

Sonderdruck aus der  
 „Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz“  
 Schriftleiter Prof. Dr. Friedrich Grossmann, 7 Stuttgart/Hohenheim  
 (Verlag Eugen Ulmer, 7 Stuttgart, Gerokstraße 19)  
 81. Band, Heft 61/74

## Rückstände von Harnstoffderivaten, Carbamaten und Amiden in Möhren im Verlaufe der Vegetationszeit\*

Residues of phenylurea, phenylcarbamic acid, and acylanilide herbicides in  
 carrots during the vegetation period

R. GUTSER und A. AMBERGER

Institut für Pflanzenernährung der TU München-Weihenstephan

Manuskript eingegangen am 17. 1. 1974 bzw. 1. 4. 1974

Die Erzeugung von qualitativ hochwertigen pflanzlichen Produkten mit möglichst geringem Gehalt an Pflanzenschutzmittelrückständen ist für die moderne pflanzliche Produktion eines hochtechnisierten Industrielandes die Forderung der Gegenwart und Zukunft. Der intensive Gemüsebau ist aus produktionstechnischen und arbeitswirtschaftlichen Gründen auf den chemischen Pflanzenschutz angewiesen; insbesondere der Feldanbau von Möhren erfordert in Anbetracht ihrer bekannt langsamen Jugendentwicklung und somit hohen Verunkrautungsgefahr den Einsatz von Herbiziden.

Wirkstoffe aus der Gruppe der Harnstoffderivate, Carbamate und Amide werden bekanntlich im Möhrenbau teils im Vorauflauf-, teils im Nachauflaufverfahren eingesetzt.

Aus der Literatur geht hervor, daß unter Einhaltung der empfohlenen Dosierung der Herbizide in ausgereiften Pflanzen bzw. Früchten nur mit geringen Rückständen zu rechnen ist (GARD u. REYNOLDS 1957 – CIPC; HÄRTEL 1964 – Linuron; BÖRNER 1965 a – Linuron; MAIER-BODE 1967 – Linuron; MAJUMDAR u. KOCH 1968 – Linuron, Monolinuron, Metobromuron).

In Feld- und Gefäßversuchen wurden verschiedene Herbizide zu Möhren angewandt und diese später auf Wirkstoffrückstände untersucht.

### 1 Methodischer Teil

#### 1.1 Anlage der Versuche

Angewandte Wirkstoffe:

Carbamate:

Chlorpropham (CIPC) N-(3-Chlorophenyl)-carbaminsäureisopropylester  
 Handelspräparat: Prevenol 56 — Vorauflaufmittel  
 empfohlene Dosierung: 16 l/ha

Chlorbufam (BiPC) N-(3-Chlorophenyl)-carbaminsäure-1-butinyl-3-ester  
 Handelspräparat: Alipur (BiPC + Cycluron)-Vorauflaufmittel  
 empfohlene Dosierung: 4 l/ha

Harnstoffderivate:

Linuron N-(3,4-Dichlorphenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff  
 Handelspräparat: Afalon — Vor- und Nachauflaufmittel  
 empfohlene Dosierung: (1-) 1,5 kg/ha

Cycluron N-Cyclooctyl-N', N'-dimethyl-harnstoff  
 Handelspräparat: Alipur (BiPC + Cycluron)-Vorauflaufmittel

Metoxuron N-(3-Chlor-4-methoxyphenyl)-N', N'-dimethyl-harnstoff  
 Handelspräparat: Dosanex — Vor- und Nachauflaufmittel  
 empfohlene Dosierung: (4-) 6 kg/ha

\* Erweiterter Vortrag, Gartenbauwissenschaftliche Gesellschaft e. V. Arbeitskreis Gemüse,  
 2. April 1971, Stuttgart-Hohenheim

## Amide:

Solan (CMA) N-(3-Chlor-4-methylphenyl)-2-methyl-pentanamid  
 Handelspräparat: Dutom — Nachauflaufmittel  
 empfohlene Dosierung: 10 l/ha

## Versuchspflanze:

Möhren (*Daucus carota* L.), Sorte Rotin (Sperling) —  
 Entwicklungszeit: ca. 110 Tage

## Versuchsböden:

Da bekannt ist, daß die Bodenart einen maßgeblichen Einfluß auf die Möhrenentwicklung und das Verhalten der Wirkstoffe im Boden besitzt, wurden Böden mit unterschiedlichem Gehalt an organischer Substanz verwendet.

Feldversuch	Mühlfeld	Grünschweige	Schleißheim
Bodenform	Braunerde	Anmoorgley	kalkreicher Anmoorgley
Bodenart	sL	sL	L
Tongehalt (0—2 µ) %	18	16	20
Schluffgehalt (2—20 µ) %	26	25	22
org. Substanz %	2.3	30	26
pH (KCl)	6.0	6.0	7.2
CaCO <sub>3</sub> (Scheibler) %	—	—	11

Gefäßversuch	Schrobenhausen	Schleißheim
Bodenart	fsL	L
org. Substanz %	2.3	43.5
pH (KCl)	6.3	6.6
CaCO <sub>3</sub> Scheibler %	—	3.5

## Behandlungsstufen:

CIPC 1x, 3x, 6x

BiPC 1x, 6x

Linuron

Metoxuron } 1x, 3x

CMA

Die einfache Dosis (1x) entspricht im Feldversuch der empfohlenen, im Gefäßversuch der doppelten Aufwandmenge (Ausnahme: Gefäßversuch CIPC 1x = 1/10 der empfohlenen Dosis). Als Vergleich diente jeweils eine chemisch unbehandelte, jedoch mechanisch unkrautfrei (Feldversuch) gehaltene Versuchsgruppe.

## Untersuchungszeitpunkte:

Erntetermin	ϕ Wachstumszeit
1	73 Tage
2	95 Tage
3	117 Tage

## 1.2 Rückstandsbestimmung

## 1.2.1 Rückstandsanalytik in Pflanzen

Nachdem die Art der zu erwartenden Rückstände bekannt war, konnte auf einen orientierenden qualitativen Nachweis verzichtet werden. Für die quantitative Bestim-

mung der Harnstoffderivat-, Carbamat- und Phenylamid-Rückstände wurde im Prinzip das von BLEIDNER et al. (1954) ausgearbeitete Verfahren verwendet. Bei dieser photometrischen Nachweismethode werden nach Hydrolyse der Wirksubstanzen die entstehenden Chloraniline diazotiert, mit N-(1-Naphyl)-äthylendiamindihydrochlorid gekuppelt und der gebildete Diazofarbstoff bei einer Wellenlänge von 546 bzw. 570 nm im Eppendorf-Photometer bzw. Zeiss-Spektralphotometer gegen Wasser gemessen. Die gefundenen Mengen entsprechen dem Gesamtrückstand, der sowohl den unveränderten Wirkstoff als auch zu erwartende Metabolite einschließlich der Aniline mit erfaßt. Der Analysenvorgang gliedert sich in folgende Einzelschritte:

1. Extraktion und Reinigung
2. Hydrolyse und Destillation der Aniline
3. Farbreaktion und Messen des Diazofarbstoffes
4. Berechnung der Rückstandsmenge

Zu 1. Extraktion und Reinigung:

Die Wirkstoffe wurden nach einer unveröffentlichten Arbeitsvorschrift von BIASTOCH aus dem Pflanzenmaterial folgendermaßen extrahiert: Herstellen eines Aceton-Wasser-Extraktes, Aussalzen des filtrierten Extraktes mit Ammonsulfat, Abhebern der Acetonschicht und Versetzen mit Benzol und Ammonsulfat; Abfiltrieren der Aceton-Benzol-Schicht und Einengen im Rotationsverdampfer. Aus diesen Reinigungsschritten ergibt sich eine reduzierte Einwaage  $E_r$ .

Diese Extraktion mit gleichzeitiger Reinigung ist für die Bestimmung von Linuron-, CIPC-, BiPC-, und CMA-Rückständen ausreichend.

Für den Nachweis von Metoxuron-Rückständen, bei dem auf den Destillationsvorgang verzichtet werden mußte, war ein zusätzlicher Reinigungsvorgang erforderlich: Reinigung des Rübenextraktes über eine Florisilsäule, Elutionsmittel: Chloroform) — durchschnittlicher Wirkstoffverlust auf der Säule: 5 %;

Reinigung des Krautextraktes in einem 2-Phasensystem: Petroläther/Wasser und Wasser/Chloroform (HOEK 1967); durchschnittlicher Wirkstoffverlust: 5 %.

Die folgenden Analysengänge gehen in erster Linie auf eine Arbeitsvorschrift der landwirtschaftlichen Versuchstation Limburgerhof (1966) zurück; sie eignet sich, mehr oder weniger modifiziert, für den Nachweis von Linuron-, CIPC-, BiPC- und CMA-Rückständen. Der große Vorteil dieser Methode liegt darin, daß außer den üblichen Laborgeräten lediglich ein einfacher Destillationsaufsatz benötigt wird.

Zu 2. Hydrolyse und Destillation der Aniline:

BiPC und CIPC: Verseifungszeit: 15 min

Verseifungsmittel: 10 ml einer 1 n methanol.NaOH-Lösung

KRÖLLER (1962) schlägt für die CIPC-Bestimmung eine Säurehydrolyse ( $H_2SO_4$ ) vor; nach seiner Meinung soll eine NaOH-Verseifung nicht quantitativ verlaufen. Da wir jedoch mit methanolsicher NaOH gut reproduzierbare Werte erhielten, ist an obiger Methode festgehalten worden.

Linuron: Verseifungszeit: 75 min

Verseifungsmittel: 15 ml einer 1 n NaOH

10 ml Methanol wurden nach dem Verseifungsprozeß zugegeben.

CMA: Hydrolysezeit: 30 min

Hydrolysemittel: 10 ml einer 50 % -  $H_2SO_4$

Alkalisierung nach der Hydrolyse mit 15 ml einer 50 %-NaOH (tropfenweise Zugabe im Eisbad!)

Die Hydrolyse und Destillation wurde am gereinigten Pflanzenextrakt vorgenommen. Nach GEISSBÜHLER und SCHREDT (1967) führt dieser Analysengang zu etwas genaueren Werten als die Hydrolyse und Dampfdestillation in Gegenwart des mazerierten Materials (z. B. BLEIDNER et al., 1954). Letztere Methode bringt allgemein um ca. 0.02—0.05 ppm höhere Werte, da während der Destillation zusätzlich noch phenolische Pflanzeninhaltsstoffe in die Vorlage übergehen.

Metoxuron: Die Destillation des Hydrolyseproduktes m-Chlor-p-Anisidin war quantitativ nicht möglich, da es sich bei längerer Erhitzung wahrscheinlich sehr rasch abbaut oder umwandelt. Es wurde deshalb in der Hydrolyselösung direkt bestimmt.

## Zu 3. Farbreaktion und Messung des Diazofarbstoffes:

BiPC, CIPC, Linuron, CMA: Methode Limburgerhof (1966); der Diazofarbstoff wurde nach 15 min bei 546 nm im Eppendorf-Photometer gemessen.

Metoxuron: Methode Limburgerhof (1966), modifiziert; die Messung des Diazofarbstoffes (im Zeiss-Spektralphotometer gegen Wasser) erfolgte nach 60 min, da die Farbentwicklung erst von diesem Zeitpunkt an annähernd konstant blieb. Das Absorptionsmaximum liegt bei 570 nm.

## Zu 4. Berechnung der Rückstandsmenge:

Für jeden Wirkstoff wurde eine Eichkurve ermittelt: Bekannte Mengen an Reinsubstanzen wurden dem ungereinigten Pflanzenextrakt zugesetzt; es folgten die Analysenschritte 1—3. Gegenüber üblichen Eichmethoden hat diese Verfahrensweise den Vorteil, daß durch den Analysenvorgang bedingte Fehler bzw. Wirkstoffverluste größtenteils in der Eichkurve erfaßt werden. Die gefundenen Eichgeraden wurden statistisch verrechnet und auf Linearität geprüft.

Gleichungen der Eichgeraden ( $y = a + bx$ ), geprüfter Linearitätsbereich und Korrelationskoeffizient  $r$  ( $\Delta Ex \cdot x$ ):

	Eichgerade	Linearitätsbereich $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$ bzw. $50 \text{ ml}$ (Metoxuron)	r
BiPC:	$y = \frac{6.9}{1000} x$	0—60	0.99*
CIPC:	$y = \frac{6.6}{1000} x$	0—60	0.99*
Linuron:	$y = \frac{6.8}{1000} x$	0—60	0.99*
CMA:	$y = \frac{7.4}{1000} x$	0—80	0.96*
Metoxuron:	$y = \frac{9.6}{1000} x$	0—160	0.98*

Dabei ist:

$x$  = Wirkstoffmenge in  $\mu\text{g}$

$y$  = Extinktionskoeffizient ( $\Delta Ex$ )

$$\Delta Ex = Ex_i - Ex_{\text{Blindwert}}$$

\* = gesichert bei  $P = 5\%$

Alle Gleichungen gehen durch den Nullpunkt ( $a=0$ ); der Blindwert ( $Ex_{\text{Blindwert}}$ ) wurde jeweils von den gefundenen Extinktionen der Eichwerte ( $Ex_i$ ) subtrahiert ( $\Delta Ex$ ).

Empfindlichkeit der Methoden:

BiPC	} 5 $\mu\text{g}$ ;	CMA	} 4 $\mu\text{g}$ ;
CIPC		Metoxuron	
Linuron			

Das entspricht 0.05 bzw. 0.04 ppm bei einer Einwaage von 100 g Frischsubstanz.

Errechnung der Rückstandsmenge (R):

$$R = \Delta Ex \cdot \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{E_r}$$

$$\text{z. B. für BiPC: } R = \Delta Ex \cdot \frac{1000}{6.9} \cdot \frac{1}{E_r} \quad (\text{ppm i. Fr. S.})$$

Die Rückstandsmenge darf nur dann ermittelt werden, wenn

$$\frac{\Delta Ex}{b} \geq \text{Empfindlichkeit der Methode } (\mu\text{g}); \text{ d. i.} \\ \geq 5 \text{ im Beispiel BiPC.}$$

## 1.2.2 Bestimmung der Restphytotoxizität im Boden

Die Restphytotoxizität im Boden (Gefäßversuch) wurde zu den 3 Erntezeiten mittels eines biologischen Testes mit Raps als Indikatorpflanze bestimmt. Dabei wird nur die Menge des Wirkstoffes erfaßt, die zu einer sichtbaren Schädigung bzw. Wachstumshemmung der Testpflanze führt. Der vom Boden sorbierte Rückstand – soweit er nicht pflanzenverfügbar ist – bleibt damit unberücksichtigt.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Rückstände in Möhren

Die Tabellen 1 und 2 geben die Rückstände an Wirkstoffen in Rüben und Kraut wieder. Diese weisen nur zum 1. Erntezeitpunkt in einzelnen Fällen höhere Werte auf (bis 4,9 ppm i. Fr. S.), zur Reife liegen sie jedoch meist unterhalb der Toleranz- bzw. Nachweisgrenze.

Tab. 1. Wirkstoffrückstände (ppm i. Fr. S.) – Feldversuche 1967 und 1968

Behandlung	Rüben			Kraut		
	1. Ernte	2. Ernte	3. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	3. Ernte
Mühlfeld 1967 (Lehmboden)						
1 x Alipur (BiPC)	<0.05	<0.05	<0.05			
6 x Alipur	0.06	0.07	<0.05			
1 x Prevenol (CIPC)	Vor- auflauf	0.22	0.07	keine Analysen		
6 x Prevenol		0.16	0.07			
1 x Afalon (Linuron)		0.19	0.07			
3 x Afalon		0.52	0.32			
1 x Afalon	Nach- auflauf	0.22	<0.05			
3 x Afalon		0.47	0.16			
1 x Dutom (Solan)		0.06	<0.04	0.06	0.04	<0.04
3 x Dutom		0.13	0.04	0.33	0.05	<0.04
Grünsschweige 1967 (Niedermoor)						
1 x Alipur (BiPC)	0.10	<0.05	<0.05			
6 x Alipur	0.23	0.11	0.06			
1 x Prevenol (CIPC)	Vor- auflauf	0.53	0.13	keine Analysen		
6 x Prevenol		0.85	0.24			
1 x Afalon (Linuron)		0.14	<0.05			
3 x Afalon		0.21	0.05			
1 x Afalon	Nach- auflauf	<0.05	<0.05	0.22	0.11	0.11
3 x Afalon		0.27	0.13	0.36	0.20	0.11
1 x Dutom (Solan)		<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
3 x Dutom		0.05	<0.04	0.08	<0.04	<0.04
Schleißheim 1968 (Niedermoor)						
1 x Prevenol (CIPC)	Vor- auflauf	<0.05	<0.05	0.10	<0.05	<0.05
3 x Prevenol		0.29	0.09	0.15	<0.05	<0.05
2 x Afalon (Linuron)	Nach- auflauf	0.32	0.05	1.10	0.09	<0.05
5 x Afalon		1.39	0.10	2.31	0.16	<0.05
9 x Afalon		4.00	0.39	2.12	0.39	0.09
1 x Dosanex (Metoxuron)		0.05	<0.04	0.04	<0.04	0.05
3 x Dosanex		0.04	0.04	0.17	<0.04	0.05

Tab. 2. Wirkstoffrückstände (ppm i. Fri. S.) – Gefäßversuche 1968 (Mitscherlichgefäße)

Behandlung	Rüben			Kraut		
	1. Ernte	2. Ernte	3. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	3. Ernte
Lehmboden						
1 x Afalon (Linuron)	1.80	0.34	0.30	1.30	0.51	0.06
3 x Afalon	4.90	1.07	1.10	4.29	1.16	0.06
1 x Dosanex (Metoxuron)	—*	0.04	<0.04	—*	0.07	<0.04
1 x Prevenol (CIPC)	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
3 x Prevenol	0.32	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Niedermoorboden						
1 x Afalon (Linuron)	0.37	0.09	0.10	0.54	0.10	0.06
3 x Afalon	1.73	0.42	0.38	0.97	0.66	0.06
1 x Dosanex (Metoxuron)	0.04	<0.04	<0.04	0.05	0.10	0.06
3 x Dosanex	—*	0.05	0.08	—*	0.23	0.06
1 x Prevenol (CIPC)	<0.05	<0.05	<0.05	0.15	<0.05	<0.05
3 x Prevenol	0.29	0.14	<0.05	0.15	<0.05	<0.05

\* keine Probe infolge verzögerten Wachstums

### 2.1.1 Carbamate (CIPC, BiPC)

Auf den Niedermoorböden werden in beiden Versuchsjahren höhere Rückstände von CIPC und BiPC in Rüben nachgewiesen als auf dem Mineralboden (Tab. 1+2).

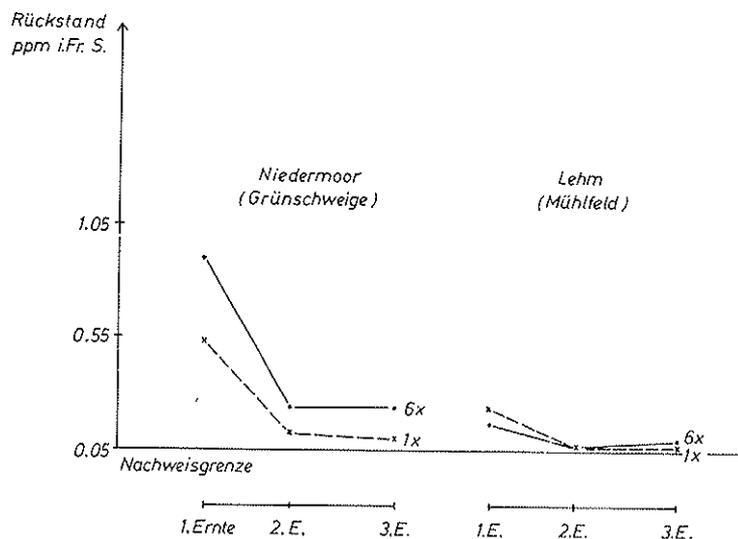


Abb. 1. CIPC-Rückstände in Rüben — Feldversuche 1967

Der Abbau von CIPC findet im Untersuchungszeitraum hauptsächlich bis zu 95 Tage nach der Saat statt; von dann ab bleiben die Rückstände annähernd auf gleicher Höhe (Abb. 1). Bei normaler bzw. 3facher Dosis ist das Herbizid zur Haupternte (Marktreife) entweder völlig abgebaut oder der Rückstand liegt nur knapp über der Nach-

weisgrenze von 0.05 ppm (Tab. 1). Lediglich die 6fache Aufwandmenge bewirkt auf Niedermoorboden einen Wirkstoffrest von 0.22 ppm, der die zulässige Höchstmenge um 0.17 ppm überschreitet (Tab. 1). Die Rückstände steigen demnach nicht im gleichen Maße wie die Aufwandmenge. Ähnlich wie im Speicherorgan, jedoch etwas schneller, verläuft der Abbau von Chlorprophan im Kraut (Tab. 1). Das Vorauflaufmittel CIPC wird bekanntlich über die Wurzel aufgenommen und teilweise in den Sproß weitergeleitet.

BiPC, ein Teilwirkstoff des Alipur, zeigt ein ähnliches Verhalten wie CIPC, der Abbau geht aber auf beiden Standorten etwas schneller vor sich.

Der Abbau der Carbamate geht also im Mineralboden schneller vor sich; die Carbamatrückstände (CIPC, BiPC) in den Möhren sind stets niedriger als auf Niedermoorboden. Vermutlich werden die Wirkstoffe am organischen Material sorbiert, sind jedoch den Pflanzenwurzeln über längere Zeit hinweg verfügbar. Der mikrobielle Abbau im Boden wird hingegen auf diese Weise verzögert.

### 2.1.2 Harnstoffderivate (Linuron, Metoxuron)

Linuron verhält sich hinsichtlich der Rückstände auf beiden Bodenarten völlig anders als die Carbamate. Die Linurongehalte der Rüben sind nämlich auf Lehm Boden meist höher als auf Niedermoorboden (Abb. 2).

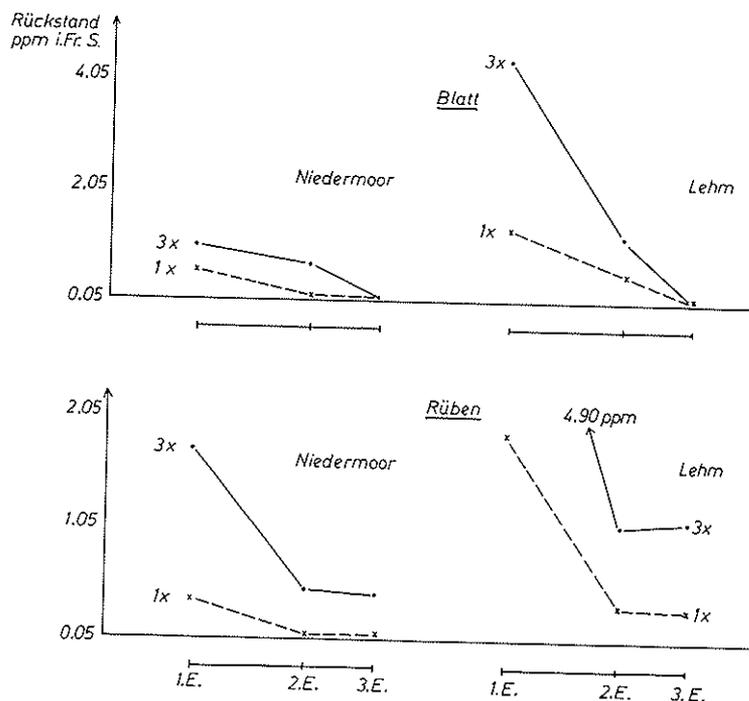


Abb. 2. Linuron-Rückstände in Möhren — Gefäßversuche 1968

Der Abbau im Sproß und Speicherorgan verläuft 73 bis 95 Tage nach der Aussaat annähernd gleichmäßig. Zwischen dem 2. und 3. Erntezeitpunkt stagniert der Abbau in der Rübe, im Sproß geht er bis zur Reife kontinuierlich weiter.

Die niedere Linuron-Dosis (1 x) ist unter Feldversuchsbedingungen bis zum 2. Untersuchungstermin vollständig abgebaut (Tab. 1); in reifen Möhren ist daher mit Rückständen nicht zu rechnen. Die 3fache Gabe kann auf Böden mit geringer organischer Substanz dazu führen, daß der Toleranzwert überschritten wird. Zwischen der Vorauf- und Nachaufbehandlung der Rüben wurden keine grundsätzlichen Unterschiede in den Restmengen festgestellt.

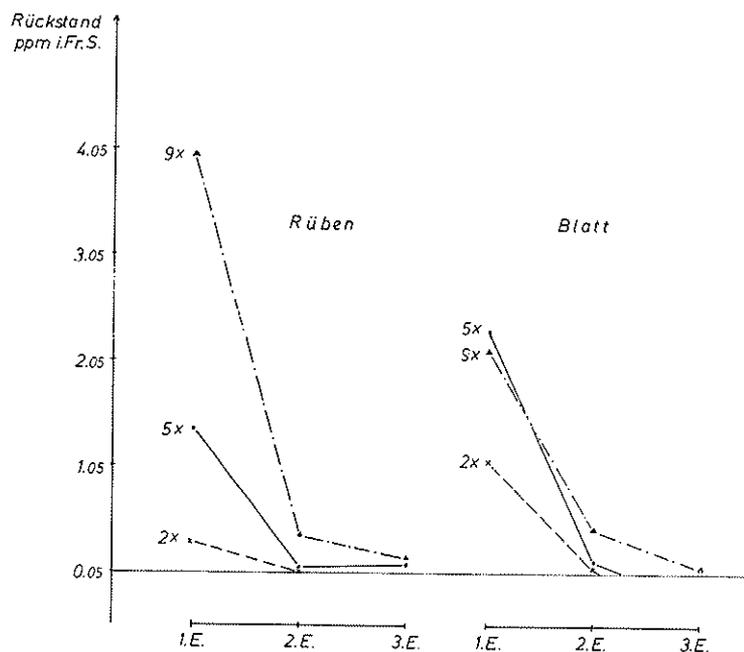


Abb. 3. Linuron-Rückstände in Möhren – Feldversuch auf Niedermoor 1968 (Schleißheim)

Selbst unter ungünstigen Wachstumsbedingungen (Schleißheim) hinterlassen die 5- bzw. 9fache Linuronmenge nach anfänglich sehr hohen Werten (bis 4 ppm) zum 2. und 3. Erntetermin geringe Rückstände, die nur knapp über der tolerierten Höchstmenge (0,1 ppm) liegen (Abb. 3).

Aus den Rückständen wird das unterschiedliche Verhalten des Linurons und der Carbamate auf beiden Standorten deutlich. Für die Höhe der Rückstände an Carbamaten ist demnach deren schnellerer Abbau auf Lehmböden, für Linuron dagegen dessen Sorption im Boden entscheidend. Letzteres wird offenbar so stark an die organische Substanz des Bodens gebunden, daß es – im Gegensatz zu den Carbamaten – für Pflanzen kaum mehr verfügbar ist.

Das Verhalten des Harnstoffderivates Metoxuron entspricht mehr dem der Carbamate. Die Rückstände im Sproß liegen auf dem organischen Boden meist höher als auf dem sandigen Lehmboden (Tab. 2). In der Wurzel werden allgemein sehr niedrige Werte festgestellt (Tab. 1, 2).

### 2.1.3 Phenylamide (CMA)

Die Rückstände in den Rüben sind anfänglich auf Niedermoor deutlich geringer (Sorption), zum Reifezeitpunkt werden jedoch nur auf diesem Boden bei 3 x CMA geringe Wirkstoffreste festgestellt (Tab. 1). Es darf daraus gefolgert werden, daß dieser Wirkstoff auf dem organischen Boden zunächst stärker sorbiert und daher weniger von den Pflanzen aufgenommen wird. Durch diese Sorption wird aber der mikrobielle Abbau im Boden verzögert, so daß gegen Vegetationsende noch pflanzenverfügbare Restmengen an Wirkstoff im Boden vorliegen. Auf dem Lehmboden ist die Sorption geringer; der Abbau im Boden geht rascher vor sich. CMA kann bezüglich des Abbaues auf beiden Standorten gleich den Carbamaten und Metoxuron beurteilt werden:

CIPC	} Im organischen Boden verringert die Sorption den Abbau der Wirkstoffe und hält diese z. T. länger pflanzenverfügbar; in Lehmboden verläuft der Abbau schneller.
BiPC	
Metoxuron	
CMA	
Linuron	} Im organischen Boden verringert eine starke Sorption den Abbau; der Wirkstoff ist nicht oder nur schwer pflanzenverfügbar.

Aus diesen Abbaueversuchen lassen sich für sämtliche untersuchten Wirkstoffe folgende Ergebnisse ableiten:

Die Wirkstoffgehalte nehmen sowohl in den Rüben als auch im Sproß vom ersten bis zum zweiten Untersuchungszeitpunkt deutlich ab. Diese Abnahme ist teils auf einen biochemischen Abbau (GEISSBÜHLER et al. 1963, HOEK 1967, ONLEY et al. 1968, ROGERS u. FUNDERBURK 1968, CASIDA u. LYKKEN, 1969), teils auf einen Verdünnungseffekt zurückzuführen. Nach ONLEY et al. (1968) gibt es 4 Abbauschritte (Abb. 4): Demethylierung - Desaminierung - Decarboxylierung - Oxidation des Anilins zum Nitroderivat.

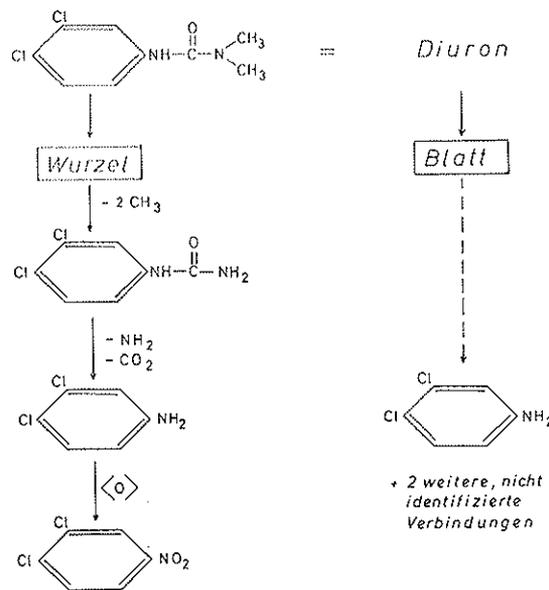


Abb. 4. Chemischer Abbaueweg von Diuron bei Mais nach ONLEY et al. (1968)

Im letzten Wachstumsabschnitt findet in der Regel nur im Sproß eine weitere Abnahme der Wirkstoffe statt; in der Wurzel bleiben die Rückstände annähernd gleich bzw. nehmen sogar leicht zu (Tab. 3+4).

Tab. 3. Blattgewicht und Rückstände (Gefäßversuch)

Boden	Behandlung		Ø Blattgewicht (g Fr. S.)		Rückstand (ppm i. Fr. S.)	
			2. Ernte	3. Ernte	2. Ernte	3. Ernte
Lehm	1 x	Linuron	14	15	0.5	0.06
	3 x		16	15	1.2	0.06
Niedermoor	1 x	Linuron	12	15	0.1	0.05
	3 x		13	12	0.7	0.06

Die Abnahme des Rückstandes im Sproß kann auf beiden Böden nicht auf einen Verdünnungseffekt (etwa gleiche Blattgewichte), sondern nur auf einen biochemischen Abbau zurückgeführt werden (Tab. 3). Eine Ableitung des Wirkstoffes bzw. dessen Metaboliten in die Wurzel ist nach eigenen Versuchsergebnissen nicht möglich. Selbst nach Applikation hoher Wirkstoffmengen auf die Blätter und folglich hoher Rückstände (4-5 ppm i. Fr. S., 20 Tage nach der Spritzung) waren in den Rüben keine Rückstände nachzuweisen.

Möhrenblätter sind demnach befähigt, Herbizide während der gesamten Wachstumszeit abzubauen.

Tab. 4. Rübengewicht und Rückstände (Gefäßversuch)

Boden	Behandlung		Ø Rübengewicht (g Fr. S.)		Rückstand (ppm i. Fr. S.)	
			2. Ernte	3. Ernte	2. Ernte	3. Ernte
Lehm	1 x	Linuron	21	30	0.30	0.30
	3 x		23	33	1.10	1.10
Niedermoor	1 x	Linuron	20	32	0.10	0.10
	3 x		20	28	0.40	0.40

Geht man davon aus, daß Rüben zwischen dem 2. und 3. Erntezeitpunkt weder Herbizide biochemisch abbauen, noch Wirkstoffe oder deren Metaboliten über den Boden bzw. die Blätter zugeführt bekommen, so müßten die Rückstände in diesem Zeitraum um durchschnittlich 30 % abnehmen als Folge eines Verdünnungseffektes auf Grund der Zunahme des Rübengewichtes. Tatsächlich bleiben aber die Rückstände gleich hoch (Tab. 4). Demnach nehmen die Rüben im letzten Entwicklungsabschnitt noch Wirkstoffe aus dem Boden auf. Die Frage, ob bzw. inwieweit jene noch dazu imstande sind, Herbizide im Stoffwechsel abzubauen, kann aus den vorliegenden Untersuchungen nicht mit Sicherheit geklärt werden. Ein mangelndes Abbauvermögen könnte zwei Ursachen haben:

1. Fehlen bzw. Inaktivierung spezifischer Enzyme, bedingt durch die Umstimmung des Metabolismus in der Rübe auf Speicherung und Einlagerung von Kohlenhydraten, Carotinoiden bzw. ätherischen Ölen. Gemessen am abnehmenden N-Gehalt der Rübe (im Gegensatz zum Blatt) dürfte die enzymatische Tätigkeit dort gegen Vegetationsende besonders stark zurückgehen.

2. Einlagerung und dadurch Isolierung der lipidlöslichen Herbizide in die ätherischen Öle des Rübenkörpers. Diese könnten einen Schutz vor fermentativen Abbau geben bzw. eine Translokation in die Blätter verhindern. Nach den Arbeiten von ENGST (1967) über den Verbleib von Insektiziden in Möhren geht die Verteilung dieser Wirkstoffe im Rübenkörper konform mit den ätherischen Ölen; diese besitzen einen stabilisierenden Effekt und bewirken damit eine Verzögerung des Abbaues (Gehalt je nach Sorte 0.0103 % und 0.0076 %). Auch SCHUPHAN (1960) wies auf die Bedeutung der ätherischen Öle in diesem Zusammenhang hin.

Aus den bisherigen Feststellungen geht hervor, wie wichtig die Forderung nach einem schnellen Abbau der Wirkstoffe im Boden ist. Zunehmende bzw. gleichbleibende Wirkstoffgehalte in Rüben gegen Vegetationsende, die bei fast allen geprüften Wirkstoffen, insbesondere in hoher Dosis häufig gefunden wurden, resultieren aus der anhaltenden Aufnahme im Boden verbliebener Wirkstoffreste gegen Wachstumsende.

## 2.2 Abbau der Wirkstoffe im Boden

Für den Abbau bzw. die Inaktivierung von Herbiziden im Boden kommen folgende Möglichkeiten in Betracht:

1. Auswaschung
2. physikalische und chemische Inaktivierung
3. biochemische Inaktivierung durch Mikroorganismen oder Pflanzen.

Die Auswaschung ist auf Grund der geringen Wasserlöslichkeit der hier geprüften Präparate als unbedeutend anzusehen. 4 Monate nach der Applikation von Linuron und Metoxuron auf feinsandigem Lehm konnten Rückstände lediglich in den oberen 3—4 cm nachgewiesen werden (biologischer Test mit Raps). Selbst durch kräftiges Gießen wurden die Wirkstoffe nicht wesentlich tiefer eingewaschen. Damit werden die Ergebnisse von PRAY u. WITMANN (1953) mit CIPC bestätigt. Eine physikalische und chemische Inaktivierung von Harnstoffderivaten bzw. Carbamaten wurde von WELDON u. TIMMONS (1961) nachgewiesen (photochemischer Abbau). Dem biochemischen Abbau, insbesondere durch Bodenmikroorganismen, dürfte wohl besondere Bedeutung zukommen. Nach KAUFMANN u. KEARNEY (1965), BÖRNER (1965 b, 1967), BARTELS u. FRICK (1967 — Simazin), LODE (1967) und WALLNÖFER (1973) ist ein großes Spektrum der Mikroorganismen am Abbau beteiligt. Nach erstmaliger Applikation konnte eine „lag“-Periode festgestellt werden; eine erneute Verabreichung des gleichen Wirkstoffes zu demselben Boden beschleunigte den Abbau, der ähnlich verläuft wie in Pflanzen. Chlor-Aniline werden im Boden außerordentlich schnell verändert; z. T. werden sie auch in den Huminstoffwechsel des Bodens einbezogen (BARTHA 1968, 1969). Über die Abbau-geschwindigkeit liegen ebenfalls eine Reihe von Untersuchungen vor. Alipur (BiPC + Cycluron) war innerhalb einer Sommerperiode auf allen Standorten nicht mehr nachzuweisen (BURSCHEL 1964); die Residualwirkung betrug maximal 4 Monate. SHEETS (1965) berichtete von einer Restphytotoxizität des CIPC von 1—3 Monaten und des Linurons von weniger als 4 Monaten.

Der Abbau von Linuron geht anfänglich stets schnell vor sich (HOMBURG u. SMIT 1964, BÖRNER 1965 b); nach einem Jahr sind die Harnstoffderivate Linuron und Monolinuron nicht mehr nachzuweisen (BÖRNER 1967). Das gleiche trifft nach BERG (1968) für eine übliche Dosis von Metoxuron nach ca. 2 Monaten im Boden zu. Der Abbau von CIPC bzw. Metoxuron ging in Kartoffeln bzw. Möhren schneller vor sich als im Boden (MAJUMDAR u. KOCH 1968 bzw. BERG 1968). Entscheidend für die Restphytotoxizität und die Schnelligkeit der Umsetzung im Boden ist neben der Aufwandmenge die Bodenart; dem Gehalt an organischer Substanz kommt eine besondere Bedeutung zu (BURSCHEL 1964, DUBEY u. FREEMANN 1964, HANCE 1965, TAUBEL 1968). SÜSS u. EBEN (1973) berichten von einer z. T. sehr starken Sorption von Monolinuron in Abhängigkeit vom Gehalt des Bodens an organischer Substanz und Ton, und weisen in diesem Zusammenhang auf die Problematik von Rückstandsanalysen im Boden hin.

In eigenen Versuchen wurde die Restphytotoxizität nach 73, 95 und 117 Tagen Wachstum (entsprechend den 3 Erntezeiten) bestimmt mittels des biologischen Testes mit Raps als Indikatorpflanze (Abb. 5). Trotz des relativ hohen Fehlers dieser Methode

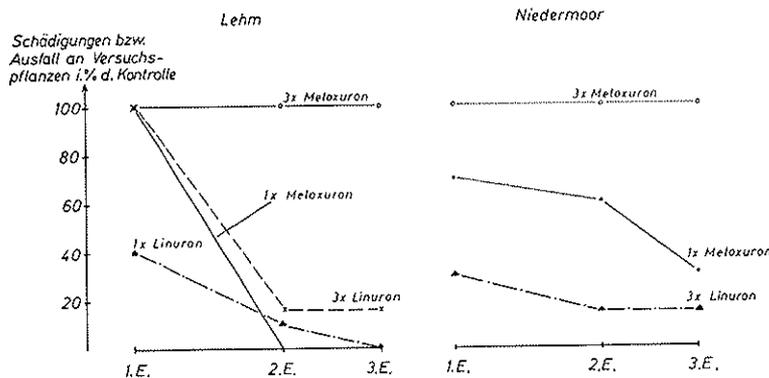


Abb. 5. Restphytotoxizität im Boden — Gefäßversuch 1968

kommen die Unterschiede sehr deutlich zum Ausdruck. Bedingt durch die starke Sorption von Linuron an die organische Substanz des Bodens ist auf dem Niedermoorboden zum 1. Zeitpunkt die Phytotoxizität bedeutend geringer. Nach 117 Tagen sind kaum Unterschiede auf den beiden Böden gegeben. Der Grad der Resttoxizität dürfte auf dem Lehm Boden in erster Linie durch die Abbaugeschwindigkeit, auf dem Moorboden vorwiegend durch die starke Sorption von Linuron an die organische Substanz bestimmt worden sein.

Die dreimalige Anwendung von Metoxuron bewirkt auf beiden Standorten einen totalen Ausfall der Versuchspflanzen; die einfachen Aufwandmengen ergeben allerdings deutliche Differenzierungen zwischen Lehm- und Moorboden. Auf dem feinsandigen Lehm Boden geht die Umsetzung bedeutend schneller vor sich, die Sorption dürfte demnach den mikrobiellen Abbau im Boden verzögern. Der geringe Ausfall von Testpflanzen zum 1. Zeitpunkt auf Niedermoorboden ist eine unmittelbare Folge der Sorption.

Metoxuron wird weniger stark sorbiert als Linuron; ein Teil des Wirkstoffes bleibt pflanzenverfügbar (Ausfall von 30 % der Testpflanzen auf dem Moorboden zum 3. Erntezeitpunkt). Nach GEISSBÜHLER et al. (1963) geht der Abbau von Tenoran, einem Harnstoffderivat, auf Sandboden ebenfalls schneller vor sich als auf Humusboden. Als Ergebnis dieses biologischen Testes kann unter Berücksichtigung der bereits vorliegenden Literatur folgendes festgestellt werden:

Bei normaler Aufwandmenge ist mit einer schnellen Inaktivierung der Herbizide im Boden zu rechnen. Der mikrobielle Abbau geht insbesondere auf Mineralböden rasch vor sich, während ein höherer Gehalt an organischer Substanz den Abbau infolge starker Sorption verringert (Linuron, Metoxuron). Eine Erhöhung der Aufwandmenge (3 x) vergrößert zwangsläufig die Resttoxizität im Boden; somit können zum Zeitpunkt des Ausreifens der Möhren noch Herbizidreste vorliegen, die zu höheren bzw. gleichbleibenden Rückstandgehalten in den Rüben führen.

### Zusammenfassung

In Gefäß- und Feldversuchen wurden Möhren mit CIPC, BiPC, Linuron, Metoxuron bzw. CMA behandelt und nach 73, 95 und 117 Tagen Rückstandsuntersuchungen vorgenommen. Die quantitative Bestimmung erfolgte im Prinzip nach einem von BLEIDNER ausgearbeiteten Verfahren.

Im Feldversuch enthalten reife Möhren unter Einhaltung der empfohlenen Aufwandmengen keine nachweisbaren Pflanzenschutzmittelrückstände. Durch höhere Herbizidgaben wird nur in wenigen Fällen (z. B. 6 x CIPC – Niedermoor; 3 x Linuron – Lehm) der zulässige Toleranzwert überschritten. CIPC, BiPC, CMA und Metoxuron führen auf Niedermoorboden, Linuron auf Lehmboden zu höheren Wirkstoffresten, bedingt durch unterschiedliche Sorption im Boden.

Der Abbau der Herbizide geht in Blättern meist schneller vor sich als in Rüben; diese sind insbesondere im letzten Entwicklungsabschnitt nicht mehr befähigt, Rückstände abzubauen. Noch im Boden vorliegende pflanzenverfügbare Wirkstoffreste können gegen Wuchsende zu gleichbleibenden bzw. sogar geringfügig ansteigenden Rückstandsgehalten in Rüben führen. Linuron wird auf dem organischen Boden (starke Sorption), Metoxuron dagegen auf dem Lehmboden (Abbau) schneller inaktiviert.

### Summary

In pot and field trials carrot plants (*Daucus carota* L.) were treated with different dosages of CIPC, BiPC, Linuron, Metoxuron and CMA. After 73, 95 resp. 117 days of growth the residues of these herbicides were determined quantitatively with a modified method of BLEIDNER.

The fully developed carrots in field trials had no evident residues when treated with normal dosages. Higher dosages increased the residues only in a few cases above the tolerated amounts (for example 6 x CIPC – organic soil, 3 x Linuron – loam). Linuron effected on loamy soil, CIPC, BiPC, CMA and Metoxuron on organic soil higher residues as a result of a differently strong adsorption in soil.

The decomposition of the herbicides is faster in leaves than in roots; these could not decompose the residues especially in the last vegetation stage. If there are still small amounts of plant-available herbicides in the soil the last weeks before harvest the residues in the roots may be on the same level or even higher than at earlier stages. Linuron on the organic soil (strong adsorption) and Metoxuron on the loamy soils (degradation) were inactivated faster.

### Literatur

- BARTHA, R.: Biochemical transformations of anilide herbicides in soil. – J. agric. Fd Chem. **16**, 602–604, 1968.  
 —: Transformation of solan in soil. – Weed Sci. **17**, 471–472, 1969.  
 BARTELS, H., E. FRICK: Bindung und Zersetzung von Unkrautvernichtungsmitteln im Boden. – Umschau **67**, 226, 1967.  
 BERG, W.: Ein neues Herbizid gegen Ackerfuchsschwanz im Getreide und seine Anwendung in Karotten. – Z. PflKrankh. PflSchutz, Sonderh. **4**, 233–250, 1968.  
 BIASTOCH, K.: Arbeitsvorschrift zur Reinigung von Pflanzenextrakten. – Unveröffentlicht.

- BLEIDNER, W. E., H. M. BAKER, M. LEVITSKY, W. K. LOWEN: Determination of 3-(p-Chlorophenyl)-1, 1-dimethylurea in soil and plant tissue. - *J. agric. Fd Chem.* **2**, 476-479, 1954.
- BÖRNER, H.: Rückstandsbestimmung von Afalon (N-(3,4-Dichlorphenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff) und Aresin (N-(4-Chlorphenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff) im Erntegut von Möhren, Buschbohnen und Kartoffeln. - *Z. PflKrankh. PflSchutz* **72**, 449-457, 1965 a.
- : Untersuchungen über den Abbau von Afalon (N-(3,4-Dichlorphenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff) und Aresin (N-(4-Chlorphenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff) im Boden. - *Z. PflKrankh. PflSchutz* **72**, 516-531, 1965 b.
- : Der Abbau von Harnstoffherbiziden im Boden. - *Z. PflKrankh. PflSchutz* **74**, 135-143, 1967.
- BURSCHEL, P.: Herbizide und Boden. - *Z. PflKrankh. PflSchutz, Sonderh.* **2**, 116-123, 1964.
- CASIDA, J. E., L. LYKKEN: Metabolism of organic pesticide chemicals in higher plants. - *A. Rev. Pl. Physiol.* **20**, 607-636, 1969.
- DUBEY, H. D., I. F. FREEMANN: Influence of soil properties and microbial activity on the phytotoxicity of linuron and diphenamid. - *Soil Sci.* **97**, 334-340, 1964.
- ENGST, R.: Aufnahme und Speicherung von Schädlingsbekämpfungsmitteln in Möhren. - *Qualitas Pl. Mater. veg.* **14**, 305-316, 1967.
- GARD, L. N., J. L. REYNOLDS: Residues in crops treated with isopropyl-N-(3-chlorophenyl) carbamate and isopropyl N-phenylcarbamate. - *J. agric. Fd chem.* **5**, 39-41, 1957.
- GEISSBÜHLER, H., C. HASELBACH, H. AEBI, L. EBNER: The fate of N'-(4-Chlorophenoxy)-phenyl-NN-dimethylurea (C-1983) in soils and plants. III. - *Weed Res.* **3**, 277-297, 1963.
- GEISSBÜHLER, H., H. SCHREDT: Comparison of different procedures used for residue determination of urea herbicides. - *Weed Res.* **7**, 168-170, 1967.
- HÄRTEL, K.: Status and prospects of weed control with methoxy-urea compounds in potato growing taking into consideration the residue problem. - *7. British Weed Control Conf. 1964, Res. Rep. a. Sum.* **2**, 441-449, 1964.
- HANCE, R. J.: The adsorption of urea and some of its derivatives by a variety of soils. - *Weed Res.* **5**, 98-107, 1965.
- HOEK, VAN, C.: Dosanex (Herbicid 6602) - Bestimmung von Metoxuron (MS 30.65) - Spritzrückstände in Pflanzenmaterial und im Boden. - *Sandox AG Basel, Bericht Nr.* **13/67**, 1967.
- HOMBURG, K., F. M. SMIT: Über die Persistenz zweier neuartiger Methoxyharnstoffpräparate im Boden. - *Z. PflKrankh. PflSchutz, Sonderh.* **2**, 145-150, 1964.
- KAUFMANN, D. D., P. C. KEARNEY: Microbial degradation of isopropyl-N-3-chlorophenylcarbamate. - *Appl. Microbiol.* **13**, 443-446, 1965.
- KRÖLLER, E.: Eine Möglichkeit zur Restmengenbestimmung von Isopropyl-N-(3-chlorphenyl)-carbamate in Pflanzenteilen. - *Dt. LebensmittRdsch.* **58**, 125, 1962.
- Landwirtschaftliche Versuchsstation Limburgerhof: Analysenmethode zur Bestimmung von BiPC-Rückständen in Spinat, Möhren und Bodenproben. - *BASF, März* 1966.
- LODE, O.: Decomposition of linuron in different soils. - *Weed Res.* **7**, 185-190, 1967.
- MAIER-BODE, H.: Untersuchungen über Herbizidrückstände. - *Mitt. biol. BundAnst. Ld- u. Forstw. H.* **121**, 103-209, 1967.
- MAJUMDAR, J. C., W. KOCH: Rückstände von Linuron, Monolinuron und Metobromuron im Boden und in Kartoffelknollen bei der Ernte. - *Z. PflKrankh. PflSchutz, Sonderh.* **4**, 201-207, 1968.

- ONLEY, J. H., G. YIP, M. H. ALDRIDGE: A metabolic study of 3-(3,4-dichloro-phenyl)-1,1-dimethylurea (Diuron) applied to corn seedlings. – J. agric. Fd Chem. **16**, 426–433, 1968.
- PRAY, B. O., E. D. WITMANN: Comments: On distribution of CIPC in soil. – Weeds **2**, 300–301, 1953.
- ROGERS, R. L., JR. H. H. FUNDERBURK: Physiological aspects of fluometuron in cotton and cucumber. – J. agric. Fd Chem. **16**, 434–440, 1968.
- SCHUPHAN, W.: Rückstände von Aldrin und Dieldrin in Wurzeln von Möhren (*Daucus carota* L.) und ihr Einfluß auf den biologischen Wert. – Z. PflKrankh. PflSchutz **67**, 340, 1960.
- SHEETS, T. J.: Herbicide residue in soils and their phytotoxicities to crops grown in rotations. – Residue Rev. **11**, 119–140, 1965.
- SÜSS, A., C. EBEN: Plant availability of adsorbed monolinuron. – Weed Res. 1973, im Druck.
- TAUBEL, N.: Die Reaktion einiger Kulturpflanzen auf die Bodenherbizide Linuron und Monolinuron in Abhängigkeit vom organischen Substanzgehalt des Bodens. – Z. PflKrankh. PflSchutz, Sonderh. 4, 187–192, 1968.
- WALLNÖFER, P.: Über den Abbau von Phenylamiden durch Bodenmikroorganismen. – Bayer. landw. Jb. **50**, 289–320, 1973.
- WELDON, L. W., F. L. TIMMONS: Photochemical degradation of diuron and monuron. – Weeds **9**, 11–116, 1961.

Anschrift der Verfasser: Dr. R. Gutser und Prof. Dr. A. Amberger, Inst. f. Pflanzenernährung der Technischen Hochschule München, 8050 Freising-Weihenstephan.