

Aus der Sektion Pflanzenproduktion der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Zentrallabor

Untersuchungen zum Einfluß des Herbizides 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) auf den Gehalt an verschiedenen Inhaltsstoffen der Gerste

Von

Günther Sternkopf und Karlheinz Schlegelmilch

Mit 6 Tabellen

(Eingegangen am 27. Februar 1978)

E i n f ü h r u n g

Bei der Intensivierung der Getreideproduktion hat der Pflanzenschutz eine große Bedeutung. Dabei ist nach Kramer (1975) die Herbizidanwendung der mit Abstand wichtigste Komplex. Der Verbrauch an PSM stieg in der DDR von 1950 bis 1974 auf das mehr als Fünfzehnfache mit der größten Steigerungsrate für Herbizide (Kurth u. Schapitz 1975). Angesichts dieser Entwicklung treten Fragen der Belastbarkeit von Agroökosystemen durch PSM und die möglichen Einflüsse auf die Kulturpflanzen immer mehr in den Vordergrund.

Die Anwendung von Wuchsstoffherbiziden aus der Reihe der Phenoxyalkansäuren und ihrer Derivate nimmt wegen ihrer guten Selektivität und geringen Persistenz in der Getreideproduktion einen weiten Raum ein. Dem trägt eine Vielzahl von wissenschaftlichen Untersuchungen Rechnung, und eine umfangreiche Literatur gibt Auskunft über Wirkungsmechanismen, Metabolismen, Verträglichkeit, Rückstandsverhalten u. a. m. Dabei konnte die Frage nach den kausalen Zusammenhängen zwischen Wirkstoff bzw. Wirkung und Resistenzverhalten bestimmter Pflanzen noch nicht endgültig beantwortet werden. Ebenfalls besteht noch keine einheitlich klare Übersicht über mögliche verändernde Einflüsse der Wuchsstoffherbizide auf die verschiedenen pflanzlichen Inhaltsstoffe. Diese letztere Fragestellung wurde im Zusammenhang mit langjährigen Ökosystemuntersuchungen auf einem Schwarzerdeboden (Helmecke, Hickisch, Mahn, Prasse u. Sternkopf 1977) an Gerste beim Einsatz von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure im Jahre 1973 bearbeitet.

M a t e r i a l u n d M e t h o d e n

Auf dem Versuchsstandort (Lö 1), einem Schwarzerdeboden der Ackerzahl 92-94 und einem Jahresdurchschnittsniederschlag von 470 mm, wurde auf einer Versuchsfäche von 600 m², unterteilt in drei gleichgroße Parzellen, die angebaute Sommergerste der Sorte „Elgina“ kurz vor dem Schossen mit dem Wuchsstoffherbizid 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure in Form des Natriumsalzes als handelsübliches „Spritz-Hormit“ des CKB Bitterfeld behandelt. Die Aufwandmenge betrug auf einer Teilparzelle, wie praxisüblich, 1,5 kg/ha, auf der anderen Teilparzelle die doppelte Dosis von 3,0 kg/ha. Die dritte Teilparzelle blieb herbizidfrei.

Zu folgenden Zeitpunkten wurden Pflanzenproben entnommen: einen Tag vor der Herbizidapplikation, fünf Tage danach und zwei Monate nach der Herbizidanwendung

zum Zeitpunkt der Ernte. Untersuchungen des Bodens auf Herbizidrückstände erfolgten nach der Herbizidapplikation am 4., 8., 14., 19., 27., 39. und 50. Tag.

Die Pflanzenproben wurden gefriergetrocknet, die Bodenproben luftgetrocknet.

Die Pflanzenproben wurden auf folgende Inhaltsstoffe untersucht: Rohprotein nach Kjeldahl; Gesamtaminosäuren nach saurer Hydrolyse ionenaustauschchromatographisch am Aminosäureanalysator (Krause, Goetze u. Sternkopf 1974); Makroelemente: P spektralkolorimetrisch nach der Vanadat-Methode, K und Ca flammenphotometrisch und Mg durch Atomabsorptionsspektralanalyse; Mikroelemente Cu, Mn, Zn emissionsspektrometrisch mit dem Q 24 des VEB Carl Zeiss Jena; Zellulose nach Kürschner u. Hanak 1930; Stärke nach Clegg 1956; Lignin nach Hoffmann 1973; lösliche Kohlenhydrate Glukose, Fruktose und Saccharose dünnschichtchromatographisch auf Silufol Fertigplatten (Chavalier - ČSSR).

Zur Ermittlung der 2,4-D-Rückstände im Boden und im reifen Korn wurde ein dünnschichtchromatographisches Verfahren benutzt (Abbot, Egan, Hammond u. Thomson 1964; Erne 1966).

Ergebnisse und Diskussion

1. Bodenuntersuchungen

Die Abbaugeschwindigkeit herbizider Wirkstoffe im Boden wird vor allem von klimatischen und bodenbürtigen Faktoren bestimmt (Lavy u. Fenster 1974). So beträgt nach Maier-Bode (1971) die Persistenz von 2,4-D im Boden 2 bis 6 Wochen. Nach Neururer (1972) wurde bei einer Aufwandmenge von 1,0 kg/ha in mittleren Böden Österreichs eine Nachweiszeit von 6 Wochen beobachtet, während die „Datensammlung zur Toxikologie der Herbizide“ (Autorenkollektiv 1974) eine maximale Abbauezeit im Boden von 10 bis 12 Wochen nennt. Nach den Ausführungen von Kurth (1975) erfolgt der Abbau substituierter Phenoxyessigsäuren im Boden im Zeitraum von 10 bis 30 Tagen, abhängig von der Aufwandmenge und von den Temperatur- und Feuchtigkeitszuständen. Die Angaben schwanken demnach in Abhängigkeit von den herrschenden Meßbedingungen.

Die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Nachweis des unveränderten Herbizides 2,4-D im Boden in Abhängigkeit von der Zeit bei einer Aufwandmenge von 3,0 kg/ha

Tag nach der Applikation	4.	8.	14.	19.	27.	39.	50.
ppm 2,4-D	2,0	1,3	1,5	1,0	0,5	0,5	Spuren

Die Probennahme erfolgte mit dem Strukturprobenstecher „Polikeit“ aus 0 bis 5 cm Bodentiefe in zehnfacher zufälliger verteilter Wiederholung.

Die Versuchsergebnisse bei der Aufwandmenge von 1,5 kg/ha zeigten den entsprechenden Verlauf.

Die Untersuchungen ergaben mit 0,5 ppm 2,4-D 5 Wochen nach der Applikation und immer noch nachweisbaren Mengen nach 7 Wochen eine relativ hohe Persistenz. Ausschlaggebend dafür dürften die geringen Niederschlagsmengen am Versuchsstandort gewesen sein, die in den ersten 2 Wochen nach dem Spritztermin nur 6,5 mm betrugten und nach insgesamt 5 Wochen auf nur 62,5 mm Niederschlag angestiegen waren.

2. Pflanzenuntersuchungen

Die erhaltenen Versuchsergebnisse der Rohproteinbestimmungen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 2. Gehalt an Rohprotein in % der TrM von Gerstenpflanzen bei Anwendung des Herbizides 2,4-D

Zeitpunkt der Probennahme	P ₀	P ₁	P ₂
ein Tag vor 2,4-D-Applikation	20,62	20,62	20,62
5 Tage danach	13,97	14,22	15,60
nach 2 Monaten	4,35	4,85	6,10
im reifen Korn	9,50	9,75	11,38

P₀ Parzelle ohne Herbizideinsatz
P₁ Parzelle mit 1,5 kg/ha 2,4-D als „Spritz-Hormit“
P₂ Parzelle mit 3,0 kg/ha 2,4-D als „Spritz-Hormit“

Die von Pellett und Saghir (1971) getroffene Feststellung, daß hohe 2,4-D-Gaben den Proteingehalt im Korn bei Weizen und Gerste erhöhen, wird bestätigt. Es zeigt sich, daß darüber hinaus in der gesamten Pflanze ein vermehrter Stickstoffgehalt nachweisbar ist, besonders dann, wenn die praxisübliche Aufwandmenge von 1,5 kg/ha 2,4-D überschritten wird. Wie die folgende Tab. 3 über die Aminosäurezusammensetzung zeigt, blieb jedoch die Proteinqualität des reifen Kornes davon weitestgehend unbeeinflusst.

Tabelle 3. Gehalt an Aminosäuren in g/16 g N i. d. Tr. M. von Gerstenpflanzen bei Anwendung des Herbizides 2,4-D

Aminosäure	ein Tag vor der 2,4-D- Applikation	5 Tage danach			nach 2 Monaten			im reifen Korn		
		P ₀	P ₁	P ₂	P ₀	P ₁	P ₂	P ₀	P ₁	P ₂
Lys	5,7	5,7	5,7	6,2	3,7	4,1	4,0	3,8	3,7	3,5
His	2,2	2,5	2,0	2,6	2,7	2,7	2,8	2,8	2,4	2,5
Arg	4,9	5,0	5,0	5,3	4,0	4,3	4,0	4,7	4,8	4,7
Met	1,9	2,0	2,5	1,3	1,8	1,3	1,4	1,8	1,4	1,5
Cys	1,4	1,1	1,3	1,5	1,6	1,7	2,4	2,5	2,4	2,1
Thre	4,7	4,3	4,1	4,4	3,2	3,4	3,3	3,4	3,2	3,5
Val	5,9	5,7	5,8	5,9	4,1	4,6	4,1	4,6	5,0	5,0
Leu	8,1	7,7	7,8	8,7	5,9	6,0	5,9	6,4	6,7	6,7
Ileu	4,2	3,7	4,0	4,4	2,8	3,1	2,9	3,3	3,6	3,3
Tyr	2,5	2,3	2,1	2,8	2,0	1,7	2,1	1,1	1,2	1,2
Phe	4,8	4,9	4,8	4,8	3,7	3,9	4,0	4,5	4,3	4,5
Asp	8,5	8,4	8,1	8,7	6,0	6,5	6,4	6,0	5,9	5,4
Glu	10,7	10,3	10,4	10,7	14,8	15,6	14,3	21,5	22,3	22,0
Ser	4,3	4,1	4,0	4,2	3,5	3,6	3,7	4,0	3,4	3,8
Pro	4,8	4,9	4,5	4,2	6,4	6,8	6,7	9,4	9,6	9,9
Gly	5,2	4,9	4,9	5,3	3,7	4,1	3,8	3,9	3,9	3,7
β-Ala	6,9	6,3	6,4	6,9	4,2	4,2	4,4	3,9	4,1	3,7
γ-Aminobutters.	1,3	1,2	1,3	1,5	0,3	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
EAA Index	82,6	78,2	76,1	81,5	48,4	50,9	64,9	62,5	65,4	64,2

Unbeeinflusst von der Herbizidanwendung blieben auch die Gehalte einiger ausgewählter Makro- und Mikroelemente (Tab. 4 u. 5).

Da nach Barth (1975) Phenoxyessigsäuren als Phytohormone und auch als Atmungshemmer wirken, wurden einige Fraktionen aus dem Bereich der Kohlenhydrate

Tabelle 4. Gehalt an P, K, Ca und Mg in % d. Tr. M. von Gerstenpflanzen bei Anwendung Herbizides 2,4-D

Element	ein Tag vor der	5 Tage danach			nach 2 Monaten		
	2,4-D- Applikation	P ₀	P ₁	P ₂	P ₀	P ₁	P ₂
P	0,43	0,38	0,35	0,36	0,19	0,23	0,20
K	4,56	4,36	3,74	4,18	1,11	0,92	1,11
Ca	1,03	0,74	0,79	0,79	0,33	0,33	0,39
Mg	0,15	0,09	0,11	0,12	0,05	0,06	0,04

Tabelle 5. Gehalt an den Mikroelementen Mn, Cu und Zn in mg/kg Tr. M. von Gerstenpflanzen bei Anwendung des Herbizides 2,4-D

Element	ein Tag vor der	5 Tage danach			nach 2 Monaten		
	2,4-D- Applikation	P ₀	P ₁	P ₂	P ₀	P ₁	P ₂
Mn	13	17	14	19	12	12	20
Cu	4	7	5	7	9	11	11
Zn	5	5	4	4	6	4	6

Tabelle 6. Gehalt an Zellulose, Stärke, Lignin, Saccharose, Glukose und Fruktose in % der Tr. M. von Gerstenpflanzen bei Anwendung des Herbizides 2,4-D

	ein Tag vor der	5 Tage danach			nach 2 Monaten		
	2,4-D-Applikation	P ₀	P ₁	P ₂	P ₀	P ₁	P ₂
Zellulose	23,26	27,88	28,91	26,56	30,35	31,48	29,89
Stärke	1,77	2,12	2,09	2,42	20,18	21,63	18,44
Lignin	3,32	4,03	4,41	4,46	7,47	7,26	7,75
Saccharose	2,05	2,63	1,67	1,51	- in Spuren -		
Glukose	1,63	1,94	1,34	0,95	0,0	0,0	0,0
Fruktose	1,63	2,18	1,73	1,49	1,25	1,21	1,23

und Gerüstsubstanzen der Versuchspflanzen in die Untersuchungen mit einbezogen (Tab. 6).

Die Gerstenpflanzen reagierten in der Fraktion der einfachen, löslichen Kohlenhydrate Saccharose, Glukose und Fruktose deutlich und schnell auf den Herbizideinfluß durch Verringerung ihrer Gehaltszahlen. Das von Cerning und Guilbot (1973) beschriebene Einpendeln der Zuckergehalte auf konstante Werte zur Körnerreife hin vollzieht sich offensichtlich auch unter der Einwirkung des Herbizides 2,4-D. Auf Grund der geringen Persistenz des 2,4-D waren auch keine Herbizidrückstände im Erntegut mehr nachweisbar.

Die Untersuchungen insgesamt bekräftigen die Tatsache, daß 1,5 kg/ha des Herbizides 2,4-D von der Gerste toleriert werden. Die Versuche zeigen aber auch, daß besonders zu Zeiten kurz nach der Herbizidapplikation sowohl im Stickstoffhaushalt als auch im Kohlenhydrathaushalt der Kulturpflanze Veränderungen vor sich gehen, die besonders bei erhöhter, über das Praxismaß hinausgehender Dosierung deutlich werden. Zum Erntezeitpunkt hin tritt dann wieder eine Normalisierung ein, die sich in angeglichenen Kohlenhydratgehalten und etwa gleichwertigen Proteinqualitäten darstellt. Die trifft auch für den Fall der Verdopplung der Herbizidaufwandmenge zu. Nach Untersuchungen von Feung, Hamilton und Mumma (1975) verläuft der Metabolismus des 2,4-D in der Pflanze hauptsächlich über Aminosäurekonjugate wie 2,4-D-

Glu und 2,4-D-Asp, bzw. Konjugation mit Glukose und anderen Zuckern und über Ringhydroxylierung wie 4-OH-2,3-D oder 4-OH-2,5-D.

Es blieb also auch die Kulturpflanze, die Sommergerste, vom Herbizideinfluß nicht unberührt. Die Veränderungen vollzogen sich jedoch so, daß sie zum Zeitpunkt der Ernte abgeklungen waren und im Erntegut keine qualitätsmindernden Merkmale festgestellt werden konnten.

S c h r i f t t u m

- Abbot, D. C., H. Egan, E. W. Hammond und J. Thomson: Chromatographic detection and determination of organo-chlorine herbicides in soil and water. *Analyst* **89** (1964) 480 bis 488.
- Autorenkollektiv: Datensammlung zur Toxikologie der Herbizide. Weinheim (Bergstr.): Verlag Chemie 1974.
- Barth, A., in Kurth, H.: *Chemische Unkrautbekämpfung*, 4. Aufl., Jena: VEB Gustav Fischer Verlag 1975, S. 292.
- Cerning, J., und A. Guilbot: Changes in the carbohydrate composition during development and maturation of the wheat and barley kernel. *Cereal Chem.* **50** (1973) 220–232.
- Clegg, K. M.: The application of the anthrone reagent to the estimation of starch in cereals. *J. Sci. Food Agric.* **7** (1956) 41–45.
- Erne, K.: Determination of phenoxyacetic herbicide residues in biological materials. *Acta Vet. Scand.* **7** (1966) 77–96.
- Feung, Ch.-S., R. H. Hamilton und R. O. Mumma: Metabolism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. VII. Comparison of metabolites from five species of plant callus tissue cultures. *J. Agric. Fod Chem.* **23** (1975) 373–376.
- Helmecke, K., B. Hickisch, E.-G. Mahn, J. Prasse und G. Sternkopf: Beiträge zur Wirkung des Herbizideinsatzes auf Struktur und Stoffhaushalt von Agroökosystemen. II. Zur Beeinflussung von Phytozönose und Bodenorganismengemeinschaft nach mehrjährigem Herbizideinsatz. *Hercynia N. F.* **14** (1977) 4, S. 375–398.
- Hoffmann, G.: Forschungszentrum f. Tierproduktion Dummerstorf-Rostock (pers. Mitt. 1973).
- Kramer, W.: Entwicklungstendenzen beim Einsatz von PSM in der Getreideproduktion. Speziell (Getreideproduktion), *Cunnersdorf*, **4** (1975) 4–9.
- Krause, G. W., D. Goetze und G. Sternkopf: Mutationsversuche bei Gerste. VI. Zur Verbesserung von Kornertrag, Standfestigkeit, Rohproteingehalt und Aminosäuren-Komposition mit Hilfe chemischer Mutagene. *Arch. Züchtungsforsch.* **4** (1974) 97–116.
- Kürschner, K., und A. Hanak: Ein neues Verfahren der Bestimmung der Rohcellulose in Kakao. *Z. Unters. Lebensmittel* **59** (1930) 484–491.
- Kurth, H.: *Chemische Unkrautbekämpfung*, 4. Aufl., Jena: VEB Gustav Fischer Verlag 1975.
- Kurth, H., und F. Schapitz: Entwicklung und Perspektive der Produktion und des Verbrauches von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln in der Deutschen Demokratischen Republik. *Nachrichtenblatt Pflanzenschutz i. d. DDR* **29** (1975) 237–241.
- Lavy, T. L., und C. R. Fenster: Herbicide breakdown in soil. *Univ. Nebraska, Lincoln. Coll. Agric.* **4** (1974) 12–14.
- Maier-Bode, H.: *Herbizide und ihre Rückstände*. Stuttgart: Ulmer Verlag 1971.
- Neururer, H.: Untersuchungen über das Verhalten von Herbiziden im Boden. *Die Bodenkultur, Wien*, **23** (1972) 43–73.
- Pellett, P. L., und A. R. Saghir: Amino-acid composition of grain protein from wheat and barley treated with 2,4-D. *Weed Res.* **11** (1971) 182–189.

Dr. Günther Sternkopf
 Dr. Karlheinz Schlegelmilch
 Sektion Pflanzenproduktion,
 Zentrallabor
 DDR - 401 Halle (Saale)
 Emil-Abderhalden-Straße 25 b