

## CCC-Rückstände im reifen Weizenkorn

Von *W. Kühbauch* und *A. Amberger* \*)

Aus dem Institut für Pflanzenernährung der TU-München in Weihenstephan  
Direktor: Professor *Dr. A. Amberger*

(Eingegangen: 1. 11. 1971)

Im Hinblick auf die Hygiene pflanzlicher Nahrungsmittel kommt den Rückständen von Substanzen, welche als Pflanzenschutzmittel oder Wirkstoffe appliziert werden, erhebliche Bedeutung zu. CCC-Rückstände im ausgereiften Weizenkorn wurden bereits von *Jung* und *Henjes* (2) bis zu 1,0 ppm nachgewiesen. Sie konnten zeigen, daß bei frühem Anwendungstermin nur hohe (4,5 kg Cycocel/ha), bei später Anwendung auch geringe Applikationsmengen (1,5 kg/ha) zu Rückständen bis 1 ppm in der Korntrockensubstanz führen. Neben der verabreichten CCC-Menge sind also der Spritzzeitpunkt, aber auch die Höhe der darauf folgenden Niederschläge von Bedeutung. So konnten die gleichen Autoren bei später CCC-Spritzung noch Rückstände im Korn nachweisen — 0,5 bis 1,0 ppm in der Trockensubstanz — wogegen solche im Falle einer zwar gleich hohen, jedoch früher angesetzten Behandlung nicht mehr zu ermitteln waren.

*Jung* und *El Fouly* (4) stellten in Weizenkörnern eines trockenen Versuchsjahres noch CCC-Rückstände fest, während dieselbe CCC-Applikation nach

\*) *Dr. Walter Kühbauch* und Professor *Dr. A. Amberger*, 805 Freising-Weihenstephan.

einem regnerischen Sommer keine meßbaren Rückstände hinterließ. Bemerkenswert erscheint in diesem Zusammenhang auch der von den letztgenannten Autoren nachgewiesene enzymatische Abbau von CCC im ausgereiften lagern- den Weizenkorn, durch den CCC-Rückstände im Verlauf von 12 Monaten von 2,5 ppm bis unter 0,5 ppm zurückgingen.

Die früher verwendeten Methoden reichten jedoch nicht aus, um CCC-Rückstände bis in den Zehntel-ppm-Bereich zu bestimmen. Die von uns verwendete säulenchromatographische Methode von *Mooney* u. M. (7) bietet dazu bessere Voraussetzungen.

In der folgenden Arbeit wurde die Frage der CCC-Rückstände während des Reifeprozesses im Weizenkorn unter dem Einfluß verschieden hoher Stickstoff- und CCC-Gaben untersucht.

#### Versuchsdurchführung

Die Anlage und Durchführung der Feldversuche entspricht voll den in der vorangegangenen Arbeit „Kohlenhydratfraktionen im reifenden Weizenkorn unter dem Einfluß von Stickstoff und Chlorholinchlorid“ auf Seite 288—89 gemachten Angaben.

#### Rückstandsbestimmung

CCC-Rückstände wurden nach einem quantitativen Verfahren von *Mooney* u. M. (7) in Weizen (Korn, Stroh, Grünmaterial) bestimmt: Methanolische Extrakte werden säulenchromatographisch an Aluminiumoxyd aufgetrennt und CCC mit Dipicrylaminreagenz als Komplex bei 415 nm photometriert. Die von den Verfassern beschriebene Reinigung des Methanolextraktes aus grünen Weizenblättern wurde bei der Untersuchung der grün- und gelbreifen Körner angewandt (Einwaage 50 g); die vollreifen Körner wurden entsprechend der Vorschrift (100 g geschrotetes Material) extrahiert.

Der Vorteil dieser Methode liegt in ihrer vergleichsweise (1, 3, 6) hohen Empfindlichkeit und Spezifität für CCC. *Jung* u. M. geben für ihr Dünnschichtverfahren eine Nachweisgrenze von 0,5 ppm an — welche sicher erst nach längerer Erfahrung erzielbar ist — *Mayr* u. M. für ihre papierchromatographische Methode eine solche von 0,1—0,2 ppm zu 70—80 %. Die Retention von CCC wird allerdings durch den jeweiligen Säulendurchmesser, die Aluminiumoxydqualität und -schichthöhe nicht unerheblich beeinflusst (7). Da der Durchmesser der von uns verwendeten Säule nicht wie in der Originalvorschrift genau 1 cm betrug und außerdem die Qualität des Aluminiumoxyds nicht unbedingt gleichwertig sein muß, wurden in Voruntersuchungen mit zugesetzten CCC-Mengen die von den Verfassern angegebenen 60 ml Elutionsmittel der CCC-Fraktion in 10 Portionen zu je 6 ml unterteilt, einzeln angefärbt und photometriert.

Zur vollständigen Erfassung von CCC unter unseren Bedingungen mußte die Elutionsmenge um 12—18 ml erhöht werden (Abb. 1).

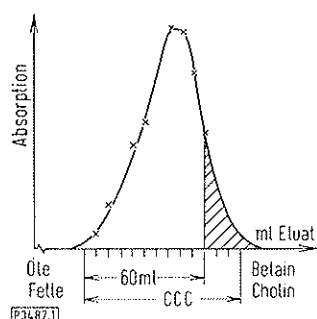


Abbildung 1  
Elutionsmodell von CCC  
Elution pattern of CCC

Da die reichlich im Pflanzenmaterial enthaltenen quaternären Ammoniumverbindungen Cholin und Betain — sie folgen im Elutionsverlauf nach CCC — dieselbe Farbreaktion mit Dipicrylamin zeigen, wurde in dem Modellversuch die Identität des Dipicrylamin-CCC-Farbkomplexes mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie von Jung und Henjes (3) zusätzlich überprüft.

#### Ergebnisse und Diskussion

In den Versuchen des Jahres 1967 konnten nach normaler CCC-Behandlung in Puch (2 l Cycocel/ha) und Weihestephan (1,5 l Cycocel/ha) nur noch Rückstände bis zu 0,3 ppm CCC nachgewiesen werden (Tab. 1). In Puch war ein Rückgang der CCC-Restmengen von 0,2 auf 0,04 ppm mit der N-Steigerung eingetreten; in Weihestephan dagegen veränderten sich die Rückstände nicht wesentlich.

Tabelle 1

CCC-Rückstände in vollreifen Weizenkörnern 1967  
CCC-Residues in wheat kernels of fully developed state 1967

Puch			Weihestephan		
N-Düngung kg/ha	ppm CCC i. TS	Ertrag dz/ha	N-Düngung kg/ha	ppm CCC i. TS	Ertrag dz/ha
0	0,14	23,6	0	0,07	32,9
40	0,20	33,2	60	0,28	50,2
80	—	41,2	100	—	54,9
120	0,04	44,4	140	0,24	56,3
80+40	0,05	47,2	100+40	0,31	60,2

Im Versuchsjahr 1968 ist im Verlauf der Kornreife in beiden CCC-Gruppen fast ausnahmslos eine deutliche Abnahme der CCC-Rückstände im Korn eingetreten. Dagegen ergibt sich 1969, mit Ausnahme der nicht mit Stickstoff gedüngten Versuchsglieder, von der Grün- zur Gelbreife keine wesentliche Veränderung mehr (Tab. 2).

Tabelle 2  
 CCC-Rückstände in reifenden Weizenkörnern 1968 und 1969  
 CCC-Residues in wheat kernels during the ripening process 1968 and 1969

Reifestadium Düngung kg N/ha	Weihenstephan 1968		Weihenstephan 1969	
	1 × CCC	3 × CCC	1 × CCC	3 × CCC
Grünreife				
0	1,0	2,5	0,8	1,4
60	1,1	2,1	0,8	1,4
120	1,1	1,5	0,9	1,3
120+40	0,8	0,7	0,8	1,1
Gelbreife				
0	0,9	1,5	0,5	0,8
60	0,9	1,3	0,7	1,4
120	—	1,4	0,9	1,3
120+40	0,8	1,1	1,0	1,0
Vollreife				
0	0,5	1,3	0,3	1,0
60	0,6	1,4	0,7	1,5
120	0,7	1,0	0,7	1,3
120+40	0,6	0,9	0,7	1,2

In beiden Versuchsjahren finden sich zur Vollreife etwa gleich hohe CCC-Restmengen; nach hoher CCC-Applikation schwanken die Werte zu diesem Zeitpunkt zwischen 0,9 und 1,5 ppm, nach niedriger zwischen 0,3 und 0,7 ppm.

Die Veränderung der CCC-Rückstände in den Versuchen der Jahre 1967 bis 1969 zeigt zum Teil nicht einheitliche Ergebnisse. So wurde 1967 in Puch mit N-Steigerung ein Rückgang der CCC-Restmenge erzielt, während in Weihenstephan im selben Versuchsjahr innerhalb der N-Stufen keine wesentliche Veränderung stattfand. Ursache für dieses Verhalten in Puch könnte ein Verdünnungseffekt infolge Ertragszunahme gewesen sein, es bleibt allerdings die Frage offen, warum nicht auch in Weihenstephan sich der nämliche Einfluß durchsetzte.

Die von Jung und El Fowly (4) getroffene Beobachtung, wonach in feuchten Jahren die CCC-Rückstände stärker abnehmen als in trockenen, könnte hierauf Einfluß gehabt haben, da es am Standort Puch verglichen mit Weihenstephan in den Monaten April bis Juli zu deutlich höheren Niederschlägen gekommen war. Auch die Tatsache, daß in Puch Winterweizen kultiviert wurde, könnte durch Verlängerung der Vegetationszeit zu einem verstärkten Abbau der CCC-Rückstände geführt haben. Es bleibt allerdings ungeklärt, warum nicht auch die Versuchsglieder ohne N-Düngung unter diesem Einfluß stehen.

Als Auswirkung der N-Steigerung in den Versuchsjahren 1968 und 1969 ist vor allem in den Versuchsgliedern mit hoher CCC-Menge ein durch den Substanzzuwachs verursachter Verdünnungseffekt anzunehmen. Möglicherweise wird infolge des durch N-Zufuhr erhöhten Stoffwechsels der enzymatische Ab-

bau (4) von CCC gefördert: Rückstände aus Versuchsgliedern mit normaler Behandlung sprechen allerdings nicht für eine solche Interpretation; auch die mit Regelmäßigkeit beobachteten höheren CCC-Restmengen in Körnern N-gedüngter Pflanzen lassen einen solchen Schluß nicht zu, sondern weisen sogar darauf hin, daß durch die N-Düngung die CCC-Aufnahme möglicherweise begünstigt wird.

Zieht man ein Resummé aus den zum Teil recht unterschiedlichen CCC-Werten in Abhängigkeit von der Wirkstoffdosis bzw. N-Menge, so liegt der Schluß nahe, daß hier offenbar eine gewisse Überlagerung durch mehrere Faktoren vorliegt. Die Varianz der CCC-Rückstände läßt sich jedenfalls nicht eindeutig einer bestimmten Einflußgröße zuordnen.

Vergleichen wir die Rückstandsmengen in Körnern aus normal behandelten (1 x CCC) Parzellen der Versuchsjahre 1968 und 1969 mit denjenigen von 1967, so bleibt als Erklärung für den sehr deutlichen Unterschied der etwa gleich behandelten und gedüngten Versuchsglieder nur ein von *Jung* u. M. angesprochener enzymatischer Abbau des Wirkstoffes im ausgereiften Weizenkorn im Verlauf des Lagerns. Tatsächlich wurden nämlich die Kornproben von 1967 erst ca. 2 Jahre nach der Ernte untersucht.

Bemerkenswert scheint jedoch, daß bei normaler CCC-Dosis die verbliebenen CCC-Mengen den geringen Wert von 0,7 ppm selbst dann nicht überschreiten, wenn — wie in den Versuchsjahren 1968 und 1969 — die Untersuchung bereits unmittelbar nach der Ernte erfolgt ist. Zulässige Grenzwerte für CCC sind zwar bisher vom Gesetzgeber nicht festgelegt worden. Die von uns ermittelten geringen CCC-Restmengen im Weizenkorn dürften aber selbst den äußerst kritischen Forderungen standhalten, die man an Brotgetreide aus hygienischer Sicht stellen muß.

Es ist ferner zu berücksichtigen, daß die Applikation des Wuchshemmstoffes in der Praxis im Gegensatz zu unseren Versuchen normalerweise wesentlich früher, und zwar schon auf 10 cm hohe Weizenbestände erfolgen kann, ohne daß die halmverkürzende Wirkung gemindert wird. Durch eine solche Vorverlegung des Spritzzeitpunktes dürften Restmengen des Präparates mit der hier verwendeten, recht empfindlichen Methode in kaum noch meßbaren Mengen anzutreffen sein.

#### Z u s a m m e n f a s s u n g

Mit einem neuen säulenchromatographischen Verfahren wurden CCC-Rückstände in reifenden und vollreifen Weizenkörnern unter dem Einfluß verschieden hoher Stickstoff- und CCC-Gaben untersucht.

CCC-Rückstände von maximal 2,5 ppm i. Tr. S. in grünreifen Körnern bis zu Minimalwerten von < 0,1 ppm in ausgereiftem Kornmaterial waren in allen behandelten Pflanzen nachzuweisen. Im Verlauf der Reife trat eine Abnahme ein; bei einfacher CCC-Applikation waren die Mengen in der Vollreife ohne

Ausnahme  $< 1,0$  ppm i. Tr. S. Nach längerer Lagerung des Kornes ist mit einem weiteren Abbau des Wirkstoffes zu rechnen. Nach regenreichen Vegetationsperioden waren geringere CCC-Restmengen im Korn zu finden.

#### Schrifttum

1. Bier, H. und Faust, H.: Z. Chem. 5, 386—388 (1965).
2. Jung, J. und Henjes, G.: Landw. Forschg. 17, 267—270 (1964).
3. Jung, J. und Henjes, G.: Z. Pflanzenernährg., Düng., Bodenkunde 106, 108—111 (1964).
4. Jung, J. und El Fouly, M.: Z. Pflanzenernährg., Düng., Bodenkunde 114, 128—134 (1966).
5. Linser, H. und Kühn, H.: Z. Acker- und Pflanzenbau 117, 129—154 (1963).
6. Mayr, H.: Planta (Berl.) 57, 478—480 (1961).
7. Mooney, R. und Pasarela, N.: J. Agric. Food Chem. 15, 989—995 (1967). [3487]

#### CCC-Residues in wheat kernels during the ripening process

By W. Kühbauch and A. Amberger

By a new method of column chromatography CCC-residues were determined in kernels of wheat during the ripening process influenced by different amount of nitrogen and CCC application.

In green kernels of wheat CCC-residues reached a maximum value of 2.5 ppm and in fully developed state a minimum value of  $< 0.1$  ppm. During the ripening process CCC-residues decreased to  $< 1.0$  ppm in mature kernels of plants treated with 1.5 kg CCC/ha. During storage a further decrease of CCC is possible. In rainy years CCC-residues were smaller. [3487]