

Undersøgelser for restindhold af svampemidlet benomyl i forskellige afgrøder og i jord

Investigations for residues of the fungicide benomyl in different crops and in soil

M. Green Lauridsen og K. Voldum-Clausen, Statens levnedsmiddelinstitut, Gladsaxe

M. Dahl, Kn. E. Hansen og T. Hansen, Statens plantepatologiske Forsøg, Lyngby

K. Bech, Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole, Champignonlaboratoriet, Tåstrup

Indholdsfortegnelse

	Side
I. Resumé	33
II. Summary	34
III. Indledning. Introduction	34
IV. Forsøgsbetingelser. Experimental conditions	35
Behandling af afgrøder. Treatment of crops	35
Behandling af jord. Treatment of soil	35
V. Prøveudtagning og analysemetoder. Sampling and methods of analysis ..	35
VI. Resultater og diskussion. Results and discussion	39
Agurk. Cucumber	40
Salat. Lettuce	41
Champignon. Mushroom	43
Byg og kartoffel. Barley and potato	43
Jordbær, solbær, tomat og æble. Strawberry, black-currant, tomato and apple	45
Jordundersøgelser. Soil	45
Gulerod. Carrot	47
VII. Litteratur. References	48

I. Resumé

Nærværende forsøg udført i årene 1971-74 har været anlagt med henblik på at følge nedbrydningen af svampemidlet benomyl i 9 forskellige afgrøder. Ved behandlingen er tilstræbt forsøgsbetingelser svarende til normal anvendelse. Ved salat er dog i de fleste tilfælde anvendt overdoseringer.

For forsøgene med salat og tomat er det fundet forsvarligt at beregne halveringstider for nedbrydningsforløbet. Disse er for salat angivet i tabelform og viser sig at variere mellem 4 og 36 dage, til dels afhængig af årstid, således at de længste halveringstider konstateres i vintermånederne knyttet til væksthudyrkning under dårlige lysforhold. For tomat er halveringstiden fundet til 8 dage.

For afgrøderne agurk, champignon, jordbær, tomat og æble findes restindhold i størrelsesorden 0,5-2 mg/kg af benomyl + metabolitter, for solbær 1-5 mg/kg. I byg og kartoffel findes efter bejdning ingen påviselige rester, medens der i bygplanter kort tid efter sprøjtning konstateres restindhold i størrelsesorden 15 mg/kg med aftagende indhold henimod høst. I kerner er der i intet tilfælde påvist rester af benomyl.

Parallelt til de nævnte afgrødeundersøgelser er nedbrydningsforløbet for benomyl i jord fulgt i en 2-års periode ved bestemmelse af methylbenzimidazolcarbamate og 2-aminobenzimidazol. Sidstnævnte er ikke fungistatisk aktiv og udgør maksimalt 15% af det fundne benomylindehold. Halveringstiderne varierer stærkt, fra 4 til 17 måneder med et gennemsnit på ca. 4 måneder i sandjord og 10 måneder i lerjord.

I jordforsøgene er der i samtlige forsøgsløbet året efter behandlingen sået gulerødder for at vurdere en eventuel optagelse af benomyl (methylbenzimidazolcarbamate). Hverken i disse forsøg eller i forsøg, hvor yderligere behandling er foretaget 2 måneder før såning er konstateret restindehold af benomyl eller metabolitter.

Nøgleord: *Benomyl, methylbenzimidazolcarbamate, restundersøgelser, nedbrydning.*

II. Summary

During the years 1971–74 experiments have been carried out on the disappearance of benomyl in 9 different crops. By the treatments the conditions of the experiments were in best possible accordance with practical usage, except for lettuce where the dosage in most cases were larger than normally applied.

For the benomyl residues found in lettuce and tomato it is found justifiable to calculate the half-lives for the rate of disappearance. These are tabulated for lettuce and prove to vary from 4 to 36 days with seasonal variations. The highest values have been found in the cooler part of the year under greenhouse conditions with low light intensity. The half-life for tomato is found to be 8 days.

The residues in cucumber, mushroom, strawberry, tomato and apple are about 0.5–2 mg/kg of benomyl + metabolites, in black-currant 1–5 mg/kg. Residues are not detected in barley and potato after dressing, whereas spraying on growing barley resulted in initial residues in the order of 15 mg/kg decreasing to lower values towards harvest. In harvested grains of barley, residues were not detected.

The rate of disappearance of benomyl from soils has also been examined. Due to the rapid hydrolysis of the parent compound this was performed by determination of the metabolites methylbenzimidazolecarbamate and 2-aminobenzimidazole in a 2-years period. The latter compound which is not fungistatic, contributed with a maximum of 15% of the total residues found. The half-lives of total benomyl varied much, from 4 to 17 months with the average 4 months in sandy loam and 10 months in loam.

In each of the experimental plots with benomyltreated soils, carrots were grown to evaluate a possible up-take of benomyl (or methylbenzimidazolecarbamate). Hereby no residues could be detected in carrots, neither when they were sowed two months after treatment, nor when grown in the following year.

Key-words: *Benomyl, methylbenzimidazolecarbamate, residues, disappearance.*

III. Indledning

Benomyl er et systemisk virkende svampemiddel, der har fået udbredt anvendelse til bekæmpelse af et stort antal svampesygdomme. I Danmark har det, efter Giftnævnets klassificering i fareklasse C, fået indpas i både landbrug, gartneri og frugtavl som sprøjtemiddel og til bejdsning af

kartofler i form af et pulverpræparat med 50% aktivt stof.

Til belysning af resultatet af sådanne behandlinger er der i årene 1971–1974 i det løbende samarbejde mellem Statens levnedsmiddelinstitut og Statens plantepatologiske Forsøg udført en serie af effektivitetsafprøvninger med tilhørende rest-

koncentrationsundersøgelser for at belyse nedbrydningerne af midlet i afgrøder under danske klimatiske og dyrkningsmæssige betingelser. I nærværende beretning redegøres for restanalyserne i følgende afgrøder: Agurk, byg, champignon, jordbær, kartoffel, salat, solbær, tomat og æble.

Det er kendt (jfr. f.eks. *Baude et al.*, 1974), at det vigtigste nedbrydningsprodukt af benomyl, methylbenzimidazolcarbam, især i jord er så persistent, at der kan findes rester endnu et år efter en første behandling. Forsøgene er derfor yderligere suppleret med særskilte jordundersøgelser for at vurdere nedbrydningsforløbet og for at belyse om afgrøder kan optage methylbenzimidazolcarbam hidrørende fra forudgående behandlinger.

IV. Forsøgsbetingelser

Behandling af afgrøder

Til alle afgrødebehandlinger er anvendt sprøjtepulver Benlate, 50%. De nærmere forsøgsbetingelser, d.v.s. behandlingsmetode, dosering af aktivt stof, behandlingstidspunkt, jordtype, fri-land/væksthus o.s.v. er gengivet i tabel 1. Det skal derfor kun nævnes, at der i alle behandlinger er tilstræbt forsøgsbetingelser svarende til normale brugsforhold med undtagelse af salat, for hvilken der i de fleste tilfælde er anlagt forsøgsled med anvendelse af højere doseringer.

Behandling af jord

Jordforsøgene har alle være anlagt som såkaldte »rammeforsøg« (jfr. *Bro-Rasmussen, Nøddegård & Voldum-Clausen*, 1970), udført på samme lokalitet for herved at sikre ensartede forsøgs-mæssige og klimatiske betingelser. Der er anvendt følgende to jordtyper:

Rammerne bestod af betonrør med et indvendigt tværsnitareal på 0,8 m². De er placeret uden-dørs, nedgravet med ca. 10 cm rør ovenfor jord-overfladen. Dagen før forsøgenes anlæg er rammerne fyldt med forsøgsjordene til en samlet dybde af 50 cm.

Indenfor hver ramme er behandling med Benlate, 50%, sket ved opblanding af præparatet i de øverste 10 cm jordlag. Ved fornyet behandling er de samme 10 cm jordlag tilblandet præparatet. Samtidig er de ikke genbehandlede jorder blandet for at opnå ensartet lejring og fasthed i samtlige forsøgsled. Følgende forsøgsled er anlagt, alle dobbelte:

- 1) 1 behandling á 5 kg aktivt stof pr. ha.
- 2) 2 behandlinger á 5 kg aktivt stof pr. ha med 2 måneders mellemrum.
- 3) 2 behandlinger á 5 kg aktivt stof pr. ha med 10 måneders mellemrum.
- 4) 1 behandling á 100 kg aktivt stof pr. ha (overdosering).
- 5) Ubehandlet kontrolforsøg.

Disse forsøgsled er efter første behandling i 1973 holdt udyrkede og renholdt ved lugning, medens der i andet forsøgsår, d.v.s. 1974, er dyrket gulerødder som indikator for eventuel optagelse.

Det bemærkes iøvrigt, at den valgte dosering på 5 kg pr. ha tilblandet i 10 cm dybde er regnet at svare til normal-behandlinger på ca. 0,5 kg pr. ha, idet det antages, at der ved behandlinger i praksis ikke sker nogen nedsivning fra det øverste overfladelag på ca. 1 cm dybde.

V. Prøveudtagning og analysemetoder

Alle afgrødeprøver er udtaget som dobbeltprøver. Efter udtagningen er alle rodfrugter afskyllet under rindende vand for jordrester. Efter passende neddeling og findeling er 25–100 g prøve taget i

	pH	Ler % (clay)	Silt % (silt)	Fin-sand % (fine sand)	Grov-sand % (coarse sand)	Humus % (humus)
Sandjord (sandy loam)	6,7	6,5	11,2	44,4	35,3	2,6
Lerjord (loam)	5,8	9,4	13,9	45,7	28,7	2,3

Tabel 1. Behandlingsmetode, dosering m.m.
Treatment, dosage, etc.

Afgrøde <i>Crop</i>	Behandlings- metode/koncen- tration <i>Treatment/ concentration</i>	a.s./enhed <i>a.i./unit</i>	Behandlings- tidspunkt <i>Date of application</i>	Plantens udvik- lingsgrad ved behandling <i>Stage of growth at treatment</i>	Jordtype <i>Soil type</i>
Agurk a Væksthus <i>Cucumber a Indoor</i>	Vanding, 0,05% <i>Watering</i>	1 g/plante <i>1 g/plant</i>	Oktober 4, 1971	Frugtbærende planter <i>Fruit bearing plants</i>	Halm <i>Straw</i>
Agurk b Væksthus <i>Cucumber b Indoor</i>	Vanding, 0,05% <i>Watering</i>	1 g/plante <i>1 g/plant</i>	September 6, 1971	Frugtbærende planter <i>Fruit bearing plants</i>	$\frac{1}{3}$ gødning, manure $\frac{1}{3}$ jord, soil $\frac{1}{3}$ sphagnum
Agurk c Væksthus <i>Cucumber c Indoor</i>	Jordbehandling, 50% <i>Soil-treat- ment</i>	1 g/plante <i>1 g/plant</i>	August 4, 1971	4-6 blade udviklet <i>4-6 leaves developed</i>	Som b <i>As b</i>
Agurk d Væksthus <i>Cucumber d Indoor</i>	Sprøjtning, 0,03% <i>Spraying</i>	0,3 g/plante <i>0.3 g/plant</i>	September 6, 1971	Frugtbærende planter <i>Fruit bearing plants</i>	Som b <i>As b</i>
Byg, 1971 <i>Barley, 1971</i>	Bejdsning, 50% <i>Seed-dressing</i>	50 g/100 kg 250 g/100 kg	April 19, 1971	Før såning <i>Before sowing</i>	Let lerjord <i>Light loam</i>
Byg, 1971 <i>Barley, 1971</i>	Sprøjtning, 0,08% <i>Spraying</i>	0,5 kg/ha	Juni 10 og 28, 1971	Stadie (stage) 4-5 og 9-10 <i>Feekes-Large- scale</i>	Let lerjord <i>Light loam</i>
Byg, 1972 <i>Barley, 1972</i>	Sprøjtning, 0,1% <i>Spraying</i>	0,5 kg/ha	Juni 14 og 26, 1972	Stadie (stage) 6-7 og 10 <i>Feekes-Large- scale</i>	Lerjord <i>Loam</i>

Champignon <i>Mushroom</i>	Jordbehandling, 50% <i>Soil-treatment</i>	1 g/m ²	Marts 29, 1972	Fuldt udviklet mycelium <i>Full grown mycelium</i>	Sphagnum, grus og kalk <i>Sphagnum, gravel and chalk</i>
Champignon <i>Mushroom</i>	Jordbehandling, 50% <i>Soil-treatment</i>	0,5 g/m ²	Marts 29, 1972	Fuldt udviklet mycelium <i>Full grown mycelium</i>	Sphagnum, grus og kalk <i>Sphagnum, gravel and chalk</i>
Champignon <i>Mushroom</i>	Sprøjtning, 0,05% <i>Spraying</i>	0,25 g/m ²	Marts 29, 1972	Fuldt udviklet mycelium <i>Full grown mycelium</i>	Sphagnum, grus og kalk <i>Sphagnum, gravel and chalk</i>
Jordbær <i>Strawberry</i>	Sprøjtning, 0,03% <i>Spraying</i>	0,6 kg/ha	Juni 23, 1971	Ved begyndende modning <i>At onset of ripening</i>	Sandet lerjord <i>Sandy loam</i>
Kartoffel <i>Potato</i>	Bejdsning, 50% <i>Dressing</i>	50 g/100 kg	Maj 2, 1972	Før lægning <i>Before planting</i>	Let sandet lerjord <i>Light sandy loam</i>
Salat, maj 71 Væksthus <i>Lettuce Indoor</i>	1) vanding, 0,03% <i>watering</i> 2) vanding, 0,06% <i>watering</i> 3) vanding, 0,09% <i>watering</i>	1) 7,5 g/10m ² 2) 15 g/10m ² 3) 22,5 g/10m ²	Maj 25, 1971	Hoveder svagt udviklet <i>Heads slightly developed</i>	Muldrig jord <i>Mould</i>
Salat, november 71 Væksthus <i>Lettuce Indoor</i>	1) Vandning, 0,03% <i>Watering</i> 2) Vandning, 0,06% <i>Watering</i> 3) Vandning, 0,09% <i>Watering</i>	1) 7,5 g/10m ² 2) 15 g/10m ² 3) 22,5 g/10m ²	November 1, 1971	Hoveder svagt udviklet <i>Heads slightly developed</i>	Muldrig jord <i>Mould</i>

fortsættes

Tabel 1 fortsat.

Salat, juni 72 Væksthus <i>Lettuce</i> <i>Indoor</i>	1) Sprøjtning, 0,03% <i>Spraying</i>	1) 1,5 g/10m ²	Juni 21, 1972	Lige før udvik- ling af hoveder <i>Just before</i> <i>development of</i> <i>heads</i>	Muldrig jord <i>Mould</i>
	2) Vandning, 0,015% <i>Watering</i>	2) 3,75 g/10m ²			
	3) Vandning, 0,03% <i>Watering</i>	3) 7,5 g/10m ²			
Salat, november 72 Væksthus <i>Lettuce</i> <i>Indoor</i>	1) Sprøjtning, 0,03% <i>Spraying</i>	1) 1,5 g/10m ²	November 15, 1972	Ca. 2 uger før udvikling af hoveder <i>About 2 weeks</i> <i>before develop-</i> <i>ment of heads</i>	Muldrig jord <i>Mould</i>
	2) Vandning, 0,015% <i>Watering</i>	2) 3,75 g/10m ²			
	3) Vandning, 0,03% <i>Watering</i>	3) 7,5 g/10m ²			
Solbær <i>Black-currant</i>	Sprøjtning, 0,03% <i>Spraying</i>	0,45 kg/ha	Juli 26, 1971	Halvmodne bær <i>At half ripened</i> <i>berries</i>	Sandet lerjord <i>Sandy loam</i>
Tomat Væksthus <i>Tomato</i> <i>Indoor</i>	Sprøjtning, 0,03% <i>Spraying</i>	0,3 g/plante 0,3 g/ plant	Juli 24, 1972	Fuldt udvoksede planter med frugter <i>Full grown</i> <i>plants with</i> <i>fruits</i>	Lerjord <i>Loam</i>
Æble <i>Apple</i>	Sprøjtning, 0,15% <i>Spraying</i>	0,75 kg/ha	Maj 17 og 28, Juni 4, 17 og 30, Juli 15 og 29, August 16 og 30 1971	Fra blomstring til omtrent ud- viklede frugter <i>From flowering</i> <i>to almost fully</i> <i>developed fruits</i>	Sandet lerjord <i>Sandy loam</i>

arbejde som indvejet mængde. I tilfælde af lagringstid inden analysering er prøverne inden neddelingen opbevaret ved $\pm 25^{\circ}\text{C}$.

Jordprøver er udtaget ved hjælp af jordbor (100 mm $\times$ 10 mm). Jord fra ca. 50 borerer udgør en samlet prøve. Også disse prøver er opbevaret ved $\pm 25^{\circ}\text{C}$, indtil analyseringen har fundet sted.

Analysering af afgrøder er sket ved den af *Pease & Holt* (1971) angivne fluorometriske metode. Denne er baseret på ekstraktion med ethylacetat, hydrolyse i saltsur væske til methylbenzimidazolcarbamater, fulgt af videre hydrolyse i basisk væske til 2-aminobenzimidazol og spektrofotofluorometrisk måling af dette sidstnævnte stof. Metoden bestemmer således summen af de to aktive forbindelser benomyl og methylbenzimidazolcarbamater samt eventuelt dannet 2-aminobenzimidazol, der er en kendt omend mindre betydningsfuld metabolit.

Ved enkelte afgrøder er foretaget mindre modifikationer som følger:

For bygkerner udføres ekstraktionen med en blanding af 400 ml methanol og 10 ml 5 N saltsyre ved opvarmning til kogning i 30 minutter for at sikre en bedre oplukning af de tørre kerner.

I dette tilfælde, såvel som ved analyse af grønne bygplanter, halm og tomater har en yderligere oprensning vist sig nødvendig. Denne foretages ved kromatografering af 2-aminobenzimidazol, d.v.s. efter den basiske hydrolyse, og efter overførsel til ethylacetat ved ekstraktion. Kromatograferingen sker på en søjle af kiselgel (8 g kiselgel 60, Merck, < 230 mesh, pH 6,5–7 i vandig opslæmning) i rør med diameter 1,5 cm. Kiselgelen er forud standardiseret ved opvarmning til 120°C i 12 timer med efterfølgende tilsætning af 5% vand. Elueringen af 2-aminobenzimidazol fra søjlen sker med 5% methanol i ethylacetat, idet de første 75 ml bortkastes, medens de næste 250 ml opsamles, inddampes og optages i basisk methanol før den fluorometriske måling.

Analysen af jord udføres ligeledes efter princippet i metoden af *Pease & Holt* (1971), men med følgende modifikationer for at opnå særskilt bestemmelse af methylbenzimidazolcarbamater og 2-aminobenzimidazol, idet det fra litteraturen er

kendt, at sidstnævnte forekommer som metabolit i jord (*Baude et al.*, 1974): Jordprøverne forbehandles ved tørring ved stuetemperatur i 2 døgn og blanding inden 50 g prøve afvejes og ekstraheres med en blanding af 400 ml methanol og 10 ml 5 N saltsyre ved opvarmning til kogning i 4 timer. Der fortsættes herefter efter metodebeskrivelsen, idet der dog foretages kromatografering på kiselgel før den basiske hydrolyse. Fra søjlen opsamles methylbenzimidazolcarbamater med de første 75 ml eluat, adskilt fra 2-aminobenzimidazol, der opsamles med de efterfølgende 250 ml. De to eluater analyseres efter forskriften hver for sig.

Den indarbejdede analysemetode er for hver enkel afgrøde samt for jord afprøvet ved tilsætning af benomyl til ubehandlede kontrolprøver i mængder svarende til det i praksis fundne. Resultaterne heraf er gengivet i tabel 2 i form af genfindelse og standardafvigelse ved gentagne analyser.

Genfindelserne ses at variere fra 65–95%. Alle analyseresultater er korrigeret for de for hver afgrøde fundne karakteristiske genfindelsesprocenter. På grund af forskellig baggrundsfluorescens har påvisningsgrænsen for benomyl varieret fra afgrøde til afgrøde. Det skal derfor nævnes, at den i alle tilfælde er bestemt som den målte blindværdi ved analysering af ubehandlede kontrolprøver plus $3 \times$ spredningen på denne værdi.

Alle analyseresultater er beregnet som benomyl og angivet i mg/kg (ppm).

VI. Resultater og diskussion

Resultaterne af de udførte analyser er samlet dels i de efterfølgende tabeller (tabel 3, 4, 6–9 og 11) og dels anskueliggjort i form af beregnede nedbrydningsforløb i de tilfælde, hvor en halveringstidsberegning har kunnet gennemføres (tabel 5 og 10). Det er karakteristisk for et systemisk middel som benomyl, at sædvanlig halveringstidsberegning (jfr. f.eks. *Bro-Rasmussen, Orbæk & Dahl*, 1971) ikke i alle tilfælde er gennemførlig. Dette gælder specielt den serie af forsøg, hvor der sideløbende med nedbrydningen stadig finder en optagelse sted fra jorden, uanset hvilken behandlingsform, der iøvrigt har været anvendt.

Tabel 2. Genfindelsesforsøg ved analyse for benomyl i afgrøder og jord.
Analytical recoveries for benomyl in various crops and soil.

Afgrøde <i>Crop</i>	mg/kg tilsat <i>mg/kg added</i>	Antal bestem- melser <i>Number of de- terminations</i>	genfindelse <i>recovery</i> %	Standard- afvigelse <i>Standard- deviation</i>
Agurk <i>Cucumber</i>	0,2-1	13	65,1	9,1
Byg, grønne planter <i>Barley, green plants</i>	0,2-20	13	78,0	15,3
Byghalm <i>Barley, straw</i>	0,4-0,8	2	86,8	9,4
Bygkerner <i>Barley, grains</i>	0,1-0,2	4	67,2	6,8
Champignon <i>Mushroom</i>	0,1-1	7	96,4	13,2
Gulerod <i>Carrot</i>	0,07-0,5	3	100,5	10,0
Jordbær <i>Strawberry</i>	1	3	67,3	2,5
Kartoffel <i>Potato</i>	0,05-0,1	2	77,8	1,8
Salat <i>Lettuce</i>	0,2-10	9	87,2	8,7
Solbær <i>Black-currant</i>	0,5-4	3	66,7	13,4
Tomat <i>Tomato</i>	0,2-2	4	90,3	12,5
Æble <i>Apple</i>	0,3-1	3	94,5	6,2
Jord <i>Soil</i>	0,2-65	27	71,1	5,6

Agurk

Der er foretaget følgende 4 forskellige behandlinger:

- Vanding omkring rodhalsen, planterne dyrket på halm.
- Vanding omkring rodhalsen, planterne dyrket i jord iblandet gødning og sphagnum.
- Præparatet blandet i jorden.
- Sprøjtning af den frugtbærende plante.

Restindholdene efter disse behandlinger er vist i tabel 3, hvoraf det fremgår, at specielt sprøjtningen (forsøgsled d) ikke giver anledning til påviselige restindhold. Dette er i overensstemmelse

med andre sprøjteforsøg med agurker, hvor det er fundet, at de meget glatte frugter med lille overflade i forhold til vægten ofte tilbageholder så lidt af sprøjtemidlet, at restindhold ikke er påviselige.

Restindholdene i agurk efter jordbehandling (forsøgsled c) er til gengæld ret store. Ved indhøstningens begyndelse, d.v.s. 30-35 dage efter behandling, er de endnu ikke faldet til værdier under 1 mg/kg og ved forsøgets slutning, d.v.s. 8 uger efter behandling, ikke under 0,5 mg/kg.

Vandingsforsøgene (a og b) viser lave indhold, lavest i forsøgsled a, hvilket formentlig skyldes, at en del af benomylpræparatet løber igennem det

Tabel 3. Restindhold i agurk af benomyl + metabolitter, beregnet som benomyl (mg/kg).
Residues in cucumber of benomyl + metabolites, calculated as benomyl, in mg/kg.

	a	b	c	d
Dage efter sidste behandling	Vanding Watering	Vanding Watering	Jordbehandling Soil treatment	Sprøjtning Spraying
Days after last treatment	På halm On straw		Jord/gødning/sphagnum Soil/manure/sphagnum	
1	i.p. (i.p.-0,07)	0,20 (0,15-0,25)		i.p. (i.p.-i.p.)
4	0,15 (0,12-0,17)	0,53 (0,42-0,64)		i.p. (i.p.-i.p.)
8	0,17 (0,11-0,22)	0,56 (0,52-0,59)		i.p. (i.p.-i.p.)
15	0,21 (0,15-0,26)	0,49 (0,44-0,53)		i.p. (i.p.-i.p.)
22		0,41 (0,33-0,49)		i.p. (i.p.-i.p.)
34			1,62 (1,21-2,02)	
37			1,30 (1,27-1,32)	
41			1,05 (0,77-1,32)	
48			0,64 (0,53-0,75)	
55			0,89 (0,85-0,93)	

i.p.: ikke påviselig (*not detectable*). Påvisningsgrænse (*limit of detection*): 0,07 mg/kg.

rodbærende dyrkningsmedium (halm) til den underliggende jord. I samme forsøg bemærkes, at indholdet ved forsøgets afbrydelse, ca. 14 dage efter behandling, endnu ikke helt er ophørt med at stige.

Salat

Behandlingerne af salat med benomyl er gennemført i 1971 og 1972 som både sommer- og efterårsforsøg med doseringer på 1,5 g/10 m², såvel som med kraftige overdoseringer fra 3,8 til 22 g/10 m². Resultaterne af analyserne er angivet i tabel 4, medens halveringstidsberegningerne, der i dette tilfælde er fundet forsvarlige, er vist i tabel 5.

Sammenlignes sommer- og efterårsforsøg fremgår det, specielt i 1972 og i overensstemmelse med tidligere erfaringer (jfr. *Bro-Rasmussen, Orbæk & Dahl*, 1971), at halveringstiderne er betydelig mindre om sommeren end om efteråret. For et relativt stabilt stof som benomyl (eller rettere benomyl + methylbenzimidazolcarbamate) er det naturligt at antage, at sådanne forskelle hovedsageligt skyldes stærkt nedsat vækst i de sene efterårsmåneder.

Sommerhalveringstiderne, der er vist i tabel 5,

varierer fra 4-12 dage, medens efterårshalveringstiderne varierer fra 9-36 dage. Disse variationer er tilsyneladende udtryk for forskelle mellem de 2 år, og de er især udtalte i efterårsforsøgene 1971 og 1972, medens der næppe er statistisk signifikans i forskellene mellem sommerforsøgene 1971 og 1972. Det er muligt, at disse efterårsforskelle skal ses i sammenhæng med dyrknings-tidspunkterne, idet efterårsforsøget i 1972 er anlagt 14 dage senere end i 1971, d.v.s. med en tidsforskydning, der er tilstrækkelig til at give en væsentlig forskel i vækstfortynding på grund af den stærkt faldende lysmængde i denne del af året.

Som helhed udmærker salatforsøgene sig iøvrigt ved at udvise ekstremt høje restindhold, til dels også i sommerforsøgsleddet 1972 med doseringen 1,5 g/10 m². Selv med denne dosering synes det om efteråret ikke muligt overhovedet at opnå acceptabelt lave restindhold indenfor praktisk anvendelige behandlingsfrister, og om sommeren synes op til 3 uger at være påkrævet for at restindholdene kan være faldet til de niveauer (fra 0,5-3 mg/kg), der sædvanligvis ansættes som maximalgrænseværdier for benomyl i grønsager.

Tabel 4. Restindhold i væksthussalat af benomyl + metabolitter, beregnet som benomyl (mg/kg).
Residues in lettuce (indoor) of benomyl + metabolites, calculated as benomyl, in mg/kg.

Behandlings- tidspunkt <i>Time of treatment</i>	Dage efter sidste behandling <i>Days after last treatment</i>	Sprøjtning <i>Spraying</i>	Vanding <i>Watering</i>			
		1,5 g/10m ²	3,75 g/10m ²	7,5 g/10m ²	15 g/10m ²	22,5 g/10m ²
Maj 1971	7			10,6 (9,5–11,7)	27,8 (19,0–36,5)	27,2 (25,0–29,3)
	10			8,9 (8,6–9,2)	17,7 (15,2–20,2)	23,8 (23,0–24,5)
	14			5,6 (4,3–6,9)	12,7 (10,8–14,5)	18,1 (17,7–18,4)
November 1971	1			34,9 (33,1–36,7)	51,5 (42,3–60,6)	87,3 (77,5–97,1)
	10			28,0 (20,4–35,5)	23,6 (20,4–26,8)	61,6 (56,5–66,7)
	22			8,1 (6,7–9,4)	9,8 (8,0–11,5)	30,2 (28,2–32,1)
Juni 1972	2	49,7 (46,9–52,5)	16,2 (14,6–17,8)	34,5 (29,3–39,7)		
	9	17,4 (15,8–19,0)	6,31 (5,21–7,40)	8,81 (8,21–9,40)		
	16	6,61 (5,21–8,00)	2,30 (1,51–3,09)	4,66 (4,31–5,01)		
	23	0,79 (0,58–1,00)	0,46 (i.p.–0,92)	0,60 (0,49–0,70)		
November 1972	2	31,9 (26,0–37,6)	15,9 (13,2–18,6)	49,9 (49,3–50,6)		
	9	23,6 (22,5–24,7)	14,7 (11,7–17,7)	33,1 (29,2–37,0)		
	16	21,8 (21,8–21,8)	12,2 (9,78–14,7)	22,0 (21,9–22,1)		
	23	20,6 (20,5–20,6)	8,86 (7,08–10,6)	23,9 (20,7–27,1)		

i.p.: ikke påviselig (*not detectable*). Påvisningsgrænse (*limit of detection*): 0,25 mg/kg.

Tabel 5. Halveringstider for benomyl + metabolitter i væksthussalat.
Half-lives for benomyl + metabolites in lettuce (indoor).

	Maj 1971			November 1971			Juni 1972			November 1972		
g/10m ²	7,5	15	22,5	7,5	15	22,5	1,5	3,75	7,5	1,5	3,75	7,5
Halveringstider (dage)	7,2		12	9,6	8,8	14	3,6	4,1	3,8	36	25	18
Half-lives (days)												
95% konfidens-interval	4,0–		8,2–	6,1–	8,2–	10–	2,9–	3,1–	3,1–	21–	11–	12–
95% confidence limits	37		22	23	9,5	20	4,7	6,2	4,9	144	61	40

Champignon

Restindholdene af benomyl i champignon efter opblanding i dækjorden med henholdsvis 1 og 0,5 g/m² er vist i tabel 6. Det ses, at der i begge tilfælde gennem indhøstningsperioden er tale om ret konstante niveauer af benomyl som tegn på, at en eventuel nedbrydning og vækstfortynding afbalanceres jævnt af en fortsat optagelse af beno-

myl eller methylbenzimidazolcarbamater fra dyrkningsmediet.

Et sådant forhold ses ikke ved det sidste forsøg, der er omtalt i tabel 6. Dette forsøg er en sprøjtning af dækjordsoverfladen med 0,25 g/m², i hvilket der iagttages et jævnt, omend langsomt fald i restindhold.

De fundne restindhold af benomyl i champig-

Tabel 6. Restindhold i champignon af benomyl + metabolitter, beregnet som benomyl (mg/kg).
Residues in mushroom of benomyl + metabolites, calculated as benomyl, in mg/kg.

Dage efter sidste behandling Days after last treatment	Jordbehandling Soil-treatment		Sprøjtning Spraying
	1 g/m ²	0,5 g/m ²	0,25 g/m ²
20	1,03 (0,95–1,10)	0,28 (0,28–0,28)	0,49 (0,41–0,57)
28	1,18 (1,12–1,23)	0,35 (0,35–0,35)	0,56 (0,47–0,65)
36–37	1,40 (1,24–1,55)	0,40 (0,28–0,51)	0,36 (0,33–0,39)
45–48	1,10	0,31	0,41
52–56	1,09 (0,94–1,24)	0,24 (0,23–0,25)	0,33 (0,32–0,34)
58–60	1,09 (0,88–1,30)	0,29 (0,27–0,31)	0,32 (0,31–0,33)

Påvisningsgrænse (limit of detection): 0,09 mg/kg.

non er alle under de værdier på 2–10 mg/kg, der i udlandet angives som gældende grænseværdier.

Byg og kartoffel

Restindholdene i byg (jfr. tabel 7) giver ikke anledning til særlige bemærkninger udover, at der såvel i 1971 som 1972 iagttages et jævnt fald i

indhold i hele planter efter behandling, formentlig som følge af vækstfortyndingen gennem planternes opvækst. Rester af benomyl i de indhøstede kerner har ikke kunnet påvises.

Det bemærkes også af tabel 7, at hverken bejdning af byg eller kartoffel giver anledning til påviselige rester i de høstede afgrøder.

Tabel 7. Restindhold i byg og kartoffel af benomyl + metabolitter, beregnet som benomyl (mg/kg).
Residues in barley and potato of benomyl + metabolites, calculated as benomyl, in mg/kg.

Dage efter sidste behandling Days after last treatment	Byg 1971 Barley		Byg 1972 Barley		Kartoffel Potato
	Bejdsning Seed-dressing 50 g og 250 g 100 kg	Sprøjtning Spraying 0,5 kg/ha	Sprøjtning Spraying 0,5 kg/ha		Bejdsning Dressing 50 g/100 kg
	Grønne planter Green plants		Grønne planter Green plants	Halm Straw	Kerner Grains
4		16,6 (16,2–16,9)			
7		15,8 (13,3–18,3)	5,29 (5,19–5,38)		
14		10,0 (9,94–10,1)			
31				2,81* (2,19–3,43)	i.p.* (i.p.–i.p.)
53				1,04 (0,54–1,53)	i.p. (i.p.–i.p.)
69					i.p. (i.p.–i.p.)
74	i.p. (i.p.–i.p.)				
77	i.p. (i.p.–i.p.)				
84	i.p. (i.p.–i.p.)				
98					i.p. (i.p.–i.p.)
125					i.p. (i.p.–i.p.)

i.p.: ikke påviselig (*not detectable*). Påvisningsgrænse (*limit of detection*): 0,25 mg/kg undtagen for moden kerne (*ripe grain*: 0,10 mg/kg og kartoffel (*potato*: 0,06 mg/kg).

*) Udtager ved gulmodenhed (*Feekes-Large Scale* 11.1).

Jordbær, solbær, tomat og æble

Afgrøderne er behandlet ved sprøjtning med følgende doseringer: Jordbær 0,6 kg/ha, solbær 0,45 kg/ha og tomat 0,3 g/plante. I alle tilfælde er behandlingen foretaget med 0,03% opløsning. Ved æbler er udført et forsøg med 9 sprøjtninger i tiden 17. maj til 30. august, idet der ved hver behandling er tilført 0,75 kg/ha med 0,15% opløsning.

For afgrøderne konstateres restindhold, der i alle de undersøgte prøver (jfr. tabel 8) er under de værdier, der i udlandet angives som maximale grænseværdier, d.v.s. for jordbær og tomater 3–5 mg/kg, solbær 3 mg/kg og æbler 3–7 mg/kg.

For tomater er halveringstiden beregnet til 7,8 dage og 95% konfidensintervallet til 5,6–13 dage.

Tabel 8. Restindhold i forskellige afgrøder af benomyl + metabolitter, beregnet som benomyl (mg/kg).
Residues in different crops of benomyl + metabolites, calculated as benomyl, in mg/kg.

Dage efter sidste behandling <i>Days after last treatment</i>	Jordbær <i>Strawberry</i>	Solbær <i>Black-currant</i>	Tomat. Væksthus <i>Tomato. Indoor</i>	Æble <i>Apple</i>
0	1,43 (1,39–1,46)	4,57 (4,04–5,09)	1,64 (1,57–1,72)	1,25 (1,09–1,40)
1	1,26 (0,75–1,77)	3,15 (3,08–3,22)	2,01 (1,86–2,15)	1,13 (0,91–1,35)
3		3,25 (2,80–3,70)	1,78 (1,77–1,80)	0,73 (0,69–0,77)
5	0,87 (0,52–1,22)			
7		2,06 (1,74–2,38)	1,19 (1,11–1,27)	1,09 (0,95–1,23)
8	0,51 (0,35–0,67)			
14	0,44 (0,35–0,53)	1,86 (1,32–2,39)		0,80 (0,78–0,82)

i.p.: ikke påviselig (*not detectable*). Påvisningsgrænse (*limit of detection*): Jordbær og æble (*strawberry and apple*): 0,15 mg/kg – solbær (*black-currant*): 0,25 mg/kg – tomat (*tomato*): 0,30 mg/kg.

Jordundersøgelser

Ved de anlagte forsøg over benomyls nedbrydning og forsvinden fra jord er der lagt vægt på at følge forløbet gennem en længere periode, d.v.s. udover en enkelt dyrkningsperiode og med 2 jordtyper, nemlig sandet- og almindelig lerjord, som er almindeligt forekommende her i landet.

Doseringerne pr. behandling har været 5 kg aktivt stof pr. ha (se side 35), og 100 kg aktivt stof pr. ha, d.v.s. en kraftig overdosering. Prøveudtagninger har fundet sted med 2–6 måneders mellemrum gennem forsøgsperioden.

Resultaterne, der er angivet i tabel 9, viser tydeligt, at der i alle forsøgsled er tale om et relativt langsomt nedbrydningsforløb som udtryk for en vis persistens. 12–18 måneder efter en behandling er der i alle tilfælde påvist benomyl eller methylbenzimidazolcarbammat i jorden. I størrelsesorden er restindholdene imidlertid så lave til moderate,

at de ikke kan give anledning til nogen udtalt og kraftig akkumulering af benomyl, selv efter gentagne behandlinger.

Nedbrydningsforløbet er søgt karakteriseret for hele perioden 0–18 måneder til trods for, at perioden strækker sig over både sommer- og vinterhalvår. Forskellene på nedbrydningsforløbet i sommer- og vinterperiode har bortset fra et enkelt forsøgsled (sandjord 1 × 5 kg, 1973) ikke været større end at denne tilnærmelse er fundet forsvarlig. Det bemærkes i denne forbindelse, at vinteren 1973/74 var usædvanlig mild med noget større nedbørsmængder, i form af regn, end normalt.

Af resultaterne i tabel 10 ses i de 2 første forsøg en tydelig forskel i nedbrydningsforløb mellem sandjord og lerjord, idet nedbrydningen i sandjord findes 2,5–3 gange hurtigere end i lerjord (på 90%, hhv. 99% signifikansniveau). Sådanne forskelle kan rimeligt begrundes ved forskellen i re-

Tabel 9. Restindhold i jord af benomyl + methylbenzimidazolcarbamate, beregnet som benomyl (mg/kg).
Residues in soil of benomyl + methylbenzimidazolecarbamate, calculated as benomyl, in mg/kg.

Måneder fra første behandling <i>Months from first treatment</i>	Sandjord (<i>Sandy loam</i>)				Lerjord (<i>Loam</i>)			
	1×5 kg a.i./ha Juni 1973	2×5 kg a.i./ha Juni og august 1973	2×5 kg a.i./ha Juni 1973 og april 1974	1×100 kg a.i./ha Juni 1973	1×5 kg a.i./ha Juni 1973	2×5 kg a.i./ha Juni og august 1973	2×5 kg a.i./ha Juni 1973 og april 1974	1×100 kg a.i./ha Juni 1973
0	3,61 (2,87– 4,35)	3,09 (2,35– 3,84)		63,6 (61,2– 65,9)	5,11 (4,66– 5,56)	4,09 (3,00– 5,19)		62,1 (53,3– 70,8)
2	3,56 (2,98– 4,13)	10,9 (10,6– 11,1)		67,0 (60,8– 73,1)	3,77 (3,57– 3,96)	11,9 (10,9– 12,8)		65,2 (59,8– 70,6)
4	2,96 (2,32– 3,60)	9,15 (8,31– 10,0)		37,4 (35,5– 39,3)	3,54 (3,68– 3,93)	11,2 (9,00– 13,3)		40,6 (32,9– 48,2)
6	1,84 (1,79– 1,89)	6,05 (4,65– 7,45)		39,4 (35,3– 43,5)	3,32 (3,08– 3,57)	7,60 (6,88– 8,32)		39,1 (36,4– 41,9)
12	1,87 (1,72– 2,02)	2,11 (2,10– 2,12)	4,82 (2,96– 6,07)	12,0 (10,7– 13,3)	2,87 (2,65– 3,08)	4,17 (3,16– 5,19)	5,86 (4,13– 7,59)	21,5 (16,8– 26,2)
18	0,29 (0,28– 0,30)	0,42 (0,39– 0,45)	0,50 (0,30– 0,70)	2,37 (1,96– 2,78)	2,18 (1,74– 2,63)	3,70 (2,97– 4,43)	2,08 (1,35– 3,73)	3,75 (2,56– 4,94)

Påvisningsgrænse (*limit of detection*): 0,16 mg/kg.

Tabel 10. Halveringstider i måneder for benomyl (methylbenzimidazolcarbamat) i sandjord og lerjord.
Half-lives in months for benomyl (methylbenzimidazolecarbamate) in sandy loam and loam.

Jordtype <i>Type of soil</i>	1×5 kg/ha (1973)		2×5 kg/ha (1973)		1×100 kg/ha (1973)	
	Halve- ringstid	95% kon- fidens- interval	Halve- ringstid	95% kon- fidens- interval	Halve- ringstid	95% kon- fidens interval
	<i>Half- live</i>	<i>95% con- fidence limits</i>	<i>Half- live</i>	<i>95% con- fidence limits</i>	<i>Half- live</i>	<i>95% con- fidence limits</i>
Sandjord	5,4	3,4–13	3,4	3,0–3,9	4,1	2,8–7,7
<i>Sandy loam</i>						
Lerjord	17	12–27	8,6	6,2–14	5,2	4,2–6,1
<i>Loam</i>						

aktionstal mellem de to jordtyper (jfr. *Austin & Briggs*, 1976), til dels i samspil med andre teksturforskelle, f.eks. indhold af ler og organisk stof (*Helweg*, 1973, *Aharonson & Kafkafi*, 1975). En lignende forskel mellem nedbrydning i sand- og lerjord kan ikke iagttages i forsøget med overdosering af benomyl, d.v.s. ved 100 kg/ha.

For sandjord og lerjord er halveringstiderne 3–5 måneder (gennemsnitlig ca. 4 måneder) henholdsvis 5–17 måneder (gennemsnitlig ca. 10 måneder). Disse værdier er i samme størrelsesorden

som angivelser fra andre lande (f.eks. *Baude et al.*, 1974).

Som tidligere nævnt er udover methylbenzimidazolcarbamat også indholdet af den ikke aktive metabolit 2-aminobenzimidazol bestemt. Indholdet er fundet maksimalt at udgøre ca. 15% af benomylinholdet.

Gulerod

I forbindelse med jordundersøgelserne er der i andet forsøgsår (1974), d.v.s. 1 år efter første

Tabel 11. Restindhold i gulerod af benomyl + metabolitter, beregnet som benomyl (mg/kg).
Residues in carrot of benomyl + metabolites, calculated as benomyl, in mg/kg.

Dosering <i>Dosage</i>	1×5 kg/ha	2×5 kg/ha	2×5 kg/ha	1×100 kg/ha
Behandlings- tidspunkt <i>Time for treatment</i>	Juni 1973	Juni + august 1973	Juni 1973 + april 1974	Juni 1973
Høsttids- punkt <i>Time for harvest</i>	Oktober 1974	Oktober 1974	Oktober 1974	Oktober 1974
Sandjord	i.p.	i.p.	i.p.	i.p.
<i>Sandy loam</i>				
Lerjord	i.p.	i.p.	i.p.	i.p.
<i>Loam</i>				

i.p.: ikke påviselig (*not detectable*) – Påvisningsgrænse (*limit of detection*): 0,04 mg/kg.

behandling og 2 måneder efter anden behandling, udsået gulerødder i såvel de behandlede som ubehandlede rammer. Prøverne er udtaget ved normal indhøstning af gulerødderne og viste (jfr. tabel 11) i intet tilfælde indhold af benomyl eller metabolitter.

Det er ikke undersøgt, hvorvidt dette skyldes en fortyndingseffekt, eller om jordens benomylindhold er bundet så kraftigt, at en optagelse dermed hæmmes, eller om midlet på grund af dets systemiske natur unddrages guleroden, fordi det transporteres videre til toppen. En eventuel opta-

gelse skulle således have været eftervist ved supplerende analysering af gulerodstoppen.

VII. Litteraturliste

- Aharonson, N. & Kafkafi, U., *J. Agric. Food Chem.*, 23, 720, 1975.
Austin, D.J. & Briggs, G.G. *Pestic. Sci.*, 7, 201, 1976.
Baude, F.J., Pease, H.L. & Holt, R.F., *J. Agric. Food Chem.*, 22, 413, 1974.
Bro-Rasmussen, F., Nøddegård, E. & Voldum-Clausen, K., *Pestic. Sci.*, 1, 179, 1970.
Bro-Rasmussen, F., Orbæk, K. & Dahl, M., *Tidsskrift for Planteavl*, 75, 136, 1971.
Helweg, A. *Tidsskrift for Planteavl*, 77, 232, 1973.
Pease, H.L. & Holt, R.F., *J.A.O.A.C.*, 54, 1399, 1971.

Manuskript modtaget den 5. oktober 1976.