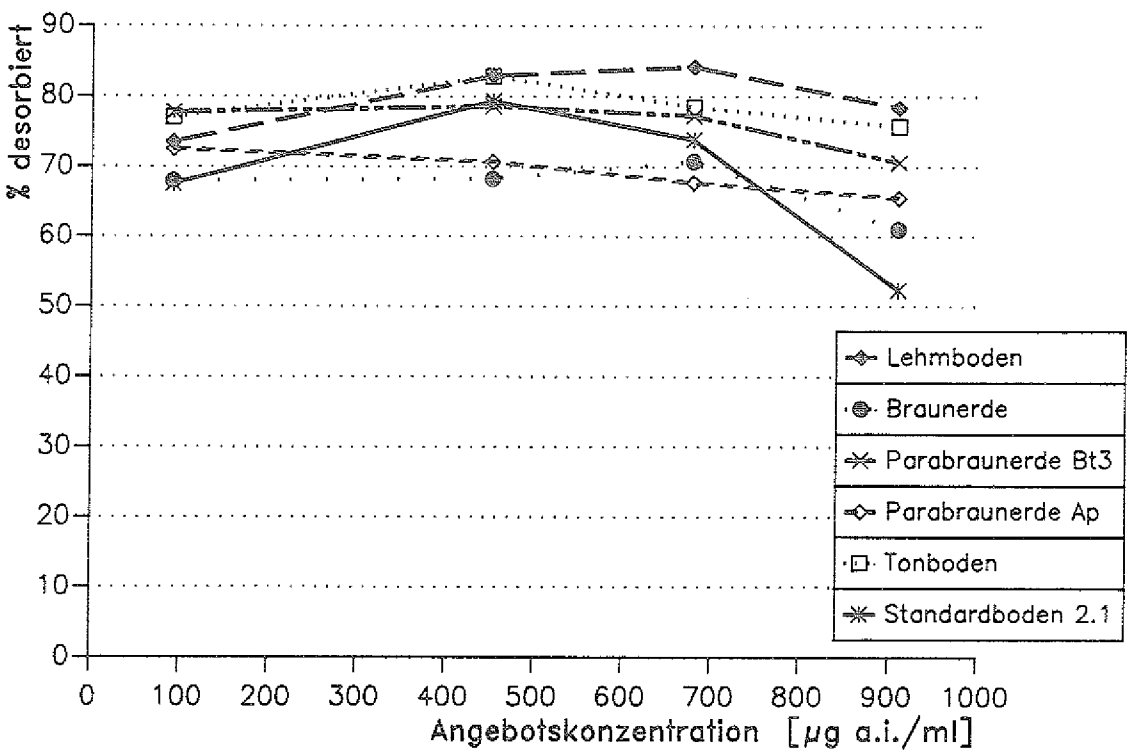


4.1.3.3 Desorptionsmessungen

Nach der Adsorption sollte untersucht werden, in welchem Maß sich Metamitron in fünf aufeinander folgenden Zyklen wieder von den Versuchsböden desorbieren läßt. Während mit steigender Herbizidkonzentration eine relative Abnahme der Adsorption verzeichnet werden konnte (Abb. 18; Anhang, Tab. VII), ergaben sich bei den Desorptionsraten, ge-

messen an der zuvor adsorbierten Radioaktivität, schwankende Prozentwerte, aus denen sich keine einheitliche Tendenz in Abhängigkeit von der Applikationskonzentration ableiten läßt (Abb. 19). In der Summe lagen die Freisetzungsraten zwischen 67 % und 79 % der im Adsorptionsschritt gebundenen Radioaktivität. Aus Abb. 20 wird deutlich, daß nach den ersten zwei Desorptionsschritten der Hauptteil des adsorbierten Metamitron wieder in Lösung gingen (43 - 70 %), bzw. daß sich der desorbierte Anteil mit zunehmender Anzahl von Desorptionszyklen deutlich verringerte und Werte von 0.8 - 3.8 % erreichte. Bei den letzten beiden Durchgängen näherte sich entsprechend die Gleichgewichtskonzentration auch schon dem Wert Null. Bei den Böden mit dem größten MAT-Sorptionsvermögen (Lehm- und Tonboden) wurden auch die höchsten Freisetzungsraten erzielt (Abb. 19).

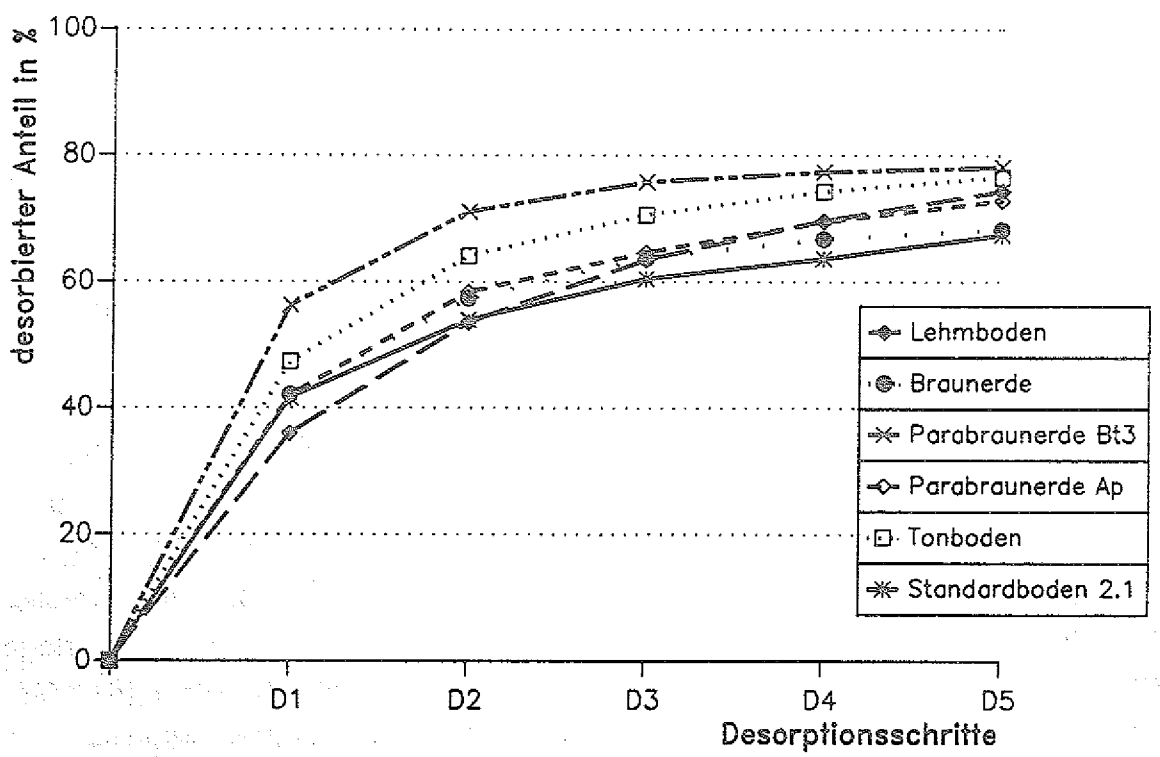
Abb. 19: Desorption von Metamitron: In fünf Desorptionszyklen freigesetzte ^{14}C-Aktivität in Abhängigkeit von der Herbizidkonzentration in der Angebotslösung.
Adsorbierte Radioaktivität = 100 %



Im so extrahierten Boden wurden mittlere ^{14}C-Rückstände in Höhe von 0.7 - 4.4 % der eingesetzten Radioaktivität festgestellt (Tab. 30), so daß nahezu eine vollständige Reversibilität der Adsorption von Metamitron erreicht wurde. In Abhängigkeit von der Angebotskonzentration verblieben die geringsten ^{14}C-Rückstände von 0.3 % in der Parabraunerde B_{t3} und die höchsten im Lehmboden mit 7.5 % (Anhang, Tab. VII). Vergleichbar mit der Adsorption war dabei das Rückstandsniveau bei 91 µg a.i./ml am höchsten und bei höheren Konzentrationen rückläufig.

Berechnet man die ^{14}C-Rückstände im Boden über die desorbierten Anteile, erhält man durchschnittlich um 2 - 4 % höhere Werte (Tab. 30; Anhang, Tab. VII). Diese Differenz kann die Folge der sich addierenden Fehler infolge der Differenzbildung zwischen adsorbierter und desorbierter ^{14}C-Aktivität sein und zusätzlich durch die erhöhte Streuung der sehr niedrigen Meßwerte nach dem 4. und 5. Desorptionsschritt bedingt sein.
Die Wiederfindungsraten (Bilanzen) aller Varianten sind in Tab. VII im Anhang aufgeführt. Sie schwanken zwischen 95.5 % und 99.1 % der eingesetzten Radioaktivität und belegen damit, daß weder gasförmige Verluste während der Schüttelvorgänge noch Verluste bei der Probenaufarbeitung in größerem Umfang auftraten. Wiederholte DC-Analysen zeigten, daß maximal ca. 4 % der eingesetzten Wirkstoffmenge metabolisiert wurden. Diese Radioaktivität repräsentierte vorwiegend Desamino-Metamitron.

Abb. 20: Desorption von Metamitron: Verlauf der Desorption von ^{14}C-Aktivität in sechs Böden bei einer Angebotskonzentration von 91 μg a.i./ml.
Adsorbierte Radioaktivität = 100 %



4.1.4 Vergleich der Versickerungs- und Adsorptionsversuche

Adsorptionskonstanten und -Verteilungskoeffizienten werden in aller Regel anhand von Schüttelversuchen mit Boden-Wasser-Suspensionen ermittelt (sog. 'batch'- oder 'slurry'-Verfahren). Seltener werden auch Fließsysteme mit Kleinstbodensäulen eingesetzt, deren

Aufarbeitung und Auswertung jedoch aufwendiger ist (LAMBERT et al., 1965; SWOBODA und THOMAS, 1968; PIK et al., 1977; ELABD et al., 1986; ZHONG et al., 1986).
Aus der Literatur sind einige einfache Berechnungsmodelle bekannt, die zur Herleitung von Adsorptions-Verteilungskoeffizienten aus Bodensäulenversuchen herangezogen werden (HAMAKER, 1975; LAMBERT et al., 1965; McCALL et al., 1981; SWOBODA und THOMAS, 1968). Jedes dieser Modelle unterstellt, daß die Adsorption linear und reversibel verläuft und einem Gleichgewichtszustand zustrebt. Durch die Berechnung von Verteilungskoeffizienten wird der unmittelbare Vergleich der durchgeführten Versickerungs- und Adsorptionsversuche ermöglicht. LAMBERT et al. (1965) sowie HAMAKER (1975) und McCALL et al. (1981) stützen sich bei ihrer Auswertung auf die Tiefe der maximalen Wirkstoffkonzentration in der Bodensäule, während SWOBODA und THOMAS (1968) bei ihrer Berechnungsweise die zur Auswaschung von 50 % des applizierten Wirkstoffs benötigte Wassermenge als Kriterium für die Adsorption heranziehen. Vergleichend wurden drei Rechenwege angewendet, um für Metamitron anhand der Versickerungsversuche mit dem frisch applizierten Wirkstoff (Tag 0) K_d-Werte für den Standardboden 2.1 und die Parabraunerde zu berechnen (Tab. 31). Die Tiefe der maximalen Wirkstoffkonzentration wurde aus Abb. 13 (S. 84) entnommen; die benötigte Wassermenge, um 50 % des applizierten Metamitron aus der Bodensäule auszuwaschen, wurde anhand der Daten aus Tab. 26 (S. 90) hochgerechnet. Alle übrigen für die Berechnungen notwendigen Parameter sind in den Tab. I u. II im Anhang zusammengestellt.

Die mit den verschiedenen Formeln aus den Perkolationsversuchen kalkulierten K_d-Werte von Metamitron liegen beim Standardboden 2.1 zwischen 0.3 und 54.3 und bei der Parabraunerde zwischen 0.6 und 2106 (Tab. 31). Vergleichend dazu wurden in den Adsorptionsversuchen über die vier eingesetzten Angebotskonzentrationen gemittelte K_d-Werte von 0.28 (Standardboden 2.1) und 0.36 (Parabraunerde) ermittelt (Tab. 30, S. 98). Die auf der "Tiefe der maximalen Wirkstoffkonzentration" basierenden Berechnungsmöglichkeiten von LAMBERT et al. (1965) sowie HAMAKER (1975) und McCALL et al. (1981) führen zu identischen bzw. bis um den Faktor 3 größeren Werten. Hier kann von einer sehr guten Übereinstimmung der sowohl versuchstechnisch als auch mathematisch voneinander unabhängigen Herleitungswege für K_d-Werte gesprochen werden. Dagegen übersteigen die nach SWOBODA und THOMAS (1968) berechneten K_d-Werte (54.3 für den Standardboden 2.1 und 2106 für die Parabraunerde) diejenigen der Adsorptionsversuche um das 190- bis 5800fache. Da in den Perkolationsversuchen mit frisch appliziertem Metamitron nach der Intensivberegnung von 200 mm Niederschlag nur 0.24 - 1.05 % (Standardboden 2.1) bzw. nur 0.01 % (Parabraunerde) des Wirkstoffs im Sickerwasser erschienen, mußte zur Ermittlung der Wassermenge für eine 50 %ige Auswaschung entsprechend stark extrapoliert werden. Dieser Rechenschritt führte offensichtlich zu einer Verzerrung der Ergebnisse. Bei der Extrapolation mußten aus den Versickerungsversuchen berechnete, konstante Auswaschungsraten zugrunde gelegt werden. Bei Perkola-

tionsversuchen der vorliegenden Art hat man jedoch in der Regel mit einem durchbruchkurvenartigen Auswaschungsverhalten zu tun (vergl. Abb. 13, S. 84), d.h. die Auswaschungsraten steigen bis zum Erreichen des durchtretenden Konzentrationsmaximums an und fallen anschließend wieder mehr oder weniger langsam ab (Glockenkurve). Basierend auf diesem Versickerungsverhalten wäre eine 50 %ige Auswaschung schon bei einem viel kleineren perkolierten Wasservolumen erreicht als bei konstanten (niedrigen) Auswaschungsraten.

Tab. 31: Berechnung von K_d-Werten aus standardisierten Versickerungsversuchen mit Metamitron.

Mittelwerte von zwei Aufwandmengen mit je zwei Wiederholungen.

Autor(en)	Formel	Standardbod. 2.1	Parabraunerde
Hamaker, 1975 und McCall et al., 1981	$K_d = \frac{1}{R(1-\Theta^{2/3})d_s}$	0.6	1.2
Swoboda/Thomas, 1968	$K_d = \left[\frac{v_p}{v_v} - 1\right]\frac{v_v}{W}$	54.3	2106
Lambert et al., 1965	$K_d = \frac{v - \alpha X_0}{\beta X_0}$	0.3	0.6

R Verhältnis von Tiefe der maximalen Wirkstoffkonzentration [cm]/beregnete Wassermenge [cm]
Θ Porösität = Porenanteil des Bodens (als Teil von 1)
d_s Dichte der festen Bodenbestandteile [g/cm^3]

v_p benötigte Wassermenge, um 50 % des applizierten Wirkstoffs aus der Bodensäule auszuwaschen [ml]
v_v Wassersättigungsvolumen [ml]
W Bodengewicht der Säule [g]

v beregnete Wassermenge [ml]
X_0 Tiefe der maximalen Wirkstoffkonzentration [cm]
α Wassersättigungsvolumen/cm der Säule [g/cm]
β Bodengewicht/cm der Säule [g/cm]

4.2 Versuche mit Methabenzthiazuron

4.2.1 Lysimeterversuch: Nachauflaufspritzung von TRIBUNIL zu Winterweizen 1984

4.2.1.1 Rückstände in den nachgebauten Kulturen

Die in den Nachbaujahren 1986 - 1988 erzielten Ernteerträge sind in Tab. 32 wiedergegeben. Im Durchschnitt der Lysimeter wurden 412 dt/ha Zuckerrüben (1986), 46 dt/ha Winterweizen (1987) und 27 dt/ha Wintergerste (1988) erzielt. In den innerhalb einer Kontrollparzelle versenkten Lysimetern (Lysimeter mit M-Nr.; Tab. 4b, S. 24) führten Auswinterung und früh einsetzender, starker Mehltaubefall zu den geringen Wintergerstenerträgen. Ein Einfluß der jährlichen Düngung mit Ernterückständen auf die Erträge war nicht vorhanden.

Die ^{14}C-Aufnahmen in die Pflanzenfraktionen, aufgeführt in Tab. 33, betrugen 1986, im 2. Nachbaujahr, in den Rübenblättern 0.0057 % und in den Rüben 0.0043 % der applizierten Radioaktivität im Durchschnitt der fünf Lysimeter. 1987 wurden im Korn des Winterweizens im Mittel 0.0036 %, im Stroh 0.0062 % und in der Spreu 0.001 % wiedergefunden. In den entspechenden Einzelfraktionen der Wintergerste wurden 0.0017 %, 0.0032 % und 0.0004 % der applizierten ^{14}C-Aktivität gemessen (Tab. 33).

Die Gesamtaufnahme an Radioaktivität durch die Zuckerrüben im 2. Nachbaujahr lag zwischen 0.006 % und 0.0013 %. Die Gesamtaufnahme an Radioaktivität durch den Winterweizen bewegte sich zwischen 0.007 % und 0.017 % und für die Wintergerste im 4. Nachbaujahr zwischen 0.004 % und 0.008 % der applizierten ^{14}C-Aktivität (Tab. 33), wobei diese Werte sowohl für die mit und ohne Ernterückstände gedüngten Teilflächen gelten. Ein Einfluß der organischen Düngung auf die Radioaktivitätsaufnahmen durch nachgebaute Kulturen war also auch für die mit ^{14}C-Methabenzthiazuron behandelten Lysimeter nicht vorhanden.

Betrachtet man die gesamte Entwicklung seit Applikation im April 1984, dargestellt in Abb. 21, so reduzierte sich im 1. und 2. Nachbaujahr die ^{14}C-Gesamtaufnahme jeweils gegenüber dem Vorjahr um mehr als eine Zehnerpotenz, während in den darauffolgenden zwei Vegetationsperioden (1987 und 1988) kaum noch eine Veränderung der Rückstandssituation an ^{14}C in den Pflanzen feststellbar war. Nur in den ersten beiden Jahren 1984 und 1985 überstiegen die ^{14}C-Aufnahmen in den beiden mit doppelter Aufwandmenge behandelten Lysimetern diejenigen mit der einfachen Aufwandmenge.

Tab. 32: Ernteerträge in den einzelnen mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron behandelten Lysimetern aus den Nachbaujahren 1986 - 1988.

+S: Varianten mit Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung
-S: Varianten ohne Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung

Zuckerrübenerträge 1986 in [g/m^2]

Lysimeter	Zuckerrübenblatt Frischmasse +S	Zuckerrübenblatt Frischmasse -S	Zuckerrübenblatt Trockenmasse +S	Zuckerrübenblatt Trockenmasse -S	Zuckerrüben Frischmasse +S	Zuckerrüben Frischmasse -S	Zuckerrüben Trockenmasse +S	Zuckerrüben Trockenmasse -S	Rüben-ha-Ertrag * [dt FM/ha]
X02	1802	2034	238	242	4630	3870	685	618	425
M021	3732	5532	184	334	3060	6192	410	783	463
M022	6636	3884	403	230	4636	3912	793	529	427
M041	4680	5756	316	404	3680	4224	448	562	395
M3mCi		5394		318		3498		425	350
$\bar{x}$	*4213*	*4520*	*285*	*306*	*4002*	*4339*	*584*	*583*	*412*
s	*2011*	*1573*	*95*	*71*	*772*	*1067*	*185*	*132*	*42*

Winterweizenerträge 1987 in [g TM/m^2]

Lysimeter	Korn +S	Korn -S	Stroh +S	Stroh -S	Spreu +S	Spreu -S	ha-Ertrag * [dt Korn/ha]
X02	359	340	308	323	98	98	35
M021	526	513	532	487	116	112	52
M022	529	471	515	456	133	100	50
M041	435	499	450	474	108	105	47
M3mCi		444		430		101	44
$\bar{x}$	*462*	*454*	*451*	*434*	*114*	*103*	*46*
s	*81*	*69*	*102*	*66*	*15*	*6*	*7*

Wintergersteneträge 1988 in [g TM/m^2]

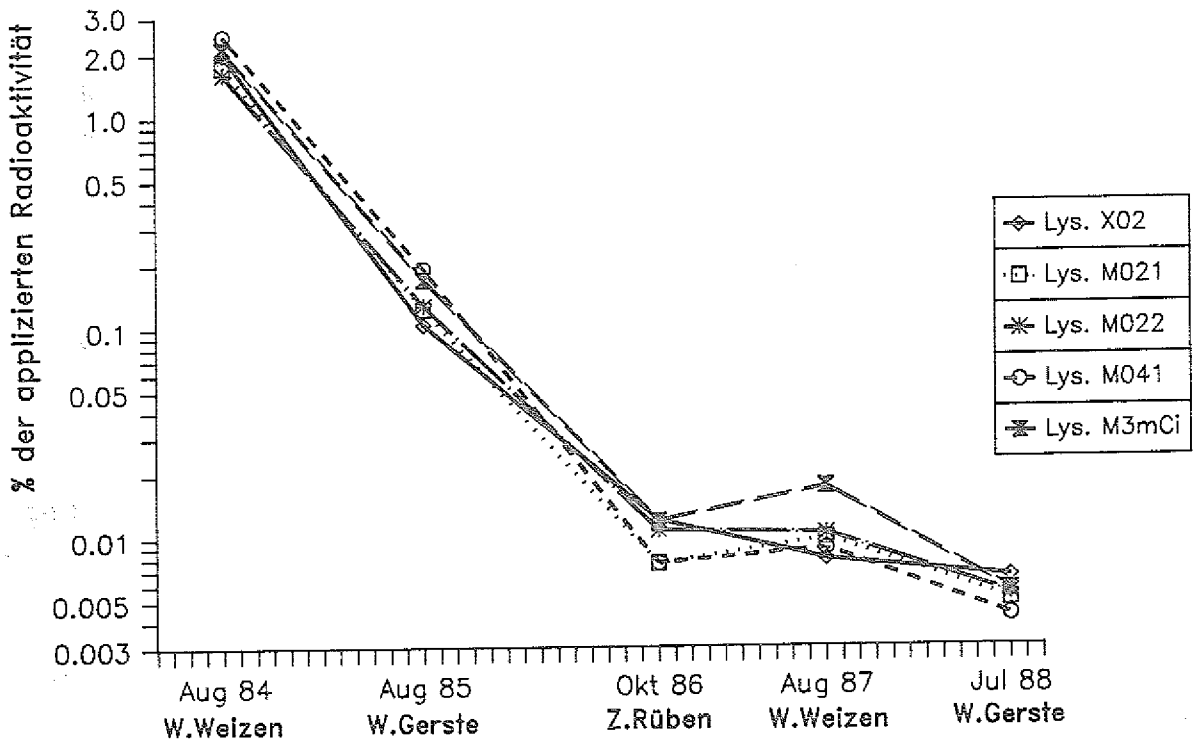
Lysimeter	Korn +S	Korn -S	Stroh +S	Stroh -S	Spreu +S	Spreu -S	ha-Ertrag * [dt Korn/ha]
X02	520	474	305	289	75	70	50
M021	267	276	173	199	42	47	27
M022	324	150	243	210	67	48	24
M041	176	174	188	198	42	43	18
M3mCi		164		180		35	17
$\bar{x}$	*322*	*248*	*227*	*215*	*57*	*49*	*27*
s	*146*	*136*	*60*	*43*	*17*	*13*	*13*

* hochgerechnet vom Gesamtertrag der einzelnen Lysimeter

Abb. 21: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron: Jährliche Gesamtaufnahme an ^{14}C-Aktivität durch den behandelten Winterweizen (1984) und die Nachbaukulturen bis 1988 (Werte von 1984 und 1985 aus HANSPER, 1986).

Lys. X02, M021 und M022: 2 kg Tribunil/ha
Lys. M041 und M3mCi: 4 kg Tribunil/ha

Applizierte Radioaktivität = 100 %



Einen Überblick über die Radiokohlenstoffgehalte in den Kontroll- und Lysimeterpflanzen gibt Tab. 34. Wie schon bei den Versuchen mit Metamitron (4.1.1.1, S. 50) wurden die spezifischen ^{14}C-Aktivitäten in den Einzelfraktionen der Kontrollpflanzen (Bq/kg TM) in Beziehung zu denjenigen der Versuchspflanzen gesetzt. Die Aufnahme von ^{14}C-markierten Verbindungen über die oberirdische Pflanzenmasse in die verschiedenen Fraktionen der Kontrollpflanzen schwankte in den drei Nachbaujahren zwischen 9.5 % und 80.9 % der ^{14}C-Gehalte der Lysimeterbestände (Tab. 34) und erreichte im Gesamtmittel 37.3 %. Die spezifische ^{14}C-Aktivität der Kontrollpflanzen aus der Parzelle lag im Jahr 1988 um den Faktor 2-3 über den Werten vom Vorjahr. Bei etwa gleichbleibenden ^{14}C-Konzentrationen in den Einzelfraktionen der Versuchspflanzen war der Prozentsatz in den Kontrollen im Jahr 1988 entsprechend höher. Bei den spezifischen Radioaktivitäten der Pflanzen aus verschiedenen Bereichen der Kontrollparzelle war 1987 und 1988 ein Gefälle von "innen" (nahe der Lysimeter) nach "außen" (Parzellenrand) festzustellen, d.h. die Kontrollpflanzen unmittelbar um die Lysimeter herum ("innen") nahmen aus ihrer Umgebungsluft mehr ^{14}C-haltige

Verbindungen auf als die Pflanzen vom Randbereich der Parzelle ("außen"). Die Kontrollpflanzen aus Lysimeternähe geben ein realistischeres Bild darüber ab, zu welchem Anteil die Wurzeln der in den Versuchsflächen stehenden Pflanzen zur ^{14}C-Gesamtaufnahme beitragen können. Hinzuweisen ist noch auf die erhöhten ^{14}C-Gehalte der Kontrollpflanzen aus unmittelbarer Nähe des Lysimeters M3mCi mit hoher spezifischer Wirkstoffmarkierung (Variante "Kontrollparzelle innen M3mCi", Tab. 34) im Vergleich zu den Werten der Kontrollvariante "Kontrollparzelle innen", die aus direkter Nähe der übrigen M-Lysimeter entnommen wurden (applizierte ^{14}C-Mengen siehe Tab. 4b, S. 24).
Zur Abschätzung der maximalen Rückstandsmengen in den Nachbaukulturen (s. 4.1.1.1) wurden auf der Basis der spezifischen Radioaktivität des eingesetzten Wirkstoffs aus den ^{14}C-Gehalten der Pflanzen (Tab. 34) sogenannte Rückstandsäquivalente berechnet. Diese rein rechnerisch ermittelten Werte sind nicht mit tatsächlichen Wirkstoffrückständen gleichzusetzen. Sie veranschaulichen jedoch, mit welchen Rückständen aus der MBT-Applikation in den nachgebauten Ernteprodukten maximal zu rechnen wäre, wenn der

Tab. 33: Radioaktivitätsaufnahme in die Pflanzenfraktionen der Nachbaukulturen aus den Jahren 1986 - 1988 in den mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron behandelten Lysimetern.

+S: Varianten mit Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung
-S: Varianten ohne Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung

Applizierte Radioaktivität = 100 %

Lys.	Aufwandmenge Tribunil [kg/ha]	Zuckerrübenernte 1986 Zuckerrübenblatt +S	-S	x	Zuckerrüben +S	-S	$\bar{x}$	Gesamtaufnahme*
		% der applizierten ^{14}C-Aktivität						
X02	2	0.0060	0.0080	0.0070	0.0057	0.0045	0.0051	0.0121
M021	2	0.0032	0.0046	0.0039	0.0035	0.0037	0.0036	0.0075
M022	2	0.0066	0.0045	0.0055	0.0054	0.0052	0.0053	0.0108
M041	4	0.0036	0.0055	0.0046	0.0028	0.0030	0.0029	0.0075
M3mCi	4		0.0074	0.0074		0.0046	0.0046	0.0120
x		*0.0049*	*0.0060*	*0.0057*	*0.0044*	*0.0042*	*0.0043*	*0.0100*
s		*0.0017*	*0.0016*	*0.0015*	*0.0014*	*0.0009*	*0.0010*	*0.0023*

* gemittelt über die +S- und -S-Variante der einzelnen Lysimeter

Fortsetzung von Tab. 33 s. S. 108

Fortsetzung von Tab. 33:

Lys.	Aufwandmenge Tribunil [kg/ha]	Winterweizenernte 1987 Korn +S	Korn -S	Korn x̄	Stroh +S	Stroh -S	Stroh x̄	Spreu +S	Spreu -S	Spreu x̄	Gesamt-aufnahme *
		% der applizierten ^{14}C-Aktivität									
X02	2	0.0017	0.0013	0.0015	0.0061	0.0047	0.0054	0.0011	0.0008	0.0009	0.0078
M021	2	0.0033	0.0033	0.0033	0.0062	0.0054	0.0058	0.0008	0.0007	0.0008	0.0099
M022	2	0.0036	0.0040	0.0038	0.0050	0.0058	0.0054	0.0011	0.0012	0.0012	0.0104
M041	4	0.0025	0.0040	0.0033	0.0041	0.0053	0.0047	0.0007	0.0008	0.0008	0.0088
M3mCi	4		0.0063	0.0063		0.0098	0.0098		0.0013	0.0013	0.0174
x̄		*0.0028*	*0.0038*	*0.0036*	*0.0054*	*0.0062*	*0.0062*	*0.0009*	*0.0010*	*0.0010*	*0.0109*
s		*0.0009*	*0.0018*	*0.0017*	*0.0010*	*0.0021*	*0.0020*	*0.0002*	*0.0003*	*0.0002*	*0.0038*

Lys.	Aufwandmenge Tribunil [kg/ha]	Wintergerstenernte 1988 Korn +S	Korn -S	Korn x̄	Stroh +S	Stroh -S	Stroh x̄	Spreu +S	Spreu -S	Spreu x̄	Gesamt-aufnahme *
		% der applizierten ^{14}C-Aktivität									
X02	2	0.0028	0.0015	0.0021	0.0047	0.0031	0.0039	0.0004	0.0003	0.0004	0.0064
M021	2	0.0021	0.0020	0.0021	0.0025	0.0027	0.0026	0.0003	0.0003	0.0003	0.0050
M022	2	0.0025	0.0012	0.0018	0.0032	0.0029	0.0030	0.0005	0.0004	0.0005	0.0053
M041	4	0.0013	0.0014	0.0014	0.0023	0.0028	0.0025	0.0003	0.0003	0.0003	0.0042
M3mCi	4		0.0013	0.0013		0.0039	0.0039		0.0003	0.0003	0.0055
x̄		*0.0022*	*0.0015*	*0.0017*	*0.0032*	*0.0031*	*0.0032*	*0.0004*	*0.0003*	*0.0004*	*0.0053*
s		*0.0007*	*0.0003*	*0.0004*	*0.0011*	*0.0005*	*0.0007*	*0.0001*	*0.0000*	*0.0001*	*0.0008*

* gemittelt über die +S- und -S-Variante der einzelnen Lysimeter

Tab. 34: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron: Radioaktivitätsgehalte in den Kontrollpflanzen im Vergleich zu den Versuchspflanzen aus den Nachbaujahren 1986 - 1988. Mittelwerte aus +S- und -S-Variante der einzelnen Lysimeter. Spezifische ^{14}C-Aktivität (Bq/kg TM) in den Versuchspflanzen = 100 %

Versuchs-einheit	Nachbaujahr und -kultur							
	1986 Zuckerrüben		1987 Winterweizen			1988 Wintergerste		
	Rüben	Blätter	Korn	Stroh	Spreu	Korn	Stroh	Spreu
	[Bq/kg TM]							
Kontrolle in X02	2304	3709	546	1430	1372	-- [4]	--	--
Kontrollparzelle "innen"	n.b.	n.b.	926	1097	819	1889	1992	1356
Kontrollparzelle "außen"	1039	925	463	604	697	1455	1177	1528
Kontrollparzelle "innen M3mCi"	n.b.	n.b.	2100	2156	1329	n.b.	n.b.	n.b.
X02	2847	10636	1597	6219	3586	1565	4795	1692
M021	2410	5666	2297	4159	2439	2724	5111	2442
M022	3024	6504	2784	4067	3752	2783	4881	2725
M041	2028	4560	2498	3702	2483	2876	4840	2600
M3mCi	11799	25546	15572	24940	14060	8881	21500	9188
	% der Versuchspflanzen							
Kontrolle in X02 [1]	80.9	34.9	34.2	23.0	38.3	-- [4]	--	--
Kontrollparzelle "innen" [2]	n.b.	n.b.	36.7	27.6	28.3	67.6	40.3	52.4
Kontrollparzelle "außen" [2]	41.8	16.6	18.3	15.2	24.1	52.1	23.8	59.0
Kontrollparzelle "innen M3mCi" [3]	n.b.	n.b.	13.5	8.6	9.5	n.b.	n.b.	n.b.

[1] bezogen auf Versuchspflanzen aus Lys. X02
[2] bezogen auf Mittelwert der Versuchspflanzen aus Lys. M021, M022 und M041
[3] bezogen auf Versuchspflanzen aus Lys. M3mCi
[4] Kontrollpflanzen sind durch Auswinterung abgestorben
n.b. = nicht bestimmt

Tab. 35: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron: Gesamtaufnahme an Rückstandsäquivalenten - berechnet auf der Basis der spezifischen ^{14}C-Aktivität des eingesetzten Wirkstoffs - in Winterweizen und den nachgebauten Kulturen nach Nachauflaufapplikation von Methabenzthiazuron zu Winterweizen (2 und 4 kg Tribunil/ha) im Jahr 1984. Mittelwerte aus jeweils 2 - 3 Lysimetern.

Versuchsjahr		2 kg Tribunil/ha			4 kg Tribunil/ha		
			Rückstandsäquivalente			Rückstandsäquivalente	
	Kulturart	ha-Ertrag [dt/ha]	[mg/kg TM]	im ha-Ertrag [g/ha]	ha-Ertrag [dt/ha]	[mg/kg TM]	im ha-Ertrag [g/ha]
1986	Zuckerrüben:						
	Zuckerrüben	438	0.010	0.06	373	0.015	0.07
	Zuckerrübenblatt	394	0.029	0.08	531	0.034	0.12
1987	Winterweizen:						
	Korn	55	0.009	0.04	55	0.019	0.09
	Spreu	14	0.009	0.01	12	0.019	0.02
	Stroh	53	0.018	0.08	53	0.029	0.13
1988	Wintergerste:						
	Korn	39	0.009	0.03	21	0.016	0.03
	Spreu	7	0.009	0.01	5	0.016	0.01
	Stroh	28	0.018	0.04	22	0.033	0.06

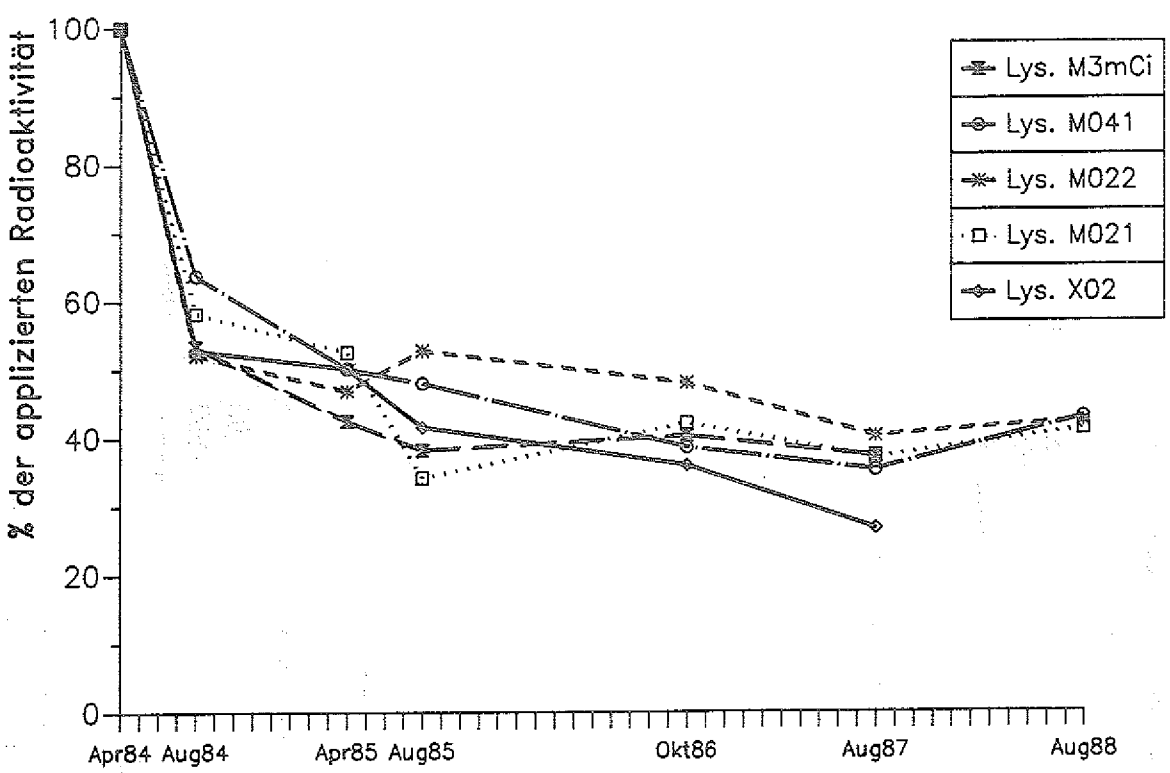
gesamte von den Pflanzen aufgenommene Radiokohlenstoff noch den unveränderten Wirkstoff repräsentieren würde. Wie die Werte in Tab. 35 zeigen, enthielten die Zuckerrüben bzw. das Getreide in den Jahren 1986-88 (2. - 4. Nachbaukultur), berechnet anhand der spezifischen ^{14}C-Aktivität des eingesetzten [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron, maximale Rückstandsäquivalente von 0.01 - 0.02 mg/kg Trockenmasse, ohne nennenswerte Unterschiede zwischen den Jahren. Hochgerechnet auf die Hektarerträge enthielten 21 - 55 dt Getreide zwischen 30 und 90 mg Rückstandsäquivalente und 370 - 440 dt Zuckerrüben zwischen 60 und 70 mg.

4.2.1.2 Verhalten im Boden

4.2.1.2.1 Rückstandssituation im Boden

In Tab. 36 sind die in den Nachbaujahren 1986 - 1988 im Bodenprofil wiedergefundenen ^{14}C-Gesamtrückstände für die einzelnen Lysimeter zusammengestellt, und Abb. 22 spiegelt die ^{14}C-Rückstandssituation in den Lysimetern über den gesamten Versuchszeitraum wider.

Abb. 22: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron: ^{14}C-Gesamtrückstände in den 110 cm tiefen ungestörten Bodenkernen von 1984 - 1988 (Werte von 1984 und 1985 aus KUBIAK, 1986 u. 1988).
Applizierte Radioaktivität = 100 %



Tab. 36: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron: Wiedergefundene ^{14}C-Aktivität im Bodenprofil in den Nachbaujahren 1986 - 1988.

+S: Varianten mit Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung
-S: Varianten ohne Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung

Applizierte Radioaktivität im Jahre 1984 = 100 %

Versuchseinheit (kg Tribunil/ha)	Boden-schicht [cm]	Wiedergefundene ^{14}C-Aktivität Oktober 1986 -S	+S	$\bar{x}$	August 1987 -S	+S	$\bar{x}$	August 1988 -S	+S	$\bar{x}$
		%								
X02 1 m² (2 kg/ha)	0-10	12.7	20.1	16.4	10.8	16.0	13.4	10.2	17.9	14.1
	10-20	13.5	20.8	17.2	9.7	13.6	11.7	11.2	17.2	14.2
	20-30	2.2	1.8	2.0	1.3	1.0	1.1	11.8	16.1	14.0
	30-40	0.2	0.6	0.4	0.4	0.7	0.6	4.0	3.7	3.8
	Summe	28.6	43.3	36.0	22.2	31.3	26.8	37.1	54.9	46.1
M021 0.5 m² (2 kg/ha)	0-10	11.5	14.3	12.9	12.2	13.5	12.9	10.1	12.6	11.4
	10-20	14.5	17.8	16.2	11.4	16.3	13.8	13.1	15.4	14.3
	20-30	11.3	11.2	11.2	9.3	7.4	8.4	7.6	6.5	7.0
	30-40	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	4.8	4.5	4.7
	40-60	0.4	0.4	0.4	0.6	0.6	0.6	4.3	2.7	3.5
	60-80	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	<0.1	0.6	0.3
	80-100							<0.1	0.3	0.1
	Summe	39.1	45.0	42.1	34.9	39.2	37.1	39.9	42.5	41.3

Fortsetzung von Tab. 36 s. S. 113

Fortsetzung von Tab. 36:

Versuchseinheit (kg Tribunil/ha)	Boden-schicht [cm]	Wiedergefundene ^{14}C-Aktivität Oktober 1986 -S	Oktober 1986 +S	Oktober 1986 $\bar{x}$	August 1987 -S	August 1987 +S	August 1987 $\bar{x}$	August 1988 -S	August 1988 +S	August 1988 $\bar{x}$
		%								
M022 0.5 m² (2 kg/ha)	0-10	14.9	16.4	15.7	11.8	13.5	12.7	11.0	12.3	11.7
	10-20	13.5	19.5	16.5	12.5	19.1	15.8	11.4	14.7	13.0
	20-30	12.0	15.8	13.9	8.4	11.6	10.0	7.6	7.9	7.8
	30-40	0.6	1.9	1.3	1.0	0.9	0.9	3.6	4.5	4.0
	40-60	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	5.0	4.5	4.8
	60-80	0.3	0.2	0.2	0.2	0.4	0.3	0.8	0.5	0.6
	80-100							0.4	0.5	0.5
	Summe	41.7	54.2	48.0	34.4	46.0	40.2	39.9	44.9	42.4
M041 0.5 m² (4 kg/ha)	0-10	12.5	10.2	11.4	12.4	10.4	11.4	11.8	9.3	10.6
	10-20	15.2	12.4	13.8	14.0	11.5	12.8	13.7	12.2	12.9
	20-30	10.5	12.1	11.3	9.7	9.7	9.7	9.6	8.2	8.9
	30-40	0.6	1.8	1.2	1.1	0.6	0.8	5.2	3.5	4.4
	40-60	0.7	0.5	0.6	0.3	0.2	0.2	5.6	3.8	4.7
	60-80	0.4	0.3	0.3	0.4	0.2	0.3	0.6	1.5	1.1
	80-100							0.5	0.2	0.3
	Summe	39.9	37.3	38.6	37.9	32.6	35.2	47.0	38.8	42.9
M3mCi 0.5 m² (4 kg/ha)	0-10	12.3			11.9					
	10-20	15.7			13.7					
	20-30	10.3			9.3					
	30-40	1.0			1.5					
	40-60	0.4			0.8					
	60-80	0.1			0.1					
	80-100									
	Summe	40.3			37.3					

Die in 4.1.1.2.1 (S. 56) geschilderte Problematik bei der Bodenprobenahme 1988 wurde bei den etwas später beprobten versenkten MBT-Lysimetern dadurch umgangen, daß die 0-20 cm-Schicht mit PVC-Hülsen (30 x 350 mm) beprobt wurde und der Pürkhauer-Bohrstock erst in diese Bohrlöcher eingeschlagen wurde. Dadurch wurde auch sichergestellt, daß eine Verschleppung von Rückständen aus dem Krumenbereich in den Unterboden vermieden wurde. Im Fall des Lysimeters X02 (Tab. 4b, S. 24) wurde noch die Gesamtprobe mit dem Pürkhauer-Bohrstock entnommen.
In den vier versenkten 0.5 m^2-Lysimetern wurden im Oktober 1986 im Mittel der +S- und -S-Varianten 38.6 - 48.0 % der applizierten ^{14}C-Menge im Boden wiedergefunden. Bis zum August 1987 ging der Anteil an noch im Boden vorhandenem Radiokohlenstoff auf 35.2 - 40.2 % zurück (Tab. 36). Bei der letzten Probenahme im August 1988 wurde demgegenüber wieder ein leichter Anstieg der ^{14}C-Menge registriert (Abb. 22). Zu diesem Zeitpunkt, also mehr als 4 Jahre nach der Applikation des [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron, befanden sich noch zwischen 41 und 43 % der im April 1984 applizierten ^{14}C-Aktivität im Boden. Im 1 m^2-Lysimeter X02 wurden bei der Bilanzierung der Radioaktivität im Boden im Oktober 1986 36 % der applizierten Radioaktivität wiedergefunden (Mittel aus +S- und -S-Variante). Bis zur nächsten Probenahme reduzierte sich die ^{14}C-Menge auf 26.8 % der Ausgangsaktivität. Damit schloß Lys. X02 den Versuch von allen MBT-Lysimetern mit der geringsten Restaktivität im Boden ab (Tab. 36, Abb. 22).
Nach den hohen Verlusten im Anwendungsjahr (durchschnittlich 44 % der Ausgangsaktivität) sowie im 1. Nachbaujahr (im Mittel 13 %) reduzierten sich die Rückstände an Radiokohlenstoff im Boden in den weiteren Vegetationsperioden um durchschnittlich 2 - 6 % pro Jahr (Abb. 22). Die Streuung der ^{14}C-Bodenbilanzen der Lysimeter führt in den einzelnen Jahren zu Variationskoeffizienten von 4.8 - 17.4 %. Wie im Jahr 1988 gab es auch schon 1985 und 1986 gegenüber vorangegangenen Probenahmen höhere Wiederfindungsraten (Abb. 22). Als Ursache wird eine inhomogene Verteilung der Radioaktivität im Krumenhorizont der Lysimeter vermutet, die dann zu den Schwankungen im Verlauf der Verlustkurven führte.

Bezüglich der im Versuchszeitraum von 1984 - 1988 aufgetretenen jährlichen relativen Radioaktivitätsverluste zeigten sich zwischen den hier eingesetzten Aufwandmengen an Methabenzthiazuron, entsprechend 2 kg (X02, M021, M022) und 4 kg TRIBUNIL/ha (M041, M3mCi), keine Unterschiede (Abb. 22). Statistisch konnten für die Nachbaujahre 1986 - 1988 zwischen den Varianten <u>mit</u> und <u>ohne</u> Zufuhr von Ernterückständen mittels t-Test ($\alpha = 5$ %) gleichfalls keine Differenzen ermittelt werden, da die Streuung zwischen den Lysimetern einen möglichen Einfluß der organischen Düngung überlagert. Dennoch waren die ^{14}C-Wiederfindungsraten in den -S-Varianten der Lysimeter X02, M021 und M022 tendenziell in allen Jahren geringer als in den <u>mit</u> Ernterückständen behandelten Teilflächen (Tab. 36).

Die mittleren Verlustraten an ^{14}C-Aktivität aus den vier 0.5 m^2-Lysimetern wurden wieder herangezogen, das sich im Boden einstellende Niveau an Radiokohlenstoffrückständen zu kalkulieren, und zwar für den Fall, daß [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron im Nachauflaufverfahren zu Winterweizen wiederholt in der Rheinischen Fruchtfolge Winterweizen - Wintergerste - Zuckerrüben eingesetzt wird. Das Ergebnis dieser Kalkulation ist in Abb. 23 zu sehen. Daraus geht hervor, daß sich im Boden nach der 5. Anwendung ein Gleichgewicht zwischen ^{14}C-Verlusten und ^{14}C-Zufuhr einstellt, bei dem kurzfristig als Spitzenwert maximal das 2fache der eingesetzten Radioaktivität erreicht wird, und bei dem etwa die einfache Einsatzmenge das untere Niveau bildet.
Die gleichen Berechnungen wurden auch mit der Fraktion der nachweisbaren MBT-Rückstände durchgeführt und in Abb. 24 dargestellt. Demnach verringern sich die Wirkstoffrückstände im Boden bis jeweils etwa 20 Monate nach einer Applikation auf ein Minimum. Dieses Minimum pendelt sich nach mehrfacher Anwendung des ^{14}C-Methabenzthiazuron auf einem Niveau ein, das nicht einmal 1/10 der eingesetzten Aufwandmenge erreicht.

Abb. 23: Berechnete ^{14}C-Rückstandssituation im Boden nach wiederholter Nachauflaufapplikation von [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron zu Winterweizen entsprechend der Rheinischen Fruchtfolge (WW - WG - ZR).

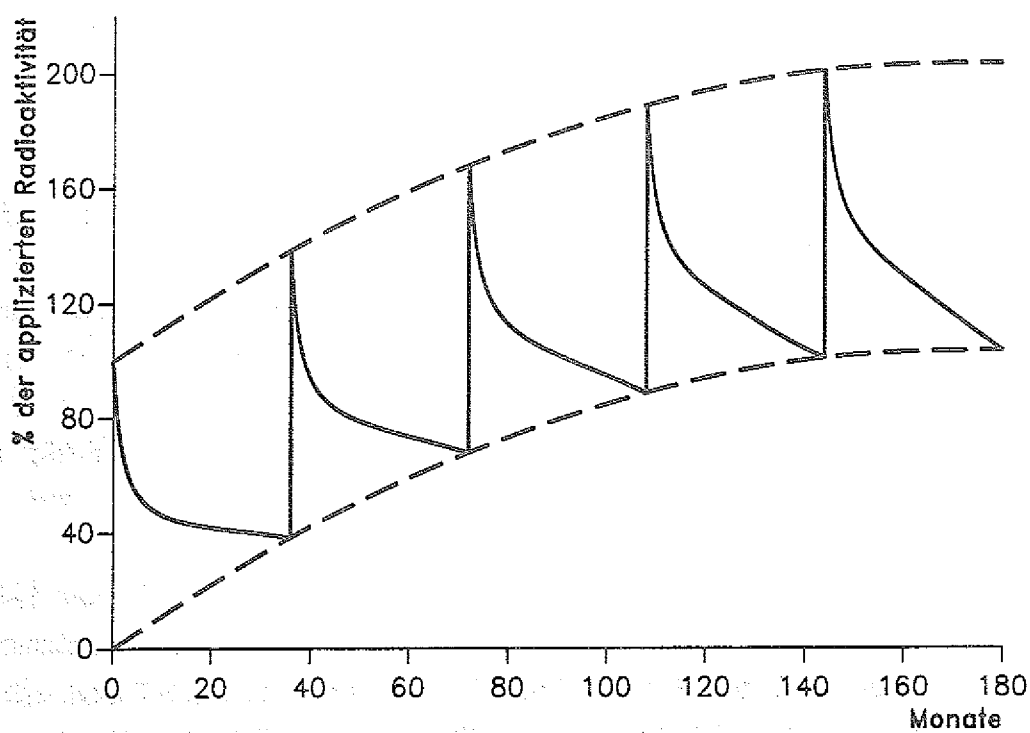
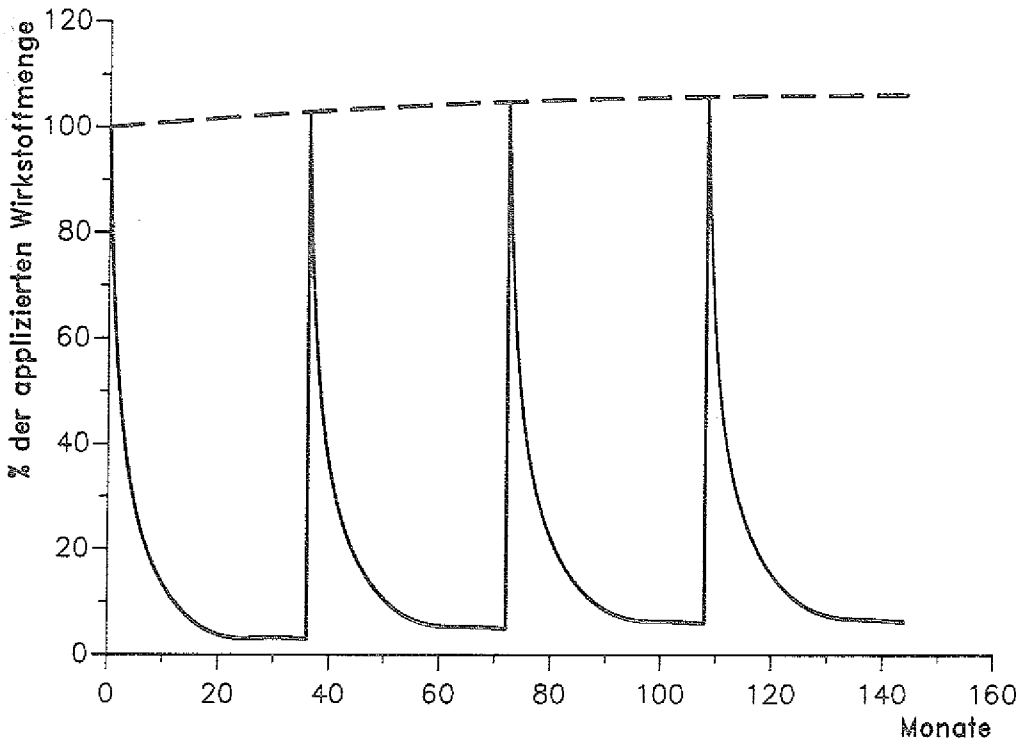


Abb. 24: Berechnete Methabenzthiazuron-Rückstandssituation im Boden nach wiederholter Nachauflaufapplikation von TRIBUNIL zu Winterweizen entsprechend der Rheinischen Fruchtfolge (WW - WG - ZR).



4.2.1.2.2 Abbau und Bindung

Zur Untersuchung der Verfügbarkeit der jeweils noch im Boden vorhandenen ^{14}C-Rückstände und deren Einbindung in die nativen Humusfraktionen des Bodens wurden von den Probenahmen 1985 lufttrocken gelagerte Proben der 0-10 cm-Bodenschicht und aus den Nachbaujahren 1986 und 1987 Proben der 0-20 cm Schicht extrahiert. Diese Bodenschichten enthielten durchschnittlich 60 % (0-10 cm) bzw. 75 % (0-20 cm) der noch insgesamt im Boden wiedergefundenen Radioaktivität. Die Verteilung der ^{14}C- Aktivität in verschiedenen Fraktionen der Stufenextraktion (s. 3.2.1.5.3, S. 29) ist in Tab. 37 und in Tab. IX (Anhang) aufgeführt.

Aus den Bodenproben vom April 1985, August 1985, Oktober 1986 und August 1987 waren im Mittel 10.7, 6.9, 12.9 bzw. 12.5 % der im Boden vorhandenen Radioaktivität mit organischen Lösungsmitteln extrahierbar (Tab. 37). Dies sind 3.2, 1.8, 3.7 bzw. 3.3 % der applizierten ^{14}C-Aktivität (Abb. 26; Anhang, Tab. IX). Von den mit Aceton, Ethylacetat und Chloroform nicht extrahierten ^{14}C-Rückständen entfielen im April und August 1985 6 - 9 % der im Boden vorhandenen Radioaktivität und 1986 und 1987 etwa das Doppelte, nämlich 12 - 15 %, auf die Fulvosäure-Fraktion (Tab. 37). Der Huminsäure-Fraktion konnten,

Tab. 37: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron: Auftrennung der Radioaktivität in der 0-10 bzw. 0-20 cm-Bodenschicht nach Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und Humusfraktionierung. Bodenproben aus den Nachbaujahren 1985 - 1987.

+S: Varianten mit Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung
-S: Varianten ohne Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung

Radioaktivität in der 0-10 bzw. 0-20 cm-Bodenschicht = 100 %

Versuchseinheit (kg Tribunil/ha)	Extrahierbar organ. Phase	Nicht extrahierbar Fulvo-säuren	Humin-säuren	Humin	Summe	Wieder-findungsrate
	%					
APRIL 1985[1] (374 Tage nach Applikation)						
M021 +S (2)	10.3	7.4	13.8	67.7	88.9	99.2
M021 -S (2)	9.1	7.7	10.3	71.4	89.4	98.5
M022 +S (2)	11.2	6.5	11.6	67.1	85.1	96.3
M022 -S (2)	12.1	6.4	13.2	65.3	84.9	97.0
M041 +S (4)	9.0	8.3	11.1	68.3	87.8	96.8
M041 -S (4)	12.4	6.7	11.3	67.3	85.4	97.8
$\bar{x}$	*10.7*	*7.2*	*11.9*	*67.9*	*86.9*	*97.6*
AUGUST 1985[1] (471 Tage nach Applikation)						
M021 +S (2)	9.2	8.9	9.9	70.1	89.0	98.2
M021 -S (2)	6.1	8.3	14.6	68.0	90.9	97.0
M022 +S (2)	5.2	7.3	11.8	75.2	94.3	99.5
M022 -S (2)	6.3	6.5	12.6	74.8	94.0	100.3
M041 +S (4)	5.1	7.4	13.4	71.9	92.7	97.8
M041 -S (4)	9.3	9.3	14.0	63.5	86.8	96.0
$\bar{x}$	*6.9*	*8.0*	*12.7*	*70.6*	*91.3*	*98.1*
OKTOBER 1986[2] (912 Tage nach Applikation)						
M021 +S (2)	11.5	12.9	11.1	57.2	86.4	92.6
M021 -S (2)	12.9	12.8	11.3	58.6	89.6	95.7
M022 +S (2)	11.8	12.1	10.6	58.1	86.8	92.5
M022 -S (2)	12.7	13.2	10.3	54.9	83.2	91.2
M041 +S (4)	14.4	15.4	14.1	53.1	80.6	96.9
M041 -S (4)	12.2	15.0	15.7	54.4	85.1	97.2
M3mCi (4)	15.1	14.1	13.2	56.1	87.7	98.5
$\bar{x}$	*12.9*	*13.6*	*12.3*	*56.1*	*85.6*	*94.9*

[1] Werte aus der 0-10 cm-Bodenschicht
[2] Werte aus der 0-20 cm-Bodenschicht

Fortsetzung von Tab. 37 s. S. 118

Fortsetzung von Tab. 37:

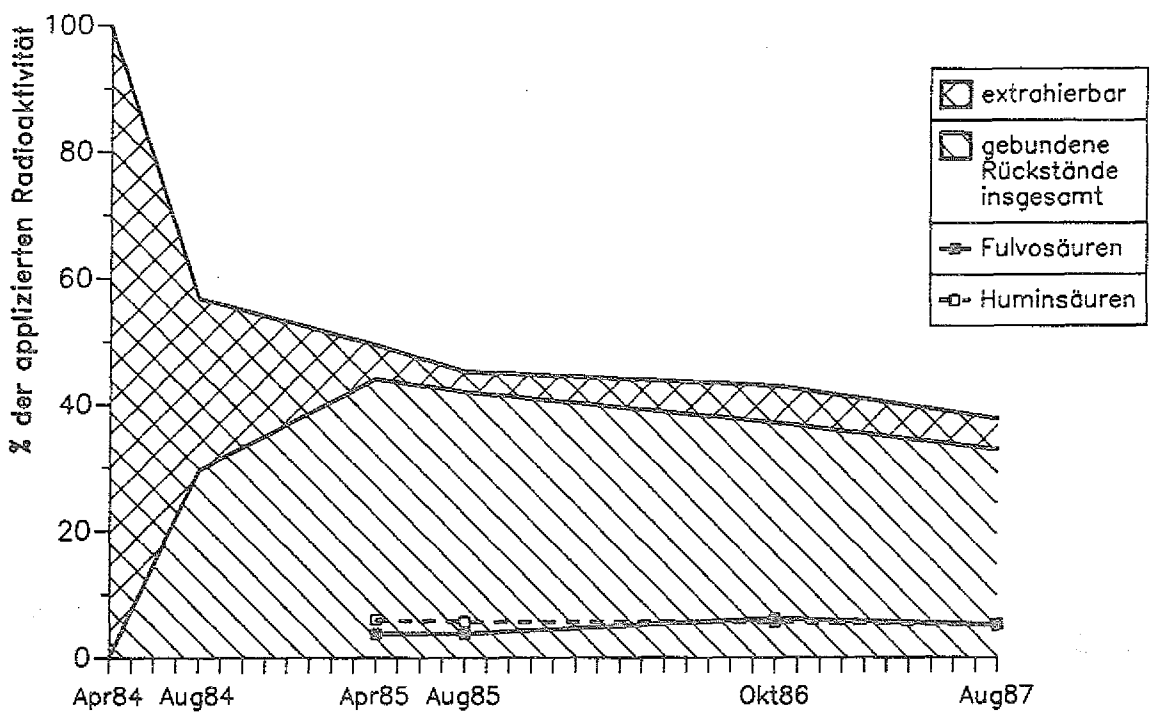
Versuchseinheit (kg Tribunil/ha)	AUGUST 1987[2] (1239 Tage nach Applikation)					
	Extrahierbar	Nicht extrahierbar				Wieder-findungsrate
	organ. Phase	Fulvo-säuren	Humin-säuren	Humin	Summe	
	%					
M021 +S (2)	11.0	12.3	12.6	57.3	88.8	93.3
M021 -S (2)	10.6	13.3	10.9	59.9	92.0	94.7
M022 +S (2)	11.3	12.2	11.5	63.5	91.9	98.4
M022 -S (2)	16.9	13.2	10.8	53.7	78.1	94.6
M041 +S (4)	12.0	15.3	16.1	54.3	86.1	97.8
M041 -S (4)	13.3	14.8	13.4	54.6	83.7	96.2
M3mCi (4)	12.7	12.5	13.8	57.9	88.0	96.9
$\bar{x}$	*12.5*	*13.4*	*12.7*	*57.3*	*86.9*	*96.0*

[2] Werte aus der 0-20 cm-Bodenschicht

unabhängig von der Verweildauer der ^{14}C-Rückstände im Boden, 10 - 15 % zugeordnet werden (Tab. 37). Der weitaus größte Anteil der im Boden vorhandenen ^{14}C-Aktivität war auch durch eine wiederholte Natriumpyrophosphat-Extraktion nicht freisetzbar. So verblieben im April und August 1985 etwa 65 - 75 % im Humin, in den Proben der Jahre 1986 und 1987 waren es im Durchschnitt 10 % weniger (Tab. 37). Die Wiederfindungsraten an Radioaktivität lagen nach Extraktion und Humusfraktionierung im Mittel bei 97 %.
Ein Einfluß der eingesetzten Aufwandmengen konnte nur im Oktober 1986 und August 1987 in geringem Maße beobachtet werden. Zu diesen Zeitpunkten enthielten die Proben der Lysimeter M041 und M3mCi (beide 4 kg TRIBUNIL/ha) von allen Fulvo- und Huminsäure-Fraktionen die höchsten ^{14}C-Gehalte. Zwischen den +S- und -S-Varianten bestand zu keinem Zeitpunkt und für keine der Bodenfraktionen ein statistisch abzusichernder Unterschied (t-Test, $\alpha = 5$ %).
Unter der Annahme, daß sich die Fraktionierung der ^{14}C-markierten Rückstände in den einzelnen Bodenschichten nicht unterschied, wurden die Resultate aus der Stufenextraktion der 0-10 bzw. 0-20 cm-Schichten auf die ^{14}C-Gesamtrückstände im Boden hochgerechnet. Diese Vorgehensweise wird auch deshalb für zulässig gehalten, weil diese Bodenschichten schon durchschnittlich 60 % bzw. 75 % der noch jeweils im Boden wiedergefundenen Radioaktivität enthielten. Abb. 25 vermittelt anschaulich die Verteilung der Radioaktivität auf verschiedene Fraktionen in Abhängigkeit von der Verweilzeit der ^{14}C-Rückstände im Boden. Während vier Monate nach Applikation des ^{14}C-Methabenzthiazuron (August 1984) noch ca. 30 % der eingesetzten ^{14}C-Aktivität extrahierbar waren, reduzierte sich

diese Fraktion nach weiteren 8 Monaten erheblich und betrug ab April 1985 konstant ca. 3 - 4 % der applizierten Radioaktivität. Gleichzeitig blieb ab August 1985 auch der in den Fulvo- und Huminsäurefraktionen gebundene ^{14}C-Anteil in etwa unverändert. Rein summarisch wurden die in den Nachbaujahren 1985 - 1987 aufgetretenen ^{14}C-Verluste fast ausschließlich in der Huminfraktion registriert (Abb. 25). Verglichen mit den aus der MAT-Applikation stammenden ^{14}C-Rückständen (Abb. 6, S. 62) erfolgt die Stabilisierung und feste Einbindung der gealterten MBT-Rückstände in die nativen Kohlenstoffpools langsamer.

Abb. 25: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron: Verteilung der ^{14}C-Gesamtrückstände im Boden in den Jahren 1984 - 1987.
Mittelwerte von 3 - 4 Lysimetern.
Applizierte Radioaktivität = 100 %



Im April 1985, August 1985, Oktober 1986 und August 1987 wurden von der applizierten Wirkstoffmenge im Boden (0-10 bzw. 0-20 cm) im Mittel der Lysimeter 2.6, 1.5, 3.2 bzw. 2.9 % als unveränderter Wirkstoff nachgewiesen. Dies ergaben die Radio-DC-Analysen der organischen Boden- und Fulvosäureextrakte (Tab. 38). Im April und August 1985 entfiel dieser Anteil vollständig auf die organischen Lösungsmittelextrakte des Bodens (Fulvosäure fraktion wurde nicht untersucht), während 1986 und 1987 auch durchschnittlich 0.3 % der eingesetzten Wirkstoffmenge als Methabenzthiazuron in der Fulvosäurefraktion nachgewiesen wurden (Tab. 38). Insgesamt errechnen sich damit im Boden der Lysimeter mit niedriger Aufwandmenge MBT-Konzentrationen von durchschnittlich 0.026 mg/kg (April 1985), 0.015 mg/kg (August 1985), 0.018 mg/kg (Oktober 1986) bzw. 0.016 mg/kg

Tab. 38: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron (MBT): Methabenzthiazuron- und Desmethyl-Methabenzthiazuron-Rückstände in der 0-10 bzw. 0-20 cm-Bodenschicht in den Nachbaujahren 1985 - 1987. Dünnschichtchromatographische Auftrennung der organischen Extrakte und Fulvosäurefraktionen (FS).

+S: Varianten mit Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung
-S: Varianten ohne Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung

Applizierte Radioaktivität bzw. Wirkstoffmenge = 100 %

Versuchseinheit (kg Tribunil/ha)	^{14}C-Aktivität im organ. Extrakt %	im organ. Extrakt mit DC nachweisbar als MBT %	Desmethyl-MBT %	^{14}C-Aktivität in d. Fulvos.-fraktion %	im Chloroformextr. d. FS mit DC nachweisbar als MBT %	Desmethyl-MBT %	in der Summe im Boden mittels DC nachweisbar als MBT %	MBT [mg/kg]	Desmethyl-MBT %	Desmethyl-MBT [mg/kg]
APRIL 1985[1] (374 Tage nach Applikation)										
M021 +S (2)	3.4	2.7	0.4	2.4	n.b.	n.b.	2.7	0.028	0.4	0.004
M021 -S (2)	2.6	2.2	0.2	2.2	n.b.	n.b.	2.2	0.022	0.2	0.002
M022 +S (2)	3.6	3.0	0.3	2.1	n.b.	n.b.	3.0	0.031	0.3	0.003
M022 -S (2)	2.6	2.2	0.2	1.4	n.b.	n.b.	2.2	0.023	0.2	0.002
M041 +S (4)	3.6	2.9	0.4	2.9	n.b.	n.b.	2.9	0.059	0.4	0.008
M041 -S (4)	3.1	2.5	0.3	1.7	n.b.	n.b.	2.5	0.052	0.3	0.006
$\bar{x}$	*3.2*	*2.6*	*0.3*	*2.1*			*2.6*	*0.036*	*0.3*	*0.004*
AUGUST 1985[1] (471 Tage nach Applikation)										
M021 +S (2)	3.7	2.9	0.4	3.6	n.b.	n.b.	2.9	0.030	0.4	0.004
M021 -S (2)	0.8	0.7	0.1	1.1	n.b.	n.b.	0.7	0.007	0.1	0.001
M022 +S (2)	1.1	0.9	0.1	1.5	n.b.	n.b.	0.9	0.009	0.1	0.001
M022 -S (2)	1.4	1.2	0.1	1.5	n.b.	n.b.	1.2	0.012	0.1	0.001
M041 +S (4)	1.6	1.2	0.4	1.9	n.b.	n.b.	1.2	0.024	0.2	0.004
M041 -S (4)	2.4	2.0	0.4	2.8	n.b.	n.b.	2.0	0.041	0.2	0.004
$\bar{x}$	*1.8*	*1.5*	*0.3*	*2.1*			*1.5*	*0.021*	*0.2*	*0.003*

[1] Werte aus der 0-10 cm-Bodenschicht n.b. = nicht bestimmt

Fortsetzung von Tab. 38 s. S. 121

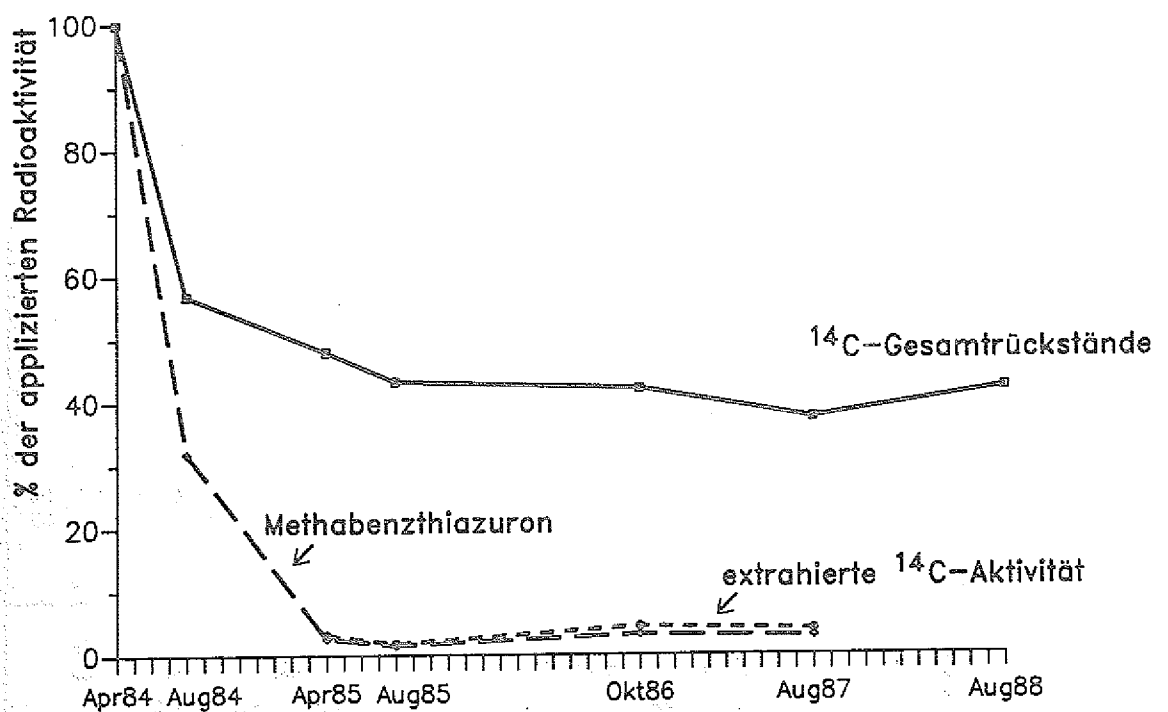
Fortsetzung von Tab. 38:

Versuchseinheit (kg Tribunil/ha)	^{14}C-Aktivität im organ. Extrakt %	im organ. Extrakt mit DC nachweisbar als MBT %	Desmethyl-MBT %	^{14}C-Aktivität in d. Fulvos.-fraktion %	im Chloroformextr. d. FS mit DC nachweisbar als MBT %	Desmethyl-MBT %	in der Summe im Boden mittels DC nachweisbar als MBT %	MBT [mg/kg]	Desmethyl-MBT %	Desmethyl-MBT [mg/kg]
OKTOBER 1986[2] (912 Tage nach Applikation)										
M021 +S (2)	3.7	3.0	0.6	4.1	0.3	0.1	3.3	0.017	0.7	0.004
M021 -S (2)	3.4	2.8	0.5	3.3	0.3	0.1	3.1	0.016	0.5	0.002
M022 +S (2)	4.2	3.3	0.7	4.3	0.4	0.1	3.7	0.019	0.8	0.005
M022 -S (2)	3.6	3.1	0.5	3.8	0.4	0.1	3.5	0.018	0.6	0.003
M041 +S (4)	3.3	2.5	0.5	3.5	0.3	0.1	2.8	0.029	0.6	0.006
M041 -S (4)	3.4	2.4	0.7	4.1	0.2	0.1	2.6	0.027	0.8	0.008
M3mCi (4)	4.2	3.2	0.7	4.0	0.4	0.1	3.6	0.038	0.8	0.008
$\bar{x}$	*3.7*	*2.9*	*0.6*	*3.9*	*0.3*	*0.1*	*3.2*	*0.023*	*0.7*	*0.005*
AUGUST 1987[2] (1239 Tage nach Applikation)										
M021 +S (2)	3.3	2.4	0.6	3.7	0.3	0.1	2.7	0.015	0.7	0.004
M021 -S (2)	2.5	2.0	0.3	3.1	0.3	0.1	2.3	0.012	0.4	0.002
M022 +S (2)	3.7	3.0	0.5	4.0	0.4	0.1	3.4	0.017	0.6	0.003
M022 -S (2)	4.1	3.4	0.6	3.2	0.3	<0.1	3.7	0.019	0.7	0.003
M041 +S (4)	2.6	1.9	0.5	3.4	0.2	<0.1	2.1	0.021	0.6	0.006
M041 -S (4)	3.5	2.8	0.6	3.9	0.2	<0.1	3.0	0.031	0.7	0.007
M3mCi (4)	3.2	2.5	0.5	3.2	0.3	0.1	2.8	0.028	0.6	0.006
$\bar{x}$	*3.3*	*2.6*	*0.5*	*3.5*	*0.3*	*0.1*	*2.9*	*0.020*	*0.6*	*0.004*

[2] Werte aus der 0-20 cm-Bodenschicht

(August 1987). In den Versuchseinheiten mit verdoppelter Aufwandmenge lagen die entsprechenden MBT-Konzentrationen etwa doppelt so hoch und zwar bei 0.056, 0.033, 0.031 bzw. 0.027 mg/kg (Tab. 38). Die extrahierten und chromatopraphisch bestimmten Wirkstoffkonzentrationen im Boden zeigten damit in allen Jahren eine deutliche Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an TRIBUNIL.
Neben Methabenzthiazuron konnte in allen Proben auch der Hauptmetabolit Desmethyl-Methabenzthiazuron nachgewiesen werden (Tab. 38; Anhang, Tab. XV, Verbdg. II). Im April und August 1985 lagen die Desmethyl-Methabenzthiazuron-Gehalte im Boden zwischen 0.1 % und 0.4 % der applizierten Wirkstoffmenge und stiegen bei den folgenden Probenahmen auf 0.6 - 0.8 % an. Die Konzentrationen von Desmethyl-Methabenzthiazuron erreichten maximal 0.005 mg/kg Boden in den Varianten mit niedriger und 0.008 mg/kg in denen mit hoher Aufwandmenge (Tab. 38). Im Durchschnitt lagen die Desmethyl-Methabenzthiazuron-Konzentrationen im Boden nach Einsatz von 4 kg TRIBUNIL/ha wieder doppelt so hoch wie nach Applikation von 2 kg/ha. Ein Einfluß der Einarbeitung von Ernterückständen auf die nachgewiesenen Gehalte an Methabenzthiazuron und Desmethyl-Methabenzthiazuron konnte statistisch nicht ermittelt werden (t-Test, $\alpha = 5$ %).

Abb. 26: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron: Entwicklung der ^{14}C-Gesamtrückstände und der MBT-Rückstände im Boden von 1984 - 1988.
Mittelwerte von 3 - 4 Lysimetern.
Applizierte Radioaktivität bzw. Wirkstoffmenge = 100 %



Die Aufteilung der Radioaktivität in den organischen Boden- und Fulvosäureextrakten auf Methabenzthiazuron sowie Desmethyl-Methabenzthiazuron ist Tab. X im Anhang zu entnehmen.
Stellt man die Entwicklung der ^{14}C-Gesamtrückstände im Boden der Entwicklung der nachweisbaren MBT-Rückstände gegenüber, so wird deutlich, daß eine gewisse Restmenge an unverändertem Wirkstoff, nämlich ca. 3 % der eingesetzten Wirkstoffmenge, trotz anhaltender ^{14}C-Verluste als Folge weiterer Abbau- und Mineralisierungsprozesse vorhanden bleibt (Abb. 26). Dies ergibt sich daraus, daß ab April 1985 der extrahierbare Anteil der Radioaktivität im Boden ca. 4 % der applizierten ^{14}C-Aktivität ausmacht (Abb. 25) und gleichzeitig konstant ca. 80 % der extrahierten Radioaktivität unverändertes Methabenzthiazuron darstellt (Anhang, Tab. X).

4.2.1.2.3 Desorptionen

Parallel zur Extraktion mit organischen Lösungsmitteln (4.2 1.2.2, S. 115) wurden feldfrisch gelagerte Bodenproben des Lys. M3mCi (Tab. 4b, S. 24) aus den Nachbaujahren 1986 und 1987 mit 0.01 M $CaCl_2$-Lösung extrahiert. Bei zehnfach wiederholter Desorption konnten aus der 0-20 cm-Krumenschicht im Oktober 1986 bzw. August 1987 insgesamt 7.9 % bzw 5.4 % der im Boden vorhandenen Radioaktivität extrahiert werden (Tab. 39). Dies sind 3.2 bzw. 2.0 % der applizierten ^{14}C-Menge. Die Freisetzung der Radioaktivität in die simulierte Bodenlösung erfolgte sehr zögernd. So erreichte die Desorptionsausbeute bei der zehnten Ausschüttlung mit 0.01 M $CaCl_2$-Lösung immer noch ein Fünftel (1986) bzw. die Hälfte (1987) der ^{14}C-Aktivität, die mit dem ersten Desorptionsschritt freigesezt wurde (Tab. 39). Einige der Desorptionslösungen wurden mit Chloroform reextrahiert und dünnschichtchromatographisch analysiert. In allen untersuchten Extrakten konnte Methabenzthiazuron sowie Desmethyl-Methabenzthiazuron festgestellt werden. Im Oktober 1986 waren in den Desorptionslösungen 1-5 in der Summe 0.36 % der applizierten Wirkstoffmenge als Methabenzthiazuron sowie 0.11 % als Desmethyl-Methabenzthiazuron nachweisbar und im Einzelextrakt von 1987 repräsentierten beide Verbindungen jeweils 0.01 % der eingesetzten Wirkstoffmenge (Tab. 39). Mit steigender Zahl von Ausschüttelungen stieg 1986 der MBT-Anteil an der Chloroform-extrahierbaren Radioaktivität und erreichte infolgedessen in den untersuchten Desorptionslösungen trotz rückläufiger Desorptionsausbeuten konstant 0.07 % der applizierten ^{14}C-Aktivität.

4.2.1.2.4 Radioaktivitätsverteilung im Bodenprofil

Die Verteilung der ^{14}C-Rückstände im Bodenprofil der einzelnen Lysimeter von 1986 - 1988 ist Tab. 36 zu entnehmen. Der zeitliche Verlauf der Verlagerung von Radiokohlenstoff in den ungestörten Bodenkernen ist in Abb. 27 dargestellt. Abgebildet sind dabei die Mittelwerte aus +S- und -S-Variante der Lysimeter. Für Lys. X02 (Tab. 4b, S. 24) wurden die

Tab. 39: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron (MBT):
Mit 0.01 M $CaCl_2$-Lösung desorbierte ^{14}C-Aktivität aus der 0-20 cm-Bodenschicht des Lysimeters M3mCi.

Radioaktivität in der 0-20 cm-Bodenschicht = 100 %

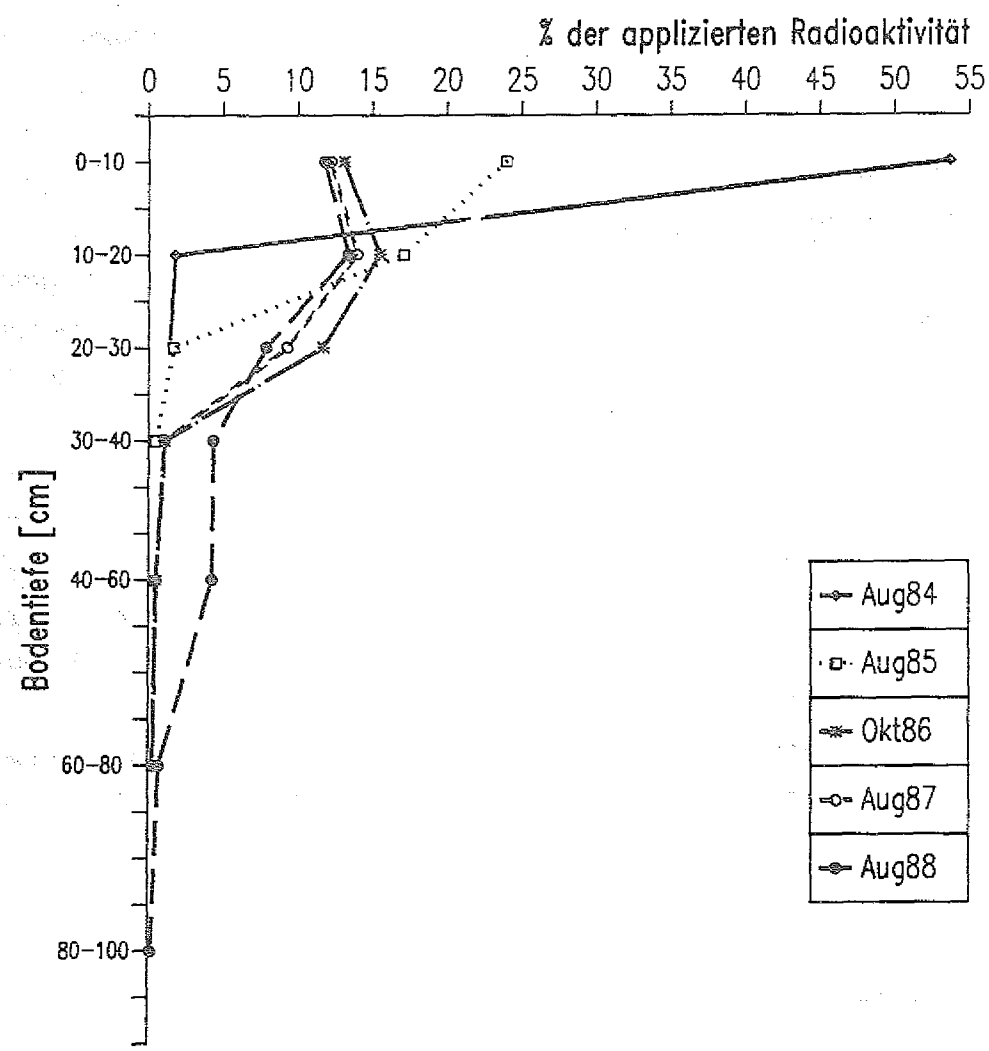
Desorptions-schritt	Desorbierte ^{14}C-Aktivität %	Extrahiert mit Chloroform %	Mittels DC nachweisbar als MBT %	MBT % appl.RA*	Desmethyl-MBT %	Desmethyl-MBT % appl.RA*
OKTOBER 1986 (912 Tage nach Applikation)						
1	1.99	0.68	0.27	0.08	0.09	0.03
2	1.26	0.48	0.25	0.07	0.06	0.02
3	0.86	0.42	0.25	0.07	0.06	0.02
4	0.71	0.38	0.24	0.07	0.06	0.02
5	0.63	0.37	0.25	0.07	0.06	0.02
6	0.56					
7	0.50					
8	0.49					
9	0.50					
10	0.40					
Summe	7.90	2.33	1.26	0.36	0.33	0.11
AUGUST 1987 (1239 Tage nach Applikation)						
1	0.88	0.22	0.03	0.01	0.02	0.01
2	0.87					
3	0.69					
4	0.56					
5	0.43					
6	0.42					
7	0.38					
8	0.38					
9	0.42					
10	0.41					
Summe	5.43	0.22	0.03	0.01	0.02	0.01

* Applizierte Radioaktivität = 100 %

Ergebnisse der Probenahme 1988 aus den in 4.1.1.2.1 (S. 56) beschriebenen Gründen nicht berücksichtigt.

Abb. 27: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron: ^{14}C-Aktivitätsverteilung in den 110 cm tiefen ungestörten Bodenkernen von 1984 - 1988 (Werte von 1984 und 1985 aus KUBIAK, 1986 und pers. Mitteilung).

Mittelwerte von 4 Lysimetern.
Applizierte Radioaktivität = 100 %



Im Oktober 1986 und August 1987 konzentrierte sich die Radioaktivität im Boden der versenkten 0.5 m^2-Lysimeter fast vollständig in der 0-30 cm-Bodenschicht (Tab. 36). In diesem Bereich verteilten sich beinahe gleichmäßig 33.9 - 46.1 % der applizierten Radioaktivität (Mittelwerte der +S- und -S-Varianten). Nur geringe Anteile von insgesamt ca. 1 - 2 % waren zu diesen Zeitpunkten in tiefere Bodenschichten bis 80 cm verlagert worden, wobei mit zunehmender Bodentiefe die ^{14}C-Gehalte abnahmen (Tab. 36). Zum Versuchsende im August 1988 wurden in den 0.5 m^2-Lysimetern erstmalig größere ^{14}C-Mengen in den

Schichten 30-40 und 40-60 cm gemessen. In beiden Schichten lagen die ^{14}C-Gehalte bei durchschnittlich 4 - 5 % der eingesetzten Radioaktivität (Tab. 36). Unterhalb 60 cm sanken die ^{14}C-Anteile bis auf 0.1 - 0.5 % der applizierten ^{14}C-Aktivität in der 80-100 cm-Bodenschicht ab (Tab. 36).
Hauptursache für die gleichmäßige Verteilung der ^{14}C-Rückstände im 0-30 cm-Krumenhorizont ist wiederum die jährliche Bodenbearbeitung (s. 4.1.1.2.3, S. 67), die bei den versenkten MBT-Lysimetern (Tab. 4b, S. 24) etwas tiefer reichte (25-30 cm) als in der oberirdisch aufgestellten Versuchseinheit (20-25 cm). In diesem 1 m^2-Lys. X02 waren folglich die in der 20-30 cm-Schicht gemessenen ^{14}C-Gehalte mit 1 - 2 % der Ausgangsaktivität vergleichsweise gering gegenüber 8 - 14 % in den versenkten Versuchseinheiten (Tab. 36, Mittelwerte der Lysimeter von 1986 und 1987). Gerade dieser direkte Vergleich der unterschiedlich tief bearbeiteten Lysimeter macht klar, daß der mechanischen Einarbeitung der ^{14}C-Rückstände in den Oberboden eine Schlüsselstellung für die weitere Verlagerung der Rückstände in den Unterboden zuzuschreiben ist.
Wie Abb. 27 zeigt, verblieb der weitaus größte Teil der Radioaktivität über den gesamten Versuchszeitraum in der 0-30 cm-Krumenschicht. Im Anwendungsjahr fand bis zur Winterweizenernte (133 Tage nach Applikation, Tab. 6, S. 26) eine schwache natürliche Versickerung von Radioaktivität bis in 30 cm Tiefe statt. Mit zunehmender Versuchsdauer und der damit verbundenen häufigeren Bodenbearbeitung egalisierten sich die ^{14}C-Gehalte in den 0-10, 10-20 und 20-30 cm-Schichten. Im Zeitraum 1986 - 1988 blieb die relative Verteilung der im Krumenhorizont registrierten Radioaktivität annähernd gleich (Abb. 27). Erst im August 1988, d.h. 52 Monate nach Applikation des [^{14}C]Methabenzthiazuron, wurde ein nennenswerter Eintrag von ^{14}C-markierten Rückständen in den ungestörten Unterboden unterhalb 30 cm beobachtet.
In Bezug auf die Radioaktivitätsverteilung im Boden traten weder zwischen den Versuchsvarianten 2 kg (M021, M022) und 4 kg TRIBUNIL/ha (M041, M3mCi) deutliche Unterschiede auf noch konnten statistisch Unterschiede zwischen den Varianten <u>mit</u> und <u>ohne</u> organischer Düngung festgestellt werden.

4.2.1.2.5 Radioaktivitätsaustrag mit dem Sickerwasser und Identifizierung der ^{14}C-markierten Rückstände

Vom 11.4.1984 - 31.8.1988 fielen insgesamt 3310.1 mm Niederschlag (Tab. 40). Im gleichen Zeitraum wurden aus dem 1 m^2-Lys. X02 738.3 mm Sickerwasser und aus den 0.5 m^2-Lysimetern 1104.4 - 1237.0 mm Sickerwasser aufgefangen, wobei bei den Lysimetern M021, M022 und M041 fast identische Sickerwassermengen anfielen (Tab. 40). Der Anteil der jährlichen Perkolatmengen an den Jahresniederschlägen erreichte im Durchschnitt der Jahre 21.6 % bei Lys. X02 und 33.2 - 37.1 % bei den 0.5 m^2-Lysimetern. Dieser Anteil schwankte bei Lys. X02 von Jahr zu Jahr zwischen 14.9 % und 32.1 % und bei den übrigen Versuchseinheiten zwischen 14.4 % und 52.8 % (Tab. 40). Die künstliche

Beregnung in den trockenen Jahren 1984 (80 mm) und 1986 (125 mm) wurde bei den Berechnungen für Lys. X02 mit berücksichtigt. Bezüglich der Sickerwasserbildung machten sich offensichtlich bauartbedingte Unterschiede zwischen 0.5- und 1 m^2-Lysimetern sehr stark bemerkbar (s. 4.1.1.2.4, S. 68).

Tab. 40: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron: Jährliche Niederschläge einschließlich Zusatzberegnung und Sickerwassermengen (Sickerwassermengen von 1984 - 1985 von KUBIAK, pers. Mitteilung).

Zeitraum	Niederschlag +Zusatzbereg.[1] [mm]	Sickerwasser [mm]						
		X02	M021	M022	M041	M3mCi	$\bar{x}$ [2]	s
11.4.-31.12.1984	655.4 + 80.0	114.7	134.8	115.0	148.2	150.4	137.1	16.3
1.1.-31.12.1985	637.5	128.2	244.8	256.4	236.4	225.4	240.8	13.1
1.1.-31.12.1986	675.5 + 125.0	119.3	103.2	97.2	107.6	183.6	122.9	40.7
1.1.-31.12.1987	792.9	200.1	381.6	404.4	381.2	418.4	396.4	18.2
1.1.-31.08.1988	548.8	176.0	240.0	242.0	238.0	259.2	244.8	9.7
Summe	3310.1 + 205.0	738.3	1104.4	1115.0	1111.4	1237.0	1141.9	63.5
	Anteil des Sickerwassers am Niederschlag (%) [3]							
11.1.-31.12.1984		15.6	20.6	17.5	22.6	22.9	20.9	2.5
1.1.-31.12.1985		20.1	38.4	40.2	37.1	35.4	37.8	2.0
1.1.-31.12.1986		14.9	15.3	14.4	15.9	27.2	18.2	5.2
1.1.-31.12.1987		25.2	48.1	51.0	48.1	52.8	50.0	2.3
1.1.-31.08.1988		32.1	43.7	44.1	43.4	47.2	44.6	1.8
$\bar{x}$		21.6	33.2	33.4	33.4	37.1	34.3	1.9
s		7.2	14.5	16.5	13.7	12.8	14.2	

[1] nur für Lysimeter X02
[2] Mittelwert der 0.5 m^2-Lysimeter (M021, M022, M041, M3mCi)
[3] Niederschlag einschließlich Zusatzberegnung = 100 %

Mit den genannten Sickerwassermengen wurden nach der einmaligen Anwendung von [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron im April 1984 bis zum August 1988 0.48 - 0.75 % der eingesetzten ^{14}C-Aktivität aus den Bodenblöcken ausgewaschen (Tab. 41). Diesbezüglich wich das mit Krumenboden gefüllte, nur 45 cm tiefe Lysimeter X02 nicht von den Lysimetern mit 110 cm Profiltiefe ab. Bei diesem Lysimeter erfolgte der Hauptaustrag an ^{14}C-markierten Verbindungen (60 % des ^{14}C-Gesamtaustrags) im Anwendungsjahr und im 1. Nachbaujahr und nahm in den folgenden Jahren kontinuierlich ab (Tab. 41). Bei den versenkten Versuchseinheiten war keine einheitliche Tendenz zu erkennen. Im Mittel dieser Lysimeter wurde in den einzelnen Versuchsjahren 0.03 % (1984), 0.18 % (1985), 0.07 % (1986), 0.22 % (1987) und 0.10 % (1988) der applizierten Radioaktivität im Sickerwasser gemessen. Eine mit zunehmender Verweilzeit im Boden abnehmende Versickerungsneigung der ^{14}C-Rückstände ist also nicht festzustellen. Abb. 28 verdeutlicht diese jährlich schwankenden ^{14}C-Gehalte im Sickerwasser. Der Gesamtaustrag 1988 ging nicht zurück, wie eventuell vorgetäuscht wird, sondern verteilte sich lediglich auf eine größere Zahl von Sickerwasserentnahmen.

Tab. 41: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron: Von 1984 - 1988 jährlich ausgewaschene Radioaktivität im Sickerwasser (Daten von 1984 - 1985 aus KUBIAK, 1986 und pers. Mitteilung).
Applizierte Radioaktivität = 100 %

Zeitraum	Niederschlag +Zusatzbereg.[1] [mm]	Radioaktivität im Sickerwasser (%)						
		X02	M021	M022	M041	M3mCi	$\bar{x}$ [2]	s
11.4.-31.12.1984	655.4 + 80.0	0.20	0.01	0.03	0.04	0.04	0.03	0.01
1.1.-31.12.1985	637.5	0.22	0.13	0.23	0.18	0.19	0.18	0.04
1.1.-31.12.1986	675.5 + 125.0	0.10	0.04	0.03	0.04	0.18	0.07	0.07
1.1.-31.12.1987	792.9	0.09	0.19	0.22	0.22	0.25	0.22	0.02
1.1.-31.08.1988	548.8	0.08	0.11	0.10	0.12	0.09	0.10	0.01
Summe	3310.1 + 205.0	0.69	0.48	0.61	0.60	0.75	0.61	

[1] nur für Lysimeter X02
[2] Mittelwert der 0.5 m^2-Lysimeter (M021, M022, M041, M3mCi)

Abb. 28: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron (MBT): Sickerwassermengen und ^{14}C-Aktivität im Perkolat der 110 cm tiefen ungestörten Bodenkerne von 1984 - 1988 (Werte von 1984 und 1985 aus KUBIAK, 1986 und pers. Mitteilung).

Mittelwerte von je 2 Lysimetern.
Applizierte Radioaktivität = 100 %

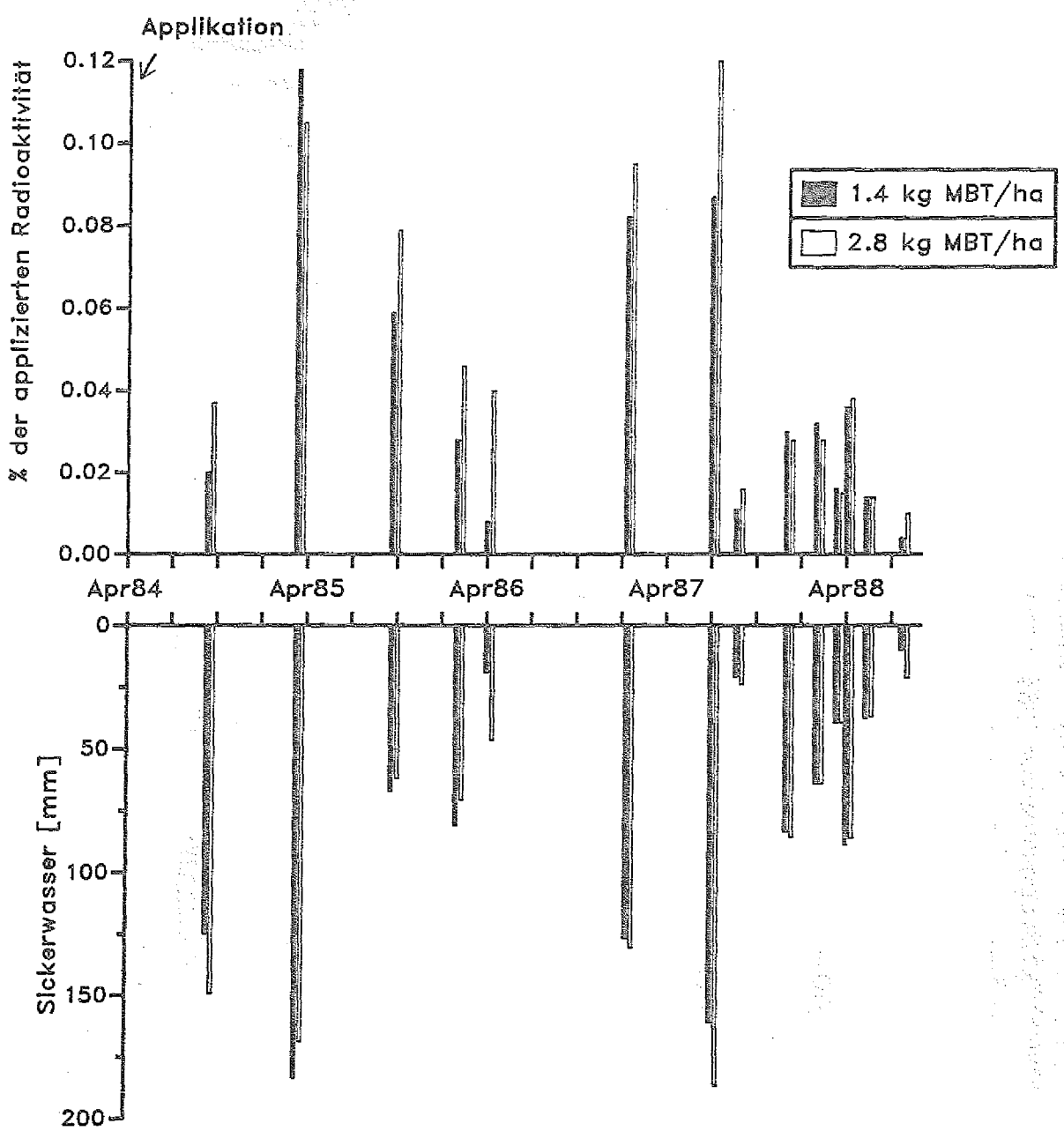
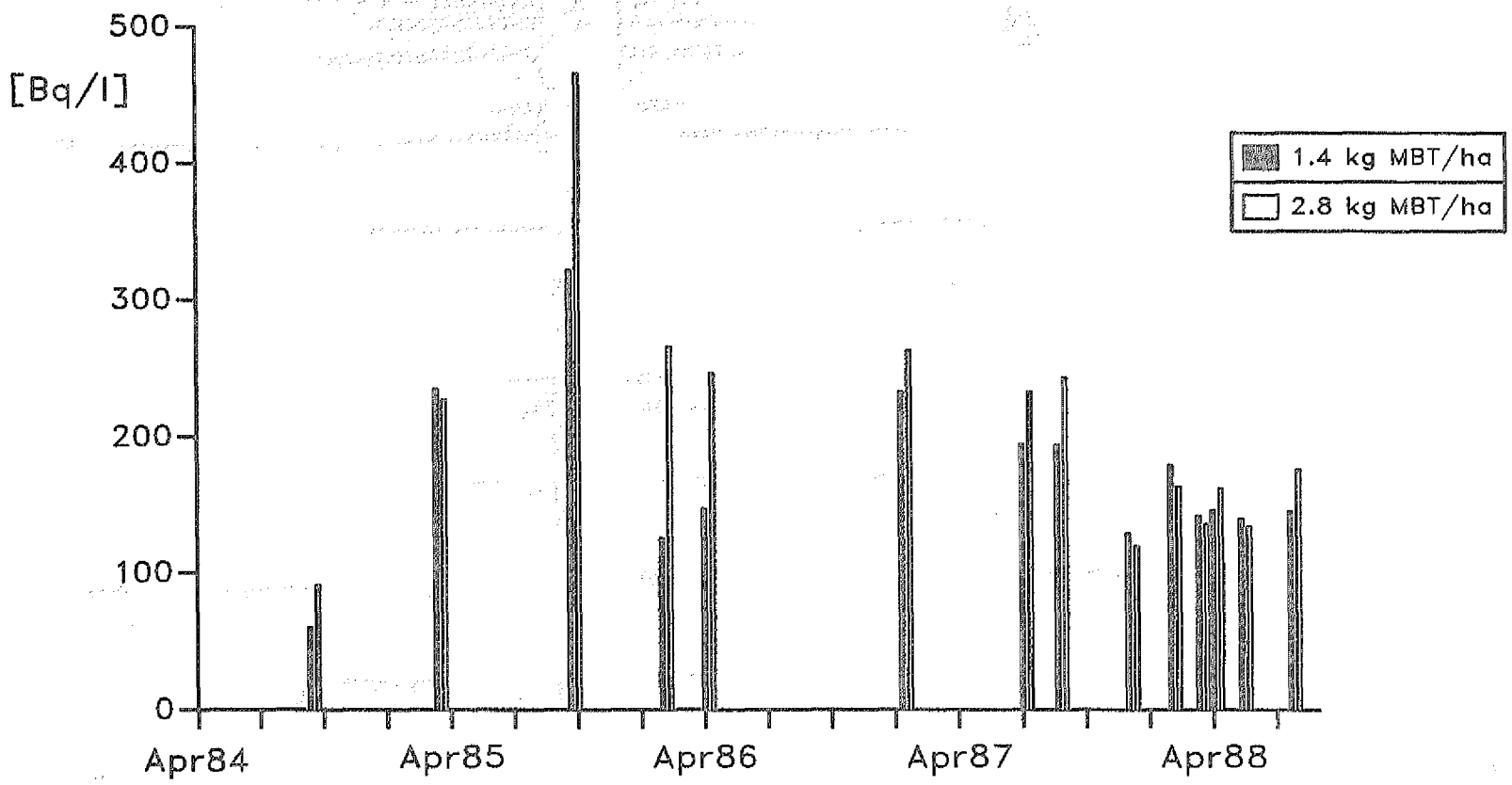


Abb. 29: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron: ^{14}C-Aktivitätskonzentration im Sickerwasser der 110 cm tiefen ungestörten Bodenkerne von 1984 - 1988.

Mittelwerte von je 2 Lysimetern.



Die ^{14}C-Konzentrationen im Sickerwasser, im zeitlichen Ablauf in Abb. 29 abgebildet, erreichten zwar schon im Winter 1985 ihr Maximum, aber ab Frühjahr 1986 war auch kein ausgeprägter Rückgang mehr zu verzeichnen. Die große Streuung der Radioaktivitätskonzentrationen zwischen den einzelnen Probenahmen ist auffällig und verringerte sich erst 1988.
Die pro 100 mm Sickerwasser berechneten ^{14}C-Austragsraten sind in Tab. 42 zusammengestellt und lassen einen aussagekräftigeren Vergleich der Lysimeter untereinander zu. Trotz der Umrechnung der ^{14}C-Austräge auf eine einheitliche Bezugsgröße bleiben bei den Lysimetern mit ungestörtem Bodenmonolith Schwankungen zwischen den Jahren um den Faktor 2 - 3 bestehen (Tab. 42), so daß die Höhe der Niederschläge nicht die alleine bestimmende Einflußgröße darstellt. Lediglich beim 1 m^2-Lys. X02 ist eine klare, von der Dauer der Alterung im Boden abhängende Versickerungsdynamik vorzufinden (Tab. 42). Im Mittel der Jahre waren die ^{14}C-Austragsraten in diesem Lysimeter doppelt so hoch (0.10 % pro 100 mm Sickerwasser) wie im Durchschnitt in den 0.5 m^2-Lysimetern (0.05 % pro 100 mm Sickerwasser) (Tab. 42).

Tab. 42: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron: Durchschnittlicher ^{14}C-Austrag mit 100 mm Sickerwasser.
Applizierte Radioaktivität = 100 %

Jahr	Mit 100 mm Sickerwasser ausgetragene ^{14}C-Aktivität						
	Lysimeter						
	X02	M021	M022	M041	M3mCi	$\bar{x}$ *	s
	%	%	%	%	%	%	
1984	0.17	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01
1985	0.17	0.05	0.09	0.08	0.08	0.08	0.02
1986	0.09	0.04	0.03	0.04	0.10	0.05	0.03
1987	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.00
1988	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.01
$\bar{x}$	0.10	0.04	0.05	0.05	0.06	0.05	

* Mittelwert der 0.5 m^2-Lysimeter (M021, M022, M041, M3mCi)

Die pH-Werte der Sickerwasserproben eines Lysimeters wurden jeweils über ein Jahr gemittelt und sind in Tab. XI (Anhang) aufgeführt. Sie lagen stets zwischen pH 7.3 und 7.9.

Die Höhe und Dynamik der mit dem Perkolat transportierten Radioaktivität stand in keinem eindeutigen Zusammenhang mit den eingesetzten Aufwandmengen, auch wenn an einigen Probenahmeterminen in 1986 und 1987 für die Versuchseinheiten mit 4 kg TRIBUNIL/ha jeweils die höheren ^{14}C-Konzentrationen und ^{14}C-Gehalte im Sickerwasser gemessen wurden (Abb. 28 u. 29).

Nach der Bodenprobenahme im August 1988 wurde der Versuch mit den Lysimetern X02, M021, M022 und M041 abgebrochen und nur mit Lys. M3mCi fortgesetzt. In den Perkolatproben dieses Lysimeters wurde ab März 1988 routinemäßig die in Form von ^{14}C-Karbonaten und/oder gelöstem $^{14}CO_2$ vorliegende Radioaktivität bestimmt, teilweise mit zwei Methoden (s. 3.2.1.5.4, S. 32). In Tab. 43 sind sämtliche Einzelergebnisse der von 1984 bis Ende 1989 angefallenen Sickerwasserproben aus Lys. M3mCi aufgeführt. Die höchste ^{14}C-Konzentration wurde im September 1985 registriert. Seitdem ist sie eindeutig rückläufig, wobei der stärkste Sprung in dieser Reduktion im November 1987 zu verzeichnen war. Insgesamt verringerte sich die Radioaktivitätskonzentration im Sickerwasser jedoch nur sehr langsam. Hervorzuheben sind in Tab. 43 die ermittelten $^{14}CO_2$-Gehalte im Perkolat, wobei $^{14}CO_2$ als Summenparameter sowohl ^{14}C-Karbonate als auch gelöstes $^{14}CO_2$ repräsentiert. In den Jahren 1988 und 1989 waren gleichbleibend 60 - 70 % der Radioaktivität im Perkolat als $^{14}CO_2$ nachweisbar (Tab. 43). Die beiden verwendeten Methoden führten dabei in der Regel zu annähernd übereinstimmenden Ergebnissen. Auftretende Abweichungen lassen sich durch die Wiederfindungsraten für Methode B erklären (Tab. 43).

Die ab April 1986 anfallenden Sickerwasserproben aus Lys. M3mCi wurden im Institut für Metabolismusforschung der Bayer AG auf Wirkstoff und Metaboliten untersucht. Bis zum Frühjahr 1987 konnte in keinem Perkolat Wirkstoff oder bekannte Metaboliten mittels Radio-DC bzw. Massenspektrometrie nachgewiesen werden (SPITELLER, pers. Mitteilung; s. 3.2.1.5.4, S. 32). Eigene Rückstandsuntersuchungen wurden mit Perkolaten aus dem Zeitraum vom 13.8.1987 - 7.12.1988 durchgeführt. Wie Tab. 44 zu entnehmen ist, konnte nur an zwei Probenahmeterminen im Sickerwasser eine ^{14}C-markierte Substanz bestimmt werden, die mittels Radio-DC cochromatographisch dem unveränderten Methabenzthiazuron zugeordnet werden konnte. Anhand des prozentualen [^{14}C]Methabenzthiazuron-Anteils an der Radioaktivität im chromatographierten organischen Extrakt sowie der spezifischen Radioaktivität des Wirkstoffs wurden MBT-Konzentrationen im Sickerwasser von 0.0005 und 0.15 μg a.i./l berechnet. Bei Überprüfung dieser Extrakte mittels HPLC konnte Methabenzthiazuron nur in der Probe vom 13.8.1987 in einer Konzentration von 0.05 μg/l bestimmt werden, in den übrigen Perkolaten war es nicht nachweisbar (Tab. 44). Ein Beispielchromatogramm der Radio-DC ist im Anhang XVI dargestellt.

Tab. 43: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron: Einzelergebnisse der Sickerwasserentnahmen von Lysimeter M3mCi von 1984 - 1989 (Werte von 1984 - 1985 von KUBIAK, pers. Mitteilung).

Applizierte Radioaktivität = 100 %

Probe-nahme	Sicker-wasser [l]	pH-Wert	^{14}C-Aktivität im Perkolat [Bq/l]	% [1]	Flüchtige ^{14}C-Aktivität insgesamt (Meth. A) [2] % [3]	$^{14}CO_2$ (Meth. B) [2] % [3]	^{14}C-Recovery Meth. B % [3]
9.10.84	75.2		538.5	0.037	n.b.		
6.03.85	84.0		1419.8	0.109	n.b.		
16.09.85	28.7		2981.6	0.078	n.b.		
21.01.86	26.0		2280.2	0.054	n.b.		
3.04.86	37.8		2114.4	0.073	n.b.		
25.06.86	28.0	8.3	1971.0	0.050	n.b.		
6.01.87	37.6	7.6	1532.0	0.053	n.b.		
25.06.87	106.8	7.3	1468.5	0.143	n.b.		
13.08.87	15.0		1608.2	0.022	n.b.		
26.11.87	49.8	7.9	655.7	0.030	n.b.		
29.01.88	33.6	8.1	749.6	0.023	n.b.		
1.03.88	20.4	8.1	723.4	0.013	69.5		
24.03.88	43.6	8.0	903.0	0.036	75.2		
6.05.88	19.6	7.7	664.5	0.012	66.8		
20.07.88	12.4	7.8	887.1	0.010	69.2		
7.12.88	42.0	7.9	516.0	0.020	62.5	60.0	100.4
28.12.88	40.0	8.2	566.6	0.021	71.5	70.9	98.4
18.01.89	9.2	7.8	471.8	0.004	66.4	54.1	85.6
8.02.89	1.2	7.8	268.8	<0.001	53.8		
1.03.89	7.4	8.0	369.0	0.003	61.2	64.3	101.2
21.03.89	20.2	8.3	484.2	0.009	67.8	65.6	95.0
12.04.89	4.8	8.7	327.0	0.001	50.2	57.9	103.1
27.04.89	37.4	8.4	456.7	0.016	62.7	70.5	104.0
22.05.89	11.0	7.8	283.2	0.003	62.5	73.8	111.0
13.06.89	1.7	7.6	195.4	<0.001	67.5		
27.06.89	0.4		123.3	<0.001	70.4		

[1] % der applizierten Radioaktivität
[2] Beschreibung der Methoden siehe 3.2.1.5.4 (S. 32)
[3] % der ^{14}C-Aktivität im Sickerwasser
n.b. = nicht bestimmt

Tab. 44: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron: Ergebnisse der Rückstandsanalysen von Sickerwasser aus Lys. M3mCi im Zeitraum 13.8.1987 - 7.12.1988.

Datum	Perkolat	Methabenzthiazuron im Perkolat			
		Mittels Radio-TLC [1]		Mittels HPLC [2]	
	[l]	[µg/l]	n [3]	[µg/l]	n
13.08.1987	15.0	0.15	2	0.05	6
26.11.1987	49.8	n.n.	1	n.n.	4
1.03.1988	20.4	n.n.	1	n.n.	2
24.03.1988	43.6	n.n.	2	n.n.	2
6.05.1988	19.6	n.n.	2	n.n.	3
20.07.1988	12.4	0.0005	2	n.n.	4
7.12.1988	42.0	n.b.		n.n.	2

[1] Nachweisgrenze 0.0005 µg/l
[2] Nachweisgrenze 0.05 µg/l
[3] n = Zahl der Messungen

n.n. = nicht nachweisbar
n.b. = nicht bestimmt

4.2.2 Kleinsäulenversuche

4.2.2.1 Alterung in Böden

4.2.2.1.1 $^{14}CO_2$-Entwicklung

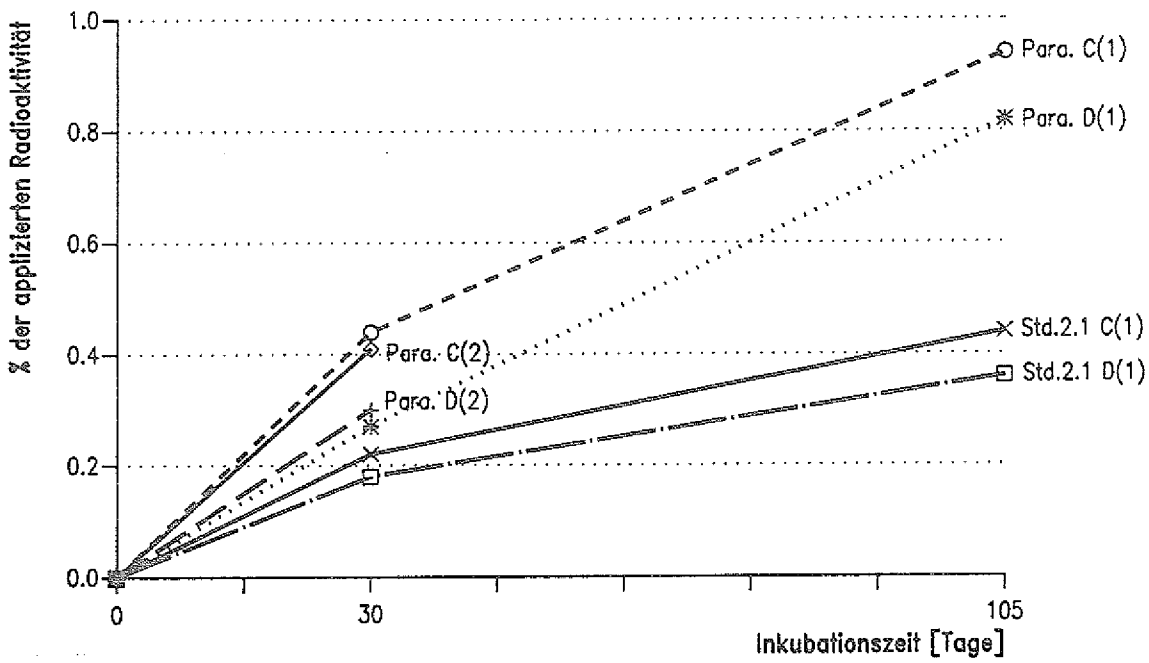
Im Inkubationsversuch wurde der Benzolringkohlenstoff des Methabenzthiazuron nur in geringem Maße (maximal 1 % der applizierten Radioaktivität) mineralisiert (Abb. 30).
Im Standardboden 2.1 verdoppelte sich die ^{14}C-Mineralisierung vom Tag 30 bis zum Tag 105 für die niedrige Aufwandmenge von 0.22 % auf 0.44 %, für die hohe Aufwandmenge von 0.18 % auf 0.36 % der applizierten ^{14}C-Aktivität (Tab. 45). Exakt dieselbe Situation ergab sich in der Parabraunerde, jedoch lagen in diesem Boden die Mineralisierungsraten generell um den Faktor 2 höher, wobei diese bodenbedingten Unterschiede signifikant waren (Tab. 45). Für Methabenzthiazuron ergaben sich zwischen dem ersten und zweiten Versuchsansatz mit der Parabraunerde statistisch keinerlei Abweichungen (Tab. 45).
Es fällt auf, daß nach 30- und nach 105tägiger Alterung in beiden Böden in den Gefäßen mit niedriger Applikationsrate stets höhere Mineralisierungsraten gemessen wurden als bei

hoher Aufwandmenge (Abb. 30). Im wiederholten Versuch mit der Parabraunerde waren diese Unterschiede sehr hoch signifikant abzusichern (Tab. 45).

Abb. 30: Wirkstoffalterung im Abbauversuch: $^{14}CO_2$-Freisetzung aus dem Standardboden 2.1 und der Parabraunerde 30 und 105 Tage nach Applikation von [Benzolring-U-^{14}C]Methabenzthiazuron entsprechend 2 kg (C) und 4 kg (D) Tribunil/ha.

(1): Erster Versuchsansatz (2): Zweiter Versuchsansatz

Mittelwerte aus 3 - 4 Wiederholungen.
Applizierte Radioaktivität = 100 %



4.2.2.1.2 Wirkstoffumwandlung

Nach 30- und 105tägiger Inkubation des [Benzolring-U-^{14}C]Methabenzthiazuron konnten aus dem Standardboden 2.1 einheitlich 74 - 78 % der applizierten ^{14}C-Aktivität extrahiert werden (Tab. 46). Im Bodenrückstand verblieben 15 - 16 % (Tag 30) bzw. 17 - 21 % (Tag 105). Damit rief die längere Umsetzungszeit nur eine minimale Veränderung der Bindungssituation im Standardboden 2.1 hervor.

In der Parabraunerde reduzierte sich der extrahierte ^{14}C-Anteil von 75 - 78 % der eingesetzten Radioaktivität deutlich auf 57 - 61 %. Gleichzeitig vergrößerten sich die nicht extrahierten Rückstände von 22 - 25 % auf 31 - 35 % (Tab. 46).

Bei den Bodenproben mit hoher Wirkstoffkonzentration (4 kg TRIBUNIL/ha) waren die

Extraktionsausbeuten generell etwas höher (ca. 3 %) und entsprechend geringer der Anteil an ^{14}C-Aktivität im Bodenrückstand (Tab. 46).

Tab. 45: Wirkstoffalterung im Abbauversuch nach BBA-Richtlinie IV, 4-1: $^{14}CO_2$-Freisetzung aus dem Standardboden 2.1 und der Parabraunerde 30 und 105 Tage nach Applikation von [Benzolring-U-^{14}C]Methabenzthiazuron.
Applizierte Radioaktivität = 100 %

Bodentyp	Aufwand-menge kg Tribunil/ha (mg a.i./kg)	Inkubationszeit [Tage] 30 $\bar{x}$ %	s	n	105 $\bar{x}$ %	s	n
Standardboden 2.1	2 (3.0)	0.22^{ab}	0.04	3	0.44^{a}	0.08	3
Parabraunerde[1]	2 (2.7)	0.44^{d}	0.07	3	0.94^{b}	0.13	3
Standardboden 2.1	4 (6.0)	0.18^{a}	0.02	3	0.36^{a}	0.07	3
Parabraunerde[1]	4 (5.6)	0.27^{abc}	0.09	3	0.82^{b}	0.20	3
Parabraunerde[2]	2 (2.6)	0.41^{cd}	0.03	4			
	4 (5.3)	0.30^{bcd}	0.02	4			

[1] erster Versuchsansatz [2] zweiter Versuchsansatz

Innerhalb jedes Alterungstermins sind die signifikanten Unterschiede zwischen den Mittelwerten durch unterschiedliche Buchstaben gekennzeichnet (TUKEY's studentized range test, α = 0.05).

Die nach 30 wie auch nach 105 Tagen Alterung aus dem Boden extrahierte Radioaktivität in Höhe von 56.9 - 78.4 % der applizierten ^{14}C-Menge wurde für beide Böden zu 94 - 98 % als unverändertes Methabenzthiazuron charakterisiert (Tab. 47). In der Parabraunerde war die Summe der erfaßten Metaboliten generell etwas höher als im Standardboden 2.1 (Tab. 47), bei einer gleichzeitig geringfügig niedrigeren MBT-Wiederfindung. Dem als Hauptmetaboliten bekannten Desmethyl- Methabenzthiazuron (1-Methyl-1-(2-benzthiazolyl)harnstoff; Anhang, Tab. XV, Verbdg. II) konnten im Standardboden 2.1 0.3 - 0.6 % der applizierten Radioaktivität (0.4 - 0.8 % der extrahierten ^{14}C-Aktivität) und in der Parabraunerde 0.8 - 1.5 % (1.1 - 2.3 %) zugeordnet werden, jeweils mit steigender Tendenz bei

zunehmender Inkubationszeit. Daneben entfielen maximal 0.9 % auf einen weiteren nicht identifizierten Metaboliten B (Tab. 47).
Die Fraktion der polaren Verbindungen in der Wasserphase nahm durch längere Alterung des Wirkstoffs zu, erreichte aber nur maximal 1.0 % der applizierten Radioaktivität (1.3 % der extrahierten ^{14}C-Menge) (Tab. 46). Auch dieser Radiokohlenstoff repräsentierte vorwiegend (59 - 87 %) Methabenzthiazuron.

Tab. 46: Wirkstoffalterung im Abbauversuch nach BBA-Richtlinie IV, 4-1: Bilanzierung der Radioaktivität im Standardboden 2.1 und in der Parabraunerde 30 und 105 Tage nach Applikation von [Benzolring-U-^{14}C]Methabenzthiazuron entsprechend 2 kg Tribunil/ha (normal gedruckt) und 4 kg Tribunil/ha (fett gedruckt) (Einzelwerte).

Applizierte Radioaktivität = 100 %

Verteilung	Standardboden 2.1		Parabraunerde		
	30	105	30[1]	105[1]	30[2]
	% der applizierten Radioaktivität				
$^{14}CO_2$	0.2 **0.2**	0.5 **0.3**	0.4 **0.2**	0.9 **0.7**	0.4 **0.4**
andere flücht. Verbindg.	n.n. **n.n.**	n.n. **n.n.**	n.n. **n.n.**	n.n. **n.n.**	n.n. **n.n.**
organische Phase	75.1 **78.2**	73.0 **77.7**	75.2 **75.4**	56.3 **60.0**	74.6 **76.5**
wäßrige Phase	0.2 **0.2**	0.6 **0.7**	0.2 **0.2**	0.6 **0.7**	0.9 **1.0**
Extraktion gesamt	75.3 **78.4**	73.6 **78.4**	75.4 **75.6**	56.9 **60.7**	75.5 **77.5**
Bodenrückstand	16.1 **14.5**	20.6 **17.1**	24.8 **23.2**	35.2 **31.4**	23.7 **21.8**
Wiederfindungs-rate	91.6 **93.1**	94.7 **95.8**	100.6 **99.0**	93.0 **92.6**	99.6 **99.7**

[1] erster Versuchsansatz [2] zweiter Versuchsansatz n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 47: Wirkstoffalterung im Abbauversuch nach BBA-Richtlinie IV, 4-1: Verteilung von [Benzolring-U-^{14}C]Methabenzthiazuron (MBT) und seinen Umwandlungsprodukten im Standardboden 2.1 und in der Parabraunerde 30 und 105 Tage nach Applikation von umgerechnet 2 kg Tribunil/ha (normal gedruckt) und 4 kg Tribunil/ha (**fett** gedruckt) (Einzelwerte). Dünnschichtchromatographische Auftrennung der organischen und wäßrigen Phasen.

Applizierte Radioaktivität = 100 %

Verbindung	Standardboden 2.1		Parabraunerde		
	30	105	30[1]	105[1]	30[2]
	% der applizierten Radioaktivität				
extrahierte Radioaktivität	75.3 **78.4**	73.6 **78.4**	75.4 **75.6**	56.9 **60.7**	75.5 **77.5**
Methabenzthiazuron	73.8 **76.8**	71.0 **75.6**	72.5 **72.9**	53.4 **57.5**	72.1 **74.5**
Desmethyl-MBT	0.4 **0.3**	0.5 **0.6**	0.9 **0.8**	1.3 **0.9**	1.5 **1.2**
Metabolit B	0.3 **0.4**	0.2 **0.3**	0.9 **0.7**	0.4 **0.4**	<0.1 **<0.1**
	% der extrahierten Radioaktivität				
Methabenzthiazuron	98.0 **98.0**	96.5 **96.4**	96.2 **96.4**	93.8 **94.7**	95.5 **96.1**
Desmethyl-MBT	0.5 **0.4**	0.7 **0.8**	1.2 **1.1**	2.3 **1.5**	2.0 **1.5**
Metabolit B	0.4 **0.5**	0.3 **0.4**	1.2 **0.9**	0.7 **0.7**	<0.1 **<0.1**

[1] erster Versuchsansatz [2] zweiter Versuchsansatz

4.2.2.2 Translokation nach Beregnung

4.2.2.2.1 Radioaktivitätsverteilung im Boden

Nach Beregnung der Bodensäulen mit jeweils 393 ml Wasser (= 200 mm Niederschlag) verblieben in allen Varianten, unabhängig von Aufwandmenge, Bodenart und Inkubationsdauer, mehr als 99 % der auf die Bodensäule applizierten Radioaktivität in den oberen

0-10 cm (Abb. 31). Geringfügige Abweichungen zwischen den unterschiedlichen Varianten ergaben sich in dreierlei Hinsicht:
In den Säulen mit hoher Wirkstoffrate wurden aus der 0-4 cm-Applikationsschicht ca. 3 - 10 % der eingesetzten Radioaktivität mehr in den 4-10 cm-Abschnitt verlagert als bei niedriger Aufwandmenge, und zwar unabhängig vom Boden und der Inkubationszeit. Dieser Einfluß der Aufwandmenge auf Verlagerung und Auswaschung setzte sich jedoch nicht in die tieferen Säulenabschnitte oder gar bis ins Eluat fort (Abb. 32, Tab. 48).
Zum zweiten war die Verlagerung der MBT-Rückstände in der Parabraunerde noch geringer als im Standardboden 2.1.
Es zeigte sich schließlich, daß mit zunehmender, der Beregnung vorangehender Umsetzungsdauer des Wirkstoffs im Boden einerseits die in den obersten 4 cm zurückgehaltenen Rückstände größer wurden, andererseits auch die im Säulenbereich 10-30 cm wiedergefundene Radioaktivität zunahm. Die absolute Höhe der ^{14}C-Einträge in diesen Bereich war zwar gering (0.02 - 0.58 % der applizierten Radioaktivität), der Unterschied zwischen den gealterten und frisch applizierten Varianten war jedoch eindeutig (Tab. 48a u. b). Der Zusatzversuch mit unter Freilandbedingungen 850 Tage gealterten MBT-Rückständen unterstreicht diese Beobachtung eindrucksvoll. In diesen Säulen wurden zwar nur maximal 3.7 % der eingesetzten ^{14}C-Aktivität im 10-30 cm-Abschnitt einschließlich des Eluats gemessen (Tab. 49); dennoch entspricht dies ungefähr dem 8fachen der ^{14}C-Menge (relativ), die in denselben Kompartimenten der Parabraunerdevarianten mit 105tägiger Alterung gefunden wurde, bezieht man die entsprechenden Werte dieser Varianten aus Abb. 32 auf die Radioaktivität im inkubierten Boden zu Beginn der Beregnung. Dieser Vergleich bezieht sich nur auf die Mobilität der ^{14}C-markierten Verbindungen und es ist zu berücksichtigen, daß die auf die Säulen aufgebrachten ^{14}C-Mengen, umgerechnet auf Wirkstoffäquivalente, in den Varianten mit Lysimeterboden etwa um den Faktor 17 geringer waren als in den Laborvarianten mit hoher Aufwandmenge nach 105tägiger Inkubation.
In den Leachingversuchen mit dem Standardboden 2.1 wurden ^{14}C-Bilanzen zwischen 85.5 % und 102.7 % der eingesetzten Radioaktivität ermittelt. Bei der Parabraunerde lagen die Wiederfindungsraten zwischen 89.0 % und 98.4 % (Tab. 48a u. b).

4.2.2.2.2 Radioaktivität im Sickerwasser

Im Standardboden 2.1 wurden in der Summe nach 0, 30 und 105 Tagen Alterung sowohl bei den Säulen mit niedriger als auch hoher Aufwandmenge <0.1, 0.2 und 0.3 % des eingesetzten Radiokohlenstoffs im Eluat gemessen (Abb. 32). In den ersten Sickerwasserfraktionen erschienen Spuren von Radioaktivität erst nach vorangegangener Alterung von [Benzolring-U-^{14}C]Methabenzthiazuron (Tab. 48a). In der Parabraunerde war die Situation ähnlich, wenn auch schwächer ausgeprägt. Aus den 30 cm-Säulen dieses Bodens wurden nach 0, 30 und 105 Tagen <0.1, 0.1 und 0.1 % der applizierten ^{14}C-Aktivität ausgewaschen. Diese Werte waren für beide Aufwandmengen nahezu identisch (Abb. 32, Tab 48b).

Abb. 31: Versickerungsverhalten von [Benzolring-U-^{14}C]Methabenzthiazuron im Standardboden 2.1 und in der Parabraunerde nach vorangegangener Alterung im Boden von 0, 30 und 105 Tagen. Verteilung der Radioaktivität in den Bodensäulen. Alterung bei 21 ± 1 °C und 40 % WK_{max} im Boden.

Mittelwerte von 2 Wiederholungen.
Radioaktivität im inkubierten Boden zu Beginn der Beregnung = 100 %

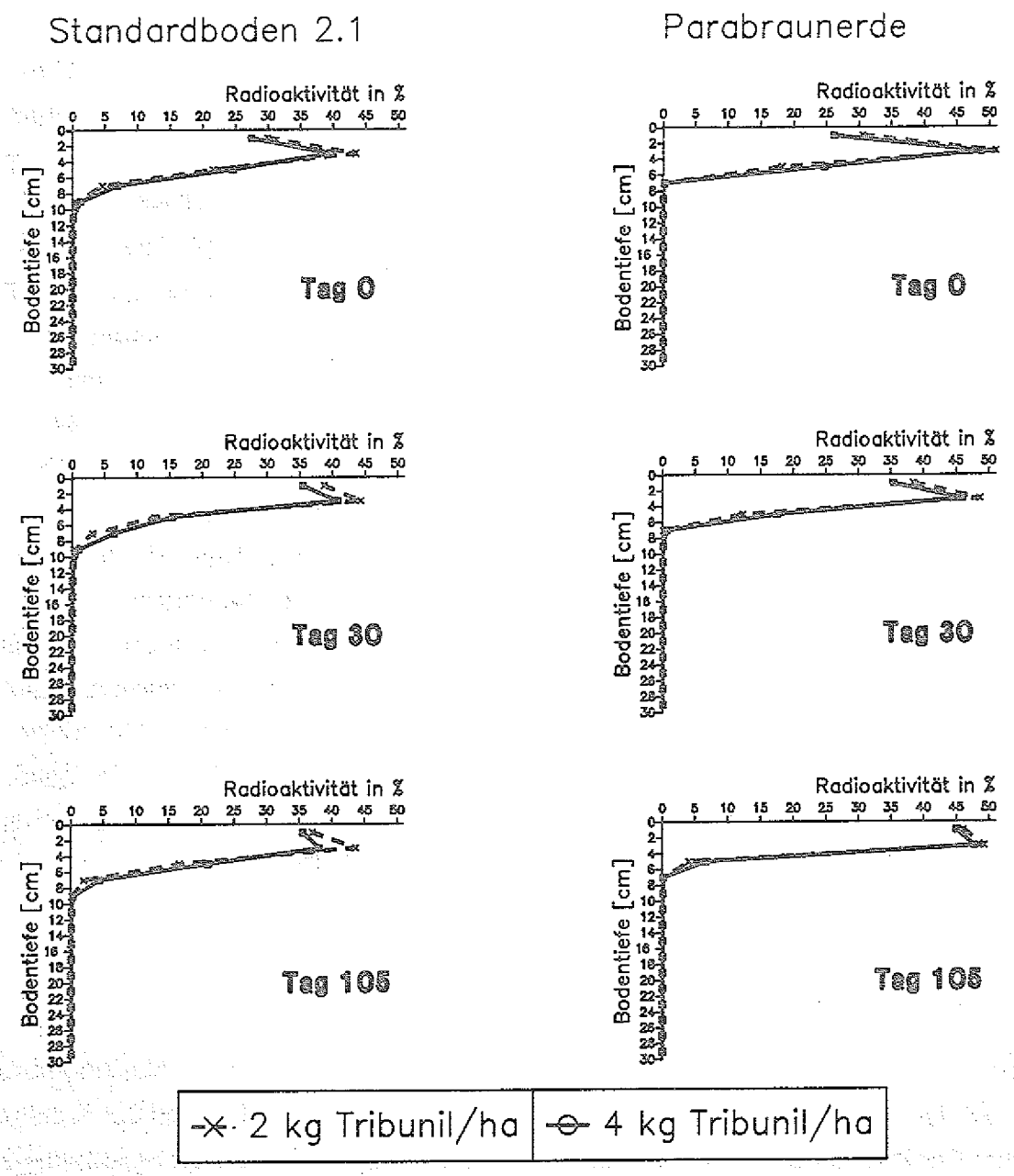


Abb. 32: Versickerungsverhalten von [Benzolring-U-^{14}C]Methabenzthiazuron nach Alterung im Standardboden 2.1 und in der Parabraunerde: Verteilung der Radioaktivität in den Bodensäulen und Eluaten (Mittelwerte von 2 Wiederholungen).
Im Inkubationsversuch applizierte Radioaktivität = 100 %

Abb. 32a: Aufwandmenge 2 kg Tribunil/ha.

Inkubationszeit [Tage]	Standardboden 2.1			Parabraunerde		
	0	30	105	0	30	105
0 - 4 cm	63.6	71.1	71.0	76.0	78.9	84.4
4 - 10 cm	23.1	14.0	16.5	17.1	11.4	3.8
10 - 20 cm	0.1	0.3	0.3	0.1	0.2	0.2
20 - 30 cm	n.n.	0.2	0.2	n.n.	0.1	0.1
Eluat	<0.1	0.2	0.3	<0.1	0.1	0.1

Abb. 32b: Aufwandmenge 4 kg Tribunil/ha.

Inkubationszeit [Tage]	Standardboden 2.1			Parabraunerde			
	0	30	105	0	30	105	850*
0 - 4 cm	68.3	68.8	69.9	70.5	75.8	88.1	88.1
4 - 10 cm	33.4	20.8	24.5	23.4	17.1	6.6	2.7
10 - 20 cm	0.1	0.4	0.3	<0.1	0.2	0.2	2.4
20 - 30 cm	<0.1	0.2	0.2	n.n.	0.1	0.1	0.7
Eluat	<0.1	0.2	0.3	<0.1	0.1	0.1	0.5

* Alterung der MBT-Rückstände im Lysimeter unter Feldbedingungen. Mittelwerte aus 3 Wiederholungen.

Tab. 48a: Verteilung und Bilanzierung der applizierten Radioaktivität in den "aged leaching"-Versuchen mit [Benzolring-U-^{14}C]Methabenzthiazuron im Standardboden 2.1.
Aufwandmengen: 2 kg und 4 kg Tribunil/ha.
Im Inkubationsversuch applizierte Radioaktivität = 100 %

	2 kg Tribunil/ha						4 kg Tribunil/ha					
Inkubationszeit --->	0		30		105		0		30		105	
[Tage]	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %
Mineralisiert												
zu $^{14}CO_2$	---	---	0.26	0.18	0.36	0.52	---	---	0.20	0.16	0.37	0.42
Boden												
0 - 4 cm	63.27	64.01	72.59	69.58	71.31	70.73	66.25	70.26	67.65	70.00	70.88	68.97
4 - 10 cm	24.71	21.43	13.01	15.00	16.71	16.36	36.13	30.67	21.61	19.92	21.25	27.77
10 - 20 cm	0.07	0.02	0.34	0.28	0.30	0.30	0.21	0.04	0.41	0.35	0.29	0.34
20 - 30 cm	n.n.	n.n.	0.17	0.15	0.19	0.18	0.06	0.02	0.17	0.23	0.13	0.16
Sickerwasser												
Fraktion I	n.n.	n.n.	0.02	0.02	0.02	0.02	n.n.	n.n.	0.02	0.02	0.02	0.02
Fraktion II	0.04	0.03	0.19	0.17	0.30	0.31	0.02	0.03	0.15	0.18	0.27	0.27
Wiederfindungsrate	88.09	85.50	86.58	85.37	89.20	88.42	102.67	101.02	90.21	90.86	93.21	97.95

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 48b: Verteilung und Bilanzierung der applizierten Radioaktivität in den "aged leaching"-Versuchen mit [Benzolring-U-^{14}C]Methabenzthiazuron in der Parabraunerde.
Aufwandmengen: 2 kg und 4 kg Tribunil/ha.
Im Inkubationsversuch applizierte Radioaktivität = 100 %

	2 kg Tribunil/ha						4 kg Tribunil/ha					
Inkubationszeit --->	0		30[1]		105		0		30[1]		105	
[Tage]	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %	Säule a %	Säule b %
Mineralisiert												
zu $^{14}CO_2$	---	---	0.42	0.41	1.09	0.88	---	---	0.28	0.30	1.05	0.70
Boden												
0 - 4 cm	78.96	72.98	77.89	79.84	84.24	84.46	69.58	71.37	77.51	74.18	89.61	86.58
4 - 10 cm	14.48	19.66	10.46	12.25	4.50	3.14	23.25	23.55	15.15	18.92	7.29	5.95
10 - 20 cm	0.08	0.06	0.20	0.16	0.20	0.23	0.02	0.06	0.16	0.16	0.16	0.16
20 - 30 cm	n.n.	n.n.	0.19	0.09	0.11	0.11	n.n.	n.n.	0.14	0.07	0.15	0.10
Sickerwasser												
Fraktion I	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fraktion II	0.01	0.01	0.14	0.13	0.13	0.14	0.01	0.01	0.11	0.13	0.14	0.13
Wiederfindungsrate	93.52	92.71	89.29	92.88	90.27	88.96	92.90	94.99	93.35	93.77	98.40	93.62

[1] Ergebnisse vom zweiten Versuchsansatz

n.n. = nicht nachweisbar

Schließt man die Variante mit dem Lysimeterboden in die Betrachtung ein, zeigt sich, daß nach 850tägiger Alterung mit durchschnittlich 0.5 % die höchsten Auswaschungsraten erzielt wurden (Abb. 32, Tab. 49).
Im Gegensatz zum Standardboden 2.1 wurde in der Parabraunerde keine ^{14}C-Aktivität in der ersten Sickerwasserfraktion gemessen (Tab. 48a u. b). Dies belegt - wie schon bei Versuchen mit Metamitron - die verminderte Verlagerung und Auswaschung von Wirkstoffrückständen in diesem Boden (vergl. 4.1.2.2.2, S. 85).

Tab. 49: Versickerungsversuche mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron (MBT) nach 850tägiger Alterung der Rückstände in einem ackerbaulich genutzten Freilandlysimeter (M3mCi) mit Parabraunerde. Verteilung und Bilanzierung der Radioaktivität.

Mittelwerte aus drei Wiederholungen.
Zu Versuchsbeginn im Boden gemessene Radioaktivität = 100 %, entsprechend 0.3 mg an berechneten Rückstandsäquivalenten pro kg Boden

Verteilung	4 kg Tribunil/ha	
	Mittelwert %	s
Boden		
0 - 4 cm	88.1	±0.71
0 - 10 cm	2.7	±0.27
10 - 20 cm	2.4	±0.08
20 - 30 cm	0.7	±0.05
Sickerwasser		
Fraktion I	0.02	±0.02
Fraktion II	0.44	±0.04
Wiederfindungsrate	94.4	±1.0

Die statistische Auswertung der Radioaktivitätsgehalte im Sickerwasser anhand eines multiplen Mittelwertvergleichs (Tukey's studentized range test, α = 0.05) ergab, daß in beiden Böden bei beiden Aufwandmengen (2 und 4 kg TRIBUNIL/ha) die Unterschiede zwischen 0 Tagen Alterung und 30- bzw. 105tägiger Inkubation signifikant waren, nicht jedoch

zwischen Tag 30 und Tag 105. Außerdem unterschied sich bei den Versuchen mit der Parabraunerde die Variante mit 850 Tagen Alterung unter Feldbedingungen signifikant von den übrigen Varianten. Die ^{14}C-Austräge beider Böden waren innerhalb der Aufwandmengen zu jedem Beregnungstermin signifikant verschieden voneinander (Ausnahme: Tag 30 bei Einsatzmenge 4 kg TRIBUNIL/ha).
Untersuchungen einzelner Sickerwasserfraktionen auf Wirkstoffanteile und Metaboliten wurden nicht durchgeführt, da insgesamt die Austragsraten zu niedrig waren.

4.2.3 Adsorptions-/Desorptionsstudien

4.2.3.1 Orientierende Versuche

Wie Tab. 50 vermittelt, wurde beim Boden/Lösung-Verhältnis von 1:5 die Forderung von mehr als 20 % Adsorption von fast allen Böden erfüllt. Das höchste Adsorptionsvermögen besaß wiederum der Lehmboden, der 75.5 % der Radioaktivität in der Angebotslösung sorbierte, die geringste Adsorption wies der Unterboden der Parabraunerde mit 17.4 % auf. Die übrigen Versuchsböden adsorbierten zwischen 33.1 % und 39.6 % und zeigten damit ein relativ einheitliches Sorptionsverhalten.

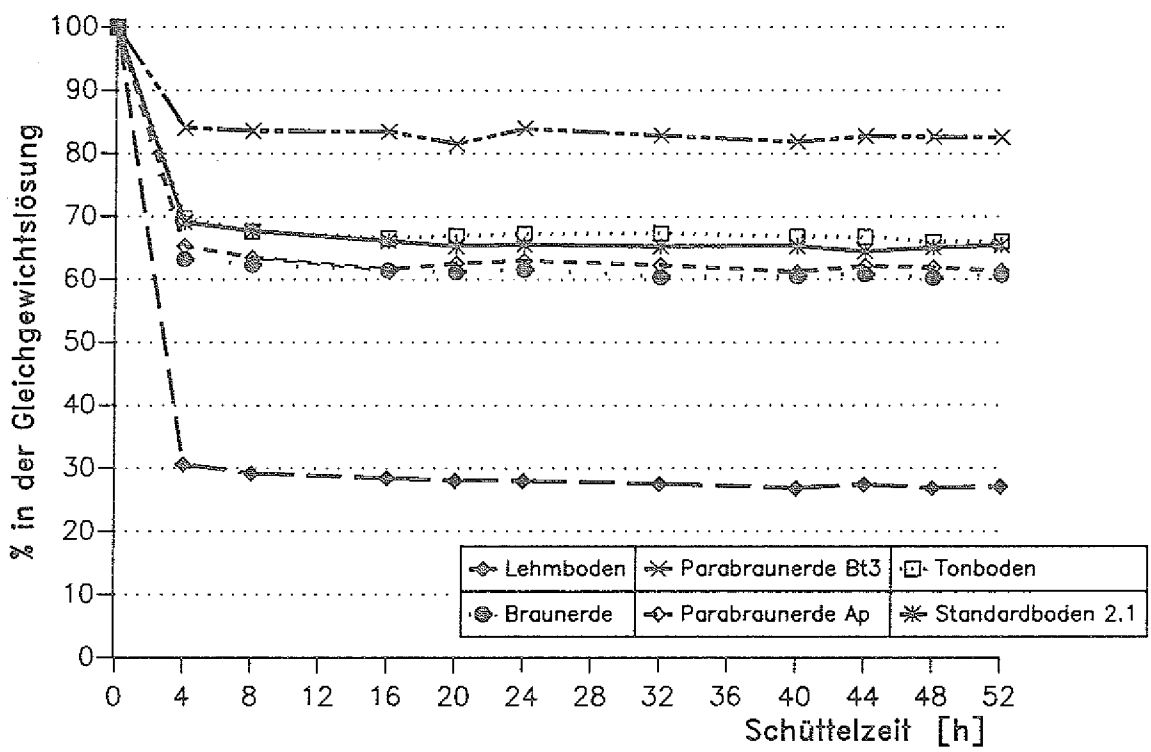
Tab. 50: Adsorption von Methabenzthiazuron an Böden in Abhängigkeit vom Boden/Lösung-Verhältnis. Angebotskonzentration 30 μg MBT/ml.
Radioaktivität in der Angebotslösung = 100 %

Boden	Boden/Lösung-Verhältnis 1:5	1:10	1:20
	% adsorbiert		
Standardboden 2.1	33.1	19.7	11.6
Tonboden	34.8	16.9	8.8
Parabraunerde A_p	38.7	22.0	12.6
Parabraunerde B_{t3}	17.4	9.4	5.4
Braunerde	39.6	27.6	14.8
Lehmboden	75.5	53.4	35.7

Ebenso wie beim Metamitron (Abb. 16, S. 94) war auch beim Methabenzthiazuron im Vorversuch nach nahezu 4 h der Prozeß der Gleichgewichtseinstellung abgeschlossen (Abb. 33). In den folgenden 48 h wurden nur noch sehr geringe Wirkstoffmengen

adsorbiert. Für diesen Wirkstoff wurde deshalb auch aus arbeitstechnischen Gründen eine Equilibrierungszeit von sechs Stunden für angemessen gehalten.
Beide Vorversuche demonstrierten, daß die Unterschiede zwischen den Böden hinsichtlich ihres Sorptionsvermögens für Methabenzthiazuron deutlicher sind, als dies beim Metamitron zu beobachten war.

Abb. 33: Gleichgewichtseinstellung zwischen Methabenzthiazuron in der Angebotslösung und Sorption am Boden. Angebotskonzentration 30 µg a.i./ml. Boden/Lösung-Verhältnis 1:5.
Radioaktivität in der Angebotslösung = 100 %

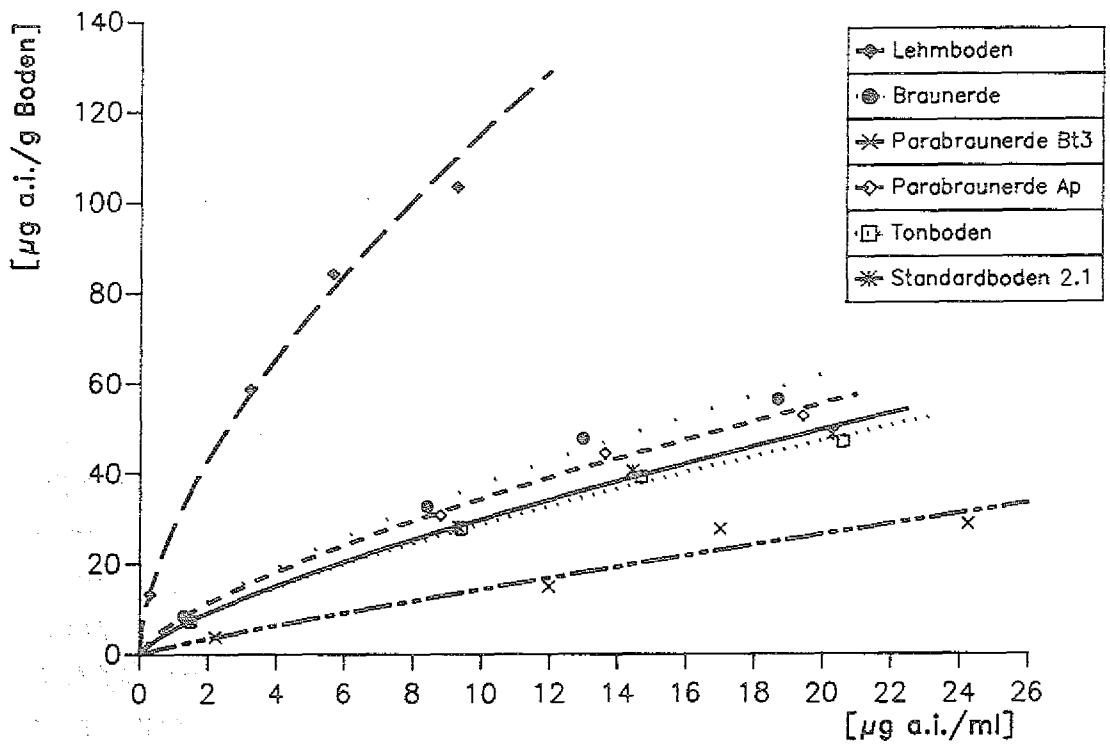


4.2.3.2 Adsorptionsmessungen

Die Sorptionsversuche mit Methabenzthiazuron wurden mit einem Boden/Lösung-Verhältnis von 1:5 und in einem Zusatzversuch mit den Parabraunerde-Horizonten A_p und B_{t3} bei einem Boden/Lösung-Verhältnis von 1:2 durchgeführt.
Das Adsorptionsverhalten von Methabenzthiazuron läßt sich im untersuchten Konzentrationsbereich (3 - 30 µg a.i./ml) für alle Böden gut mit der FREUNDLICH-Gleichung beschreiben. Die Korrelationskoeffizienten r sind jeweils 0.99 (Tab. 51). Der Verlauf der Adsorptionsisothermen ist in Abb. 34 in linearem Maßstab aufgetragen. Wie aus Tab. 51 zu ersehen ist, liegen die Exponentialterme 1/n (Steigungen im doppellogarithmischen Maß-

stab) der FREUNDLICH-Isothermen deutlich unter 1 (0.61 - 0.88), was eine unterproportionale Zunahme der Adsorption mit steigender Gleichgewichtskonzentration erkennen läßt. Es liegt also Nichtlinearität zwischen Adsorption und In-Lösung-Bleiben (-Gehen) der MBT-Moleküle vor. Ferner sind aus Tab. 51 nur geringe Abweichungen zwischen Haupt- und Zusatzversuch zu erkennen, weshalb auf die graphische Darstellung der Isothermen für den Zusatzversuch verzichtet wurde.

Abb. 34: Adsorptionsisothermen nach FREUNDLICH für Methabenzthiazuron in sechs Böden bei einem Boden/Lösung-Verhältnis von 1:5.



Die jeweils über den gewählten Konzentrationsbereich gemittelten Verteilungskoeffizienten K_d und K_{oc} sind in Tab. 52 aufgeführt, ebenso die mittleren Adsorptions- und Desorptionsraten sowie die ^{14}C-Rückstände in den Böden nach fünf Desorptionszyklen. Die entsprechenden Einzelwerte für jede Konzentrationsstufe sind den Tab. XII u. XIII im Anhang zu entnehmen. Vergleichbar mit den MAT-Versuchen lag die Adsorption in allen Böden prozentual am höchsten bei der niedrigsten Angebotskonzentration (Anhang, Tab. XIII). Dennoch nahm auch beim Methabenzthiazuron bei allen Böden die Adsorption absolut von der niedrigsten zur höchsten Applikationsmenge kontinuierlich zu. Abhängig vom Boden und der Angebotskonzentration schwankten die K_d-Werte zwischen 1.1 und 42.7 (Anhang, Tab. XII). Entsprechend wurden zwischen 19.2 % und 89.5 % der eingesetzten ^{14}C-Aktivität gebunden (Anhang, Tab. XIII).

Tab. 51: Kenngrößen der Adsorptionsisothermen nach FREUNDLICH für Methabenzthiazuron bei einem Boden/Lösung-Verhältnis von 1:5 und 1:2.

Boden	Boden/Lösung-Verhältnis 1:5			Boden/Lösung-Verhältnis 1:2		
	FREUNDLICH-Konstanten		Korr.-koeff.	FREUNDLICH-Konstanten		Korr.-koeff.
	K*	1/n	r	K	1/n	r
Standardboden 2.1	5.48	0.74	0.9994			
Tonboden	5.54	0.72	0.9997			
Parabraunerde A_p	7.01	0.69	0.9989	6.68	0.68	0.9999
Parabraunerde B_{t3}	1.90	0.88	0.9901	1.93	0.79	0.9992
Braunerde	7.13	0.72	0.9987			
Lehmboden	28.10	0.61	0.9988			

* in [ml/g]

Zur Höhe der relativen Adsorptionsraten ist allerdings anzumerken, daß diese entscheidend vom Boden/Lösung-Verhältnis bestimmt werden. Dies wird deutlich bei den Ergebnissen der beiden Parabraunerde-Horizonte im Vergleich von Haupt- und Zusatzversuch. Während beim Boden/Lösung-Verhältnis von 1:5 im A_p-Horizont der Parabraunerde im Mittel 43.1 % und im B_{t3}-Horizont 22.4 % der eingesetzten Radioaktivität gebunden wurden, stiegen diese Werte beim Boden/Wasser-Verhältnis von 1:2 auf 67.3 % und 38.5 % an (Tab. 52). Die Darstellungen in Abb. 35 belegen, daß diese Sorptionsunterschiede unabhängig von der Angebotskonzentration auftreten. Abb. 35 zeigt außerdem, daß sich die Adsorptionsraten mit steigender Herbizidkonzentration verringerten. Was exemplarisch für die Parabraunerde-Horizonte dargestellt ist, gilt in derselben Weise auch für die vier anderen Böden (Anhang, Tab. XIII).

Der zur Darstellung von unterschiedlichen experimentellen Einflüssen auf das Adsorptionsverhalten geeignetere K_d-Wert änderte sich dagegen bei dem engeren Boden/Lösung-Verhältnis nicht erkennbar (Tab. 52). Allerdings ist dieser Vergleich bei nur zwei einbezogenen Böden nicht gut abgesichert.

Bei der Adsorption von Methabenzthiazuron spiegelten sich die Unterschiede im C_{org}-Gehalt der Böden ähnlich wie beim Metamitron (s. S. 97) nicht eindeutig in der Staffelung der Böden anhand ihrer Adsorptionskapazität wider. Wie den prozentualen Adsorptionsraten und K_d-Werten in Tab. 52, aber auch Abb. 34 zu entnehmen ist, stellten Parabraunerde B_{t3} und Lehmboden das untere und obere Extrem dar, während die restlichen Böden

Tab. 52: Adsorptions-/Desorptionsverhalten von Methabenzthiazuron in sechs Böden.

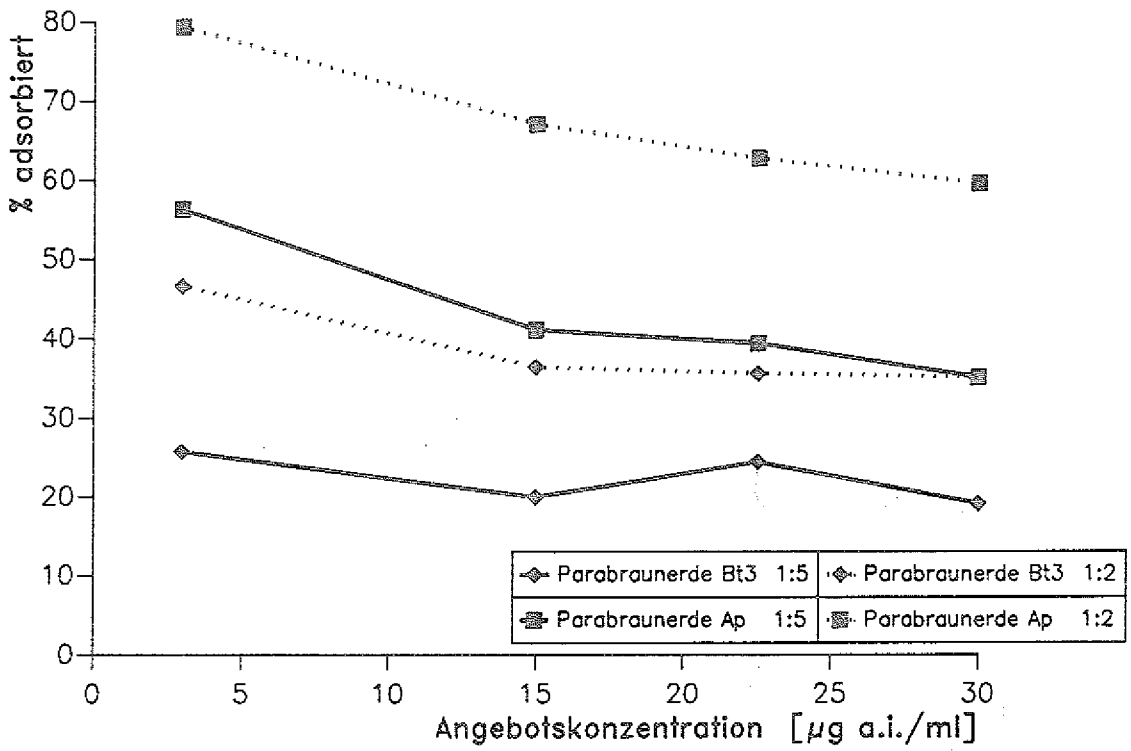
Mittelwerte von 4 Konzentrationen.
Eingesetzte Radioaktivität = 100 %

Boden	Adsorbierte ^{14}C-Aktivität		Desorbierte ^{14}C-Aktivität		^{14}C-Aktivität im Bodenrückstand*		Verteilungskoeffizienten			
	%	s	%	s	%	s	K_d	s	K_{oc}	s
					Boden/Lösung-Verhältnis 1:5					
Standardboden 2.1	39.0	7.5	29.4	4.6	5.6	3.0	3.3	1.1	550	189
Tonboden	38.1	7.8	28.8	4.9	5.2	2.9	3.2	1.1	354	127
Parabraunerde A_p	43.1	9.2	30.8	5.0	8.8	4.8	4.0	1.7	362	153
Parabraunerde B_{t3}	22.4	3.3	16.4	2.8	0.9	0.5	1.5	0.3	484	92
Braunerde	45.1	8.1	32.6	3.9	8.0	3.6	4.3	1.5	535	192
Lehmboden	78.0	8.6	35.6	1.1	39.8	14.5	21.7	14.3	1448	949
					Boden/Lösung-Verhältnis 1:2					
Parabraunerde A_p	67.3	8.6	38.0	1.6	25.8	9.5	4.5	2.2	412	197
Parabraunerde B_{t3}	38.5	5.5	32.1	3.5	3.4	1.6	1.3	0.3	425	107

* ermittelt durch Bodenveraschung

Abb. 35: Am Boden adsorbiertes Methabenzthiazuron in Abhängigkeit von der Herbizidkonzentration in der Angebotslösung und dem Boden/Lösung-Verhältnis (1:2 bzw. 1:5).

Radioaktivität in der Angebotslösung = 100 %



ziemlich einheitlich eine mittlere Position einnahmen. Anhand der aus den K_d-Werten berechneten mittleren K_{oc}-Werte sind die Versuchsböden wiederum in einer anderen Reihenfolge einzustufen (Tab. 52; Anhang, Tab. XII). Bezogen auf ihren Kohlenstoffgehalt besitzen die Parabraunerde B_{t3} (0.3 % C_{org}) und der Standardboden 2.1 (0.6 %) demnach ein größeres Bindungsvermögen für Methabenzthiazuron als der C_{org}-reichere Tonboden und der Parabraunerde-Oberboden. Wie beim Metamitron gibt dies einen Hinweis darauf, daß weitere Bodenparameter eine Rolle spielen und der K_{oc} nicht unbedingt geeignet ist, um diese Böden nach ihrem Adsorptionsvermögen für Methabenzthiazuron einzustufen. Bei den K_{oc}-Werten traten daneben Abweichungen durch den Einfluß verschiedener Boden/Wasser-Verhältnisse hervor (Tab. 52). Insgesamt lagen die K_{oc}-Werte im Bereich von 247 - 2843 (Anhang, Tab. XII), d.h. innerhalb einer Spannbreite von einer Zehnerpotenz zwischen kleinstem und größtem Wert.

4.2.3.3 Desorptionsmessungen

Beim Desorptionsprozeß konnte bis auf den Unterboden, der wegen der großen Streuung der Ergebnisse nicht einzuordnen ist, ein umgekehrter Zusammenhang registriert werden

wie beim Adsorptionsvorgang, für den bei steigenden Angebotskonzentrationen rückläufige relative Adsorptionsraten beobachtet wurden. Gemessen an der zuvor im Adsorptionsschritt gebundenen Radioaktivität ergab sich bei der Desorption ein leichter Trend zu höherer Remobilisierbarkeit der adsorbierten Wirkstoffmenge mit steigender Angebotskonzentration von Methabenzthiazuron (Abb. 36). Während bei den meisten Böden übereinstimmend zwischen 67 % und 77 % der anfangs adsorbierten Radioaktivität freigesetzt werden konnte, fiel bei dem Lehmboden dieser Anteil auf 38 - 51 % (Abb. 36). Damit verhielt sich dieser Boden gegenüber dem Methabenzthiazuron genau umgekehrt wie im Fall des Metamitron, wo bei hoher Sorption gleichzeitig auch die höchsten Freisetzungsraten gemessen wurden (Abb. 18 u. 19, S. 99 u. 100).
Der Einfluß des Boden/Lösung-Verhältnisses auf die Desorbierbarkeit der gebundenen Wirkstoffmoleküle ist nicht eindeutig auswertbar. Beim Oberboden der Parabraunerde ging sie von 67 - 74 % auf 45 - 63 % zurück, beim Unterboden übertrafen die Desorptionsraten beim Boden/Wasser-Verhältnis 1:2 erheblich die Werte vom Verhältnis 1:5 (Abb. 37). In jedem Fall wird deutlich, daß die Wirkstoffsorption im Unterboden von anderer Qualität ist als im Oberboden (Abb. 37), d.h. die sorbierten Wirkstoffanteile sind leichter zu mobilisieren.

Abb. 36: Desorption von Methabenzthiazuron: In fünf Desorptionszyklen freigesetzte ^{14}C-Aktivität in Abhängigkeit von der Herbizidkonzentration in der Angebotslösung. Boden/Lösung-Verhältnis 1:5.
Adsorbierte Radioaktivität = 100 %

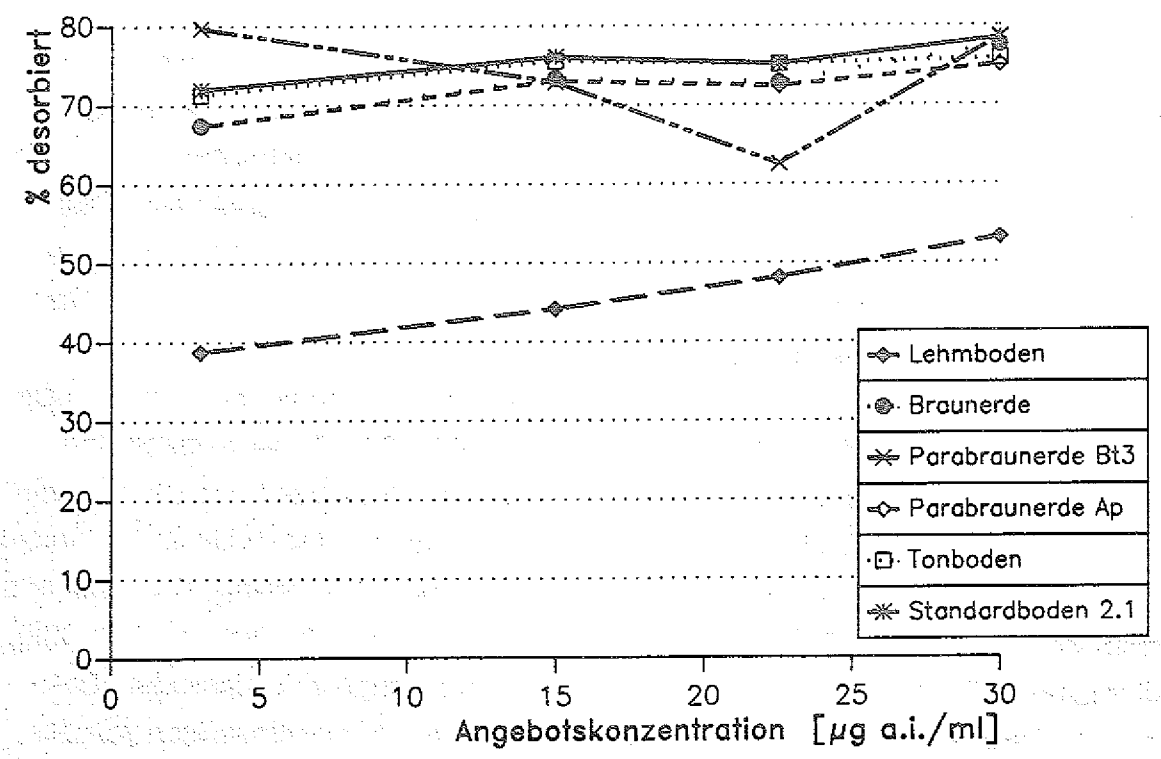
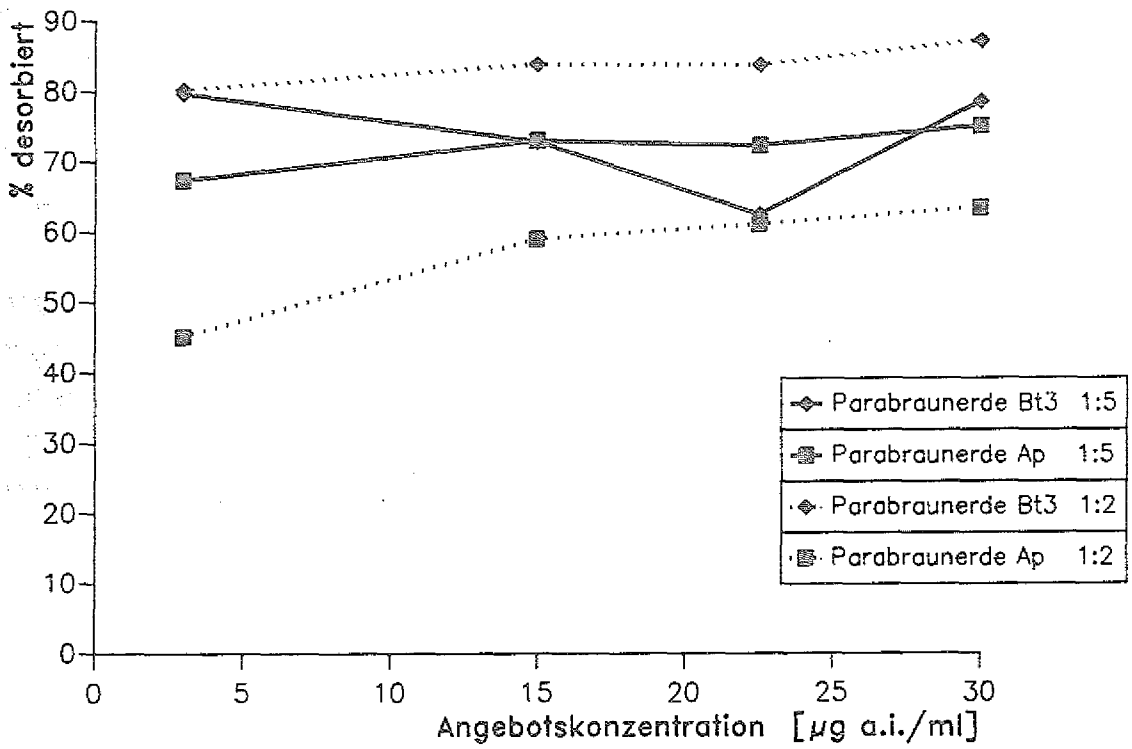
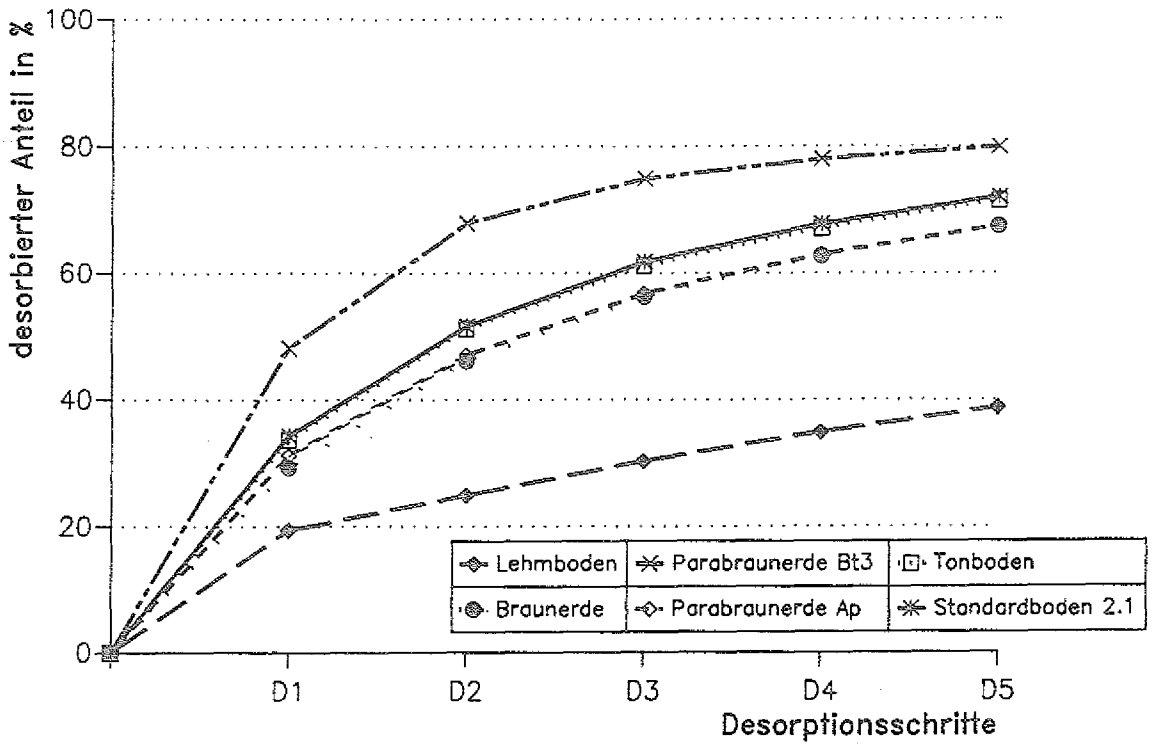


Abb. 37: Einfluß des Boden/Lösung-Verhältnisses auf die Remobilisierbarkeit von Methabenzthiazuron in fünf Desorptionszyklen.
Adsorbierte Radioaktivität = 100 %



Der zeitliche Verlauf der Desorption ist exemplarisch für die Herbizidkonzentration 3 µg a.i./ml in Abb. 38 dargestellt. Die Freisetzung der adsorbierten Rückstände erfolgte in den meisten Böden zu mehr als 2/3 mit dem ersten und zweiten Desorptionsschritt. Die Desorptions-Summenkurven flachen dann langsam ab, geben aber zu erkennen, daß selbst nach dem 5. Austausch der Lösung die Böden noch nicht erschöpfend desorbiert sind. Beim Boden/Wasser-Verhältnis von 1:2 verlaufen die Summenkurven etwas flacher in der Anfangsphase, was bedeutet, daß sich die insgesamt desorbierte Wirkstoffmenge gleichmäßiger auf die einzelnen Desorptionsschritte aufteilte, bzw. daß eine konstantere Nachlieferung aus dem Boden erfolgte (ohne Abb.).
Anhand der Veraschung von Bodenaliquoten zur ^{14}C-Bestimmung wurden nach 5maliger Desorption mittlere ^{14}C-Bodenrückstände in Höhe von 0.9 - 39.8 % der eingesetzten Radioaktivität gemessen (Tab. 52). In Abhängigkeit von der Angebotskonzentration verblieben die geringsten Rückstände mit 0.6 % der applizierten Radioaktivität im B_{t3}-Horizont der Parabraunerde und die höchsten im Lehmboden mit 60.4 % (Anhang, Tab. XIII). In den restlichen vier Böden lagen diese Werte zwischen 3.3 % und 15.8 % (Anhang, Tab. XIII). Vollständig reversibel waren damit nur die Adsorptionsvorgänge im Unterboden. Das Rückstandsniveau sank in allen Böden vergleichbar mit den Adsorptionsraten von der niedrigen (3 µg/ml) zur höchsten Herbizidkonzentration (30 µg/ml) ab (Anhang, Tab. XIII).

Abb. 38: Desorption von Methabenzthiazuron: Verlauf der Desorption von ^{14}C-Aktivität in sechs Böden bei einer Angebotskonzentration von 3 μg a.i./ml. Boden/Lösung-Verhältnis 1:5.
Adsorbierte Radioaktivität = 100 %



Im Zusatzversuch mit dem Boden/Lösung-Verhältnis 1:2 waren die Rückstände um den Faktor 2.5 - 4 höher (Tab. 52), erstaunlich hoch sogar im Parabraunerde A_p, was letztlich in diesem Boden das Ergebnis der schon erwähnten verminderten Remobilisierbarkeit der Rückstände im Zusatzversuch ist.
Die Wiederfindungsraten aller Varianten sind in Tab. XIII im Anhang aufgeführt. Sie schwanken zwischen den Extremen von 91.4 % und 105.5 % der eingesetzten ^{14}C-Aktivität und liegen im Mittel bei 96 %. Während der Versuche wurde durch Radio-DC-Analysen der Adsorptions- und Desorptionslösungen festgestellt, daß im Versuchszeitraum von ca. zwei Wochen keine Wirkstoffumsetzungen stattfanden.

4.2.4 Vergleich der Versickerungs- und Adsorptionsversuche

Wie schon in 4.1.4 (S. 101) für Metamitron beschrieben,wurden auch anhand der Versickerungsversuche mit frisch appliziertem Methabenzthiazuron Adsorptions-Verteilungskoeffizienten berechnet. Berechnungsgrundlage waren zum einen die in den Tab. I u. II (Anhang) zusammengestellten Versuchsparameter, durch die die Versuchsbedingungen für jede Bodensäule sehr exakt beschrieben werden. Zum anderen wurde aus Abb. 31 (S. 140) die

Tiefe der maximalen Wirkstoffkonzentration in den Bodensäulen und aus Tab. 48 (S. 142) die zur Auswaschung von 50 % des applizierten Wirkstoffs benötigte Wassermenge abgeleitet.

Tab. 53: Berechnung von K_d-Werten aus standardisierten Versickerungsversuchen mit Methabenzthiazuron.

Mittelwerte von zwei Aufwandmengen mit je zwei Wiederholungen.

Autor(en)	Formel	Standardbod. 2.1	Parabraunerde
Hamaker, 1975 und McCall et al., 1981	$K_d = \frac{1}{R(1-\Theta^{2/3})d_s}$	3.9	4.4
Swoboda/Thomas, 1968	$K_d = \left[\frac{v_p}{v_v} - 1\right]\frac{v_v}{W}$	695	2167
Lambert et al., 1965	$K_d = \frac{v - \alpha X_0}{\beta X_0}$	2.8	3.1

R	Verhältnis von Tiefe der maximalen Wirkstoffkonzentration [cm]/beregnete Wassermenge [cm]
Θ	Porösität = Porenanteil des Bodens (als Teil von 1)
d_s	Dichte der festen Bodenbestandteile [g/cm^3]
v_p	benötigte Wassermenge, um 50 % des applizierten Wirkstoffs aus der Bodensäule auszuwaschen [ml]
v_v	Wassersättigungsvolumen [ml]
W	Bodengewicht der Säule [g]
v	beregnete Wassermenge [ml]
X_0	Tiefe der maximalen Wirkstoffkonzentration [cm]
α	Wassersättigungsvolumen/cm der Säule [g/cm]
β	Bodengewicht/cm der Säule [g/cm]

Ebenso wie beim Metamitron sind die auf der Grundlage der "Tiefe der maximalen Wirkstoffkonzentration" berechneten K_d-Werte (2.8 und 3.9 für den Standardboden 2.1, 3.1 und 4.4 für die Parabraunerde; Tab. 53) nahezu identisch mit den entsprechenden mittleren Verteilungskoeffizienten von 3.3 (Standardboden 2.1) und 4.0/4.5 (Parabraunerde) aus den Adsorptionsstudien (Tab. 52, S. 149; Anhang, Tab. XII). Noch krasser als schon in 4.1.4 für Metamitron dargestellt, fallen dagegen die K_d-Werte nach SWOBODA und

THOMAS (1968) aus dem Rahmen. Sie erreichten im Standardboden 2.1 den Wert 695 und in der Parabraunerde einen Wert von 2167. Ursache ist vermutlich wiederum ein unverhältnismäßig großer Fehler bei der Extrapolation der Sickerwasserausträge auf 50 % der applizierten Wirkstoffmenge (vergl. 4.1.4). So erreichten im Standardboden 2.1 die ^{14}C-Gehalte im Sickerwasser nur 0.02 - 0.04 % und in der Parabraunerde nur 0.01 % der eingesetzten ^{14}C-Aktivität (Tab. 48, S. 142). Bei den MBT-Perkolationsversuchen wurden die ^{14}C-Austräge hochgerechnet, da keine Wirkstoffanalysen durchgeführt worden sind.

5. DISKUSSION

5.1 Langzeitverhalten von ^{14}C-Rückständen im System Boden/Pflanze

5.1.1 Abbau, Mineralisierung und Bindung

Die ^{14}C-Mineralisation in den Nachbaujahren von 1986-1988 lag bei beiden Wirkstoffen mit 2-6 % der applizierten Radioaktivität bzw. 5-15 % der Gesamtrückstände des Vorjahres immer höher als die jährliche Mineralisierungsrate der duchschnittlichen organischen Substanz, die in gemäßigten Klimaten auf Ackerstandorten wie der Parabraunerde etwa 1-2 % beträgt (JENKINSON und RAYNER, 1977; OBERLÄNDER und ROTH, 1980). Eine ähnliche Entwicklung ist auch aus Langzeitversuchen mit ^{14}C-markiertem Monolinuron (SOTIRIOU und KLEIN, 1981; SÜSS, 1978), Buturon (CONSTENLA et al., 1984) sowie mit Aldrin und Kepone (SCHEUNERT, 1981) bekannt. Ein Teil der ^{14}C-Rückstände befindet sich offensichtlich noch im labilen Kohlenstoffpool des Bodens bzw. liegt in Bindungsformen vor, die für Mikroorganismen leichter zugänglich sind, als die am Ende des Humifizierungsprozesses gebildeten stabilen Huminstoffe (HAIDER und MARTIN, 1979; MARTIN und HAIDER, 1971 u. 1986; SAUERBECK und FÜHR, 1970). Nach HAIDER und MARTIN (1979) unterliegen Huminstoffe einem mehrfachen Ab- und Umbau, ehe die stabilen Polymere entstehen, die dem Dauerhumus zuzurechnen sind. Deshalb unterliegen Wirkstoffrückstände langfristig auch nach Einbau oder Inkorporation in reaktionsfreudige Humuszwischenstufen weiteren Abbau- und Mineralisierungsprozessen. Hier zeigt sich eine deutliche Parallele zum Mineralisierungsverhalten von natürlicher organischer Substanz. Langjährige Feldversuche mit gleichmäßig ^{14}C-markierten Pflanzenrückständen zeigten, daß der ^{14}C-Kohlenstoff auch nach 8-20 Jahren Verweilzeit im Boden immer noch leichter abbaubar war als der Bodenhumus (JENKINSON und RAYNER, 1977; SÖRENSEN, 1974 u. 1987). Nur langfristig wird sich die Mineralisierung der ^{14}C-Rückstände asymptotisch derjenigen der organischen Substanz im Boden annähern. Die Prozesse, die zur Humusbildung führen und denen alle organischen Verbindungen im Boden ausgesetzt sind - auch Xenobiotica -, werden ausführlich von HAIDER und MARTIN (1979) und MARTIN und HAIDER (1986) dargestellt.
Bei den Lysimetern dürfte in den Nachbaujahren bei beiden Substanzen ausschließlich $^{14}CO_2$-Mineralisierung zur Abnahme der radioaktiven Rückstände beigetragen haben, da die ^{14}C-Rückstände in den Krumenboden eingearbeitet waren. Die Pflanzenaufnahme und Auswaschung von ^{14}C-Aktivität mit dem Sickerwasser war jeweils vernachlässigbar gering (s. 4.1.1.1 und 4.2.1.1 sowie 4.4.1.1.2.4 und 4.2.1.2.5).

Der weitgehend vollständige Abbau von Metamitron war schon durch die Bodenanalysen von 1983 gezeigt worden, wo zum Zeitpunkt der Zuckerrübenernte gaschromatographisch

(GC) weder Wirkstoff noch sein Haupmetabolit Desamino-Metamitron im organischen Extrakt nachgewiesen werden konnten (KUBIAK, 1986). Die in den Proben von 1984 und 1985 durch Radio-DC als Metamitron und Desamino-Metamitron cochromatographisch charakterisierten, geringen ^{14}C-Anteile (Tab. 17, S. 66) können nur durch die um eine Zehnerpotenz geringere Nachweisgrenze der Radio-DC (0.001 mg/kg, Tab. 10a, S. 48) im Vergleich zur GC (0.01 mg/kg, KUBIAK, 1986) erklärt werden.

Beim MBT-Versuch wurden zum Zeitpunkt der Winterweizenernte (133 Tage nach Applikation, Tab. 6, S. 26) Wirkstoff- und Metabolitenrückstände in Höhe von durchschnittlich 33 % der applizierten Wirkstoffmenge aus dem Boden extrahiert (KUBIAK, 1986). Im Vergleich zur ^{14}C-Gesamtsituation erfolgte bis zur nächsten Probenahme im April 1985 noch eine überproportional starke Reduktion der extrahierbaren MBT-Rückstände auf etwa 3 % der eingesetzten Wirkstoffmenge (Abb. 26, S. 122). Trotz wesentlich geringerer ^{14}C-Verluste aus dem Lysimeterboden wurde also ein starker Rückgang der analytisch faßbaren Wirkstoffrückstände beobachtet. Ein Teil der Wirkstoffrückstände ist möglicherweise über Winter in eine stabilere Bindung übergegangen, während ein anderer Teil aufgrund suboptimaler Lebensbedingungen für die Mikroorganismen nur einem Teilabbau unterlag, wobei dann die Reaktion der entstehenden Metaboliten mit den Bodenbestandteilen zur Bildung gebundener Rückstände führte.
Bei beiden Wirkstoffen waren im Krumenboden im Fall des Metamitron von 1984-1985 und beim Methabenzthiazuron von 1985-1987 jeweils gleichbleibend kleine Mengen an unverändertem Wirkstoff und des Hauptmetaboliten mit organischen Lösungsmitteln extrahierbar (Tab. 17 u. 38, S. 66 u. 120). Beim Metamitron und Desamino-Metamitron waren es jeweils 0.25 % der applizierten Radioaktivität und beim Methabenzthiazuron und Desmethyl-Methabenzthiazuron ca. 3 % bzw. 0.5 %, die in der Radio-DC mit den entsprechenden, cochromatographierten Referenzsubstanzen Übereinstimmung zeigten. Es ist ziemlich unwahrscheinlich, daß diese geringen Rückstandsmengen über die ganzen Monate bzw. Jahre im Boden nur adsorbiert gewesen sind, ohne Desorptionsvorgängen und dadurch einem weiteren Abbau ausgesetzt gewesen zu sein. Darum ist zu vermuten, daß diese Wirkstoffrückstände fixiert oder durch Humusstoffe maskiert waren und durch Einwirkung der Lösungsmittel die Bindungsstrukturen verändert und die Rückstände freigesetzt wurden.
Die DT_{50}-Zeiten beider Wirkstoffe im Inkubationsversuch (Metamitron: duchschnittlich 20 Tage, Methabenzthiazuron: 125 Tage in Parabraunerde und 215 Tage im Sandboden) liegen im Bereich der in der Literatur berichteten Werte (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1976 u. 1980; JARCZYK, 1976; KUBIAK, 1986; PESTEMER, 1984 u. 1988; WALKER und EAGLE, 1983).

Die graphische Darstellung zur Verteilung der ^{14}C-Gesamtrückstände aus der MAT-Appli-

kation im Boden zeigt (Abb. 6, S. 62), daß der insgesamt extrahierbare Anteil am Ende der ersten Vegetationsperiode (Oktober 1983, 160 Tage nach Applikation) durchschnittlich ca. 5 % der applizierten Radioaktivität repräsentierte, 1984 und 1985 jedoch nur noch 1.5 % betrug. Im August 1984, 472 Tage nach Applikation (Tab. 6, S. 26), war im Boden ein Gleichgewichtszustand erreicht, der bei den nachfolgenden Probenahmen keinen deutlichen Veränderungen mehr unterlag (Abb. 6, S. 62). Die Einbindung der Rückstände in die organische Substanz des Bodens erfolgte unter Freilandbedingungen deutlich schneller als im Inkubationsversuch (Tab. 23, S. 78) und bestätigt die Beobachtung, daß die Bildung von nicht extrahierbaren (gebundenen) Rückständen mit steigender Intensität der mikrobiellen Umsetzung eines Wirkstoffs zunimmt (HAIDER, 1985; LICHTENSTEIN, 1980; ROBERTS, 1984; SOMASUNDARAM et al., 1987). Aus den ^{14}C-Verlusten in den Nachbaujahren geht aber hervor (Abb. 4, S. 60), daß die radioaktiven Rückstände trotz der geringen Extrahierbarkeit (Tab. 16, S. 64) offenbar nicht fixiert oder in die organische Masse eingebaut, sondern stark an Bodenbestandteile adsorbiert waren und für einen mikrobiellen Abbau zugänglich blieben.
Für die ^{14}C-Rückstände aus der MBT-Applikation war die gesamte Situation sehr ähnlich, wobei die Equilibrierung zwischen extrahierbarer und gebundener ^{14}C-Aktivität ein halbes Jahr länger dauerte als beim Metamitron (Abb. 25, S. 119). Auch aus den Extraktionsergebnissen des Inkubationsversuchs (Tab. 46, S. 137) und aus Analysen von FÜHR et al. (1977) ist ersichtlich, daß bei hohen extrahierbaren Wirkstoffrückständen nur langsam gebundene Rückstände gebildet werden.
Im Anwendungsjahr (1984) wie auch in allen Folgejahren repräsentieren die extrahierten Rückstände überwiegend Methabenzthiazuron und in sehr geringer Menge Desmethyl-Methabenzthiazuron (Abb. 26, S. 122; Anhang, Tab. X).

Die für die Markierungspositionen von Metamitron und Methabenzthiazuron festgestellte gute Übereinstimmung des Anteils der gebundenen Rückstände an der ^{14}C-Restaktivität im Boden und der relativen Verteilung der gebundenen ^{14}C-Aktivität auf Fulvo- und Huminsäuren sowie Humin ist in keinem Fall zu verallgemeinern (Tab. 16 u. 37, S. 64 u. 117). Diese Größen sind wirkstoffabhängig (KHAN, 1982; KLEIN und SCHEUNERT, 1978; ROBERTS, 1984) und werden zudem durch das gewählte Extraktionverfahren modifiziert (KLOSKOWSKI und FÜHR, 1984; CRAIGMILL et al., 1990). In vielen Fällen aber zeigte sich, daß auf den Huminpool der größte Anteil der nicht extrahierbaren ^{14}C-Rückstände entfällt (KHAN, 1982). Bei den meisten von KLEIN und SCHEUNERT (1978) unter Freilandbedingungen getesteten Substanzen nahm die Fraktion der nicht extrahierbaren Rückstände von der ersten zur zweiten Vegetationsperiode noch mehr oder weniger stark zu, vergleichbar mit der Situation beim Methabenzthiazuron (Abb. 26, S. 122). Eine relativ gute Übereinstimmung ergibt sich beispielweise mit der Rückstandssituation von [Ring-^{14}C]-Buturon 6.5 Jahre nach der Applikation: je ca. 14 % der Restaktivität im Boden befanden

sich in Fulvo- und Huminsäuren, 45-55 % im Humin, bei insgesamt 72-80 % gebundenen ^{14}C-Rückständen (CONSTENLA et al., 1984). In einem anderen Beispiel mit [^{14}C]Aldrin waren dagegen nach 5jähriger Freilandexposition der Rückstände nur ca. 25 % der Restaktivität nicht extrahierbar und ein großer Teil der extrahierbaren Radioaktivität (ca. 65 %) repräsentierte zudem unveränderten Wirkstoff und Metaboliten (KLEIN und SCHEUNERT, 1978).
Die Ergebnisse aus den hier vorgestellten und den bisher vorliegenden Langzeitversuchen zeigen insgesamt, daß die Hauptverluste an Kohlenstoff aus Wirkstoffstrukturen aus dem Boden in den ersten beiden Vegetationsperioden auftreten (CONSTENLA et al., 1984; FREITAG et al., 1984; SCHEUNERT, 1981; SOTIRIOU und KLEIN, 1981; SÜSS, 1978). Auf dem dann erreichten Rückstandsniveau gehen die jährlichen Mineralisierungsraten deutlich zurück und liegen im Bereich von 1-6 % der applizierten Radioaktivität (SCHEUNERT, 1981; SOTIRIOU und KLEIN, 1981; SÜSS, 1978). SCHEUNERT (1981) und CONSTENLA et al. (1984) charakterisieren dieses wirkstoff-einheitliche Verhalten grob durch einen Zwei-Phasen-Prozess, bei dem hohe Verluste aus dem System in der ersten Phase schnell übergehen in geringe Verluste während der zweiten Phase. In diesem Punkt läßt sich wieder eine Parallele zum Rückstandsverhalten von natürlichen organischen Substanzen ziehen, für die in langjährigen Feldversuchen mit ^{14}C-markiertem Stroh, Stallmist und Gründünger eine sehr ähnliche Entwicklung beobachtet wurde (OBERLÄNDER und ROTH, 1980; JENKINSON, 1977; SAUERBECK und JOHNEN, 1974; SÖRENSEN, 1972), die gut durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden konnte. D.h. der Übergang zwischen Anfangs- und zweiter Umsetzungsphase verläuft sanfter, was mit der Uniformmarkierung der aus einer großen stofflichen Vielfalt zusammengesetzten organischen Dünger im Vergleich zur spezifischen ^{14}C-Markierung der Pflanzenschutzwirkstoffe zu erklären ist.
Aus der Umsetzungsgeschwindigkeit der organischen Materialien schlossen SAUERBECK und JOHNEN (1974) und SAUERBECK und GONZALEZ (1977) ebenfalls auf einen zweiphasigen, und bei sehr langfristiger Betrachtung gar auf einen dreiphasigen Prozeß der Humifizierung von organischer Substanz. Diese Versuche zeigten ausnahmslos, daß der markierte Kohlenstoff dieser Substanzen auch nach 10-20 Jahren nicht vollständig mineralisiert wird, sondern daß vielmehr ein beträchtlicher Teil davon langfristig im Boden verbleibt, und zwar in Form schwerzersetzlicher Rückstände oder in Form mikrobieller Umwandlungsprodukte (HAIDER und MARTIN, 1979; MARTIN und HAIDER, 1986; JENKINSON, 1971; SAUERBECK, 1968; SAUERBECK und JOHNEN, 1974; SÖRENSEN, 1972). Bei Pflanzenschutzmittelrückständen kann es sich dabei auch noch um sehr stabile Grundbausteine der Wirkstoffe handeln, wie Aniline, Chloraniline, Catechole, Chlorcatechole und Phenole, aber auch komplexere Metaboliten. Das belegen zum Beispiel 5-12 jährige Untersuchungen mit ^{14}C-markiertem Atrazin (CAPRIEL und HAISCH, 1983b), Buturon (CONSTENLA et al., 1984; REIML et al., 1989), Aldrin (KLEIN und SCHEUNERT, 1978; SCHEUNERT et al., 1987) und Quintozen (SCHEUNERT et al., 1987).

Die Höhe der ^{14}C-Verluste (Niveau nach ca. 2 Jahren), die Verteilung der im Boden verbleibenden ^{14}C-Aktivität auf die Bodenkohlenstoffpools und ihre Veränderung während der Jahre sowie die Extrahierbarkeit der Rückstände (Sorption , Bindung und Einbau) sind jeweils stark wirkstoffabhängige Größen, die weiterhin von der Reaktivität des markierten Strukturelements im Wirkstoff (Markierungsposition) und den Bodeneigenschaften mitbestimmt werden (HAIDER und MARTIN, 1981; MARTIN und HAIDER, 1986; MARTIN et al., 1974, 1980 u. 1982; ROBERTS, 1984; STOTT et al., 1983).
Im Zusammenhang mit dem langfristigen Umsetzungsverhalten von Pflanzenschutzmittelrückständen in Böden erscheint noch bemerkenswert, daß der Abbau von markiertem Pflanzenmaterial (Umsetzungsgeschwindigkeit und ^{14}C-Rückstandsniveau) trotz unterschiedlicher Standortbedingungen (Deutschland, England, Dänemark und Österreich) langfristig sehr ähnlich verlief und nur in der Anfangsphase Unterschiede in der Umsetzungsgeschwindigkeit - z. B. in Folge von Kulturmaßnahmen - auftraten, die sich dann langfristig wieder ausglichen (OBERLÄNDER und ROTH, 1980; SAUERBECK und FÜHR, 1970; SAUERBECK und GONZALEZ, 1977; SAUERBECK und JOHNEN, 1974, SÖRENSEN, 1987). Die Übertragbarkeit dieses beachtenswerten Ergebnisses auf Pflanzenschutzmittelrückstände wäre in vergleichenden Langzeituntersuchungen herauszufinden. Eine Bestätigung des Resultats ist durchaus denkbar oder erscheint sogar wahrscheinlich, da der Bodenhumus als das bestimmende Reaktionsmedium für die Rückstände auf Ackerstandorten der gemäßigten Klimazone nicht allzugroße Unterschiede aufweisen wird, was Menge, chemische Zusammensetzung und Umsetzungsgrad betrifft.

Zwischen den 0.5 m^2-Lysimetern mit ungestörtem Bodenkern und den 1 m^2-Lysimetern mit 45 cm eingefülltem Krumenboden (Tab. 4a u. b, S. 24) bestand hinsichtlich der Prozesse Mineralisierung, Abbau und Bindung der ^{14}C-Rückstände in den Nachbaujahren kein Unterschied. Nur die Pflanzenerträge lagen unter dem Durchschnitt. Das unterstreicht die Brauchbarkeit der sehr viel einfacher zu gewinnenden und zu handhabenden eingefüllten Lysimeter, wenn es nur um die Untersuchung der Prozesse im Oberboden geht. In extrem trockenen Jahren sind allerdings in relativ flachen (ca. 50 cm) Lysimetern aufgrund der dann häufig notwendigen, wachstumserhaltenden Beregnung Abweichungen denkbar.

5.1.2 Einfluß der organischen Düngung auf Abbau, Mineralisierung und Bindung

Statistisch hatte die Stroh- und Zuckerrübenblattdüngung (+S-Varianten) weder einen Einfluß auf die jährliche Mineralisierungsrate (Tab. 15 u. 36, S. 58 u. 112) oder die Höhe der extrahierbaren Wirkstoffrückstände (Tab. 17 u. 38, S. 66 u. 120) noch auf die ^{14}C-Verteilung zwischen den Kohlenstofffraktionen des Bodens (Tab. 16 u. 37, S. 64 u. 117), da die Streuung zwischen den Lysimetern vorhandene Tendenzen überlagerte. Bei der Probenahme 1985, nach der ersten organischen Düngung vom Herbst 1984, wurden bei den MAT-Lysimetern im Mittel der +S-Varianten höhere Mineralisierungsverluste

festgestellt, während bei den MBT-Lysimetern im Mittel geringere ^{14}C-Verluste gemessen wurden (KUBIAK, unveröffentlicht). In den Folgejahren 1986-1988 blieben diese Unterschiede bestehen, ohne durch die weiteren Düngungstermine (Einarbeitung der Ernterückstände jeweils im Herbst) verstärkt zu werden (Tab. 15, S. 58). Beim Metamitron wurden daneben 1985 in den +S-Teilflächen der Lysimeter tendenziell etwas geringere Wirkstoffkonzentrationen gemessen (Tab. 17, S. 66). Dies wurde jedoch nicht für die extrahierbaren MBT-Rückstände beobachtet. Insgesamt sind die Auswirkungen der organischen Düngung nur sehr schwach und vor allem uneinheitlich.

Es ist von grundsätzlicher Bedeutung, wann die organische Substanz dem behandelten Boden zugesetzt wird und über welchen Zeitraum man die Auswirkungen mißt. Allgemein erhöht die Zufuhr einer leicht zersetzlichen Kohlenstoffquelle die Umsetzungs- und Mineralisierungsgeschwindigkeit von Pflanzenschutzmittelrückständen durch Anregung der mikrobiellen Tätigkeit, wenn sie zeitgleich mit der Wirkstoffapplikation erfolgt (AZAM et al., 1988; BURAUEL und FÜHR, 1988; CHENG et al., 1975; DUAH-YENTUMI und KUWATSUKA, 1980; HURLE, 1982). In Abhängigkeit von der Art des eingesetzten Düngers können die Metabolisierung und Mineralisation aber auch gehemmt werden (DOYLE et al., 1978; LICHTENSTEIN et al., 1982; SOMASUNDARAM et al., 1987). Die Bildung von gebundenen Rückständen durch Zufuhr organischer Substanz war entweder unberührt (SEIBERT et al., 1982; SOMASUNDARAM et al., 1987) oder wurde gefördert (AZAM et al., 1988; DUAH-YENTUMI und KUWATSUKA, 1980; LICHTENSTEIN et al., 1982; SOMASUNDARAM et al., 1987). In Experimenten von AZAM et al. (1988) mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron wurde die $^{14}CO_2$-Mineralisation durch eine Strohdüngung zum Zeitpunkt der Wirkstoffapplikation beinahe verdoppelt. Die Strohdüngung förderte außerdem den Abbau von Methabenzthiazuron signifikant: Sowohl im organischen Bodenextrakt als auch im organischen Extrakt der Fulvosäurefraktion erhöhten sich die Metabolitengehalte und reduzierten sich deutlich die Wirkstoffgehalte. Schließlich erhöhte die Strohdüngung signifikant die Einbindung von ^{14}C-Rückständen in den Huminsäure- und Huminpool, während gleichzeitig der extrahierbare ^{14}C-Anteil signifikant abnahm. Die ^{14}C-Aktivität in den Fulvosäuren veränderte sich nicht (AZAM et al., 1988).
Unter Praxisbedingungen sind diese hier diskutierten Versuche von geringer Relevanz, da die gleichzeitige Anwendung von Pflanzenschutzmitteln und Ausbringung von organischen Düngemitteln im Ackerbau nur eine untergeordnete Bedeutung haben (Gülleanwendung in Mais und mit Schleppschläuchen in Getreide, Herbstanwendung von Pflanzenschutzmitteln auf den gepflügten Boden). Zu den Zeiten im Sommer, Herbst und Winter, wo normalerweise Ernterückstände, Gründünger und Wirtschaftsdünger in den Boden eingebracht werden, befinden sich im Boden nur noch die gealterten und zum großen Teil schon stabilisierten Rückstände aus Pflanzenschutzanwendungen, die sich in ihrem Abbauverhalten deutlich vom frisch applizierten Wirkstoff unterscheiden.

RACKE und LICHTENSTEIN (1985) beobachteten durch Zugabe von Rindergülle einen signifikanten Mineralisierungsschub aus gebundenen Rückständen von 5 Wochen gealtertem [^{14}C]Parathion, während die Mineralisierung von 7 Wochen alten, gebundenen Rückständen von [^{14}C]Methyl-Parathion durch Klärschlamm unbeeinflußt blieb und durch Rindergülle sogar gehemmt wurde, bei beiden Düngern jedoch die extrahierbare Radioaktivität signifikant zunahm (GERSTL und HELLING, 1985). Bei beiden Versuchen ist eine Beeinflussung der Ergebnisse durch die Extraktion des Bodens vor der Inkubation mit Gülle oder Klärschlamm nicht auszuschließen.
Erfolgt die Zufuhr von organischen Düngern nach Alterung der Wirkstoffrückstände - dieser Fall ist nur wenig untersucht worden -, ist nur kurzfristig eine erhöhte Mineralisierungsrate zu erwarten, die sich in der Gesamtentwicklung, wenn überhaupt, nur minimal bemerkbar macht (HAIDER und MARTIN, 1981; HEITMANN-WEBER, 1991). Dieser Effekt wird zudem mit zunehmendem Alter der Rückstände schwächer (HAIDER und MARTIN, 1981; SÖRENSEN, 1974). Nach der Beendigung von Pflanzenversuchen mit [^{14}C]2,4-D stimulierte die Umsetzung der Wurzelreste im Boden nur sehr kurzfristig die Mineralisierungsgeschwindigkeit der im Boden verbliebenen ^{14}C-Rückstände (SEIBERT et al., 1982), hatte aber auf die Höhe der $^{14}CO_2$-Gesamtentwicklung keinen Einfluß. Höchstwahrscheinlich ist nur der gut zugängliche Teil der Rückstände von einer erhöhten mikrobiellen Tätigkeit betroffen, der auch ohne eine solche Anregung langfristig bevorzugt umgesetzt wird.
Wie bereits dargestellt, scheinen im Vergleich zum älteren Bodenhumus auch die nach 5-20 Jahren im Boden vorliegenden humifizierten Reste ^{14}C-markierter organischer Dünger bzw. Pflanzenschutzmittel noch relativ instabil zu sein. Auf diese Weise läßt sich der begrenzte Effekt pflanzlicher Rückstände auf den Humusgehalt bzw. die ^{14}C-Gesamtrückstände erklären. Aber nach Ansicht von JENKINSON (1971) ist die Anfälligkeit von gebundenen Rückständen (im übertragenen Sinn) für Abbau und Umwandlung in erster Linie von ihrer physikalisch-chemischen Struktur abhängig und sehr viel weniger vom Vorhandensein leicht zersetzlicher C-Strukturen als energie-liefernde Quellen für die Mikroorganismen.

Da in den Lysimeterversuchen als Folge der Einarbeitung von Ernterückständen nur vereinzelt Tendenzen sichtbar wurden (Höhe der ^{14}C-Gesamtrückstände), scheinen Spekulationen über die möglichen Ursachen wenig sinnvoll. Sowohl eine abbaufördernde Wirkung der ersten Strohdüngung (1984) wie im Fall des Metamitron, als auch eine mineralisierungshemmende Wirkung, die beim Methabenzthiazuron beobachtet wurde, sind denkbar und plausibel zu erklären. Einheitlich ist jedoch festzustellen, daß die Ernterückstände in den folgenden Jahren (1986-1988) keinen gesicherten Einfluß mehr ausübten und damit die Beobachtungen von HAIDER und MARTIN (1981) und HEITMANN-WEBER (1991) bestätigen.

HURLE und RADEMACHER (1970) stellten in einem Lehmboden fest, der gealterte DNOC-Rückstände enthielt, daß ein kleiner verbleibender Rest (<0.01 mg/kg Boden) auch durch Zusatz leicht zersetzbarer organischer Substanz nicht entfernt werden konnte, obwohl ein derartiger Zusatz bei größeren DNOC-Mengen zu einem beschleunigten Abbau führte. Hier ist eine Parallele mit der in Abb. 26 (S. 122) und Tab. 17 (S. 66) dargestellten Rückstandssituation von Metamitron und Methabenzthiazuron zu sehen. Auch hier zeigte die organische Düngung zumindest keine signifikante Wirkung. Offensichtlich waren diese Spuren für Mikroorganismen nicht-verfügbar gebunden, obwohl sie noch durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln wieder zu gewinnen waren.

5.1.3 Verfügbarkeit der gealterten Rückstände

Bei der Herabsetzung der Verfügbarkeit von Rückständen im Boden greifen verschiedene Vorgänge ineinander, die besonders von den chemisch-physikalischen Eigenschaften bzw. der Reaktivität eines Wirkstoffs/Metaboliten abhängen.

1. Durch die regelmäßige Bodenbearbeitung und durch natürliche Verlagerung (Diffusion und Massenfluß) kommt es zu einer Verteilung der in der Regel zunächst oberflächennah verbliebenen Rückstände im gesamten Bearbeitungshorizont (Abb. 7 u. 27; S. 67 u. 125) und infolgedessen zu einer beträchtlichen Konzentrationsabnahme je Einheit Boden sowie für eine Reihe von Wirkstoffen zu einer relativ stärkeren Sorption. In gleicher Weise gehen die Rückstände in der Bodenlösung stark zurück, was schließlich geringeren Abbau/Mineralisierung, aber auch geringere Verfügbarkeit für die Pflanzenwurzeln bedeutet.

2. Mit zunehmender Verweilzeit im Boden unterliegen die Wirkstoffrückstände auch fortschreitenden Transformationsvorgängen, mit denen weitere Inaktivierungsmechanismen verbunden sind (ALEXANDER, 1965).

- Es erfolgt eine weitere Metabolisierung von Wirkstoff und Metaboliten, so daß Intermediärprodukte entstehen können, die ihrerseits aufgrund ihrer Reaktivität stärker als der Wirkstoff bzw. andere vorausgegangene Abbauprodukte sorbiert werden (BARTHA et al., 1983; KATAN und LICHTENSTEIN, 1977; STOTT et al., 1983).
- Wirkstoff und Metaboliten werden an die organische Substanz fixiert, ohne dabei eine weitere chemische Veränderung zu erfahren. Durch mikrobiellen Abbau des Humus können sie wieder freigesetzt werden (KHAN, 1982; RACKE und LICHTENSTEIN, 1985; ROBERTS, 1984; SAXENA und BARTHA, 1983; STEVENSON, 1976).
- Es kommt zu einem Umbau der Rückstände zu bzw. Einbau in bodeneigene organische Verbindungen, die ihrerseits stabiler sind als die Verbindungen oder Fragmente, aus denen sie entstanden sind (MARTIN und HAIDER, 1971). Es handelt sich bei diesen Umbauprozessen um Humifizierungsvorgänge, denen alle dem Boden zugeführte organische Substanz unterliegt (HAIDER und MARTIN, 1979; JENKINSON, 1971; SAUERBECK und FÜHR, 1970).

3. Durch mikrobielle Tätigkeit werden Rückstände bis zum CO_2 mineralisiert und damit ihre absolute Menge im Boden reduziert.
Durch die genannten Abläufe werden Rückstände mit zunehmender Verweilzeit im Boden aus der Bodenlösung entzogen oder aus einer schwachen in eine stärkere Bindung überführt bis hin zur Immobilisierung.

Trotz unterschiedlicher Versuchsbedingungen waren sowohl bei Metamitron als auch bei Methabenzthiazuron ab 1984 ca. 85-90 % der jeweils noch im Boden vorhandenen Radioaktivität an die organische Bodensubstanz gebunden (Abb. 6 u. 25, S. 62 u. 119), wobei die Hälfte bis zwei Drittel im Na-pyrophosphat-unlöslichen Humin verblieben. Damit stellen die gebundenen Rückstände für beide Substanzen langfristig den einzigen quantitativ bedeutsamen Rückstand überhaupt dar. Die Bedeutung der gealterten und hier besonders der gebundenen Rückstände und ihre Bioverfügbarkeit wurde in Arbeiten von BARTHA et al. (1983), FÜHR (1983 u. 1987), FÜHR et al. (1985), KHAN (1982) und LICHTENSTEIN (1980) ausführlich behandelt. Speziell für die Wirkstoffe Metamitron und Methabenzthiazuron wurden diese Fragen experimentell intensiv von FÜHR und MITTELSTAEDT (1980), KLOSKOWSKI und FÜHR (1987a u. b, 1988), KLOSKOWSKI et al. (1987) und MITTELSTAEDT und FÜHR (1981) bearbeitet und dabei die vernachlässigbar geringe Bedeutung der Rückstände im Boden für eine wirkliche Rückstandsbelastung einer Folgekultur herausgestellt. Diese Beurteilung wurde in den Langzeitversuchen voll bestätigt (s. 5.1.5).

Besonders die Frage der Identität der gebundenen Rückstände ist von größter Bedeutung für ihre Bewertung. Die im Inkubationsversuch (Tab. 24, S. 80) und Versickerungsversuch (Tab. 26 u. 27, S. 90 u. 92) mit Metamitron innerhalb kurzer Zeit entstandenen, zahlreichen Spaltprodukte lassen vermuten, daß durch sehr rasche und intensive Metabolisierung des Wirkstoffs nicht der unveränderte Wirkstoff, sondern Abbau- und mikrobielle Umwandlungsprodukte, bis hin zum mikrobiell reassimilierten $^{14}CO_2$, den Pool der gebundenen ^{14}C-Rückstände bilden. Durch seine relativ hohe Verfügbarkeit, die z. B. im Versickerungsversuch an den geringen ^{14}C-Rückständen in der 0-4 cm-Applikationsschicht am Tag 0 nach Beregnung deutlich wird (Abb. 12, S. 83), wird der Abbau noch unterstützt. Neben dem Abbau über Desamino-Metamitron (ENGELHARDT und WALLNÖFER, 1978; Anhang, Tab. XIV, Verbdg. II) sehen ENGELHARDT et al. (1982) und SPITELLER (1987) einen weiteren mikrobiell gesteuerten Abbauweg darin, daß Metamitron zum Phenylessigsäure-Derivat (Anhang, Tab. XIV, Verbdg. III) und nachfolgend zur Phenylglyoxylsäure (Verbdg. IV) gespalten wird. Beide Spaltprodukte waren aus einem Flüssigkulturversuch mit *Arthrobacter sp.* DSM 20389 (ENGELHARDT et al., 1982) bekannt und konnten auch im Inkubationsversuch mittels Radio-DC charakterisiert werden (Tab. 24, S.), die Phenylglyoxylsäure jedoch nur qualitativ. Der weitere Abbau durch Abspaltung von CO_2 führt zur

Benzoesäure (Verbdg. VII), die dann weiter mineralisiert wird. Aber auch die Entstehung des Phenols oder Phenyls ist möglich. Phenole und Phenylreste gehören im Boden zu den Grundbausteinen stabiler Humussubstanzen. Sie polymerisieren oder werden mikrobiell mit bestehenden Humusstoffen verknüpft und können so zur Entstehung von gebundenen Rückständen beitragen (MARTIN und HAIDER, 1980). Die Mineralisierung des Phenyl-Kohlenstoffs (Abb. 10, S. 77) zeigt aber, daß auch die Assimilation von Radiokohlenstoff in mikrobielle Umsetzungsprodukte sehr wahrscheinlich ist. Im Gegensatz zum Methabenzthiazuron konnten bislang weder Wirkstoff noch Metaboliten in der Fulvosäurefraktion nachgewiesen werden (KLOSKOWSKI und FÜHR, 1987a).

Nach den vorliegenden Ergebnissen wird Methabenzthiazuron im Boden höchstwahrscheinlich durch starke, physikalische Adsorptionsvorgänge im Boden festgelegt und weniger durch chemische Bindung an die organische Substanz (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1980; FÜHR et al., 1977; SCHMIDT, 1972). Anschließend wird der Wirkstoff nur langsam wieder freigesetzt. Die eigenen Ergebnisse aus den "aged leaching"-Versuchen bestätigen diese Annahmen voll, da der Wirkstoff einerseits im Beregnungsversuch quantitativ in den oberen 6 cm des Sandbodens und der Parabraunerde verblieben ist (Abb. 31, S. 140), und andererseits im Inkubationsversuch 50-75 % des applizierten Wirkstoffs in unveränderter Form aus dem Boden extrahiert werden konnten (Tab. 47, S. 138). Die starke Sorption wird außerdem bestätigt durch die geringe Pflanzenaufnahme in verschiedenen Studien zur Bioverfügbarkeit von frisch appliziertem und gealtertem Wirkstoff (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1980; KLOSKOWSKI und FÜHR, 1987b). Dagegen vermitteln Desorptionsversuche mit nicht-gealtertem (Abb. 38, S. 153;Tab. 52, S. 149) und gealtertem Wirkstoff (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1980; FÜHR et al., 1977; PESTEMER und AUSPURG, 1987; PESTEMER und MALKOMES, 1981), daß die Verbindung nur leicht sorbiert wird und mit wäßriger Lösung selbst nach Alterung 5-50 % der Gesamtwirkstoffrückstände vom Sorptionskomplex freigesetzt werden können. Aufgrund der minimalen Verlagerung des [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron im Anwendungsjahr (1984) sowohl im Feld als auch in den Lysimetern und der Übereinstimmung mit Versickerungsversuchen (JARCZYK, 1972a; KUBIAK, 1986; SCHMIDT, 1978) scheinen Schüttelversuche ein unrealistisches Bild von der Verfügbarkeit bzw. Bindungsstärke des Wirkstoffs im Boden zu vermitteln. Außerdem sollte man eine schnellere Metabolisierung erwarten können, wenn der Wirkstoff tatsächlich so gut verfügbar ist, wobei für den Wirkstoff keine inhärent schwache Abbaubarkeit angenommen wird. Unter Freilandbedingungen (Feld und Lysimeter) ist dies jedoch nicht der Fall, wie die hohen, zur Winterweizenernte (133 Tage nach Applikation) extrahierten Wirkstoffrückstände belegen (durchschnittlich 33 % der applizierten Radioaktivität, Abb. 26, S. 122) und wie auch durch Ergebnisse aus dem Lysimeterexperiment von FÜHR und MITTELSTAEDT (1976) verdeutlicht wird (38 % MBT-Rückstände im Boden bei Weizenernte). Demnach erfolgt die Freisetzung der Wirkstoffrückstände verhältnismäßig

langsam.
Es ist anzunehmen, daß besonders der Abbau von Methabenzthiazuron durch Entstehung reaktionsfreudiger Metaboliten zur Bildung von gebundenen Rückständen führt und der unveränderte Wirkstoff selbst nur in geringem Umfang in die gebundene Fraktion einfließt. Aufgrund folgender Aspekte erscheint eine solche Annahme gerechtfertigt:

- Organische Stoffe, die eine freie Aminogruppe enthalten oder bei deren Metabolisierung eine solche entsteht, sind als besonders reaktiv bekannt und bilden durch kovalente Bindung an Humusstoffe in großem Umfang gebundene Rückstände (GERSTL und HELLING, 1985; KATAN und LICHTENSTEIN, 1977; KHAN, 1982; ROBERTS, 1984; STEVENSON, 1982).
- Durch einfache oder doppelte Demethylierung des Wirkstoffmoleküls entstehen aus dem Methabenzthiazuron Metaboliten mit einer freien Aminogruppe (CHENG et al., 1978; CRIPPS und ROBERTS, 1978; GEISSBÜHLER et al., 1975; Anhang, Tab. XV, Verbdg. II u. IV), die unmittelbar durch chemische Bindung in die Fraktion der gebundenen Rückstände einfließen können und möglicherweise deshalb bisher nicht in signifikanten Mengen in Bodenextrakten charakterisiert werden konnten. Die freie Aminogruppe ist auch beim 2-Aminobenzthiazol (Verbdg. VI) vorhanden, das von ROUCHAUD et al. (1988) in Feldversuchen ca. 70 Tage nach Wirkstoffapplikation in geringer Konzentration (0.02 mg/kg Trockenboden) im organischen Bodenextrakt identifiziert wurde. Außerdem konnte 2-Aminobenzthiazol in gleicher Konzentration aus der Fraktion der gebundenen Rückstände extrahiert und identifiziert werden.
- CHENG et al. (1978) zeigten, daß die beiden Methylgruppen der Harnstoffseitenkette um den Faktor 10-20 stärker mineralisiert werden als der Carbonyl- oder Benzolring-Kohlenstoff, und daß die Benzthiazolyl-C-Position gleichfalls große Stabilität besitzt. Aus den Ergebnissen der Abbaustudien mit unterschiedlich spezifisch markiertem Methabenzthiazuron zogen CHENG et al. (1978) den Schluß, daß stabile Intermediärprodukte mit hoher Wahrscheinlichkeit noch den Carbonyl-C enthalten.
- Aus den stets sehr hohen MBT-Gehalten im organischen Bodenextrakt auch nach 6monatiger Inkubation folgern CHENG und FÜHR (1976), daß die im Boden vorhandenen Wirkstoffrückstände durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln quantitativ erfaßt werden.
- Einen deutlichen Hinweis geben schließlich die Ergebnisse aus der Abbau- und Metabolismusstudie von AZAM et al. (1988) mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron. Durch eine Strohdüngung wurde die Mineralisierung und Metabolisierung des Wirkstoffs in 15 Wochen stark gefördert und die gebundenen ^{14}C-Rückstände nahmen drastisch zu, und zwar ausschließlich in der Huminsäure- und Huminfraktion. Zusätzlich gingen in der unverändert gebliebenen Fulvosäurefraktion die chloroform-extrahierbaren ^{14}C-Rückstände von etwa 90 % auf etwa 30 % der Radioaktivität im Fulvosäurepool zurück, und auch der MBT-Anteil im Chloroformextrakt nahm signifikant ab, während die Metaboliten zunahmen. D. h. durch

die intensivere Metabolisierung, die auch an den höheren Metabolitengehalten im organischen Bodenextrakt sichtbar wurde, reduzierten sich besonders drastisch die gebundenen Wirkstoffanteile in den Fulvosäuren (5 % der applizierten Radioaktivität im Vergleich zu 16 % im Boden ohne Strohzugabe).

Die aus den Fulvosäuren extrahierten Wirkstoffrückstände lagen 1986 und 1987 im Mittel bei 0.3 % der applizierten Radioaktivität und repräsentierten ca. 1/10 der in der Fulvosäurefraktion gemessenen ^{14}C-Aktivität (Tab. 38, S. 120). Es ist nicht ganz auszuschließen, daß das Auffinden von MBT-Rückständen in der Fulvosäurefraktion ein Artefakt der vorangehenden Extraktion mit organischen Lösungsmitteln oder der Na-Pyrophosphat-Extraktion darstellt (Hydrolyse). Es ist zwar bekannt, daß die Vorextraktion (Wahl des Lösungsmittels und der Methode) erheblich die Höhe der gebundenen Rückstände insgesamt und ihre Verteilung auf die verschiedenen Humusfraktionen beeinflußt (CRAIGMILL et al., 1990; KLOSKOWSKI und FÜHR, 1984), aber die extremen Veränderungen bei der Zusammensetzung der Radioaktivität in den Fulvosäuren als Folge der Strohdüngung bei den Versuchen von AZAM et al. (1988) machen deutlich, daß es sich um eine natürliche und nicht um eine artifizielle Kopplung an die Fulvosäuren handeln muß. Auf eine andere mögliche Ursache von Artefakten weisen MARTIN et al. (1980) hin: Gerade Substanzen mit einer freien Aminogruppe seien besonders gefährdet, bei alkalischer Extraktion durch autoxidative Reaktionen kovalent an phenolische Polymere gebunden zu werden, wenn die Extraktion nicht bei völligem O_2-Ausschluß erfolgt.

Methabenzthiazuron wird aus der Fraktion der gebundenen Rückstände (Bindung an Fulvosäuren) nur sehr langsam freigesetzt (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1980; KLOSKOWSKI und FÜHR, 1987b). Auch aus Untersuchungen mit Prometryn (KHAN, 1982) und Clopyralid (BRUMHARD und FÜHR, 1990) wird berichtet, daß Wirkstoff in der Fulvosäurefraktion wiedergefunden wurde. Rückstände von unverändertem Metamitron, Simazin und Anilazin konnten dagegen nach Alterung im Boden nicht aus den Fulvosäuren isoliert werden (KLOSKOWSKI und FÜHR, 1988). In Abhängigkeit vom Bindungsmechanismus kann die Freisetzung von gebundenen Rückständen sowohl durch langsame Desorption erfolgen wie auch durch mikrobielle oder enzymatische Abspaltung (BARTHA et al., 1983; FUHREMANN und LICHTENSTEIN, 1978; KHAN, 1982), wobei nur der desorbierbare Teil als sofort biologisch verfügbar anzusehen ist. Beim Methabenzthiazuron ist ein Teil der gealterten Wirkstoff- und ^{14}C-Rückstände im Boden desorbierbar, wie die Ergebnisse der Extraktion mit 0.01 M $CaCl_2$-Lösung von Bodenproben der Jahre 1986 und 1987 zeigen (Tab. 39, S. 124). Dieser Anteil betrug etwa die Hälfte der mit organischen Lösungsmitteln extrahierten ^{14}C-Aktivität dieser Jahre (Tab. 37, S. 117). Dagegen war die desorbierte Wirkstoffmenge 1986 nur etwa 1/10 und 1987 nur etwa 1/100 so hoch wie die extrahierte Wirkstoffmenge. Inwieweit es sich bei dem starken Rückgang der Desorbierbarkeit von

MBT-Rückständen von 1986 zu 1987 um eine Festigung der Bindungsmechanismen handelt, ist schwer zu sagen, da die Ergebnisse aus nur einem Lysimeter stammen. Diese Resultate bestätigen letztlich, daß von den analytisch feststellbaren MBT-Rückständen (ca. 3 % der applizierten Radioaktivität) nur wenig verfügbar ist, daß aber auf der anderen Seite unter Freilandbedingungen auch nach 2-3 Jahren noch kleine Mengen des Wirkstoffs in die Bodenlösung übergehen. Laborversuche deuteten darauf bereits hin (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1980; KLOSKOWSKI und FÜHR, 1987b). In den Adsorptions-/Desorptionsversuchen mit Methabenzthiazuron wurde beobachtet, daß nur im Unterboden der Parabraunerde die Bindungen vollständig reversibel waren. Die stärkere Sorption in den Oberböden hängt möglicherweise mit qualitativen Unterschieden der organischen Substanz zusammen. Gelchromatographische Auftrennungen der gelösten organischen Substanz aus der Bodenlösung unterschiedlicher Profiltiefen unterstützen diese Annahme stark (PRINTZ, 1991). Der Unterboden besitzt demnach im Vergleich zum Krumenboden eine geringere Sorptionskapazität für den Wirkstoff (Tab. 52, S. 149, s. K_d-Werte) und verfügt außerdem über schwächere Sorptionsmechanismen und/oder geringere Sorptionskräfte.

Häufig wird argumentiert, daß gebundene Rückstände ein gewisses Gefährdungspotential darstellen, da es zu unvorhersehbaren Freisetzungsschüben kommen kann. Diese Situation ist nur durch stark erhöhte, lang anhaltende Mikroorganismentätigkeit denkbar, d.h. es müßte zu einem extremen sogenannten "priming effect" kommen, der zu einem beträchtlichen Abbau des stabilen C-Pools führt. Langzeitversuche in Labor und Feld mit verschiedenen ^{14}C-markierten organischen Stoffen haben jedoch gezeigt, daß weder durch Temperatur- noch Feuchtewechsel, weder durch Zugabe großer Mengen leicht zersetzlicher C-Quellen noch durch Fruchtfolgeeffekte oder Bodenbearbeitungsmaßnahmen ein nennenswerter Mineralisierungsschub von gealterten ^{14}C-markierten Verbindungen erzielt werden konnte (HAIDER und MARTIN, 1981; HEITMANN-WEBER, 1991; SÖRENSEN, 1974; JENKINSON, 1971 u. 1977; SAUERBECK et al., 1971). Dies schließt eine Freisetzung in die Bodenlösung nicht aus, jedoch werden aus der Bindung entlassene Rückstände unmittelbar wieder in neue Umsetzungsvorgänge eingeschleust. Das heißt aber auch, daß Kulturmaßnahmen, die die biologische Aktivität des Bodens anregen, im Hinblick auf das Langzeitverhalten von Pflanzenschutzmittelrückständen und deren Beständigkeit keine große Bedeutung zuzurechnen ist.

5.1.4 Verlagerung und Auswaschung von radioaktiven Substanzen

Wasserbewegung und Stofftransport im Boden sind unmittelbar miteinander verknüpft. Die Mechanismen und Einflußfaktoren, die dabei eine Rolle spielen, sind u.a. in den Arbeiten von BEESE (1982), HELLING und GISH (1986), JURY et al. (1987), LEISTRA, (1980), VINTEN et al. (1983), WHITE (1985) und YARON et al. (1985) eingehend erläutert worden.

Die Verlagerung von Radioaktivität aus der einmaligen [^{14}C]Metamitron-Applikation in den Unterboden, d.h. unterhalb 30 cm, erreichte in allen Nachbaujahren im Mittel der Lysimeter nur 1 % der applizierten Radioaktivität (Abb 7, S. 67;Tab. 15, S. 58). Ein auffälliges Charakteristikum im Auswaschungsverhalten der radioaktiven Rückstände war der schnelle Rückgang von ^{14}C-markierten Substanzen im Sickerwasser nach etwa 1.5-2 Jahren nach der Applikation (Abb. 9, S. 73; Tab. 19, S. 71). Dieses Verhalten kann als weiteres starkes Indiz dafür gewertet werden, daß der Radiokohlenstoff aus der Wirkstoffmarkierung bis auf einen geringen extrahierbaren Anteil nach 1-1.5 Jahren vollständig in die organische Substanz des Bodens eingebaut war und daß aus dieser Bindung in den weiteren Jahren nur geringe Mengen ins Sickerwasser freigesetzt wurden. Dadurch wurden von Mitte 1985-1988 konstant niedrige ^{14}C-Konzentrationen im Sickerwasser gemessen (Abb. 9, S. 73). Die im Sickerwasser gefundenen radioaktiven Substanzen bestanden wahrscheinlich teilweise auch aus gelöstem $^{14}CO_2$ (vergl. 4.2.1.2.5, S. 132). Im standardisierten Versickerungsversuch zeigten die während der Inkubation entstandenen Metaboliten eine ebenso geringe Auswaschungsneigung wie der Ausgangswirkstoff (Tab. 26 u. 27, S. 90 u. 92). Aus der Relation von der Substanzmenge im Boden vor Beregnung (Tab. 24, S. 80) zur Substanzmenge im Sickerwasser (Tab. 24 u. 26, S. 80 u. 90) läßt sich jedoch für die Metaboliten eine etwas höhere Mobilität ablesen, die beim Phenylessigsäure-Derivat (Anhang, Tab. XIV, Verbdg. III) am größten ist. In einem Lysimeterexperiment mit [3-^{14}C]Metamitron und 45 cm tief eingefülltem Krumenboden wiesen MITTELSTAEDT und FÜHR (1981) unverändertes Metamitron in der ersten Perkolationsprobe des Versuchs nach (78 Tage nach Applikation). Weitere Proben wurden nicht analysiert. Vor dem Hintergrund der "aged-leaching"-Ergebnisse (Tab. 26 u. 27, S. 90 u. 92), der geringen Mobilität in Versickerungsversuchen mit frisch appliziertem Wirkstoff von KUBIAK (1986) und JARCZYK (1975) und dem schnellen Abbau im Feld überrascht dieses Ergebnis etwas. Besonders auffällig im Auswaschungsverhalten ist auch die hohe Radioaktivitätskonzentration im ersten Sickerwasser der Lysimeter (Abb. 9, S. 73; Tab. 20, S. 72). Eine genauere Analyse dieses Ereignisses ist in 4.1.1.2.4 (S. 68) dargestellt. Wie dort bereits erläutert wurde, scheint dieser Austrag als Folge eines schnellen Makroporenflusses aufgetreten zu sein, obwohl auch eine Kontamination bei der Applikation nicht völlig ausgeschlossen werden kann. Es ist denkbar, daß sich in diesen Sickerwasserproben auch Wirkstoff befand, da die Applikation erst drei Wochen zurücklag. Im Sommer 1986 kam es noch einmal zu einer erhöhten Konzentration an ^{14}C-Aktivität in allen MAT-Lysimetern (Abb. 9, S. 73). In den Sommermonaten verstärkt freigesetzte Radioaktivität aus dem Oberboden perkolierte vermutlich schnell durch die 80 cm- Bodenprofile, ohne daß Sorptionsprozesse wirksam wurden. Unter Punkt 5.1.7 wird auf dieses Transportphänomen noch einmal näher eingegangen.

Die in den Unterboden (>30 cm) verlagerten ^{14}C-Rückstände des [Carbonyl-^{14}C]-

Methabenzthiazuron summierten sich in den Jahren 1986 und 1987 auf jeweils 1.5-2 % der applizierten Radioaktivität. Es war weder eine Zu- noch eine Abnahme zu beobachten (Tab. 36, S. 112). Bei der Bodenbeprobung im August 1988 wurde in den Bodenschichten 30-40 cm, 40-60 cm und 60-80 cm eine signifikante Zunahme an Radioaktivität festgestellt. Eine Kontamination der tieferen Bodenschichten bei der Probenahme wurde dabei durch die Probenahmetechnik ausgeschlossen (s. 4.2.1.2.1, S. 111). Mit den vorhandenen Ergebnissen über das Wirkstoffverhalten im Boden kann diese Verlagerung von Radioaktivität nicht erklärt werden. Im Durchschnitt lagen die Wiederfindungsraten bezogen auf die applizierte Radioaktivität zwar um 5 % höher als im Vorjahr, das gleicht aber nicht die ca. 10 % höheren Radioaktivitätsgehalte im Unterboden aus.
Im Vergleich zum [3-^{14}C]Metamitron zeigten die ^{14}C-Rückstände aus der [Carbonyl-^{14}C]-Methabenzthiazuron-Applikation eine etwas andere Dynamik im Auswaschungsverhalten (Abb. 29, S. 130). So traten im Sickerwasser mehr oder weniger konstante Konzentrationen an radioaktiven Verbindungen auf (Abb. 29). Im Einklang mit den Ergebnisssen aus der Inkubation entstanden offensichtlich in den beiden ersten Vegetationsperioden keine besonders mobilen Umsetzungsprodukte. Die im Oberboden immobilisierten ^{14}C-Rückstände wurden nur langsam, aber kontinuierlich in den Wurzelraum unterhalb des Bearbeitungshorizonts verlagert und ausgewaschen. Aus den ab 1988 im Sickerwasser gemessenen hohen $^{14}CO_2$-Gehalten (60-70 % der ^{14}C-Aktivität im Sickerwasser; Tab. 43, S. 133) ist zu schließen, daß trotz der Beständigkeit des Wirkstoffs und seiner Metaboliten (CHENG et al., 1978; PESTEMER, 1988) mit zunehmender Versuchsdauer steigende $^{14}CO_2$-Gehalte zum ^{14}C-Austrag beitragen. Bestätigt wird dies dadurch, daß in den Jahren 1986-1988 Ausgangssubstanz nur vereinzelt und nur in sehr geringer Konzentration im Sickerwasser mit Radio-DC cochromatographisch nachweisbar war (s. 4.2.1.2.5, S. 132). Nur in einem Fall konnte dieser Befund zusätzlich mit HPLC abgesichert werden (Tab. 44, S. 134).

In Langzeitlysimeterversuchen mit [^{14}C]Quintozen (SCHEUNERT et al., 1987), [^{14}C]Buturon (REIML et al., 1989) und [^{14}C]4-Chloranilin (FREITAG et al., 1984) konnte gezeigt werden, daß Metaboliten auch als Konjugate mit natürlichen organischen Substanzen im Sickerwasser transportiert werden. Daneben wurden im Fall des Quintozen nach 8 Jahren im Sickerwasser auch radioaktive niedermolekulare Substanzen identifiziert, die eindeutig nicht mehr als Metaboliten, sondern als natürliche organische Substanzen anzusehen waren (SCHEUNERT et al., 1987). Aus gelchromatographischen Untersuchungen der gelösten organischen Substanz aus dem Sickerwasser eines Sandbodens und der Parabraunerde (jeweils 1.1 m tiefe Monolithe) ist ersichtlich, daß fast ausschließlich sehr niedermolekulare Verbindungen mit dem Sickerwasser aus den Monolithen ausgetragen werden (PRINTZ, 1991). Zumindest auf diesen Böden kann damit ein Transport von Wirkstoffrückständen durch Kopplung an die im Vergleich dazu relativ hochmolekularen

Fulvosäuren so gut wie ausgeschlossen werden. STEVENSON (1982), KHAN (1982) und MADHUN et al. (1986) ziehen einen solchen Transport in Erwägung, da die Fulvosäuren im Boden eine gut wasserlösliche Fraktion der organischen Substanz darstellen und verschiedene Wirkstoffe in dieser Fraktion auch nachgewiesen wurden (AZAM et al., 1988; BRUMHARD und FÜHR, 1990; KHAN, 1982; KLOSKOWSKI u. FÜHR, 1987b; MADHUN et al., 1986).
Übereinstimmend mit den eigenen Versickerungsversuchen (Abb. 31 u. 32, S. 140 u. 141) belegen zahlreiche Detailstudien (JARCZYK, 1972a; KUBIAK, 1986; SCHMIDT, 1978), daß Methabenzthiazuron im Boden nicht verlagert wird, selbst nicht bei simulierten, extrem hohen Niederschlägen (SCHMIDT, 1978). In einem Lysimeterversuch (45 cm, C-armer eingefüllter Lößboden) wurden nach 16 Monaten weniger als 0.1 % der applizierten ^{14}C-Menge im gesamten Sickerwasser gemessen. Bei der Ernte des behandelten Sommerweizens waren 96 % der vorhandenen Restaktivität in den oberen 0-15 cm lokalisiert (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1976). Nach langjähriger Anwendung von Methabenzthiazuron im Feld wurden Wirkstoffrückstände maximal bis in 40 cm Tiefe (JARCZYK, 1987) bzw. bis in die 30-60 cm Bodenschicht (Mischprobe, PESTEMER, 1988,) verlagert. Trotz regelmäßiger Einmischung der Wirkstoffrückstände in den gesamten Pflughorizont (0-30 cm) wurde der Wirkstoff lediglich in die unmittelbar angrenzende Bodenschicht verlagert. JARCZYK (1987) untersuchte über 10 Jahre in 1.5 m tiefen, 1.0 und 2.25 m^2-Lysimetern die Verlagerung und Auswaschung von Methabenzthiazuron unter Praxisbedingungen und unter Brache, wo der Wirkstoff jährlich ein bis zweimal angewendet wurde. Nur bei den extrem ungünstigen Bedingungen der Brache, unter der u.a. 3-4fach höhere Sickerwassermengen auftraten, wurden geringe MBT-Rückstände im Sickerwasser nachgewiesen. Die Jahresdurchschnittskonzentrationen lagen zwischen 0.7 und 6.4 μg/l, wobei meßbare Konzentrationen erstmalig 5 Jahre nach der ersten Applikation im Sickerwasser auftraten (Nachweisgrenze zu diesem Zeitpunkt: 2 μg/l) (JARCZYK, 1987). In Untersuchungen des Grundwassers unter langjährig mit Methabenzthiazuron behandelten Ackerflächen konnte der Wirkstoff weder in Proben aus den dort installierten Flachbrunnen (6 m) noch in einem Tiefbrunnen (48 m) nachgewiesen werden (PESTEMER, 1988).

Die Auswaschung von ^{14}C-Aktivität aus den Bodenmonolithen lag in der 4.5- bzw. 5.5jährigen Versuchszeit in der Summe bei ca. 0.6 % der applizierten Radioaktivität, und zwar unabhängig von Wirkstoff und Markierungsposition (Tab. 19 u. 41, S. 71 u. S. 128). Die ^{14}C-markierten Verbindungen im Sickerwasser erreichten beim Metamitron das Konzentrationsmaximum nach etwa einem Jahr (Abb. 9, S. 73), beim Methabenzthiazuron nach 18 Monaten (Abb. 29, S. 130). In ähnlicher Größenordnung wurden radioaktive Verbindungen auch in Langzeitversuchen mit anderen ^{14}C-markierten Pflanzenschutzmittelwirkstoffen oder organischen Chemikalien mit dem Sickerwasser aus der Hauptwurzelzone (60-80 cm) ausgewaschen: FREITAG et al. (1984): [^{14}C]4-Chloranilin,

0.66 % der applizierten Radioaktivität in 3 Vegetationsperioden; REIML et al. (1989): [^{14}C]Buturon, 1.7-2.1 % in 12 Jahren; KLEIN und SCHEUNERT (1978): [^{14}C]Aldrin, 10.6 % in 4Jahren; SCHEUNERT (1981): [^{14}C]Kepone, 0.7 % in 3 Jahren; WEISS et al. (1981): [^{14}C]Pentachlorphenol, n.n. in 2 Jahren; STEFFENS und WIENEKE (1981): [^{14}C]Fluotrimazol, 0.1 % in 2 Vegetationsperioden.
In keinem der genannten ^{14}C-Versuche konnte die Ausgangssubstanz im Sickerwasser nachgewiesen werden sondern nur hydrophile Umwandlungsprodukte der eingesetzten Wirkstoffe. Beim Aldrin bestand die im Sickerwasser gefundene Radioaktivität ausschließlich aus einer stark hydrophilen Dicarbonsäure, die auch als Bestandteil "gebundener Rückstände" in der Huminsäurefraktion des Bodens identifiziert wurde. Aus diesem Pool wurde der Metabolit im Laufe der Jahre durch Ab- und Umbau dieser C-Fraktion kontinuierlich in geringen Mengen frei und führte ab dem 7. Jahr nach der Applikation zu einer langjährig konstant niedrigen Konzentration im Sickerwasser. Das Konzentrationsmaximum lag in den zitierten Versuchen jeweils bei 1-2 Jahren nach der Applikation (SCHEUNERT et al., 1987). In den Folgejahren (bis zu 16 Jahre im Falle des Aldrin) nahm die Konzentration kontinuierlich ab, wobei aber Spuren radioaktiver Substanzen z.T. noch nach 10 Jahren oder später im Sickerwasser der eingefüllten Lysimeter (45-60 cm tief) nachweisbar waren.

Beim Vergleich der jährlichen und Gesamt-^{14}C-Austräge von eingefüllten und ungestörten Lysimetern (Tab. 19 u 41, S. 71 u. 128) spiegeln die 45 cm tiefen, mit Krumenboden eingefüllten 1m^2-Lysimeter (B05 und X02; Tab. 4a u. b, S. 24) offensichtlich die Austragssituation unterhalb der Ackerkrume wider. Mit zunehmender Alterung der ^{14}C-Rückstände im Oberboden nehmen die Radioaktivitätsgehalte im Sickerwasser von Lysimeter X02 und B05 kontinuierlich ab. Dasselbe zeigen die jährlichen ^{14}C-Austragsraten pro 100 mm Sickerwasser (Tab. 21 u. 42, S. 75 u. 131). Nach 4.5 bzw. 5.5 Jahren unterschieden sich die ^{14}C-Gesamtausträge aus den eingefüllten und ungestörten Lysimetern zwar nicht (Tab. 19 u. 41, S. 71 u. 128), aber die um den Einfluß der Sickerwassermengen bereinigten ^{14}C-Austragsraten der 45 cm tiefen Lysimeter (B05 und X02) waren konstant höher als die durchschnittlichen Transportraten in den ungestörten, 85 und 110 cm tiefen Bodenkernen (Tab. 21 u. 42, S. 75 u. 131). Jeweils auf den gesamten Versuchszeitraum bezogen waren sie doppelt so hoch (Metamitron: 0.11 %/100 mm zu 0.06 %/100 mm, Methabenzthiazuron: 0.10 %/100 mm zu 0.05 %/100 mm). Daß dennoch übereinstimmende ^{14}C-Gesamtausträge gemessen wurden, ist auf die zum Teil deutlich geringere Sickerwasserbildung in Lysimeter B05 und X02 zurückzuführen (Tab. 18 u. 40, S. 69 u. 127). Durch die Unterschiede in den Transportraten wird deutlich, daß bei der Auswaschung von ^{14}C-Rückständen des [3-^{14}C]Metamitron und des [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron im Unterboden Verluste durch $^{14}CO_2$-Mineralisierung oder Sorption auftraten, oder aber die Bildung und Mobilisierung von mobilen, ^{14}C-markierten Verbindungen war im Krumenboden der

1m^2-Lysimeter stärker ausgeprägt. In der Austragsdynamik über die Jahre bestand zwischen den beiden Lysimeterbauarten eine recht gute Übereinstimmung.

5.1.5 Aufnahme von ^{14}C-Aktivität durch die Nachbaukulturen

Die Wirkstoffaufnahme durch Pflanzen unterliegt stets einer Vielzahl von Einflußfaktoren und ihren gegenseitigen Wechselwirkungen, die vom Boden (VAN HIMME et al., 1989; LAERMANN, 1972), von der Pflanze (CRAFTS und YAMAGUCHI, 1960; HULL, 1970), von pflanzenbaulichen Maßnahmen (HANSPER, 1986) sowie von den klimatischen Verhältnissen (VAN HIMME et al., 1989; SCHMIDT, 1978) mitbestimmt werden. Dabei unterliegen die aufgenommenen organischen Verbindungen sowohl im Boden als auch in Pflanzen Um- und Abbauprozessen, die zum Teil so weitgehend sein können, daß die Endprodukte, wie z. B. CO_2, nicht mehr als Rückstand anzusprechen sind (ROBERTS, 1984). Wegen der Komplexität dieser Vorgänge und ihrer Wechselwirkungen ist es nicht möglich, die einzelnen Einflußgrößen und die verschiedenen Aufnahmewege in ihrer Auswirkung auf die Rückstandssituation in Pflanzen exakt zu quantifizieren.
Bei den vorliegenden Rückstandsergebnissen handelt es sich ausschließlich um Radiokohlenstoffmessungen bzw. daraus auf rechnerischem Wege ermittelte Rückstandsäquivalentmengen in den nachgebauten Hauptkulturen der 1983 mit [3-^{14}C]Metamitron und 1984 mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron behandelten Lysimeter. Damit sind im Gegensatz zur konventionellen "kalten" Rückstandsanalytik auch Aussagen über den Verbleib, z. B. die Verfügbarkeit, von analytisch nicht erfaßbaren Rückständen möglich, also solchen Rückständen, die nicht extrahierbar oder unbekannt sind oder unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Die Aussagen beschränken sich jedoch auf die Summe derjenigen Verbindungen, die im Fall der MAT-Applikation ^{14}C-Kohlenstoff aus der C-3-Position des Triazinrings und im Fall der MBT-Versuche Radiokohlenstoff aus der Carbonyl-Position der Harnstoffseitenkette enthalten.

Bei Tracer-Versuchen ist zu unterscheiden zwischen ^{14}C-Rückständen und Wirkstoffrückständen, wobei sich die Unterschiede auf die nicht extrahierbaren (= gebundenen) Rückstände beziehen. Einerseits ermöglicht die Tracer-Markierung im Boden wie in Pflanzen eine Quantifizierung der gebundenen Rückstände, andererseits ist es aber methodisch äußerst schwierig und aufwendig, denjenigen Anteil an den gebundenen Rückständen zu identifizieren und quantifizieren, bei dem es sich um ^{14}C-markierte Fragmente handelt, die durch Stoffwechselvörgänge in natürliche, pflanzeneigene oder bodeneigene Stoffe überführt wurden und damit laut IUPAC-Definition (ROBERTS, 1984) keinen Rückstand mehr darstellen. In Untersuchungen zum Metabolismus von Metamitron in Zuckerrüben konnte erst mit beträchtlichem Aufwand festgestellt werden, daß ein Drittel der Radioaktivität, die in den Zuckerrüben vorlag, in Saccharose gebunden war (MÜLLER et al., 1983). Bei den niedrigen Radioaktivitätsgehalten, wie sie in den Nachbaukulturen der MAT- und MBT-Ver-

suche auftraten, sind solche Bemühungen nicht mehr gerechtfertigt. Außerdem geben die ^{14}C-Gehalte der Kontrollpflanzen einen Hinweis auf die Größenordnung, in der allein assimiliertes $^{14}CO_2$ zur gesamten "Rückstandsituation" beitrug. Deshalb sind von den Radioaktivitätsgehalten der Versuchspflanzen die ^{14}C-Werte der Vergleichs- bzw. Kontrollpflanzen abzuziehen, um die Höhe der tatsächlichen Rückstände - laut Definition - zu berechnen. Dadurch bleibt jedoch immer noch derjenige ^{14}C-Anteil nicht erfaßt,

a) der durch die Wurzeln als $^{14}CO_2$ und/oder als bereits in niedermolekulare, bodeneigene Kohlenstoffverbindungen eingebauter ^{14}C-Kohlenstoff aufgenommen wurde (FÜHR und SAUERBECK, 1965; KICK et al., 1965a u. b) und

b) der nach der Wurzelaufnahme durch den pflanzlichen Stoffwechsel in natürliche Bestandteile überging.

Diese Ausführungen sollen verdeutlichen, daß bei Tracer-Versuchen umso weniger Wirkstoffrückstände zu den ^{14}C-Gesamtrückständen in Folgekulturen beitragen werden, je länger man die Aufnahme von Radioaktivität durch Nachbaukulturen nach einer einmaligen Applikation eines ^{14}C-markierten Wirkstoffs verfolgt. Das trifft vermutlich für relativ unbeständige Wirkstoffe und bei intensiver Umsetzung im Boden in besonderer Weise zu, während bei sehr persistenten Verbindungen oder bei Substanzen mit persistenten Metaboliten auch nach vielen Jahren in nachgebauten Kulturpflanzen noch Wirkstoffrückstände in nachweisbaren Konzentrationen auftreten und in nennenswerten Mengen zur ^{14}C-Gesamtaufnahme beitragen können. Letztere Situation kann z. B. durch Untersuchungen mit Atrazin belegt werden. Neun Jahre nach Bodenapplikation von ^{14}C-ringmarkiertem Atrazin auf eine im Freiland eingegrabene Kulturbox (50x30x48 cm) und jährlichem Anbau von verschiedenen Kulturpflanzen untersuchten CAPRIEL und HAISCH (1983a) die Aufnahme von Atrazin-Metaboliten durch Hafer. Von der ursprünglich applizierten Radioaktivität befanden sich bei Aussaat des Hafers noch ca. 83 % im Boden (CAPRIEL und HAISCH, 1983b), darunter Spuren von Atrazin sowie sechs Metaboliten. Das analysierte Pflanzenmaterial - Stroh und Körner - enthielt ca. 0.03 % der eingesetzten ^{14}C-Aktivität. 30 % der aufgenommenen Radioaktivität konnten gaschromatographisch und cochromatographisch mit Radio-DC zwei Atrazin-Metaboliten zugeordnet werden. CAPRIEL und HAISCH (1983a) sind der Meinung, daß die beiden nachgewiesenen Metaboliten aus dem Boden aufgenommen wurden und nicht in der Pflanze durch Abbau von Atrazin entstanden sind, da Hafer s-Triazine nur in sehr geringem Umfang metabolisieren kann.

Die ^{14}C-Gesamtaufnahmen in den MAT-Lysimetern lagen schon 1984 bei der ersten Folgekultur (Winterweizen) auf einem sehr niedrigen Niveau und betrugen nur ca. 0.02 % der applizierten Radioaktivität (Abb. 3, S. 55). Bei Methabenzthiazuron waren die ^{14}C-Aufnahmen des ersten Nachbaujahres (Wintergerste) noch zehnmal so hoch. In den ab 1986 geernteten Folgekulturen wurden dann aber für beide Wirkstoffe gleiche ^{14}C-Mengen gemessen. Sie lagen im Durchschnitt der Lysimeter zwischen 0.005 und 0.01 % der

ursprünglich eingesetzten Radioaktivität (Tab. 12 u. 33, S. 52 u. 107), ohne Unterschiede zwischen den Aufwandmengen. Bezogen auf die Gehalte an Rückstandsäquivalenten blieben die Relationen zwischen den Aufwandmengen bis zum Versuchsende in etwa bestehen (Tab. 14 u. 35, S. 57 u. 110).
Auch die in der Literatur zu dieser Thematik ausfindig gemachten Untersuchungen beschäftigten sich in der Regel mit der Rückstandssituation in behandelten und nachgebauten Hauptkulturen des Ackerbaus. Aussagen wurden gleichfalls nur durch den Einsatz von radioaktiv markierten Substanzen möglich. Über Langzeitversuche, in denen die Rückstände in Pflanzen - qualitativ und/oder quantitativ - über mehr als zwei Vegetationsperioden verfolgt wurden, wird in folgenden Arbeiten berichtet: CAPRIEL und HAISCH (1983a): 8tes Nachbaujahr, ^{14}C-ringmarkiertes Atrazin, Fortsetzung der Versuche von SÜSS (1978); CONSTENLA et al. (1984): 3 Jahre, ^{14}C-ringmarkiertes Buturon, wiederholte Anwendung im zweiten Jahr; FREITAG et al. (1984): 3 Jahre, [^{14}C]4-Chloraniline; KLEIN und SCHEUNERT (1978): 5 Jahre, [^{14}C]Aldrin; PRESTEL et al. (1976): 3 Jahre, [^{14}C]Metribuzin, wiederholte Anwendung im zweiten Jahr; SCHEUNERT (1981): 3 Jahre, [^{14}C]Aldrin, [^{14}C]Kepone und [^{14}C]p-Chloranilin; SOTIRIOU und KLEIN (1981): 5 Jahre, [Phenyl-^{14}C]Monolinuron; SÜSS (1978): 5 Jahre, ^{14}C-ringmarkiertes Atrazin und ^{14}C-methylmarkiertes Monolinuron. Diese Auflistung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, obwohl die Zahl solcher Untersuchungen insgesamt begrenzt ist. Die zitierten Versuche wurden ohne Wiederholung jeweils in Lysimetern oder lysimeterähnlichen Kulturgefäßen durchgeführt.
Die Gesamtaufnahme von Radioaktivität durch Folgekulturen aus dem 3.-5. Jahr betrug nach einmaliger Applikation von [^{14}C]4-Chloranilin 0.02 % der applizierten ^{14}C-Aktivität, nach [^{14}C]Aldrin-Anwendung konstant 0.1 %, bei ^{14}C-methyl- und ^{14}C-phenylmarkiertem Monolinuron 0.001-0.006 % und nach Applikation von ringmarkiertem Atrazin 0.14-0.64 %. Die Ergebnisse aus den Langzeitversuchen mit Chloranilin und Monolinuron liegen damit in der gleichen Größenordnung wie in den hier besprochenen MAT- und MBT-Versuchen, während die ^{14}C-Gesamtrückstände in den Folgekulturen nach Aldrin-Anwendung etwa um eine Zehnerpotenz und nach Atrazin-Anwendung bis zu zwei Zehnerpotenzen höher liegen. Dennoch ist das ^{14}C-Rückstandsniveau auch in diesen Versuchen gering.
Hinsichtlich der Rückstandsentwicklung vom 3. bis 5. Versuchsjahr, d. h. für Metamitron ab 1985 und für Methabenzthiazuron ab 1986, stimmen die unveränderten Aufnahmen in diesem Zeitraum sehr gut mit den Beobachtungen von anderen Untersuchungen überein (KLEIN und SCHEUNERT, 1978; SOTIRIOU und KLEIN, 1981; SÜSS, 1978). Vergleichbar mit der ^{14}C-Rückstandssituation im Boden der eigenen Versuche wurde auch bei den gerade diskutierten Experimenten in den späten Nachbaujahren nur noch eine geringfügige Verringerung der Gesamtradioaktivität im Boden registriert. Stabile Rückstandsverhältnisse im Boden lassen demnach auch konstante Aufnahmen an ^{14}C erwarten. Und daß sich nach etwa zwei Jahren die Verhältnisse im Boden stabilisiert

haben, dokumentieren ebenfalls Langzeitmessungen aus Tracer-Versuchen von CAPRIEL und HAISCH (1983b), CONSTENLA et al. (1984) und SCHEUNERT (1981).

Die deutlichste Veränderung der Rückstandssituation in den Pflanzen ergab sich bei Metamitron in der zweiten (1984, Abb. 3, S. 55) und beim Methabenzthiazuron in der zweiten und dritten Vegetationsperiode (1985 u. 1986, Abb. 21, S. 106). Die Gesamtrückstände in der ersten Folgekultur - gemessen in % der applizierten Radioaktivität - reduzierten sich gegenüber der behandelten Kulturpflanze beim Methabenzthiazuron um den Faktor 10 (Abb. 3) und beim Metamitron durchschnittlich um den Faktor 4 (Abb. 21). Bezogen auf die ^{14}C-Konzentration bzw. Konzentration an Rückstandsäquivalenten der Blätter und Speicherorgane nahm die Aufnahme sogar bis um den Faktor 30 (Methabenzthiazuron) bzw. 8 (Metamitron) ab (HANSPER, 1986). Diese Beobachtungen decken sich sehr gut mit Ergebnissen aus Untersuchungen mit Isocarbamid (MITTELSTAEDT und FÜHR, 1975) und Methabenzthiazuron (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1976), in denen die ^{14}C-Aufnahme - in % der eingesetzten Radioaktivität - in der zweiten Vegetationsperiode ebenfalls um den Faktor 10 zurückging. Auch für Metamitron stimmte der ermittelte Faktor mit einem früheren Lysimeterexperiment von MITTELSTAEDT und FÜHR (1981) exakt überein. In weiteren Tracer-Versuchen verringerte sich dieses Verhältnis um den Faktor 8-45 (FREITAG et al., 1984; SCHMITZER et al., 1988; SOTIRIOU et al., 1980). In allen hierzu zitierten Versuchen nahm gleichzeitig die im Boden verbliebene Radioaktivität in sehr viel geringerem Maße ab, so daß von einem absoluten Rückgang der Verfügbarkeit sowohl für eine Wurzelaufnahme wie auch für eine mikrobielle Mineralisierung und damit indirekt für eine mögliche Aufnahme von $^{14}CO_2$ über die Gasphase gesprochen werden kann. Es existieren aber auch Beispiele, wo die Abnahme der ^{14}C-Rückstandssituation in den Pflanzen vom ersten zum zweiten Versuchsjahr in etwa auch den Verlauf der Radioaktivitätsabnahme im Boden widerspiegelte (CONSTENLA et al., 1984; SOTIRIOU et al., 1980).

In Langzeitversuchen mit ^{14}C-markierten organischen Chemikalien, einschließlich Pflanzenschutzwirkstoffen, wurde der Identifizierung der ^{14}C-Aktivität in den Folgekulturen wegen der stets niedrigen ^{14}C-Gesamtaufnahmen nur eine untergeordnete oder gar keine Bedeutung beigemessen (KUBIAK, 1990; MITTELSTAEDT und FÜHR, 1975; SCHEUNERT, 1981; SOTIRIOU et al., 1980; SÜSS, 1978; WEISS et al., 1981; WIENEKE und STEFFENS, 1981). Aus weiteren Tracer-Versuchen in Lysimetersystemen aber geht hervor, daß unveränderter Wirkstoff in Abhängigkeit vom Boden, den Klimabedingungen sowie von dem Aneignungsvermögen und Stoffwechsel der Kulturpflanze, wenn überhaupt, dann nur in der ersten Folgekultur nachzuweisen war, während in den später folgenden Kulturen höchstens noch Metaboliten wiederzufinden waren (FREITAG et al., 1984; MOZA et al., 1976; SCHEUNERT et al., 1977). Bei CAPRIEL und HAISCH (1983a) lagen die identifizierten Atrazin-Metaboliten vollständig in konjugierter Form vor. Die nach einmaliger

Wirkstoffapplikation in Folgekulturen bestimmten Konzentrationen an Wirkstoff oder einzelnen Metaboliten betrugen in eßbaren Pflanzenteilen maximal 0.03 mg/kg Frischmasse und in den assimilierenden Organen maximal 0.64 mg/kg, in der Regel jedoch weniger als 0.1 mg/kg (FREITAG et al., 1984; MOZA et al., 1976; SCHEUNERT et al., 1977; SOTIRIOU und KLEIN, 1981).
PRESTEL et al. (1976) applizierten [^{14}C]Metribuzin in zwei aufeinander folgenden Jahren im Nachauflauf jeweils zu Kartoffeln und säten im dritten Versuchsjahr Möhren aus. Der Wirkstoff und einige Metaboliten konnten in allen Jahren in den Pflanzen nachgewiesen werden. Die Wirkstoffkonzentrationen in den Möhren und im Kraut (0.008-0.016 mg/kg Frischgewicht) betrugen ca. 1/15 im Vergleich zu den Rückständen in den Kartoffeln des Vorjahres (PRESTEL et al., 1976). Ein weiteres Nachbaujahr wäre hier sicherlich interessant gewesen.

Über die Aufnahme von Wirkstoff oder Metaboliten durch nachgebaute Kulturen in Feldversuchen liegen nur wenige gezielte Untersuchungen vor, wie z. B. die Arbeiten von SIEBERS und LUNDEHN (1986) mit drei im Gemüseanbau eingesetzten Herbiziden. Wegen der relativ kurzen Vegetationszeiten und engen Kulturfolgen verdient der Gemüseanbau besondere Aufmerksamkeit hinsichtlich einer möglichen Rückstandsbelastung von nachgebauten Kulturen (SIEBERS und LUNDEHN, 1986). Hinzu kommt, daß beim Gemüse meistens die vegetativen Pflanzenteile dem Verzehr dienen, und nach bisheriger Erfahrung gerade diese die höchsten Rückstände enthalten können (CAPRIEL und HAISCH, 1983; FÜHR und MITTELSTAEDT, 1976; MITTELSTAEDT und FÜHR, 1981; PRESTEL et al., 1976; SOTIRIOU und KLEIN, 1981; SOTIRIOU et al., 1980; STEFFENS und WIENEKE, 1981). Dennoch liegen von Gemüsekulturen nur sehr begrenzt Ergebnisse aus Feldstudien vor. Vereinzelt wurden Möhren anstelle von Ackerfrüchten in Lysimeterversuchen mit ^{14}C-markierten Wirkstoffen innerhalb der Fruchtfolge nachgebaut, da sie ein hohes Aneignungsvermögen für lipophile Substanzen im Boden besitzen (FREITAG et al., 1984; MITTELSTAEDT und FÜHR, 1975; MOZA et al., 1976; SÜSS, 1978). Daneben pflanzten STEFFENS und WIENEKE (1981) Radieschen und Feldsalat als Zwischenfrüchte im Anschluß an eine [^{14}C]Fluotrimazol-Behandlung von Sommergerste.

Die Beurteilung des Rückstandsverhaltens von Pflanzenschutzmitteln im Boden ist besonders dann von Bedeutung, wenn aufgrund der Beständigkeit eines Wirkstoffs eine Aufnahme durch die Wurzeln der nachgebauten Kulturpflanzen möglich ist, wie dies für Methabenzthiazuron der Fall ist. Trotz der unter Freilandbedingungen hohen Stabilität des Wirkstoffs Methabenzthiazuron im Boden (KUBIAK, 1986; FÜHR und MITTELSTAEDT, 1976; PESTEMER, 1988) ist die Verfügbarkeit der Wirkstoffrückstände sehr gering. Die Darstellung der folgenden Ergebnisse soll dies verdeutlichen. Nach Nachauflaufapplikation war zum Erntetermin der behandelten Getreidekultur aus dem Boden unveränderter Wirk-

stoff in Höhe von durchschnittlich 32 % (KUBIAK, 1986; Abb. 26, S. 122) bzw. in einem Lysimeterversuch mit [Benzolring-U-^{14}C]Methabenzthiazuron von FÜHR und MITTELSTAEDT (1976) in Höhe von 38 % der applizierten Wirkstoffmenge extrahierbar. Die ^{14}C-Gesamtrückstände betrugen durchschnittlich 58 % (Abb. 26) bzw. 83 % (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1976). Die Aufnahme von Radiokohlenstoff aus dem Boden erreichte in den Folgekulturen (Wintergerste bzw. Roggen und Möhren) 0.1-0.2 % (HANSPER, 1986) bzw. 0.8 % der eingesetzten Radioaktivität (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1976). FÜHR und MITTELSTAEDT (1976) geben ausdrücklich an, daß sich in den nachgebauten Pflanzen kein Methabenzthiazuron mehr nachweisen ließ. HANSPER (1986) führte mit der Wintergerste keine Analysen mehr durch. Aber selbst unter der unrealistischen Annahme (s.o.), daß die Radioaktivität in den verschiedenen Pflanzenfraktionen ausschließlich den Ausgangswirkstoff darstellte, errechneten sich - auf der Basis der spezifischen Radioaktivität des applizierten Methabenzthiazuron - Rückstandsäquivalente in der Kornfraktion von lediglich 0.02-0.05 mg/kg TM (HANSPER, 1986). Bezieht man die Radioaktivitätsaufnahmen der Folgefrüchte Wintergerste bzw. Roggen und Möhren auf die Höhe der ^{14}C-Gesamtrückstände im Boden zum Zeitpunkt ihrer Aussaat - was in etwa der Radioaktivität im Boden zum Erntetermin der behandelten Kultur gleichgesetzt werden kann - und vergleicht diese Werte mit den ^{14}C-Gehalten in den behandelten Pflanzen, so zeigt sich die relative Abnahme der Verfügbarkeit. In den Versuchen von HANSPER (1986) reduzierte sich die ^{14}C-Aufnahme etwa um den Faktor 10 und im Versuch von FÜHR und MITTELSTAEDT (1976) um den Faktor 3.5. Als eine Erklärung für die geringe Radioaktivitätsaufnahme durch die ersten Folgefrüchte sei auf die erheblichen Abbau-, Umwandlungs- und Bindungsprozesse der Wirkstoff- und übrigen ^{14}C-Rückstände im Boden hingewiesen, die sich noch während der über 10monatigen Vegetationszeit der Nachbaukulturen im Boden abspielten. Als Ergebnis dieser Prozesse sank die extrahierbare Radioaktivität bei FÜHR und MITTELSTAEDT von 60 % auf 30 % der Restaktivität im Boden und bei den 1984 begonnenen Lysimeterversuchen von durchschnittlich 60 % auf 7 % der Restaktivität (KUBIAK, 1986; Tab. 37, S. 117). Gleichzeitig reduzierte sich der als Methabenzthiazuron charakterisierte extrahierbare ^{14}C-Anteil auf 12.8 % der applizierten ^{14}C-Aktivität im Versuch von FÜHR und MITTELSTAEDT (1976) und auf etwa 1.5 % (Tab. 38, S. 120) in den vorliegenden Lysimeterversuchen. Auch die weiteren ^{14}C-Verluste aus den Lysimetersystemen im Jahr 1985 von durchschnittlich 13 % der eingesetzten ^{14}C-Aktivität (Abb. 26, S. 122) bzw. 42 % bei FÜHR und MITTELSTAEDT (1976) spiegeln die Intensität der abgelaufenen Umsetzungsvorgänge wider. Offensichtlich unterlagen die ^{14}C-Rückstände aus der [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron-Applikation auch in der dritten Vegetationsperiode (1986) noch größeren Veränderungen im Boden, denn die Radioaktivitätsaufnahme der zweiten Folgekultur (Zuckerrüben) reduzierte sich ebenfalls um den Faktor 10 im Vergleich zur vorangegangenen Wintergerste. Das bei FÜHR und MITTELSTAEDT (1976) durchgehend höhere Rückstandsniveau von

Methabenzthiazuron im Boden, der höhere Anteil an extrahierbarer Radioaktivität im Boden sowie die höheren Pflanzenaufnahmen hängen möglicherweise mit einer geringeren biologischen Aktivität und einem geringeren Sorptionsvermögen des verwendeten Bodens zusammen, bei dem es sich um einen C-armen B-Horizont eines Lößbodens handelte (0.25 % C_{org}, 19 % Ton, 57 % Sand).

Die Verwendung des Begriffs "Verfügbarkeit" im Zusammenhang mit der von Pflanzen aufgenommenen Radioaktivität in entsprechenden Tracer-Versuchen ist sehr kritisch zu sehen und unter Umständen irreführend, weil in offenen Systemen, wie z. B. den Lysimetern, auch die oberirdischen Pflanzenorgane zur Aufnahme von ^{14}C-markierten Verbindungen beitragen. Dieses wird eindeutig durch die Radioaktivitätgehalte der Kontrollpflanzen belegt (Tab. 13 u. 34, S. 54 u. 109). Der tatsächlich pflanzenverfügbare Radiokohlenstoff aus der Wirkstoffmarkierung reduziert sich dadurch z. T. beträchtlich. Im Fall des MAT-Lysimeters BO5 wurden in den Kontrollpflanzen des Zentralzylinders (s. Abb. 1, S. 22) halb so hohe bis gleich hohe ^{14}C-Konzentrationen gemessen wie in den vergleichbaren Fraktionen der Versuchspflanzen (Tab. 13, S. 54). Beim MBT-Versuch stimmtem die Kontrollwerte aus Lysimeter XO2 (Tab. 4b, S. 24) und aus der Kontrollparzelle "innen" (unmittelbar am Lysimeterrand entnommene Pflanzen aus der Kontrollparzelle) gut überein. In den Nachbaujahren 1986-1988 erreichten die Radioaktivitätsgehalte in den Kontrollpflanzen 23-81 % der vergleichbaren Aufnahmen an ^{14}C durch die Pflanzen der Versuchslysimeter, wobei in den Kontrollpflanzen auch ein Gefälle von "innen" nach "außen" zu erkennen war (Tab. 34, S. 109).
Wie MÜLLER et al. (1983) zeigen konnten, war nach Nachauflaufbehandlung von Zuckerrüben mit [3-^{14}C]Metamitron zum Erntetermin - 6 Monate nach Applikation - ca. 1/4 der in den Rüben wiedergefundenen Radioaktivität in Saccharose eingebaut. Nach Meinung der Autoren gelangte dieser Radiokohlenstoff durch Assimilation von mineralisiertem $^{14}CO_2$ in die Pflanzen. Aus diesem Ergebnis wie auch aus den ^{14}C-Konzentrationen in den Kontrollpflanzen kann deshalb geschlossen werden, daß hier von den nachgebauten Kulturpflanzen vorwiegend $^{14}CO_2$ assimiliert wurde. In behandelten Kulturen kann nach älteren Untersuchungen der durch Assimilation aufgenomme Radiokohlenstoff je nach Pflanzenorgan zwischen 1 und 20 % der ^{14}C-Gesamtaufnahme des entsprechenden Organs ausmachen (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1983). Im vorliegenden Versuch betrug dieser Anteil in Folgekulturen bis zu 80 % (Tab. 13 u. 34, S. 54 u. 109). Die relativ gleichmäßige Verteilung der Radioaktivität in Blättern und Rüben bzw. in Stroh und Korn der Versuchspflanzen lassen ebenfalls auf eine kontinuierliche Assimilation des durch Mineralisierung entstandenen $^{14}CO_2$ schließen (Tab. 13 u. 34). Die ^{14}C-Relationen zwischen Speicherorganen und assimilierenden Pflanzenteilen lagen beim Metamitron im Applikations- wie auch in den Nachbaujahren bei 1:1 bis 1:2 und unterschieden sich damit nicht von der ^{14}C-Verteilung in den Kontrollpflanzen (Tab. 13, S. 54). Beim Methabenzthiazuron reduzierte sich das

Verhältnis deutlich von 1:50 im behandelten Winterweizen auf 1:10 in der Wintergerste und auf 1:2 bis 1:4 in den 1986-1988 nachgebauten Pflanzen. Hier erfolgte hinsichtlich der Radiokohlenstoffverteilung in den Nachbaujahren von 1986-1988 eine Angleichung zwischen Kontrolle und Lysimeterbestand (Tab. 34, S. 109). In einem älteren Lysimeterexperiment mit Methabenzthiazuron ermittelten FÜHR und MITTELSTAEDT (1976) für den behandelten Weizen ein entsprechendes Verhältnis von 1:200 und für den nachfolgenden Roggen von 1:100. Ein Vergleich der $^{14}CO_2$-Aufnahme mit entsprechenden Tracer-Untersuchungen anderer Autoren (CAPRIEL und HAISCH, 1983a; CONSTENLA et al., 1984; SOTIRIOU und KLEIN, 1981; SÜSS, 1978) ist nicht möglich, da in den Nachbaujahren keine Kontrollpflanzen gemessen oder die Werte nicht berichtet wurden. Zumindest aber kann das ^{14}C-Verteilungsverhältnis in den Pflanzen als ein gutes Indiz für den bevorzugten Aufnahmeweg der Radioaktivität angesehen werden. Denn über die Wurzeln aufgenommene Rückstände - im engeren wie im weiteren Sinne - werden vornehmlich in die oberirdischen, assimilierenden Pflanzenteile transloziert, wie durch zahlreiche Arbeiten belegt wurde (FÜHR und MITTELSTAEDT, 1976; HANSPER, 1986; MITTELSTAEDT und FÜHR, 1975; PRESTEL et al., 1976; SCHEUNERT et al., 1977; SOTIRIOU und KLEIN, 1981; SÜSS, 1978). Dadurch stellt sich in den Pflanzen, in denen die Wurzelaufnahme anteilig am stärksten zur Rückstandssituation beiträgt, ein relativ weites ^{14}C-Verteilungsverhältnis zwischen Speicherorgan und assimilierender Pflanzenmasse ein. Eine kontinuierliche oberirdische ^{14}C-Aufnahme führt dagegen zu annähernd gleicher spezifischer Radioaktivität in den verschiedenen Pflanzenteilen, wie dies bei den Kontrollpflanzen der Fall ist (Tab. 34, S. 109).

Der Nachweis von Wirkstoffrückständen im Boden läßt keine Vorhersage der zu erwartenden Rückstände in nachgebauten Kulturen zu. Zu diesem Schluß kommen SIEBERS und LUNDEHN (1986), denn obwohl Metazachlor in ihren Feldversuchen nach 90 Tagen im Boden nicht mehr nachweisbar war (Nachweisgrenze: 0.02-0.05 mg/kg), erschienen Wirkstoffrückstände bis zu 1.2 mg/kg Frischmasse in verschiedenen nachgebauten Gemüsekulturen, deren Anbauzeit im Bereich 100-300 Tage nach Applikation lag. Umgekehrt ging das Herbizid Carbetamid trotz seiner relativ großen Persistenz im Boden nur sehr geringfügig in die Folgekulturen über. Bei beiden Wirkstoffen variierte die Höhe der Rückstände stark mit der Kulturart, so daß die Versuchsansteller von einem kulturspezifischen "carry-over-Faktor" sprechen (SIEBERS und LUNDEHN, 1986). Durch ihr unterschiedliches Aneignungsvermögen für Rückstände tragen somit auch die Kulturpflanzen zu dem Komplex der "Verfügbarkeit von Rückständen im Boden" bei. Aber man kann davon ausgehen, daß schon nach ein- bis zweijähriger Alterung die Rückstände in so stark abgeänderter und gebundener Form im Boden vorliegen, daß die angebaute Pflanzenart und -sorte kaum einen Einfluß mehr auf die Höhe der Aufnahme haben wird. Anhaltspunkte dafür liefern zumindest Resultate von FÜHR und MITTELSTAEDT (1976), MITTELSTAEDT und FÜHR

(1975 u. 1981) und von STEFFENS und WIENEKE (1981), die nach der Ernte der behandelten Pflanzen die Lysimeterfläche unterteilten und parallel zwei verschiedene Nachbaukulturen pflanzten. Die Beobachtungen, die SIEBERS und LUNDEHN (1986) mit Metazachlor machten, sind aber auch aus Studien mit ^{14}C-markierten Substanzen zur Pflanzenverfügbarkeit von nicht-extrahierbaren Rückständen bekannt. KHAN (1982) wies die Pflanzenaufnahme von im Boden gebundenen, unveränderten [^{14}C]Prometryn-Rückständen nach. Dasselbe gelang FÜHR und MITTELSTAEDT (1980) und KLOSKOWSKI und FÜHR (1987b) in Versuchen mit Methabenzthiazuron sowie BARTHA et al. (1983) mit 3,4-Dichloranilin. Bei den Experimenten von KLOSKOWSKI und FÜHR (1987b) war die Radioaktivitätsaufnahme der Pflanzen in einem Spezialgefäß unter Gewächshausbedingungen unvergleichlich höher (Faktor 260) als in einem parallel untersuchten Lysimeter unter Freilandbedingungen. Hier müssen jedoch die speziellen Kulturbedingungen berücksichtigt werden: enges Wurzel/Boden-Verhältnis, tägliches Gießen, hohe Transpiration und Kurzzeitversuch.

Wie schon erwähnt, werden durch die ^{14}C-Messung nur solche Rückstände erfaßt, die den Radiokohlenstoff der Markierungsposition enthalten. Da die verschiedenen Kohlenstoffpositionen innerhalb einer organischen Verbindung unterschiedlich stark metabolisiert und mineralisiert werden (CHENG et al., 1978; HAIDER und MARTIN, 1981; SEIBERT et al., 1982; MARTIN et al., 1982), kann die ^{14}C-Markierungsposition im Wirkstoffmolekül durchaus einen deutlichen Einfluß haben auf Qualität und Quantität der jeweils im System bilanzierten Radioaktivität sowie auf die Verteilung der ^{14}C-Rückstände zwischen und innerhalb verschiedener Kompartimente (Boden, Wasser, Pflanze, Luft). Vergleichende Untersuchungen mit unterschiedlicher Markierung des gleichen Wirkstoffs im natürlichen System Boden/Pflanze wurden bisher kaum durchgeführt (REIML et al., 1989). Diese differenzierende Betrachtung ist deshalb von Bedeutung, weil die gemessene Radioaktivität jeweils nur das Schicksal des speziell markierten Kohlenstoffatoms im Wirkstoffmolekül widerspiegelt. Je länger die Verweilzeit von ^{14}C-Rückständen im System Boden/Pflanze, desto weniger werden sie tatsächlich Wirkstoffrückstände repräsentieren. Darum sind Wirkstoffanalysen parallel zur ^{14}C-Messung unerläßlich. Die Unterschiede zwischen den ^{14}C-Gesamtrückständen im Boden und dem als Wirkstoff charakterisierten Anteil in den vorliegenden Lysimeterversuchen machen dies sehr deutlich (Metamitron: Tab. 17, S. 66; Methabenzthiazuron: Abb. 26, S. 122). Langzeitversuche mit [^{14}C]Aldrin zeigen ein sehr ähnliches Bild (SCHEUNERT, 1981). REIML et al. (1989) beobachteten über zwölf Jahre in zwei lysimeterähnlichen Kulturgefäßen das Versickerungsverhalten von parallel appliziertem [N'-Methyl-^{14}C]Buturon und ringmarkiertem Buturon unter Freilandbedingungen. Hinsichtlich der jährlich ausgewaschenen ^{14}C-Mengen bestanden keine deutlichen Unter-schiede zwischen den Markierungspositionen, wohl aber hinsichtlich der Identität der

^{14}C-markierten Substanzen. Im Fall des ringmarkierten Buturons wurden ca. 30 % der Radioaktivität im Sickerwasser aus dem zwölften Jahr nach Applikation als zwei frei oder konjugiert vorliegende Metaboliten identifiziert. Keiner entsprach den nach einem Jahr im Sickerwasser nachgewiesenen Metaboliten. Dagegen war die Radioaktivität beim Versuch mit [N'-Methyl-^{14}C]Buturon fast vollständig an oder in nativen Verbindungen des Bodenkohlenstoffs gebunden. Dieses Beispiel macht deutlich, wie notwendig weitergehende Analysen zur Identifizierung der Radioaktivität sind, um eine Bewertung von ^{14}C-Meßwerten zu ermöglichen. Leider werden von REIML et al. (1989) keine Hinweise auf die Rückstandssituation in Boden und Pflanzen gegeben.

5.1.6 Beurteilung der Laborversuche

Durch Festlegung des Grenzwertes (0.1 μg/l) für Pflanzenschutzmittelrückstände im Trinkwasser (BUNDESREGIERUNG , 1986b) und im erweiterten Sinn für Grundwasser (BGA, 1989; KLEIN, 1987) stehen die Zulassungsbehörden vor der schwierigen Aufgabe, eine Risikoabschätzung für eine Grundwasserkontamination im o.g. Konzentrationsbereich vornehmen zu müssen. Mit den bestehenden standardisierten Prüfsystemen (Adsorptions-/Desorptionsstudien, Versickerungsversuche, Bodendünnschicht), die nur vergleichende Modelluntersuchungen darstellen, ist dieses Risiko im Grunde nicht abzuschätzen. Zu viele Arbeiten haben Differenzen zwischen Ergebnissen aus Laborversuchen und dem Feldverhalten von Wirkstoffen belegen können (BRUMHARD et al., 1990; HAMAKER, 1975; HANCE et al., 1981; JURY et al., 1986; LEAKE et al., 1987; SHUFORD et al., 1977). "Aged leaching"-Versuche haben den Sinn, auch Persistenz und Sorptionsverhalten eines Wirkstoffs in die Beurteilung des Versickerungsverhaltens einzubeziehen, und so einen Schritt realistischer zu werden. In Verbindung mit dem Langzeitverhalten sind Versuche unter Freilandbedingungen allerdings unumgänglich. Dennoch ist es wichtig zu prüfen, inwieweit besonders Adsorptions-/Desorptionsversuche und Versickerungsstudien das unter Feldbedingungen beobachtete Versickerungsverhalten hinreichend erklären, oder ob sich nicht auch andere Mechanismen oder Prozesse auf die Auswaschungsneigung eines Stoffes auswirken.
Verlagerung und Transport von Wirkstoffen im Boden werden hauptsächlich durch das Sorptionsverhalten gesteuert. Insofern ist zwischen Mobilitäts- und Adsorptions-/Desorptionsversuchen ein enger Zusammenhang in den Ergebnissen zu erwarten. Wie in den Kap. 4.1.4 (S. 101) und 4.2.4 (S. 153) dargestellt, erfolgte der Vergleich der beiden Laborversuche anhand der aus ihnen berechneten K_d-Werte. Für die Säulenversuche wurden dazu verschiedene in der Literatur beschriebene einfache Rechenmodelle herangezogen. Dabei zeigte sich, daß bei beiden Wirkstoffen die K_d-Werte von zwei der darin verwendeten Rechenmodelle sehr gut mit den K_d-Werten der Adsorptionsstudien übereinstimmten (Tab. 51 u. 53, S. 148 u. 154), während der dritte Berechnungsweg völlig abweichende Werte lieferte. K_d-Werte sind aber zur Kennzeichnung bzw. Charakterisierung des

Sorptionsverhaltens insofern problematisch bzw. unzulänglich, weil bei ihnen weder das Ausmaß der Reversibilität der Sorptionsprozesse noch die Adsorptions- und Desorptionskinetik zum Ausdruck kommen (FRIESEL, 1986). Bei K_{oc}-Werten ist zusätzlich zu bemängeln, daß sie besonders bei Böden mit geringer organischer Substanz weitere, die Sorption beeinflussende Bodenparameter, insbesondere Tongehalt und pH-Wert, nicht berücksichtigen (BOUCHARD und WOOD, 1988). Dieses ist vieleicht auch der Grund für die relativ hohen K_{oc}-Werte des Unterbodens, die sowohl beim Metamitron (Tab. 30, S. 98) als auch beim Methabenzthiazuron (Tab. 52, S. 149) deutlich größer als die des Oberbodens der Parabraunerde sind.

Die Reversibilität der Adsorption läßt sich bei den Versickerungsversuchen vom Tag 0 (ohne Alterung) anhand der Radioaktivität ermessen, die nach Beendigung der Beregnung im aufgebrachten Boden in den obersten 4 cm der Bodensäule verblieb. In Bezug auf die Reversibilität bestand zwischen Desorptionsversuchen und "Leaching"-Versuchen nur Übereinstimmung beim Metamitron, nicht jedoch beim Methabenzthiazuron. Die Desorptionsversuche geben beim Metamitron eine nahezu vollständige Umkehrbarkeit der Sorptionsmechanismen vor (Tab. 30, S. 98) und vermitteln dieses Bild in abgeschwächter Form auch für Methabenzthiazuron (Tab. 52, S. 149). Dagegen verdeutlichen die Versickerungsversuche die tatsächlich auch unter Feldbedingungen gemessene Auswaschungsneigung bzw. unterschiedliche Verfügbarkeit der Wirkstoffe für Transportprozesse in der Bodenlösung sehr viel besser. Beim Methabenzthiazuron spielte offensichtlich die Applikationsmethode (s. 3.2.2.2.1, S. 34 u. 3.2.3.3, S. 44) eine entscheidende Rolle. Möglicherweise sind die Wassermoleküle wichtig bei der Konkurrenz um Sorptionsplätze bzw. für das Sorptionsvermögen des Bodens (ROY et al., 1987; WEBER, 1970). Von anderen Wirkstoffen ist bekannt, daß das Boden/Wasserverhältnis das Sorptionsverhalten beeinflußt (KOSKINEN und CHENG, 1983; ROY et al., 1987; SAVAGE und WAUCHOPE, 1974). Beim Methabenzthiazuron hatte ein engeres Boden/Wasser-Verhältnis von 1:2 tatsächlich zur Folge, daß besonders bei der Parabraunerde die irreversibel sorbierten Rückstände (^{14}C-Aktivität in Bodenrückstand nach Veraschung) drastisch zunahmen, und zwar auch in Relation zur zuvor adsorbierten ^{14}C-Aktivität (Tab. 52, S. 149). Eine unrealistisch hohe Verfügbarkeit von Methabenzthiazuron im Boden hatten auch Schüttelversuche von FÜHR und MITTELSTAEDT (1980) und FÜHR et al. (1977) aufgezeigt, in denen selbst nach Alterung von 28 bzw. 98 Tagen noch 30 bzw. 36 % der applizierten Wirkstoffmenge mit Wasser desorbiert wurden.

Die zentrale Aussage der "aged leaching"-Experimente besteht für Metamitron darin, daß die Auswaschungsneigung des Wirkstoffs gering ist und mit zunehmender Alterung weiter abnimmt, und daß während der Alterung auch keine mobilen Metaboliten entstehen. Beim Methabenzthiazuron lautet die zentrale Aussage, daß der Wirkstoff im Boden immobil ist

und auch durch Alterung keine mobilen Metaboliten in signifikanten Mengen auftreten. Bei beiden Wirkstoffen spiegelte sich dieses Verhalten auch in den Lysimetern wider, wenn man aufgrund der fehlenden Sickerwasseranalysen der ersten Jahre die Ergebnisse zur Radioaktivitätsverlagerung im Boden, zur Auswaschung von radioaktiven Substanzen mit dem Sickerwasser und zur Austragsdynamik zusammen betrachtet. Daß "aged leaching" und Verlagerungs- und Auswaschungsverhalten in Lysimetern aber auch stark voneinander abweichen können, zeigen z. B. vergleichende Versuche mit Clopyralid (BRUMHARD et al., 1990).

5.1.7 Beurteilung der Lysimeterergebnisse zur Auswaschung von ^{14}C-Rückständen

Was die Vorgänge im Krumenboden betrifft, wurde von KUBIAK et al. 1988a u. b, HANSPER 1986, SCHEUNERT et al. 1977 und KLEIN und SCHEUNERT 1978 eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Lysimeter (eingefüllter Boden wie auch ungestörte Bodenkerne) und Feld nachgewiesen. Für eine Beurteilung des in Lysimetern gemessenen Versickerungsverhaltens ist es wichtig zu bedenken, daß die Versuchsbedingungen in den Lysimetern in einigen Punkten von den natürlichen Feldbedingungen abweichen:

1. Das zeitweilige Aufbewahren des Sickerwassers in den Sammelbehältern an der Lysimeterbasis. Gefördert durch die höhere Temperatur im Perkolatsammelraum können mikrobielle Abbauprozesse während der in der Regel 2-3wöchigen Lagerung die chemische Zusammensetzung der radioaktiven Verbindungen im Sickerwasser qualitativ und quantitativ verändern.
2. Die eingesetzten Bodenprofiltiefen (85-110 cm) liegen bei der Parabraunerde oberhalb der tiefsten Lage der horizontalen Wasserscheide. Diese charakterisiert das Bodenfeuchteregime eines Bodens und kennzeichnet die Tiefe, wo Gravitationspotential und Matrixpotential im Gleichgewicht stehen (ZAKOSEK und ZEPP 1988). Oberhalb der horizontalen Wasserscheide steigt das Wasser kapillar auf, unterhalb dringt es als Sickerwasser tiefer in den Untergrund und trägt zur Grundwasserbildung bei. Die Tieflage der Wasserscheide unterliegt während des Jahres starken Schwankungen und hat in der Parabraunerde in etwa 2 m Tiefe ihren tiefsten Punkt, liegt aber im Jahresdurchschnitt bei etwa 1.3 m (ZAKOSEK, 1989). Die hydrologischen Freilandbedingungen, speziell die Grundwassererneuerung, werden durch flachere Lysimeter nur unzureichend erfaßt (ZAKOSEK und ZEPP, 1988). Rein theoretisch geben die Wasserbilanzen eine zu hohe Grundwasserneubildung vor. Hiermit eng verknüpft ist der nächste Punkt.
3. Durch Unterbrechung der Kapillaren an der Lysimetersohle einerseits und durch Auflage des Bodenkerns auf der Lysimetersiebplatte andererseits kommt es unmittelbar über dem Lysimeterboden zur Bildung von "aufsitzendem" Kapillarwasser (AMBERGER und SCHWEIGER, 1974; DVWK, 1980; OLBERTZ, 1957; ZAKOSEK und ZEPP, 1988). Es wird erst dann Sickerwasser entstehen, wenn das Gravitationspotential des Kapillarwassers den

Widerstand übersteigt, der durch die Oberflächenspannung des Wassers an der Grenzfläche Boden-Atmosphäre entsteht (hängende Menisken). In der Parabraunerde wird dieses Phänomen zusätzlich durch den sehr hohen Feinporenanteil gefördert. Aufsitzendes Kapillarwasser konnte von verschiedenen Autoren direkt nachgewiesen werden (GRUHN, 1986; OLBERTZ, 1957; PEKDEGER, 1977; ZAKOSEK und ZEPP, 1988). Bei relativ flachen Lysimetern, wie z.B. den 45 cm tiefen 1 m^2 -Lysimetern, kann dieses Kapillarwasser verstärkt durch Evapotranspiration verloren gehen. Je nach Profiltiefe, Pflanzenbewuchs und Klimabedingungen eines Jahres können sich die unter Punkt 2. und 3. beschriebenen Effekte teilweise oder ganz kompensieren (OLBERTZ, 1957).
Nach ZAKOSEK (1989) ist auf den Parabraunerdestandorten der Rheinischen Bucht mit einer jährlichen Grundwassererneuerung von 20-25 % der Jahresniederschläge zu rechnen. Im Vergleich dazu lieferten sowohl die flachen 1 m^2-Lysimter (B05 und X02) als auch die 85 cm tiefen Bodenmonolithe (Tab. 4a u. b, S. 24) realistische Sickerwassermengen (Tab. 18 u. 40, S. 69 u. 127). Hier kommt sicher der Kompensationseffekt durch erhöhte Evapotranspiration zum Tragen, denn es hätte eigentlich mit einer sehr viel höheren Sickerwasserbildung gerechnet werden müssen. Durch die 110 cm tiefen Lysimeter wird die Grundwasserneubildung erwartungsgemäß überschätzt (Tab. 40, S. 127).
Hinzuweisen ist noch auf mögliche Abbau- und Umwandlungsprozesse oder Konzentrierungseffekte, denen Wirkstoffrückstände bei längerem Aufenthalt im Bereich des Kapillarsaums ausgesetzt sind.

Neben diesen lysimeterspezifischen Einschränkungen sind zwei weitere bodenspezifische Aspekte zu nennen, die die Übertragung von Sickerwasserergebnissen auf die Feldsituation erschweren:

1. Das Auftreten von Wirkstoffrückständen im Sickerwasser kurze Zeit nach der Applikation und Spitzenkonzentrationen nach hohen Einzelniederschlagsereignissen als Folge von schnellem Makroporenfluß (bypass flow, preferential flow).

Makroporenfluß läßt sich nicht kontrollieren oder vorhersagen und ist meist unmittelbar nach der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln von Bedeutung, also wenn die Sorption noch schwach ist und Bindungen an Ton- und Humusbestandteile sich noch nicht gefestigt haben. Der schnelle, z.T. nur punktuelle Transport von Wirkstoffrückständen im ungesättigten Zustand des Bodens ist in Lysimetern mehrfach nach einer Wirkstoffapplikation beobachtet worden (ALBANIS et al., 1988; BOWMAN, 1988; BRUMHARD und FÜHR, 1990; SCHIAVON, 1988) und auch im Feld keine Ausnahme (QUISENBERRY und PHILLIPS, 1976; SHUFORD et al.,1977; JURY et al., 1986). Es ist jedoch für einen Feldstandort nie abzuschätzen, in welcher Menge und Größe Makroporen vorkommen (QUISENBERRY und PHILLIPS, 1976). Ebensowenig ist zu sagen, bis zu welcher Tiefe sie reichen und welchen Stellenwert sie damit für einen Eintrag von Rückständen ins Grundwasser besitzen. Besonders für mittel- bis tiefgründige Deckschichten zeichnet der in

0.8-1.5 m tiefen Lysimetern in Einzelfällen registrierte Makroporenfluß ein überzogenes Bild von der tatsächlichen Situation. Auf flachgründigem Boden kann dagegen der Tiefentransport von Pflanzenschutzmittelrückständen durch Makroporenfluß wenige Tage bis Wochen nach der Applikation - infolge von hohen Niederschlagsereignissen - die Hauptursache für eine deutliche Grundwasser-Kontamination sein. Das demonstrieren mehrjährige Grundwassermessungen in 1-1.5 m und 2.5-3 m Tiefe nach einer jährlichen Anwendung von Cyanazin, Alachlor und Carbofuran auf einem Lehmboden (ISENSEE et al., 1988 u. 1990)

2. Die räumliche Variabilität von mobilitätsbestimmenden Bodeneigenschaften im Feld. Die Mobilität von Wirkstoffen wird von einer Reihe von Bodenparametern beeinflußt, die auf einer Fläche mehr oder weniger großen Schwankungen unterworfen sind. Im einzelnen zählen dazu: organische Substanz, Bodendichte, Porosität, Wasserleitfähigkeit, Infiltrationsrate, pF-Charakteristik. Beispiele für die Schwankungsbreiten dieser Parameter auf verschiedenen Flächen sind bei BECKETT und WEBSTER (1971), BIGGAR und NIELSEN (1976) und SMITH et al. (1987) zu finden. Die Auswirkungen der natürlichen Streuung von Bodeneigenschaften untersuchten in umfangreichen Studien ELABD et al. (1986) für die Sorptionsparameter von Napropamid (K_d und K_{oc}) und JURY et al. (1986) für die Verlagerung von Napropamid in ungestörten Bodensäulen sowie im Feld. Die Streuung zwischen den Laborsäulen war so groß, daß jede Säule als Einzelergebnis zu werten war und in gleicher Weise stellten sich die Unterschiede zwischen den 2 m tiefen Bohrkernen aus dem Feld dar (JURY et al., 1986).

In den eigenen Versuchen streuten die Sickerwassermengen in den einzelnen Jahren zwischen den MAT-Lysimetern um 2-50 % (Tab.18, S. 69) und zwischen den MBT-Lysimetern um 4-33 % (Tab. 40, S. 127), wobei die Extremwerte in verschiedenen Jahren auf unterschiedliche Lysimeter entfielen. Gleichzeitig streuten in den einzelnen Jahren die Radioaktivitätsgehalte im Sickerwasser zwischen den MAT-Lysimetern um 25-75 % (Tab. 19, S. 71) und zwischen den MBT-Lysimetern um 10-100 % bezogen auf den Mittelwert (Tab. 41, S. 128). Bei langen Beobachtungszeiträumen können sich Unterschiede aus einzelnen Jahren wieder ausgleichen, bei relativ kurzen Versuchsperioden von ein bis zwei Jahren dagegen können einzelne Extreme große Streuungen hervorrufen. In Anbetracht der großen natürlichen Schwankungen von Bodenparametern auf kleinem Raum sowie der begrenzten Oberfläche eines Lysimeters (0.5-1.5 m^2) und der stark witterungsabhängigen Sickerwasserbildung eines Jahres können Lysimeter nur Blitzlichtaufnahmen eines kleinen Feldausschnittes darstellen. Das betrifft die Wasserbewegung und noch viel mehr den Stofftransport und die Auswaschung von Wirkstoffrückständen mit dem Sickerwasser. Bei den angeführten Einschränkungen und Unsicherheiten von Sickerwasserergebnissen aus Lysimetern wird man sich schwer tun, die Einhaltung eines extrem niedrig gewählten Grenzwertes für Pflanzenschutzmittelrückstände im Grundwasser (0.1 μg a.i./l; KLEIN,

1987) anhand von Lysimeterergebnissen, die selbst auch im Bereich des Grenzwertes liegen, zu prognostizieren.
Die Ergebnisse der hier vorgestellten Lysimetersysteme zum Versickerungsverhalten sind deshalb in quantitativer Hinsicht nicht exakt auf Feldverhältnisse übertragbar, können aber größenordnungsmäßig die Drainagesituation widerspiegeln und qualitativ die Möglichkeit des Auftretens der Ausgangssubstanz und von wasserlöslichen Umwandlungsprodukten im Sickerwasser tieferer Bodenschichten aufzeigen. Die Bewertung von Sickerwasserergebnissen sollte stets vor dem Hintergrund des gesamten Wirkstoffverhaltens im Boden sowie der Anwendungsbedingungen vorgenommen werden. Formulierung, Aufwandmenge und Anwendungszeitpunkt (Jahreszeit, Kulturpflanzenstadium) sowie Abbau- und Sorptionsverhalten im Boden sind entscheidende Kriterien, wenn geringste Konzentrationen einer Substanz oder von Metaboliten im Sickerwasser von Lysimetern auftreten und diese Ergebnisse im Hinblick auf die Kontamination von Grundwasservorkommen bewertet werden sollen.

5.2 Schlußbemerkung

Der Herbizidwirkstoff Metamitron ist wegen seiner raschen Mineralisierung und Umsetzung im Krumenboden sowie im Hinblick auf die äußerst geringe Verfügbarkeit seiner gebundenen Rückstände (Pflanzenaufnahme, Verlagerung und Extrahierbarkeit) als umweltverträglich und nicht grundwassergefährdend zu beurteilen.
Aus den Langzeitlysimeterversuchen mit Methabenzthiazuron ist zu schließen, daß nach einer einmaligen Applikation dieses Wirkstoffs nur sehr geringe Konzentrationen der Ausgangssubstanz - weit unterhalb einer phytotoxisch oder ökologisch relevanten Schwelle - im Oberboden mehrere Jahre überdauern, aber nur Spuren des Wirkstoffs einer vertikalen Verlagerung unterliegen. Deshalb besteht bei praxisgerechtem Einsatz auf mittel- bis tiefgründigen Ackerstandorten, die mit der hier eingesetzten Parabraunerde vergleichbar sind, keine Gefahr für einen Grundwassereintrag im Bereich des Trinkwassergrenzwertes von 0.1 μg a.i./l.

Nach spätestens zwei Jahren hatten sich bei beiden Wirkstoffen die Prozesse der Mineralisierung, Pflanzenaufnahme und Verlagerung/Auswaschung an Radiokohlenstoff aus den Markierungspositionen auf einem Niveau eingependelt, auf dem sich das Verhalten der ^{14}C-Rückstände in den weiteren Jahren in etwa fortsetzte. Bereits nach 6 - 12 Monaten waren die Wirkstoff- und ^{14}C-Rückstände in ihren Bindungen stabilisiert und die extrahierbaren und nicht extrahierbaren Rückstände standen in etwa im Gleichgewicht zueinander. Aus diesen Ergebnissen kann unter Berücksichtigung auch anderer Langzeitversuche gefolgert werden, daß für die meisten Wirkstoffe eine Versuchsdauer von zwei Jahren ausreichend ist, um eine relativ sichere Abschätzung des Kurz- und Langzeitverhaltens der Rückstände im Boden vornehmen zu können. Nicht nur aus wissenschaftlicher Sicht, son-

dern auch im Hinblick auf das zunehmende öffentliche Interesse an einer detaillierten Aufklärung des Verbleibs von organischen Fremdstoffen in der Umwelt werden aber über einen 2-Jahres-Zeitraum hinausgehende Langzeitversuche unter realen Freilandbedingungen mit einer umfangreichen begleitenden Analytik - auch unter Einbeziehung von detaillierten Standardversuchen im Labor - einen hohen Stellenwert behalten. Dabei werden sie zwar aufgrund des erforderlichen hohen Arbeitseinsatzes stets nur exemplarischen Charakter haben, können aber mit Hilfe der Tracermarkierung entscheidend zum Verständnis der Abbau- und Umwandlungsvorgänge wie auch der Inaktivierungsmechanismen von organischen Chemikalien im Boden beitragen.

Die Ergebnisse der standardisierten Versickerungsversuche mit vorangehender Alterung von Metamitron und Methabenzthiazuron haben gezeigt, daß eine gute Übereinstimmung mit dem im Lysimeter beobachteten Verhalten erzielt wurde und daß integrierte Konzepte für Laborversuche, in denen Abbau-, Sorptions- und Transportvorgänge gleichzeitig ablaufen, realistischere Ergebnisse zur Versickerungsneigung von Wirkstoffen und Metaboliten liefern als die isolierte Messung des Sorptions- und/oder Versickerungsverhaltens. In diesem Zusammenhang stellt das Prüfverfahren der Environmental Protection Agency der USA eine interessante Alternative gegenüber dem hier durchgeführten "aged leaching"-Ansatz der Biologischen Bundesanstalt dar, in dem Bodensäulen über einen Zeitraum von ca. 45 Tagen täglich mit einer definierten Menge Wasser beregnet werden und die Alterung während der Beregnung in den Säulen erfolgt.

6. ZUSAMMENFASSUNG

In umfangreichen Freilandlysimeterversuchen mit einer Parabraunerde wurde 1983 [3-^{14}C]Metamitron (MAT) im Vorauflauf zu Zuckerrüben und 1984 [Carbonyl-^{14}C]-Methabenzthiazuron (MBT) im Nachauflauf zu Winterweizen in praxisüblichen Aufwandmengen auf insgesamt elf Lysimeter appliziert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt neun dieser Lysimeter mit 0.5 bzw. 1.0 m^2 Nutzfläche und Profiltiefen von 45-110 cm in den Jahren 1986-1988 über weitere drei Vegetationsperioden fortgeführt. Das wesentliche Ziel bestand darin, das Langzeitverhalten der Wirkstoffe Metamitron und Methabenzthiazuron im Boden nach einmaliger praxisgerechter Anwendung zu charakterisieren und gleichzeitig den Verbleib des markierten Kohlenstoffs im System Boden/Pflanze zu verfolgen. Zusätzlich wurde das Versickerungsverhalten der Wirkstoffe in einem standardisierten Säulenversuch in Anlehnung an Richtlinie IV, 4-2 der Biologischen Bundesanstalt geprüft, und zwar in Kombination mit einer vorangegangenen Alterung nach Richtlinie IV, 4-1. Parallel dazu wurde das Sorptionsverhalten in sechs Böden in Anlehnung an die EPA- und OECD-Richtlinien untersucht. Die Ergebnisse wurden im Vergleich mit den Lysimeterergebnissen bewertet.
Die wichtigsten Egebnisse können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Die ^{14}C-Gesamtaufnahmen der in den Lysimetern von 1986-1988 angebauten Folgekulturen (Zuckerrüben, Winterweizen, Wintergerste) lagen für beide Wirkstoffe im Bereich von 0.005-0.01 % der applizierten Radioaktivität, so daß nach jeweils zweijähriger Alterung der ^{14}C-Rückstände im Boden keine durch die Wirkstoffe oder die Markierungsposition bedingten Unterschiede zwischen den beiden Herbizidapplikationen mehr vorhanden waren. Der Radiokohlenstoff aus der jeweiligen Markierungsposition wurde etwa zur Hälfte durch Assimilation von mineralisiertem $^{14}CO_2$ aufgenommen. Eine Rückstandsbelastung der nicht behandelten Folgekulturen kann unter Praxisbedingungen ausgeschlossen werden.

2. Nach den starken ^{14}C-Verlusten im Anwendungsjahr (Metamitron: durchschnittlich 47 % der applizierten Radioaktivität, Methabenzthiazuron: 44 %) sowie im 1. Nachbaujahr (Metamitron: 16 %, Methabenzthiazuron: 11 %) wurden in den weiteren Vegetationsperioden aus dem Boden Verlustraten zwischen 2 und 6 % der eingesetzten Radioaktivität gemessen. Die ^{14}C-Verluste der Nachbaujahre können auf die Mineralisierung von gealterten ^{14}C-Rückständen zurückgeführt werden. Damit lag auch in der 3. bis 5. Vegetationsperiode bei beiden Herbizidwirkstoffen die Mineralisation des Radiokohlenstoffs aus der Markierungsposition deutlich höher als der für die Parabraunerde typische Jahres-C-Verlust aus der organischen Bodensubstanz.
Bei Versuchsende (1988) wurden insgesamt noch 25-30 % (Metamitron) bzw. 35-40 % der applizierten Radioaktivität (Methabenzthiazuron) im Boden wiedergefunden. Sie verteilte

sich zu 9/10 (Metamitron) bzw. 8/10 (Methabenzthiazuron) gleichmäßig in der 0-30 cm-Krumenschicht. 1984 und 1985 konnten unverändertes Metamitron und der Hauptmetabolit Desamino-Metamitron cochromatographisch mit Radio-Dünnschichtchromatographie (Radio-DC) nur noch in Spuren in der 0-20 cm-Bodenschicht nachgewiesen werden, und zwar jeweils ca. 0.25 % der eingesetzten ^{14}C-Aktivität bzw. 0.002-0.01 mg/kg Trockenboden. Bei insgesamt abnehmenden ^{14}C-Rückständen im Boden repräsentierten Methabenzthiazuron und dessen Hauptmetabolit Desmethyl-Methabenzthiazuron im Zeitraum 1985-1987 in den extrahierbaren Fraktionen des Oberbodens durchgehend insgesamt ca. 3 % (ca. 0.03 mg a.i./kg) bzw. 0.5 % (0.005 mg/kg) der applizierten Radioaktivität.

3. Bereits ein Jahr nach Applikation hatten sich die ^{14}C-Rückstände beider Wirkstoffe im Boden in ihren Bindungspositionen stabilisiert. Das geht deutlich aus der gleichbleibenden Verteilung des Radiokohlenstoffs auf die mit organischen Lösungsmitteln extrahierbare Fraktion sowie die verschiedenen alkali-extrahierbaren und separierbaren Fraktionen der organischen Bodensubstanz hervor (Fulvo- und Huminsäuren). Die 1984 und 1985 für Metamitron und 1985-1987 für Methabenzthiazuron durchgeführte Bodenextraktion und Humusfraktionierung zeigte, daß die im Boden vorhandene Radioaktivität bei beiden Substanzen zu 85-90 % nicht extrahierbar an die organische Substanz des Bodens gebunden war, und zwar vornehmlich im auch mit 0.1 M $Na_4P_2O_7$ nicht extrahierbaren Huminkohlenstoff (Metamitron: 55-61 %, Methabenzthiazuron: 55-70 %). Im Fall des Methabenzthiazuron war es außerdem in allen Jahren möglich, den unveränderten Wirkstoff im organischen Extrakt der Fulvosäurefraktion nachzuweisen. Dieser Anteil repräsentierte ca. 0.3 % der applizierten Radioaktivität.

4. Die jährliche Bodenbearbeitung war entscheidend für die nahezu gleichmäßige Verteilung von Radiokohlenstoff im Krumenhorizont (0-30 cm) und förderte vermutlich auch die Verlagerung aus dem biologisch aktiven Krumenbereich in den Unterboden. Im Fall der MAT-Versuche waren die Rückstände des markierten C3-Kohlenstoff im Oberboden so stark gebunden, daß während der gesamten Versuchszeit im Durchschnitt nicht mehr als insgesamt 1 % der applizierten Radioaktivität im Unterboden (30-80 cm) wiedergefunden wurden. In den MBT-Lysimetern wurden bis Versuchsende 9 % des applizierten Radiokohlenstoffs in den Unterboden (30-100 cm) transloziert.
Die jährliche Perkolatbildung aus den 85 bzw. 110 cm tiefen Bodenprofilen der Parabraunerde lag in der Größenordnung von 20-37 % der Niederschläge mit überwiegendem Sickerwasseranfall während der Winter- und Frühjahrsmonate. Für beide Wirkstoffe wurden vergleichbare ^{14}C-Mengen von 0.6 % der applizierten Radioaktivität über einen Zeitraum von 5.5 (Metamitron) bzw. 4.5 (Methabenzthiazuron) Jahren mit dem Sickerwasser von 950-1100 mm aus den Bodenmonolithen ausgetragen. Beim Metamitron beschränkte sich

der Austrag von ^{14}C-markierten Verbindungen mit dem Sickerwasser auf die ersten zwei Versuchsjahre. Beim Methabenzthiazuron erfolgte er mehr oder weniger konstant über den gesamten Versuchszeitraum mit nur leicht abnehmender Tendenz im letzten Versuchsjahr. In den Jahren 1986-1988 konnte nur in wenigen Proben ein sehr geringer Teil der Radioaktivität cochromatographisch mit Radio-DC und HPLC der Ausgangssubstanz Methabenzthiazuron zugeordnet werden. Eine massenspektrometrische Identifizierung erfolgte nicht. $^{14}CO_2$-Messungen im Sickerwasser eines MBT-Lysimeters in den Jahren 1988 und 1989 zeigten, daß 60-70 % der Radioaktivität in Form von gelöstem $^{14}CO_2$ und/oder $H^{14}CO_3^-$ vorlagen. Es wird vermutet, daß die Restaktivität hauptsächlich an/in nativen, niedermolekularen organischen Substanzen als Carbonyl-Kohlenstoff aus der Harnstoffseitenkette des Methabenzthiazuron gebunden war.

5. Die ab Herbst 1984 jährlich durchgeführte Düngung mit Ernterückständen (Stroh oder Zuckerrübenblätter) auf jeweils einer Hälfte aller Lysimeter führte bei beiden Wirkstoffen zu keinen gesicherten zusätzlichen Mineralisierungsverlusten aus dem Boden. Die analytische Auftrennung der Radioaktivität ließ außerdem keinen gesicherten Einfluß der organischen Düngung auf die Umwandlungs- und Bindungsvorgänge im Boden erkennen, wenn man die Wirkstoff- und Metabolitenanteile im organischen Boden- und Fulvosäureextrakt sowie die Verteilung der ^{14}C-Aktivität auf die Fraktionen Fulvo- und Huminsäuren und Humin betrachtet.

6. Im Inkubationsversuch der "aged leaching"-Experimente wurde [Phenyl-U-^{14}C]-Metamitron zu maximal 21.5 % und [Benzolring-U-^{14}C]Methabenzthiazuron in 105 Tagen zu maximal 1 % der eingesetzten ^{14}C-Aktivität mineralisiert. Die Parabraunerde besaß für beide Wirkstoffe ein größeres Umsetzungs- und Mineralisierungsvermögen als der parallel eingesetzte Sandboden (BBA Standardboden 2.1). Bereits während der zweitägigen Beregnung (200 mm) des frisch applizierten [Phenyl-U-^{14}C]Metamitron (Tag 0) fand in beiden Böden eine überraschend intensive Umsetzung des Wirkstoffs statt. Am Tag 0 erschien Metamitron in der Variante mit der hohen Aufwandmenge (7 kg a.i./ha) zu ca. 1 % der applizierten Wirkstoffmenge im Sickerwasser des Sandbodens. In der Parabraunerde zeigten Metamitron und seine Metaboliten eine noch geringere Mobilität. Mit zunehmender Alterungsdauer im Boden (30 und 105 Tage) ging diese schwache Versickerungsneigung weiter deutlich zurück. Wegen der raschen Metabolisierung und Sorption im Boden ist die Versickerungsneigung des Metamitron wie auch seiner Metaboliten wenig ausgeprägt. Diese Ergebnisse konnten durch die zusammengeführten Beobachtungen in den Lysimetern bestätigt werden und erlauben somit eine realistische Beurteilung der Auswaschungsneigung von Metamitron und dessen Metaboliten.
In den Versickerungsversuchen mit [Benzolring-U-^{14}C]Methabenzthiazuron verblieb die Radioaktivität in allen Versuchsvarianten, d. h. unabhängig von Boden, Alterung und

Applikationsrate, zu 99 % in den oberen 6 cm der Bodensäule. Die ^{14}C-Aktivität im Sickerwasser erreichte beim Sandboden maximal 0.3 % der applizierten Radioaktivität und bei der Parabraunerde 0.1 %. Sickerwasseranalysen wurden wegen der geringen Radioaktivitätsmengen nicht durchgeführt. Aufgrund dieser Ergebnisse müssen Methabenzthiazuron und seine im Boden nur in unbedeutenden Mengen entstehenden Metaboliten insgesamt als immobil bezeichnet werden. Auch für diesen Wirkstoff spiegeln die "aged leaching"-Versuche das Erscheinungsbild des in den Lysimetern beobachteten Verlagerungsverhaltens wider.

7. Für Metamitron läßt sich der Adsorptionsvorgang im untersuchten Konzentrationsbereich (91 - 910 μg a.i./ml) für alle Versuchsböden sehr gut durch eine Geradengleichung beschreiben. Die bei der Mehrzahl der Böden mäßige Adsorptionsneigung von Metamitron kam in Adsorptionsraten von 9.3-45.5 % der eingesetzten Wirkstoffmenge zum Ausdruck. Bei der anschließenden 5maligen Desorption mit 0.01 M $CaCl_2$ konnte das adsorbierte Metamitron fast vollständig wieder in Lösung gebracht werden. Für die sechs Versuchsböden wurden mittlere K_d-Werte von 0.27-1.01 und aus den K_d-Werten mittlere K_{oc}-Werte von 32.9 und 89.6 errechnet. Aufgrund des Adsorptions-/Desorptionsverhaltens ist dem Wirkstoff ein mäßiges bis mittleres Versickerungspotential zuzuschreiben, das im Lysimeterversuch aber wegen der das Wirkstoffverhalten insgesamt dominierenden Abbau- und Mineralisierungsprozesse nicht zur Ausprägung kam.
Für Methabenzthiazuron läßt sich der Adsorptionsvorgang im untersuchten Konzentrationsbereich (3 - 30 μg a.i./ml) für alle Versuchsböden gut durch die FREUNDLICH-Gleichung beschreiben. Die ermittelten Adsorptionskonstanten K liegen zwischen 1.9 und 28.1. Das Spektrum der Adsorptionsraten ist relativ weit und erstreckt sich von 19.2 % der eingesetzten Wirkstoffmenge im Unterboden der Parabraunerde bis 89.5 % in einem Lehmboden. Nach der 5stufigen Desorption verblieben 0.6 - 60.4 % der eingesetzten Radioaktivität am Boden. Nur im Unterboden waren die sorptiven Bindungen vollständig reversibel. Für die sechs Versuchsböden wurden mittlere K_d-Werte von 1.5-21.7 und aus den K_d-Werten mittlere K_{oc}-Werte von 362-1448 berechnet. Ein engeres Boden/Lösung-Verhältnis führte zu einer Erhöhung der relativen Adsorptionsraten und der nicht desorbierbaren ^{14}C-Rückstände in den Böden. Die Konstanten der FREUNDLICH-Gleichung sowie die K_d- und K_{oc}-Werte änderten sich jedoch nicht deutlich. Legt man die Spannweite der Adsorptionsverteilungskoeffizienten zugrunde, ist der Wirkstoff anhand verschiedener Klassifikationsschemata als wenig mobil einzustufen. In diesem Punkt stehen die Aussagen der Sorptionsstudien mit Methabenzthiazuron in Einklang mit den Ergebnissen aus den Versickerungs- und Lysimeterstudien. Das heißt aber auch, daß bei dieser Substanz die Sorptions- und Bindungsprozesse das Verhalten im Boden maßgebend bestimmen.

7. LITERATURVERZEICHNIS

ALBANIS, T.A.; POMONIS, P.J.; SDOUKOS, A.T. (1988): Movement of methyl-parathion, lindane and atrazine through lysimeters in field conditions. Toxicological and Environm. Chem. 17, 35-45.

ALEXANDER, M. (1965): Biodegradation: Problems of molecular recalcitrance and microbial fallibility. In: Advances in applied microbiology, W.W. UMBREIT, New York/London, 35-80.

ALLEN, R. und WALKER, A. (1987): The influence of soil properties on the rates of degradation of metamitron, metazachlor and metribuzin. Pesticide Sci. 18, 95-111.

ALLEN, R. und WALKER, A. (1988): Effects of microbial inhibitors on the degradation rates of metamitron, metazachlor and metribuzin in soil. Pesticide Sci. 22, 297-305.

AMBERGER, A. und SCHWEIGER, P. (1974): Sickerwassermenge und Stickstoffaus-waschung in Lysimeterversuchen. Wasser- Abwasser-Forsch. 7, Heft 1,18-25.

ANDERSON, J.P.E. (1975): Einfluß von Temperatur und Feuchte auf Verdampfung, Abbau und Festlegung von Diallat im Boden. Z. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz SH 7, 141-146.

ANDERSON, J.P.E. und DOMSCH, K.H. (1978): A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soil. Soil Biol. Biochem. 10, 215-221.

ANONYM (1981a): Technische Information Goltix, Bayer AG, Pflanzenschutz Leverkusen.

ANONYM (1981b): Datensammlung zur Toxikologie der Herbizide, Arbeitsgruppe Toxikologie der Kommission für Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschutzmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Hrsg.), Weinheim.

ANONYM (1982): Technische Information Tribunil, Bayer AG, Pflanzenschutz Leverkusen.

AZAM, F.; FÜHR, F.; MITTELSTAEDT, W. (1988): Fate of [carbonyl-^{14}C]methabenz-thiazuron in an arid region soil - effect of organic amendment, soil disturbance and fumigation. Plant and Soil 107, 149-158.

BARTHA, R.; YOU, I.-S.; SAXENA, A. (1983): Humus-bound residues of phenylamide herbicides: Their nature, persistence and monitoring. In: Proc. 5th IUPAC Congress of Pesticide Chemistry, "Pesticide chemistry: Human welfare and the environment", MIYAMOTO, J. und KEARNEY, P.C. (eds.), Vol. 3, 345-350, Oxford/New York/Toronto.

BBA (Biologische Bundesanstalt) (1986a): Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, Teil IV, 4-1, "Verbleib von Pflanzenschutzmitteln im Boden - Abbau, Umwandlung und Metabolismus -", Braunschweig.

BBA (Biologische Bundesanstalt) (1986b): Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, Teil IV, 4-2, "Versickerungsverhalten von Pflanzenschutzmitteln", Braunschweig.

BECKETT, P.H.T. und WEBSTER, R. (1971): Soil variability: A review. Soils and Fertilizers 34, 1-15.

BEESE, F. (1982): Gesetzmäßigkeiten beim Transport gelöster Stoffe im Boden. Beiträge zur Hydrologie SH 4, 267-300.

BETZ, H.-G. (1987): Reine Nachauflaufspritzungen in Rüben? DLG-Mitteilungen 4/87, 178-181.

BETZ, H.-G. (1990): Unkrautbekämpfung in Zuckerrüben. DLG-Mitteilungen 5/90, Einhefter "PLUS, Gewußt wie - Praxis aktuell".

BGA (Bundesgesundheitsamt) (1989): Empfehlung des Bundesgesundheitsamtes zum Vollzug der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) vom 22. Mai 1986 (BGBl. I S. 760). Bundesgesundhbl. 7/89, 290-295.

BIGGAR, J.W. und NIELSEN, D.R. (1976): Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil. Water Resources Res. 12, 78-84.

BLECHER, R.; KOCH, U.; BALLHAUSE, B.; LINGENS, F. (1979): Mikrobieller und abiotischer Abbau des Triazinon-Herbizids Metamitron. Z. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz 86, 93-102.

BÖTTGER, W. (1976): Zusammenhänge zwischen Sorption und Phytotoxizität in Abhängigkeit von Bodenmerkmalen am Beispiel der Herbizide Methabenzthiazuron, Terbutryn und Chlortoluron. Göttinger Bodenkundliche Berichte 40, 1-148.

BOUCHARD, D.C. und WOOD, A.L. (1988): Pesticide sorption on geologic material of varying organic carbon content. Toxicology and Industrial Health 4, 341-349.

BOWMAN, B.T. (1988): Mobility and persistence of metolachlor and aldicarb in field lysimeters. J. Environ. Quality 17, 689-694.

BRUMHARD, B. und FÜHR, F. (1990): Lysimeter studies on long-term fate of pesticides: Leaching of clopyralid in a degraded loess soil after post-emergence application to sugar beet. 7th IUPAC Congress of Pesticide Chemistry, Poster 07B-47, Book of Abstracts Vol. III, Hamburg, p. 91.

BRUMHARD, B.; FÜHR, F.; MITTELSTAEDT, W. (1987): Leaching behaviour of aged pesticides: Standardized soil column experiments with ^{14}C-metamitron and ^{14}C-methabenzthiazuron. In: Proc. British Crop Protection Conf. - Weeds, Vol. 2, BCPC, Surrey, 585-592.

BRUMHARD, B.; STORK, A.; FÜHR, F. (1990): Versickerungsverhalten von Clopyralid in einer Parabraunerde: Gegenüberstellung von Säulenversuchen ("aged leaching") und einer zweijährigen Lysimeterstudie. Mitteilgn. aus der Biologischen Bundesanstalt, Heft 266, p. 91.

BUNDESREGIERUNG (1986a): Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz - PflSchG) vom 15. September 1986. Bundesgesetzblatt Teil I, Nr. 49, 1505-1519.

BUNDESREGIERUNG (1986b): Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung - TrinkwV) vom 22. Mai 1986. Bundesgesetzblatt Teil I, Nr. 22, 760-773.

BURAUEL, B. und FÜHR, F. (1988): The enhanced mineralization of simazine and bentazon in soil after plant uptake. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 151, 311-314.

CAPRIEL, P. und HAISCH, A. (1983a): Aufnahme von Atrazin-Metaboliten durch Hafer neun Jahre nach der Herbizid-Applikation. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 146, 736-740.

CAPRIEL, P. und HAISCH, A. (1983b): Persistenz von Atrazin und seiner Metaboliten im Boden nach einmaliger Herbizidanwendung. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 146, 474-480.

CHENG, H.H. und FÜHR, F. (1976): Extraction of methabenzthiazuron from the soil. J. Agric. Food Chem. 24, 421-424.

CHENG, H.H.; FÜHR, F.; MITTELSTAEDT, W. (1975): Fate of methabenzthiazuron in the plant-soil-system. In: Proc. 3rd IUPAC Congress of Pesticide Chemistry, "Environmental Quality and Safety" Vol. III, COULSTON, F. und KORTE, F. (eds.), 271-276.

CHENG, H.H.; FÜHR, F.; JARCZYK, H.J.; MITTELSTAEDT, W. (1978): Degradation of methabenzthiazuron in the soil. J. Agric. Food Chem. 26, 595-599.

COLLET, G.F. und PONT, V. (1974): Distribution et metabolisme du methabenzthiazuron chez des especes vegetales. Weed Research 14, 151-165.

CONSTENLA, M.A.; MOZA, P.; SCHEUNERT, I.; HAQUE, A.; KLEIN, W. (1984): Fate of buturon-^{14}C in soil during seven seasons of exposure under outdoor conditions. J. Agric. Food Chem. 32, 208-211.

CRAFTS, A.S. und YAMAGUCHI, S. (1960): Absorption of herbicides by roots. Am. J. Bot. 47, 248-255.

CRAIGMILL, A.L.; BRUMHARD, B.; AZAM, F.; FÜHR, F. (1990): Lysimeter studies on long-term fate of pesticides: Bound residues of methabenzthiazuron in soil. 7th IUPAC Congress of Pesticide Chemistry, Poster 07B-39, Book of Abstracts Vol. III, Hamburg, p. 83.

CRIPPS, R.E. und ROBERTS, T.R. (1978): Microbial degradation of herbicides. In: Pesticide microbiology, HILL, J.R. und WRIGHT, S.J.L. (eds.), London/New York/San Francisco, 669-730.

DOYLE, R.C.; KAUFMAN, D.D.; BURT, G.W. (1978): Effect of dairy manure and sewage sludge on ^{14}C-pesticide degradation in soil. J. Agric. Food Chem. 26, 987-989.

DRABER, W. und FEDTKE, C. (1979): Herbicide interaction with plant biochemical systems. In: Proc. 4th IUPAC Congress of Pesticide Chemistry, "Advances in pesticide science", GEISSBÜHLER, H.; BROOKS, G.T.; KEARNEY, P.C. (eds.), Oxford, 475-486.

DUAH-YENTUMI, S. und KAWATSUKA, S. (1980): Effect of organic matter and chemical fertilizers on the degradation of benthiocarb and MCPA herbicides in the soil. Soil Sci. Plant Nutr. 26, 541-549.

DVWK (1980): Empfehlungen zum Bau und Betrieb von Lysimetern. DVWK-Regeln zur Wasserwirtschaft, Heft 114, Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (Hrsg.), Berlin/Hamburg.

ELABD, H.; JURY, W.A.; CLIATH, M.M. (1986): Spatial variability of pesticide adsorption parameters. Environ. Sci. Technol. 20, 256-260.

ENGELHARDT, G. und WALLNÖFER, P.R. (1978): Microbial transformation of the triazinone herbicide metamitron to desaminometamitron. Chemosphere 6, 463-466.

ENGELHARDT, G.; ZIEGLER, W.; WALLNÖFER, P.R.; JARCZYK, H.J.; OEHLMANN, L. (1982): Degradation of the triazinone herbicide metamitron by *Arthrobacter sp. DSM 20389*. J. Agric. Food Chem. 30, 278-282.

EPA (Environmental Protection Agency) (1982): Pesticide assessment guidelines, Subdivision N, Chemistry: Environmental fate. EPA 540/9-82-021, 18. Oktober 1982, Washington, D.C..

FEDTKE, C. (1973): Effects of the herbicide methabenzthiazuron on the physiology of wheat plants. Pesticide Sci. 4, 653-664.

FREITAG, D.; SCHEUNERT, I.; KLEIN, W.; KORTE, F. (1984): Long-term fate of 4-chloroaniline-^{14}C in soil and plants under outdoor conditions. A contribution to terrestrial ecotoxicology of chemicals. J. Agric. Food Chem. 32, 203-207.

FRIESEL, P. (1986): Erfahrungen mit Sorptionstests für die Prüfung der Umweltverträglichkeit von Chemikalien in Böden. Schr. Reihe Ver. Wasser-, Boden-Lufthyg. 64, 171-178.

FÜHR, F. (1975): Bilanz und Stoffwechsel von Herbiziden im System Boden/Pflanze am Beispiel des Wirkstoffs Methabenzthiazuron. Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1234.

FÜHR, F. (1983): Pesticide metabolism in the soil and the bioavailability of bound residues. Proc. Republic of China - Federal Republic of Germany Seminar on plant nutrition and soil science, K.-H. HOUNG (ed.), Taipei, 175-181.

FÜHR, F. (1984): Agricultural pesticide residues. In: Isotopes and radiation in agricultural sciences, Vol. II, L'ANNUNZIATA, M. und LEGG, J.O. (eds.), London, 239-270.

FÜHR, F. (1985): Application of ^{14}C-labelled herbicides in lysimeter studies. Weed Sci. 33, Suppl. 2, 11-17.

FÜHR, F. (1987): Non-extractable pesticide residues in soil. In: Proc. 6th IUPAC Congress of Pesticide Chemistry, "Pesticide science and biotechnology", GREENHALGH, R. und ROBERTS, T.R. (eds.), Oxford/New York/Toronto, 381-389.

FÜHR, F. und MITTELSTAEDT, W. (1976): Das Verhalten von Methabenzthiazuron in Boden und Pflanze nach Applikation von Methabenzthiazuron-[benzolkern-U-^{14}C] an Sommerweizen unter Freilandbegingungen im Anwendungsjahr und Nachbau. Landwirtschaftliche Forschung SH 32/I, 286-294.

FÜHR, F. und MITTELSTAEDT, W. (1979): Effect of varying soil temperatures on the degradation of methabenzthiazuron, isocarbamid and metamitron. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 142, 657-668.

FÜHR, F. und MITTELSTAEDT, W. (1980): Plant experiments on the bioavailability of unextracted [carbonyl-^{14}C]methabenzthiazuron residues from soil. J. Agric. Food Chem. 28, 122-125.

FÜHR, F. und MITTELSTAEDT, W. (1983): Influence of experimental and certain environmental factors on the uptake of soil-applied herbicides. In: Proc. 5th IUPAC Congress of Pesticide Chemistry, "Pesticide Chemistry: Human welfare and the environment", MIYAMOTO, J. und KEARNEY, P.C. (eds.), Oxford/New York/Toronto, 183-188.

FÜHR, F. und SAUERBECK, D. (1965): Die räumliche und chemische Verteilung durch die Wurzel aufgenommener organischer Rotteprodukte bei *Daucus carota*. Landwirtschaftliche Forschung SH 19, 153-165.

FÜHR, F. und STEFFENS, W. (1985): Transport und Bilanzierung von Umweltchemikalien in Agrarökosystemausschnitten. Bonner Universitätsblätter 1985, 25-28.

FÜHR, F.; CHENG, H.H.; MITTELSTAEDT, W. (1976): Pesticide balance and metabolism studies with standardized lysimeters. Landwirtschaftliche Forschung SH 32/I, 272-278.

FÜHR, F.; MITTELSTAEDT, W.; HAIDER, K. (1977): Bound or adsorbed methabenzthiazuron residues in soil. In: Soil organic matter studies, Vol. II, IAEA, Wien, 333-337.

FÜHR, F.; KLOSKOWSKI, R.; BURAUEL, P. (1985): Bedeutung der gebundenen Rückstände. "Pflanzenschutzmittel und Boden", Berichte über Landwirtschaft SH 198, 106-116.

FÜHR, F.; BRUMHARD, B.; MITTELSTAEDT, W.; PÜTZ, T. (1989): Möglichkeiten und Grenzen von Untersuchungen mit ^{14}C-markierten Herbizidwirkstoffen zur Vorhersage der Auswaschungsneigung von Pflanzenschutzmitteln in Böden. In: Pflanzenschutzmittel und Grundwasser, Schr. Reihe Ver. Wasser-, Boden- und Lufthyg. 79, 107-127.

FÜHR, F.; STEFFENS, W.; MITTELSTAEDT, W.; BRUMHARD, B. (1991): Lysimeter experiments with ^{14}C-labelled pesticides - An agroecosystem approach. Proc. 7th IUPAC Congress of Pesticide Chemistry, Hamburg 5.-10. August 1990, Weinheim, in press.

FUHREMANN T.W. und LICHTENSTEIN, E.P. (1978): Release of soil-bound methyl-[^{14}C]parathion residues and their uptake by earthworms and oat plants. J. Agric. Food Chem. 26, 605-610.

GEISSBÜHLER, H.; MARTIN, H.; VOSS, G. (1975): The substituted ureas. In: Herbicides - Chemistry , degradation and mode of action., KEARNEY, P.C. und KAUFMAN, D.D. (eds.), New York, 209-292.

GERSTL, Z. und HELLING, C.S. (1985): Fate of bound methyl parathion residues in soils as affected by agronomic practices. Soil Biol. Biochem. 5, 667-673.

GRUHN, A. (1986): Änderung der Stoff-Flüsse, insbesondere der Schwermetall-Mobilität, unter dem Einfluß des "sauren" Regens in der Wasser-ungesättigten Zone eines Podsol-Standortes. Berichte - Reports, Geol.-Paläont. Inst. Univ. Kiel, Nr. 14, Kiel.

GUTH, J.A.; BURKHARD, N.; EBERLE, D.O. (1976): Experimental models for studying the persistence of pesticides in soil. In: British Crop Protection Council Monograph 17, London, 137-157.

HACK, H. (1968): Der Einsatz von Methabenzthiazuron zur frühzeitigen Unkrautbekämpfung in Weizen. Z. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz SH IV, 251-255.

HACK, H. (1969): Tribunil, a new broad spectrum herbicide for cereal crops. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer 22, 341-360.

HAIDER, K. (1985): Der Einfluß von Bodenparametern auf den Abbau von Pflanzenschutzmitteln. "Pflanzenschutzmittel und Boden", Berichte über Landwirtschaft SH 198, 81-92.

HAIDER, K. und MARTIN, J.P. (1979): Abbau und Umwandlung von Pflanzenrückständen und ihren Inhaltsstoffen durch die Mikroflora des Bodens. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 142, 456-475.

HAIDER, K. und MARTIN, J.P. (1981): Decomposition in soil of specifically ^{14}C-labelled model and cornstalk lignins and coniferyl alcohol over two years as influenced by drying, rewetting, and additions of an available C substrate. Soil Biol. Biochem. 13, 447-450.

HAMAKER, J.W. (1975): The interpretation of soil leaching experiments. In: Dynamics of pesticides in the environment, HAQUE, R. und FREED, V.H. (eds.), New York, 115-133.

HANCE, R.J. (1985): Variations in observations of pesticide behaviour between laboratory and long-term field studies. In: Comportement et effets secondaires des pesticides dans le sol, Versailles 4.-8. Juni 1984, Les Colloques de l'INRA, Nr. 31, Paris, 57-65.

HANCE, R.J. und GUTH, J.A. (1989): Constraints on the use of models to predict the movement of pesticides to groundwater. Watershed Seminar 18.-20.4.1989, Guildford/England.

HANCE, R.J. und FÜHR, F. (1991): The role of soil organic matter in detoxifying and binding xenobiotics. In: Berichte über Landwirtschaft, "Bedeutung der organischen Bodensubstanz für die Bodenfruchtbarkeit", Hamburg/Berlin, in Vorbereitung.

HANCE, R.J.; EMBLING, S.J.; HILL, D.; GRAHAM-BRYCE, I.J.; NICHOLLS, P. (1981): Movement of fluometuron, simazine, $^{36}Cl^-$ and $^{144}Ce^{3+}$ in soil under field conditions: qualitative aspects. Weed Res. 21, 289-297.

HANSPER, M. (1986): Vergleichende Untersuchungen zur Übertragbarkeit von Ergebnissen aus standardisierten Gefäß- und Lysimeterversuchen auf reale Feldbedingungen am Beispiel der Rückstandssituation in Pflanzen nach Spritzung von Goltix und Tribunil. Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 2067.

HEITMANN-WEBER, B. (1991): Untersuchungen zum Mineralisations- und Abbauverhalten von Anilazin und Atrazin sowie ihrer Hauptmetaboliten Dihydroxy-Anilazin und Desethyl-Atrazin in Krume und Unterboden und zum Verlagerungsverhalten von Atrazin in einer Parabraunerde im Vergleich zu einer Pseudogley-Braunerde. Diss. Univ. Bonn (in Vorbereitung).

HELLING, C.S. und GISH, T.J. (1986): Soil characteristics affecting pesticide movement into ground water. In: Evaluation of pesticides in ground water, ACS Symp. Ser. 315, Am. Chem Soc., Washington D.C., 14-38.

HELLING, C.S. und TURNER, B.C. (1968): Pesticide mobility: Determination by soil thin-layer chromatography. Science 162, 562- 563.

VAN HIMME, M.; BULCKE, R.; CALUS, A. (1989): Possibilities of growing replacing spring crops after failure of a winter cereal or a winter rape crop treated with persistent herbicides. Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent 54/2a, 289-302.

HUGE, P.L. (1970): Contribution a l'etude de l'influence du methabenzthiazuron sur le microorganismes du sol. Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent 35, 811-827.

HULL, H.M. (1970): Leaf structure as related to absorption of pesticides and other compounds. Residue Reviews 31, 1-150.

HURLE, K. (1982): Untersuchungen zum Abbau von Herbiziden in Böden. Berlin/Hamburg.

HURLE, K. und RADEMACHER, (1970): Untersuchungen über den Einfluß langjähriger wiederholter Anwendung von DNOC und 2,4-D auf ihren Abbau im Boden. Weed Res. 10, 159-164.

ISENSEE, A.R.; HELLING, C.S.; GISH, T.J.; KEARNEY, P.C.; COFFMAN, C.B.; ZHUANG, W. (1988): Grounwater residues of atrazine, alachlor and cyanacine under no-tillage practices. Chemosphere 17, 165-174.

ISENSEE, A.R.; NASH, R.G.; HELLING, C.S. (1990): Effect of conventional vs. no-tillage on pesticide leaching to shallow groundwater. J. Environ. Quality 19, 434-440.

JAMET, P. und THOISY-DUR, J.-C. (1988): Pesticide mobility in soils: Assessment of the movement of isoxaben by soil thin-layer chromatography. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 41, 135-142.

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. Int. Tagung über selektive Unkrautbekämpfung im Rübenanbau, Vol. 1, 455-467, Paris.

JARCZYK, H.J. (1976): Distribution and behaviour of metamitron in various soils. In: Proc. British Crop Protection Conf. - Weeds, BCPC, 619-626.

JARCZYK, H.J. (1983): Investigations on the leaching behaviour of herbicides under natural climatic conditions of lysimeter-monoliths. Aspects of Applied Biology 4, 441-448.

JARCZYK, H.J. (1986): Methode zur gaschromatographischen Bestimmung von Metamitron-Rückständen in Zuckerrüben, Futterrüben, Erbsen, Erdbeeren, Boden und Wasser nach Anwendung von Goltix mit N-spezifischem Detektor. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer 39, 73-92.

JARCZYK, H.J. (1987): Untersuchungen zum Sickerverhalten von Pflanzenschutzmitteln in einer Monolith-Lysimeteranlage. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer 40, 49-77.

JENKINSON, D.S. (1971): Studies on the decomposition of C^{14} labelled organic matter in soil. Soil Sci. 111, 64-70.

JENKINSON, D.S. (1977): The effects of plant cover and soil type on the loss of carbon from ^{14}C-labelled ryegrass decomposing under field conditions. J. Soil Sci. 28, 424-430.

JENKINSON, D.S. und RAYNER, J.H. (1977): The turnover of soil organic matter in some of the Rothamsted classical experiments. Soil Sci. 123, 298-305.

JENSEN-KORTE, U.; ANDERSON, C.; SPITELLER, M. (1987): Photodegradation of pesticides in the presence of humic substances. Sci. Total Environm. 62, 335-340.

JURY, W.A. und GRUBER, J. (1989): A stochastic analysis of the influence of soil and climatic variability on the estimate of pesticide groundwater pollution potential. Water Resources Res. 25, 2465-2474.

JURY, W.A.; ELABD, H.; RESKETO, M. (1986): Field study of napropamide movement through unsaturated soil. Water Resources Res. 22, 749-755.

JURY, W.A.; WINER, A.M.; SPENCER, W.F.; FOCHT, D.D. (1987): Transport and transformations of organic chemicals in the soil-air-water ecosystem. Reviews of Environ. Contam. Toxicol. 99, 119-164.

KATAN, J. und LICHTENSTEIN, E.P. (1977): Mechanisms of production of soil-bound residues of [^{14}C]parathion by microorganisms. J. Agric. Food Chem. 25, 1404-1408.

KERPEN, W. (1978): Adsorption and desorption of soil applied pesticides and their importance for field application. In: Indo-German seminar on management of pesticide application in agriculture, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1534, 79-88.

KERPEN, W. und SCHLESER, G. (1975): Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Methabenzthiazuron im Boden, B: Ergebnisse und Schlußfolgerungen. Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1264.

KERPEN, W. und SCHLESER, G. (1977): Adsorption und Desorption von Methabenzthiazuron in verschiedenen Böden. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 140, 697-705.

KERPEN, W. und SCHLESER, G. (1980): Adsorption and desorption of methabenzthiazuron, metamitron, and metribuzin in soils. In: Agrochemicals in soils, BANIN, A. und KAFKAFI, U. (eds.), Oxford, 141-148.

KERPEN, W. und SCHMIDT, R.R. (1977): Bestimmung der praxisnahen Aufwandsmenge von Bodenherbiziden über Adsorption, Biotest und Bodeneigenschaften. Z. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz SH VIII, 271-281.

KERPEN, W. und SCHMIDT, R.R. (1981): Unterschiedliche Adsorption und herbizide Wirkung von Metamitron in deutschen und französischen Böden. In: Proc. EWRS Symp. Theory and practice of the use of soil applied herbicides, Paris, 283-290.

KERPEN, W. und SCHMIDT, R.R. (1982): Unterschiedliches Verhalten von Biotestpflanzen auf Metamitron in verschiedenen Böden. Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent 47, 73-83.

KHAN, S.U. (1982): Bound pesticide residues in soil and plants. Residue Reviews 84, 1-25.

KICK, H.; SAUERBECK, D.; FÜHR, F. (1965a): Die Aufnahme von Kohlendioxid durch die Pflanzenwurzel. II. Untersuchungen zur Verteilung innerhalb der Pflanze. Plant and Soil 22, 99-111.

KICK, H.; SAUERBECK, D.; FÜHR, F. (1965b): Die Aufnahme von Kohlendioxid durch die Pflanzenwurzel. III. Untersuchungen über die mengenmäßige Bedeutung. Plant and Soil 23, 181-191.

KIMMERLE, G. und LÖSER, E. (1969): Akute und subchronische Toxizität von Tribunil. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer 22, 361-393.

KLEIN, G. (1987): Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Bewertung von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln im Trinkwasser nach dem Bundes-Seuchengesetz und dem Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz. In: Die Trinkwasserverordnung, K. AURAND et al. (eds.), Berlin, 278-284.

KLEIN, G. und DIETER, H.H. (1989): Pflanzenschutzmittel im Trinkwasser. Vorgehen und Bewertungsansätze bei Grenzwertüberschreitungen. Bundesgesundhbl. 32, 271-275.

KLEIN, W. und SCHEUNERT, I. (1978): Fate of chlorinated pesticides in the soil/plant system. In: Indo-German seminar on management of pesticide application in agriculture, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1534, 50-70.

KLOSKOWSKI, R. und FÜHR, F. (1984): Ein methodischer Beitrag zur Charakterisierung gebundener Simazin-Rückstände im Boden. Chemosphere 13, 1353-1361.

KLOSKOWSKI, R. und FÜHR, F. (1987a): Aged and bound herbicide residues in soil and their bioavailability. Part 1: Uptake of aged and non-extractable (bound) [3-^{14}C]-metamitron residues by sugar beets. J. Environ. Sci. Health B 22, 509-535.

KLOSKOWSKI, R. und FÜHR, F. (1987b): Aged and bound herbicide residues in soil and their bioavailability. Part 2: Uptake of aged and non-extractable (bound) [carbonyl-^{14}C]-methabenzthiazuron residues by maize. J. Environ. Sci. Health B 22, 623-642.

KLOSKOWSKI, R. und FÜHR, F. (1988): Charakterisierung und Bioverfügbarkeit von gebundenen Pflanzenschutzmittelrückständen im Boden. Wissenschaft und Umwelt 2, 112-121.

KLOSKOWSKI, R.; FÜHR, F.; MITTELSTAEDT, W. (1987): The uptake of non-extractable soil-bound pesticide residues by roots-standardized experiments with four pesticides. In: Proc. 6th IUPAC Congress of Pesticide Chemistry, "Pesticide science and biotechnology", GREENHALGH, R. und ROBERTS, T.R. (eds.), Oxford/London, 405-410.

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. und ZIMMER, K. (1970): Zur Frage der chemischen Unkrautbekämpfung mit Tribunil im Freiland-Gemüsebau unter besonderer Berücksichtigung der Arten und Sortenverträglichkeit. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer 23, 292-364.

KOSKINEN, W.C. und CHENG, H.H. (1983): Effects of experimental variables on 2,4,5-T adsorption-desorption in soil. J. Environ. Quality 12, 325-330.

KUBIAK, R. (1986): Vergleichende Untersuchungen zur Übertragbarkeit von Ergebnissen aus standardisierten Laborversuchen und Agrarökosystemausschnitten auf die reale Feldsituation am Beispiel des Abbau- und Verlagerungsverhaltens der Herbizidwirkstoffe Metamitron und Methabenzthiazuron in einer Parabraunerde. Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 2055.

KUBIAK, R. (1990): Abbau und Verlagerung von ^{14}C-Glufosinat in einem schluffigen Sand - Versuche in Freiland-Lysimetern mit ungestörten Bodenkernen. Z. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz SH XII, 409-416.

KUBIAK, R.; HANSPER, M.; FÜHR, F.; MITTELSTAEDT, W.; STEFFENS, W. (1988a): Quantifizierung der Rückstandssituation von Metamitron und Methabenzthiazuron in einer Fruchtfolge auf Parabraunerde: Lysimeterversuche mit ^{14}C-markierten Wirkstoffen. Proc. EWRS Sympos. Factors affecting herbicidal activity and selectivity, Wageningen, 295-300.

KUBIAK, R.; FÜHR, F.; MITTELSTAEDT, W.; HANSPER, M.; STEFFENS, W. (1988b): Transferability of lysimeter results to actual field situations. Weed Sci. 36, 514-518.

LAERMANN, H.-T. (1972): Die Wirkung von Terbutryn und Methabenzthiazuron auf Wintergerste in Abhängigkeit von verschiedenen Bodeneigenschaften und Umweltbedingungen. Diss. Univ. Göttingen.

LAGAS, P.; VERDAM, B.; LOCH, J.P.G. (1989): Threat to groundwater quality in The Netherlands. In: Groundwater Management: Quantity and Quality, IAHS Publ. Nr. 188, Paper B15.

LAMBERT, S.M.; PORTER, P.E.; SCHIEFERSTEIN, R.H. (1965): Movement and sorption of chemicals applied to the soil. Weeds 13, 185-190.

LEAKE, C.R.; ARNOLD, D.J.; NEWBY, S.E.; SOMERVILLE, L. (1987): Benazolin-ethyl - a case study of herbicide degradation and leaching. Proc. British Crop Protection Conf. - Weeds, Vol. 2, BCPC, Surrey, 577-583.

LEISTRA, M. (1980): Transport in solution. In: Interactions between herbicides and the soil, R.J. HANCE (ed.), London/New York/Toronto, 31-58.

LICHTENSTEIN, E.P. (1980): Bound residues in soils and transfer of soil residues in crops. Residue Reviews 76, 147-153.

LICHTENSTEIN, E.P.; LIANG, T.T.; KOEPPE, M.K. (1982): Effect of fertilizers, captafol, and atrazine on the fate and translocation of [^{14}C]fonaphos and [^{14}C]parathion in soil-plant microcosm. J. Agric. Food Chem. 30, 871-878.

LOCH, J.P.G. und VERDAM, B. (1989): Pesticide residues in groundwater in The Netherlands: State of observations and future directions of research. In: Pflanzenschutzmittel und Grundwasser, Schr. Reihe Ver. Wasser-, Boden- und Lufthyg. 79, 349-363.

MAAS, G.; MALKOMES, H.-P.; PESTEMER, W. (1986): Beeinflussung bodenbiologischer Aktivitäten durch Herbizide allein und durch Pflanzenschutzmittel-Spritzfolgen in Zuckerrüben-Getreide-Fruchtfolgen. In: Herbizide II, Abschlußbericht zum Schwerpunktprogramm "Verhalten und Nebenwirkungen von Herbiziden unter besonderer Berücksichtigung der ökologischen Zusammenhänge", Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.), Weinheim, 299-315.

MAAS, G.; PESTEMER, W.; KRASEL, G. (1988): Indirekte Abdrift (Verflüchtigung) von Herbiziden von Oberflächen. Z. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz SH XI, 249-258.

MAASFELD, W. und KETTRUP, A. (1980): Das Verhalten von Methabenzthiazuron und Metribuzin auf halbtechnischen Langsamfiltern zur Trinkwassergewinnung. Vom Wasser 55, 121-129.

MADHUN, Y.A.; YOUNG, J.L.; FREED, V.H. (1986): Binding of herbicides by water-soluble organic materials from soil. J. Environ. Quality 15, 64-68.

MALKOMES, H.-P. (1987): Einfluß kurzfristiger Lagerung von Bodenproben auf die Anwendbarkeit von Kurzzeit-Atmungsmessungen für Herbizid-Nebenwirkungsuntersuchungen. Nachrichtenbl. Dt. Pflanzenschutzd. (Braunschweig) 39, 105-109.

MARTIN, J.P. und HAIDER, K. (1971): Microbial activity in relation to soil humus formation. Soil Sci. 111, 54-63.

MARTIN, J.P. und HAIDER, K. (1980): Microbial degradation and stabilization of ^{14}C-labelled lignins, phenols, and phenolic polymers in relation to soil humus formation. In: Lignin biodegradation: microbiology, chemistry, and potential applications, T.K. KIRK et al. (eds.), Vol. 1, Boca Raton, 77-100.

MARTIN, J.P. und HAIDER, K. (1986): Influence of mineral colloids on turnover rates of soil organic carbon. In: Interactions of soil minerals with natural organics and microbes, SSSA Spec. Pub. Nr. 17, Soil Sci. Soc. of America, Madison, 283-304.

MARTIN, J.P.; HAIDER, K.; FARMER, W.J.; FUSTEC-MATHON, E. (1974): Decomposition and distribution of residual activity of some ^{14}C-microbial polysaccharides and cells, glucose, cellulose and wheat straw in soil. Soil Biol. Biochem. 6, 221-230.

MARTIN, J.P.; HAIDER, K.; KASSIM, G. (1980): Biodegradation and stabilization after 2 years of specific crop, lignin, and polysaccharide carbons in soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 44, 1250-1255.

MARTIN, J.P.; ZUNINO, H.; PEIRANO, P.; CAIOZZI, M.; HAIDER, K. (1982): Decomposition of ^{14}C-labelled lignins, model humic acid polymers, and fungal melanins in allophanic soils. Soil Biol. Biochem. 14, 289-293.

McCALL, P.J.; SWANN, R.L.; LASKOWSKI, D.A.; VRONA, S.A.; UNGER, S.M.; DISHBURGER, H.J. (1981): Prediction of chemical mobility in soil from sorption coefficients. In: Aquatic toxicology and hazard assessment: Fourth Conference, BRANSON, D.R. und DICKSON, K.L. (eds.), ASTM Spec. Tech. Publ. 737, 49-58.

MIEHLICH, G. (1989): Was ist Boden? In: Beurteilung von Schwermetallkontaminationen im Boden, Dechema-Fachgespräche Umweltschutz, BEHRENS, D. und WIESNER, J. (eds.), Frankfurt, 9-29.

MITTELSTAEDT, W. und FÜHR, F. (1975): Isocarbamid-Applikation bei Zuckerrüben - Verteilung im Boden und Aufnahme durch die Pflanze. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer 28, 359-369.

MITTELSTAEDT, W. und FÜHR, F. (1981): [3-^{14}C]Metamitron-Vorauflaufspritzung zu Zuckerrüben im Freiland-Lysimeterversuch. Radioaktivitätsbilanz in Zuckerrüben, Folgekulturen und Boden. Landwirtschaftliche Forschung SH 37, 666-676.

MITTELSTAEDT, W.; STILL, G.G.; DÜRBECK, H.; FÜHR, F. (1977): Extraction and identification of the major metabolite of [carbonyl-^{14}C]methabenzthiazuron after degradation in the soil. J. Agric. Food Chem. 25, 908-912.

MOORMAN, T.B. und HARPER, S.S. (1989): Transformation and mineralization of metribuzin in surface and subsurface horizons of a Mississippi Delta soil. J. Environ. Quality 18, 302-306.

MOZA, P.; WEISGERBER, I.; KLEIN, W. (1976): Fate of 2,2'-dichlorobiphenyl-^{14}C in carrots, sugar beets, and soil under outdoor conditions. J. Agric. Food Chem. 24, 881-885.

MÜLLER, F. und SANAD, A. (1976): Verteilung von ^{14}C-Metamitron in jungen Zuckerrübenpflanzen. Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent 41, 1211-1227.

MÜLLER, L.; MITTELSTAEDT, W.; PFITZNER, J.; FÜHR, F.; JARCZYK, H.J. (1983): The fate of [3-^{14}C]metamitron in sugar beets after preemergence application in a lysimeter study. Pesticide Biochem. Physiol. 19, 254-261.

OBERLÄNDER, H.-E. und ROTH, K. (1980): Der Umsatz ^{14}C-markierter Wirtschaftsdünger im Boden. Landwirtschaftliche Forschung 33, 179-188.

OECD (1981): OECD Guidelines for testing of chemicals, Nr. 106 Adsoption/Desorption, Paris.

OLBERTZ, M.-D. (1957): Über die am Standort des Kulturbodens erfaßbaren Größen des Wasserhaushaltes. Deutsche Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin, Wissenschaftliche Abhandlungen Nr. 23, Berlin.

QUISENBERRY, V.L. und PHILLIPS, R.E. (1976): Percolation of surface-applied water in the field. Soil Sci. Soc. Am. J. 40, 484-489.

PEKDEGER, A. (1977): Labor- und Felduntersuchungen zur Genese der Sicker- und Grundwasserbeschaffenheit. Diss. Univ. Kiel.

PESTEMER, W. (1984): Untersuchungen zum Verhalten und zu Nebenwirkungen von Herbiziden im Boden. Braunschweig.

PESTEMER, W. (1988): Ausbreitung und Abbau von Herbiziden im Boden. Mitteilgn. für die Schweizerische Landwirtsch. 36, 2-17.

PESTEMER, W. und AUSPURG, B. (1987): Prognose-Modell zur Erfassung des Rückstandsverhaltens von Metribuzin und Methabenzthiazuron im Boden und deren Auswirkungen auf Folgekulturen. Weed Research 27, 275-286.

PESTEMER, W. und MALKOMES, H.-P. (1981): Einfluß von Pflanzenschutzmitteln in Wintergetreide auf biologische Aktivitäten im Boden, Teil II: Abbau von Chlortoluron und Methabenzthiazuron. Z. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz SH IX, 313-320.

PIK, A.J.; PEAKE, E.; STROSHER, M.T.; HODGSON, G.W. (1977): Fate of 3,6-dichloropicolinic acid in soils. J. Agric. Food Chem. 25, 1054-1061.

PONT, V.; JARCZYK, H.J.; COLLET, G.F.; THOMAS, H. (1974): Identification de metabolites du Dimethyl-1,3-(benzthiazolyl-2)-3-uree et betude de sa stabilite in vitro. Phytochemistry 13, 785-791.

PRESTEL, D.; WEISGERBER, I.; KLEIN, W.; KORTE, F. (1976): Beiträge zur ökologischen Chemie CXXI. Bilanz der Verteilung und Umwandlung von Metribuzin-^{14}C (Sencor) in Kartoffeln, Möhren und Boden unter Freilandbedingungen. Chemosphere 2, 137-144.

PRINTZ, H. (1991): Austrag von löslichem organischem Kohlenstoff (DOC) in Sickerwässern aus Lysimetern in Abhängigkeit von Bewuchs und Bodentyp einschließlich des Versuchs einer qualitativen Charakterisierung des DOC mittels Gelchromatographie. Diplomarbeit Univ. Bonn.

PÜTZ, T.; FÜHR, F.; MITTELSTAEDT, W.; KERPEN, W. (1988): Langzeitversuche zur Wasserbewegung im Boden in Kombination mit einer Wirkstoffapplikation und Einbringung von ^{14}C-markiertem Stroh. Interner Bericht IRA 4/88, Institut für Radioagronomie, KFA Jülich GmbH.

RACKE, K.D. und LICHTENSTEIN, E. (1985): Effects of soil microorganisms on the release of bound ^{14}C-residues from soils previously treated with [^{14}C]parathion. J. Agric. Food Chem. 33, 938-943.

RAMAN, S. (1987): Sorption of methabenzthiazuron (Tribunil) on soil particle-size separates, based on their organic carbon content. Toxicological and Environm. Chem. 15, 41-50.

RAO, P.S.C.; JESSUP, R.E.; DAVIDSON, J.M. (1988): Mass flow and dispersion. In: Environmental chemistry of herbicides, Vol. 1, GROVER, R. (ed.), Baton Rouge, 21-43.

REIML, D.; SCHEUNERT, I.; KORTE, F. (1989): Leaching of conversion products of [^{14}C]buturon from soil during 12 years after application. J. Agric. Food Chem. 37, 244-248.

ROBERTS, T.R. (1984): Non-extractable pesticide residues in soils and plants. Pure and Appl. Chem. 56, 945-956.

ROUCHAUD, J.; ROUCOURT, P.; VAN HIMME, M.; BENOIT, F.; CEUSTERMANS, N.; GILLET, J.; PLUMIER, W.; VULSTEKE, G. (1988): Metabolism of methabenzthiazuron in the soil of pea crops. J. Agric. Food Chem. 36, 642-645.

ROY, W.R.; KRAPAC, I.G.; CHOU, S.F.J.; GRIFFIN, R.A. (1987): Batch-type adsorption procedures for estimating soil attenuation of chemicals. Draft Technical Resource Document for public comment, Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA, EPA/530-SW-87-006, Washington, D.C..

SAUERBECK, D. (1968): Stability of recently formed humus compounds in soil. In: Proc. Symp. Isotopes and radiation in soil organic-matter studies, IAEA, Wien, 57-65.

SAUERBECK, D. und FÜHR, F. (1970): Die Umsetzung von markiertem Pflanzenmaterial im Boden unter Freilandbedingungen. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Ges. 10, 174-177.

SAUERBECK, D. und JOHNEN, B. (1974): Radiometrische Untersuchungen zur Humusbilanz. Landwirtschaftliche Forschung SH 30/II, 137-145.

SAUERBECK, D. und GONZALEZ, M.A. (1977): Field decomposition of carbon-14-labelled plant residues in various soils of the Federal Republic of Germany and Costa Rica. In: Soil organic matter studies, Vol. I, IAEA, Wien, 159-170.

SAUERBECK, D.; JOHNEN, B.; MASSEN, G.G. (1971): Der Abbau von ^{14}C-markiertem Pflanzenmaterial in verschiedenen Böden. Agrochimica XVI, Heft 1-2, 62-76.

SAVAGE, K.E. und WAUCHOPE, R.D. (1974): Fluometuron adsorption-desorption equilibria in soil. Weed Sci. 22, 106-110.

SAXENA, A. und BARTHA, R. (1983): Microbial mineralization of humic acid-3,4-dichloroaniline complexes. Soil Biol. Biochem. 15, 59-62.

SCHEUNERT, I. (1981): Ergebnisse von Langzeit-Untersuchungen über das Verhalten von Fremdstoffen im System Pflanze-Boden. In: Kolloquium 1980 des Inst. für Ökologische Chemie der GSF, GSF-Bericht Ö-599, München-Neuherberg, 85-93.

SCHEUNERT, I.; KOHLI, J.; KAUL, R.; KLEIN, W. (1977): Fate of [^{14}C]aldrin in crop rotation under outdoor conditions. Ecotox. Environ. Safety 1, 365-385.

SCHEUNERT, I.; KORTE, F.; REIML, D. (1987): Applikationsuntersuchungen von Pflanzenbehandlungsmitteln im System Pflanze/Boden in Lysimetern unter Einsatz ^{14}C-markierter Substanzen und der besonderen Berücksichtigung des Leaching-Verhaltens. Schr. Reihe Ver. Wasser-, Boden- Lufthyg. 68, 313-322.

SCHIAVON, M. (1988): Studies of the leaching of atrazine, of its chlorinated derivatives, and of hydroxyatrazine from soil using ^{14}C-ring-labelled compounds under outdoor conditions. Ecotox. Environ. Safety 15, 46-54.

SCHLICHTING, E. und BLUME, H.P. (1966): Bodenkundliches Praktikum. Berlin/Hamburg.

SCHMIDT, B. (1978): Einfluß von Pflanzenwurzeln und Umweltfaktoren auf die Festlegung, Verlagerung und Aufnahme von [Benzthiazolyl-2-^{14}C]Methabenzthiazuron. Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1498.

SCHMIDT, R.R. (1972): Einfluß des C-Gehaltes und der Ionenaustauschkapazität des Bodens auf die Wirksamkeit von Herbiziden. Z. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz SH VI, 59-64.

SCHMIDT, R.R. (1976): Einfluß von Licht auf die biologische Aktivität von Metamitron. Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent 41, 1229-1242.

SCHMIDT, R.R. (1986): Untersuchungen über den Einfluß von unterschiedlichen Fruchtfolgen und Herbizidanwendungen auf Unkrautflora und Kulturpflanzen. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer 39, 246-344.

SCHMIDT, R.R. und FEDTKE, C. (1977): Metamitron activity in tolerant and susceptible plants. Pesticide Sci. 8, 611-617.

SCHMIDT, R.R.; EUE, L.; DRABER, W. (1975): Metamitron - Ein neues Rübenherbizid auf der Basis eines Triazinons. In: 3. Int. Tagung über selektive Unkrautbekämpfung im Rübenanbau, Vol. 1, Paris, 713-728.

SCHMITZER, J.L.; SCHEUNERT, I.; KORTE, F. (1988): Fate of bis(2-ethylhexyl)[^{14}C]-phthalate in laboratory and outdoor soil-plant systems. J. Agric. Food Chem. 36, 210-215.

SCHOLZ, K. (1985): Versickerungsversuche (aged leaching) mit Pflanzenbehandlungsmitteln in Anlehnung an BBA-Merkblatt 37. Bayer AG, Interne Arbeitsanweisung.

SEIBER, J.N. (1985): General principles governing the fate of chemicals in the environment. In: Agricultural chemicals of the future, BARC Sympos. 8, HILTON, J.L. (ed.), Totowa/N.Y., 389-402.

SEIBERT, K.; FÜHR, F.; MITTELSTAEDT, W. (1982): Experiments on the influence of roots and soils on 2,4-D degradation. Landwirtschaftliche Forschung 35, 5-13.

SHUFORD, J.W.; FRITTON, D.D.; BAKER, D.E. (1977): Nitrate-nitrogen and chloride movement through undisturbed field soil. J. Environ. Quality 6, 255-259.

SIEBERS, J. und LUNDEHN, J.-R. (1986): Versuche zum Rückstandsverhalten von Herbiziden in nachgebauten Kulturen. Mitteilgn. aus der Biologischen Bundesanstalt, Heft 232, 305-306.

SMITH, C.N.; PARRISH, R.S.; CARSEL, R.F. (1987): Estimating sample requirements for field evaluations of pesticide leaching. Environm. Toxicol. Chem. 6, 343-357.

SOMASUNDARAM, L.; RACKE, K.D.; COATS, J.R. (1987): Effect of manuring on the persistence and degradation of soil insecticides. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 39, 579-586.

SÖRENSEN, L.H. (1972): Role of amino acid metabolites in the formation of soil organic matter. Soil Biol. Biochem. 4, 245-255.

SÖRENSEN, 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, 287-292.

SÖRENSEN, L.H. (1987): Organic matter and microbial biomass in a soil incubated in the field for 20 years with ^{14}C-labelled barley straw. Soil Biol. Biochem. 19, 39-42.

SOTIRIOU, N. und KLEIN, W. (1981): Ein Langzeitversuch mit Monolinuron-[Phenyl-^{14}C] unter Freilandbedingungen. Chemosphere 10, 147-152.

SOTIRIOU, N.; KLEIN, W.; KORTE, F. (1980): Einfluß von Stickstoffdüngung auf die Umwandlung von Monolinuron-[Phenyl-^{14}C] im Boden und seine Aufnahme durch höhere Pflanzen unter Freilandbedingungen. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 143, 200-207.

SPITELLER, M. (1987): pers. Mitteilung zum Metabolismus von Metamitron sowie zur Identität einiger Metamitron-Metaboliten.

SPITELLER, M. (1988): pers. Mitteilung zu einigen chemisch-physikalischen Eigenschaften von Metamitron und Methabenzthiazuron und zur Sorption von Methabenzthiazuron im Boden.

STEFFENS, W. und WIENEKE, J. (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 productivity by nuclear and allied techniques", New Delhi 1.-4. Febr. 1977, 574-586.

STEFFENS, W. und WIENEKE, J. (1981): Verhalten und Verbleib des ^{14}C-markierten Mehltaufungizids Fluotrimazol in Pflanze und Boden. I. Radioaktivitätsverteilung in der behandelten Sommergerste und im Boden von Freilandlysimetern sowie Aufnahme durch nicht behandelte Fruchtfolgepflanzen. Z. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz 88, 343-354.

STEVENSON, F.J. (1976): Organic matter reactions involving pesticides in soil. In: Bound and conjugated pesticide residues, KAUFMAN, D.D.; STILL, G.G.; PAULSON, G.D.; BANDAL, S.K. (eds.), ACS Symp. Ser. 29, Am. Chem. Soc., Washington D.C., 180-207.

STEVENSON, F.J. (1982): Humus chemistry. New York.

STORK, A. (1989): Versickerungsverhalten gealterter Rückstände ("aged leaching") von [2,6-^{14}C]Clopyralid (Lontrel 100) in geschütteten Bodensäulen. Diplomarbeit Univ. Bonn.

STOTT, D.E.; MARTIN, J.P.; FOCHT, D.D.; HAIDER, K. (1983): Biodegradation, stabilization in humus, and incorporation into soil biomass of 2,4-D and chlorocatechol carbons. Soil Sci. Soc. Am. J. 47, 66-70.

SÜSS, A. (1978): Verhalten von Monolinuron (Aresin) und Atrazin (Gesaprim) im Feldversuch. Bayerisches Landwirtsch. Jahrbuch 55, 565-570.

SWOBODA, A.R. und THOMAS, G.W. (1968): Movement of parathion in soil columns. J. Agric. Food Chem. 16, 923-927.

THIEDE, H. und GEHLHAR, U. (1979): Die unterschiedliche Verträglichkeit einzelner Kulturpflanzensorten gegenüber dem Einsatz von Herbiziden und deren Einfluß auf Folgekulturen. Herbizide, Abschlußbericht zum Schwerpunktprogramm "Verhalten und Nebenwirkungen von Herbiziden im Boden und in Kulturpflanzen", Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.), Bonn, 126-135.

VINTEN, A.J.A.; YARON, B.; NYE, P.H. (1983): Vertical transport of pesticides into soil when adsorbed on suspended particles. J. Agric. Food Chem. 31, 662-664.

WAGNER, K.; BRAUNER, A.; OEHLMANN, L. (1989): Untersuchungen zum Metabolismusverhalten von Metamitron in Zuckerrüben. Interner Bericht, Bayer AG.

WALKER, A. (1978): Simulation of the persistence of eight soil-applied herbicides. Weed Research 18, 305-313.

WALKER, A. und ALLEN, R. (1984): Influence of soil and environmental factors on pesticide persistence. In: Soils and crop protection chemicals, BCPC Monograph Nr. 27, R.J. HANCE (ed.), Croydon, 89-100.

WALKER, A. und BARNES, A. (1981): Simulation of herbicide persistence in soil: a revised computer model. Pesticide Sci. 12, 123-132.

WALKER, A. und BOND, W. (1978): Simulation of the persistence of metamitron activity in soil. Proc. British Crop Protection Conf. - Weeds, BCPC, 565-572.

WALKER, A. und EAGLE, D.J. (1983): Prediction of herbicide residues in soil for advisory purposes. Aspects of Applied Biology 4, 503-509.

WALLNÖFER, P.; TILLMANNS, G.; THOMAS, R.; WÜNSCHE, C.; KURZ, J.; JARCZYK, H.J. (1976): Mikrobieller Abbau des Herbizids Methabenzthiazuron und Identifizierung der Metaboliten. Chemosphere 5, 377-382.

WEBER, J.B. (1970): Mechanisms of adsorption of s-triazines by clay colloids and factors affecting plant availability. Residue Reviews 32, 93-130.

WEISS, U.; SCHEUNERT, I.; KORTE, F. (1981): Bilanz der Verteilung und Umwandlung von Pentachlorphenol-^{14}C in Reispflanzen und Boden. Kolloquium 1980 des Inst. für Ökologische Chemie der GSF, GSF-Bericht Ö-599, München-Neuherberg, 94-102.

WHITE, R.E. (1985): The influence of macropores on the transport of dissolved and suspended matter through soil. In: Advances in soil science, Vol. 3, B.A. STEWART (ed.), New York/Berlin, 95-120.

WIENEKE, J. und STEFFENS, W. (1981): Verhalten und Verbleib des ^{14}C-markierten Mehltaufungizids Fluotrimazol in Pflanze und Boden. II. Extraktion und Auftrennung der radioaktiven Substanzen sowie Identifizierung des Hauptmetaboliten. Z. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz 88, 385-399.

WILBERT, H.; ULBER, B.; LAMPE, C. (1986): Effekte ausgewählter Herbizide auf bodengebundene Kleinarthropoden in Zuckerrübenbeständen. In: Herbizide II, Abschlußbericht zum Schwerpunktprogramm "Verhalten und Nebenwirkungen von Herbiziden unter besonderer Berücksichtigung der ökologischen Zusammenhänge", Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.), Weinheim, 12-25.

WORTHING, C.R. (1987): The pesticide manual - A world compendium. British Crop Protection Council, Thornton Heath.

YARON, B.; GERSTL, Z.; SPENCER, W.F. (1985): Behaviour of herbicides in irrigated soils. In: Advances in soil science, Vol. 3, B.A. STEWART (ed.), New York/Berlin, 121-211.

ZAKOSEK, H. (1989): 1. Lysimeter-Workshop "Mobilität von Pflanzenschutzmitteln in Böden", 12./13. Januar 1989, Jülich, pers. Mitteilung.

ZAKOSEK, H. und ZEPP, H. (1988): Wasser- und Stoffbewegung in Boden und Untergrund. Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver., N.F. 70, 335-352.

ZHONG, W.Z.; LEMLEY, A.T.; WAGENET, R.J. (1986): Quantifying pesticide adsorption and degradation during transport through soil to ground water. In: Evaluation of pesticides in ground water, ACS Symp. Ser. 315, Am. Chem. Soc., Washington D.C., 61-77.

8. ANHANG

Aufschlüsselung des Code's für die Bezeichnung der Varianten in den Tab. I und II:

T0 T30 T105	0-, 30- bzw. 105tägige Inkubation des Wirkstoffs
M3mCi	850tägige Alterung von Methabenzthiazuron im Freilandlysimeter M3mCi (s. Tab. 4b)
2.1	Standardboden 2.1
P.	Parabraunerde
A	Metamitron, applizierte Aufwandmenge von 5 kg GOLTIX/ha
B	Metamitron, applizierte Aufwandmenge von 10 kg GOLTIX/ha
C	Methabenzthiazuron, applizierte Aufwandmenge von 2 kg TRIBUNIL/ha
D	Methabenzthiazuron, applizierte Aufwandmenge von 4 kg TRIBUNIL/ha
a und b	Wiederholungen einer Variante

Anhang-Tab. I: Beregnungszeiten, Flußraten und Sättigungsvolumina der einzelnen Bodensäulen.

Variante	Beregnungszeiten [h]	Sickerwasservolumen [ml] Frakt.I	Frakt.II	Summe	Flußrate [mm/h]	[ml/h]	Sättigungs-volumen [ml]	Beregnungs-wasser / Sättigungs-volumen
T0/2.1 Aa	49.7	194.0	189.5	383.5	3.93	7.72	192.3	2.0
T0/2.1 Ab	56.2	195.0	194.5	389.5	3.53	6.93	193.1	2.0
T30/2.1 Aa	48.6	196.0	196.0	392.0	4.11	8.07	191.7	2.1
T30/2.1 Ab	48.6	199.5	195.5	395.0	4.14	8.13	191.5	2.1
T105/2.1 Aa	46.8	193.0	195.0	388.0	4.22	8.29	203.2	1.9
T105/2.1 Ab	46.8	194.0	194.0	388.0	4.22	8.29	198.8	2.0
T0/2.1 Ba	49.3	192.5	198.0	390.5	4.03	7.92	195.6	2.0
T0/2.1 Bb	49.7	195.0	184.0	379.0	3.88	7.63	194.6	2.0
T30/2.1 Ba	48.6	199.5	197.0	396.5	4.15	8.16	187.4	2.1
T30/2.1 Bb	48.6	198.0	199.0	397.0	4.16	8.17	190.0	2.1
T105/2.1 Ba	46.5	197.0	192.0	389.0	4.26	8.37	199.8	2.0
T105/2.1 Bb	48.7	204.0	183.0	387.0	4.04	7.95	203.9	1.9
T0/2.1 Ca	49.8	195.0	193.0	388.0	3.97	7.79	196.2	2.0
T0/2.1 Cb	74.1	198.0	203.0	401.0	2.75	5.41	197.3	2.0
T30/2.1 Ca	48.3	196.0	201.5	397.5	4.19	8.23	197.8	2.0
T30/2.1 Cb	48.3	196.5	200.0	396.5	4.18	8.21	194.8	2.0
T105/2.1 Ca	49.7	203.0	184.0	387.0	3.97	7.79	196.8	2.0
T105/2.1 Cb	45.7	195.0	193.0	388.0	4.32	8.49	198.1	2.0
T0/2.1 Da	50.0	191.0	195.5	386.5	3.93	7.73	197.4	2.0
T0/2.1 Db	160.8	195.0	198.8	393.8	1.24	2.45	204.3	1.9
T30/2.1 Da	48.3	193.5	200.0	393.5	4.15	8.15	200.1	2.0
T30/2.1 Db	48.3	194.0	197.0	391.0	4.12	8.10	202.4	1.9
T105/2.1 Da	46.0	196.0	192.0	388.0	4.29	8.43	202.4	1.9
T105/2.1 Db	46.2	193.0	194.0	387.0	4.27	8.38	199.4	2.0
T0/P. Aa	89.0	192.0	187.5	379.5	2.17	4.26	272.7	1.4
T0/P. Ab	81.6	193.5	185.5	379.0	2.36	4.64	273.2	1.4
T30/P. Aa	60.8	201.0	178.5	379.5	3.18	6.24	266.2	1.5
T30/P. Ab	60.8	204.0	176.0	380.0	3.18	6.25	261.3	1.5
T105/P. Aa	258.5	201.0	177.5	378.5	0.74	1.46	243.5	1.6
T105/P. Ab	266.5	192.5	184.5	377.0	0.72	1.41	238.7	1.6
T0/P. Ba	79.8	191.0	186.0	377.0	2.40	4.72	273.4	1.4
T0/P. Bb	86.9	193.0	187.5	380.5	2.23	4.38	272.3	1.4
T30/P. Ba	60.8	204.0	172.5	376.5	3.15	6.19	259.1	1.5
T30/P. Bb	61.7	201.0	179.0	380.0	3.14	6.16	260.6	1.5
T105/P. Ba	73.8	201.0	179.0	380.0	2.62	5.15	243.7	1.6
T105/P. Bb	144.0	195.0	181.5	376.5	1.33	2.61	242.8	1.6
T0/P. Ca	67.1	193.5	185.5	379.0	2.88	5.65	257.8	1.5
T0/P. Cb	61.6	192.0	188.0	380.0	3.14	6.17	256.5	1.5
T30/P. Ca	75.5	204.0	170.0	374.0	2.52	4.95	258.7	1.5
T30/P. Cb	58.8	204.5	171.0	375.5	3.25	6.39	262.1	1.5
T105/P. Ca	199.0	194.5	187.0	381.5	0.98	1.92	247.2	1.6
T105/P. Cb	297.0	195.0	178.0	373.0	0.64	1.26	242.9	1.6
T0/P. Da	88.7	195.0	187.0	382.0	2.19	4.31	250.9	1.6
T0/P. Db	67.1	196.5	180.5	377.0	2.86	5.62	256.4	1.5
T30/P. Da	59.5	204.0	172.5	376.5	3.22	6.33	256.5	1.5
T30/P. Db	60.8	202.5	174.0	376.5	3.15	6.19	255.7	1.5
T105/P. Da	71.3	191.0	186.0	377.0	2.69	5.29	245.9	1.6
T105/P. Db	84.7	198.5	179.5	378.0	2.27	4.46	248.5	1.6
M3mCi a	76.9	197.3	184.0	381.3	2.52	4.96	250.9	1.6
M3mCi b	75.7	196.0	184.0	380.0	2.56	5.02	254.8	1.5
M3mCi c	99.9	198.5	181.0	379.5	1.93	3.80	249.5	1.6

Anhang-Tab. II: Lagerungsdichten der einzelnen Bodensäulen.

Variante	Bodengewicht gesamt [g]	Glassäule Füllhöhe [cm]	Glassäule Füllvolumen [cm^3]	Dichte gesamt [g/cm^3]
T0/2.1 Aa	965.2	30.3	594.6	1.62
T0/2.1 Ab	969.0	30.3	594.6	1.63
T30/2.1 Aa	965.6	30.3	594.6	1.62
T30/2.1 Ab	993.3	30.3	594.6	1.67
T105/2.1 Aa	1018.5	30.3	594.6	1.71
T105/2.1 Ab	996.8	30.3	594.6	1.68
T0/2.1 Ba	981.5	30.3	594.6	1.65
T0/2.1 Bb	976.4	30.3	594.6	1.64
T30/2.1 Ba	1010.1	30.3	594.6	1.70
T30/2.1 Bb	1028.1	30.3	594.6	1.73
T105/2.1 Ba	1002.1	30.3	594.6	1.69
T105/2.1 Bb	1022.9	30.3	594.6	1.72
T0/2.1 Ca	1002.5	30.3	594.6	1.69
T0/2.1 Cb	991.3	30.3	594.6	1.67
T30/2.1 Ca	969.4	30.3	594.6	1.63
T30/2.1 Cb	985.3	30.3	594.6	1.66
T105/2.1 Ca	987.1	30.3	594.6	1.66
T105/2.1 Cb	997.3	30.3	594.6	1.68
T0/2.1 Da	1011.6	30.3	594.6	1.70
T0/2.1 Db	994.4	30.3	594.6	1.67
T30/2.1 Da	985.7	30.3	594.6	1.66
T30/2.1 Db	978.1	30.3	594.6	1.64
T105/2.1 Da	1014.5	30.3	594.6	1.71
T105/2.1 Db	999.2	30.3	594.6	1.68
T0/P. Aa	932.1	31.4	616.2	1.51
T0/P. Ab	933.7	31.4	616.2	1.52
T30/P. Aa	838.6	30.4	596.6	1.41
T30/P. Ab	842.3	30.4	596.6	1.41
T105/P. Aa	787.0	30.4	596.6	1.32
T105/P. Ab	771.6	30.4	596.6	1.29
T0/P. Ba	934.4	31.4	616.2	1.52
T0/P. Bb	930.6	31.4	616.2	1.51
T30/P. Ba	837.1	30.4	596.6	1.40
T30/P. Bb	839.9	30.4	596.6	1.41
T105/P. Ba	787.7	30.4	596.6	1.32
T105/P. Bb	784.8	30.4	596.6	1.32
T0/P. Ca	916.3	31.4	616.2	1.49
T0/P. Cb	902.2	31.4	616.2	1.46
T30/P. Ca	843.6	30.4	596.6	1.41
T30/P. Cb	847.1	30.4	596.6	1.42
T105/P. Ca	799.3	30.4	596.6	1.34
T105/P. Cb	785.3	30.4	596.6	1.32
T0/P. Da	903.6	31.4	616.2	1.47
T0/P. Db	904.9	31.4	616.2	1.47
T30/P. Da	834.6	30.4	596.6	1.40
T30/P. Db	833.2	30.4	596.6	1.40
T105/P. Da	795.1	30.4	596.6	1.33
T105/P. Db	803.6	30.4	596.6	1.35
M3mCi a	918.2	31.4	616.2	1.49
M3mCi b	927.6	31.4	616.2	1.51
M3mCi c	926.4	31.4	616.2	1.50

Anhang-Tab. III: Lysimeterversuch mit [3-^{14}C]Metamitron: Auftrennung der Radioaktivität in der 0-20 cm-Bodenschicht nach Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und Humusfraktionierung. Bodenproben aus den Nachbaujahren 1984 und 1985.

+S: Varianten mit Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung
-S: Varianten ohne Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung

Applizierte Radioaktivität = 100 %

Versuchseinheit (kg Goltix/ha)	Extrahierbar org. Phase %	Extrahierbar Wasserphase %	Extrahierbar Summe %	Nicht extrahierbar Fulvosäuren %	Nicht extrahierbar Huminsäuren %	Nicht extrahierbar Humin %	Nicht extrahierbar Summe %	Wiederfindungsrate % *
AUGUST 1984 (472 Tage nach Applikation)								
B05 (5)	1.3	0.2	1.5	6.7	3.5	21.4	31.6	92.1
C051 (5)	1.6	0.2	1.8	5.5	3.9	18.9	28.3	88.7
C052 (5)	1.6	0.1	1.7	6.0	3.0	18.8	27.8	89.2
C101 (10)	1.3	0.2	1.5	7.3	3.3	21.7	32.3	96.6
x	*1.5*	*0.2*	*1.6*	*6.4*	*3.4*	*20.2*	*30.0*	*91.7*
APRIL 1985 (713 Tage nach Applikation)								
B05 -S (5)	1.8	0.2	2.0	8.0	2.8	25.0	35.8	97.3
B05 +S (5)	1.1	0.1	1.2	5.7	1.8	16.4	23.9	91.7
C051 -S (5)	1.6	0.1	1.7	7.9	2.5	22.0	32.4	101.8
C051 +S (5)	1.3	0.2	1.5	7.5	2.1	19.9	29.5	95.4
C052 -S (5)	1.3	0.2	1.5	6.6	1.9	18.3	26.8	93.9
C052 +S (5)	1.9	0.2	2.1	8.3	2.7	20.3	31.3	94.0
C101 -S (10)	1.6	0.2	1.8	7.5	2.7	20.7	30.9	97.3
C101 +S (10)	1.1	0.2	1.3	7.0	1.8	14.9	23.7	96.6
x	*1.5*	*0.2*	*1.6*	*7.3*	*2.3*	*19.7*	*29.3*	*96.0*

* bezogen auf die jeweils zur Probenahme in der 0-20 cm-Bodenschicht vorh. ^{14}C-Aktivität

Fortsetzung von Anhang-Tab. III S. 219

Fortsetzung von Anhang-Tab. III:

AUGUST 1985 (810 Tage nach Applikation)								
Versuchseinheit (kg Goltix/ha)	Extrahierbar org. Phase %	Extrahierbar Wasserphase %	Extrahierbar Summe %	Nicht extrahierbar Fulvosäuren %	Nicht extrahierbar Huminsäuren %	Nicht extrahierbar Humin %	Nicht extrahierbar Summe %	Wiederfindungsrate %*
B05 -S (5)	1.2	0.2	1.4	5.6	1.8	16.4	23.8	88.0
B05 +S (5)	1.2	0.2	1.4	4.8	1.5	14.3	20.6	92.0
C051 -S (5)	1.8	0.1	1.9	6.9	2.0	18.7	27.6	96.4
C051 +S (5)	1.7	0.1	1.8	6.5	2.1	18.5	27.1	90.8
C052 -S (5)	1.2	0.2	1.4	5.0	1.6	15.1	21.7	94.8
C052 +S (5)	1.2	0.1	1.3	4.3	1.4	12.8	18.5	87.8
C101 -S (10)	1.9	0.1	2.0	8.2	2.7	21.6	32.5	91.1
C101 +S (10)	1.2	0.1	1.3	4.9	1.5	13.5	19.9	96.7
x	*1.4*	*0.1*	*1.6*	*5.8*	*1.8*	*16.4*	*24.0*	*92.2*

* bezogen auf die jeweils zur Probenahme noch im Boden vorhandene Radioaktivität

Anhang-Tab. IV: Lysimeterversuch mit [3-^{14}C]Metamitron: Anteil von Metamitron und Desamino-Metamitron in den organischen Extrakten.

+S: Varianten mit Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung
-S: Varianten ohne Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung

Mittelwerte von 4 Lysimetern.
Radioaktivität in den Extrakten = 100 %

Probenahme	Metamitron		Desamino-Metamitron	
	+S	-S	+S	-S
	%			
August 1984	--	25.1	--	17.8
April 1985	19.9	17.2	15.7	14.5
August 1985	13.3	17.0	15.8	15.9

Anhang-Tab. V: Monatssummen des Niederschlags (mm) in der KFA Jülich vom Mai 1983 bis Dezember 1989.

	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	Summe	$\bar{x}$
Januar	68.6	74.7	70.5	87.0	48.9	60.5	15.7	425.9	60.8
Februar	53.8	75.7	16.3	9.8	92.9	55.4	37.6	341.5	48.8
März	63.2	20.4	47.7	76.5	75.9	135.6	62.4	481.7	68.8
April	46.2	44.2	56.6	75.7	33.8	27.1	112.5	396.1	56.6
Mai	154.7	152.8	41.7	49.2	72.7	65.4	33.7	570.2	81.5
Juni	79.3	71.4	137.5	57.3	124.5	64.0	57.5	591.5	84.5
Juli	42.7	57.1	71.6	32.6	74.5	113.6	47.7	439.8	62.8
August	30.8	22.1	42.1	46.9	67.0	27.2	52.9	289.0	41.3
September	37.9	157.4	36.2	54.7	38.8	51.7	29.2	405.9	58.0
Oktober	28.4	103.0	12.0	72.7	63.0	42.4	59.0	380.5	54.4
November	40.4	53.8	62.1	24.4	82.6	49.6	17.8	330.7	47.2
Dezember	37.8	24.8	43.2	88.7	18.3	80.5	94.1	387.4	55.3
Summe	683.8 5.5.-31.12.: 447.5	857.4 11.4.-31.12.: 655.4	637.5	675.5	792.9	773.0 1.1.-31.8.: 548.8	620.1	5040.2	720.0
							5.5.83 - 31.8.88: 11.4.84 - 31.8.88:	3959.6 3310.1	
Zusatz-beregnung	160.0[1]	80.0[2]		125.0[3]					

[1] auf alle MAT-Lysimeter [2] nur auf Lysimeter X02 [3] auf alle MAT-Lysimeter und Lysimeter X02

Anhang-Tab. VI: Lysimeterversuch mit [3-^{14}C]Metamitron: Mittlere pH-Werte im Sickerwasser in den Versuchsjahren 1986 - 1988.

Jahr	B05	C051	C052	C101
1986	7.56 ±0.29	7.97 *	8.05 ±0.10	7.85 *
1987	7.44 ±0.38	7.87 ±0.14	7.94 ±0.26	7.71 ±0.37
1988	7.47 ±0.17	8.15 ±0.12	8.19 ±0.12	8.17 ±0.06
x	7.49	8.00	8.06	7.91

pH-Wert des Oberbodens (10-20 cm): B05 pH 7.2, C051/C052/C101 pH 7.4

* Mittelwert von zwei Einzelwerten

Anhang-Tab. VII: Relative Adsorptions- und Desorptionsraten sowie Radioaktivitätsbilanzen der Adsorptions-/Desorptionsversuche mit [Phenyl-U-^{14}C]Metamitron. Eingesetzte Radioaktivität = 100 %.

Boden	Angebots-konz. [µg a.i./ml]	Adsorbiert %	Desorbiert mit 0.01 M $CaCl_2$ DES1 %	DES2 %	DES3 %	DES4 %	DES5 %	Σ DES1-5 %	Boden-rückstand[1] %	Bilanz[2] %
Standardboden 2.1	91.0	18.5	7.7	2.3	1.2	0.6	0.7	12.5	2.1	96.0
	451.9	9.7	4.8	1.8	0.7	0.3	0.2	7.8	1.1	99.1
	678.5	9.3	4.0	1.7	0.6	0.3	0.2	6.8	1.1	98.6
	909.9	10.3	3.1	1.4	0.5	0.2	0.1	5.3	0.9	96.0
Tonboden	91.0	21.5	10.2	3.6	1.4	0.8	0.5	16.5	1.6	96.7
	451.9	16.7	9.0	3.0	1.2	0.5	0.2	13.9	0.9	98.1
	678.5	16.4	8.4	2.9	1.1	0.4	0.2	13.0	0.9	97.3
	909.9	16.2	8.0	2.8	1.0	0.4	0.2	12.4	0.8	96.9
Parabraunerde A_p	91.0	20.7	8.7	3.4	1.3	1.0	0.7	15.1	2.1	96.4
	451.9	14.3	6.2	2.4	0.9	0.3	0.3	10.1	1.2	97.0
	678.5	13.3	5.4	2.2	0.9	0.3	0.2	9.0	1.0	96.7
	909.9	12.6	4.9	2.1	0.7	0.4	0.2	8.3	1.0	96.7
Parabraunerde B_{t3}	91.0	12.8	7.2	1.9	0.6	0.2	0.1	10.0	1.8	99.0
	451.9	11.4	6.3	1.8	0.5	0.2	0.1	8.9	0.3	97.8
	678.5	11.0	6.0	1.8	0.5	0.2	0.1	8.6	0.3	97.8
	909.9	12.2	6.2	1.8	0.5	0.2	0.1	8.8	0.3	96.7
Braunerde	91.0	20.2	8.5	3.1	1.3	0.6	0.3	13.8	3.5	97.0
	451.9	14.3	6.2	2.1	0.9	0.4	0.2	9.8	1.1	96.6
	678.5	12.2	5.4	2.0	0.8	0.4	0.2	8.8	1.1	97.6
	909.9	12.8	4.8	1.8	0.7	0.3	0.2	7.8	0.9	96.0
Lehmboden	91.0	45.5	16.4	8.0	4.5	2.8	1.7	33.4	7.5	95.5
	451.9	30.3	13.2	6.2	3.0	1.7	1.0	25.1	4.0	98.9
	678.5	26.7	12.2	5.4	2.6	1.4	0.8	22.4	3.3	99.1
	909.9	27.4	11.8	5.2	2.5	1.3	0.8	21.6	2.8	96.9

[1] ermittelt durch Bodenveraschung
[2] Bilanz = ^{14}C-Wiederfindungsrate = Σ nicht adsorbiert + Σ desorbiert + Bodenrückstand

Anhang-Tab. VIII: K_d- und K_{oc}-Werte für Metamitron in sechs Böden bei verschiedenen Angebotskonzentrationen (Boden/Lösung-Verhältnis 1:5).

Boden	Verteilungs-koeffizient	Angebotskonz. [µg a.i./ml] 909.9	678.5	451.9	91.0	$\bar{x}$	s
Standardboden 2.1	K_d	0.23	0.21	0.22	0.45	0.28	0.12
	K_{oc}	38.1	34.3	35.9	75.4	45.9	19.7
Tonboden	K_d	0.39	0.39	0.40	0.55	0.43	0.08
	K_{oc}	42.9	43.7	44.5	61.0	48.0	8.7
Parabraunerde A_p	K_d	0.29	0.31	0.33	0.52	0.36	0.11
	K_{oc}	26.1	27.9	30.2	47.5	32.9	9.9
Parabraunerde B_{t3}	K_d	0.28	0.25	0.26	0.29	0.27	0.02
	K_{oc}	92.6	82.3	85.5	98.1	89.6	7.1
Braunerde	K_d	0.29	0.28	0.33	0.51	0.35	0.11
	K_{oc}	36.6	34.8	41.7	63.5	44.2	13.2
Lehmboden	K_d	0.75	0.73	0.87	1.67	1.01	0.45
	K_{oc}	50.3	48.7	57.8	111.4	67.1	29.8
							VK %
Mittelwert	K_d					0.45	62
	K_{oc}					54.6	37

Anhang-Tab. IX: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron: Auftrennung der Radioaktivität in der 0-10 bzw. 0-20 cm-Bodenschicht nach Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und Humusfraktionierung. Bodenproben aus den Nachbaujahren 1985 - 1987.

+S: Varianten mit Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung
-S: Varianten ohne Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung

Applizierte Radioaktivität = 100 %

Versuchseinheit (kg Tribunil/ha)	Extrahierbar organ. Phase %	Nicht extrahierbar Fulvo-säuren %	Humin-säuren %	Humin %	Summe %	Wieder-findungsrate % [3]
APRIL 1985 [1] (374 Tage nach Applikation)						
M021 +S (2)	3.4	2.4	4.5	22.1	29.0	99.2
M021 -S (2)	2.6	2.2	2.9	20.2	25.3	98.5
M022 +S (2)	3.6	2.1	3.7	21.6	27.4	96.3
M022 -S (2)	2.6	1.4	2.8	13.9	18.1	97.0
M041 +S (4)	3.6	2.9	3.9	23.4	30.2	96.8
M041 -S (4)	3.1	1.7	2.8	16.7	21.2	97.8
x	*3.2*	*2.1*	*3.4*	*19.7*	*25.2*	*97.6*
AUGUST 1985 [1] (471 Tage nach Applikation)						
M021 +S (2)	3.7	3.6	4.0	28.3	35.9	98.2
M021 -S (2)	0.8	1.1	2.0	9.2	12.1	97.0
M022 +S (2)	1.1	1.5	2.5	15.5	19.5	99.5
M022 -S (2)	1.4	1.5	2.8	16.7	21.0	100.3
M041 +S (4)	1.6	1.9	3.5	18.4	23.8	97.8
M041 -S (4)	2.4	2.8	4.3	19.7	26.8	96.0
x	*1.8*	*2.1*	*3.2*	*18.0*	*23.2*	*98.1*
OKTOBER 1986 [2] (912 Tage nach Applikation)						
M021 +S (2)	3.7	4.1	3.6	18.4	26.1	92.6
M021 -S (2)	3.4	3.3	2.9	15.2	21.4	95.7
M022 +S (2)	4.2	4.3	3.8	20.9	29.0	92.5
M022 -S (2)	3.6	3.8	2.9	15.6	22.3	91.2
M041 +S (4)	3.3	3.5	3.2	12.0	18.7	96.9
M041 -S (4)	3.4	4.1	4.3	15.1	23.5	97.2
M3mCi (4)	4.2	4.0	3.7	15.7	23.4	98.5
x	*3.7*	*3.9*	*3.5*	*16.1*	*23.5*	*94.9*

[1] Werte aus der 0-10 cm-Bodenschicht

Fortsetzung von Anhang-Tab. IX S. 226

[2] Werte aus der 0-20 cm-Bodenschicht

[3] bezogen auf die jeweils zur Probenahme in der 0-10 bzw. 0-20 cm-Bodenschicht vorh. ^{14}C-Aktivität

Fortsetzung von Anhang-Tab. IX:

	AUGUST 1987[2] (1239 Tage nach Applikation)					
Versuchseinheit (kg Tribunil/ha)	Extrahierbar organ. Phase %	Nicht extrahierbar Fulvo-säuren %	Humin-säuren %	Humin %	Summe %	Wieder-findungsrate %[3]
M021 +S (2)	3.3	3.7	3.8	17.1	24.6	93.3
M021 -S (2)	2.5	3.1	2.6	14.1	19.8	94.7
M022 +S (2)	3.7	4.0	3.7	20.7	28.4	98.4
M022 -S (2)	4.1	3.2	2.6	13.0	18.8	94.6
M041 +S (4)	2.6	3.4	3.5	11.9	18.8	97.8
M041 -S (4)	3.5	3.9	3.5	14.4	21.8	96.2
M3mCi (4)	3.2	3.2	3.5	14.8	21.5	96.9
x	*3.3*	*3.5*	*3.3*	*15.1*	*22.0*	*96.0*

[2] Werte aus der 0-20 cm-Bodenschicht

[3] bezogen auf die jeweils zur Probenahme noch im Boden vorhandene Radioaktivität

Anhang-Tab. X: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron: Anteil von Methabenzthiazuron und Desmethyl-Methabenzthiazuron in den organischen Extrakten und der Fulvosäurefraktion.

+S: Varianten mit Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung
-S: Varianten ohne Stroh- oder Zuckerrübenblattdüngung

Mittelwerte von 3 - 4 Lysimetern.
Radioaktivität in den Extrakten = 100 %

Probenahme	Methabenzthiazuron			
	organ. Extrakte		Fulvosäure-fraktion	
	+S	-S	+S	-S
	%			
April 1985	81.2	82.8	n.b.	n.b.
August 1985	78.8	84.8	n.b.	n.b.
Oktober 1986	79.1	79.4	8.7	8.4
August 1987	75.5	79.8	8.2	8.6
	Desmethyl-Methabenzthiazuron			
April 1985	9.4	8.6	n.b.	n.b.
August 1985	9.0	7.6	n.b.	n.b.
Oktober 1986	15.8	15.8	1.9	1.8
August 1987	16.3	15.5	2.0	1.9

n.b. = nicht bestimmt

Anhang-Tab. XI: Lysimeterversuch mit [Carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron: Mittlere pH-Werte im Sickerwasser in den Versuchsjahren 1986 - 1988.

Jahr	X02	M021	M022	M041	M3mCi
1986	7.31 ±0.19				8.28 *
1987	7.29 ±0.33	7.55 ±0.16	7.30 ±0.18	7.42 ±0.08	7.58 ±0.28
1988	7.20 ±0.06	7.71 ±0.24	7.50 ±0.17	7.59 ±0.13	7.92 ±0.20
1989					8.09 ±0.40
x	7.27	7.63	7.40	7.51	7.88

pH-Wert des Oberbodens (10-20 cm): X02 pH 7.1, M021/M022/M041 pH 7.0, M3mCi pH 7.2

* Einzelwert

Anhang-Tab. XII: K_d- und K_{oc}-Werte für Methabenzthiazuron in sechs Böden bei verschiedenen Angebotskonzentrationen.

Anhang-Tab. XIIa: Boden/Lösung-Verhältnis 1:5.

Boden	Verteilungs-koeffizient	Angebotskonz. [µg a.i./ml] 30.0	22.5	15.0	3.0	$\bar{x}$	s
Standardboden 2.1	K_d	2.4	2.8	3.0	5.0	3.3	1.1
	K_{oc}	399	467	507	826	550	189
Tonboden	K_d	2.3	2.7	3.0	4.9	3.2	1.1
	K_{oc}	254	296	328	539	354	127
Parabraunerde A_p	K_d	2.7	3.3	3.5	6.5	4.0	1.7
	K_{oc}	247	297	319	587	362	153
Parabraunerde B_{t3}	K_d	1.2	1.3	1.6	1.7	1.5	0.3
	K_{oc}	395	417	543	581	484	92
Braunerde	K_d	3.0	3.7	3.9	6.5	4.3	1.5
	K_{oc}	377	460	487	815	535	192
Lehmboden	K_d	11.1	14.6	18.2	42.7	21.7	14.3
	K_{oc}	744	996	1210	2843	1448	949
							VK %
Mittelwert	K_d					6.3	120
	K_{oc}					622	66

Anhang-Tab. XII: K_d- und K_{oc}-Werte für Methabenzthiazuron in sechs Böden bei verschiedenen Angebotskonzentrationen.

Anhang-Tab. XIIb: Boden/Lösung-Verhältnis 1:2.

Boden	Verteilungs-koeffizient	Angebotskonz. [µg a.i./ml] 30.0	22.5	15.0	3.0	$\bar{x}$	s
Parabraunerde A_p	K_d	3.0	3.4	4.1	7.7	4.5	2.2
	K_{oc}	269	308	372	701	412	197
Parabraunerde B_{t3}	K_d	1.1	1.1	1.2	1.8	1.3	0.3
	K_{oc}	362	370	383	584	424	107

Anhang-Tab. XIII: Relative Adsorptions- und Desorptionsraten sowie Radioaktivitätsbilanzen der Adsorptions-/Desorptionsversuche mit [Benzolring-U-^{14}C]Methabenzthiazuron. Eingesetzte Radioaktivität = 100 %.

Anhang-Tab. XIIIa: Boden/Lösung-Verhältnis 1:5.

Boden	Angebots-konz. [µg a.i./ml]	Adsorbiert %	Desorbiert mit 0.01 M $CaCl_2$ DES1 %	DES2 %	DES3 %	DES4 %	DES5 %	Σ DES1-5 %	Boden-rückstand[1] %	Bilanz[2] %
Standardboden 2.1	3.0	49.8	17.1	8.6	5.1	3.0	2.1	35.9	10.1	96.2
	15.0	37.8	15.2	6.8	3.6	2.0	1.3	28.9	4.1	95.0
	22.5	36.0	15.2	6.1	3.0	1.7	1.1	27.1	4.4	95.4
	30.0	32.4	14.4	5.7	2.8	1.6	1.0	25.5	3.9	96.9
Tonboden	3.0	49.2	16.6	8.6	4.9	2.9	2.1	35.1	9.5	95.4
	15.0	37.1	14.8	6.7	3.5	1.9	1.2	28.1	4.3	95.3
	22.5	34.8	14.6	6.1	2.8	1.6	1.0	26.1	3.6	95.0
	30.0	31.3	14.0	4.6	2.8	1.5	0.9	23.8	3.3	95.8
Parabraunerde A_p	3.0	56.4	17.6	8.9	5.5	3.5	2.5	38.0	15.8	97.4
	15.0	41.2	15.2	7.2	4.0	2.3	1.5	30.2	7.5	96.4
	22.5	39.5	15.5	6.4	3.4	2.0	1.3	28.6	6.3	95.4
	30.0	35.2	14.6	6.1	2.7	1.8	1.2	26.4	5.4	96.7
Parabraunerde B_{t3}	3.0	25.8	12.4	5.1	1.8	0.8	0.5	20.6	1.6	96.4
	15.0	20.0	9.8	2.9	1.1	0.4	0.2	14.4	0.7	95.3
	22.5	24.5	11.2	2.7	0.9	0.5	0.2	15.5	0.6	91.4
	30.0	19.2	11.0	2.6	0.9	0.4	0.2	15.1	0.6	96.4
Braunerde	3.0	56.6	16.6	9.5	5.8	3.7	2.6	38.2	13.4	95.0
	15.0	43.8	16.0	7.7	4.3	2.4	1.7	32.1	7.0	95.3
	22.5	42.4	16.4	7.1	3.7	2.2	1.4	30.8	6.2	94.7
	30.0	37.7	15.6	6.7	3.5	2.1	1.3	29.2	5.5	97.1
Lehmboden	3.0	89.5	17.4	4.9	4.8	4.1	3.5	34.7	60.4	105.5
	15.0	78.4	11.4	8.3	6.3	4.8	3.9	34.7	38.9	95.1
	22.5	74.9	13.2	8.5	6.2	4.6	3.6	36.1	32.3	93.4
	30.0	69.1	13.8	8.8	6.2	4.6	3.5	36.9	27.5	95.3

[1] ermittelt durch Bodenveraschung

[2] Bilanz = ^{14}C-Wiederfindungsrate = Σ nicht adsorbiert + Σ desorbiert + Bodenrückstand

Anhang-Tab. XIIIa: Relative Adsorptions- und Desorptionsraten sowie Radioaktivitätsbilanzen der Adsorptions-/Desorptionsversuche mit [Benzolring-U-^{14}C]Methabenzthiazuron. Eingesetzte Radioaktivität = 100 %.

Anhang-Tab. XIIIb: Boden/Lösung-Verhältnis 1:2.

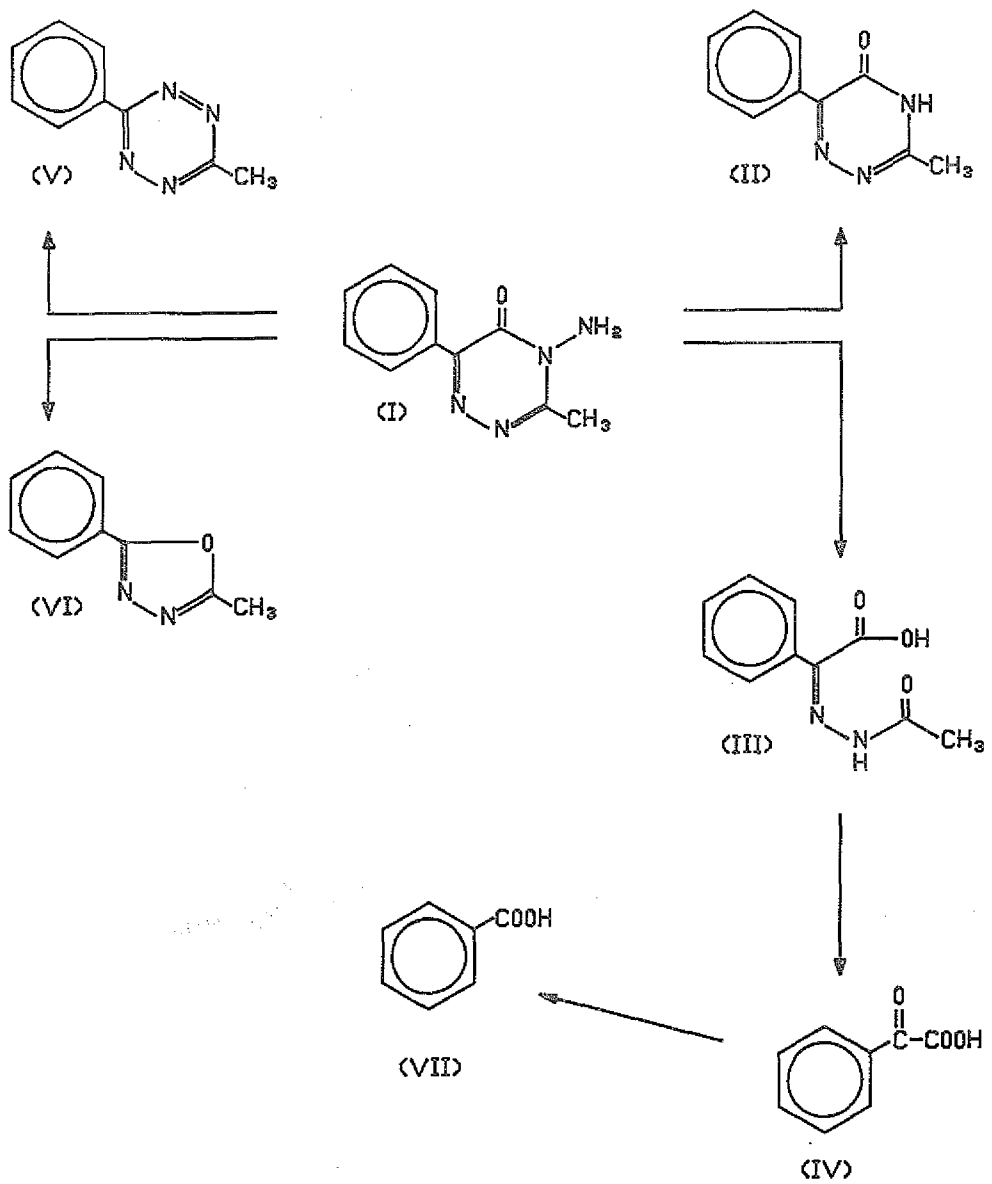
Boden	Angebots-konz. [µg a.i./ml]	Adsorbiert %	Desorbiert mit 0.01 M $CaCl_2$ DES1 %	DES2 %	DES3 %	DES4 %	DES5 %	Σ DES1-5 %	Boden-rückstand[1] %	Bilanz[2] %
Parabraunerde A_p	3.0	79.4	11.8	8.5	6.4	5.2	4.0	35.9	39.7	96.1
	15.0	67.2	15.0	9.7	6.5	4.9	3.6	39.7	23.8	96.3
	22.5	62.9	14.8	9.5	6.2	4.6	3.3	38.4	20.7	96.2
	30.0	59.7	14.8	9.4	6.2	4.4	3.1	37.9	18.9	97.0
Parabraunerde B_{t3}	3.0	46.7	18.1	9.2	5.1	3.1	1.9	37.4	5.8	96.6
	15.0	36.5	16.4	7.4	3.6	2.0	1.2	30.6	3.0	97.1
	22.5	35.7	16.5	7.1	3.4	1.8	1.0	29.8	2.4	96.7
	30.0	35.2	17.2	7.3	3.4	1.8	1.0	30.7	2.3	97.7

[1] ermittelt durch Bodenveraschung

[2] Bilanz = ^{14}C-Wiederfindungsrate = Σ nicht adsorbiert + Σ desorbiert + Bodenrückstand

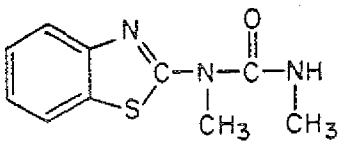
Anhang-Tab. XIV: Metabolismus von Metamitron im Boden.

I	Metamitron
II	3-Methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)on (Desamino-Metamitron)
III	α-(Acetylhydrazono)-phenylessigsäure (Phenylessigsäure-Derivat)
IV	Phenylglyoxylsäure
VI	2-Methyl-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol (Oxadiazol)
VII	Benzoesäure

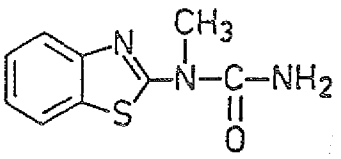


Anhang-Tab. XV: Metaboliten von Methabenzthiazuron im Boden.

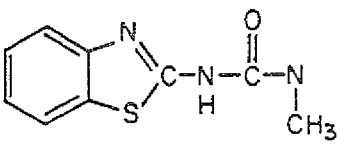
I Methabenzthiazuron



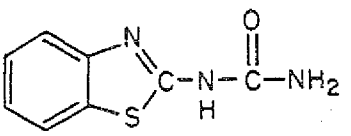
II 1-Methyl-1-(2-benzthiazolyl)harnstoff
(Desmethyl-Methabenzthiazuron)



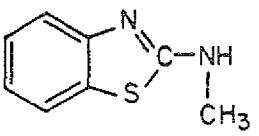
III 1-Methyl-3-(2-benzthiazolyl)harnstoff



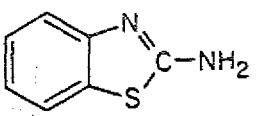
IV (2-Benzthiazolyl)harnstoff



V 2-(Methylamino)benzthiazol



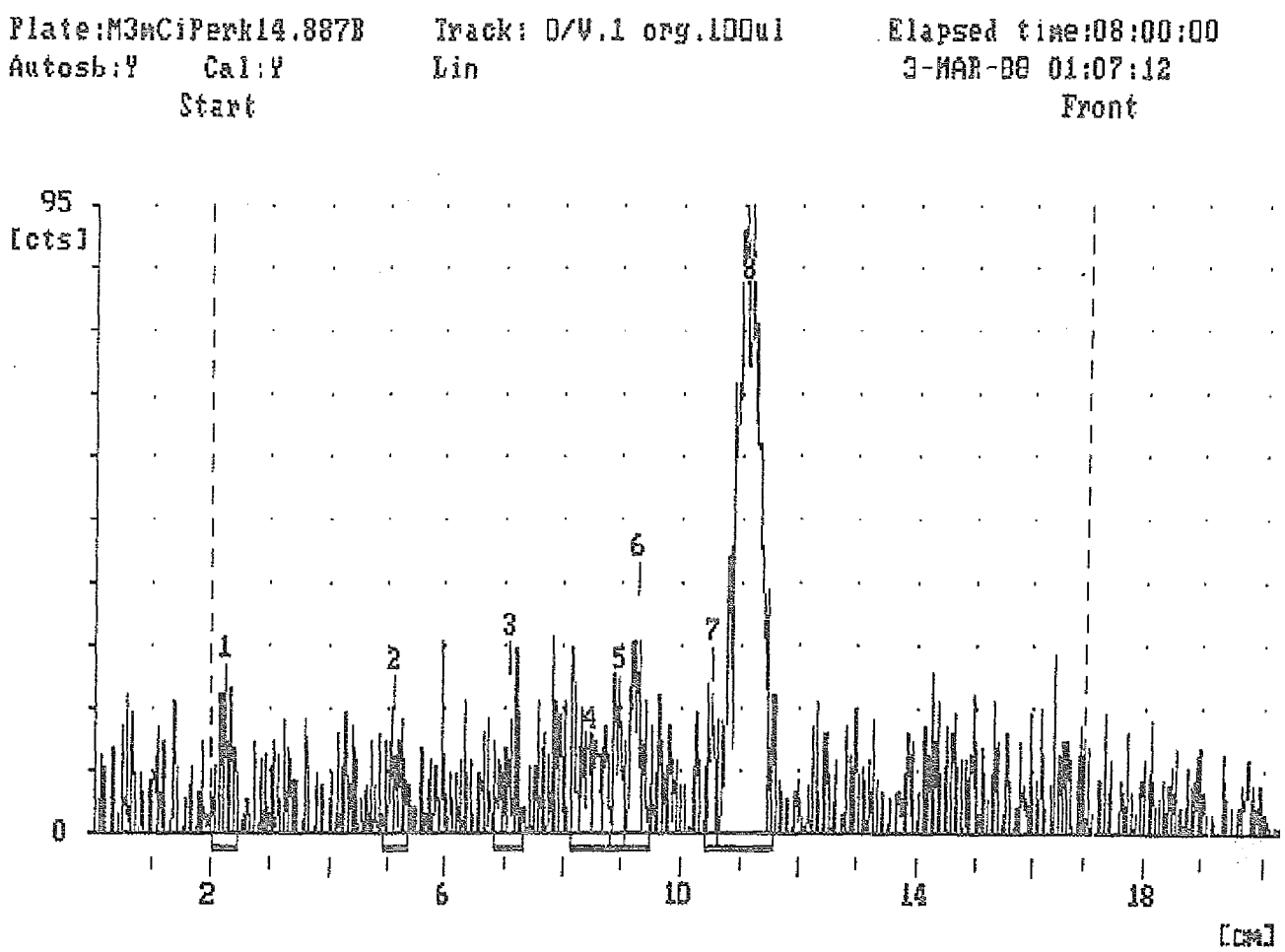
VI 2-Aminobenzthiazol

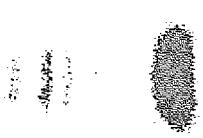


Anhang XVI: Dünnschichtchromatogramm

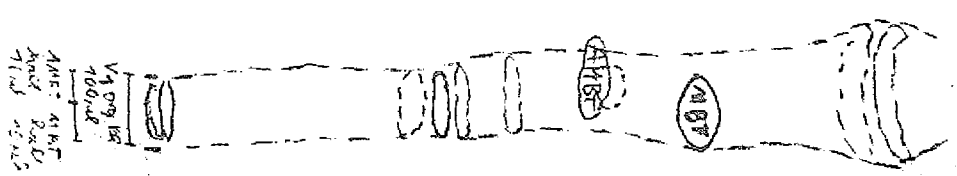
Probe: Sickerwasser vom 14. August 1987 aus Lysimeter M3mCi, Dichlormethan-Extrakt

Radio-DC: eindimensional, Kieselgel 60
2 x Benzol:Methanol 90:10 (v/v)
Start: 2 cm, Front: 17 cm





Autoradiographie



UV-Signal

Methabenzthiazuron

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. F. Führ, danke ich herzlich für die Überlassung des Themas und die jederzeit gewährte Unterstützung und hilfreichen Anregungen bei der Anfertigung der Arbeit.

Ebenso gilt mein herzlicher Dank Herrn Ing. W. Mittelstaedt für seine Hilsbereitschaft und für viele Anregungen und Diskussionen bei der Durchführung der Untersuchungen.

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

Den Herrn Dr. F. Azam (Faisalabad/Pakistan) und Dr. A.L. Craigmill (Davis/USA) danke ich ganz besonders für ihre geschätzte Zusammenarbeit bei der Durchführung und Auswertung der Bodenextraktionen für Methabenzthiazuron.

Mein Dank geht auch an die Herrn Dr. M. Spiteller, Dr. R. Fritz und Dr. K. Scholz vom Institut für Metabolismusforschung der Bayer AG für die Unterstützung und Anregungen bei der Versuchsplanung der Laborversuche. Herrn Dr. M. Spiteller danke ich für seine Unterstützung bei der Identifizierung der Metamitron-Metaboliten.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Radioagronomie möchte ich herzlich für ihre vielseitige Unterstützung und ihre Hilfsbereitschaft danken. Das jederzeit freundliche Entgegenkommen während meines Aufenthaltes am Institut wird mir in sehr angenehmer Erinnerung bleiben.

Dem Landwirt Herrn Dipl. Ing. Weitz sei für die wertvolle Zusammenarbeit zur praxisnahen Durchführung der Lysimeterversuche gedankt.

Jül-2465
April 1991
ISSN 0366-0885